

Tesis de Posgrado

Construcción de un espectrómetro superheterodino en banda X para resonancia paramagnética electrónica y su posterior aplicación al estudio de los mecanismos de relajación espin-red, a temperaturas ambiente y del helio líquido sobre los cristales paramagnéticos $Mn^{2+}:OMg$ y $Gd^{3+}:F_2Ca$, mediante experimentos de tensiones uniaxiales y relajación con microondas pulsadas

Rettori, Carlos

1970

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:

Rettori, Carlos. (1970). Construcción de un espectrómetro superheterodino en banda X para resonancia paramagnética electrónica y su posterior aplicación al estudio de los mecanismos de relajación espin-red, a temperaturas ambiente y del helio líquido sobre los cristales paramagnéticos $Mn^{2+}:OMg$ y $Gd^{3+}:F_2Ca$, mediante experimentos de tensiones uniaxiales y relajación con microondas pulsadas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1384_Rettori.pdf

Cita tipo Chicago:

Rettori, Carlos. "Construcción de un espectrómetro superheterodino en banda X para resonancia paramagnética electrónica y su posterior aplicación al estudio de los mecanismos de relajación espin-red, a temperaturas ambiente y del helio líquido sobre los cristales paramagnéticos $Mn^{2+}:OMg$ y $Gd^{3+}:F_2Ca$, mediante experimentos de tensiones uniaxiales y relajación con microondas pulsadas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1970. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1384_Rettori.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

CONSTRUCCION DE UN ESPECTROMETRO SUPERHETERODINO EN
BANDA X PARA RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA Y
SU POSTERIOR APLICACION AL ESTUDIO DE LOS MECANISMOS
DE RELAJACION ESPIN-REB, A TEMPERATURAS AMBIENTES Y
DEL HELIO LIQUIDO SOBRE LOS CRISTALES PARAMAGNETICOS
 $Mn^{2+}:CaF_2$ y $Cd^{2+}:F_2Ca$, MEDIANTE EXPERIMENTOS DE TENSIO-
NES UNIAXIALES Y RELAJACION CON MICROONDAS PULSADAS.

Tesis Doctoral de
Carlos Retteri

Director
Dr. José F. Westerkamp

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

1384

Buenos Aires

Diciembre 1970

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas
y Naturales

././.nos Aires, 23 de diciembre de 1970.

Presentada en la fecha.

INTERVINO
<i>16</i>

Hugo Montalbetti
HUGO MONTALBETTI
DEPARTAMENTO DE ALUMNOS
JEFE

Buenos Aires, 23 de diciembre de 1970.

Pase al Departamento de Física para que se sirva considerar la Tesis, presentada por el LICENCIADO D. CARLOS RETTORI.

INTERVINO
<i>16</i>

100
1384

Oscar M. de Gusatis
OSCAR M. DE GUSATIS
SECRETARIO ADMINISTRATIVO (1)

En el día de la fecha fue examinada la Tesis del Sr. Licenciado D. Carlos Rettori, siendo aceptada.

Bs. Aires, 5 de enero de 1971.-

R. G. Rettori

Juan Bonifati

M. M. M.

Me podría dejar de mencionar la importancia que ha tenido, para la culminación de este trabajo, la colaboración en la preparación de las copias pre-finales y finales de esta Tesis así como la comprensión y apoyo en todo sentido que me ha brindado mi señora esposa.-

INDICE

RESUMEN	
INTRODUCCION	
1 - ESPECTROMETRO SUPERHETERODINO EN BANDA I.-	
1-1 Introducci3n.....	
1-2 Descripci3n general del equipo.....	
1-3 Descripci3n de los circuitos electr3nicos utilizados	
1-4 Control autom3tico de frecuencia (CAF).....	
1-5 Descripci3n de los circuitos electr3nicos utilizados en el CAF.....	
1-6 Detecci3n de la se1al de R.F.M.....	
1-7 Sensibilidad del espectr3metro.....	
1-8 Figuras.....	
2 - TENSIONES UNIAXIALES.-	
2-1 Introducci3n.....	
2-2 Equipo experimental.....	
2-3 Hamiltoniano de esp3n-red.....	
2-4 Formulaci3n del problema de tensiones uniaxiales....	
2-5 C3lculos y mediciones.....	
2-6 Figuras y tablas.....	
3 - RELAJACION EN IN-RED.-	
3-1 Introducci3n.....	
3-2 Descripci3n general del sistema para la medici3n de T_1	

	Pag.
3-3 Descripción de las unidades del sistema.....	104
3-4 Mediciones y resultados.....	109
3-5 Interpretación teórica de los resultados.....	110
3-6 Figuras.....	121
4 - CONCLUSIONES.....	128
5 - AGRADECIMIENTOS.....	132
6 - APÉNDICES.-	
6-1 Apéndice A.....	133
6-2 Apéndice B.....	133
6-3 Apéndice C.....	137
6-4 Apéndice D.....	140
6-5 Apéndice E.....	141
7 - REFERENCIAS.....	148

RESUMEN

En síntesis, los trabajos llevados a cabo han dado lugar a la construcción y puesta en funcionamiento de los medios por los cuales es posible realizar experimentos tendientes a obtener una mejor comprensión de los fenómenos de interacción entre el sistema de espines, correspondientes a los electrones no apareados de ciertos tipos de iones, y los átomos que componen la red cristalina - donde se encuentra ubicado dicho ión.-

Los experimentos realizados utilizar la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (R.P.E.).- Con éste motivo, la primera etapa del trabajo consistió en la construcción de un espectrómetro con detección superheterodina, trabajando en banda X y una frecuencia intermedia (FI) de 60 MHz, que permita la obtención del espectro de absorción o dispersión entre niveles Zeeman de elementos o compuestos que posean uno o varios electrones no apareados.- Este espectrómetro de alta sensibilidad, además de ser utilizado para los experimentos aquí realizados, puede fácilmente ser adaptado y empleado en otros tipos de estudios tales como radicales libres, resonancia ciclotrónica, experimentos de doble resonancia (ENDOR) etc.- Los detalles de construcción son tratados en el capítulo uno.-

Los experimentos realizados, con el objeto de obtener mayor información acerca de la interacción entre un sistema de espines y la red cristalina, consisten; por un lado en la observación del corrimiento de las líneas de absorción de estructura fina de un ión paramagnético cuando el cristal, donde está ubicado el ión, es deformado por una presión externa; y por otro en la observación de la recuperación de la línea de absorción después de haber sido

saturada.-

El primer tipo de experimento es tratado en el capítulo dos con el título Tensiones Uniaxiales.- Allí podrán verse los detalles de la construcción y realización de la experiencia, así como el resultado de la medición del coeficiente de es.in-red de segundo orden $C_{36}^{(2)}$ para el sistema Mn^{2+} : CaF_2 a temperatura ambiente.-

El segundo tipo de experimento es tratado en el capítulo tres con el título Relajación Es.in-Red.- Allí podrán observarse los detalles de construcción y realización de la experiencia, así como los resultados de la medición del tiempo de relajación es.in-red T_1 , dado por el tiempo de recuperación de una línea de absorción previamente saturada, del Gd^{3+} ubicado en lugares con simetría tetragonal del F_2Ca a temperaturas del helio líquido.-

INTRODUCCION

La técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica descubierta por E. Zavoisky en 1945, ha sido aplicada intensamente, durante los últimos 25 años, a resolver problemas en distintas especialidades de la investigación básica, tales como la Física del estado sólido, Líquido, Biofísica, Química-Física etc..-

Ya que existe una cantidad suficientemente amplia de publicaciones y libros relacionados con el tema, los cuales podrán ser encontrados a través de las referencias citadas en este trabajo, solo se dirá aquí que, en general, un ión paramagnético es aquel que posee uno o varios electrones no apareados, dando lugar así a la existencia de un momento magnético electrónico en el ión considerado susceptible de ser orientado en un campo magnético estático \vec{H}_0 .- Si \vec{J} es el momento angular total, los niveles de energía del ión estarán dados por la expresión $E = g\beta H_0 m_j$, donde g es el factor de separación espectroscópico o factor de Landé, β el magnetón de Bohr y m_j la proyección del momento angular total \vec{J} en la dirección del campo magnético estático \vec{H}_0 .- El fenómeno de Resonancia Paramagnética Electrónica consiste en inducir transiciones entre dos de estos niveles de energías, con un campo magnético oscilante perpendicular al estático con una frecuencia ν tal que se cumpla $h\nu = g\beta H_0$.-

Cuando uno se propone realizar experiencias que permitan:

- a) la medición de los parámetros del Hamiltoniano de espín (factor de separación espectroscópico, constantes de estructura fina e hiperfina),
- b) la medición de los parámetros del Hamiltoniano de espín-red (coeficientes de espín-red de distintos órdenes),
- c) la medición de tiempos de relajación espín-red y espín-espín,
- d) el estudio

die de radicales libres, semiconductores, electrones de conducción, centros de color, etc., haciendo uso de las técnicas de R.P.E. debe contar con el equipo experimental adecuado para poder detectar absorciones de energías, por parte de las muestras, del campo electromagnético oscilante con frecuencia ν (en general microondas con $\nu = 10^{10}$ Hz) del orden de 10^{-12} watts.- En general las muestras están formadas de manera tal que el ión paramagnético entra sustituyendo, en alguna proporción, a otro ión no paramagnético equivalente, dando lugar así a muestras muy diluidas, pudiéndose obtener concentraciones tan bajas como 10^{12} iones paramagnéticos por centímetro cúbico.-

Siendo que los trabajos aquí realizados hacen uso de las técnicas de R.P.E. fue necesaria, como primer parte de este trabajo, la construcción de un espectrómetro de alta resolución y sensibilidad.-

El sistema adoptado utiliza una cavidad de reflexión ubicada en una de las ramas de un puente balanceado de microondas para banda X que permite trabajar con potencias incidentes sobre la cavidad en el rango del μ w hasta el mw.- El método de detección se basa en la modulación del campo magnético estático y el traslado de la microonda portadora de la señal a una frecuencia intermedia de 60 MHz por medio del batido con las microondas generadas por un oscilador local.- La nueva portadora de la señal es amplificada y detectada.- La señal detectada de baja frecuencia es enviada a un detector sensible a fase que entrega sobre un registrador la derivada de la línea de absorción o dispersión según esté el espectrómetro sintonizado a absorción o dispersión.-

El espectrómetro construido, denominado superheterodino por la detección en frecuencia intermedia, es fácilmente adaptable a trabajos en bajas temperaturas así como a cualquier tipo de

experiencia en R.D.E. En particular fue utilizado en la realización de los experimentos de, Tensiones Uniaxiales con el objeto de la determinación de los coeficientes de espín-red, y Relajación con el objeto de la medición de los tiempos de relajación de espín-red. El diseño, construcción y puesta en funcionamiento de estas experiencias forman la segunda y tercera etapa de este trabajo.-

Con el objeto de verificar y estudiar el buen funcionamiento de estas experiencias se hicieron mediciones en los cristales paramagnéticos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}^{2+} : \text{OHg}$ y $\text{Gd}^{3+} : \text{F}_2\text{Ca}$ a fin de comparar las con las de otros autores.-

La principal razón por la cual se ha trabajado en estos tipos de experimentos reside en que en los últimos años se han propuesto algunos modelos que permiten calcular, teóricamente para algunos sistemas, los tiempos de relajación espín-red a partir de la medición de los coeficientes de espín-red.- Luego la medida de estos tiempos de relajación espín-red proporcionarían la herramienta adecuada para la comprobación de los modelos propuestos y por ende contribuirían a un mejor entendimiento de los mecanismos de interacción entre un sistema de espines y las vibraciones de la red cristalina.-

1 - EL ECTROMETRO DE SUPERHETERODINO

EN BANDA I

1-1 Introducción:

El diseño que se ha adoptado para construir un es. ectrómetro con detección superheterodina, que opera en banda I (9,5 GHz), está basado fundamentalmente en el utilizado por G. Fehér (ver figura 1-1).- Como puede observarse, éste consiste esencialmente en la utilización de una cavidad de reflexión ubicada en una de las ramas de un puente balanceado de microondas.- En él se han incluido dos llaves de diodos las cuales permiten producir pulsos de microondas con el objeto de medir tiempos de relajación es. in-red.-

1-2 Descripción general del equipo:

Un Klystron K13 está sumergido en un baño de aceite, el cual se refrigera haciéndole circular agua por una serpentina de cobre.- Con ésto se logra que la temperatura del Klystron sea del orden de los 20° C, con fluctuaciones menores que la décima de grado, lo cual nos asegura que las variaciones en frecuencia del Klystron debido a inestabilidades en la temperatura sean menores que los 10 KHz.-

El Klystron genera microondas con un nivel de potencia de aproximadamente 300 mw.- Estas microondas se las hace incidir sobre una línea de transmisión que contiene en primer lugar, un aislador de ferrite P.R.D. 1203 que permite desacoplar el Klystron de la línea de transmisión, logrando así una mayor estabilidad tanto

en la amplitud como en la frecuencia de las microondas generadas.- A continuación se han colocado en serie dos acopladores en cruz #669-20 de 20 db cada uno.- En ambos, una de las ramas está terminada con una carga #654 de 50 ohms.- La otra rama de una de ellas, es continuada con un ondámetro HP1532B y terminada con un cristal detector HP1424A, sistema éste que permite realizar una primera de terminación de la frecuencia de microondas con una precisión del orden de una parte en 10^4 .- El modo de realizar esta medida consiste en fijar la tensión del reflector del klystron a un valor determinado, por ejemplo el correspondiente al máximo del modo, y con un osciloscopio en continua se observa el nivel de corriente de las microondas rectificadas por el diodo detector; modificando la longitud de la cavidad resonante del ondámetro por medio de su tornillo micrométrico es posible sintonizar la cavidad a la frecuencia de las microondas, en este momento se observará que el nivel de corriente detectada por el cristal se hace mínima, permitiendo así la lectura, sobre el ondámetro, de la frecuencia de microondas.- La otra rama de la cruz restante es terminada con un adaptador guía de onda-coaxial #641NF, elemento éste que permite transportar por medio de una línea de transmisión coaxial de 50 ohms, las microondas hasta el mezclador del oscilador de transferencia HP540B donde es batida a cero con una armónica de la frecuencia generada por éste mismo oscilador de frecuencia variable (100 MHz a 220 MHz).- Esta frecuencia del oscilador de transferencia es batida por la unidad convertora HP525B con un múltiplo de 10 MHz, frecuencia ésta conseguida multiplicando por 100 la frecuencia de 100 MHz generada por el cristal patrón del contador HP524D.- Buscando el múltiplo adecuado de 10 MHz que produzca una diferencia, con la frecuencia del oscilador de transferencia, menor que 10,1 MHz, se está en condi-

ciones de medir la frecuencia de las microondas con la precisión del contador HP524B, precisión ésta que puede llegar a ser del orden de una parte en 10^8 para un tiempo de cuenta de 10 seg. y frecuencias del orden de 10 MHz.- Estas son las condiciones bajo las cuales se obtiene mayor precisión con el contador HP524B ya que él posee una indeterminación intrínseca de ± 1 ciclo en la medida de la frecuencia.- Sumando la frecuencia medida en el contador con el múltiplo de 10 MHz utilizado se determina la frecuencia del oscilador de transferencia que produce el batido a cero de la frecuencia de microondas.- Falta todavía determinar el orden de armónica correspondiente a éste batido para poder medir la frecuencia de microondas.- Para ello se hace una primera determinación de la frecuencia de microondas con el ondámetro HPX532B.- Del cociente entre el valor de la frecuencia de la microondas y la frecuencia del oscilador de transferencia se calcula el orden de armónica que produce el batido a cero, luego:

$$f_u = n \cdot f_{ot} \quad 1-1$$

donde: f_u es la frecuencia de microondas

n es el orden de armónica

f_{ot} es la frecuencia del oscilador de transferencia que produce el batido a cero.-

Continuando con la línea de transmisión se han colocado en serie tres atenuadores calibrados, dos de 0 a 20 db HPX375A y otro de 0 a 50 db Philips 4150I con el objeto de lograr potencias de microondas incidentes sobre la muestra en el rango del μw a 100 mw.- A continuación está colocada una de las llaves de diodos con la cual pueden reducirse, junto con su circuito electrónico

de control, pulsos de microondas de anchos e intervalos variables, con una diferencia de nivel de potencia mayor que 35 db.- Su funcionamiento detallado será tratado más adelante, en relación con la medida de tiempos de relajación spin-red.- Esta línea de transmisión está acoplada a la rama 1 del elemento principal del puente de microondas, éste es una T mágica Philips 4050X.- La T mágica es un elemento de cuatro ramas que tiene la propiedad de que, cuando las ramas 2 y 3 están perfectamente adaptadas, es decir que ninguna potencia es reflejada en ellas, esto sucede cuando presentan la misma impedancia, la potencia alimentada en la rama 1 se divide en partes iguales entre las ramas 2 y 3 y ninguna potencia es entregada a la rama 4.- Este hecho permite balancear a cero el nivel constante de potencia entregado por el Klystron, de tal manera que con un detector colocado en la rama 4 de la T mágica balanceada es posible observar cualquier pequeño cambio producido por la absorción resonante de la muestra, ubicada por ejemplo en la rama 2 del puente, sobre niveles de potencias lo suficientemente bajos como para que no haya problemas con la posterior amplificación de la señal.-

Con el objeto de medir la potencia de microondas incidente sobre la cavidad y el Q de la misma, se han colocado en la rama 2 del puente dos acopladores direccionales HPX752D de 20 db cada uno.- El que acopla la potencia incidente es continuado por un atenuador variable HPX375A de 0 a 20 db y una llave de microondas de 3 puertas DKB DBS614-1 que está terminada, por un lado con un termistor HPX487B que, por medio de un medidor de potencia HP430C, permite medir la potencia de microondas incidente sobre la cavidad, y por el otro lado con un cristal detector HPX424A.- El otro acoplador direccional que toma la potencia reflejada de la cavidad es terminado con otro cristal detector HPX424A.- Las señales tomadas de

estos dos últimos cristales detectores son enviadas a las entradas A y B de una unidad chopper Tektronix 53/54C colocada en un preamplificador Tektronix 127.- La salida de ésta unidad es nuevamente enviada a una entrada, por ejemplo la B, de otra unidad chopper Tektronix CA colocada en el mismo preamplificador.- A la entrada, por ejemplo la A, de esta última unidad chopper se envía la señal tomada del cristal detector que está a continuación del ondámetro HPX 532B.- Con la salida de esta última unidad chopper enviada al eje vertical del osciloscopio HP130C y junto con un barrido senoidal de 50 Hz del eje horizontal del mismo, tomado de línea a través de un transformador y deafasador, es posible mostrar simultáneamente sobre la pantalla del osciloscopio las tres señales siguientes: potencia incidente y reflejada sobre la cavidad y la potencia total generada por el klystron.- Esta disposición de las cosas permite determinar el ancho de la absorción de la cavidad donde está ubicada la muestra y por lo tanto el Q de la misma.- El método consiste en superponer en la pantalla del osciloscopio las potencias incidente y reflejada por la cavidad tomadas de las entradas A y B del primer chopper con la misma sensibilidad.- Introduciendo una atenuación de 3 db sobre la potencia incidente, con el atenuador calibrado HPX375A colocado justo antes del cristal detector de la potencia incidente, es posible definir con mucha exactitud la altura a 3 db de la absorción de la cavidad.- Luego es posible medir la frecuencia de éstos puntos ya sea con el ondámetro HPX532B o con el sistema contador HP 524D - oscilador de transferencia HP540B y luego determinar el Q de la cavidad que está dado por:

$$Q = f_0 / \Delta f_{3db}$$

1-2

La rama 2 del puente es terminada con una cavidad de reflexión.- Las cavidades utilizadas fueron tres, dos rectangulares que operan en el modo T.E.₁₀₁ y T.E.₁₀₂ y otra cilíndrica que opera en el modo T.E.₀₁₁ poseyendo cada una su propio sistema de acople variable - a la guía de ondas, con el objeto de no producir una perfecta adaptación entre la cavidad y la guía de ondas, hecho éste que será justificado más adelante.- La cavidad que contiene la muestra paramagnética en su interior esta ubicada en el entrehierro de 2,5 pulgadas, de un electroimán con piezas polares de 12 pulgadas de diámetro que puede generar campos magnéticos de hasta 12,5 Kgauss con una inhomogeneidad del orden de 0,1 gauss/cm³ en el centro del entrehierro.- Este electroimán es un Varian 2600 que ha incorporado como novedad la regulación de campo magnético en forma directa y no como los otros electroimanes comunes cuya estabilidad en campo magnético se logra por intermedio de una regulación en la corriente - del mismo.- El elemento principal incorporado por éste nuevo sistema es un sensor de efecto Hall que está colocado sobre una de las caras de las piezas polares (2).-

Sobre las piezas polares se han colocado un par de bobinas de Helmholtz que permiten modular el campo magnético con amplitudes máximas de 60 gauss a 50 Hz y 5 gauss a 2500 Hz.- Este par de bobinas están conectadas en serie y son alimentadas a través de un amplificador de potencia de 60 watts con un ancho de banda que va desde los 20 Hz a 45.000 Hz, por dos generadores en serie, siendo uno de ellos la referencia del detector sensible a fase P.A.R. JB5 y el otro directamente la línea tomada a través de un transformador y un divisor de tensión.-

Para lograr el balance del puente de microondas se han colocado en la rama 3 de la T mágica un atenuador HPX885A de 0 a 50 db

y un defasador variable HPX382A terminado con un corte circuito variable HP3923A.- Este conjunto de componentes permite modificar la impedancia de esta rama de una forma tal que hace fácil equilibrar el puente para que ninguna potencia se transmita a través de la rama 4 de la T mágica salvo cuando la muestra ubicada en la cavidad absorba potencia de microondas bajo resonancia.- En la práctica conviene introducir un pequeño desbalance en el puente con el objeto de que en la rama 4 se puedan observar cambios en la amplitud o la fase de las microondas y no una mezcla de ambas (3).- En uno u otro caso se dice que el espectrómetro está sintonizado a la parte de absorción o dispersión de la susceptibilidad magnética de la muestra.-

La rama 4 de la T mágica es continuada con otra llave de diodos similar a la anterior pero que trabaja en forma exactamente inversa, es decir, cuando una refleja potencia de microondas la otra no lo hace y viceversa.- El objeto de haber incorporado esta última llave de diodos es, por un lado, revertir la saturación al amplificador de frecuencia intermedia ya que el tiempo de recuperación del mismo después de haber sido saturado es del orden de los 50 μ s y por lo tanto impediría la observación del crecimiento de las líneas de R.F.M. durante éste tiempo, haciendo imposible la medida de tiempos de relajación menores que 50 μ s y por otro permite, con el debido ajuste de las dos llaves de diodos, que las microondas detectadas por los cristales detectores sea siempre la misma, es decir se logra que los diodos no "vean" la presencia de los pulsos de microondas.- A continuación se ha colocado un atenuador de 0 a 40 db que permite ajustar el nivel de señal a máxima relación señal a ruido.- Siguiendo se encuentra el mezclador balanceado L.E.L.KB2 con dos cristales detectores 1K23FX y un preamplificador de bajo ruido.-

Aquí las microondas generada por un oscilador local es batida con la que sale de la rama 4 del puente portando la señal de resonancia para producir una frecuencia intermedia (F.I.) de 60 MHz como portadora de la señal.- Esta F.I. de 60 MHz es preamplificada y luego amplificada por un amplificador L.E.L. IF30ID50 de 90 db de ganancia en tensión y ancho de banda de 10 MHz centrada en 60 MHz. El oscilador local es un klystron V.A. 203 B que está sumergido en un baño de aceite refrigerado al igual que el klystron VAK13.- La potencia de microondas generada por éste klystron, que es del orden de los 40 mw, pasa a través de un aislador de ferrite PRD1203 que cumple la misma función que su similar mencionado anteriormente.- A continuación se ha colocado un acoplador en cruz W669-20 de 20 db terminado por un lado con una carga W654 de 50 ohms y por otro con un ondámetro Philips PP4300X y un cristal detector HPX424A. Observando en el osciloscopio el modo del klystron detectado en éste cristal, es posible, variando la frecuencia del klystron, modificando las dimensiones de su cavidad, juntamente con la observación de la absorción del ondámetro, ubicar la frecuencia del klystron VA203B a 60 MHz del klystron principal VAK13.- Posteriormente se ha colocado un atenuador fijo HPX370E de 20 db que permite llevar el nivel de potencia del oscilador local a valores donde los cristales detectores del mezclador balanceado tengan, tanto un factor de pérdida por conversión como una temperatura de ruido, lo más bajo posible, esto corresponde a potencias de microondas que oscilan entre los 0,2 mw y 0,6 mw (4).- Luego de este atenuador se colocó otro atenuador calibrado HPX375A de 0 a 20 db que permite ajustar el nivel de potencia de manera tal que sea posible lograr la mayor relación señal a ruido obtenible.- Este último se une con el mezclador balanceado donde, como ya se dijo, se genera una F.I. de 60 MHz.-

El motivo por el cual la detección de la señal se realiza en 60 MHz es la siguiente: la potencia de ruido producida por un cristal detector en la zona lineal está dada por la suma de dos términos, uno de ellos es independiente de la frecuencia (ruido - Johnson) y el otro es proporcional al cuadrado de la corriente rectificada por él e inversamente proporcional a la frecuencia de detección (5), (6), (7).- Lo que se intenta es que éste último término sea menor o del orden que el ruido Johnson.- Para lograr esto - se fija la potencia del oscilador local a un valor tal que permita circular una corriente por el cristal detector del orden de 1 mA - valor éste que se corresponde con 1 mw de potencia del oscilador local.- Como ya se dijo esto permite minimizar la pérdida por conversión y la temperatura de ruido.- Por otro lado se trata de que la frecuencia de detección sea la más alta posible, pero esto es- ta contrabalanceado por el hecho que el ruido de los amplificadores aumenta linealmente con la frecuencia (4).- Observando las curvas de número de ruido del conjunto cristal-amplificador en función de la frecuencia se ve que existe un amplio mínimo en la zona de 10 MHz a 100 MHz.-

La potencia de ruido de un cristal que trabaja en la zona lineal está dada por (1) y (8)

$$P_n = \left(\frac{d \cdot P_{RF}}{f} + 1 \right) k \cdot T \Delta v \quad 1-3$$

donde: P_{RF} es la potencia de microondas
 f es la frecuencia de detección
 $d = 10^{11} \text{ w}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ una constante que depende del cristal
 k es la constante de Boltzmann
 T es la temperatura absoluta

Δv es el ancho de banda

Como se dijo antes se trata de que el primer término sea del orden del segundo (ruido Johnson).- Por las razones dichas más arriba $P_{RF} = 10^{-3}$ w luego para la frecuencia elegida $f = 60$ MHz se cumple que:

$$d.P_{RF}/f = 1,5 = 1$$

1-4

La utilización de un mezclador balanceado en la detección se debe a que este sistema permite cancelar el ruido proveniente del oscilador local siempre que los factores de pérdida por conversión de los cristales utilizados sean lo más similares posibles (7). Hecho éste que puede controlarse con la medida, en un miliamperímetro, de la corriente que circula por cada uno de los cristales detectores.-

Es necesario introducir un pequeño desbalance intencional sobre el puente con el fin de no enmascarar la señal de resonancia, ya que ésta es detectada justamente con el desbalance que se produce al pasar por la condición de resonancia.- Si se desea que el espectrómetro sea sensible a absorción el desbalance introducido debe ser hecho en amplitud, si en cambio se desea que el espectrómetro sea sensible a dispersión el desbalance deberá ser hecho en fase (9).-

Siendo que todas las mediciones que se harán están relacionadas con la parte compleja de la susceptibilidad magnética de la muestra I'' , el espectrómetro se ha sintonizado a absorción exclusivamente.- Esto es logrado refiriendo el control automático de frecuencia a la cavidad donde está ubicada la muestra.-

El funcionamiento del control automático de frecuencia

será tratado en detalle más adelante, pero por ahora se puede adelantar, diciendo que éste sistema permite asegurar que la frecuencia emitida por el klystron sea siempre la de la absorción de la cavidad utilizada como referencia.- En consecuencia la señal observada nunca puede estar relacionada con X' (parte real de la susceptibilidad magnética de la muestra) ya que la observación de X' está relacionada únicamente con una variación de la fase de las microondas reflejadas por la cavidad, o lo que es equivalente, con un cambio de frecuencia de las mismas al pasar por la condición de resonancia.-

La ventaja de éste método no es solo el de obtener señales relacionadas con X'' únicamente (y no una mezcla de X' y X'') sino que evita las posibles desintonías que pudieran ocurrir entre la frecuencia emitida por el klystron y la de la absorción de la cavidad con motivo de, vibraciones del klystron y cavidad resonante, inestabilidades en la tensión del reflector del klystron, variaciones en la temperatura del mismo etc.- La desventaja de éste método es la imposibilidad de observar señales relacionadas con X' , caso éste que podría llegar a interesar cuando se trabaja con muestras fácilmente saturables, ya que X' no es sensible a saturación.- En éste caso habría que referir el control automático de frecuencia a una cavidad distinta de aquella que contiene la muestra e introducir un desbalance del puente ya sea sacando de sintonía la cavidad resonante e introduciendo un pequeño desfase de la onda reflejada, con el desfaseador HPX382A ubicado en la rama opuesta del puente con respecto a la cavidad resonante.-

La señal de audio detectada a la salida del amplificador de frecuencia intermedia es enviada al detector sensible a fase - P.A.R. JMS, si lo que se desea es la observación de la derivada de

la línea de absorción.- El detector sensible a fase antes mencionado, posee a su entrada un amplificador con un $Q = 25$ de sintonía variable de 0 a 150 KHz, un oscilador de frecuencia variable de 0 a 150 KHz cuya frecuencia se selecciona con el mismo dial de sintonía del amplificador, de tal manera que la frecuencia a amplificar sea igual a la del oscilador, un trimmer permite compensar pequeñas diferencias entre ellos.- Este modo de operación del equipo permite utilizar la frecuencia del oscilador por un lado como modulación de las líneas de R.P.R. y por otro como referencia para el detector sensible a fase que está a continuación del amplificador, un ajuste de fase permite compensar pequeños desfases entre la señal y la referencia que pudieran producirse en el trayecto de la señal.- La salida del detector sensible a fase puede ser filtrada con circuitos pasa bajos de constantes de tiempo que varían desde 0,001 seg. a 10 seg.-

La señal de continua proporcional a la derivada de la línea de R.P.R. obtenida del P.A.R. JB5 es luego enviada al eje Y del graficador V.A.F.-80-A.- Barrriendo lineal y sinóricamente al campo magnético junto con el eje X del graficador se obtiene una curva que es la derivada de la línea de absorción de la muestra siempre que la amplitud de modulación de campo sea inferior al ancho de la misma.-

Si por otro lado lo que se desea es la observación directa de la línea de absorción o el crecimiento de ella después de haber sido saturada, la señal de audio detectada a la salida del amplificador de frecuencia intermedia debe ser observada en un osciloscopio.- En el primer caso la amplitud de modulación de campo deberá ser superior al ancho de línea, mientras que para el segundo ella deberá ser cero.-

La señal de error para el control automático de frecuencia es tomada de la salida de video provista por el L.E.L. IF30ID50 con el objeto de aprovechar la amplificación suministrada por su amplificador.-

La medida de intensidad de campo magnético estático se realiza por medio de un magnetómetro de resonancia magnética nuclear (R.M.N.) Newport Instruments tipo P Mk II.-

Este instrumento consiste en un oscilador de radiofrecuencia variable entre 8 MHz y 25 MHz, que aplica potencia de RF sobre una botina que contiene en su interior una muestra de una solución acuosa de sal de litio, que se ubica en el entrehierro donde se desea medir el campo magnético.- Modulando el campo magnético con una senoide de 2 gauss de amplitud es posible observar la línea de R.M.N. en un osciloscopio cuando se cumple la relación:

$$H = h.v/g . B$$

1-5

entre la intensidad de campo magnético H y la frecuencia de oscilación v del oscilador.-

Para la medida de campos magnéticos con precisión bastará medir la frecuencia de resonancia con el sistema, unidad conversora HP525A y contador digital HP524B.- Este método nos permite medir campos con una precisión de $1/10^6$, siendo éste límite impuesto por la inestabilidad en frecuencia del oscilador de RF.-

Campos que están en el rango de 2 a 6 Kgauss se miden observando la resonancia de los protones de los átomos de hidrógeno utilizando $g.h/h = 4.257,67$ Hz/gauss y para campos en el rango de 5 a 15 Kgauss se miden observando la señal de resonancia de litio utilizando $g.B/h = 1.634,61$ Hz/gauss.-

Debido a que la medición del campo magnético no se realiza en la posición de la muestra y que la inhomogeneidad del mismo es aproximadamente $0,1 \text{ gauss/cm}^3$ en el centro de las piezas polares, es necesario corregir debidamente el valor medido, para el caso de mediciones donde intervengan valores absolutos del campo magnético, como podría ser para el caso de la medición de g .- Por otro lado las correcciones por inhomogeneidad no será necesario regularlas para el caso de magnitudes donde intervengan incrementos en campos magnéticos, como sucede en los experimentos de, tensiones uniaxiales, anchos de línea etc..-

1-3 Descripción de los circuitos electrónicos utilizados:

En esta sección serán descritos los circuitos electrónicos correspondientes a los equipos utilizados en el espectrómetro.-

Fuente de 1.200 volts regulados para el klystron VAK13:

La fuente que se construyó para alimentar el klystron VAK13, que es utilizado como oscilador principal, es una fuente de tensión regulada cuyo circuito puede verse en la figura 1-2, siendo el filamento alimentado por 6,3 volts es por medio de un transformador y el sistema de poder para resonador y reflector por fuentes independientes de 600 volts conectadas en serie.-

La tensión de resonador es suministrada por una fuente regulada que consiste en un puente rectificador de onda completa de diodos con un filtro π inductivo que aplica tensión sobre las placas de un par de doble triodos 6SL7 que trabajan en paralelo entre sí como válvulas reguladoras serie.- El método de regulación se ob

tiene realimentando en tensión las grillas de las válvulas por el sistema de doble amplificador diferencial, en el que además de la alta amplificación de las variaciones de potencial de salida se consigue independizar el potencial de referencia, dado por la conexión serie de dos válvulas 85A2 = 170 volts, de la corriente de salida que en el presente diseño puede llegar a ser de 200 mA.- Las válvulas utilizadas para el doble amplificador diferencial son dos dobles triodos, siendo una de ellas una 12AU7 con $\mu = 20$ y la otra una 12AX7 con $\mu = 100$.-

La tensión regulada de reflector se consigue por otra fuente enteramente similar a la de resonador, solo que utiliza un solo tubo 6BL7 porque la corriente de reflector es muy baja.-

Se midió el ripple en régimen de ésta fuente, obteniéndose un valor del orden de 1 mvolts sobre los 1.200 volts y una regulación del orden de $1/10^4$ para una variación del 20% en la línea o en la carga.-

A la tensión de reflector se le ha hecho un conexionado consistente en capacitores de alta aislación y un transformador, con el objeto de modular externa e internamente la tensión del reflector.-

Fuente de 450 volts regulados para el klystron VA203B:

La fuente construida para alimentar el klystron VA203B, que es utilizado como oscilador local, es una fuente regulada cuyo circuito puede observarse en la figura 1-3.-

El filamento de éste klystron es alimentado con 6,3 volts ca tomados del secundario de un transformador y las tensiones de resonador y reflector de la fuente descrita a continuación.-

Una válvula 5U4 doble diodo rectifica en onda completa la tensión tomada del secundario de un transformador.- Esta válvula junto con un filtro doble T inductivo aplica potencial sobre la placa de un pentodo 6X6 de potencia que hace funciones de regulador serie para todo el sistema.- El método de regulación se obtiene también realimentando negativamente en tensión una grilla de esta válvula por el sistema de doble amplificación diferencial logrado con dos dobles triodos 12AX7 de alto μ .- Este sistema junto con un divisor de tensión hecho con tres válvulas reguladoras 65A2 alimenta el reflector y resonador del klystron.- Permitiendo esta fuente tomar hasta 150 mA en haz.-

El ripple medido en régimen sobre el reflector también fue del orden de 1 mV sobre los 450 volts y una regulación del orden de $1/10^4$ para una variación del 20% en la línea e en la carga.-

De la misma forma que en la fuente anterior se ha previsto a esta fuente con la opción de modular el reflector internamente o externamente.-

Amplificador de potencia para audios:

El circuito del amplificador construido puede ser visto en la figura 1-4.- Este amplificador de potencia es capaz de entregar 60 watts sobre una carga resistiva de 1.200 ohms.- Siendo las frecuencias de corte más baja y más alta de 20 Hz y 45 KHz respectivamente.-

El sistema consiste en tres juegos de resistencias que permiten variar con continuidad y por pasos gruesos y finos la amplitud de la señal de entrada a una válvula doble triodo 6SN7 acc-

placa en cascada y cuya segunda sección se utiliza como inversor de fase y seguidor catódico para alimentar a resistencia capacidad un sistema simétrico de 6L7 conectados como triodos y acoplados a su vez en forma capacitiva a un par de pentodos 6X6 en clase AB₂ que tienen sus placas y pantallas en conexión ultralinea, con un transformador de adaptación a la carga de 1.200 ohms y que se usa para realimentar negativamente el primer triodo en cátodo.-

Este amplificador es el que se utiliza para alimentar el par de bobinas de Helmholtz que modulan el campo magnético.-

Con el objeto de calibrar la intensidad del campo magnético de modulación se ha agregado en serie con las bobinas de modulación una resistencia que entrega señal a un puente de diodos que a su vez alimenta a un microamperímetro provisto de dos resistencias en serie con el fin de trabajar con dos rangos de sensibilidad sobre el instrumento.-

Fuente de 450 volts regulados:

La fuente construida que ahora será descrita es la que suministra la tensión de alimentación del amplificador de potencia tratado más arriba y cuyo circuito puede verse en la figura 1-5.-

Una válvula de doble triodo 5U4 rectifica en onda completa la tensión suministrada por el secundario de un transformador y juntamente con un filtro π inductivo aplican tensión sobre las placas de dos triodos en paralelo de una válvula 6080 utilizada como reguladora serie.- El método de regulación es nuevamente el de realimentar negativamente en tensión las grillas de las válvulas serie por el sistema de doble amplificación diferencial.- Utilizando como primer amplificador diferencial dos triodos 12AX7 de alto μ que toma la

tensión de referencia de una válvula reguladora 0B2 y como segundo amplificador diferencial dos triodos 12AU7.-

En régimen está fuente es capaz de entregar 150 mA a 450 volts con una regulación del orden de $1/10^4$ para una variación del 20% en la línea o en la carga.-

Pre y amplificador de frecuencia intermedia (PI):

La etapa de PI del espectrómetro está formada por un preamplificador de bajo ruido 12AX2 y un amplificador L6P1301D50 - adquiridos en L.S.L. Inc.- Sus circuitos pueden ser consultados en sus manuales de instrucción.-

El preamplificador L.S.L. 12AX2 contiene la cavidad mezcladora balanceada con dos diodos detectores 1N23PM que permiten anular el ruido proveniente del oscilador local.-

La señal de PI se entrega a un triodo 5842 amplificador de muy bajo ruido.- En cascada se necesita otra etapa con otro triodo 5842 que permite obtener la señal de mezcla correspondiente a 60 MHz con una alta relación señal a ruido.- Lográndose con éste sistema un número de ruido de 7,5 db y una amplificación en tensión de 25 db.-

La señal de PI así obtenida es aplicada al amplificador L6P1301D50 que contiene cinco válvulas amplificadoras 6CB6A que amplifican con circuitos de Q mediano sintonizados en frecuencia diferentes, de modo que el ancho de banda total sea de 10 MHz, centrado en 60 MHz y con una ganancia total en tensión de 90 db.-

La señal de salida se detecta a banda ancha de modo que se amplifica dos señales, audio y video, en dos amplificadores con ancho de banda adecuado para separar las señales de barrido lento

(información) y de control del C.A.F. (60 kHz).-

Fuente de 150 volts regulados:

Esta fuente de tensión regulada fue construida para proveer la alimentación del preamplificador y amplificador de FI y su circuito puede verse en la figura 1-6.-

La tensión tomada de un transformador es rectificadas en onda completa por dos rectificadores de silicio OA211 y filtrada por un filtro π resistivo.- La tensión así obtenida es aplicada a la placa de un pentodo 6AU5 que es utilizado como regulador serie.- El método de regulación, como siempre, es realizado realimentando negativamente en tensión la grilla de este pentodo por el sistema de doble amplificación diferencial.- Uno de estos amplificadores diferenciales está hecho por un doble triodo de alto μ - 12AX7 que toma la tensión de referencia de una válvula reguladora gaseosa 85A2; el otro consiste en otro doble triodo 12AT7 de $\mu = 40$.

Esta fuente es capaz de entregar en régimen hasta 150 mA a 150 volts con una regulación del orden de $1/10^4$ para variaciones del 20% en la línea o en la carga.-

Fuente de 6,3 volts de regulados:

Esta fuente regulada fue construida para alimentar los filamentos de las válvulas del pre y amplificador de FI, así como para polarizar negativamente las grillas de las válvulas de éste amplificador, por medio de un divisor de tensión, de modo que se pueda controlar la amplificación por corrimiento del punto de trabajo. Su circuito puede ser visto junto al de la fuente anterior en la fi

ura 1-6.-

La corriente tomada del secundario de un transformador es rectificadora en onda completa por diodos 1N2071 y filtrada con un filtro LC.- Un transistor de potencia 2N1553 es el regulador serie, - siendo dos transistores OC79 los de control.- La tensión de referencia la provee un diodo Zener OAZ203 de 1,9 volts y 1 watts.-

Esta fuente es capaz de entregar en régimen 4 A a 6,3 - volts con una regulación del orden de $1/10^3$ para fluctuaciones del 20% en la línea o en la carga.-

Magnetómetro de resonancia magnética nuclear:

El circuito del Magnetómetro Newport Ins. Mk II consiste esencialmente en dos partes ; el oscilador y detector a limitador, y la fuente de poder y el amplificador de audio.- Su circuito puede ser consultado en su manual de instrucciones (10).-

El oscilador, cuyo circuito LC consiste en una capacidad variable y la inductancia de la punta de prueba, contiene dos pentodos 6X80P y 6AK5 que producen la realimentación adecuada para la oscilación entretenida.- Este oscilador tiene la posibilidad de, reemplazando un jack por un cristal oscilador, de trabajar a frecuencia fija para experiencias donde el campo magnético pueda ser mantenido en un valor constante.- A esta parte del equipo se le ha adicionado un circuito doble seguidor de emisor con el objeto de medir directamente la frecuencia del oscilador.- Este circuito, logrado con un PND 2N4220 y un transistor BC107, posee alta impedancia de entrada (10 Mohms) y baja impedancia de salida (10 ohms), - luego permite tomar la señal de radiofrecuencia en la placa de la válvula 6AK5, sin que se vea perturbada la estabilidad y frecuencia

del oscilador, y entregarla a través de una línea de baja impedancia al sistema contador digital HP524D conversor HP 525A.-

El detector, un triodo ECF80 seguido en cascada por el pentodo del mismo tubo, detecta la envolvente de modo de poder aplicarla a un osciloscopio.- Además está prevista una entrada de radiofrecuencia para el caso en que se adopte el método de batido a cero para la medición de la frecuencia del oscilador.-

Un amplificador común de audio, construido con un triodo amplificador de tensión y un pentodo de potencia ECL83, con alimentación negativa para alta estabilidad, aplican la señal, en caso de batirla con un generador externo, a un parlante.-

Las tensiones de alimentación de las placas de las distintas válvulas se obtienen de un rectificador en onda completa formado por dos diodos REC51 que toman tensión del secundario del transformador.- La tensión así obtenida es filtrada según la válvula a alimentar por varios circuitos RC y una válvula CA2 para regular la tensión del oscilador de RF.-

La tensión de alimentación para los filamentos de las válvulas del oscilador y detector es provista por un circuito rectificador puente utilizando cuatro diodos 1F61 que toman tensión del secundario de un transformador.- La tensión así obtenida es filtrada por un condensador para luego ser enviada a un circuito regulador formado por dos transistores NKT302 y NKT453 y diodo Zener 1S214.-

1-4 Control automático de frecuencia (C.A.F)

Como ya se ha dicho antes existen muchas razones por las cuales la frecuencia emitida por el Klystron pueda ser diferente

de aquella a la cual está sintonizada la cavidad resonante que contiene la muestra, como sería de desear para tener el espectrómetro sintonizado a absorción.- Por lo tanto se hace necesario la construcción de un sistema que permita asegurar que, aún cuando se pase por resonancia, la frecuencia del klystron y la de la cavidad sean las mismas.- Estos sistemas son llamados controles automáticos de frecuencia (C.A.F.) o estabilizadores de klystrons, y su funcionamiento será tratado ahora.-

El esquema en bloques del C.A.F. puede verse en la figura 1-7.- Un oscilador de 60 KHz aplica una pequeña modulación sobre la tensión del reflector del klystron VAX13 después de pasar por un circuito desfaseador en $\pm 180^\circ$.- Observando las curvas características de frecuencia en función de la tensión de reflector para este klystron es posible estimar que, en la parte central del modo de mayor potencia, la variación en frecuencia por volts es del orden de 0,5 MHz/ volts.- Como la amplitud de modulación más pequeña que se puede aplicar con el equipo construido es de 0,01 volt se ve que el resultado son microondas con frecuencia modulada cuya amplitud en frecuencia es del orden de los 5 KHz, o sea que se está produciendo un ensanchamiento de las líneas de H.P.E. del orden de los 2 mgs, que es mucho menor que el ensanchamiento producido por la inhomogeneidad del campo magnético.-

A los fines de ser utilizada la modulación antes mencionada para el C.A.F., es necesario por otro lado que la amplitud de la modulación en frecuencia que produce sea mucho menor que el ancho en frecuencia de la absorción de la cavidad utilizada.- Este requisito es ampliamente satisfecho ya que el mínimo Q cargado de las cavidades utilizadas son del orden de 2.000, lo que significa un ancho de 4,5 MHz para 9.000 MHz que es la frecuencia a la cual

se trabaja en banda I.-

Supongamos ahora que la cavidad resonante está exactamente sintonizada a la frecuencia generada por el klystron principal como muestra la figura 1-8 y que sobre la tensión de reflector está aplicada la modulación de frecuencia $f_m = 60$ KHz.- En este caso habrá una microonda portadora de una señal cuya componente fundamental será de frecuencia $2f_m = 120$ KHz la que será amplificada y detectada por el receptor superheterodino.- Esta señal tomada de la salida de video provista en el LELIF301D50 es inyectada en el amplificador sintonizado en 60 KHz con un $Q = 10$, el cual impide que esta señal de 120 KHz produzca algún cambio sobre la tensión del reflector del klystron.-

Sin embargo si la situación es tal como la indicada en la figura 1-9.- Es decir que si por alguna razón se produce algún corrimiento relativo entre la frecuencia emitida por el klystron y la frecuencia de resonancia de la cavidad, se obtendrá como antes, una microonda portadora de una señal que tendrá como componentes principales a las frecuencias de $f_m = 60$ KHz y $2f_m = 120$ KHz.- En éste caso la componente con frecuencia de 60 KHz será amplificada por el amplificador sintonizado en 60 KHz para luego ser enviada al detector sensible a f_{se} , que toma como referencia la señal de frecuencia de 60 KHz y amplitud de 60 volts del oscilador de 60 KHz para dar una tensión continua que es utilizada como corrección de la tensión del reflector del klystron de tal manera de hacer coincidir nuevamente la frecuencia de microondas emitida por él y la de resonancia de la cavidad.-

Si el corrimiento es en el otro sentido como indica la figura 1-10, se produce un desfase de 180° entre la modulación y la señal.- Este hecho es utilizado por el detector sensible a

fase para imprimirle el signo apropiado a la tensión de corrección del reflector del klystron, ya que la tensión de continua que produce es proporcional a $A_1 \cdot A_2 \cdot \cos \varphi_{12}$ donde A_1 es la amplitud de la señal, A_2 la de la referencia y φ_{12} es el desfase entre ambas.-

El desfaseador es utilizado para corregir pequeños desfases que se produzcan a lo largo de la trayectoria que recorre la señal, de tal manera que φ_{12} sea siempre 0° ó 180° para que de este modo la tensión de corrección sea máxima.-

Si se desea trabajar con el espectrómetro sintonizado a dispersión lo único que se tiene que hacer es cambiar el elemento tomado como referencia, es decir, es necesario tomar la señal de error de una cavidad distinta de aquella que contiene la muestra.- En el diseño adoptado esta señal de error podría ser tomada del cristal detector RPL424A ubicado a continuación del ondómetro HFI 532B, convirtiéndose así, éste último, como elemento de referencia.

1-5 Descripción de los circuitos electrónicos utilizados en el C.A.F.

En esta sección serán descritos los circuitos electrónicos utilizados para el C.A.F. del klystron VAX13.-

Detector sensible a fase:

El detector sensible a fase construido puede ser visto en la figura 1-11.-

El circuito es totalmente transistorizado y aislado a 3 kvolts.- Consiste esencialmente en un circuito sumador en el que un transistor 2N1303 recibe la señal de referencia por elementos asociados al circuito de base y la señal desfasada y amplificada por emisor.-

La señal procesada $A_1 \cdot A_2 \cdot \cos \varphi_{12}$ es detectada y filtrada por un pasabajos con frecuencia de corte en 50 Hz y enviada a un amplificador diferencial formado por dos transistores 2N1302.- La señal así obtenida, en general de baja frecuencia, es aplisada con el signo apropiado en serie con la tensión del reflector.- El rango dinámico de corrección de la tensión de reflector es del orden de 215 volts.-

Un milivoltímetro de continua mide la señal de corrección y todo el circuito debido a la aislación requerida se alimenta con pilas.-

Desfasador y oscilador de 60 KHz:

El generador de tensión de control o de referencia junto con el desfasador que se han construido pueden observarse en el circuito de la figura 1-12.-

El oscilador utiliza dos triodos 12AU7 realimentando placa de la segunda a grilla de la primera en fase, y acoplando la señal por cátodos.- La frecuencia de oscilación está determinada por un circuito resonante asociado a la placa del segundo triodo, que se sintoniza capacitivamente, y resulta ser de 60 KHz.-

La tensión de alimentación del oscilador se estabiliza con una reguladora gaseosa CB2 y se acopla capacitivamente a una etapa amplificadora con salida simétrica por cátodo y placa sobre uno de los triodos de una válvula 12AT7, en la que se incluye un control de ganancia para la etapa amplificadora de la señal de referencia, una 12AU7, que adapta impedancias a 50 ohms a la salida de la referencia.-

La salida simétrica se aplica a dos válvulas en oposición, una 12AT7 que con una llave permite seleccionar señales en

$\pm 180^\circ$ de la señal de referencia.- Un desfaseador RC permite entonces obtener señales entre $\pm 180^\circ$ para ser utilizadas como señales, luego de una etapa seguidora catódica y un divisor resistivo, que se aplican a modular la tensión del reflector del klystron a través del circuito de alimentación del detector sensible a fase.-

Amplificador de 60 KHz:

En la salida de video del amplificador de PI 171.FF301B50 se recibe detectada la señal de 60 KHz cuya fase y amplitud trae la información del corrimiento relativo entre la frecuencia de la cavidad resonante y la emitida por el klystron, antes de aplicarla al detector sensible a fase se la amplifica en un circuito sintonizado que elimina parte de la componente de frecuencia doble y cuyo circuito puede observarse en la figura 1-13.-

El amplificador sintonizado construido consiste esencialmente de tres etapas amplificadoras, construidas con los pentodos 6AU6, 6BA6 y 6AU6 acoplados en cascada con circuitos de π o Q.- A continuación la salida es adaptada a una salida de baja impedancia por medio de un amplificador "bootstrap".- Otra etapa idéntica con un rectificador 1N38 y un circuito asociado aplican la tensión de pico de salida a un microamperímetro de 0 a 500 μ A formando en conjunto un voltímetro a válvula, cuyo objeto es medir la tensión de salida que será aplicada al detector de fase.- La ganancia se controla por medio de un atenuador por pasos entre la primera y segunda etapa.- La ganancia total es del orden de 10^3 .-

Fuente de 300 volts regulados:

La fuente de tensión regulada construida para alimentar

el oscilador y amplificador de 60 KHz, con 300 volts puede verse en la figura 1-14.-

Un doble diodo 504 rectifica en onda completa la tensión tomada del secundario de un transformador.- La tensión así obtenida se filtra en un filtro Π inductivo para luego ser aplicada sobre las placas de dos pentodos 6Y6 conectados en paralelo y que son utilizados como reguladores serie.-

El sistema regulador consiste en un amplificador diferencial que toma como referencia la tensión de una reguladora $6Z2$ aplicada a una reja del doble triodo 6SL7; a continuación una 6SL7 con ambas secciones en paralelo es ligada en clase A_1 y controla las rejillas de ambas 6Y6.- La tensión de salida está ajustada con un divisor fijo a 300 volts y a diferencia de las fuentes para klystrons que son de tensión variable con negativo flotante, esta tiene su potencial referido al chasis.-

Esta fuente es capaz de entregar hasta 150 mA a 300 volts con una regulación mejor que $1/10^3$ en tensión para un 20% de variación en la línea o en la carga.-

1-6 Detección de la señal de R.F.E.

El método de detección de la señal de R.F.E. está basado en la técnica de modulación del campo magnético, hecho éste que se logra superponiendo al campo magnético estático un pequeño campo magnético variable senoidalmente con una frecuencia f_m .- Este método posee la ventaja de independizarse de las fluctuaciones en amplitud de las microondas generada por el klystron, lo cual es muy importante ya que los desbalances producidos por la señal de R.F.E. son del orden de (1):

$$\Delta V_{\min} / V = 2 \times 10^{-10}$$

1-6

lo que nos dice que las fluctuaciones en el nivel de potencia de microondas deberán mantenerse por debajo de éste valor para poder utilizar métodos de detección de la señal de R.P.E. basados en la observación del cambio en la potencia de microondas reflejada por la cavidad al pasar por resonancia, estabilidad ésta que resulta muy difícil de lograr.-

Como las muestras a estudiar son por lo general de alta resistividad, es necesario ubicar las mismas en lugares de la cavidad resonante donde el campo eléctrico de las microondas sea mínimo con el objeto de no aumentar las pérdidas de potencia de microondas dentro de la cavidad.- Si ésta condición no se cumpliera se produciría una disminución del Q de la cavidad que se vería traducido en una disminución de la amplitud de la señal de R.P.E. (1).-

Por otro lado deberá tenerse en cuenta que la dirección del campo magnético de las microondas en la posición de la muestra deberá ser perpendicular al campo magnético estático, con el fin de que la probabilidad de transición sea máxima, ya que lo que se observan son transiciones dipolares magnéticas.-

Debido a que los cristales detectores trabajan en la zona lineal de su característica es necesario producir un perfecto acople entre la cavidad resonante y la guía de ondas, con el objeto de lograr máximo cambio en la potencia reflejada por la cavidad cuando se pasa por resonancia (1).- Esto se logra por intermedio del acoplador variable de Gordon que poseen las cavidades (9), o el desfasador y atenuador ubicados en la rama opuesta a la cavidad resonante en el puente de microondas.-

Sin embargo existen dos razones por las cuales es neces-

serie dejar un pequeño desacople entre cavidad y guía de ondas.- La primera de ellas es que, con el objeto de no enmascarar o distorsionar la señal de R.F.E., es necesario introducir un desacople de una magnitud tal que al pasar por resonancia se esté seguro de no llevar la cavidad a un perfecto acople.- Y la segunda es que, el desacople introducido deberá ser realizado en una dirección tal que lleve a la cavidad a un sobrecoplamiento, lo que significa:

$$Q_c / Q_m > 1$$

1-7

donde Q_c es el Q de la cavidad que tiene en cuenta las pérdidas en la cavidad únicamente y Q_m es el Q de la misma que tiene en cuenta la potencia reflejada por la cavidad.-

Debido a que el espectrómetro está sintonizado a absorción solamente, la condición de sobrecoplamiento asegura que la relación señal a ruido es la máxima obtenible con respecto al ruido producido por las inestabilidades en la frecuencia de microondas (1).-

Al pasar por resonancia, con el valor adecuado del campo magnético estático, se modifica la potencia de microondas reflejada por la cavidad donde está ubicada la muestra, ya que se produce una variación del Q de la misma como una consecuencia de la absorción resonante de energía del campo electromagnético de microondas, por parte de la muestra.-

Cuando al campo magnético estático se le ha superpuesto una modulación del tipo $\sin(\omega_m t)$, con $f_m \ll 100$ KHz, el mencionado cambio en las microondas reflejadas por la cavidad estará modulado con la frecuencia f_m (ver figura 1-15).- Esto significa que las

microondas que arriban a los cristales detectores estan moduladas en amplitud, siendo de la forma:

$$\text{sen}(w_1 t) \cdot (1 + f \cdot \text{sen}(w_m t)) \quad 1-8$$

donde w_1 es la frecuencia de las microondas portadoras, produciéndose de este modo dos bandas laterales $(w_1 + w_m)$ y $(w_1 - w_m)$.-

Esta microonda de frecuencia w_1 , que es portadora de la señal de R.P.S., es mezclada ahora con la microonda $\text{sen}(w_2 t)$, generada por el oscilador local, en el mezclador balanceado, traigiéndose así la frecuencia de portadora a una frecuencia intermedia de $(w_2 - w_1) = 60$ MHz o sea que en lugar de 1-8 se tendrá:

$$\text{sen}((w_2 - w_1) \cdot t) \cdot (1 + f \cdot \text{sen}(w_m t)) \quad 1-9$$

La nueva portadora de la señal es amplificada en un amplificador sintonizado en 60 MHz con un ancho de banda de 10 MHz para luego detectar la modulación de la misma, $f \cdot \text{sen}(w_m t)$ que es la que pone la información de R.P.S..- Esta señal detectada - $f \cdot \text{sen}(w_m t)$ es enviada a un amplificador y detector sensible a fase PAR JB5 para ser amplificada en un amplificador de audio con un $Q = 25$ sintonizado en w_m para luego ser detectada en fase y producir una señal de continua proporcional a f .- En esta etapa es donde se logra mejorar sensiblemente la relación señal a ruido, ya que la detección en fase es equivalente a un amplificador sintonizado a la frecuencia y fase de la frecuencia de modulación del campo magnético w_m que es utilizada por él como referencia.- Luego solo aquella señal que coincide en frecuencia y fase con w_m es amplificada por el detector sensible a fase, disminuyendo en forma notoria el ruido que acompaña a la señal.- La señal de continua obtenida

aida del detector sensible a fase viene acompañada con un "ripple" formado por las armónicas de w_m , las cuales se eliminan utilizando filtros pasa bajos RC, con constantes de tiempo que cumplan la siguiente condición:

$$1/f_m \ll RC \ll t_p \quad 1-10$$

donde t_p es el tiempo de barrido de una línea de R.P.E. entre sus puntos de inflexión.- La inversa de la constante de tiempo RC es la que en definitiva, da el ancho de banda empleado en la detección, y que puede llegar a tomar el valor de 0,1 Hz.- Si la amplitud de la modulación del campo magnético es pequeña comparada con el ancho de la línea de R.P.E., es posible, barriendo lineal, y sincrónicamente el campo magnético y el eje X de un registrador, observar sobre el eje Y del mismo la derivada de la curva de absorción obtenida del PAR JB5 ya que en éste caso f es proporcional a dI^2/dH (ver figura 1-16).-

Si en cambio se desea observar la curva de absorción de R.P.E. directamente, será necesario modular el campo magnético con una amplitud mayor que el ancho de la línea a observar y ubicar el campo magnético estático justo sobre el máximo de la línea de absorción.- En éste caso la microonda portadora estará modulada directamente con la curva de absorción de la muestra, lo que dará lugar a muchas bandas laterales en su descomposición en Fourier.- Una vez trasladada a FI, amplificadas y detectadas todas las bandas laterales, será necesario utilizar un amplificador de audio de ancho de banda lo suficientemente amplio como para poder reproducir con fidelidad la curva de absorción.- Este hecho no es muy feliz ya que también se amplificarán los componentes de ruido que caen dentro de

este ancho de banda, lo que impedirá un mejoramiento de la relación señal a ruido.- La señal obtenida es posible presentarla en la pantalla de un osciloscopio.- Enviando esta señal amplificada al vertical de un osciloscopio y barriendo el horizontal del mismo con la modulación imprimida al campo magnético, pero tomada a través de un desfaseador, es posible observar perfectamente la curva de absorción de la muestra, pero como se dijo, con una relación señal a ruido - muy inferior a la obtenida por intermedio de la detección en fase - (ver figura 1-17).-

Es posible un caso intermedio entre los dos métodos de detección antes descriptos.- Esto consiste en la superposición de dos modulaciones $A_1 \cdot \cos(\omega_{m1} t)$ y $A_2 \cdot \cos(\omega_{m2} t)$ con las restricciones $A_1 > \Delta H_{pp} > A_2$ y $\omega_{m1} < \omega_{m2}$ y manteniendo el campo magnético en el máximo de la línea de absorción.-

Si ahora la señal es tomada después del amplificador de audio sintonizado a ω_{m2} con $Q = 25$ y enviada al eje vertical de un osciloscopio sobre el cual se está imprimiendo un barrido horizontal tomado, a través de un desfaseador, del generador de ω_{m1} , es posible observar una curva cuya envolvente sea proporcional a la derivada de la línea de absorción, con una relación señal a ruido mayor que en último caso, pero menor que el primero, ya que serán amplificadas aquellas componentes de ruido que estén en un ancho de banda de ω_{m2}/Q (ver figura 1-18).-

1-7 Sensibilidad del espectrómetro:

A los efectos de comparar la sensibilidad del espectrómetro superheterodino construido, dado por el mínimo número de espines que es capaz de detectar, con la expresión teórica de la sensibilidad dada en función de los parámetros característicos de los diferentes y

diversos componentes que intervienen en el espectrómetro, se hizo crecer un monocristal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a partir de una solución saturada de sulfato de cobre.- El motivo de haber centrado la medición sobre este sistema es que, siendo el Cu^{2+} un ión paramagnético con una configuración electrónica $3d^9$ para la última capa no completa, presenta un espín efectivo $S = 1/2$ y por lo tanto el espectro de R.P.R. consiste en una única línea.- Estos hechos simplifican notablemente la expresión teórica para el número mínimo de espines detectados.- Dicha expresión teórica es (7) (11):

$$N_{\min} = (6V_g k T_g / Q_g n g^2 B^2 \beta (S + 1)) \cdot (\Delta H_{pp} / H_g) \cdot (\Delta H_{pp} / H_m) \times \\ ((F_k - 1 + (t + F_{\text{amp}} - 1) \cdot L) 3kT_g \Delta f / P_w)^{\frac{1}{2}} \quad 1-11$$

Por otro lado el número total de espines presentes en la muestra es:

$$N_{\text{tot}} = J \cdot N_{\min} \quad 1-12$$

donde el significado y magnitud de cada uno de los parámetros intervinientes en 1-11 y 1-12 son detallados a continuación:

$$n = (V_g / V_c) \cdot (4 / (1 + (d/n)^2)) = \text{factor de llenado para una cavidad } \text{TK}_{101} \text{ (} d = a \text{) luego } n = 2V_g / V_c \text{ o sea } V_g/n = V_c/2 = 2 \text{ cm}^3$$

k = constante de Boltzmann

T_g = temperatura de la muestra = 290 °K

B = magnetón de Bohr

$Q_g = f / \Delta f_{3db} = Q$ descargado de la cavidad = 2000

- g = factor gromagnético = 2,2095
- n = espín efectivo = 1/2
- ΔH_{pp} = ancho de la línea R.P.E. = 75 gauss
- H_0 = posición de la línea R.P.E. en campo magnético = 2960 gauss
- H_m = amplitud de modulación del campo magnético = 15 gauss
- F_k = número de ruido del oscilador local y componentes de microondas = 0 (por la presencia de un mezclador balanceado en la detección)
- t = temperatura de ruido de los cristales detectores = 1 (para una frecuencia in ermedia de 60 MHz)
- F_{amp} = número de ruido del conjunto pre y amplificador de FI = 10
- T_d = temperatura de los cristales detectores = 290 °K
- P_w = potencia incidente sobre la cavidad = 1 mW
- L = factor de pérdidas por conversión de los cristales detectores = 3 (para la zona lineal)
- Δf = ancho de banda empleada en la detección = 0,1 Hz
- y' = relación señal a ruido = 650

Con los valores dados para los parámetros intervinientes en las ecuaciones 1-11 y 1-12, algunos de los cuales fueron tomados de las especificaciones de fabricación, otros de las condiciones en que se realizó la experiencia y otros de los resultados obtenidos - del espectro de R.P.E. del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ver figura 1-19), se puede predecir que la muestra utilizada posee un número total de espines

$$N_{\text{tot}} = 4 \times 10^{17} \text{ espines} \quad 1-13$$

Con el objeto de estimar el número de espines contenidos en la muestra, el cristal utilizado fue pesado con una balanza de

precisión, el peso obtenido fue del orden de 0,1 mgrs que, junto con el peso molecular del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (249,57 grs), permite a través de la relación:

$$N_{\text{tot}} = (P_{\text{muestra}} / \text{PM}) \cdot N_A \quad 1-14$$

donde N_A es el número de Avogadro, hallar el número total de espines presentes en la muestra.- El valor hallado fue

$$\begin{aligned} N_{\text{tot}} &= (10^{-4} \text{ grs} / 249,57 \text{ grs}) 6,02 \times 10^{23} \\ &= 2 \times 10^{17} \text{ espines} \end{aligned} \quad 1-15$$

que está en perfecto acuerdo con el número de espines hallados en 1-13.-

En las condiciones experimentales antes detalladas la máxima sensibilidad obtenible, dada por el número mínimo de espines detectables por gauss con una relación señal a ruido $y' = 1$, está dada por:

$$N_{\text{tot}} \frac{h}{h} / y' \Delta H_{pp} \Delta H_{pp} = 5 \times 10^{11} \text{ espines/gauss} \quad 1-16$$

El campo magnético y la frecuencia a la cual fue observada la línea de absorción del Cu^{2+} en $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se dan a continuación:

$$H = 2961,8 \pm 0,1 \text{ gauss}$$

1-17

$$\nu = 9159,72 \pm 0,01 \text{ MHz}$$

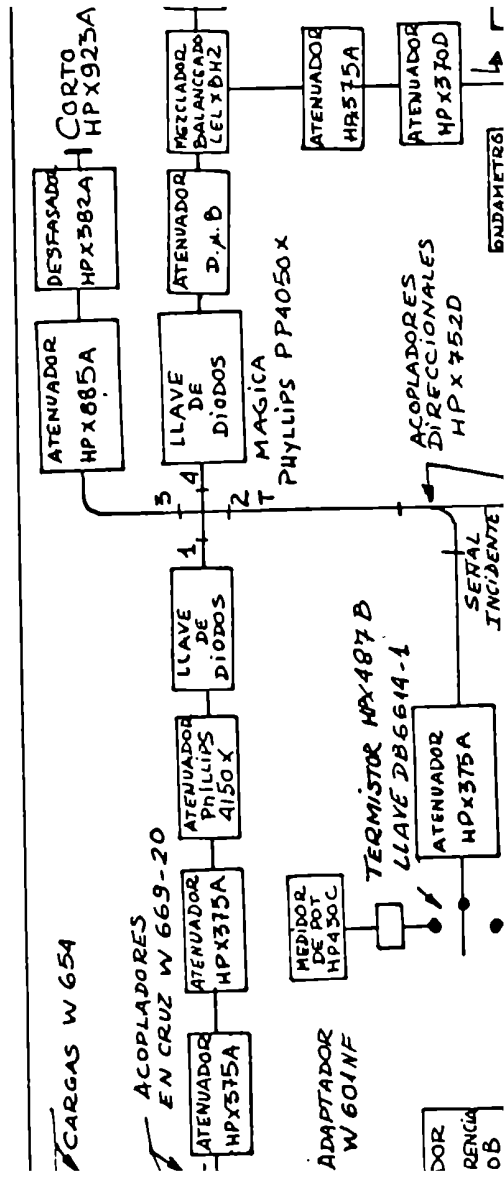
El factor gircuagnético puede ahora ser calculado, obteniéndose

$$g = h.v / B.H = 2,2095 \pm 0,0001$$

1-18

El valor aquí obtenido para g está en buen acuerdo con los valores publicados por Bowers y Owen (12) para $g_{\parallel} = 2,27$ y $g_{\perp} = 2,08$ si se tiene en cuenta que el cristal utilizado en la medición no fue previamente orientado.-

DIAGRAMA EN BLOQUES ESPECTROMETRO SURHETERODINO EN BANDA X



FUENTE DE 1200V PARA KLYSTRON VA X13

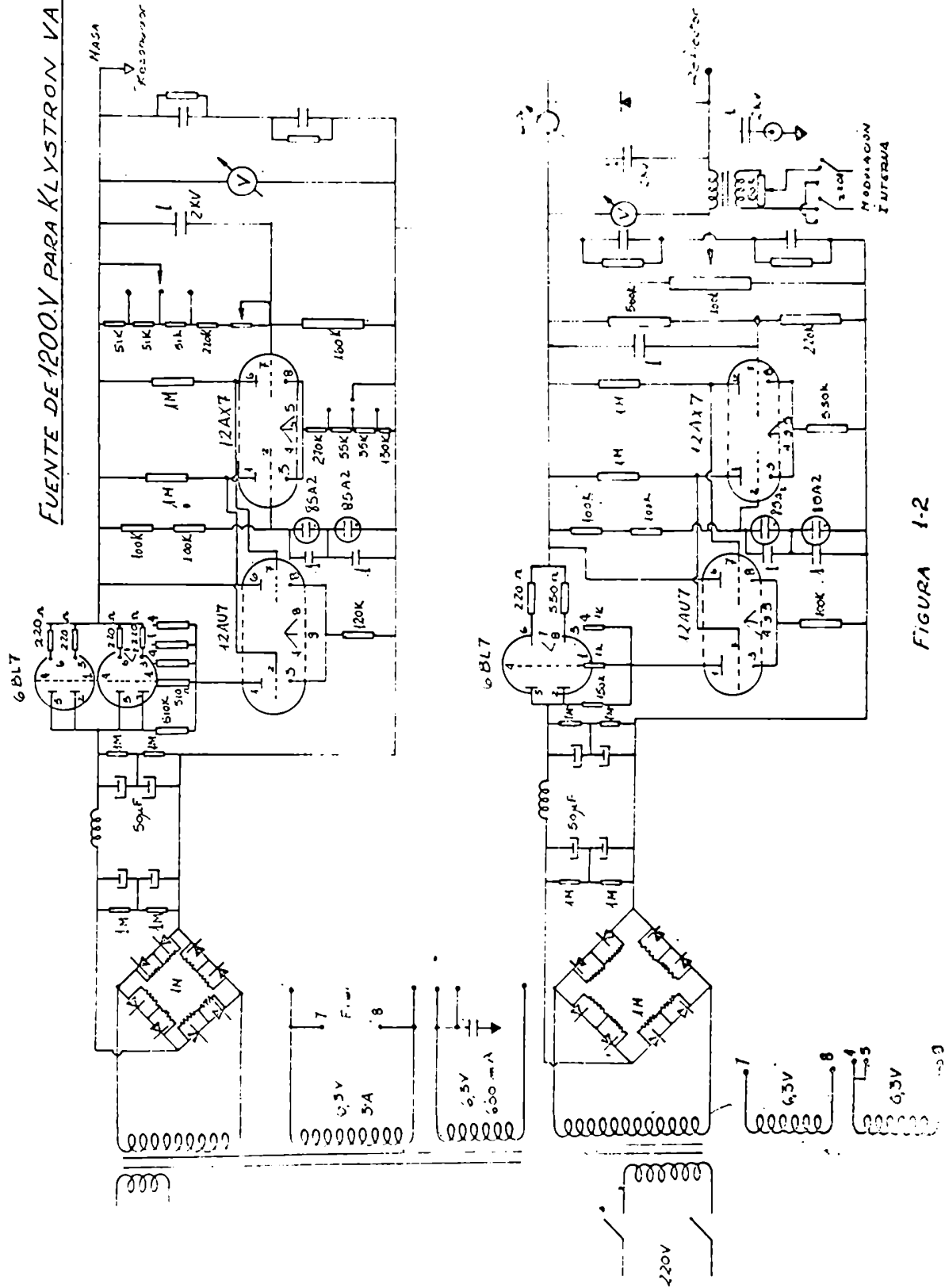
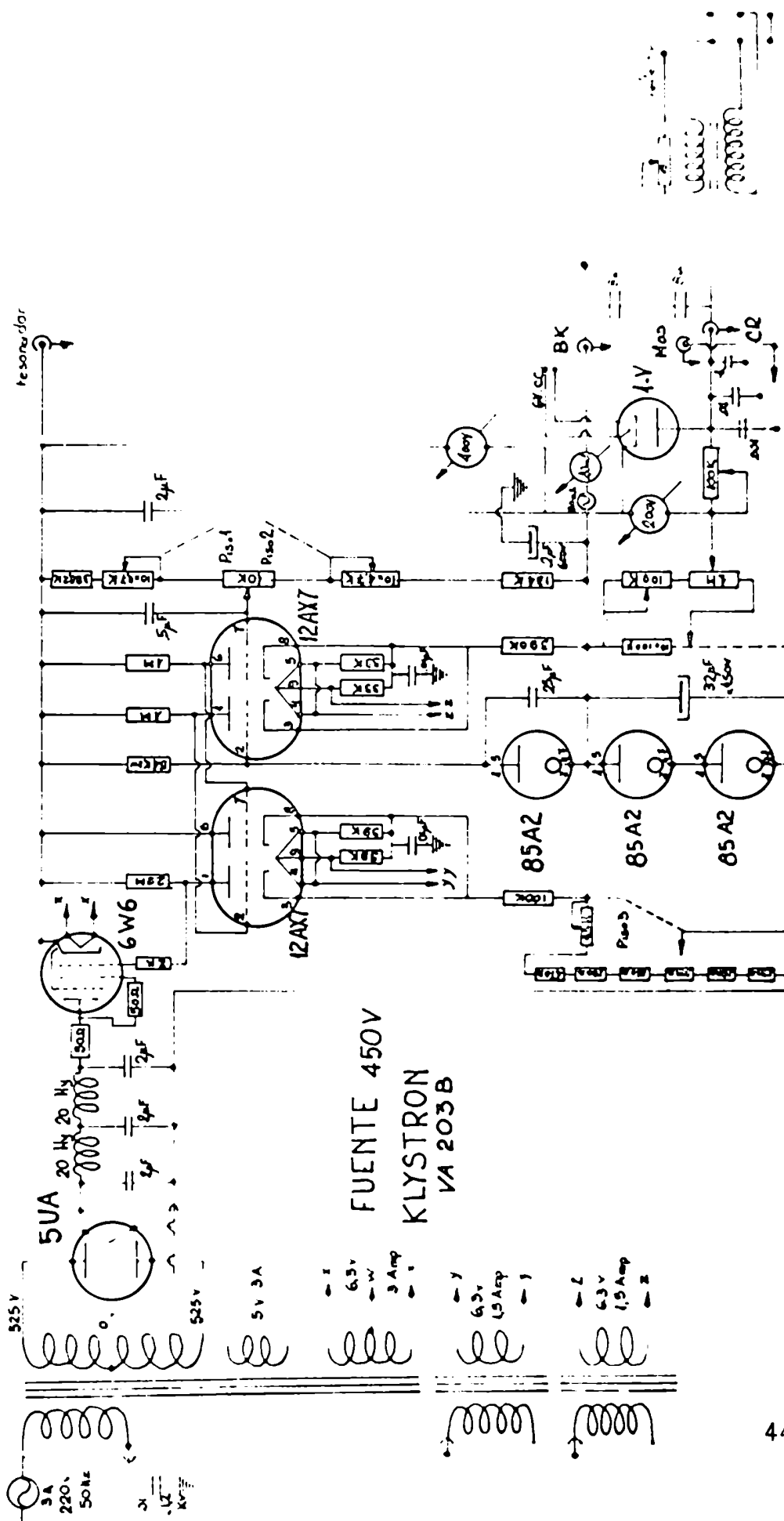


FIGURA 1-2



**FUENTE 450V
KLYSTRON
VA 203B**

FIGURA 1-5

AMPLIFICADOR de POTENCIA PARA AUDIO

Divisor de tensiones
(A) G R U E S O (B) F I N O

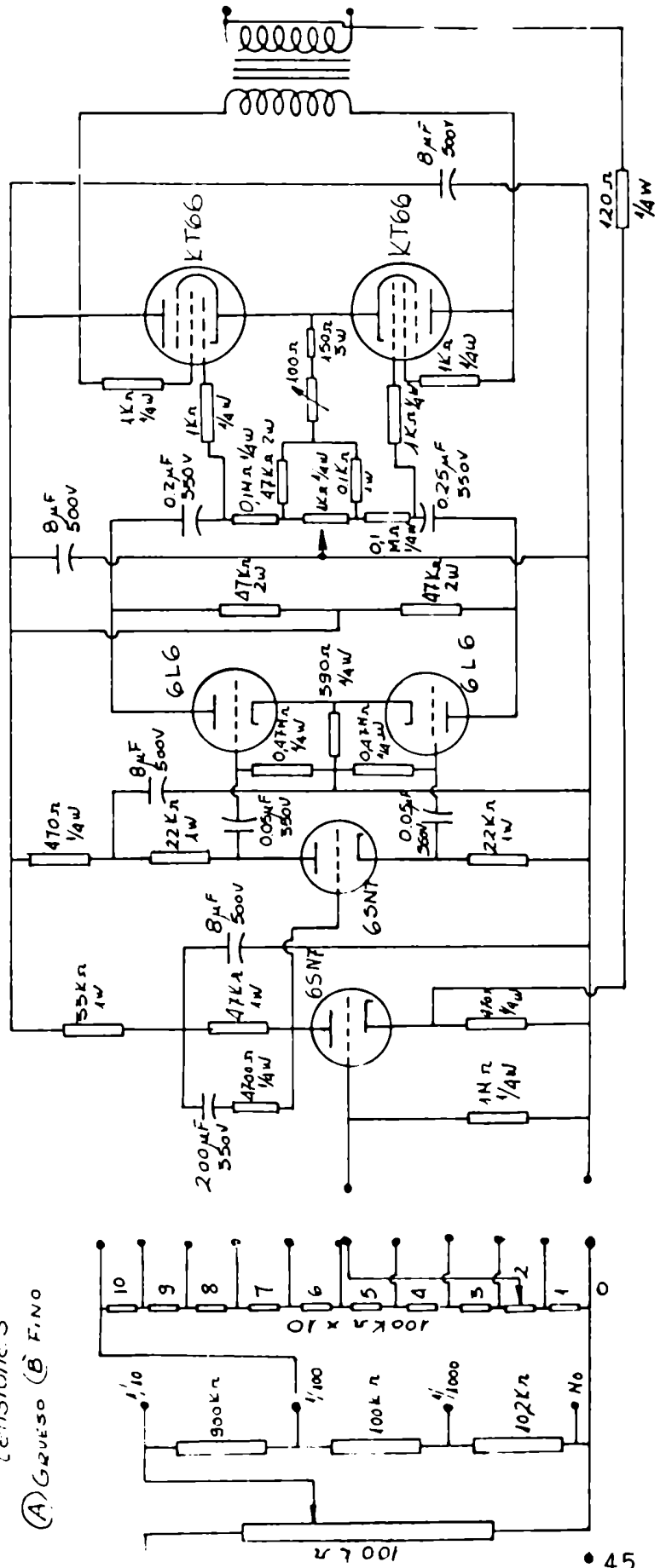


FIGURA 1-4

FUENTE DE 450V

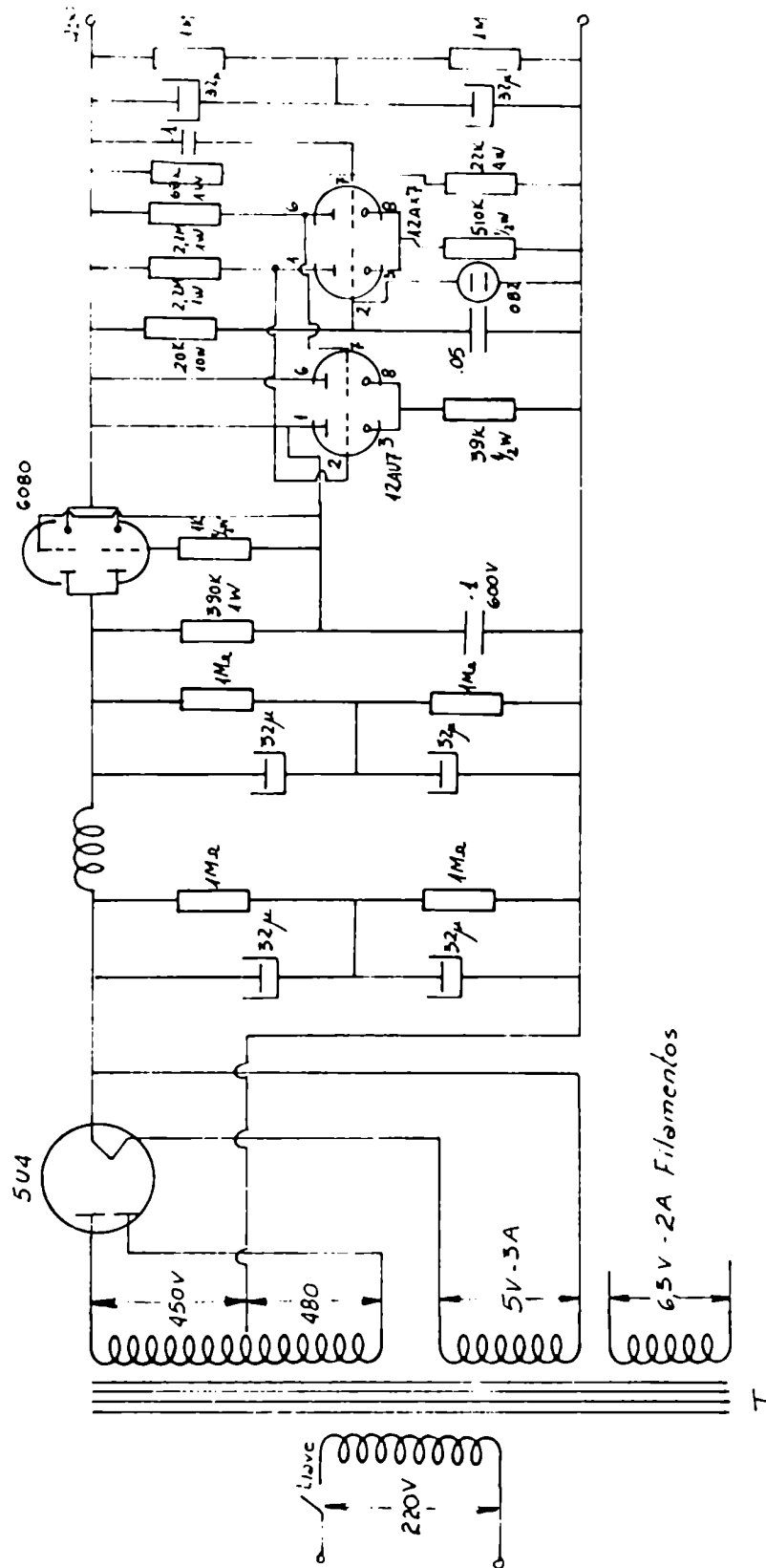


FIGURA 1-5

FUENTE DE 150 V / 150 mA 6.3V-4A

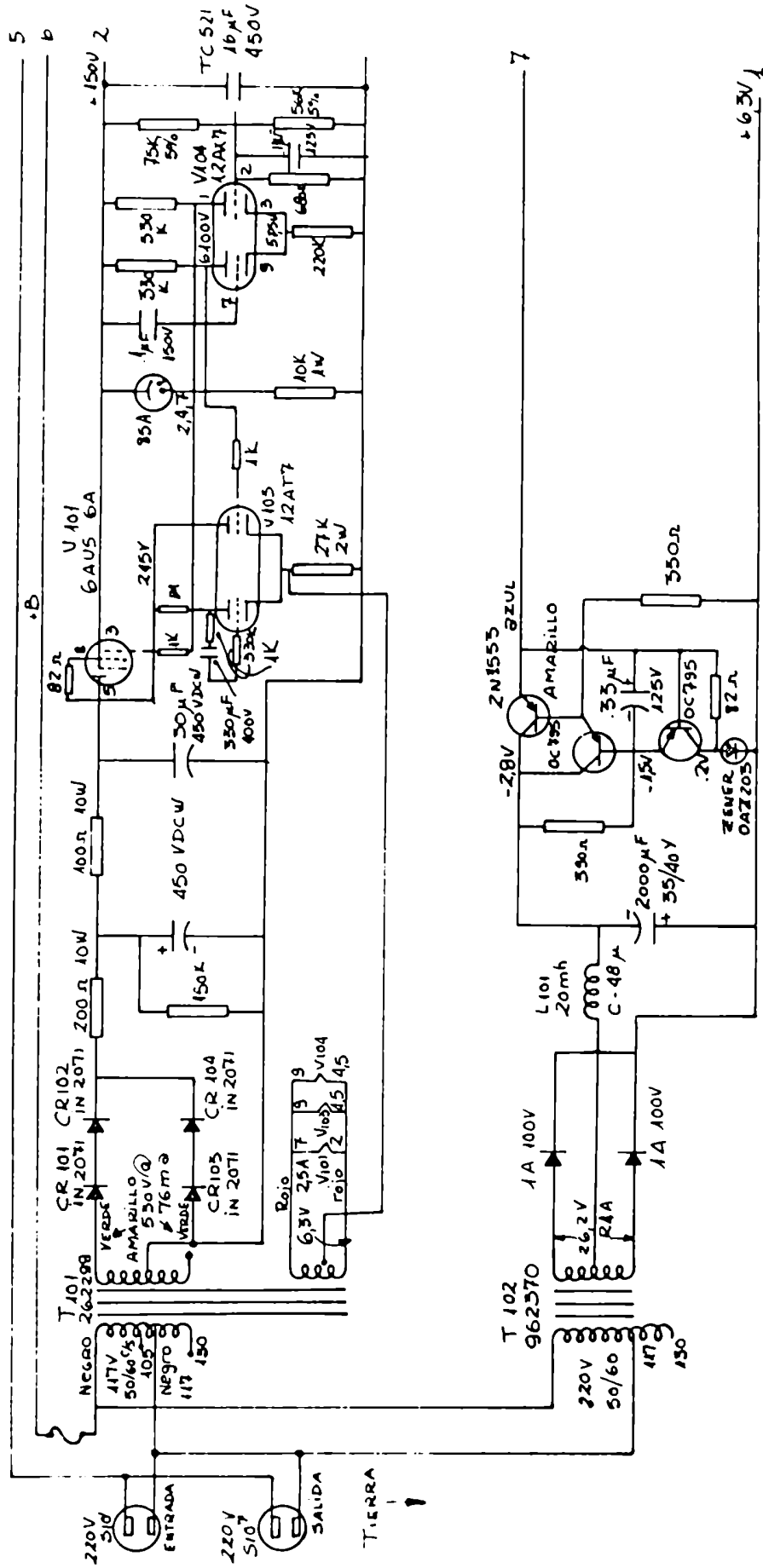


FIGURA 1-6

DIAGRAMA EN BLOQUES DEL C.A.F.

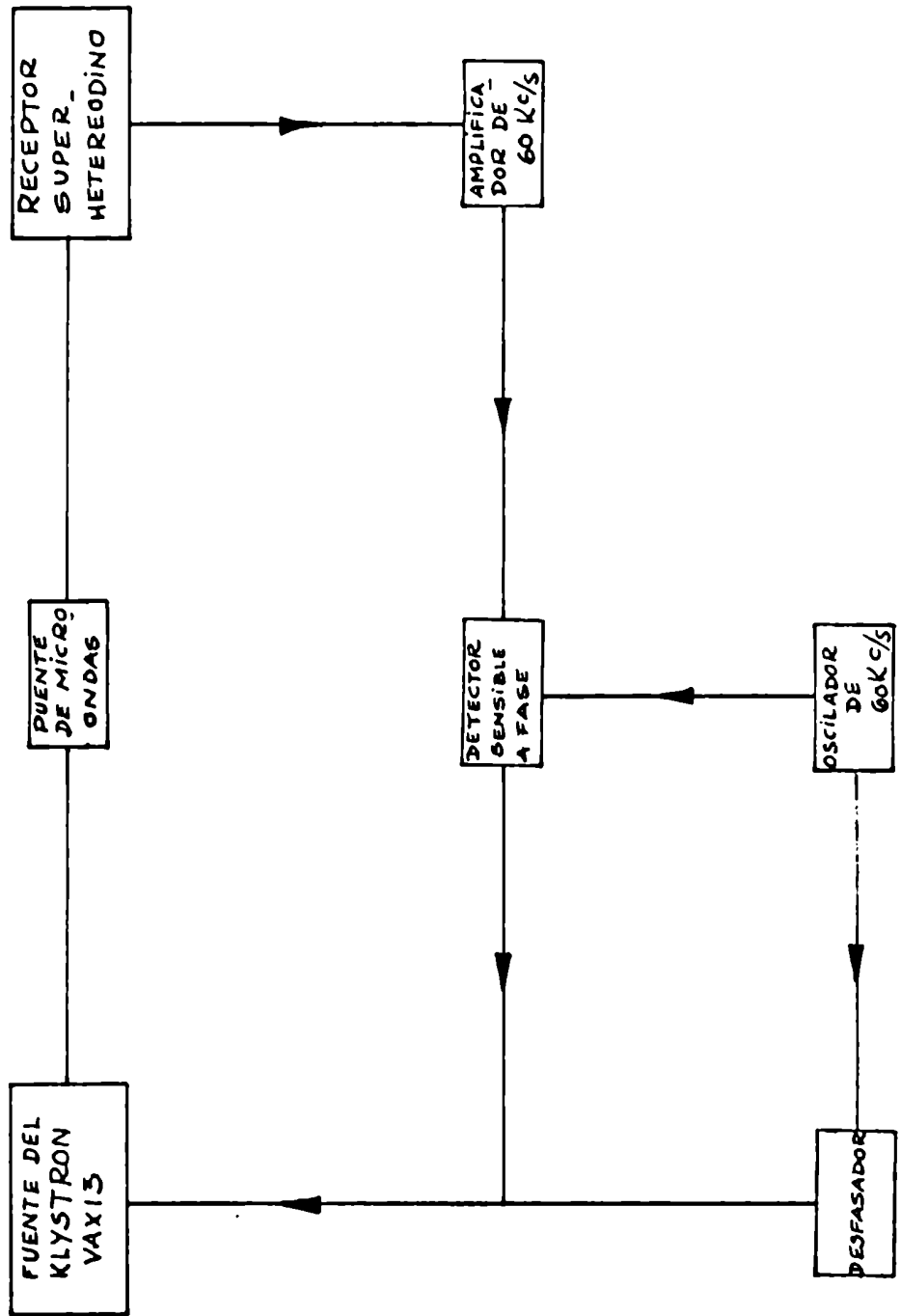


FIGURA 1-7

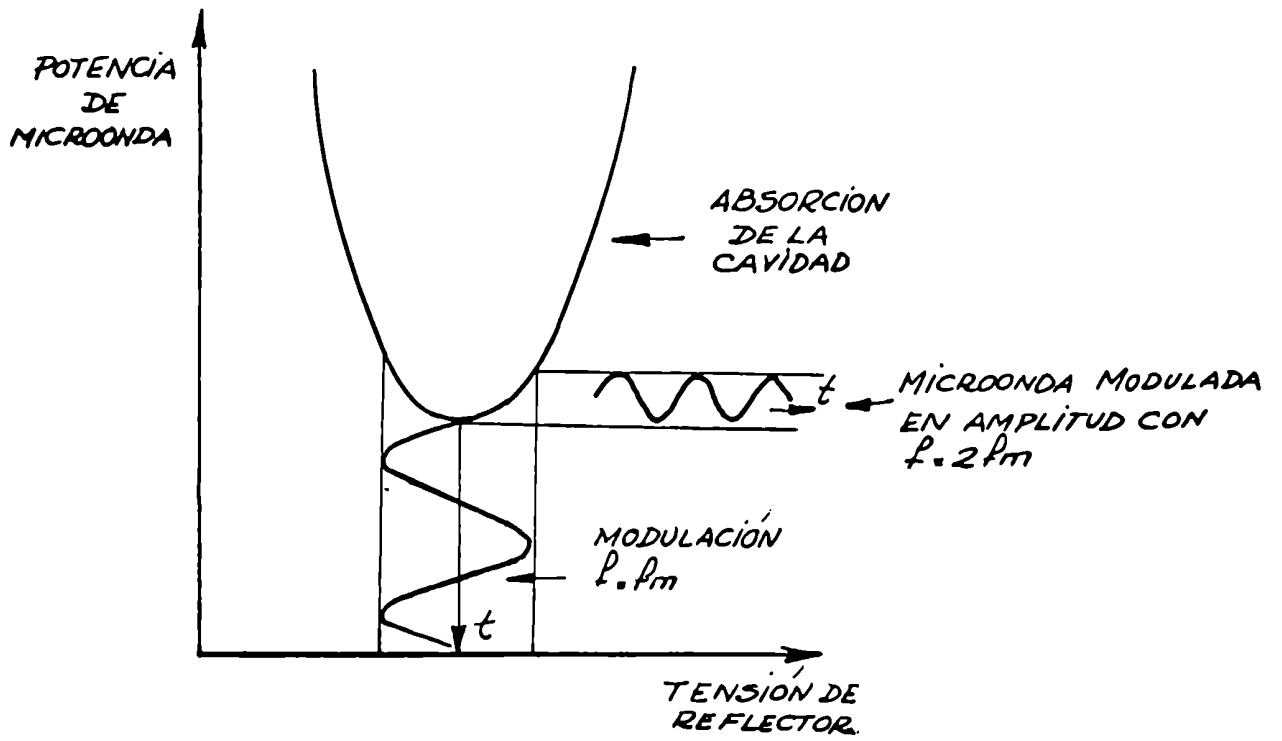


FIGURA 1-8

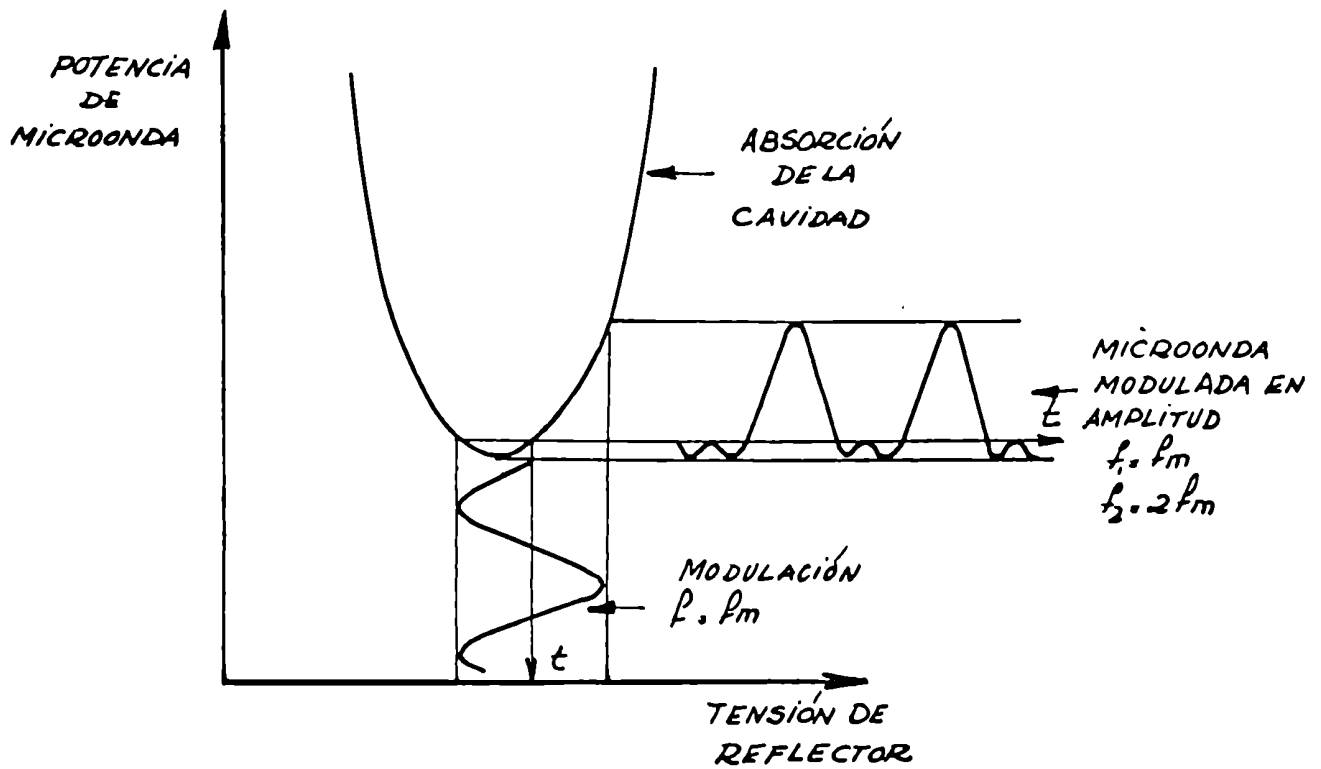


FIGURA 1-9

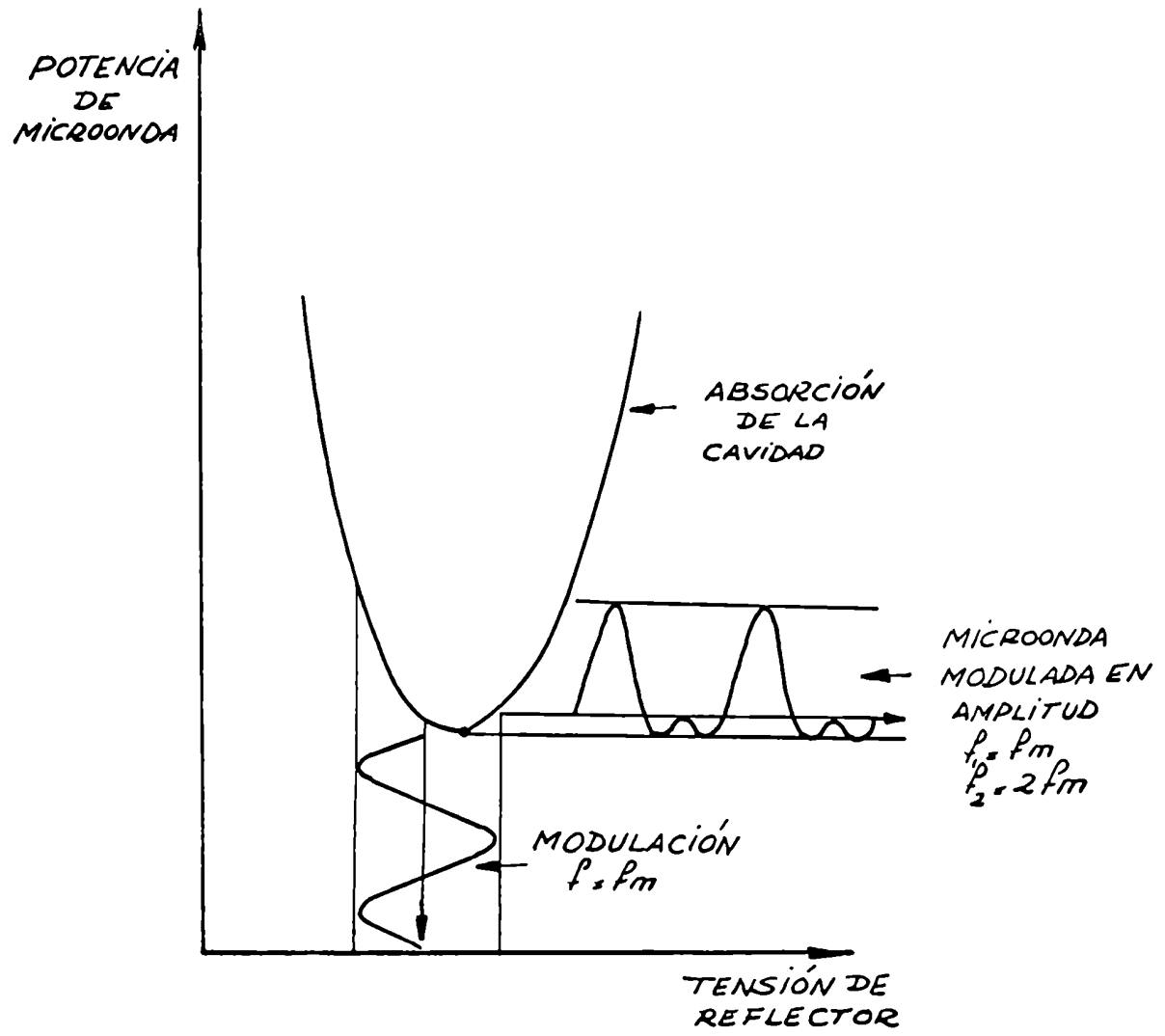


FIGURA 1-10

DETECTOR SENSIBLE A FASE

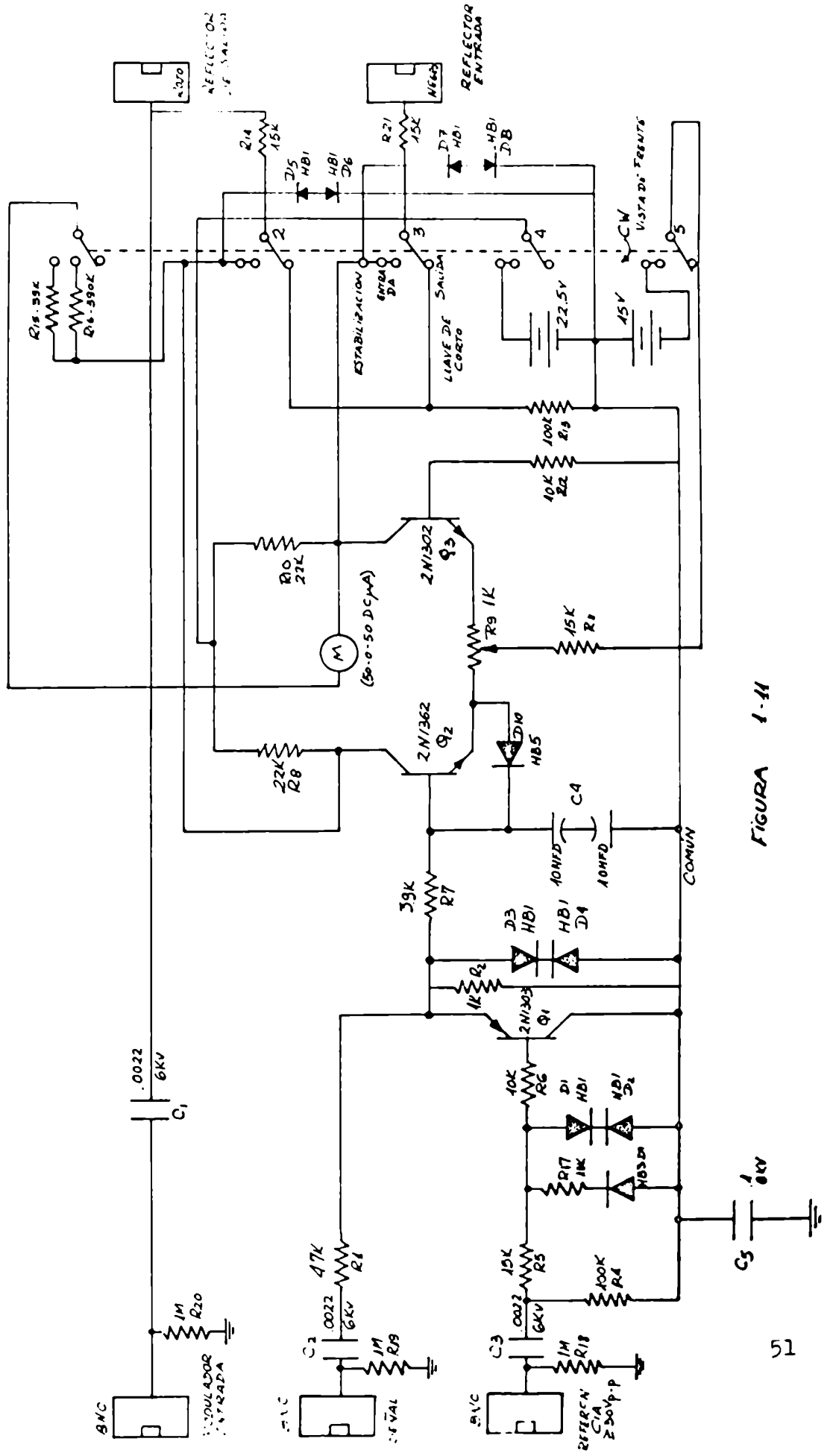


FIGURA 1-11

DESFAZADOR Y OSCILADOR DE 60 Kc/s.

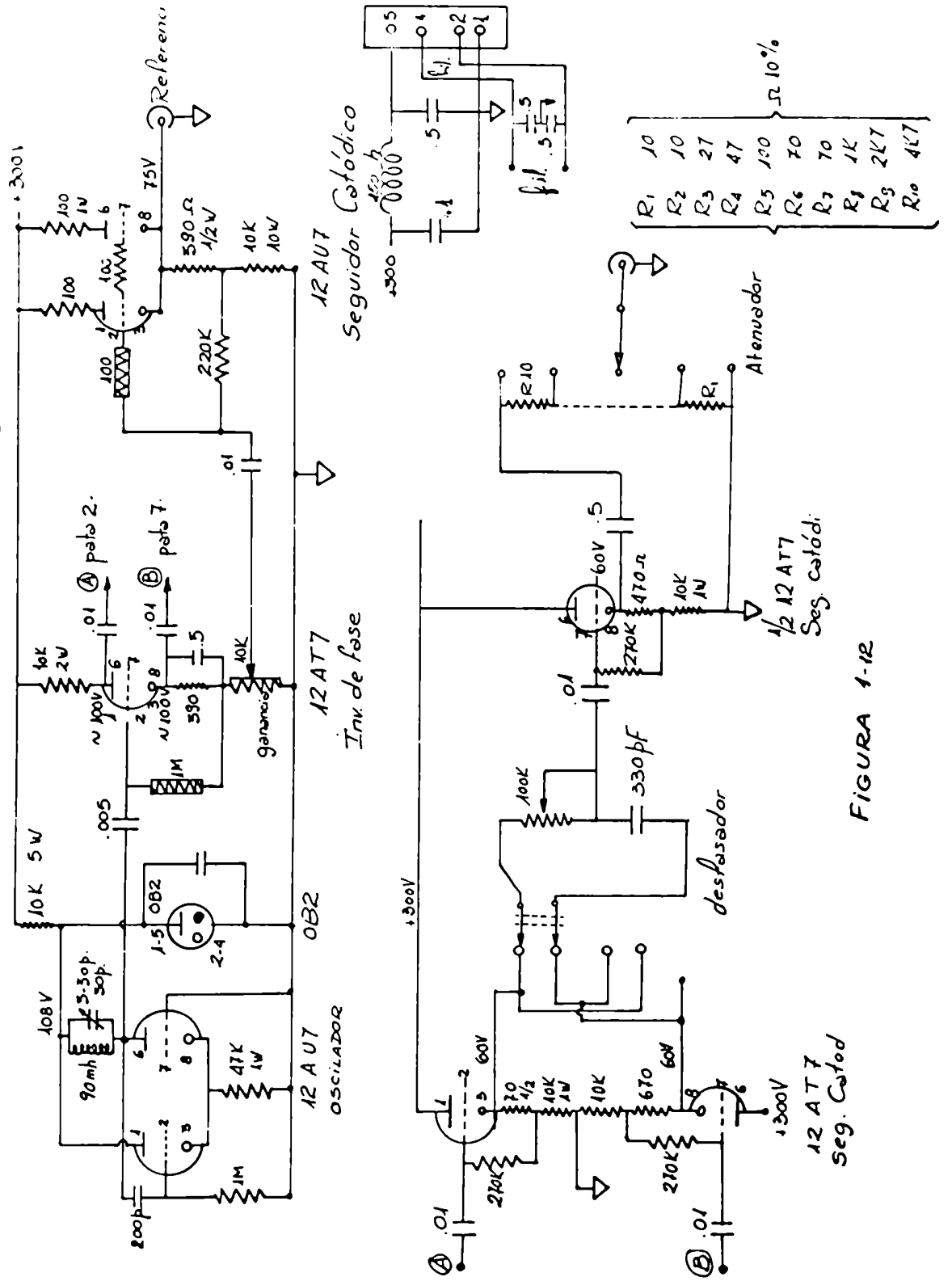
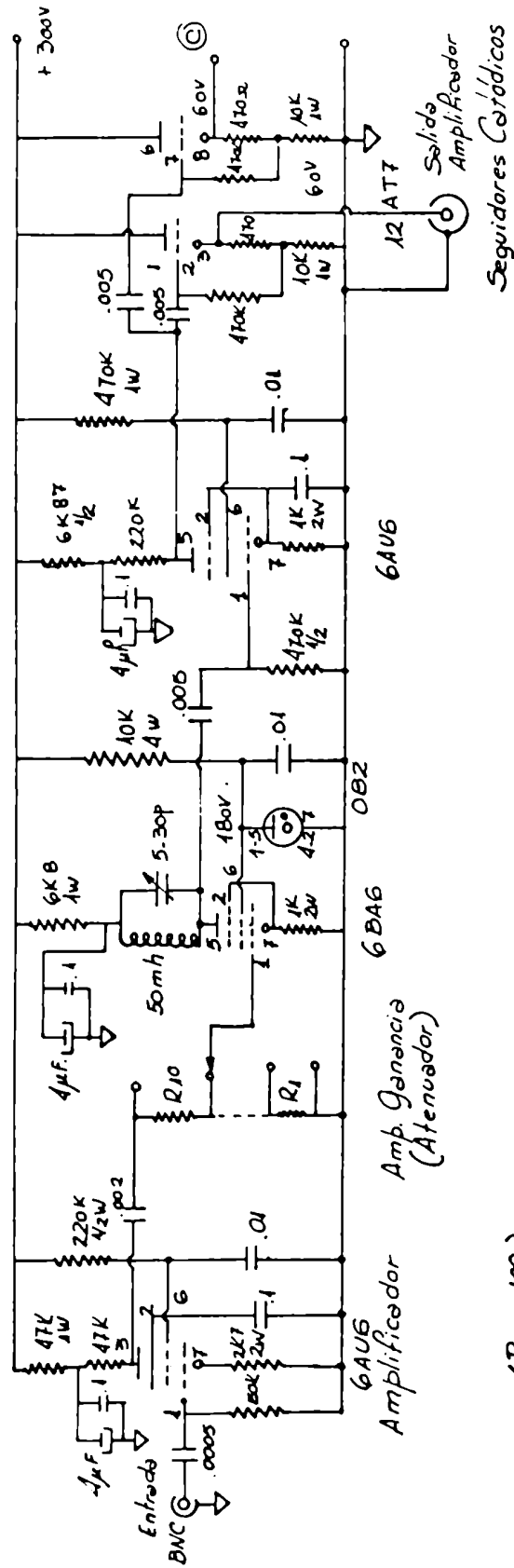


FIGURA 1-12

AMPLIFICADOR SINTONIZADO A 60Kc/s



- KLYSTRON -
(unidad de control automático
de la frecuencia)

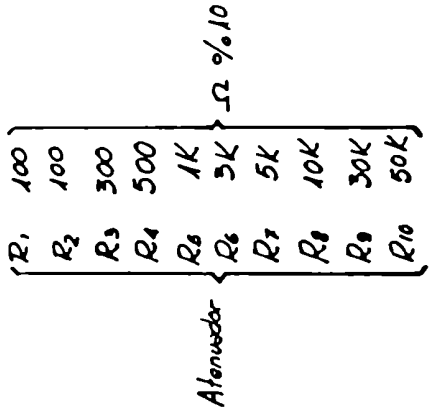
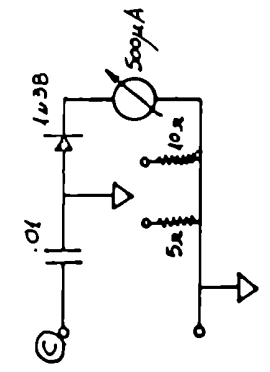


FIGURA 1-15

FUENTE DE 300 V.

PARA 1) Equipo Varian
2) Oscilador y Amplificador
de 60 Kc/s.

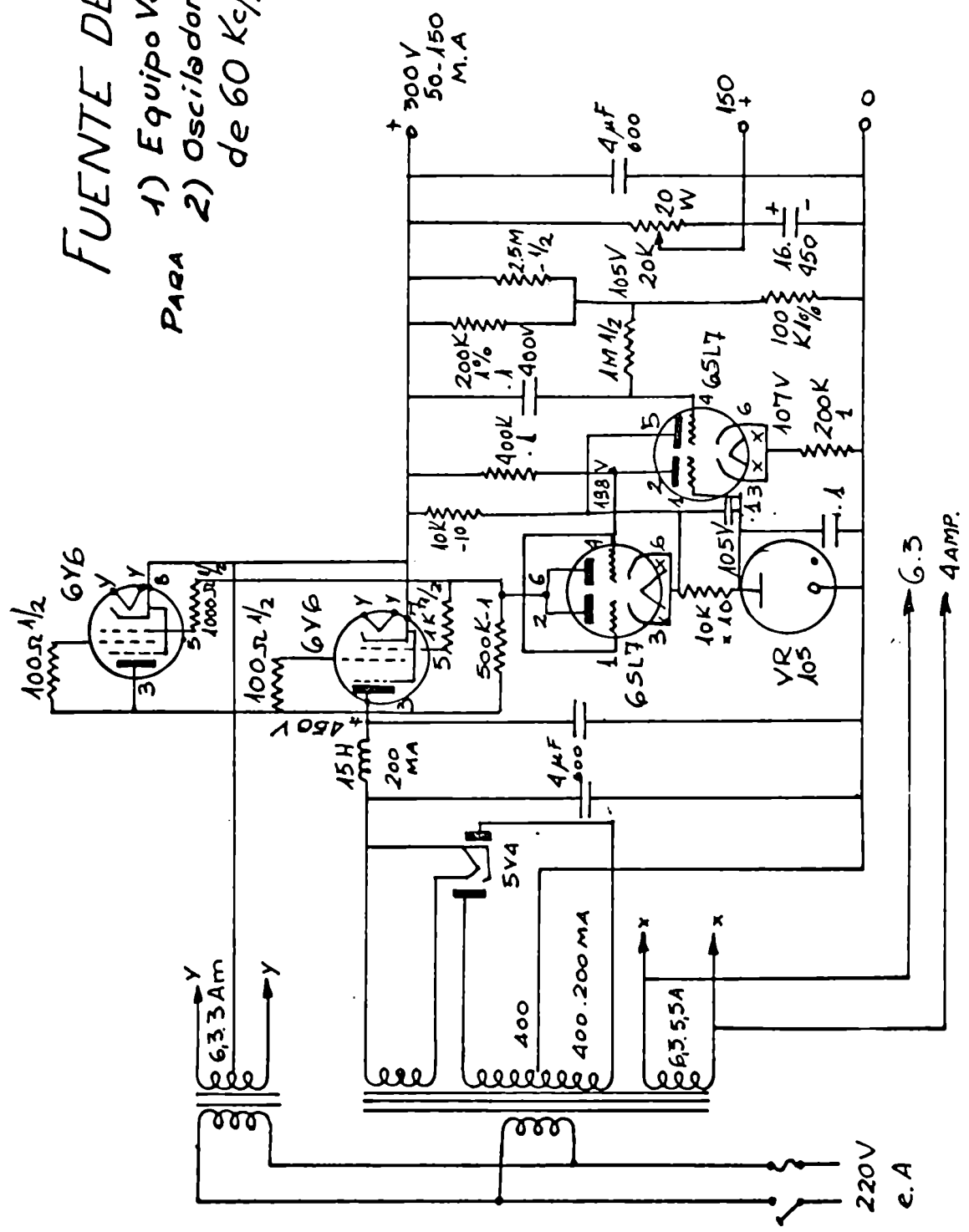


FIGURA 1-14

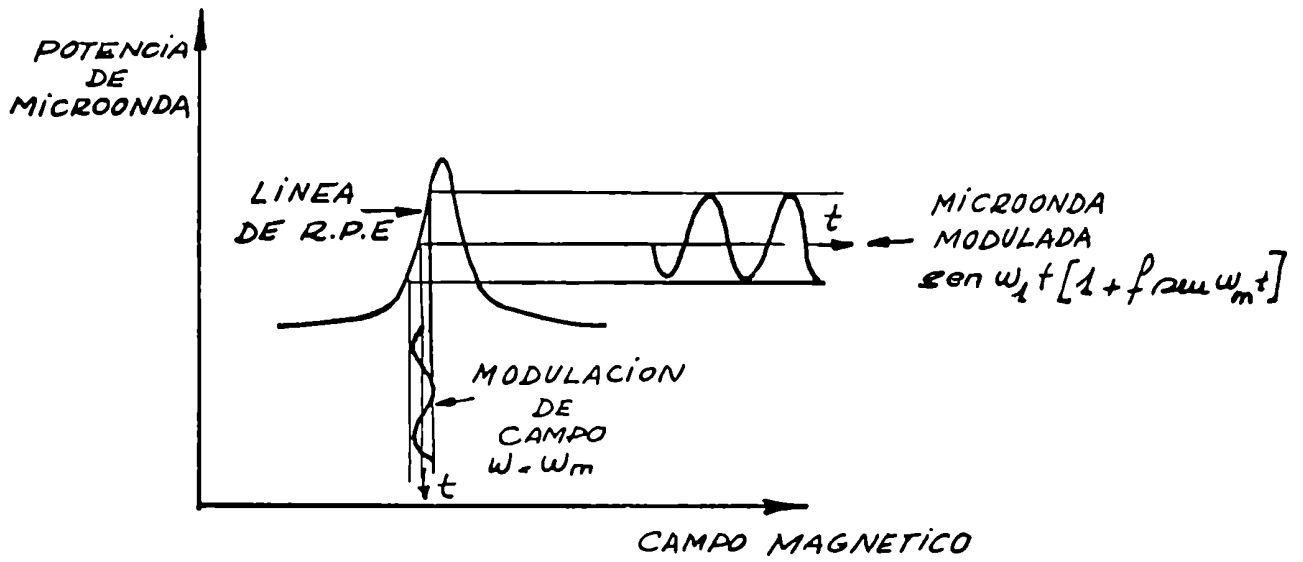


FIGURA 1-15

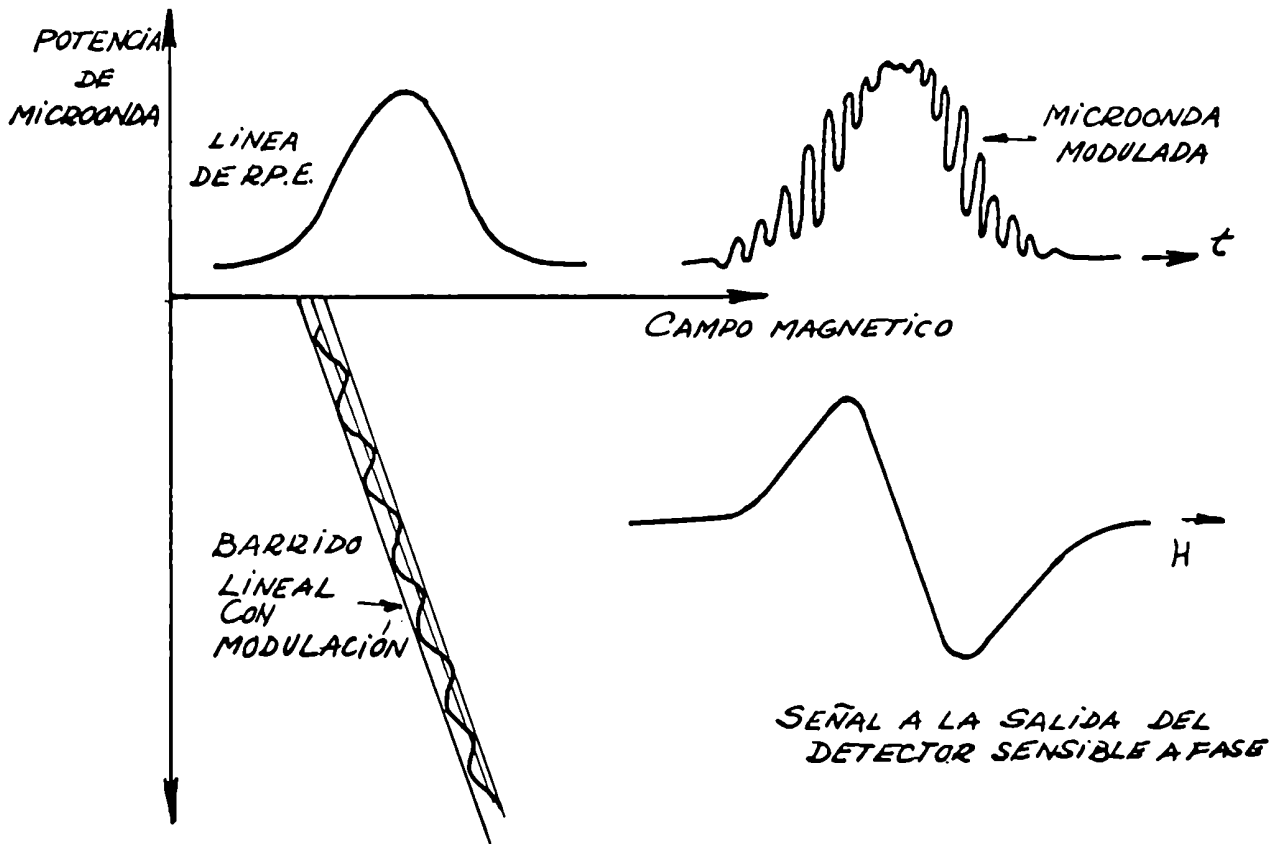


FIGURA 1-16

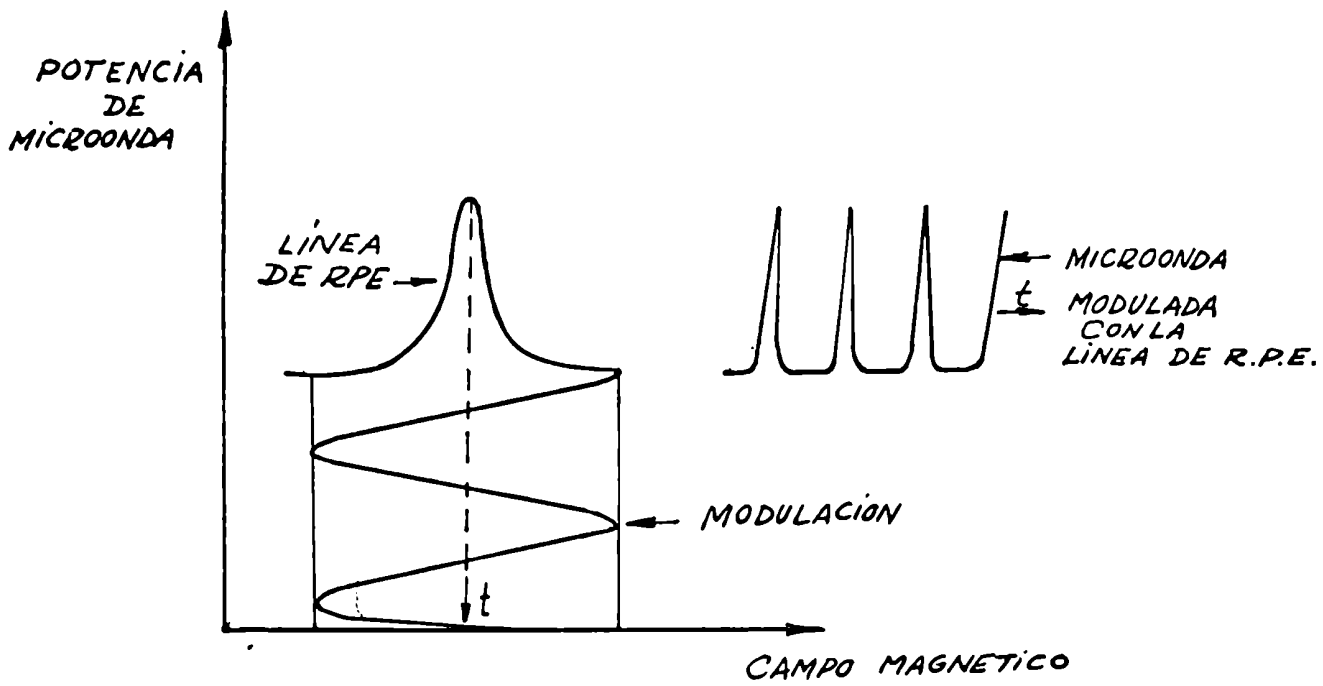


FIGURA 1-17

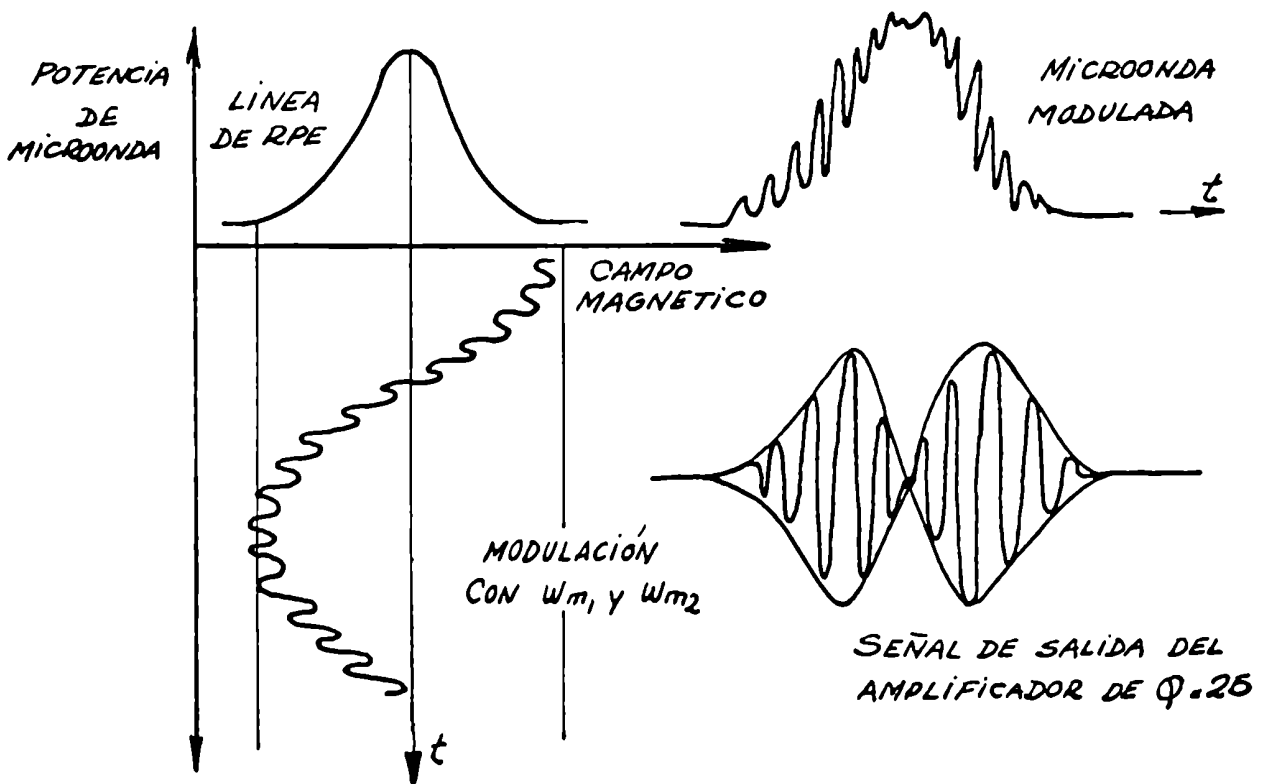


FIGURA 1-18

$C_u SO_4 \cdot 5 H_2O$

$\nu = 9.159,72 \text{ Mqs}$; $H_0 = 2961,8 \text{ gauss}$; $g = 2,2095$; $T = 290^\circ K$; $P_w = 1 \text{ mw}$

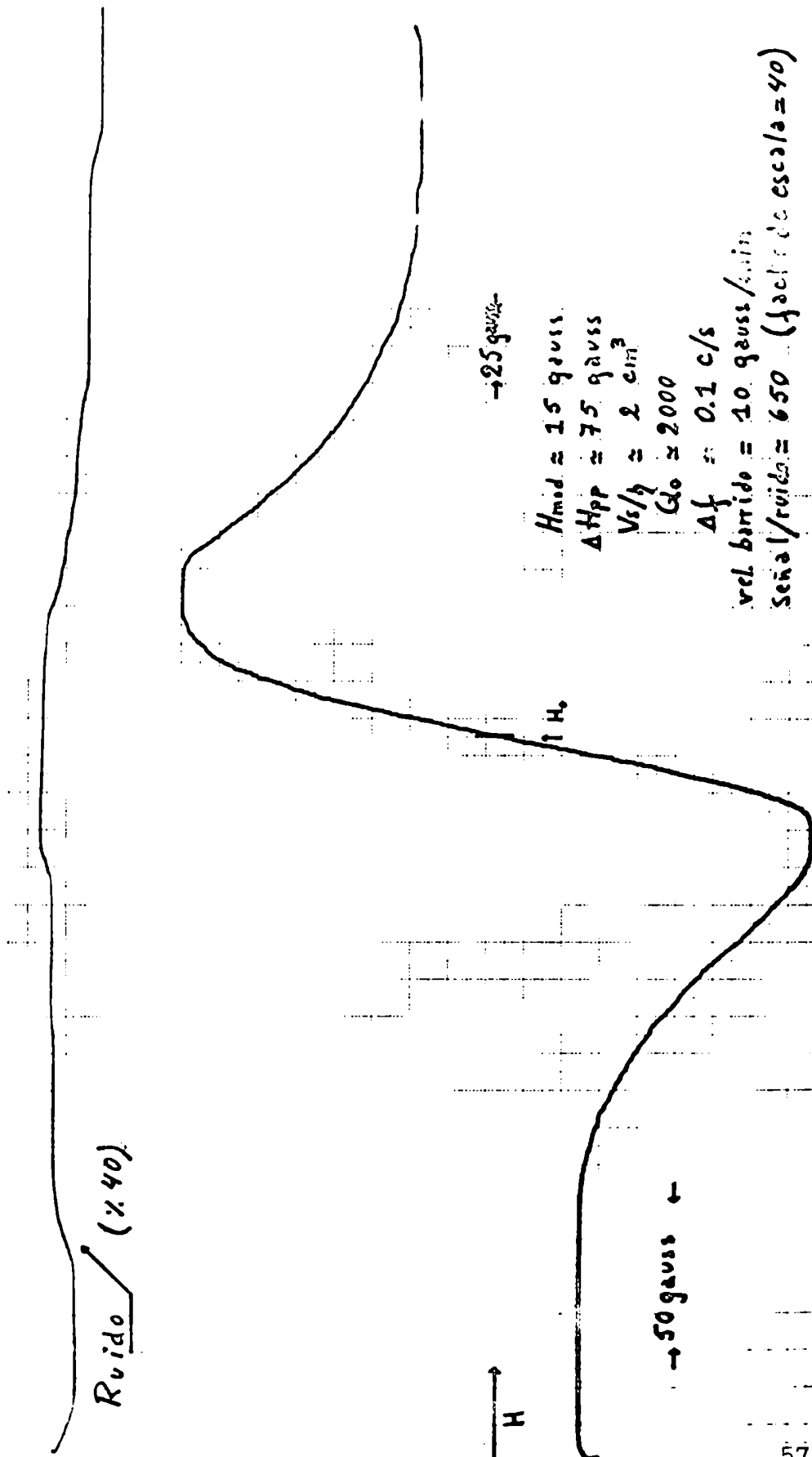


FIGURA 4-19

2 - TENSIONES UNIAXIALES

2-1 Introducción:

El espectro de líneas observado por el método de Resonancia Paramagnética Electrónica de un ión paramagnético contiene mucha información acerca del medio ambiente donde éste está ubicado. Este hecho será utilizado con el objeto de interpretar el espectro de R.P.E. de un ión cuando sobre el cristal, donde se encuentra, - se ejercen ciertos tipos de tensiones uniaxiales.-

Cuando sobre un cristal se aplica una tensión externa, - los átomos de la red sufren pequeños desplazamientos que producen modificaciones en el campo eléctrico cristalino que "ve" el ión paramagnético.- Es posible relacionar este campo cristalino y los desplazamientos atómicos por medio de constantes características llamadas coeficientes de espín-red.- Estos coeficientes miden la intensidad del acoplamiento entre un sistema de espines y la red, son ellos los que uno se propone medir en un experimento de tensiones uniaxiales.-

La información que puede obtenerse a partir de la medición de dichos coeficientes puede ser aplicada, primero a un mejor entendimiento de los mecanismos de interacción entre los iones paramagnéticos y la red; segundo a detectar el estado de tensiones - internas del cristal por medio del ancho de las líneas observadas, y tercero y quizás el más importante, es que a partir de los coeficientes de espín-red es posible determinar los tiempos de relajación espín-red.-

En base a los trabajos clásicos de J. H. Van Vleck (1) se puede decir que los procesos de relajación espín-red son produ

cidos vía el acoplamiento espín-órbita, seguido por la sincronización del movimiento orbital con la modulación del campo eléctrico cristalino producido por los fonones de la red.- Luego si la tensión uniaxial que se aplica sobre el cristal no fuera estática sino que estuviera modulada con frecuencias correspondiente al espectro de frecuencias de los fonones de la red en cuestión, se podría, en principio, reproducir el mecanismo de relajación propuesto por J. H. Van Vleck.- De ésta manera debería ser posible expresar los tiempos de relajación espín-red en términos de coeficientes de espín-red, o sea que sería posible determinar tiempos de relajación a partir de un experimento de tensiones uniaxiales.-

2-2 Equipo experimental:

Para realizar la experiencia de tensiones uniaxiales se ha construido un sistema que es similar a aquel utilizado por G. Feher y H.M. Feher (14) (15).-

Para la realización de este sistema se diseñó y construyó:

- a) El sistema de tensionado de los cristales.-
- b) Diversos sistemas de microondas.-
- c) El sistema para bajas temperaturas.-
- d) El sistema de preparado y montaje de los cristales.-

Ahora serán descritos en detalle los trabajos realizados con relación a cada uno de los puntos antes mencionados:

a) Sistema de tensionado de los cristales:

Dicho sistema está constituido por un resorte calibrado en libras "Chatillon" que en su parte superior posee una varilla de

acero inoxidable roscada que, junto con un trípode sobre el cual se apoya una corrodina y una manivela, permite tensionar en forma suave el resorte en la dirección vertical, como puede verse en la figura (2-1).- Por la parte inferior el resorte está unido al sistema de palanca y bisagra que transmite la tensión al cristal.- Como puede observarse del dibujo, la transmisión de la tensión se hace por medio de tres secciones de cable de cobre con alma de hilo con el objeto de disminuir el efecto de corte durante el tensionado.- En la unión de las primeras dos secciones está colocado un fuelle de vacío.- Dos tornillos roscas izquierda y derecha hacen de unión con la tercera sección; ellos permiten ajustar la tensión inicial necesaria para mantener todo el sistema rigidamente tensionado y permitir que el fuelle de vacío este aproximadamente en su longitud natural.-

El sistema de bisagra que transmite la tensión al cristal está hecho de un brazo de palanca que, por medio de dos tornillos unidos a un bloque de teflon, pueden aplicar sobre la cavidad la tensión imprimida al resorte.- La parte inferior de la cavidad posee una semiesfera metálica con el objeto de distribuir lo más uniformemente posible sobre la cavidad, la tensión aplicada.- Para lograr que toda la tensión aplicada incida sobre el cristal, se hace necesario mantener las dos mitades de la cavidad separadas, o sea que se debe dimensionar el tamaño de los trozos de cuarzo y el cristal a utilizar de modo que la cavidad quede entresbierta.- Para que la separación sea la misma en todo punto de la abertura, de modo de tensionar el cristal lo más uniformemente posible, es necesario colocar una bisagra de teflon o nylon sobre el lado opuesto a la ubicación del cristal en la cavidad, como se ve en la figura (2-2a).-

b) Sistemas de Microondas:

Como el método de detección de la señal está basado en la variación de la potencia reflejada de microondas al pasar por resonancia, se requiere la utilización de cavidades de reflexión.- Se ha diseñado por éste motivo una cavidad metálica que opera en el modo TE_{101} .- Esta ha sido dimensionada para que resuene en una frecuencia $\nu = 9.300$ MHz.-

La siguiente ecuación da la longitud de onda a la que resuena una cavidad rectangular para el modo TE_{lmn} (16)

$$\lambda_0 = 2 / \left(\left(\frac{l}{a} \right)^2 + \left(\frac{m}{b} \right)^2 + \left(\frac{n}{c} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2-1$$

para el modo TE_{101} , $a = 22,9$ mm, $\lambda_0 = 32$ mm, $b = 10,2$ mm se obtiene $c = 22,38$ mm.-

Esta cavidad ha sido hecha en dos mitades de longitud $\lambda/4$, como se puede observar en la figura (2-3), con el objeto de permitir la aplicación de una tensión sobre el cristal.- El Q de la cavidad no se ve afectado por este corte, ya que él no ha cortado líneas de corrientes (17).-

El dimensionamiento del agujero de acople iris se ha hecho siguiendo el siguiente criterio:

Suponiendo que el iris tiene un espesor cero y que la cavidad está perfectamente acoplada a la guía de ondas, se puede demostrar que (18)

$$\alpha \cdot l = \left(Y_0 / b \right)^2 \quad 2-2$$

donde: α = constante de atenuación de la guía de ondas

$l = \lambda / 2$ = longitud de la cavidad

Y_0 = admitancia característica de la guía de ondas

b = susceptancia característica de la guía de ondas

Para una guía de ondas de cobre en banda X y modo TE_{10} se obtiene $\alpha = 0,008$ db/ft (decibeles por pie) (19).- Como $\lambda = 32$ mm se obtiene que $\alpha \cdot l = 4 \times 10^{-4}$ de donde $b / Y_0 = 50$.-

En la referencia (20) está graficada la susceptancia relativa del iris b / Y_0 en función de d/a para distintos valores de a/b y λ/a , para un iris circular centrado de diámetro d y espesor cero.-

Para nuestro caso $\lambda/a = 1,4$ y $a/b = 2,25$ se obtiene $d/a = 0,2$ de donde $d = 4,6$ mm.- Como el espesor del iris no es cero, será necesario tomar un diámetro un poco más grande como puede deducirse de la referencia (21); otra razón por la cual el diámetro del iris deberá ser tomado un poco mayor es el haberse ignorado las pérdidas óhmicas en la cavidad.- La adopción de un diámetro de 6 mm para un iris de 1 mm de espesor ha dado muy buenos resultados.-

La cavidad fue hecha en dos mitades (ver figura 2-3) a partir de una guía de ondas que fue cortada a las dimensiones requeridas para que resuene a una frecuencia de 9.300 MHz correspondiente a una longitud de onda aproximada de 3,2 cm.- A cada mitad se soldó una planchuela del mismo material que la guía de ondas (cobre) debidamente pulida y de un espesor aproximado de 1 mm.- En una de éstas planchuelas se practicó el iris circular centrado de 6 mm de diámetro y en la otra se le construyó una semiesfera de 5 mm de diámetro, con el objeto, como ya se dijo, de distribuir lo más uniformemente posible la tensión aplicada.- Una vez terminada la cavidad se la plateó electrolíticamente por el siguiente método:

La cavidad es previamente desengrasada con tricloroetileno

no y a continuación desoxidada con una solución de ácido nítrico al 50%, para luego ser lavada en agua destilada.- Sin dejar secar, con el objeto de medir la formación de óxidos, la cavidad es introducida durante un minuto en una solución hecha con 1.000 cc de agua destilada, 68 gra de cianuro de potasio, 6,5 gra de cianuro de plata, para luego introducirla en la solución donde se realizará la electrólisis.- Esta solución fue hecha con 1.000 cc de agua destilada, 62 gra, de carbonato de potasio, 40 gra de cianuro de potasio, 41 gra de cianuro de plata y 11 gra de hidróxido de sodio.

La electrólisis se realiza introduciendo en la solución última un electrodo de plata conectado al borne positivo de una pila de 1,5 volts, siendo el borne negativo conectado a la cavidad a platear.- Las condiciones óptimas de trabajo fueron encontradas haciendo pasar una densidad de corriente de 10 ma/cm^2 depositando una capa de plata de un espesor del orden de 0,1 mm en tres horas.-

El acople de la cavidad resonante a la guía de ondas se logra mediante un acoplador variable similar al diseñado por J.F. Gordon (9).- Se adoptó este sistema por varias razones que hacen a la versatilidad del espectrómetro; primero: la utilización de este acoplador variable permite sintonizar el espectrómetro para que sea sensible a dispersión o absorción sin necesidad de la utilización de un puente de microondas, segundo: la sensibilidad máxima del espectrómetro se logra trabajando siempre cerca del acoplamiento crítico de la cavidad, hecho éste que se logra muy fácilmente con este tipo de acoplador, tercero: facilita la tarea de la determinación del sobreacoplamiento, subacoplamiento y factor de calidad (Q) de la cavidad, cuarto: facilita el acople de la cavidad cuando se trabaja a bajas temperaturas.-

El diseño de este acoplador puede ser visto en la figura (2-4).- Este consta de una sección de guía de ondas que está por debajo de la frecuencia de corte y un pistón de dieléctrico, teflon en éste caso, que puede deslizarse en ésta sección de guía de ondas con el objeto de levantar la frecuencia por encima de la frecuencia de corte.- Este sistema está ubicado precediendo a la cavidad resonante.- Por el otro lado está unido a la guía de ondas a través de tapers (16) con el objeto de producir una perfecta adaptación entre las dos secciones de guía de ondas y como consecuencia disminuir al máximo las microondas reflejadas en la discontinuidad.- El pistón de teflon puede ser deslizado por medio de una varilla de lucite a la cual se le puede imprimir su movimiento desde el exterior.- El espacio interior de la guía de ondas se llena con stylofoam con el objeto de asegurar que el movimiento de la varilla sea únicamente longitudinal ya que los desplazamientos transversales modifican la configuración de ondas estacionarias.-

La sección de guía de ondas de acero inoxidable que puede observarse en la figura (2-1) tiene el objeto de disminuir el flujo de calor hacia la cavidad cuando se trabaja a bajas temperaturas.-

c) Sistema para bajas temperaturas:

El sistema fue construido para que sea utilizable en bajas temperaturas.- Para ello se hace un juego de Dewars como puede observarse en la figura (2-5).- El A es un Dewar de cinco litros de capacidad para aire líquido de vidrio de doble pared plomado con ventana y un vacío, entre paredes, del orden de 10^{-6} mmHg.

El B es un Dewar de vidrio de doble pared con ventana que permite la observación del nivel del helio líquido.- El interior de sus paredes está conectado al exterior a través de un tubo de vidrio en espiral C, con el objeto de conseguir flexibilidad suficiente para soportar los cambios en temperatura.- Este tubo se continúa con una unión cobre vidrio D hacia una válvula metálica para alto vacío E.- De esta manera es posible evacuar periódicamente el helio que haya difundido hacia el espacio con rendido entre las paredes.- Este Dewar consta de una sección de simple pared con otra unión cobre-vidrio F.- El objeto de ésta sección es que estando en contacto con aire líquido disminuye el flujo de calor desde la parte superior del sistema, que está a temperatura ambiente, hacia el helio líquido, minimizando de éste modo la evaporación del helio líquido.-

El cabezal construido, puede ser visto en la figura (2-6). En él se han colocado diversos conectores previendo la posibilidad de; medir temperaturas por medio de resistencias, variar la temperatura con resistencias calefactoras y la introducción de audio y radio-frecuencias ya sea con el objeto de modular el campo magnético o realizar experimentos de E.N.D.O.R.- Además en éste cabezal se han provisto las conexiones debidamente selladas con anillos de goma para vacío ("O" rings) para la transferencia de helio líquido, transmisión de la tensión aplicada por el resorte calibrado, salida que va al sistema de recuperación y bombeo de helio y la salida para la medición de la presión de vapor del helio líquido.-

El circuito de recuperación y bombeo de helio puede observarse en la figura (2-7).- Las temperaturas en el rango de 1,3 °K a 4,2 °K se logran disminuyendo la presión de vapor del helio líquido por medio de una bomba Edwards 18Q1500 de 1.500 litros/ min.-

El control de presiones más bajas que la atmosférica, se logra mediante el uso de un manostato cartesiano Edwards modelo 6 y la medida de la presión de vapor se realiza por medio de tres manómetros, siendo el primero una U de mercurio con una regla deslizable, éste es utilizado en la zona de 100 mmHg a 760 mmHg, el segundo y tercero son manómetros de aguja Wallace and Tiernan PA160 PF13919 y RB12230 que se utilizan para presiones que estén en los rangos de 0 a 20 mmHg y 0 a 100 mmHg.-

La temperatura es determinada por la presión de vapor - previamente medida del helio líquido y la utilización de la tabla 2-1 (22).-

d) Sistema de preparado y montaje de los cristales:

Los cristales son clivados según sus caras naturales.- En el caso del óxido de magnesio (OMg) el plano de clivaje es el (100) y en el caso del fluoruro de calcio (F_2Ca) es el (111).- Luego de clivados, los cristales se pulen y dimensionan a la medida y orientación necesarias para el experimento a realizar.- Para éste fin se ha construido una herramienta como puede observarse en la figura (2-8).- La precisión lograda en el paralelismo entre caras es del orden de 0,01 mm y la exactitud de los ángulos del orden de los 2'.- Esta precisión fue la mayor que se pudo alcanzar mediante el uso de rectificadoras planas.-

Mediante ceras apropiadas que funden a 60 ó 70°C, puede adherirse el conjunto herramienta y cristal por una cara natural de éste último, permitiendo de éste modo obtener, mediante el uso de paños de lija de carburo de silicio con tamaños de granos - hasta el número 800, otra cara pulida paralela a la natural toma-

da como referencia.- Procediendo de ésta manera es posible dimensionar el cristal al tamaño deseado.- El diseño de la herramienta construida permite el preparado de cristales con caras cuyas inclinaciones relativas posean un error menor que los 5'.-

El paralelismo entre las caras del cristal es importante ya que lo que se trata es que la tensión aplicada sobre el cristal sea lo más uniforme posible.- La misma herramienta permite preparar cristales para ser tensionados en las direcciones $[100]$ y $[110]$.- Del mismo modo se preparan los soportes de cuarzo que se utilizarán para transmitir la tensión al cristal.-

El montaje del cristal dentro de la cavidad está mostrado en la figura (2-2 b) donde, entre las superficies pulidas que están en contacto se les añade una cinta de teflon o mylar para evitar la rotura de los cristales y cuarzos cuando la cavidad es tensionada.- La cavidad se llena con un trozo de stylofoam debidamente cortado con el fin de mantener el conjunto cristal, soporte de cuarzo y cavidad en la posición correcta.-

2-3 Hamiltoniano de espín-red:

Si un ión paramagnético se encuentra en el interior de una cierta red cristalina, se podrá observar que los niveles de energía del ión libre sufren corrimientos y/o desdoblamientos, debido a la acción del campo eléctrico generado por los átomos que componen la red.-

Los experimentos que utilizan técnicas de R.P. permiten obtener información de estos efectos sobre los niveles del ión cercanos al fundamental, ya que las energías utilizadas, por ejemplo en banda I, son del orden de los $0,3 \text{ cm}^{-1}$ y sólo unos 1,2

cos niveles del ión paramagnético podrá ser observados.- Esta es la principal razón por la cual se describe el sistema por un Hamiltoniano de espín efectivo (23) (24) (25) (26) en el cual su número de estados está dado por el observado experimentalmente.- Este Hamiltoniano se construye en términos de operadores de espín de tal manera que posea la misma simetría que "ve" el ión paramagnético en la red cristalina.- Su espín tiene un valor dado por $2S+1 =$ número de estado considerados.-

En esta sección será tratado el problema de hallar el Hamiltoniano de espín que describa al sistema cuando éste sufre una pequeña deformación, que no modifica mayormente la interacción del ión paramagnético con los átomos de la red.-

La deformación realizada sobre un cristal, producirá un cambio en el campo eléctrico que "ve" el ión paramagnético, permitiendo de este modo que los niveles de energía de dicho ión sufran corrimientos y/o desdoblamientos de niveles degenerados, que existían como consecuencia de una mayor simetría.- El Hamiltoniano de espín utilizado en éste caso es denominado Hamiltoniano de espín-red o Hamiltoniano de espín dinámico (13) (26) y sus parámetros son proporcionales a la deformación.-

En este formalismo se hace uso de todas las propiedades de simetría del sistema ión-red permitiendo este hecho seleccionar todas aquellas características que dependen de la simetría del cristal solamente, de aquellas que dependen del ión en estudio.-

Las interpretaciones de J.H. Van Vleck (13) con relación a que los fenómenos de relajación entre un sistema de espines y la red se deben a la modulación del campo eléctrico cristalino por las vibraciones de la red, fue extendido por un lado al caso de un cristal deformado estática y elásticamente por una tensión externa (14)

(15) y por otro a los experimentos de resonancia paramagnética acústica, donde se estudia la interacción de fonones con iones paramagnéticos (27).-

El Hamiltoniano de espín que describe el sistema puede ser escrito como sigue:

$$H = H_0 + H' \quad 2-3$$

donde H_0 es el Hamiltoniano de espín que posee la simetría vista por el ión en el cristal y que está caracterizado por algún grupo puntual G .- H' es la contribución a la energía del ión cuando el cristal es deformado.- Si se define una variable de deformación e , la perturbación H' puede ser desarrollada como sigue:

$$H' = H'_1 e + H'_2 e^2 + \dots \quad 2-4$$

donde H'_1 y H'_2 son funciones de las mismas variables que entran en el Hamiltoniano de espín sin perturbar H_0 (espín ficticio S , espín nuclear I , campo magnético H etc...) y el número de términos en el desarrollo dependerá de la magnitud de la deformación, de la forma de H'_1 y H'_2 etc., y de las propiedades de simetría del sistema.-

Las propiedades de simetría del problema se introducen por intermedio de las deformaciones.- Se denominan deformaciones normales e_{10} aquellas que se transforman como la componente e de la representación irreducible Γ_1 del grupo puntual G .- Describiendo la deformación del cristal por medio de estas deformaciones normales e_{10} , la perturbación H' puede escribirse:

$$H' = \sum_{10} H_{10} \cdot e_{10} + \sum_{\substack{1,j \\ 0,b}} H_{1j0b} \cdot e_{10} \cdot e_{jb} + \dots \quad 2-5$$

Como H^0 debe transformarse como la representación irreducible identidad del grupo puntual G , H_{10} y e_{10} lo harán, de acuerdo a Γ_{10} y $H_{1j\text{ob}}$ como el producto directo de Γ_{10} y $\Gamma_{j\text{b}}$.— Para el cálculo de los elementos de matriz de H^0 es conveniente expresar H^0 en términos de funciones de O_{10} de la manera siguiente:

$$H^0 = \sum_{10} G_1 \cdot O_{10} \cdot e_{10} + \sum_{\substack{1,j \\ a,b}} G_{1j} \cdot O_{1j\text{ob}} \cdot e_{10} \cdot e_{j\text{b}} + \dots \quad 2-6$$

donde G_1 y G_{1j} son constantes que llevan la información de la deformación al ión paramagnético, y los O_{10} son operadores del espín S , del espín nuclear I y de otras variables del sistema.— El número de constantes G_1 y operadores O_{10} depende de la representación irreducible Γ_{10} , de las propiedades de H_0 y del número de variables que entran en el problema.— Los operadores $O_{1j\text{ob}}$ son similares a los O_{10} , pero se transforman de acuerdo al producto directo $\Gamma_k = \Gamma_1 \times \Gamma_j$, que en general puede ser una representación reducible de G .— En general para cada deformación normal pueden existir varios operadores O_{10} , estando éste determinado por cada problema en particular.—

Las deformaciones normales e_{10} representan deformaciones muy generales, que en algunos casos pueden estar dadas por las componentes e_{1j} del tensor de deformación del cristal, dado por las derivadas de primer orden de la deformación.— Pero en general las deformaciones normales pueden estar relacionadas con derivadas de órdenes superiores de la deformación.—

En un experimento de tensiones uniaxiales la deformación producida en el cristal es homogénea y pequeña ($e = 10^{-4}$) permitiendo estos dos hechos describir al sistema por intermedio del tensor de deformaciones e_{1j} , utilizado en teoría de elasticidad, y despre-

ciar en H^0 los términos cuadráticos en la deformación, siempre que los lineales no den contribución nula.-

La teoría que aquí se desarrollará será aplicable a iones en simetría cúbica, tanto en coordinación octaédrica (6 ligandos) como cúbica (8 ligandos).-

Las deformaciones normales e_{10} serán escritas como aquellas combinaciones lineales del tensor de deformación e_{ij} que se transforman como las representaciones irreducibles del grupo cúbico.- Hay seis combinaciones lineales que se transforman como $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + \Gamma_{5g}$ y están tabuladas en el Apéndice A.-

Por un método menos general es posible arribar al mismo resultado.- Si se considera que el ión paramagnético interactúa con los primeros vecinos y que el conjunto de los primeros ligandos más el ión forman una molécula, es posible describir la deformación en términos de los modos normales de deformación del octaedro o del cubo según el caso.- Los modos normales para el octaedro fueron calculados por J.H. Van Vleck (28) y para el caso del cubo por Leushin (29), Huang y Inoue (30) y están dados en los Apéndices B y C.- Una deformación homogénea no puede modificar aquellos modos normales que no posean simetría de inversión y por lo tanto solo deben ser considerados aquellos que transforman como $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + \Gamma_{5g}$ en el caso del octaedro y como $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + 2\Gamma_{5g}$ para el caso del cubo.- Pero además, uno de los modos Γ_{5g} no puede ser cambiado por una presión externa homogénea como puede ser visto en el Apéndice C y por lo tanto en ambos casos se deben considerar los mismos modos normales.- Si se define $e_{10} = Q_{10}/R$ como deformación normal, siendo Q_{10} la combinación lineal de los modos normales que transforman como la componente e de la representación irreducible Γ_1 del grupo cúbico y R la distancia anión-catión se obtienen los mismos

resultados que descomponiendo el tensor de deformaciones en componentes de simetría.-

Si lo que se desea estudiar son los cambios producidos en la estructura fina de un ión, como una consecuencia de la deformación, los operadores Q_{10} introducidos en H^0 son sólo función del espín S.- En estos casos ellos son combinaciones lineales de los operadores de Stevens O_n^m (31) (32) que se transforman como la representación irreducible Γ_{10} del grupo cúbico.- Se introduce un nuevo índice n en los operadores Q_{10} , que indican los distintos ordenes en espín de los operadores que intervienen en Q_{10} , quedando luego $Q_{10}^{(n)}$.- La razón de introducir los operadores de Stevens es tá fundamentada en el hecho que tanto sus propiedades de transformación como sus elementos de matriz están tabulados (32).- En el A₁ índice D se dan algunos de ellos, entre los cuales se encuentran los que serán utilizados en éste trabajo.-

De esta manera han quedado explicados todos los términos que intervienen en H^0 .- La base utilizada para calcular la contribución a la energía del ión está dada por la base de autofunciones de H_0 .- Midiendo los corrientes de las líneas de R.F.S. en función de la presión aplicada es posible determinar los coeficientes G_1 .-

El formalismo antes esbozado sigue en líneas generales el tratamiento utilizado por R.L. Orbach (33), S. Sugano (34), I. Brovbeek (35), K.R. Weher (14) (15) etc... - Los coeficientes G_1 son los coeficientes de espín-red respecto de los cuales se ha hecho referencia previamente en la introducción.-

2-4 Formulación del problema de tensiones uniaxiales:

Ahora será tratado en detalle el caso de un ión paramagnético ubicado en un campo eléctrico cristalino con simetría cúbica, cuando sobre el cristal se ha aplicado una tensión externa - que motiva una pequeña deformación del cristal.- Esta situación puede ser descrita por el siguiente Hamiltoniano de espín:

$$H_s = H_B + H_{\text{cub}} + H' \quad 2-7$$

donde, el primer término es la contribución del campo magnético correspondiente al efecto Zeeman y tiene la forma $H_B = g\beta H \cdot S$, donde g es el factor gironagnético, β el magnetón de Bohr, H el campo magnético y S el espín ficticio.- El segundo término en la ecuación 2-7 es la contribución correspondiente al campo eléctrico de la red cristalina en la posición del ión, y tiene la forma (32)

$$H_{\text{cub}} = B_4 \cdot (O_4^0 + 5O_4^4) + B_6 \cdot (O_6^0 - 21O_6^4) \quad 2-8$$

para simetría cúbica.- En la ecuación 2-8 los O_n^m son operadores de espín de Stevens (31) (32) y los parámetros B_4 y B_6 son tales que $B_4 = 0$ para $S(2)$ y $B_6 = 0$ para $S(3)$.- El tercer término en la ecuación 2-7 es la contribución a la energía del ión correspondiente a una pequeña deformación y será descrita por el Hamiltoniano de espín-red:

$$H' = \sum_{n,1,0} g_1^{(n)} \cdot O_{1,0}^{(n)} \cdot e_{1,0} \quad 2-9$$

que es similar a la ecuación 2-6, sólo que aquí se toman en cuenta únicamente los términos lineales en la deformación, y los operadores de espín de distintos órdenes (n) .- $O_{1,0}^{(n)}$ es el operador de $O_{1,0}$

den (n) en espín que se transforma como la componente e de la representación irreducible Γ_1 del grupo puntual O_h , que en éste caso es el grupo cúbico.- En un caso general éstos operadores pueden ser función de las variables S, I, H , etc... pero aquí sólo se considerarán los operadores de espín de orden (n) de una sola variable, que es el espín ficticio S .-

Los únicos términos que deben ser considerados son aquellos con potencias pares $n = 2, 4, 6$ debido a que los términos en el Hamiltoniano de espín con paridad impar se anulan entre estados de espín S .- El máximo valor de n a ser considerado deberá ser $2S$, como surge de la regla triangular de combinación de momentos angulares.- Es importante notar que solo términos con simetría de inversión pueden contribuir a H^0 ya que las únicas deformaciones normales e_{10} que pueden ser modificados por una presión uniaxial, poseen esa simetría.-

Debido a que las deformaciones son pequeñas y homogéneas es posible relacionar las deformaciones normales con el tensor de deformación e_{ij} únicamente.- Las combinaciones lineales de éste - que se transforman según $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + \Gamma_{5g}$ están tabuladas en el Apéndice A.- Como es de esperarse de este tratamiento, sólo es posible determinar por el método de tensiones uniaxiales aquellas los coeficientes de espín-red que están relacionados con este tipo de deformación.- Conviene decir que en general los coeficientes de espín-red de sexto orden son demasiado pequeños como para ser detectados y lo común es realizar las mediciones sobre los coeficientes de segundo y cuarto orden.-

Es conveniente expresar el tensor de deformaciones en términos del tensor de tensiones, ya que lo que se mide en los experimentos de tensiones uniaxiales son las tensiones aplicadas sobre el

crystal.- Luego se puede escribir:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} \cdot X_{kl} \quad 2-10$$

donde S_{ijkl} son las constantes elásticas del cristal y X_{kl} las componentes del tensor de tensiones.- La ecuación 2-10 es válida bajo la suposición de que las impurezas no modifiquen las propiedades elásticas del cristal, es decir que las deformaciones alrededor del ión paramagnético, permanezcan iguales a las del resto del cristal.

2-5 Cálculos mediciones:

Las mediciones que se hicieron han consistido en la determinación de g , a y A , factor giromagnético, constante de estructura fina y constante de estructura hiperfina respectivamente y las corrientes de las líneas de estructura fina del Mn^{2+} en función de la tensión aplicada con el objeto de hallar $C_{3g}^{(2)}$.- Primero se harán en el Hamiltoniano de espín-red H^0 las modificaciones y reemplazos necesarios para el cálculo y la medición de $C_{3g}^{(2)}$.- Luego se hará lo propio con el Hamiltoniano de espín, sin deformación, para el cálculo y medición de g , a y A .- Y por último se determinarán las constantes a , g , A , y $C_{3g}^{(2)}$.-

El único monocristal disponible pudo ser clavado y orientado de tal manera que la tensión P debió ser aplicada en la dirección $[001]$ para un campo magnético H perpendicular a $[001]$, o sea $P // [001]$ y $H \perp [001]$.-

En éste caso las componentes del tensor de tensiones son:

$$X_{33} = P \quad ; \quad X_{11} = X_{22} = X_{12} = X_{13} = X_{23} = 0$$

Teniendo en cuenta la contracción de cuatro a dos subíndices en las constantes elásticas S_{ijkl} (34) y su posterior aplicación al caso de simetría cúbica (37), se consigue que:

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} \quad ; \quad S_{44} = S_{55} = S_{66}$$

$$S_{12} = S_{23} = S_{31} = S_{21} = S_{32} = S_{13}$$

y los restantes nulos.-

Es ahora posible escribir las distintas componentes del tensor de deformación para este caso en particular:

$$e_{11} = e_{22} = S_{12} \cdot P \quad ; \quad e_{33} = S_{11} \cdot P \quad ; \quad e_{12} = e_{13} = e_{23} = 0$$

Utilizando las definiciones de las deformaciones normales dadas en el Apéndice A se llega a que:

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

2-11

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

siendo el resto cero.-

Ahora sí se está en condiciones de escribir explícitamente el Hamiltoniano de espín H^s en término de los operadores $O_{i,\sigma}^{(n)}$ - dado en el Apéndice D y las deformaciones normales 2-11, quedando luego:

$$H^s = O_{1g}^{(4)} \cdot O_{1g}^{(4)} \cdot e_{1g} + (O_{3g}^{(2)} \cdot O_{3g,u}^{(2)} + O_{3g}^{(4)} \cdot O_{3g,u}^{(4)}) \cdot e_{3g,u} \quad 2-12$$

reemplazando queda:

$$H^0 = g_{1g}^{(4)} \cdot (0_4^0 + 50_4^4) \cdot (s_{11} + 2s_{12}) \cdot P + \\ (g_{3g}^{(2)} \cdot 0_2^0 + g_{3g}^{(4)} \cdot (0_4^0 - 70_4^4)) \cdot (s_{11} - s_{12}) \cdot P / 2$$

2-13

Como ya se ha dicho es más cómodo medir, en un experimento de tensiones uniaxiales, la tensión aplicada P que la deformación producida en el cristal.- Por lo tanto se medirán los coeficientes de espín-red relacionados con la tensión, y se los denominará $C_{1g}^{(n)}$.

Las relaciones entre los coeficientes $g_{1g}^{(n)}$ y los $C_{1g}^{(n)}$ son:

$$C_{1g}^{(n)} = g_{1g}^{(n)} \cdot (s_{11} + 2s_{12})$$

$$C_{3g}^{(n)} = g_{3g}^{(n)} \cdot (s_{11} - s_{12})$$

2-14

luego la ecuación 2-13 queda:

$$H^0 = C_{1g}^{(4)} \cdot (0_4^0 + 50_4^4) \cdot P + C_{3g}^{(2)} \cdot 0_2^0 \cdot P / 2 + C_{3g}^{(4)} \cdot (0_4^0 - 70_4^4) \cdot P / 2$$

2-15

Con el objeto de comparar y calibrar el sistema con respecto a las mediciones hechas por E.R.Feher (12)(13), sólo serán considerados los coeficientes de espín-red de segundo orden.-

En el presente caso es sólo posible medir $C_{3g}^{(2)}$ ya que para la medición de $C_{3g}^{(4)}$ sería necesario aplicar tensiones en otras direcciones, tal como la $[110]$ para lo cual se requeriría otro cristal debidamente clivado y orientado en aquella dirección.- Por lo tanto la ecuación 2-15 queda:

$$H^0 = O_{3g}^{(2)} \cdot O_2^0 \cdot P / 2$$

2-16

Aprovechando el cumplimiento de las condiciones $H_{\text{c}} \gg H_{\text{e}} \gg H^0$, es conveniente transformar el operador H^0 , que está referido a los ejes cúbicos del cristal, a un sistema de ejes donde el eje z sea paralelo al campo magnético externo H. - En este sistema el término Zeeman tiene la forma simple $H_{\text{Z}} = g\mu\text{H}M_{\text{L}}$. - Teniendo en cuenta la transformación de los operadores de Stevens dados por N.T. Hutchings (32), y considerando que las correcciones en primer orden sobre los niveles de energía van a estar dados por los elementos diagonales de la matriz perturbación, H^0 puede ser escrito como:

$$H^0 = - O_{3g}^{(2)} \cdot O_2^0 \cdot P / 4$$

2-17

El estado fundamental del ión Mn^{2+} es ${}^6S_{5/2}$ con ninguna degeneración orbital, como se deduce de las reglas de Hund (38) (39) (40), siendo el espín resultante $S = 5/2$. - Por interacción de la interacción espín-órbita, el campo eléctrico cristalino con simetría cúbica formado por el octaedro de 6 átomos de O^{2-} rompe la séxtuple degeneración del estado fundamental, convirtiéndose en un doblete y un cuadruplete (41) (42). - Eligiendo convenientemente el cero de energía es posible ubicar el cuadruplete a una distancia +a y el doblete a -2a del sextuplete original, siendo la distancia en energía entre estos multipletes 3a. -

En presencia de un campo magnético, la matriz perturbación de dimensionalidad 36×36 obtenida del siguiente Hamiltoniano de espín planteado por W. Low (42):

$$H = g\mu\text{H}\bar{S} + (a/6) \cdot (S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - (S/5) \cdot (S+1) \cdot (3S^2 - 1)) + A\bar{I} \cdot \bar{I}$$

2-18

no es factorable para cualquier orientación del campo magnético respecto de los ejes cristalográficos.-

En la ecuación 2-18 el primer término es nuevamente la contribución Zeeman, el segundo la debida al campo eléctrico cristalino con simetría cúbica y el tercero la debida a la interacción hiperfina, que en el caso del $(Mn^{2+})^{2+}$ con espín nuclear $I = 5/2$ produce un espectro de R.P.E. formado por seis grupos de cinco líneas como puede verse en la figura 2-9, poniendo en evidencia de ésta manera el hecho que la interacción hiperfina es mayor que la ejercida por el campo eléctrico cristalino.-

Considerando que en banda I se cumple la condición $H \gg a$ (gauss) y $H \gg A$ (gauss) es posible obtener los niveles de energía como un desarrollo en serie de potencia de a/H y A/H para cualquier orientación del campo magnético respecto de los ejes cristalográficos.- Teniendo en cuenta en el desarrollo solamente términos hasta el primer orden en a y segundo en A (43)(44)(45), las posiciones en campo magnético de las distintas transiciones con $\Delta M = \pm 1$ y $\Delta m_I = 0$ para el M_I^2 en O.Mg están dadas por las siguientes ecuaciones: (42)

$$H_{\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{3}{2}}^{M_I} = H_0 - A m_I - \frac{A^2}{H_0} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{35}{4} - m_I^2 + 4m_I \right) - 2pa + \dots$$

$$H_{\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}}^{M_I} = H_0 - A m_I - \frac{A^2}{H_0} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{35}{4} - m_I^2 + 2m_I \right) + \frac{5}{2} pa + \dots$$

2-19

$$H_{\pm \frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}}^{M_I} = H_0 - A m_I - \frac{A^2}{H_0} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{35}{4} - m_I^2 \right) + \dots$$

$$H_{-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}}^{M_I} = H_0 - A m_I - \frac{A^2}{H_0} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{35}{4} - m_I^2 - 2m_I \right) - \frac{5}{2} pa + \dots$$

$$H_{-\frac{3}{2}}^m \leftrightarrow -\frac{5}{2} = H_0 - Am_I - \frac{A^2}{H_0} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{35}{4} - m_I^2 - 4m_I \right) + 2pa + \dots$$

donde $H_0 = hv/gB$ y $p = 1 - 5\phi$ siendo $\phi = l^2m^2 + m^2n^2 + n^2l^2$ y l, m, n los cosenos directores de los ángulos que forman el campo magnético con respecto a los ejes cristalográficos.-

En base a los estudios de intensidad de líneas a bajas temperaturas hecho por W. Low (45) (46) se puede afirmar que la constante de estructura fina a es positiva y la constante de estructura hiperfina A es negativa.-

Con ésta información y las ecuaciones 2-19 es posible identificar todas las transiciones del espectro obtenido cuando $H// [100]$ el cual puede observarse en la figura 2-9.- De las ecuaciones 2-19, de la medición de la frecuencia de microondas y el campo magnético a los cuales aparecen las distintas líneas de R.P.E. es posible medir $g, a, y A$.- Los valores obtenidos se han tabulado en la tabla 2-2.-

Con el objeto de introducir el menor error posible en la determinación de las constantes, se trabajó con los dos grupos de líneas más separados, correspondientes a $m_I = \pm 5/2$.-

El cálculo de A se hizo a partir de las posiciones de las líneas centrales de los dos grupos extremos del espectro, es decir:

$$A = -\frac{1}{5} \cdot \left(H_{+\frac{1}{2}}^{+5/2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} - H_{+\frac{1}{2}}^{-5/2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \right) \quad 2-20$$

El cálculo de a se hizo para $H// [100]$ correspondiente a $p = 1$, como sigue:

$$H_{+\frac{3}{2}}^{+5/2} \leftrightarrow +\frac{1}{2} - H_{+\frac{1}{2}}^{+5/2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} = 5a/2 - 5A^2/2H_0 \quad 2-21$$

$$H^{+5/2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} - H^{-5/2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} = 5a/2 + 5A^2/2H_0 \quad 2-22$$

sumando 2-21 y 2-22 se obtiene:

$$a = \frac{1}{5} \cdot \left(\left(H^{+5/2} \leftrightarrow +\frac{1}{2} - H^{+5/2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \right) + \left(H^{-5/2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} - H^{-5/2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \right) \right) \quad 2-23$$

El cálculo de g se hizo a partir de las posiciones de las líneas centrales de los grupos correspondientes a $m_I = \pm 5/2$, como sigue:

$$H^{+5/2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} + H^{-5/2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} = 2H_0 - 5A^2/2H_0 \quad 2-24$$

resolviendo para H_0 y teniendo en cuenta que $H_0 = hv/gB$ se puede calcular g .

Los errores cometidos tanto en una desorientación máxima de 3° del campo magnético respecto del eje $[001]$ como la no consideración de términos del tipo $(A/H_0)^3$, $(a/H_0)^2$ y ordenes superiores en el desarrollo 2-19, son menores que los errores experimentales de medición.

Volviendo ahora a la expresión 2-17, que da la contribución a la energía del ión por la presión externa aplicada $P// [001]$, se medirá la constante de es. in-red $C_{Jg}^{(2)}$ a partir del corrimiento en campo magnético que experimentan las líneas correspondiente al grupo de transiciones con $m_I = +5/2$ y $M = -5/2 \leftrightarrow -3/2$ y/o $M = +3/2 \leftrightarrow +1/2$ cuando la presión aplicada al cristal se varía en el rango de 100 Kg/cm^2 a 600 Kg/cm^2 .

Se han elegido estas líneas porque ellas no se superponen

a ninguna de las otras líneas pertenecientes a grupos adyacentes.-

Haciendo uso de la ecuación 2-17 y de los elementos de matriz de los operadores de Stevens tabulados por H.F Hutchings (32) se encuentra que para un estado de tensión inicial P_0 (alrededor de 100 Kg/cm^2) necesarios para mantener todo el sistema perfectamente rígido, la contribución a la energía del ión para los niveles $M = -5/2, -3/2, +3/2, +1/2$ está dada por las siguientes expresiones:

$$\langle +3/2 | H^0 | +3/2 \rangle = C_{3g}^{(2)} P/2$$

$$\langle +1/2 | H^0 | +1/2 \rangle = 20 C_{3g}^{(2)} P$$

2-25

$$\langle -3/2 | H^0 | -3/2 \rangle = C_{3g}^{(2)} P/2$$

$$\langle -5/2 | H^0 | -5/2 \rangle = -5 C_{3g}^{(2)} P/2$$

las cuales introducidas en 2-19 modifican la segunda y quinta de éstas ecuaciones en la manera siguiente:

$$H_{\frac{+3}{2} \leftrightarrow \frac{+1}{2}}^{+5/2} = H_0 - \frac{5}{2} A - \frac{15}{4} \frac{A^2}{H_0} + \frac{5}{2} a - \frac{1}{2} C_{3g}^{(2)} P.$$

2-26

$$H_{\frac{-3}{2} \leftrightarrow \frac{-5}{2}}^{+5/2} = H_0 - \frac{5}{2} A + \frac{15}{4} \frac{A^2}{H_0} + 2a + 3 C_{3g}^{(2)} P.$$

Suponiendo que un incremento en la tensión no produce modificaciones importantes en g , a y A lo cual es cierto para los rangos de tensiones utilizados, se pueden escribir los corrimientos en la forma siguiente:

$$\Delta H_{+\frac{3}{2} - \frac{+1}{2}}^{+5/2} = -\frac{1}{2} C_{3g}^{(2)} \Delta P$$

2-27

$$\Delta H_{-\frac{1}{2} - \frac{-3}{2}}^{+5/2} = 3 C_{3g}^{(2)} \Delta P$$

lo que nos dice que en primer orden los corrimientos de estas dos componentes de estructura fina, además de ser lineales con los incrementos de tensión y sufrir corrimientos opuestos, la transición $-3/2 - -5/2$ experimentará un corrimiento dos veces mayor que la transición $+3/2 - +1/2$.

Estos hechos han sido verificados perfectamente en los experimentos de tensiones uniaxiales realizadas, cuyos resultados pueden ser observados en las figuras 2-10, 2-11, 2-12.- El valor obtenido para $C_{3g}^{(2)}$ de las pendientes de las rectas de los gráficos 2-10 puede verse en la tabla 2-2.-

Comparando el valor medido de $C_{3g}^{(2)}$, con el obtenido por E. R. Fehér (12) (13) para $C_{11} = C_{3g}^{(2)}$, quien utilizó un método absoluto para la determinación de la tensión aplicada, basado en el cambio de la resistencia eléctrica producida por la tensión aplicada de ciertas resistencias especiales (BLN - 2) previamente calibradas, es posible calibrar el sistema de tensionado construido en este trabajo.-

El factor de corrección calculado para las tensiones medidas sobre el dinamómetro está dado por:

$$r = C_{11} / C_{3g}^{(2)} = 0,87$$

Según puede observarse en la tabla 2-2 los valores obtenidos para g y a no solamente están en perfecto acuerdo con los hallados por W. Low (45) sino que se ha podido medir una cifra más

en cada uno de ellos.- La diferencia del 6% encontrada para la constante de estructura hiperfina A , con respecto al valor hallado por W. Low no pudo ser explicado, pero puede mencionarse que los valores para A , dispersos en la literatura, oscilan en la zona de $\pm 6\%$ de aquel encontrado por W. Low.- También en este caso el valor de A pudo ser medido con una cifra más que el dado por W. Low.-

Las rectas de corrimientos de líneas en función de la tensión aplicada fueron tomadas varias veces incrementando y disminuyendo de la tensión, observándose que los valores medidos para los corrimientos eran reproducibles dentro del 10%, siendo este error común en estos tipos de experimentos.-

TORRE DE TENSIONES

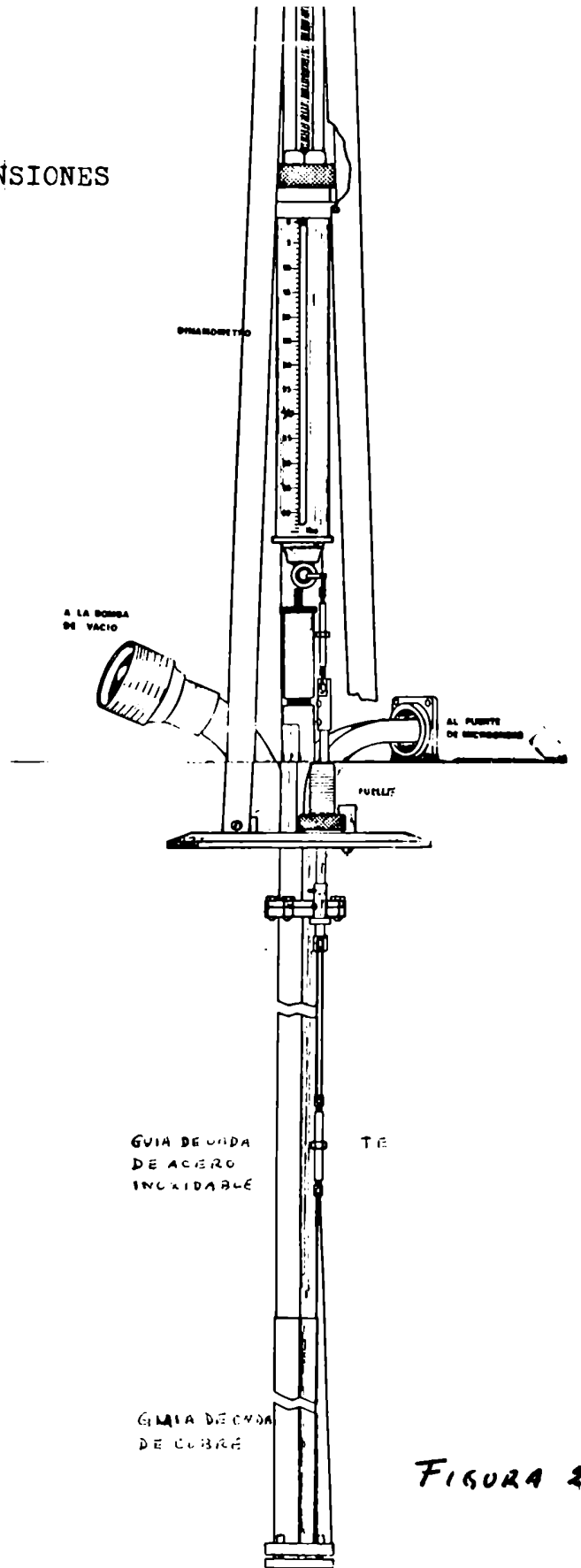


FIGURA 2-1

MONTAJE DEL CRISTAL PARA EXPERIMENTOS
DE TENSIONES UNIAXIALES

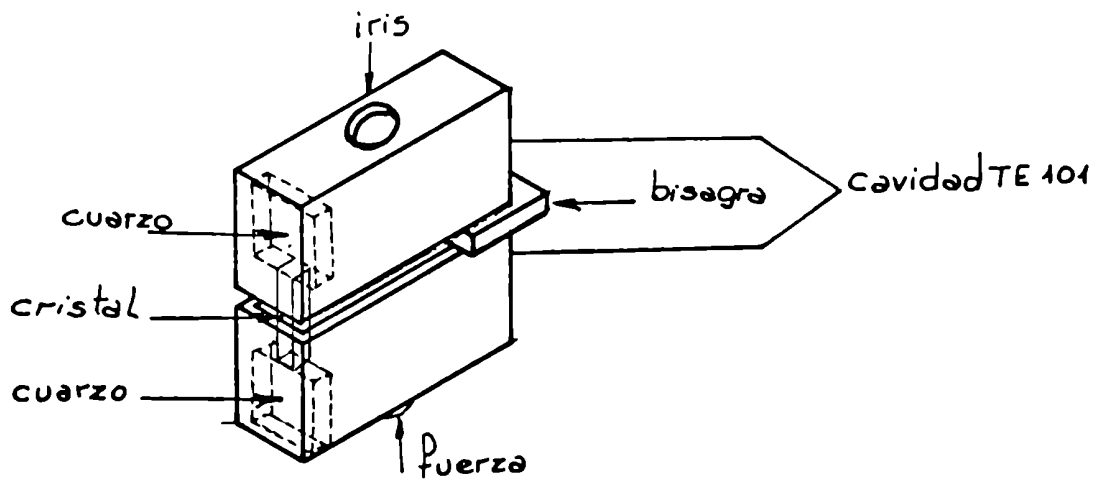
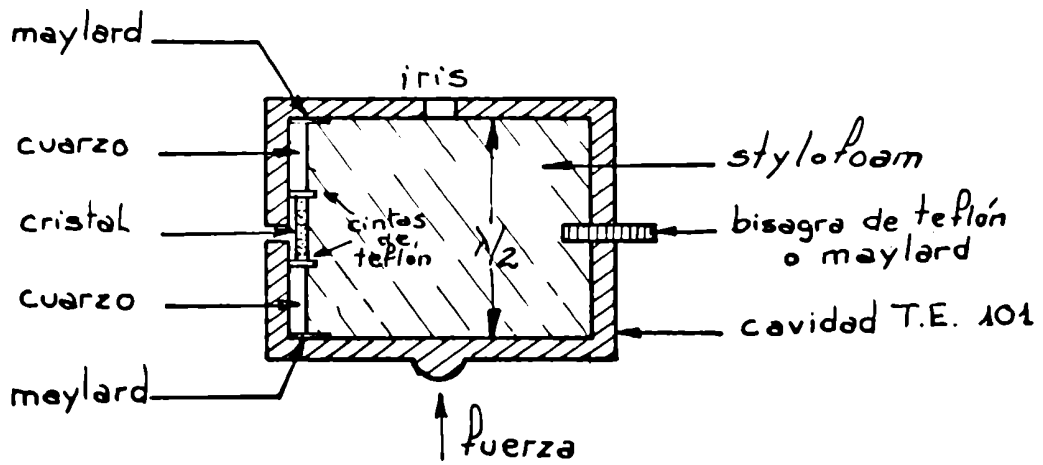


FIGURA 2-2

CAVIDAD RESONANTE EN BANDA X MODO T.E. 101
PARA TENSIONES UNIAXIALES

2 unidades

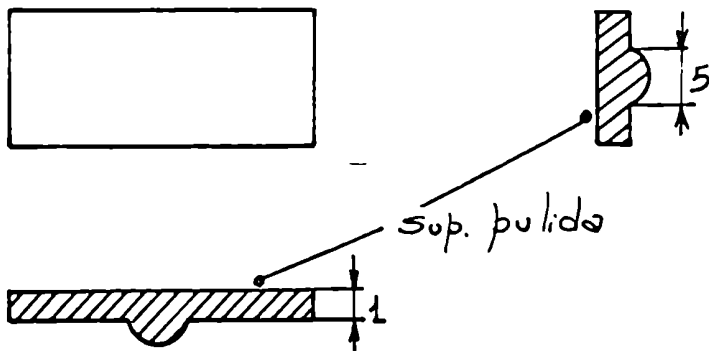
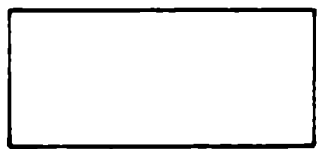
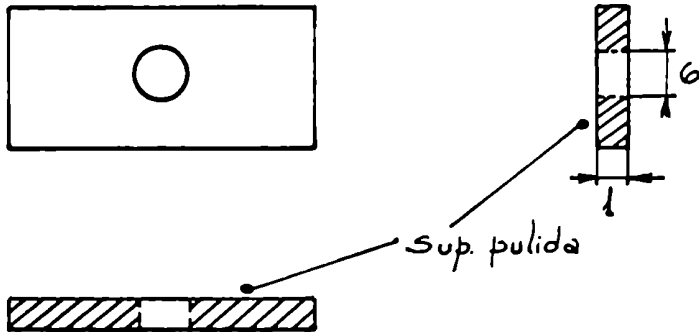
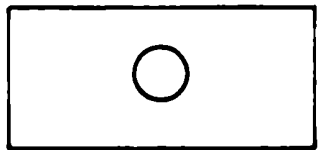
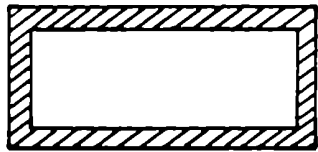
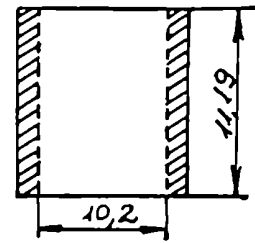
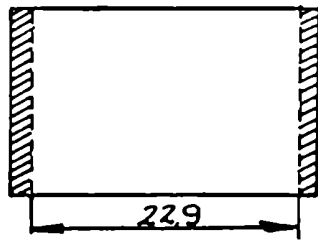


FIGURA 2:3

ACOPLADOR VARIABLE PARA LA
CAVIDAD DE REFLEXIÓN TE₁₀₁

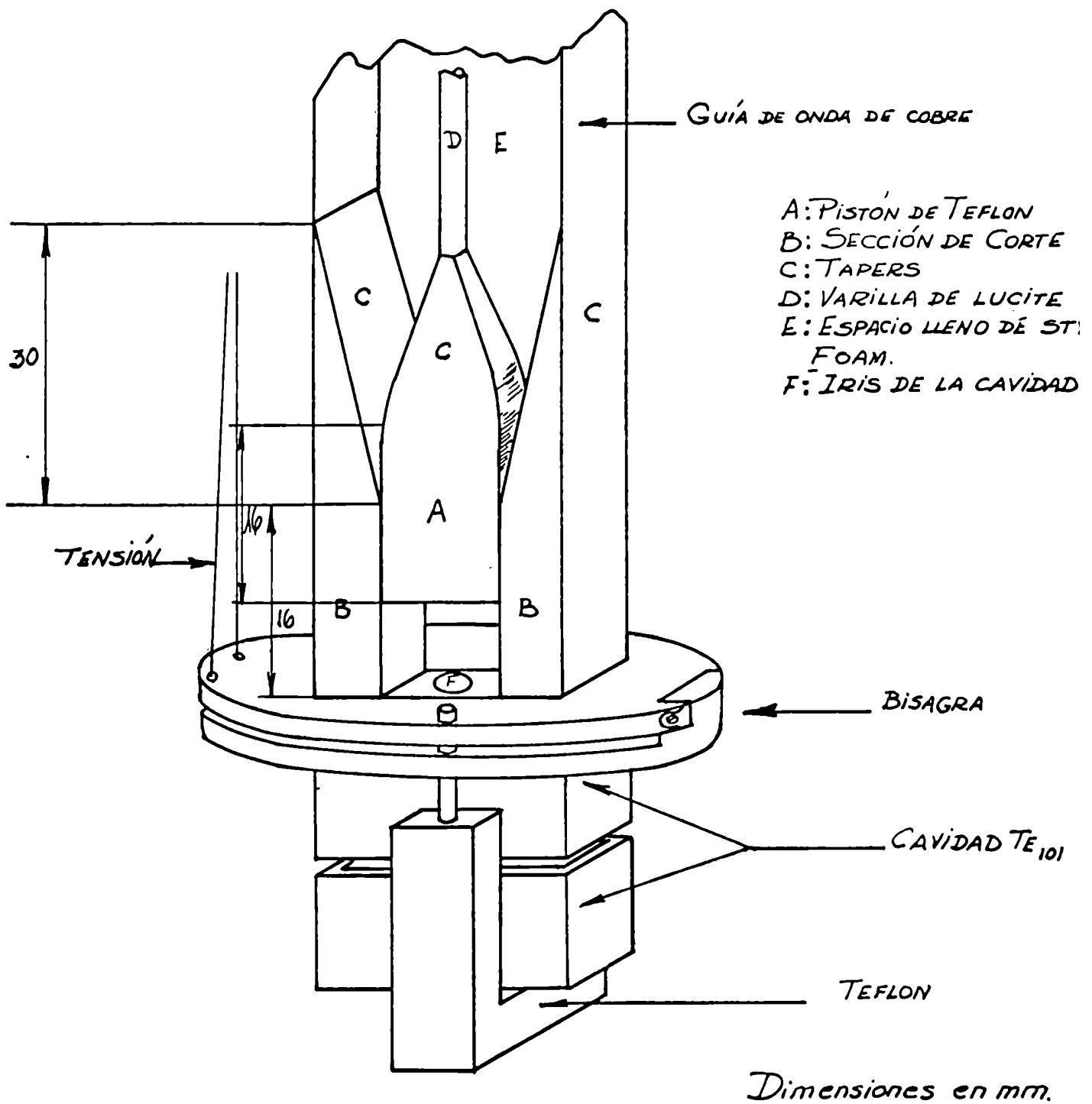


FIGURA 2-4

SISTEMA DE BAJAS TEMPERATURAS

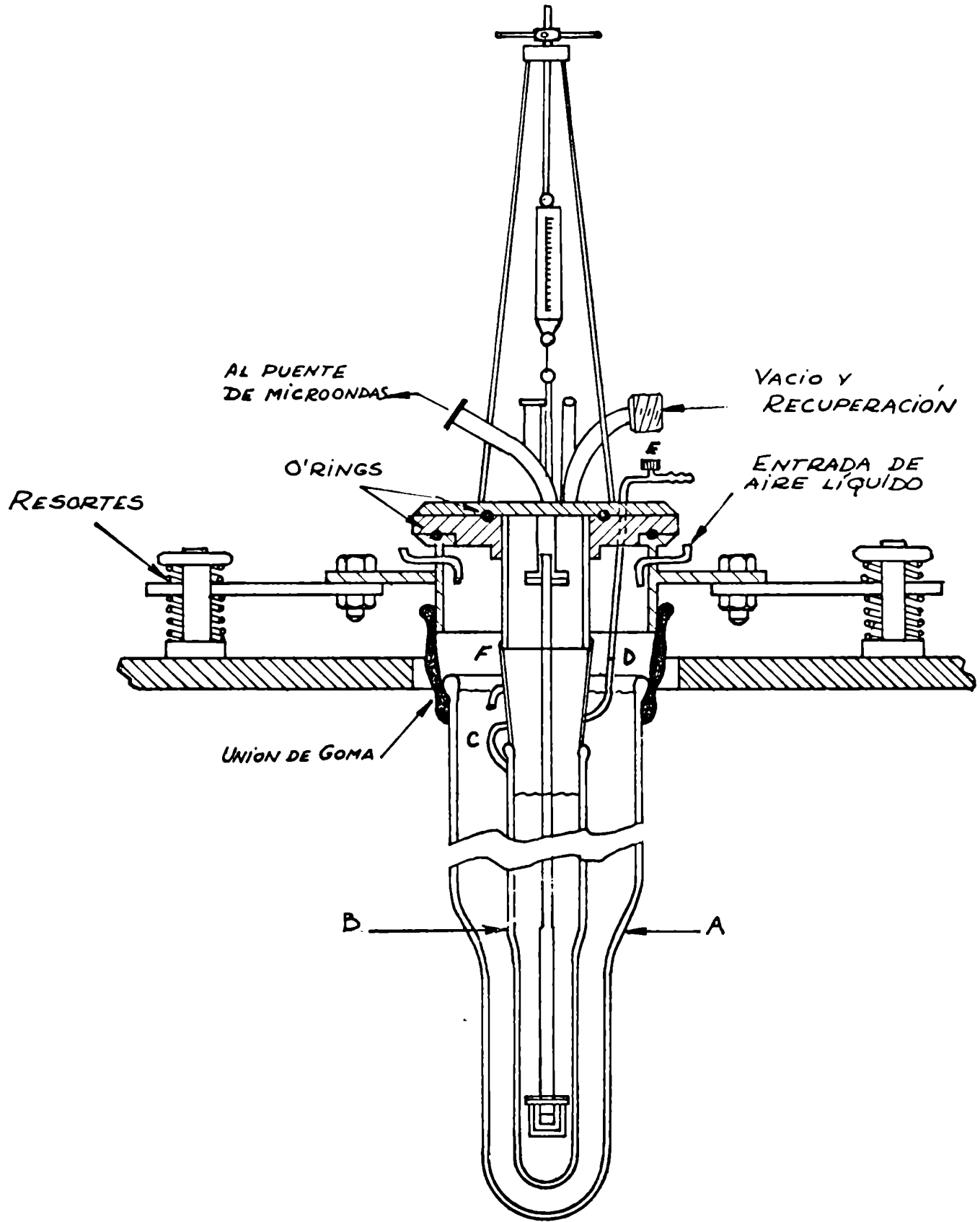


FIGURA 2.5

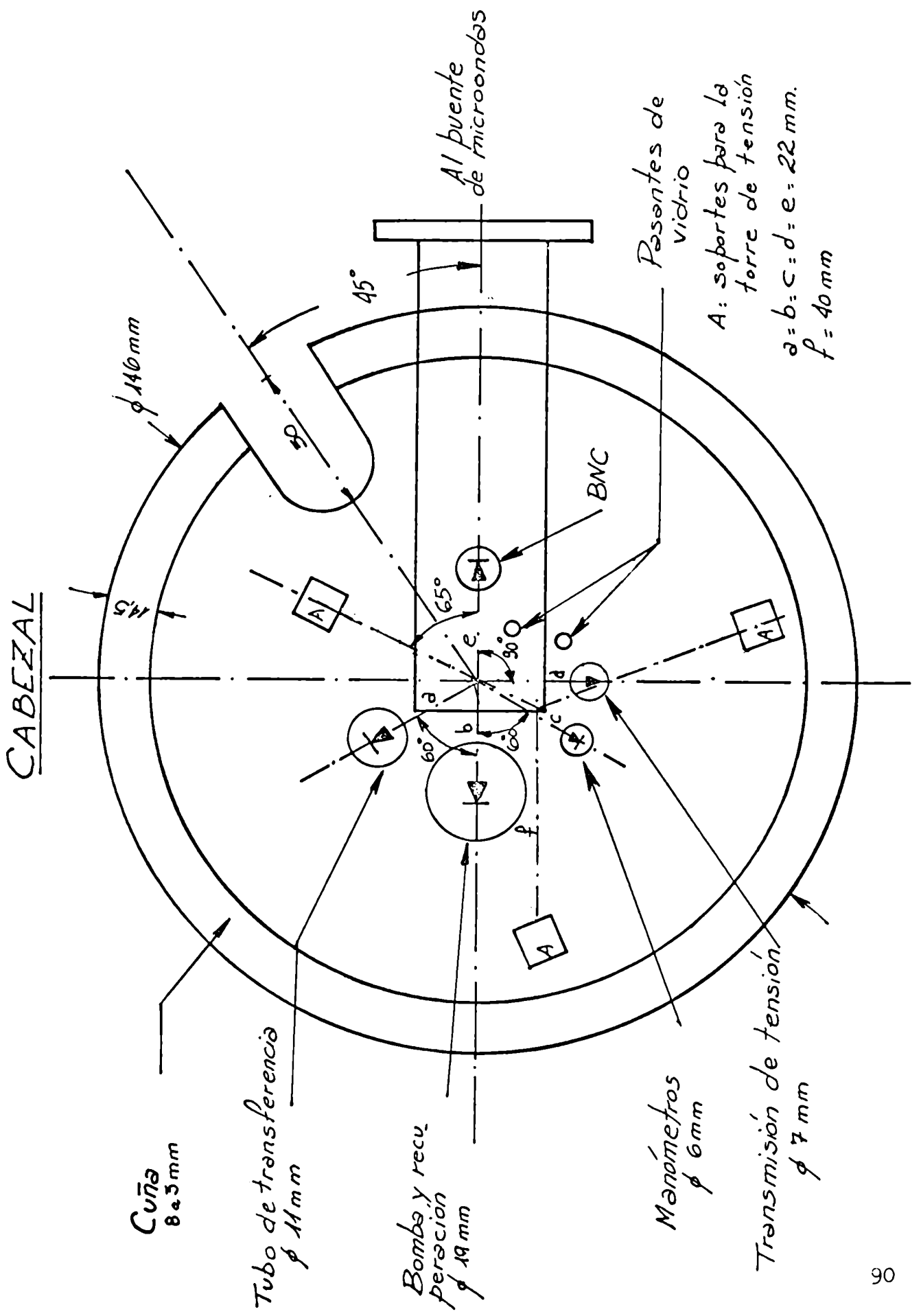


FIGURA 2-6

SISTEMA DE RECUPERACIÓN
Y BOMBEO DEL HELIO.

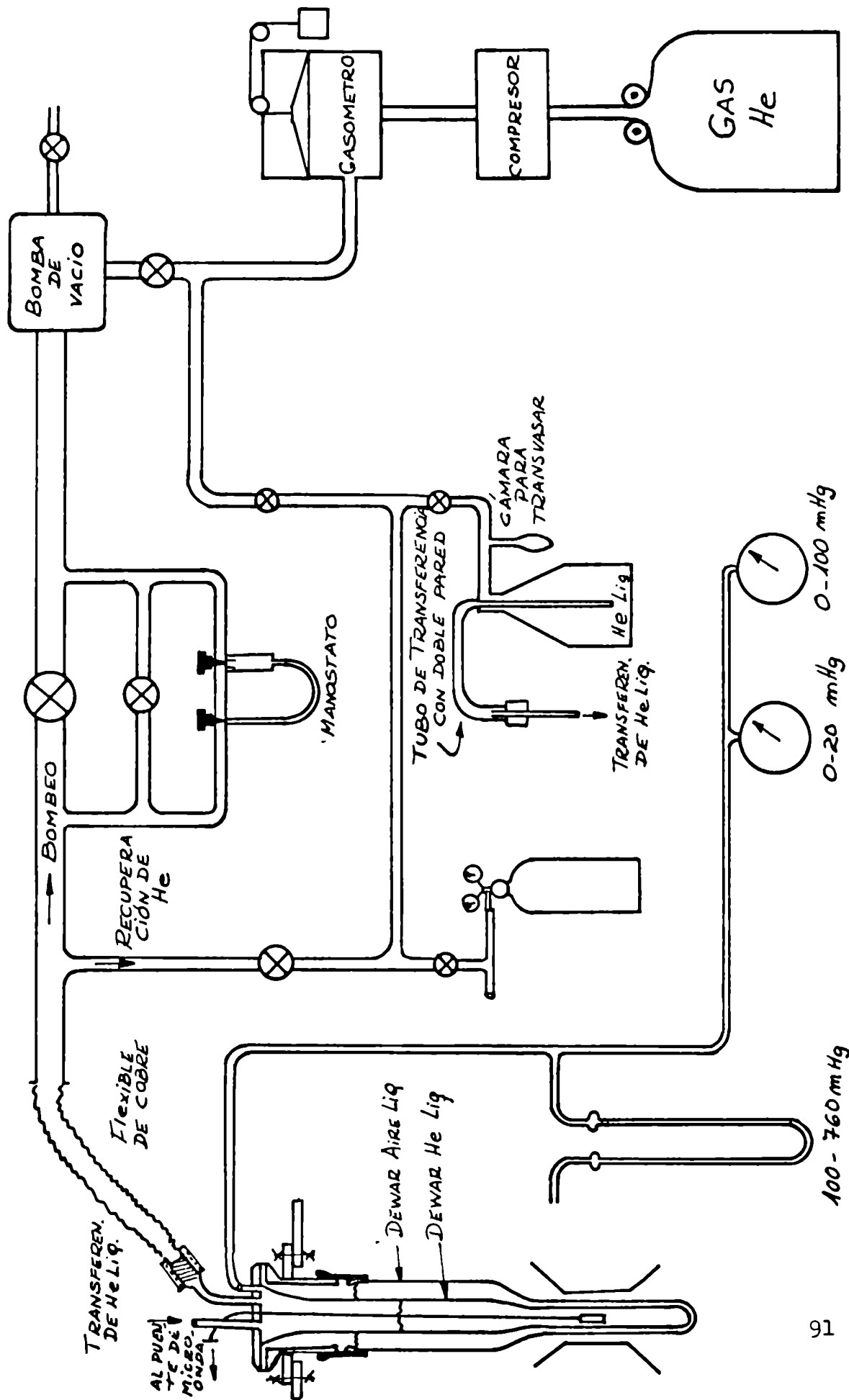
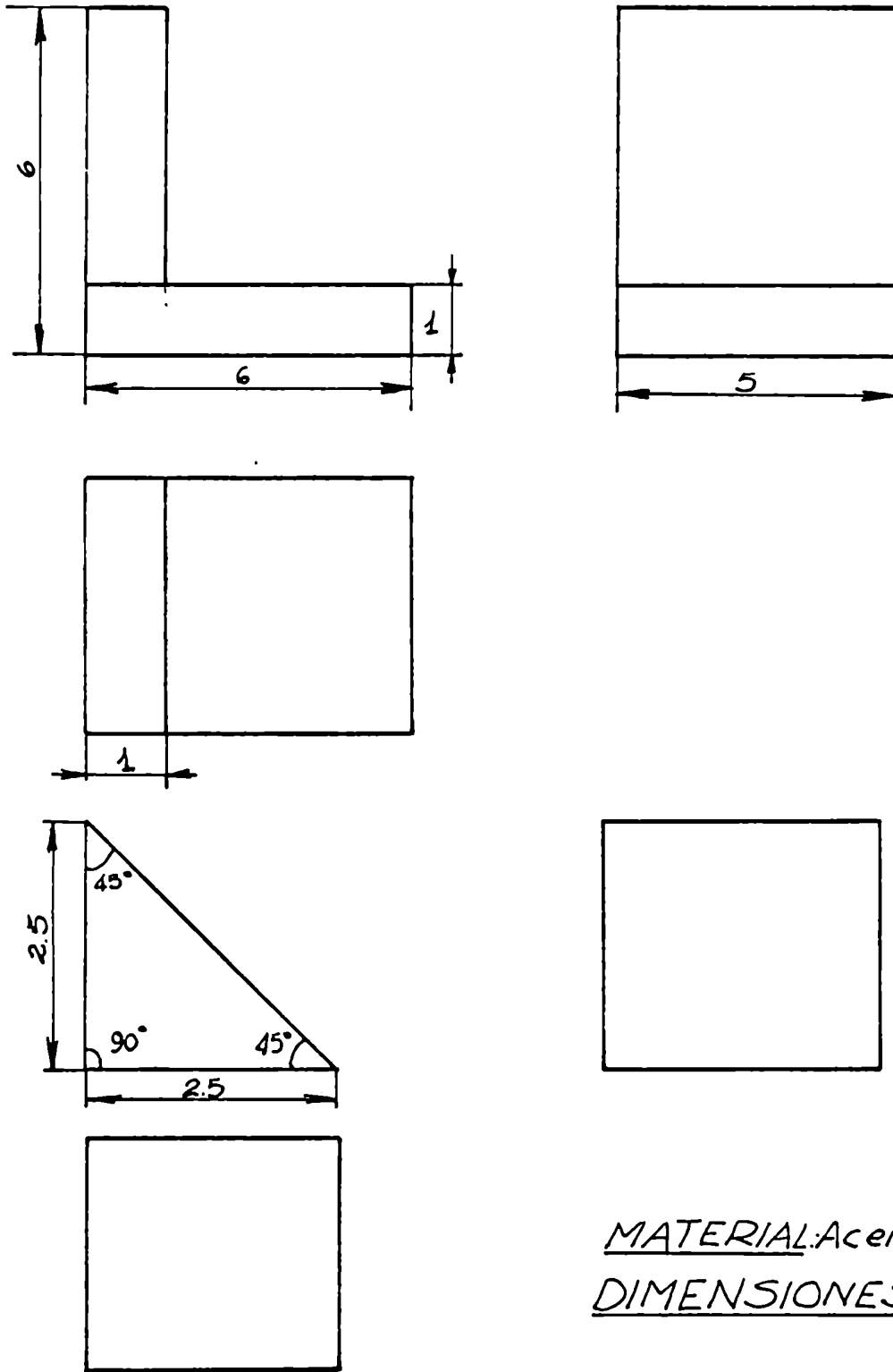


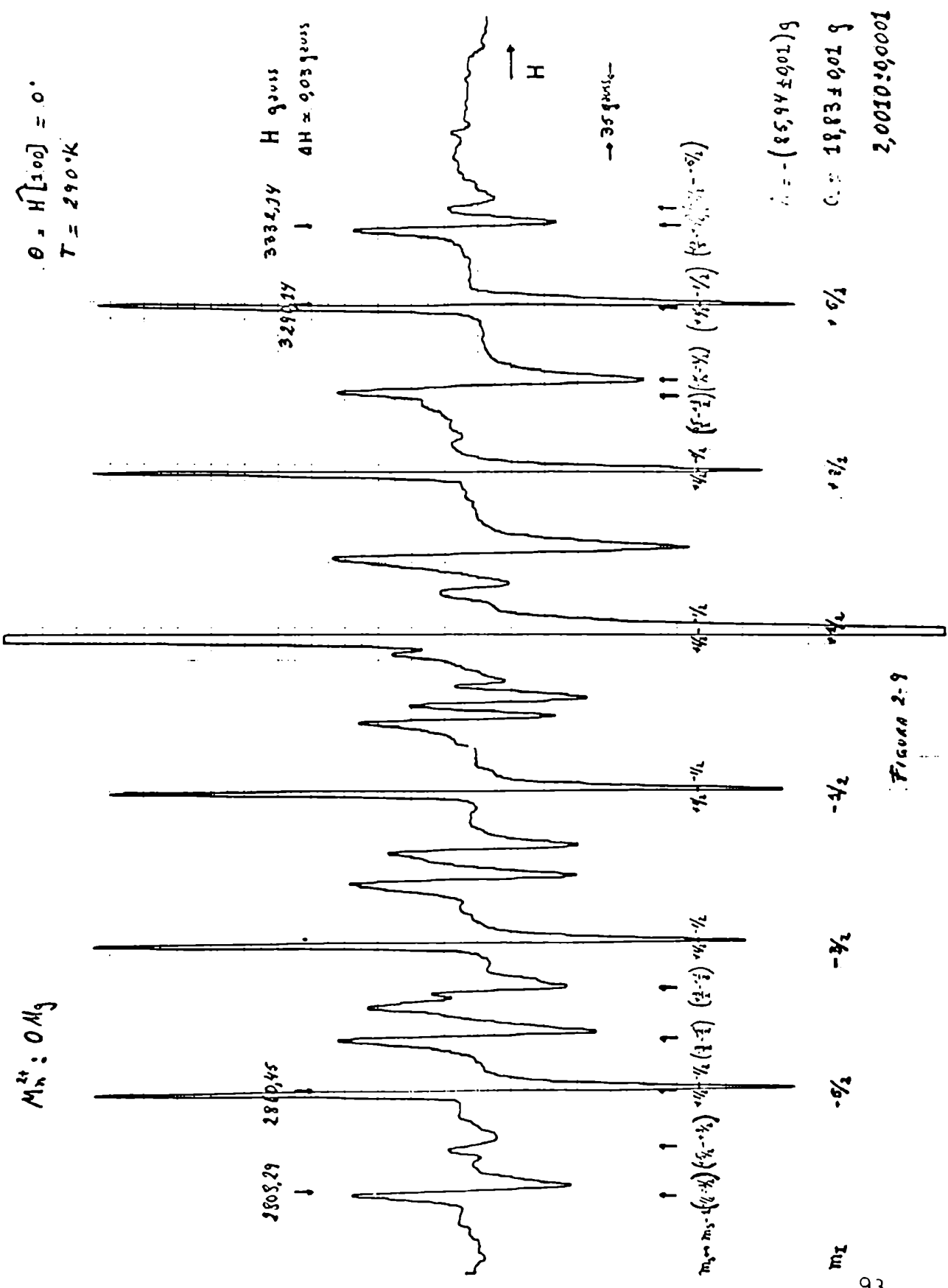
FIGURA 2-7

HERRAMIENTA PARA LA PREPARACIÓN
Y PULIDO DE CRISTALES



MATERIAL: Acero Indeformable
DIMENSIONES: cm.

FIGURA 2-8



$\delta(10054658)$
 $\delta(10054658)$
 $2,0010:0001$

Figure 2-9

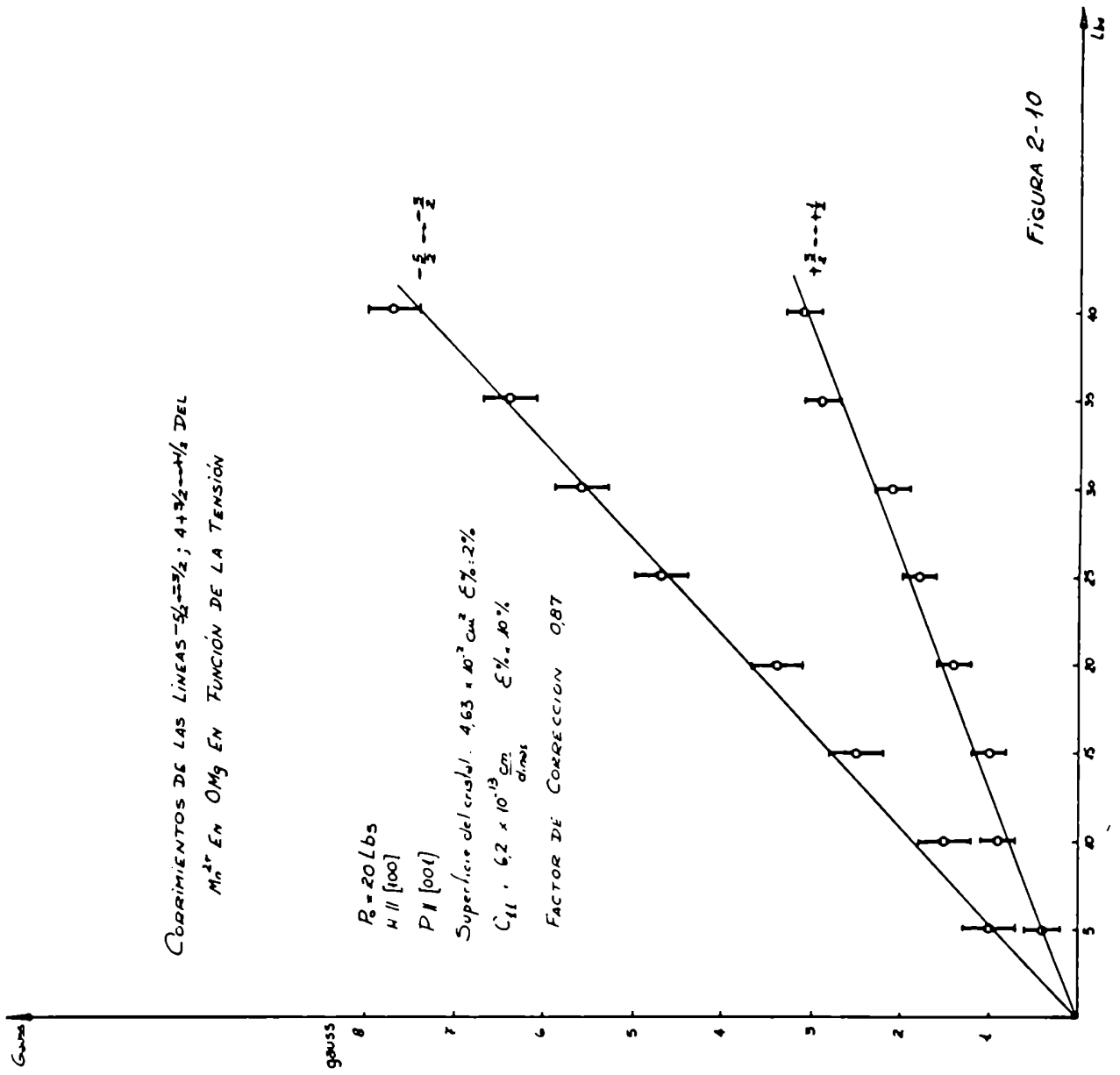


FIGURA 2-10

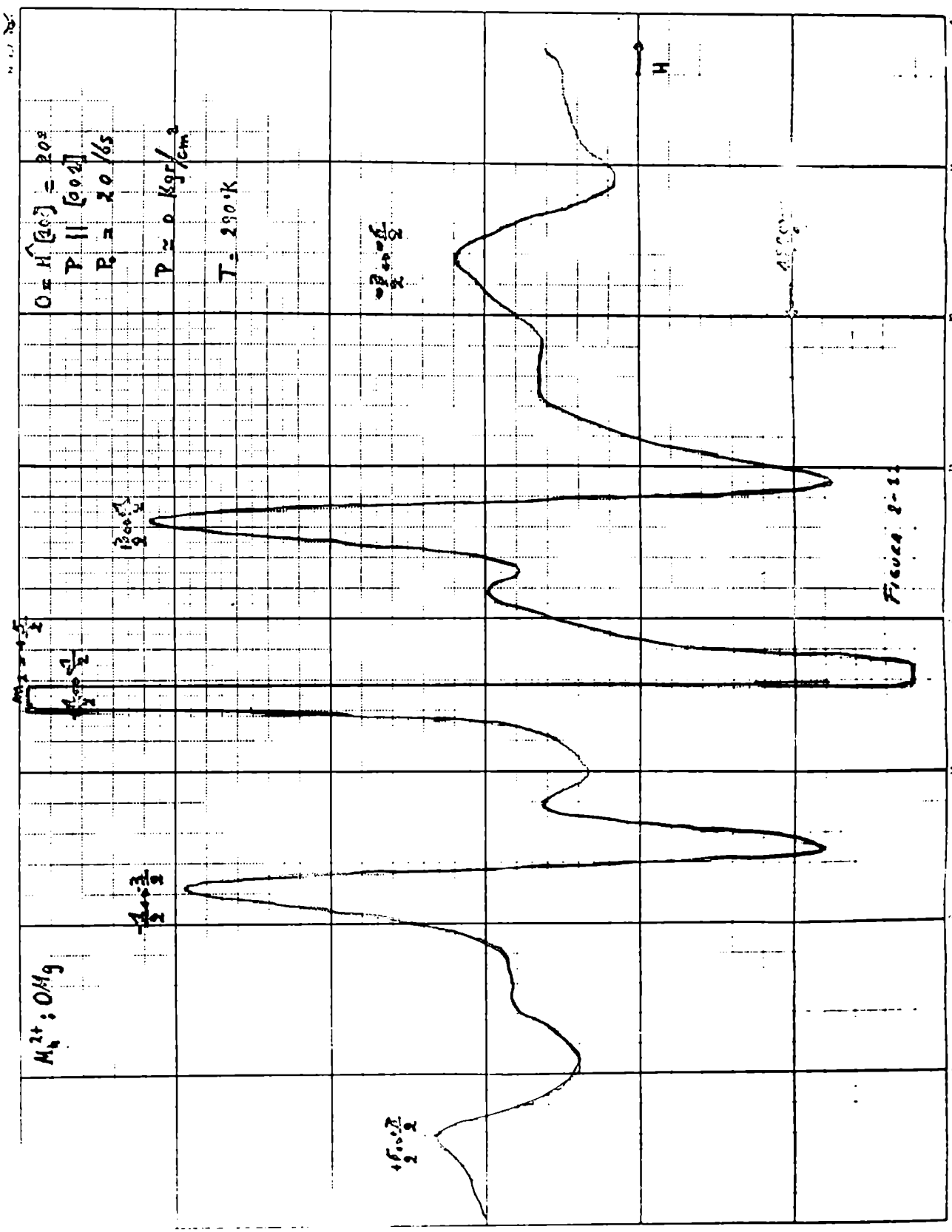


Figure 2-11

1. 17. 1952

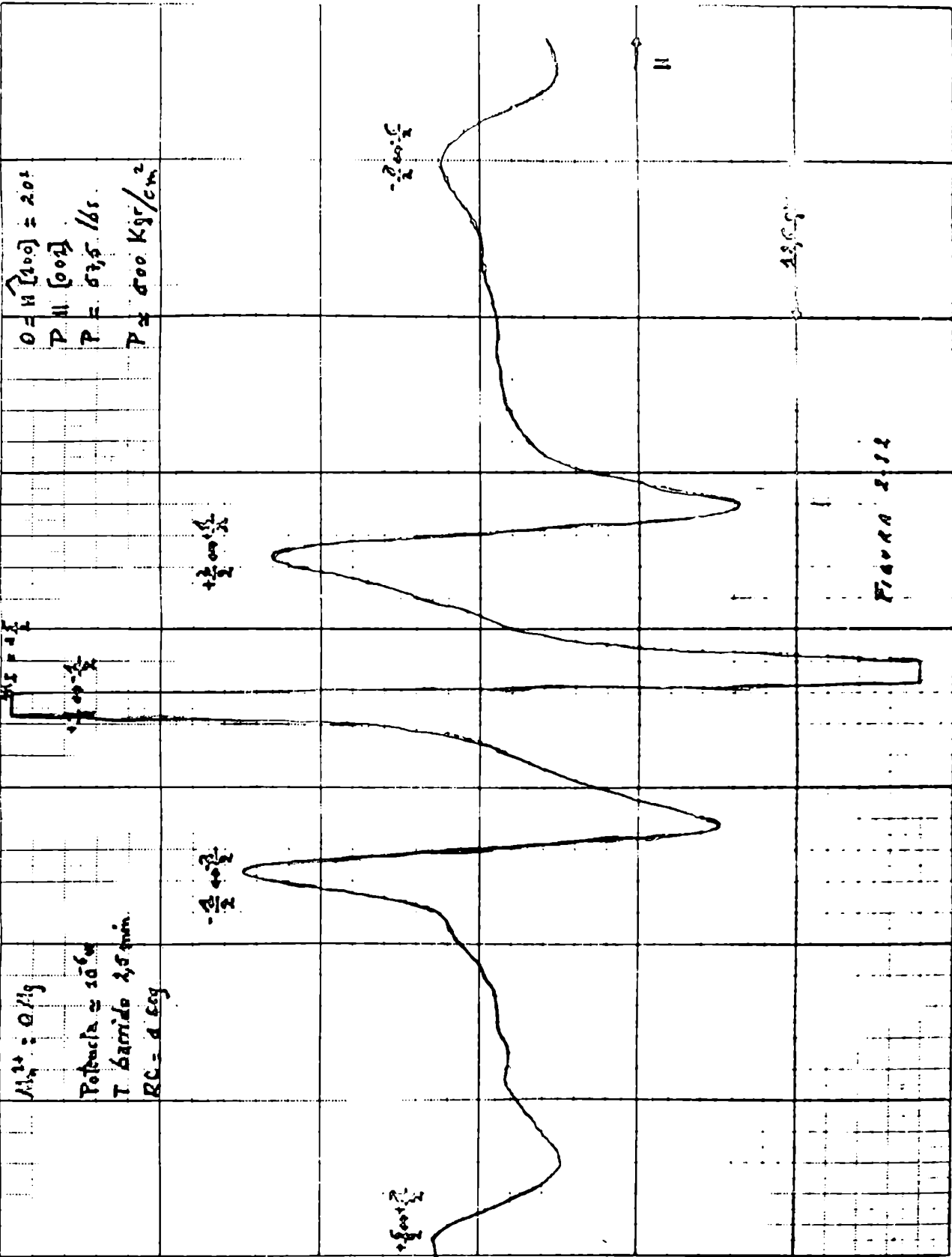


TABLE XI. Vapour pressure

P (mm Hg)	^4He (20°C mm Hg)	Equilibrium- H_2 (°C mm Hg)	Normal- H_2 (°C mm Hg)	N_2 (°C mm Hg)	O_2 (°C mm Hg)
	Scale T_{10} Clement, Logan, & Gaffney (1955)	Woolley, Scott, & Brickwedde (1948)	Woolley, Scott, & Brickwedde (1948)	Armstrong (1954) ($T > 63.2^\circ\text{K}$) Keenom & Bijl (1937) ($T < 63.2^\circ\text{K}$)	Hoge (1950a)
800	4.265, °K	20.44° K	20.56° K	..	90.69
780	4.238,	20.37	20.48	77.58° K	90.43
760	4.210, γ	20.27,	20.39,	77.36,	90.18
740	4.182,	20.18	20.30,	77.14	89.93
720	4.153,	20.09	20.21	76.91	89.67
700	4.124,	20.00	20.11	76.67	89.41
680	4.094,	19.90	20.02	76.43	89.14
660	4.064,	19.80	19.92	76.18	88.88
640	4.033,	19.70	19.82,	75.93	88.58
620	4.001,	19.60	19.72,	75.68	88.29
600	3.969,	19.50	19.62	75.41	87.99
580	3.936,	19.40	19.52	75.13	87.69
560	3.902,	19.30	19.41	74.85	87.38
540	3.867,	19.18,	19.30	74.56	87.06
520	3.832,	19.06,	19.18,	74.27	86.72
500	3.795,	18.94,	19.06,	73.97	86.37
480	3.757,	18.82	18.94,	73.66	86.01
460	3.719,	18.69	18.82	73.34	85.65
440	3.679,	18.57	18.69	73.00	85.29
420	3.638,	18.43,	18.55	72.66	84.93
400	3.595,	18.29	18.40,	72.30	84.58
380	3.551,	18.15	18.28,	71.92	84.22
360	3.506,	18.00	18.11	71.54	83.86
340	3.459,	17.83,	17.96	71.13	83.50
320	3.410,	17.67	17.79	70.70	83.14
300	3.356,	17.50	17.62	70.25	82.78
280	3.332,	17.32,	17.43,	69.77	82.42
270	3.305,	17.13,	17.34,	69.33	82.06
260	3.277,	17.03	17.25	68.88	81.70
250	3.248,	16.93	17.15	68.42	81.34
240	3.189,	16.83	17.05	67.95	80.98
230	3.158,	16.71,	16.94	67.48	80.62
220	3.126,	16.61,	16.83,	67.00	80.26
210	3.084,	16.50,	16.71,	66.53	79.90
200	3.060,	16.36	16.60	66.05	79.54
190	3.025,	16.23,	16.48,	65.58	79.18
180	2.988,	16.10	16.36,	65.11	78.82
170	2.951,	16.00	16.23,	64.64	78.46
160	2.911,	15.83	16.10	64.17	78.10
150	2.871,	15.68	15.95	63.70	77.74
140	2.828,	15.52	15.80	63.23	77.38
130	2.783,	15.35	15.64	62.76	77.02
120	2.735,	15.18	15.47	62.29	76.66
110	2.685,	15.00	15.29	61.82	76.30
100	2.632,	15.00	15.10	61.35	75.94

† Triple point at 63.15° K (84.0 mm Hg) from Keenom and Bijl (1937).

TABLE XI (cont.)

P (mm Hg)	^4He (20°C mm Hg)	Equilibrium- H_2 (°C mm Hg)	Normal- H_2 (°C mm Hg)	N_2 (°C mm Hg)	O_2 (°C mm Hg)
	Scale T_{10} Clement, Logan, & Gaffney (1955)	Woolley, Scott, & Brickwedde (1948)	Woolley, Scott, & Brickwedde (1948)	Armstrong (1954) ($T > 63.2^\circ\text{K}$) Keenom & Bijl (1937) ($T < 63.2^\circ\text{K}$)	Hoge (1950a)
90	2.575, °K	14.77° K	14.89° K	62.94° K	73.80
80	2.514,	14.56	14.68	62.39	73.09
70	2.447,	14.30	14.42	61.77	72.29
60	2.373,	14.04	14.15	61.06	71.39
50	2.290,	13.73†	13.83‡	60.24	70.39
45	2.244,	13.57,	13.67	..	69.81
40	2.194,§	13.40	13.51	59.28	69.15
35	2.140,	13.21	13.30	..	68.46
30	2.081,	12.99	13.09	58.08	67.67
25	2.016,	12.74	12.85	..	66.74
20	1.942,	12.46	12.57	56.48	65.67
18	1.908,	12.32	12.43	..	64.59
16	1.872,	12.17,	12.28	..	64.00
14	1.833,	12.02	12.11,	55.85	63.32
12	1.789,	11.83	11.92	..	62.50
10	1.739,	11.62	11.72	..	61.58
9	1.712,	11.50	11.59	..	61.01
8	1.682,	11.36	11.47	..	60.39
7	1.649,	11.23	11.34	..	59.68
6	1.613,	11.08	11.17	..	58.80
5	1.571,	10.88	10.88	..	58.29
4	1.522,	10.65	10.76	..	57.73
3.5	1.485,	10.53	10.64	..	57.06
3.0	1.404,	10.38	10.50	..	56.28
2.5	1.428,	10.23	10.32
2.0	1.387,	10.02	10.12
1.5	1.336,
1.0	1.270,
0.9	1.254,
0.8	1.236,
0.7	1.217,
0.6	1.195,
0.5	1.170,
0.4	1.140,
0.3	1.104,
0.2	1.056,
0.1	0.982,
0.08	0.960,
0.06	0.933,
0.04	0.897,
0.02	0.841,
0.01	0.781,

† Triple point at 13.81° K (52.8 mm Hg).

‡ Triple point at 13.95° K (54.0 mm Hg).

§ A-point at 2.173° K (38.002 mm Hg 20°C).

¶ Triple point at 54.36° K (1.14 mm Hg).

TABLE XI-1

TABLA DE VALORES EXPERIMENTALES

$M_n^{2+} : OM_g$			
Mag.	Valor	Error	Dim.
A	-85,94	$\pm 0,01$	Gauss
a	18,83	$\pm 0,01$	Gauss
g	2,0010	$\pm 0,0001$	
$c_{3g}^{(2)}$	$6,2 \times 10^{-13}$	$\pm 0,6$	cm/dinas
r	0,87	$\pm 0,8$	

TABLA 2-2

1 - RELAJACION ESPIN-RED

3-1 Introducción:

Hasta el momento sólo se ha considerado el problema de un ión paramagnético ubicado en una red cristalina estática, descrito por un Hamiltoniano cuyos parámetros brindan mucha información acerca de la simetría e intensidad de la interacción del ión paramagnético con los átomos que lo rodean.- Desde éste punto de vista la Resonancia Paramagnética Electrónica no es más que una rama de la espectroscopía del sólido, donde el ión paramagnético es utilizado como elemento sensor de la red rígida.-

Si ahora se considera que la red cristalina no es más rígida, sino que sus átomos pueden vibrar alrededor de sus posiciones de equilibrio, entonces se está en presencia de otra interacción, - del tipo dinámico entre el ión paramagnético y la red cristalina.- Esta interacción está caracterizada por un tiempo T_1 el cual es conocido como tiempo de relajación espín-red, y es una medida del tiempo requerido para transferir la energía de un sistema de espines a la red cristalina.-

Como ya se ha dicho antes, el mecanismo propuesto por J. H. Van Vleck y otros (13) (47) (48) establece que la relajación de un sistema de espines a la red se produce debido a la modulación del campo eléctrico cristalino, en la posición del ión paramagnético, introducida por las vibraciones de la red cristalina.- Si bien en muchos casos la coincidencia entre los valores de los tiempos de relajación espín-red calculados teóricamente y los hallados experimentalmente no ha sido satisfactoria, esto se debe a que muchas veces es difícil aislar experimentalmente la relajación espín-red de otros fenómenos de relajación, tales como relajación espín-espín -

y relajación interna etc...

El interés despertado por el estudio y medida de los tiempos de relajación espín-red tiene dos aspectos; el primero desde el punto de vista teórico, dió lugar al surgimiento de distintos modelos para la interpretación de los mecanismos de interacción por los cuales un sistema de espines intercambia energía con la red y el baño térmico; el segundo desde el punto de vista práctico, provee un criterio para la elección de los materiales más apropiados en la construcción de amplificadores de estado sólido tales como E.A.S.E.R. y M.A.S.E.R.-

Desde el punto de vista teórico se puede decir que la medida de tiempos de relajación espín-red no provee la información conveniente como para que de ellos se deduzcan modelos que contribuyan al mejor entendimiento de los mecanismos de relajación, ya que en un experimento de éste tipo es muy difícil separar las distintas contribuciones.- Sin embargo teniendo en cuenta los trabajos de Blume y Orbach (49) por un lado y el de J. Kondo (50) por el otro, acerca del cálculo de tiempos de relajación espín-red a partir de los coeficientes de espín-red, el primero en base a un modelo de cargas puntuales y el segundo a partir de un modelo de covalencia y superposición de las funciones de ondas del ión paramagnético con sus vecinos más próximos, es posible utilizar la medida de los tiempos de relajación espín-red como una verificación de los modelos propuestos a partir de la medida de los coeficientes de espín-red por experimentos de tensiones uniaxiales.-

En este trabajo los tiempos de relajación espín-red del sistema $Gd^{3+}:F_2Ca$ en el rango de temperatura de 1,3°K a 4,2°K, fueron medidos utilizando el método de la determinación del tiempo de recuperación de una línea de R.F.E. después de haber sido sa-

turada por un pulso de alta potencia de microondas.-

3-2 Descripción general del sistema para la medición de T_1 :

El método de microondas pulsadas, utilizado por muchos experimentadores (51) (52) (53) etc., es el que se ha adoptado para la medida del tiempo de relajación espín-red T_1 .-

El método consiste esencialmente en la observación del tiempo de recuperación de una línea de absorción de R.F.E. después que ella ha sido saturada por un pulso de microondas.-

Ahora será descrito en detalle el funcionamiento del sistema construido para la observación del fenómeno de relajación.-

En la figura 3-1 se puede observar el diagrama en bloques de dicho sistema.- Las dos llaves de diodos iguales LL_1 y LL_2 , cuyo funcionamiento y detalles de construcción serán dados más adelante, son capaces de producir desníveis mayores que 35 db en la potencia de microondas transmitida, en forma de pulsos con anchos e intervalos variables, cuando ellas son accionadas con el circuito electrónico de control adecuado.-

Las condiciones iniciales de la experiencia consisten en mantener primero la llave LL_1 cerrada y LL_2 abierta, ambas debidamente sintonizadas, y segundo el nivel de potencia adecuado para que pueda observarse, a través del receptor superheterodino, con el osciloscopio en continua el máximo de una línea de R.F.E. a punto de ser saturada.- Si ahora se abre LL_1 y se cierra LL_2 se observará que el nivel de continua sobre el osciloscopio descenderá a cero, indicando este hecho la saturación de la muestra (siempre que los niveles de potencia de microondas y la temperatura del baño sean los adecuados).- Si nuevamente se cierra LL_1 y se abre LL_2 se podrá observar que el nivel de continua, sobre el osciloscopio crece ex

ponencialmente hacia la posición inicial, con una constante de tiempo dada por el tiempo de relajación espín-baño T_2 , que en adelante será tomado como el tiempo de relajación espín-red T_1 ya que en los resultados obtenidos no se ha observado la presencia de "phenon - bottleneck".- Este fenómeno indicaría que la temperatura de los fonones en la red sería distinta de la del baño térmico, trayendo como consecuencia la desigualdad $T_2 \neq T_1$ (51).-

Las secuencias antes mencionadas se hacen a través de un circuito electrónico de control, como aquel mostrado en el esquema de la figura 3-1, de tal manera que el ancho de los pulsos y el intervalo entre los mismos puedan ser ajustados convenientemente con el objeto de dar primeramente el tiempo suficiente para saturar la totalidad de la línea de R.P.K. logrando por un lado que, una vez finalizado el pulso saturante, el sistema completo de espines arriba al equilibrio térmico y por otro, evitar los efectos de difusión; y segundo, dar el tiempo necesario para la recuperación total de la línea.- Disparando entonces el eje horizontal del osciloscopio sincronizadamente con los pulsos, es posible observar directamente, como se ve en la figura 3-2, la recuperación de la línea sobre la pantalla del osciloscopio.-

Con el objeto de medir los tiempos de relajación T_1 se ha construido un generador de exponenciales con constantes de tiempos variables con continuidad y determinadas por valores conocidos de resistencias y capacidades.- Este generador es disparado con los mismos pulsos que gobiernan los pulsos de microondas.- Luego, si se barre el eje horizontal del osciloscopio con estas exponenciales y se ajusta su constante de tiempo hasta observar una línea recta sobre la pantalla del osciloscopio, se puede medir el tiempo de relajación T_1 , hallando el producto RC entre las resistencias y ca-

capacidades utilizadas.- La principal fuente de error proviene de la determinación de la línea recta sobre el osciloscopio, pero éste error puede ser acotado, y está dentro del 1% de la medición.-

La razón por la cual se ha introducido la llave de diodos LL_2 es a los efectos de impedir que la etapa de FI (pre y amplificador) sea saturada con los pulsos de microondas y más aún, ajustando los niveles de potencia reflejada y transmitida por las llaves LL_1 y LL_2 , es posible lograr que la etapa de FI no acentúe la existencia de los pulsos de microondas, siempre que la llave LL_2 trabaje en contra fase respecto de la llave LL_1 .-

El conjunto de, fuente, generador y conformadores de pulsos Tektronix A160, A161, A162 y A163 son los que proporcionan los pulsos con intervalos variables entre 100 μ s y 10 seg y anchos variables entre 10 μ s y 0,1 seg.- Los pulsos positivos de alrededor de 40 volts son utilizados por un lado, para producir, con distintas combinaciones de resistencias y capacidades, ondas exponenciales cuyas constantes de tiempos varían desde 0 seg hasta 0,1 seg y que son utilizadas, como ya se dijo, para el barrido horizontal del osciloscopio, con el objeto de la posterior medida de los tiempos de relajación exponencial T_1 ; por otro lado, estos pulsos positivos son utilizados para que a través de un circuito de control, los dos diodos de contacto puntual de germanio 1N419 de la llave LL_1 sean polarizados debidamente, queriendo decir con ésto lo siguiente: - cuando aparece el pulso positivo de 40 volts a la entrada del control de la llave LL_1 , éste hace que la tensión sobre los diodos sea +0 volts consiguiendo de ésta manera que los diodos estén en la zona de conducción y por lo tanto se ha cortocircuitado la capacidad presentada por los diodos entre sus electrodos; de esta manera se logra que durante el transcurso del pulso positivo de 40 volts,

la llave de diodos LL_1 transmita microondas.- Inversamente, cuando desaparece el pulso a la entrada del circuito de control, este simultáneamente aplica una tensión inversa del orden de -22 volts - (ajustables) sobre los diodos, llevándolos a la zona de no conducción, permitiendo de éste modo que la capacitancia entre los diodos - actúe, junto con la inductancia de la guía de ondas, como un circuito resonante serie a la frecuencia de las microondas, presentando una impedancia mucho más baja que la impedancia característica de la guía de ondas, logrando que la potencia de microondas transmitida caiga a valores que están por encima de los 35 db de la potencia inicial.-

Como se ha dicho previamente la llave LL_2 debe trabajar en contra fase respecto de la llave LL_1 .- Para lograr esto se ha construido otra llave de diodos enteramente similar a la llave LL_1 y que es controlada por otro circuito también similar a aquel que controla la llave LL_1 , pero con la diferencia que a su entrada se ha intercalado un circuito inversor de pulsos, consiguiendo de éste modo que el funcionamiento de LL_1 y LL_2 sea totalmente opuesto.-

Los tiempos de relajación más cortos que pueden medirse están limitados por el tiempo de respuesta del amplificador de FI que es del orden del microsegundo.-

El sistema para lograr temperaturas del helio líquido es el mismo que el construido para los experimentos de tensiones uniaxiales en lo que se refiere al sistema de bombas y recuperación del helio, pero se ha utilizado el sistema de Dewars y cabezal de microondas con una cavidad rectangular que opera en el modo TK_{102} , Varian (2).-

3-3 Descripción de las unidades del sistema:

Ahora será tratado en detalle cada una de las partes que integran el sistema para la medición de T_1 .-

Llaves de diodos LL_1 y LL_2 :

Las llaves de diodos construídas siguen los lineamientos generales de aquella realizada por Mc Avey (54) y cuyo esquema pug de ser visto en la figura 3-3.-

Las llaves utilizan diodos para computadoras de contacto puntual de germanio 1N419.- Estos diodos han sido elegidos porque pueden manejar altas corrientes directas (del orden de los 100 ma) y altos voltajes inversos sin producir avalancha.- Otra característica sobresaliente de estos diodos es que pueden ser operados en alta velocidad con circuitos relativamente sencillos.-

El funcionamiento de un diodo colocado en el interior de una guía de ondas; puede entenderse claramente suponiendo que, en serie con la resistencia R_L y la inductancia L de la guía de ondas, el diodo agrega el paralelo de una resistencia variable R_d con una capacidad C_d .- Cuando el diodo es polarizado en forma directa, la resistencia R_d es muy baja, por tanto la capacidad C_d está cortocircuitada y la guía de ondas queda inalterada desde el punto de vista de las microondas, salvo las pérdidas por inserción que introduce el material con el cual está construído el diodo y que no sobrepasa los 2 db.- Si ahora el diodo es polarizado en forma inversa, la resistencia R_d es muy grande, quedando así la capacidad C_d en serie con la impedancia característica de la guía de ondas.- Si la inductancia L y la capacitancia C_d forman un circuito serie resonante, de impedancia sensiblemente más baja que la de la guía de ondas, es posible reflejar gran parte de la potencia de microon

das incidente sobre el diodo.-

Por medio de la configuración antirresonante (55), consistente en otro diodo colocado en la guía de ondas a un número impar de cuartos de longitudes de onda del primer diodo, es posible lograr una atenuación total dada por la suma de las atenuaciones individuales de cada diodo.-

Los diodos están colocados en una línea coaxial terminada en un cortocircuito movable que permite adicionar reactancia capacitiva e inductiva en serie, permitiendo de este modo que la llave sea sintonizable en una banda de frecuencias que va desde los 8,6 GHz a 9,6 GHz con un ancho de banda del orden de 3 MHz con atenuaciones mayores que 35 db.- La misma línea coaxial provee las conexiones de los voltajes de polarización para los diodos.-

La construcción mecánica de las llaves de diodos permite el movimiento de los diodos en la dirección perpendicular a la guía de ondas, con el objeto de minimizar las pérdidas por inserción.-

Circuito de control de las llaves de diodos:

Ambas llaves de diodos son operadas simultáneamente mediante un pulso aplicado por un generador.- Como deben operar en contrafase y sincronizadamente se ha previsto un circuito que, desde un único pulso, lleva cada una de las mismas a polarizaciones adecuadas.- El esquema de este circuito puede ser visto en la figura 3-4.-

La primera de ellas, normalmente a un potencial negativo de aproximadamente 22 volts, variable hasta 0 volts, para presentar la capacidad que se requiere para atenuación en la guía, obtiene esta polarización de una fuente regulada de -22 volts.- A su vez esta asociada al circuito del emisor de un transistor 2N1304, cuyo co

lector está a +7 volts y normalmente abierto.- En el circuito de la base de este transistor, protegido por un Zener de 24 volts, se recibe la señal de un seguidor del emisor logrado con un transistor 2N3417 polarizado con +40 volts en colector y -22 volts en emisor, lo que le permite operar con pulsos del orden de los 40 volts positivos.- Todo el circuito queda acoplado en continua, para evitar las variaciones en el valor medio de la salida.-

La base del transistor 2N3417 recibe los pulsos del generador, que por esta vía operan los diodos de la llave, saturando el transistor 2N1304 y llevando por lo tanto la tensión de su emisor a aproximadamente +7 volts, con lo que la llave conduce, atenuando un mínimo, como se aclarará al hablar de su sintonía.-

La otra llave es operada por un circuito esencialmente similar, pero intercalando un inversor de pulso logrado con un transistor 2N3859.- La diferencia esencial es que, dada las condiciones de polarización del inversor, si no hay pulso a la entrada, el transistor de salida estará normalmente saturado, lo que hace que la llave normalmente no atenúe.-

Se ha previsto la posibilidad de, mediante una llave individual en cada circuito, se puedan dejar ambas llaves de diodos en la posición de no atenuar, cada una independientemente de la otra, a efectos de sintonía y operación sin pulsos.-

Fuentes de polarización para las llaves de diodos:

Consisten en un conjunto de tres fuentes reguladas, que entregan las tensiones necesarias para el circuito de operación de las llaves de diodos.- Las tensiones entregadas por ellas son +7 volts, -22 volts y +40 volts.- Los circuitos son básicamente igua-

los y pueden ser vistos en la figura 3-5.-

El circuito de regulación idéntico para las tres salve - en el divisor de tensión de salida, consiste en un transistor de potencia serie AD149 cuya tensión de base es controlada por la salida de un seguidor de emisor, colocado para adaptar la tensión continua de trabajo del transistor AD149, que consiste en un transistor OC79.- Este recibe a su vez la tensión de control de un transistor BC112, que compara en colector las tensiones de un Zener - (en emisor) y del divisor de tensión de salida (en base).-

Un capacitor de filtro a la salida disminuye aun más las variaciones rápidas de tensión, suavizándolas, pero con una pérdida de regulación neta.- La solución obtenida es de compromiso.-

Generador de exponenciales:

Consiste esencialmente en un circuito RC cuyas capacidades de 0,01 μ F, 0,01 μ F, y 1 μ F se cargan a través de resistencias de 0 ohms a 100 Kohms variables, tomando la energía de una batería de 44 volts.- El circuito correspondiente puede ser visto en la figura 3-6.-

La constante de tiempo de la exponencial resultante queda determinada completamente por las resistencias y capacidades utilizadas.- El resto del circuito consiste en la llave electrónica necesaria para, con un pulso exterior, determinar el instante en que la capacidad C utilizada debe comenzar a cargarse.-

Se requiere un pulso positivo mayor que la tensión de las baterías (44 volts) que, pasando por un seguidor catódico logrado con 612AF7 para evitar la carga del generador de pulsos, agita sobre el condensador, llevándolo a potencial cero.- Para evi-

tar cargas en sentido contrario, actúa un par de diodos 6AL5 que conducen cuando las tensiones sobre el capacitor son menores que cero.- Otro seguidor antedicho, logrado con 6L2AT7 entrega la exponencial procesada al circuito que la requiera.-

3-4 Mediciones y resultados:

Las mediciones de los tiempos de relajación spin-red fueron hechas sobre el sistema $Gd^{3+}:P_2O_5$ donde el ión paramagnético Gd^{3+} entra como impureza en el lugar del ión Ca^{2+} , con una proporción de dopaje del 0,1%. Según la variación angular del espectro, entendiendo por variación angular las distintas posiciones del campo magnético respecto de los ejes cristalinos, fue posible deducir que, en el cristal se encontraban iones de Gd^{3+} en presencia de dos tipos de simetrías, siendo una de ellas cúbica y la otra tetragonal, correspondiendo cada una a distintos mecanismos de compensación de cargas, originado por el reemplazo de un ión de Ca^{2+} por uno de Gd^{3+} (56) (57).-

Las mediciones fueron hechas en el rango de temperaturas que va desde 1,2 °K a 4,2 °K.- Estas temperaturas fueron alcanzadas y medidas, disminuyendo y midiendo la presión del vapor del helio líquido.-

Con el objeto de comparar los resultados aquí obtenidos con los dados en (52), se han medido los tiempos de relajación spin-red en función de la temperatura para la línea de más bajo campo (aproximadamente 1000 gauss) de los iones de Gd^{3+} ubicados en la simetría tetragonal, con $H // [001]$.-

Los resultados pueden observarse en el gráfico 3-7.- La dependencia lineal obtenida entre la inversa de los tiempos de re-

relajación espín-red y la temperatura confirman que a éstas temperaturas prevalece el proceso directo (véase sección 3-5).- Los valores obtenidos para T_1 están, dentro del error experimental del $\pm 15\%$, en buen acuerdo con aquellos de S.I. Warshaw (52).-

La figura 3-2 muestra el crecimiento de aquella línea a $4,2^\circ\text{K}$ con un tiempo $T_1 = 600 \mu\text{seg}$.-

Se observó que los tiempos de relajación dependen fuertemente de la orientación del campo magnético respecto de los ejes cristalográficos, obteniéndose para la misma línea: $T_1 = 90 \mu\text{seg}$ para $H // [110]$ y $T = 4,2^\circ\text{K}$.-

Además se midió el tiempo de recuperación de la línea $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ de los iones de Gd^{3+} ubicados en simetría cúbica, obteniéndose: $T_1 = 250 \mu\text{seg}$ para $H // [001]$ y $T = 4,2^\circ\text{K}$.- Se observa, pues, una dependencia de los tiempos de relajación con la simetría vista por el ión paramagnético.-

3-5 Interpretación teórica de los resultados:

En ésta sección serán formulados los lineamientos generales del así llamado proceso directo, que tiene lugar cuando se producen transiciones entre dos estados de espín $|a\rangle$ y $|b\rangle$, causando la creación o aniquilación de un fonón con energía $\hbar\omega = E_b - E_a$. El formalismo utilizado será semejante al ya empleado por R.L. Orbach (54) y G.D. Jeffries (51).- La razón por la cual se tratará este mecanismo en particular es que la dependencia respecto de la temperatura de los tiempos de relajación espín-red brindada teóricamente por dicho mecanismo, está en buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo.-

Supongamos que el sistema de espines, formado por el con

junto de iones paramagnéticos, está en el interior de una red cristalina cuyas vibraciones pueden representarse por un sistema de fonones, es decir un conjunto de osciladores con una energía media $\bar{E} = (\bar{p}(\nu) + \frac{1}{2}) \cdot h\nu$, donde $\bar{p}(\nu)$ es el número de ocupación o sea el número medio de fonones con energía $h\nu$.-

El sistema de espines se acopla al sistema de fonones por intermedio de un Hamiltoniano fenomenológico H_{OL} , consistente en una interacción dinámica dependiente del tiempo entre el campo eléctrico fluctuante y el movimiento orbital en primer lugar, para luego interactuar con el sistema de espines vía el acoplamiento espín-órbita.- Esta interacción dependiente del tiempo es la responsable del fenómeno de relajación espín-red y es la que induce transiciones entre los estados $|a\rangle$ y $|b\rangle$ con energías E_a y E_b respectivamente, permitiendo de éste modo la creación o aniquilación de un fonón con energía $h\nu = E_b - E_a$, cumpliendo así con el principio de conservación de energía.-

Supondremos además que el sistema de fonones está fuertemente acoplado al baño térmico, de manera tal que su temperatura sea siempre la del baño, al que se considera con capacidad calorífica infinita.- Luego la temperatura del baño y por lo tanto la del sistema de fonones será constante y se denominará T .- En consecuencia el número de ocupación $\bar{p}(\nu)$ será constante y su valor en equilibrio térmico estará dado por:

$$\bar{p}_e(\nu) = (\exp(h\nu/kT) - 1)^{-1} \quad 3-1$$

(ya que los fonones obedecen a la estadística de Bose - Einstein) significando con éste hecho que el fonón creado como consecuencia de la transición entre niveles de espín pasa inmediatamente al ba

No.-

Consideremos ahora el caso de dos estados $|b\rangle$ y $|a\rangle$ con energías E_b y E_a y poblaciones en equilibrio térmico N_b y N_a .- Además tendremos en cuenta las siguientes condiciones y definiciones:

$$\begin{aligned} N_b + N_a &= N = \text{población total de los estados } |b\rangle \text{ y } |a\rangle \\ N_a - N_b &= n_s = \text{diferencia de poblaciones en equilibrio térmico} \\ W_{ab} &= \text{probabilidad de transición por unidad de tiempo} \\ &\quad \text{del estado } |a\rangle \text{ al estado } |b\rangle \\ W_{ba} &= \text{probabilidad de transición por unidad de tiempo} \\ &\quad \text{del estado } |b\rangle \text{ al estado } |a\rangle \\ E_b - E_a &= h\nu = \text{posición relativa en energía de los dos estados} \end{aligned} \quad 3-2$$

Si el sistema de espines está en equilibrio térmico con el sistema de fonones a la temperatura del baño T, la relación entre las poblaciones de los dos estados $|b\rangle$ y $|a\rangle$ está dada por el factor de Boltzmann:

$$N_b / N_a = \exp(-h\nu / kT) \quad 3-3$$

Si ahora, por alguna razón se ve modificada la población de equilibrio de éstos dos niveles, como sucede cuando la muestra absorbe un pulso de alta potencia de energía resonante del campo electromagnético de microondas, el sistema de espines no estará más en equilibrio térmico y denominaremos con n_a y n_b las nuevas poblaciones de los estados $|a\rangle$ y $|b\rangle$.- Para este estado de no equilibrio tendremos en cuenta las siguientes relaciones y definiciones:

$$n_a + n_b = N$$

3-4

$$n_a - n_b = n$$

y como siempre, la relación entre las poblaciones estará dada nuevamente por el factor de Boltzmann:

$$n_b / n_a = \exp(-h\nu / kT_s) \quad 3-5$$

donde $T_s \neq T$ es la definición de temperatura de espín.-

Conceptualmente se puede decir que el tiempo de relajación espín-red T_1 mide el tiempo que toma la temperatura de espín T_s en alcanzar la temperatura de equilibrio térmico T .-

La variación temporal de la población de cada uno de los estados $|a\rangle$ y $|b\rangle$ puede ser escrita como sigue:

$$\frac{dn_a}{dt} = W_{ba} \cdot n_b - W_{ab} \cdot n_a$$

y

$$\frac{dn_b}{dt} = W_{ab} \cdot n_a - W_{ba} \cdot n_b$$

3-6

luego

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d(n_a - n_b)}{dt} = 2 \cdot (W_{ba} \cdot n_b - W_{ab} \cdot n_a) \quad 3-7$$

que puede escribirse como:

$$\frac{dn}{dt} = (W_{ba} - W_{ab}) \cdot N - (W_{ba} + W_{ab}) \cdot n \quad 3-8$$

Cuando $t \rightarrow \infty$ el sistema de espines tiende al equilibrio térmico, en consecuencia $dn/dt \rightarrow 0$; $n - n_0 = N_a - N_b$ y como $N = n_0$

se cumple que:

$$(W_{ba} - W_{ab}) \cdot (N_a + N_b) = (W_{ba} + W_{ab}) \cdot (N_a - N_b) \quad 3-9$$

teniendo en cuenta esta última relación y reemplazandola en la ecuación 3-8 se tiene:

$$dn/dt = (W_{ba} + W_{ab}) \cdot (n_0 - n) \quad 3-10$$

Integrando esta ecuación, con la condición que en $t = 0$ es $n = 0$ (saturación de los niveles por un pulso de alta potencia) y llamando:

$$(W_{ba} + W_{ab}) = 1/T_1 \quad 3-11$$

se obtiene:

$$n = n_0(1 - \exp(-t/T_1)) \quad 3-12$$

Como la señal de R.P.E. es proporcional a n , se podrá observar que la recuperación de una línea, luego de haber sido saturada, es exponencial y crece con una constante de tiempo dada por la inversa de la suma de las probabilidades de transición por unidad de tiempo entre los estados $|a\rangle$ y $|b\rangle$. - Luego el método de medición de T_1 , basado en la observación del tiempo de recuperación de una línea de R.P.E. después de haber sido saturada da directamente el tiempo en que el sistema de espines, fuera de equilibrio térmico a una temperatura de espín $T_s = \infty$ (saturación de los niveles $n_a = n_b$), tarda en alcanzar el equilibrio térmico a la temperatura T del baño. -

Para hallar la dependencia de T_1 con la temperatura habrá que estimar las probabilidades de transición W_{ab} y W_{ba} en base algún modelo, que en éste caso como ya se dijo será el comúnmente llamado proceso directo.-

Las expresiones generales para las probabilidades de transición por unidad de tiempo entre dos estados $|a\rangle$ y $|b\rangle$ del ión paramagnético son (57):

$$W_{ab} = \frac{2}{h} |\langle f | H_{\text{pert}} | i \rangle|^2 \cdot r(\nu) \quad 3-13$$

$$W_{ba} = \frac{2}{h} |\langle f | H_{\text{pert}} | i \rangle|^2 \cdot r(\nu)$$

donde $r(\nu)$ es la densidad de estados finales, $|i\rangle$ y $|f\rangle$ son los estados inicial y final respectivamente y H_{pert} es el Hamiltoniano de interacción dependiente del tiempo, que estará dado por el Hamiltoniano de spin-red siguiente:

$$H_{\text{pert}} = H' = \sum_{n, i, e} g_{i,1}^{(n)} \cdot O_{i,0}^{(n)} \cdot e_{i,e} \quad 3-14$$

Una formulación más general que tiene en cuenta términos de ordenes superiores en la deformación para H' , es dado en el Apéndice K.- Allí podrá verse como surgen en forma natural los distintos mecanismos por los cuales un sistema de espines intercambia energía con los fonones de la red cristalina.-

Cada uno de los factores que intervienen en 3-14 tienen el mismo significado que en el capítulo de tensiones uniaxiales, - sólo que $e_{i,e}$ viene ahora expresado en términos de los desplazamientos cartesianos de todos los átomos que forman la red, en la -

siguiente forma:

$$e_{1,0} = Q_{1,0} / N = (1/N) \sum_{l,b,r} e_{1,0}^{l,b,r} \cdot \bar{\mathbf{r}}_{1,b}^r \quad 3-15$$

Donde $Q_{1,0}$ es el modo normal que se transforma como la componente e de la representación irreducible Γ_1 del grupo puntual considerado, $e_{1,0}^{l,b,r}$ es el coeficiente que da la contribución al modo normal $Q_{1,0}$ de la componente r del vector posición $\bar{\mathbf{r}}_{1,b}$ del átomo b en la celda l del cristal.- El índice r varía de 1 a 3 correspondiendo a x, y, z .- Si el cristal tiene N celdas con n átomos por celda, entonces l puede tomar N valores y b n valores.-

Los vectores posición $\bar{\mathbf{r}}_{1,b}$ pueden expresarse en términos de las coordenadas vibracionales de la red, como sigue (56):

$$\bar{\mathbf{r}}_{1,b} = -i (n/2\pi N_b)^{1/2} \sum_{\mathbf{k},p} \bar{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},b,p} \cdot (a_{\mathbf{k},p}^\dagger \cdot e^{-i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{r}}} + a_{\mathbf{k},p} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \bar{\mathbf{r}}})_x \\ = \sum_{\mathbf{k},p} \bar{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},b,p} \cdot a_{\mathbf{k},p}^\dagger \quad 3-16$$

donde $a_{\mathbf{k},p}$ y $a_{\mathbf{k},p}^\dagger$ son los operadores aniquilación y creación de fonones con momento \mathbf{k} , polarización p y energía $\hbar\omega_{\mathbf{k},p}$; $\bar{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},b,p}$ es el vector polarización de la vibración de los átomos en la posición b de la celda unidad, debido a fonones con momento \mathbf{k} y polarización p ; N_b es la masa de los átomos b .-

Reemplazando ahora la ecuación 3-16 en la ecuación 3-15 y considerando que todos los átomos tienen la misma masa N se tiene:

$$\begin{aligned}
 a_{1,0} &= -(1/2) \cdot (h/2\pi h) \sum_{l,b,r} a_{1,0}^{I,b,r} \sum_{k,p} a_{k,b,p}^r \times \\
 &= (a_{k,p}^+ \cdot e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{I}} + a_{k,p} \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{I}}) \cdot v_{k,p}^{-1/2}
 \end{aligned}
 \tag{3-17}$$

Mirando las expresiones 3-14 y 3-17 es fácil observar que el Hamiltoniano de perturbación H' queda separado en el producto de dos tipos de operadores que operan en distintos espacios, uno sobre los estados del ión paramagnético ($O_{1,0}^{(n)}$) y el otro sobre los estados vibracionales de la red ($a_{k,p}^+$ y $a_{k,p}$).— Este hecho simplifica el cálculo de las probabilidades de transición 3-13 entre los estados $|a\rangle$ y $|b\rangle$ del ión paramagnético, ya que éstos pueden ser escritas como el producto de elementos de matrices de operadores que actúan solos sobre sus estados correspondientes.—

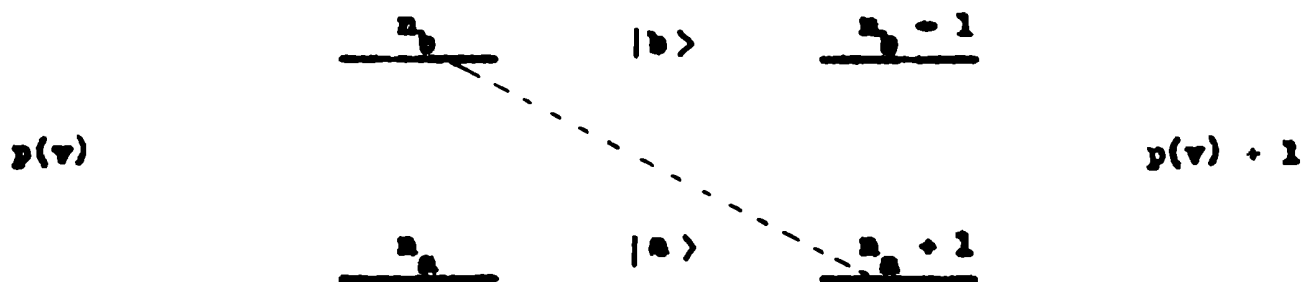
El proceso aquí considerado consistirá en la creación o aniquilación de un fonón de energía igual a la separación entre los niveles de energías E_a y E_b correspondientes a los estados $|a\rangle$ y $|b\rangle$.

Para el caso de creación de un fonón el estado inicial estará formado por n_a iones en el estado $|a\rangle$, n_b en el estado $|b\rangle$ y $p(v)$ fonones con energía $h\nu$; en cambio el estado final estará formado por $n_a + 1$ iones en el estado $|a\rangle$, $n_b - 1$ en el estado $|b\rangle$ y $p(v) + 1$ fonones con energía $h\nu$.—

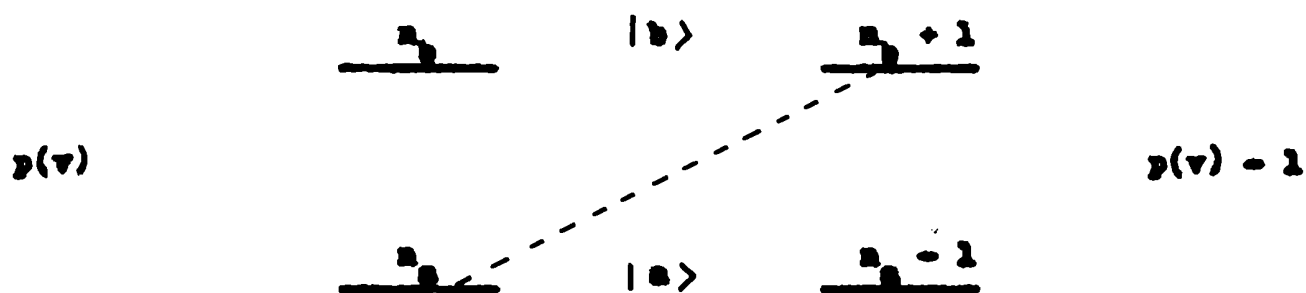
Por otro lado para el caso de aniquilación de un fonón, el estado inicial estará formado por n_a iones en el estado $|a\rangle$, n_b en el estado $|b\rangle$ y $p(v)$ fonones con energía $h\nu$, en cambio el estado final estará formado por $n_a - 1$ iones en el estado $|a\rangle$, $n_b + 1$ en el estado $|b\rangle$ y $p(v) - 1$ fonones con energía $h\nu$.—

Los sucesos que se dan a continuación aclaran un poco más

creación de un fonón



aniquilación de un fonón



La probabilidad de transición W_{ba} está caracterizada por la creación de un fonón, mientras que W_{ab} por la aniquilación de un fonón.-

Con el objeto de hallar la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación, solo se considerarán los elementos de matriz entre estados vibracionales de la red iniciales y finales correspondiente a los procesos de creación y aniquilación de un fonón. El resto del cálculo, que incluye integración sobre distintos estados vibracionales de la red y cálculos de elementos de matrices entre estados del ión y que son independientes de la temperatura, se

rán incluídas en una constante K que es la misma para los dos procesos.- Luego, teniendo en cuenta los elementos de matriz para los estados vibracionales de la red (58), se obtiene:

$$W_{ba} = K \cdot (p(\nu) + 1) \quad 3-18$$

$$W_{ab} = K \cdot p(\nu)$$

volviendo a la expresión 3-11 se tiene:

$$1/T_1 = W_{ab} + W_{ba} = K \cdot (2p(\nu) + 1) \quad 3-19$$

y en base a una de las primeras suposiciones hechas, consistente en que $p(\nu)$ es constante como una consecuencia de que la red siempre está a la temperatura del baño, tenemos:

$$1/T_1 = K \cdot ((2 / (\exp(\nu / 2kT) - 1) + 1)) \quad 3-20$$

luego:

$$1/T_1 = K \coth(\nu / 2kT) \quad 3-21$$

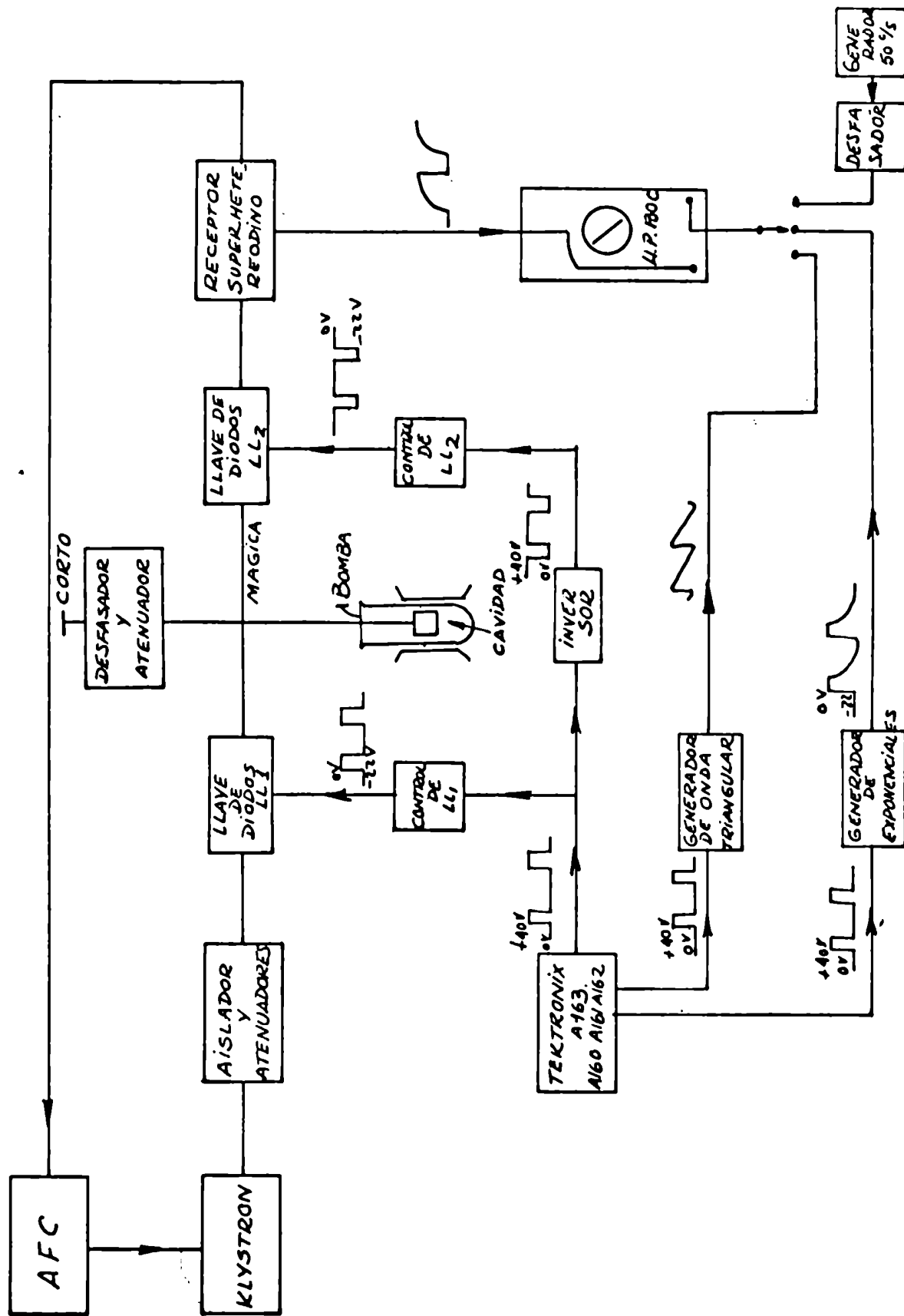
Como para banda X y temperaturas del helio líquido - $\nu / 2kT = 0,05$ puede aproximarse la ecuación 3-21 a:

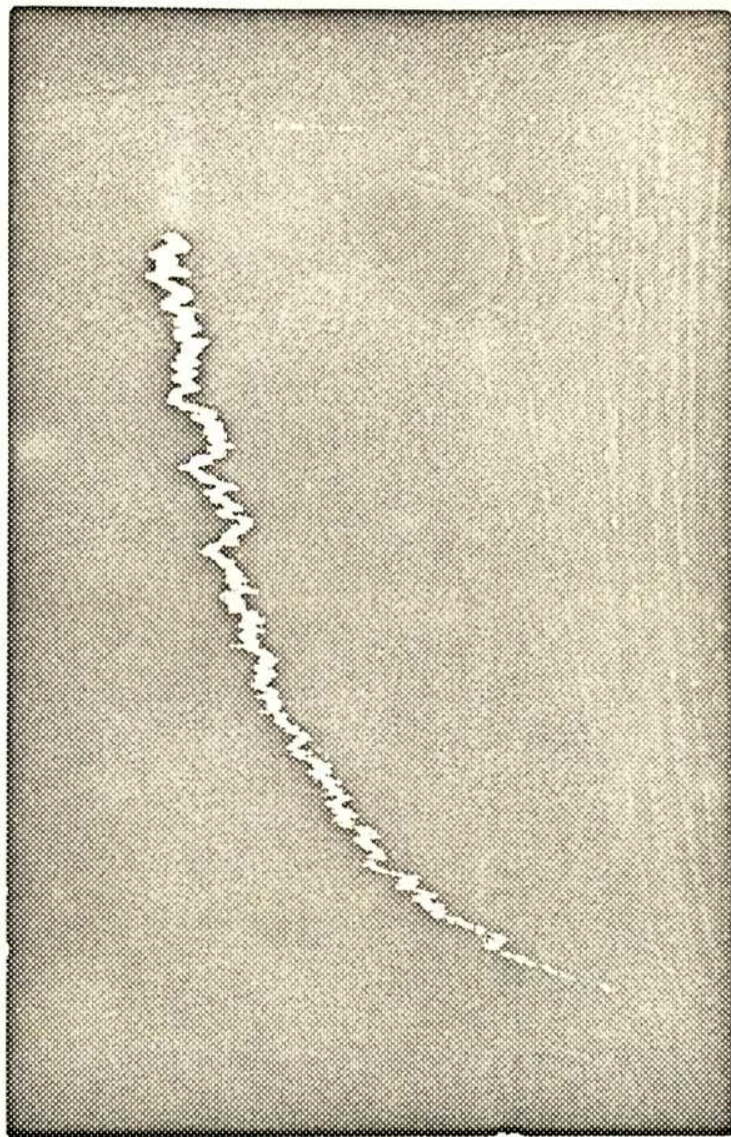
$$1/T_1 = A \cdot T \quad 3-22$$

La dependencia de la inversa del tiempo de relajación - spin-red con la temperatura será pues lineal, si el mecanismo de relajación está dado por el proceso directo.-

Los resultados de la figura 3-7 aseguran que el magnético de G_2^{3+} ubicado en la simetría tetragonal del F_2 a las temperaturas del helio líquido, por el mecanismo de y aniquilación de un fonón (proceso directo).-

DIAGRAMA EN BLOQUES DEL SISTEMA PARA LA
MEDIDA DE TIEMPOS DE RELAJACION ESPIN-RED





Gd^{3+} , F_2Co , $H_{11}[001]$, $T_2 = 600\mu s$, $T = 4,20K$, Simétrico Tetragonal

FIGURA 3-2

LLAVE DE DIODOS PARA BANDA X

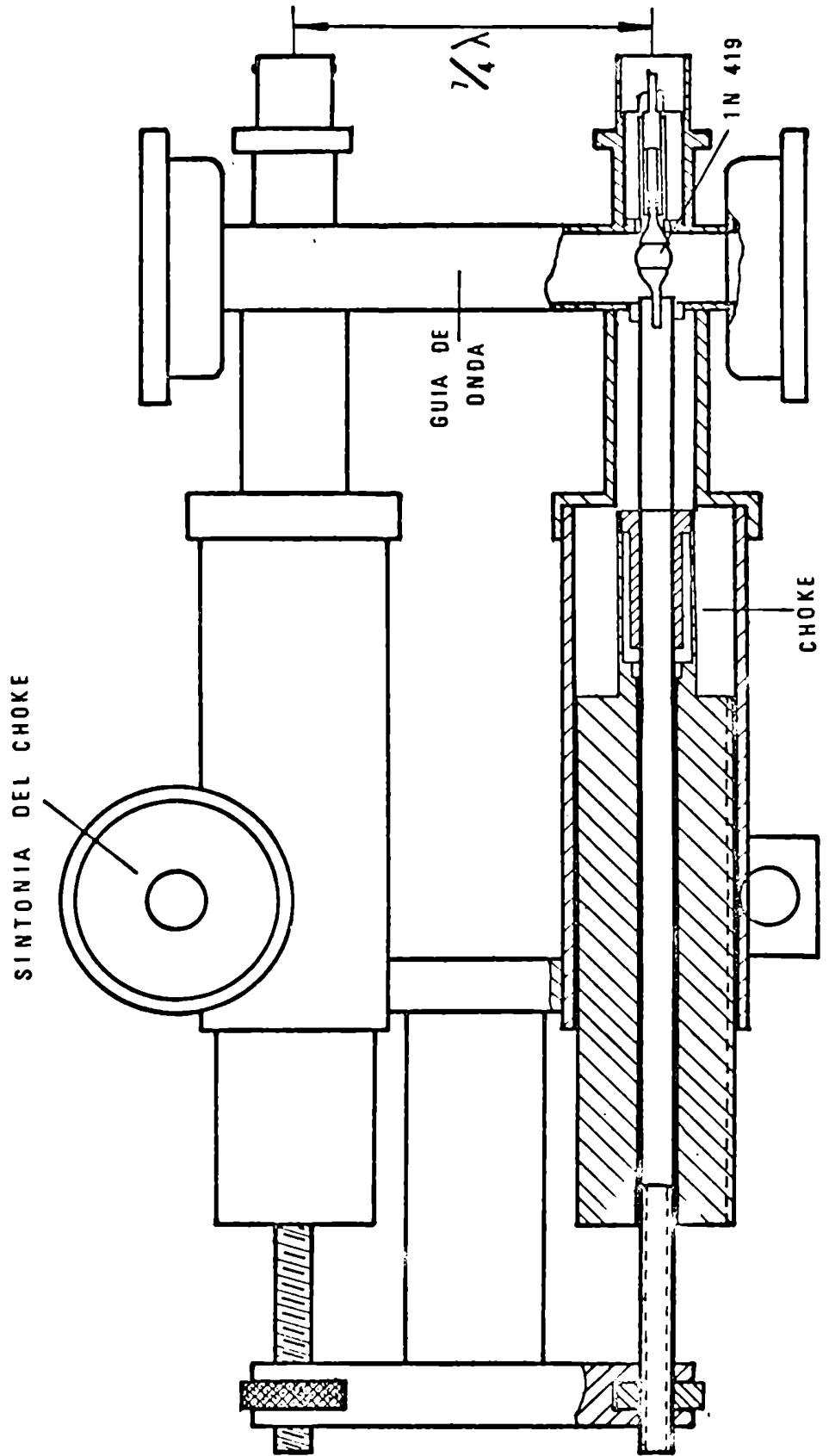
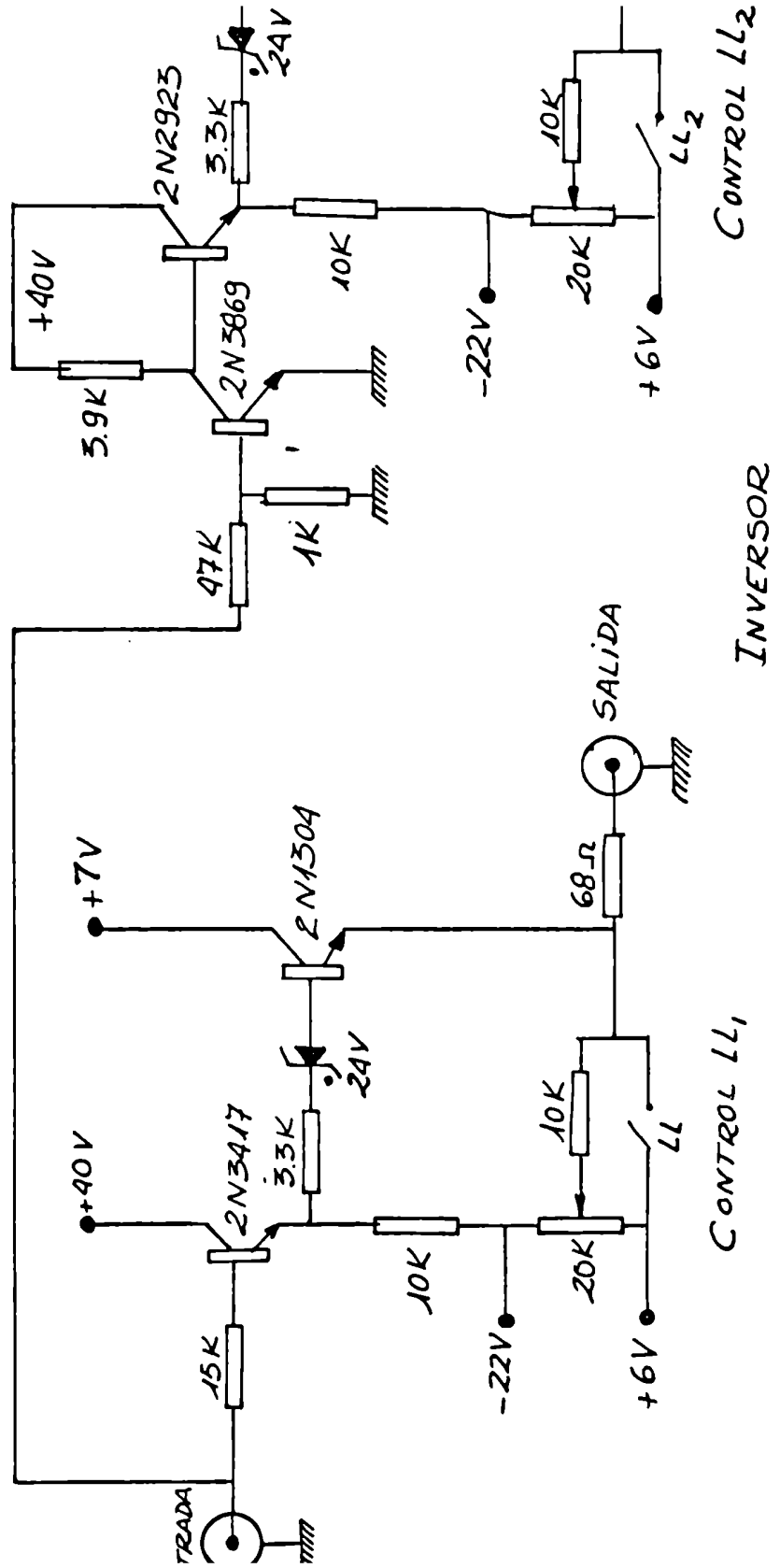
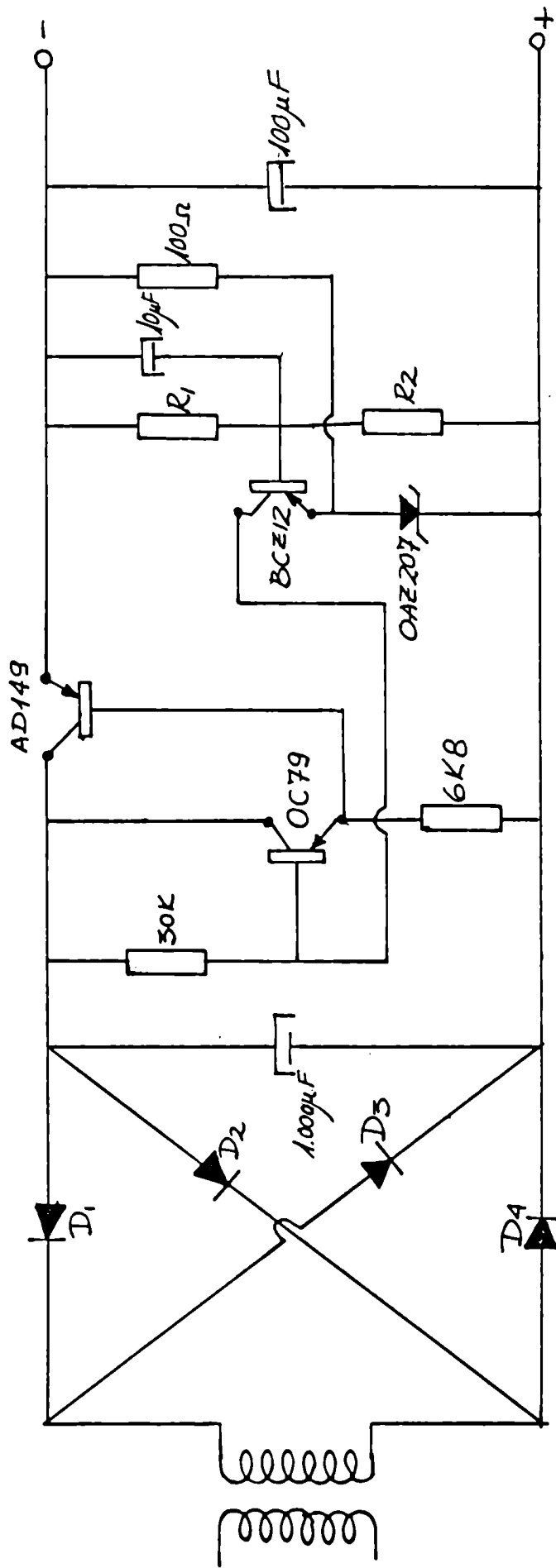


FIGURA 3-3

CIRCUITOS DE CONTROL DE LAS LLAVES DE DIODOS



FUENTES REGULADAS DE +7V, -22V y +40V
(CIRCUITO TIPO)



D_{1,2,3,4} Silicónes de 100V-500mA.

GENERADOR DE EXPONENCIALES

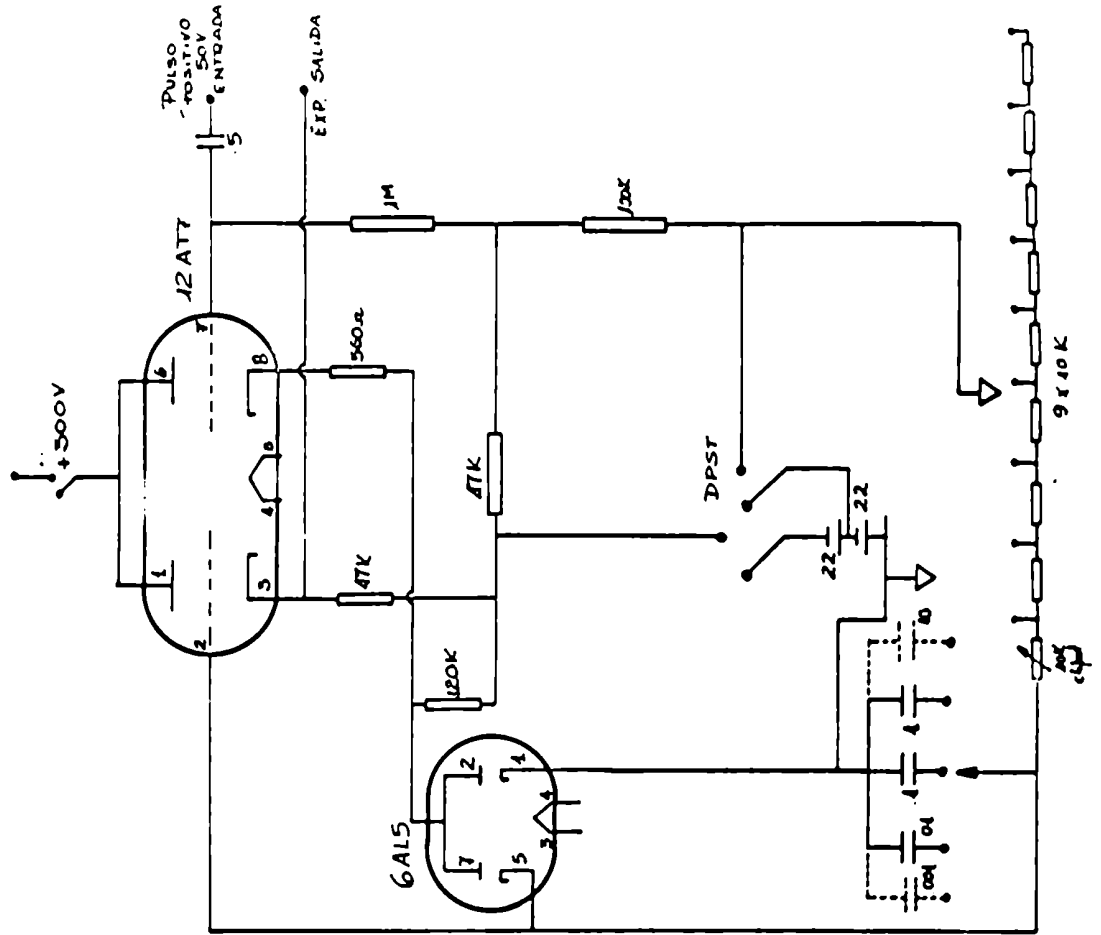


FIGURA J-6

TIEMPOS DE RELAJACIÓN ESPÍN RED T₁
DEL Co^{3+} : T₂Co
T₁T = 24 ms °K

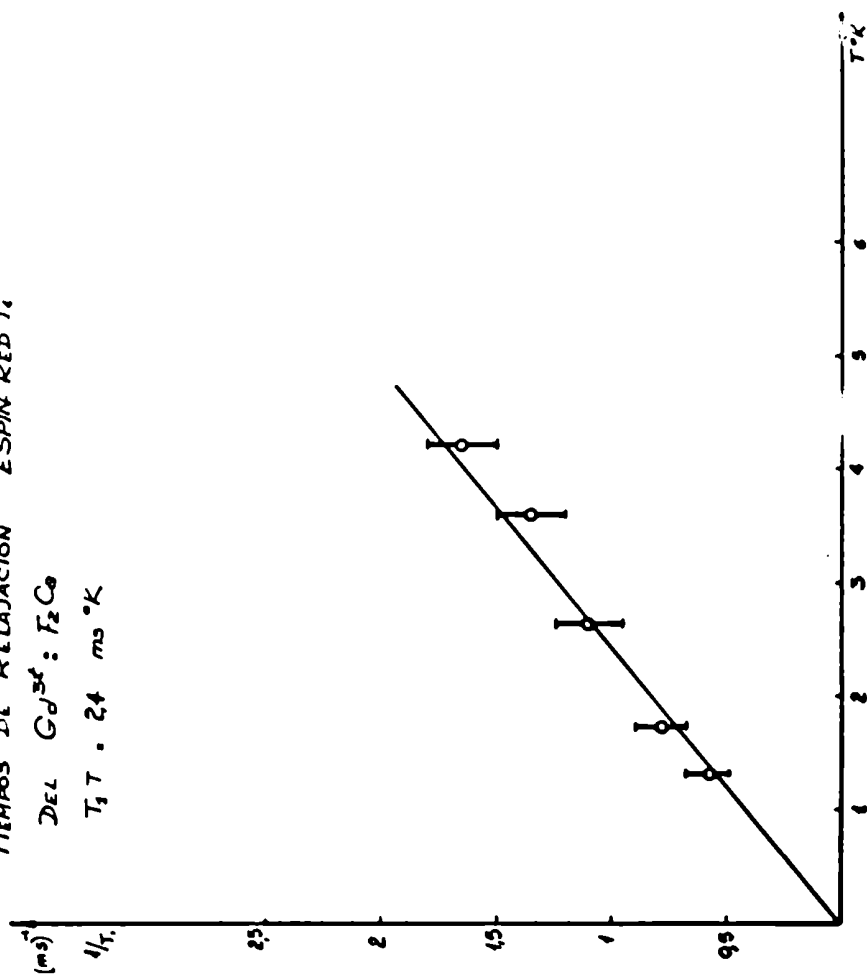


FIGURA 3-7

4 - CONCLUSIONES

La intención de los diseños adoptados en la construcción del espectrómetro superheterodino y sistemas para experimentos de tensiones uniaxiales y relajación, ha sido lograr la mayor versatilidad posible.- Esto se ve materializado en los hechos siguientes:

- 1) La posibilidad de medir rápidamente el Q cargado y descargado de las cavidades utilizadas.-
- 2) La posibilidad de la medición rápida y precisa de la frecuencia de microondas.-
- 3) La posibilidad de la medición rápida y precisa del campo magnético.-
- 4) La alta sensibilidad del espectrómetro.-
- 5) La posibilidad del estudio de líneas muy angostas (radicales libres).-
- 6) La posibilidad de la medición de la potencia incidente sobre la cavidad.-
- 7) La facilidad con que se puede equilibrar el puente de microondas.-
- 8) La facilidad con que se varía el acople de las cavidades.-
- 9) La posibilidad de producir pulsos de microondas.-
- 10) La posibilidad de utilizar el espectrómetro en absorción o dispersión.-
- 11) La fácil adaptación del espectrómetro para los experimentos de tensiones uniaxiales y relajación.-
- 12) La sencillez de la aplicación y medición de las tensiones aplicadas a los cristales.-

- 13) La rapidez de la medida de los tiempos de relajación.-
- 14) La facilidad con que se logran y miden bajas temperaturas etc.-

A continuación serán enunciadas algunas de las limitaciones que poseen los sistemas construidos y al mismo tiempo se tratará de dar la posible solución.-

Con respecto a las llaves de diodos, se puede decir que si en algún momento se necesitaran atenuaciones mayores, por ejemplo del orden de los 80 db a 100 db, la modificación que habría que hacer a las ya construidas, sería intercalar en la guía de ondas, entre los diodos, un componente desfasador (54), de tal manera que pueda lograrse que las microondas, arribando al segundo diodo por los dos caminos posibles - la guía de onda por un lado y el coaxial por el otro - lleguen en contra fase, logrando de este modo un sensible aumento de la atenuación.-

El sistema construido para la medición de tiempos de relajación, si bien posee las ventajas de independizarse por un lado de la línea de base para la medición de T_1 y por otro la rapidez con que pueden hacerse las mediciones, adolece de las limitaciones siguientes: primero, si la línea sobre la cual se ha centrado la medición de T_1 , no es lo suficientemente intensa como para producir una relación señal a ruido del orden de cinco o más, la medición se torna difícil debido a la imposibilidad de conseguir una línea recta suficientemente nítida sobre la pantalla del osciloscopio, que asegure una buena medida de T_1 ; segundo, con el método aquí desarrollado es prácticamente imposible detectar la presencia simultánea de varios tiempos de relajación.-

Las dos dificultades antes mencionadas podrán ser subsanadas con la utilización de un integrador de ruido tipo Box Car, que

está en ejecución en el laboratorio R.P.E. (62).- Con este equipo y el método de medición desarrollado por R.A. Isaacson (63) será posible primeramente, aumentar la relación señal a ruido y segundo, la obtención del registro de la recuperación de una línea de R.P.E. que juntamente con el trazado de una línea de base permitirán ser llevados a un gráfico semilogarítmico facilitando de éste modo la individualización de distintos tiempos de relajación que pudieran estar presentes.-

Con el objeto de ampliar el rango de temperaturas a las cuales pueden ser medidos los tiempos de relajación T_1 y eventualmente los parámetros del Hamiltoniano de espín y espín-red, está también en ejecución un control de temperaturas que permitirá variar la temperatura con continuidad en el rango de 5 °K a ambiente.- Este sistema utiliza el método basado en el calentamiento - producido por una resistencia calefactora sobre el flujo de gas obtenido del vapor del helio líquido o aire líquido que pasa por la cavidad resonante.- La temperatura deseada se mide y controla a través de una resistencia de platino adherida a la cavidad, que se encuentra eléctricamente conectada en la rama de un puente (64)

El hecho que el sistema utilizado para la aplicación de tensiones uniaxiales no es absoluto, como podría ser para el caso de experimentos en tensiones uniaxiales en banda Q, donde las dimensiones y diseños requeridos para un experimento de éste tipo pueden ser adaptados de manera que las tensiones se apliquen directamente con pesas calibradas, trae aparejado el problema de la calibración del sistema.- En este sentido, lo que se ha hecho fue calibrar el sistema aquí construido, en base a las mediciones de E.R. Peher (14) (15).- Sería conveniente que este sistema fuera calibrado

de periódicamente en forma absoluta con las resistencias ELH-2, y utilizando el método dado en (14) y (15).-

Una etapa posterior del trabajo aquí iniciado podría ser, por un lado la medición de T_1 sobre el sistema Mn^{2+} :OMg, y por otro la determinación de los coeficientes de espín-red en el sistema Cd^{1+} : F_2 :Ca .- Estos datos, junto con los hallados en este trabajo, - podrían ser utilizados con el fin de verificar los modelos propuestos por, Blume y Orbach (49) por un lado y Kondo (50) por el otro, para la dependencia de los tiempos de relajación espín-red con los coeficientes de espín-red.-

2 - AGRADECIMIENTOS

Me es grato reconocer profundamente la gran ayuda que siempre encontré entre los profesores y estudiantes graduados del Departamento de Física, así como entre su personal técnico.- No podría dejar de citar, en primer lugar al Prof. Dr. José F. Westerkamp, - quien, con su amplio apoyo, valiosos conceptos teóricos y provechosas discusiones de los resultados obtenidos, permitió la realización de este trabajo; al Prof. Dr. B. S. Blaisse, de la Univ. de Delft - (Holanda), que proporcionó sugerencias de gran interés; al Dr. R. Galvo, del CAB quien discutió numerosos aspectos del trabajo en general así como de sus propias experiencias; al Dr. G. Pontin, de la Univ. de Dundee (G. Bretaña), que proporcionó una ayuda valiosa en la etapa final de la Tesis; al Prof. J.A. Trench, de la UNBA - quien en numerosas oportunidades colaboró dando útiles consejos.- En particular quiero hacer resaltar la eficiente colaboración que obtuve, en todos los aspectos del trabajo, del Sr. G.E. Barberis.- Agradezco mucho al Ing. C. Henderson por el enorme apoyo electrónico proporcionado, así como a los técnicos A. Fumero, O. Kobylars y N. Sánchez; al Sr. O. Pasal, J. Di Piane y J. Filippa por la solución de los problemas mecánicos y en particular al primero por su colaboración en todo lo relacionado con la técnica de bajas temperaturas; al Sr. J. Jaime por la superación de los problemas en la construcción de Dewars; al Sr. R. Cordero por la claridad de los dibujos hechos; al personal de Mantenimiento, en particular a los Sres. E. Alegre y R. Quintana por su esmerada colaboración en las instalaciones construidas; y a la Srta. N. Moure por la solución de los problemas administrativos creados como consecuencia de este trabajo.- Asimismo agradezco en general a los integrantes del Laboratorio de Microondas, C. Butti, E. Mourise, T. Hartman y M. Etcheverri, por su cordialidad y el acceso a componentes e instrumentos de uso en ese laboratorio.-

6 - APENDICES

6-1 Apéndice A:

Se expresarán las deformaciones normales $e_{1,0}$ como combinaciones lineales del tensor de deformación que se transforman como las representaciones irreducibles del grupo cúbico.- En particular, serán consideradas las deformaciones normales para el caso del octaedro y el cubo; ellas son:

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

$$e_{3g,u} = 1/4 (2e_{zz} - e_{xx} - e_{yy})$$

$$e_{3g,v} = 3/4 (e_{xx} - e_{yy})$$

$$e_{5g,\xi} = e_{xy}$$

$$e_{5g,\eta} = e_{xz}$$

$$e_{5g,\zeta} = e_{yz}$$

donde los subíndices de las deformaciones normales $e_{1,0}$ significan aquellas deformaciones que se transforman como la componente e de la representación irreducible Γ_1 del grupo cúbico.-

6-2 Apéndice B:

Se darán las coordenadas normales del octaedro en térmi

nes de las coordenadas del ión paramagnético y los seis átomos ligandos que lo forman.-

Se elige un sistema de coordenadas tal que el ión paramagnético quede en el origen de coordenadas, mientras que los seis átomos que forman el octaedro queden ubicados en:

$$\overset{\circ}{X}_1 = (R, 0, 0) \qquad \overset{\circ}{X}_4 = (-R, 0, 0)$$

$$\overset{\circ}{X}_2 = (0, R, 0) \qquad \overset{\circ}{X}_5 = (0, -R, 0)$$

$$\overset{\circ}{X}_3 = (0, 0, R) \qquad \overset{\circ}{X}_6 = (0, 0, -R)$$

J.H. Van Vleck (26) halló que, las vibraciones normales con simetría de inversión del octaedro, se transforman como $\Gamma_{1g} + \Gamma_{3g} + \Gamma_{5g}$ en el grupo cúbico y que sus expresiones en términos de las coordenadas de los ligandos son:

$$Q_{1g} = 1/ (6)^{\frac{1}{2}} (X_1 - X_4 + Y_2 - Y_5 + Z_3 - Z_6)$$

$$Q_{3g,u} = 1/ (3)^{\frac{1}{2}} 1/ 2 (X_1 - X_4 + Y_2 - Y_5) + Z_3 - Z_6$$

$$Q_{3g,v} = 1/ 2 (X_1 - X_4 + Y_2 - Y_5)$$

$$Q_{5g,\xi} = 1/ 2 (Z_2 - Z_5 + Y_3 - Y_6)$$

$$Q_{5g,\eta} = 1/ 2 (Z_1 - Z_4 + X_3 - X_6)$$

$$Q_{5g,\zeta} = 1/ 2 (Y_1 - Y_4 + X_2 - X_5)$$

donde $R_1 = (X_1, Y_1, Z_1)$ son las coordenadas de los ligandos.- Los subíndices en cada una de las coordenadas normales $Q_{1,\theta}$ indican la representación irreducible según la cual se transforma.-

Las coordenadas normales de vibración sin simetría de inversión se transforman como $2 \Gamma_{4u} + \Gamma_{5u}$.- Además hay un modo traslacional (Γ_{4u}) y otro rotacional (Γ_{4u}).-

Las coordenadas vibracionales impares son:

$$Q_{4u,x}^{(a)} = 1/2 (X_2 + X_3 + X_5 + X_6)$$

$$Q_{4u,y}^{(a)} = 1/2 (Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_6)$$

$$Q_{4u,z}^{(a)} = 1/2 (Z_1 + Z_2 + Z_4 + Z_5)$$

$$Q_{4u,x}^{(b)} = 1/(2)^{1/2} (X_1 + X_4)$$

$$Q_{4u,y}^{(b)} = 1/(2)^{1/2} (Y_2 + Y_5)$$

$$Q_{4u,z}^{(b)} = 1/(2)^{1/2} (Z_3 + Z_6)$$

$$Q_{5u,\xi} = 1/2 (X_2 + X_5 - X_3 + X_6)$$

$$Q_{5u,\eta} = 1/2 (Y_3 + Y_6 - Y_2 + Y_4)$$

$$Q_{5u,\zeta} = 1/2 (Z_1 + Z_4 - Z_2 + Z_5)$$

El modo traslacional puede escribirse como:

$$Q_{4u,x}^{(t)} = 1/(7)^{\frac{1}{2}} (X_0 + X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6)$$

$$Q_{4u,y}^{(t)} = 1/(7)^{\frac{1}{2}} (Y_0 + Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6)$$

$$Q_{4u,z}^{(t)} = 1/(7)^{\frac{1}{2}} (Z_0 + Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5 + Z_6)$$

y el modo rotacional como:

$$Q_{4u,x}^{(r)} = 1/2 (Y_3 - Z_2 - Y_6 + Z_5)$$

$$Q_{4u,y}^{(r)} = 1/2 (Z_1 - X_3 - Z_4 + X_6)$$

$$Q_{4u,z}^{(r)} = 1/2 (Y_4 + X_2 - Y_1 - X_5)$$

Los modos vibracionales pares (con simetría de inversión) dejan fijo el centro de masa.- Esto no ocurre con los modos vibracionales impares que se transforman como Γ_{4u} ; para que ello ocurra se debe hacer una transformación que dependerá de la masa M del ión central y de la masa m de los ligandos.-

Se define $e_{1,0} = C_{1,0} \cdot Q_{1,0} / R$, donde los $e_{1,0}$ son las deformaciones normales definidas en el Apéndice A, $Q_{1,0}$ los modos normales del octaedro, R la distancia entre cationes y aniones en el cristal y $C_{1,0}$ una constante numérica que aparece por la distinta normalización de $e_{1,0}$ y $Q_{1,0}$.- El desplazamiento \bar{R}_1 de un ión con posición de equilibrio \bar{R}_1^0 , debido a la deformación del cristal dada por el tensor de deformaciones e_{1j} , está dado por:

$$\bar{R}_1 = e_{xx} \bar{R}_1^0 + 1/2 e_{xy} Y_1^0 + 1/2 e_{xz} Z_1^0$$

$$Y_1 = 1/2 \cdot e_{xy} X_1^{\circ} + e_{yy} Y_1^{\circ} + 1/2 \cdot e_{yx} Z_1^{\circ}$$

$$Z_1 = 1/2 \cdot e_{xz} X_1^{\circ} + 1/2 \cdot e_{yz} Y_1^{\circ} + e_{zz} Z_1^{\circ}$$

Reemplazando estas ecuaciones en las definiciones de los modos normales pares del octaedro y comparando con las definiciones de las deformaciones normales dadas en el Apéndice A se obtiene:

$$C_{1g} = (3/2)^{1/2}, \quad C_{1g,u} = -(3/4)^{1/2}$$

$$C_{2g} = C_{2g} = C_{2g} = 1$$

6-3 Apéndice G:

Aquí serán dados los modos normales para el cubo.- La posición de equilibrio para los átomos que forman el cubo son:

$$R_1^0 = (R, R, R)$$

$$R_5^0 = (-R, -R, -R)$$

$$R_2^0 = (-R, R, R)$$

$$R_6^0 = (R, -R, -R)$$

$$R_3^0 = (-R, -R, R)$$

$$R_7^0 = (R, -R, R)$$

$$R_4^0 = (R, -R, R)$$

$$R_8^0 = (-R, R, -R)$$

Leushin (29) y Huang e Inoue (30) han hallado, en términos de las coordenadas de los ligandos, que las vibraciones normales - con simetría de inversión del cubo se transforman como $\Gamma_{1g} + \Gamma_{1g} +$

+ $2 \sqrt{3g}$ en el grupo cúbico y con, teniendo en cuenta las siguientes definiciones:

$$Q_j^a = a_j + a_{j+4} \quad \text{donde } a = x, y, z; \quad j = 1, 2, 3, 4$$

$$Q_{2g} = 1/(24)^{\frac{1}{2}} (Q_1^x + Q_1^y + Q_1^z - Q_2^x + Q_2^y + Q_2^z - Q_3^x - Q_3^y + Q_3^z + Q_4^x - Q_4^y + Q_4^z)$$

$$Q_{3g,v} = 1/4 (Q_1^x - Q_1^y - Q_2^x - Q_2^y - Q_3^x + Q_3^y + Q_4^x + Q_4^y)$$

$$Q_{3g,u} = 1/(48)^{\frac{1}{2}} (Q_1^x + Q_1^y - 2Q_2^x + Q_2^y + Q_3^x - 2Q_3^y + Q_4^x + Q_4^y - 2Q_4^z + Q_4^x + Q_4^y - 2Q_4^z)$$

$$Q_{3g,\zeta}^{(a)} = 1/4 (Q_1^y + Q_1^z + Q_2^y + Q_2^z + Q_3^y + Q_3^z + Q_4^y + Q_4^z)$$

$$Q_{3g,\zeta}^{(a)} = 1/4 (Q_1^x + Q_1^z + Q_2^x + Q_2^z + Q_3^x + Q_3^z + Q_4^x + Q_4^z)$$

$$Q_{3g,\zeta}^{(a)} = 1/4 (Q_1^x + Q_1^y + Q_2^x + Q_2^y + Q_3^x + Q_3^y + Q_4^x + Q_4^y)$$

$$Q_{3g,\zeta}^{(b)} = 1/2 (-Q_1^x + Q_2^x - Q_3^x + Q_4^x)$$

$$Q_{3g,\zeta}^{(b)} = 1/2 (-Q_1^y + Q_2^y - Q_3^y + Q_4^y)$$

$$Q_{3g,\zeta}^{(b)} = 1/2 (-Q_1^z + Q_2^z - Q_3^z + Q_4^z)$$

Las coordenadas vibracionales sin simetría de inversión del cubo se transforman como $\sqrt{2u} + \sqrt{3u} + 2\sqrt{4u} + \sqrt{5u}$. - Han sido

calculadas por Kennes y otros (65), en función de la variables:

$$Q_j^a = a_j + a_{j+4} \quad \text{donde} \quad a = x, y, z; \quad j = 1, 2, 3, 4 \quad \text{siendo}$$

$\bar{R}_0 = (X_0, Y_0, Z_0)$ las coordenadas del átomo central.-

$$Q_{2u} = 1/(24)^{\frac{1}{2}} (Q_1^x + Q_1^y - Q_1^z - Q_2^x + Q_2^y + Q_2^z - Q_3^x - Q_3^y - Q_3^z + Q_4^x - \\ - Q_4^y + Q_4^z)$$

$$Q_{4u,1}^{(a)} = 1/4 \cdot (2)^{\frac{1}{2}} ((Q_1^y - Q_1^z - Q_2^y - Q_2^z + Q_3^y + Q_3^z - Q_4^y + Q_4^z) + \\ + 1 (Q_1^x - Q_1^z - Q_2^x + Q_2^z + Q_3^x + Q_3^z - Q_4^x - Q_4^z))$$

$$Q_{4u,0}^{(a)} = 1/4 (Q_1^x + Q_1^y + Q_2^x - Q_2^y - Q_3^x - Q_3^y - Q_4^x + Q_4^y)$$

$$Q_{4u,-1}^{(a)} = (Q_{4u,1}^{(a)})^*$$

$$Q_{4u,1}^{(b)} = 1/12 ((Q_1^x + Q_2^x + Q_3^x + Q_4^x - 8 X_0) + \\ + 1 (Q_1^y + Q_2^y + Q_3^y + Q_4^y - 8 Y_0))$$

$$Q_{4u,0}^{(b)} = -1/6 (2)^{\frac{1}{2}} (Q_1^z + Q_2^z + Q_3^z + Q_4^z - 8 Z_0)$$

$$Q_{4u,-1}^{(b)} = (Q_{4u,1}^{(b)})^*$$

$$Q_{2u,1} = 1/4 \cdot (2)^{\frac{1}{2}} ((Q_1^y + Q_1^z - Q_2^y + Q_2^z + Q_3^y - Q_3^z - Q_4^y - Q_4^z) \\ + 1 (Q_1^x + Q_1^z - Q_2^x - Q_2^z + Q_3^x - Q_3^z - Q_4^x + Q_4^z))$$

$$a_{3u,0} = 1/4 (a_1^x - a_1^y + a_2^x + a_2^y - a_3^x + a_3^y - a_4^x - a_4^y)$$

$$a_{3u,-1} = (a_{3u,1})^*$$

$$a_{3u,u} = 1/4 (a_1^x - a_1^y + a_2^x + a_2^y - a_3^x + a_3^y - a_4^x - a_4^y)$$

$$a_{3u,v} = 1/(48)^{1/2} (a_1^x + a_1^y - 2a_1^z + a_2^x - a_2^y + 2a_2^z - a_3^x - a_3^y - 2a_3^z + a_4^x + a_4^y - 2a_4^z)$$

Los modos traslacionales y rotacionales pueden obtenerse directamente por observación del diagrama del cubo.-

En forma similar a la usada para el octaedro pueden vincularse las deformaciones normales del Apéndice A con los modos normales del cubo; se obtiene de esta manera:

$$c_{1g} = 3/(8)^{1/2} ; c_{1g,v} = 3/8 ; c_{1g,u} = -3/8$$

$$c_{2g} = c_{2g,v} = c_{2g,u} = 1$$

donde R es la distancia entre el centro y los vértices del cubo.-

6-4 Apéndice D:

Aquí serán dadas las combinaciones lineales de los operadores de Stevens que se transforman como la componente e de la representación irreducible Γ_1 del grupo cúbico, ellas son (66) :

$$O_{1g}^{(4)} = O_4^0 + 9 \cdot O_4^4$$

$$O_{3g,u}^{(2)} = O_2^0$$

$$O_{3g,u}^{(4)} = O_4^0 - 7 \cdot O_4^4$$

$$O_{5g}^{(2)} = O_2^2 (z)$$

$$O_{5g}^{(4)} = O_4^2 (z)$$

6-5 Apéndice II: Relajación espín-red:

El Hamiltoniano total correspondiente al conjunto formado por un sistema de espines y el sistema de fonones pertenecientes a un cristal en particular, está dado por:

$$H_{tot} = H_s + H_p + H'$$

donde H_s es el Hamiltoniano del sistema de espines, H_p el Hamiltoniano de las vibraciones de la red cristalina y H' el de interacción entre ambos sistemas.-

El Hamiltoniano de la red cristalina puede expresarse en términos de los operadores de coordenadas normales $A_{\mathbf{k},t}$ y $B_{\mathbf{k},t}$ de la siguiente manera:

$$H_r = (1/2) \sum_{\mathbf{k},t} (A_{\mathbf{k},t} \cdot A_{\mathbf{k},t}^{\dagger} + v_{\mathbf{k},t}^2 \cdot B_{\mathbf{k},t} \cdot B_{\mathbf{k},t}^{\dagger})$$

Siendo las coordenadas normales $A_{\mathbf{k},t}$ y $B_{\mathbf{k},t}$ combinaciones lineales

de los desplazamientos y velocidades de los puntos reticulares, que son los centros de gravedad de los iones paramagnéticos y de los demás constituyentes de la red cristalina. Dichas combinaciones son expresadas como series de Fourier y están caracterizadas por el vector \vec{K} de la red recíproca; además, interviene el índice $t(1,2,\dots,n)$ siendo n el número de partículas constituyentes de la celda unidad. Para obtener H_p conviene usar condiciones de periodicidad en el centro conforme lo hace Ziman (60).- El número de vectores \vec{K} posibles es igual al de celdas unidad en el cristal.- Nótese que la expresión precedente de H_p solamente constituye una aproximación, pues solamente tiene en cuenta términos de segundo grado en los desplazamientos y velocidades de los puntos reticulares.- Si se quisiera considerar fenómenos tales como el "scattering" (difusión) de fonones entre sí, habría que añadir términos superiores en las coordenadas normales.- H_p puede, pues, interpretarse como una suma de términos correspondientes a los, diversas, modos (\vec{K}, t) de frecuencias características $\nu_{\vec{K}, t}$ dependientes de la estructura del cristal.-

Conviene tener en cuenta que las coordenadas normales de un modo conmutan con las de otro, es decir:

$$\begin{aligned} [A_{\vec{K}, t}, A_{\vec{K}, t}^\dagger] &= [B_{\vec{K}, t}, B_{\vec{K}, t}^\dagger] = [A_{\vec{K}, t}, B_{\vec{K}, t}^\dagger] = [A_{\vec{K}, t}^\dagger, B_{\vec{K}, t}] \\ [A_{\vec{K}, t}, B_{\vec{K}, t}] &= [A_{\vec{K}, t}^\dagger, B_{\vec{K}, t}^\dagger] = \hbar/1 \end{aligned}$$

La determinación de los autovalores de H_p resulta fácil introduciendo los operadores creación $a_{\vec{K}, t}^\dagger$ y aniquilación $a_{\vec{K}, t}$, dados por:

$$a_{\vec{k},t}^{\dagger} = (2\hbar v_{\vec{k},t})^{-\frac{1}{2}} A_{\vec{k},t}^{\dagger} + i(v_{\vec{k},t}/2\hbar)^{\frac{1}{2}} B_{\vec{k},t}$$

$$a_{\vec{k},t} = (2\hbar v_{\vec{k},t})^{-\frac{1}{2}} A_{\vec{k},t} - i(v_{\vec{k},t}/2\hbar)^{\frac{1}{2}} B_{\vec{k},t}^{\dagger}$$

que obedecen las relaciones de conmutación:

$$[a_{\vec{k},t}, a_{\vec{k}',t'}^{\dagger}] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{tt'}$$

Puede verse que valen las relaciones de simetría:

$$A_{\vec{k},t}^{\dagger} = A_{-\vec{k},t} \quad ; \quad B_{\vec{k},t}^{\dagger} = B_{-\vec{k},t}$$

de tal manera que es posible expresar H_p así:

$$H_p = (1/2) \sum_{\vec{k},t} \hbar v_{\vec{k},t} (a_{-\vec{k},t}^{\dagger} a_{\vec{k},t}^{\dagger} + a_{\vec{k},t} a_{-\vec{k},t})$$

Nótese que el número total de vectores de ondas \bar{k} es el de celdas unidades en el cristal; eso está de acuerdo con la exigencia de que el número total de grados de libertad debe ser $3N$.

H_p puede expresarse en forma diagonal mediante una cierta representación de los $a_{\vec{k},t}$; en tal caso, los diferentes estados vienen caracterizados por un conjunto de enteros no negativos $n_{\vec{k},t}$ que se interpretan como el número de cuantos en el modo particular (\vec{k},t) .— Se tiene entonces:

$$\begin{aligned} \langle n_{\vec{k},t}^0 | a_{\vec{k},t} | n_{\vec{k},t} \rangle &= (n_{\vec{k},t})^{\frac{1}{2}} && \text{si } n_{\vec{k},t}^0 = n_{\vec{k},t} - 1 \\ &= 0 && \text{en otro caso} \end{aligned}$$

$$\langle n_{\vec{k},t}^i | a_{\vec{k},t}^\dagger | n_{\vec{k},t} \rangle = (n_{\vec{k},t} + 1)^{\frac{1}{2}} \quad \text{si } n_{\vec{k},t}^i = n_{\vec{k},t} + 1$$

$$= 0 \quad \text{en otro caso}$$

En virtud de éstas, resultan los autovalores de H_p :

$$E = \sum_{\vec{k},t} (a_{\vec{k},t} + 1/2) \hbar \nu_{\vec{k},t}$$

El intercambio de energía entre el sistema de espines y la red se interpreta formalmente mediante H' en el Hamiltoniano total que da cuenta de dicho acoplamiento cuando los dos sistemas se están en equilibrio.- Dicho intercambio suele ir acompañado de una variación en la magnetización del sistema de espines, es decir, por una relajación espín-red.-

Nótese que, además de la relajación espín-red, existe otro mecanismo de relajación, llamado espín-espín, que puede describirse mediante el llamado Hamiltoniano de espín ("spin Hamiltonian"). El cristal paramagnético se imagina en estado de no-equilibrio, es decir, tal que el sistema de espines no está en equilibrio interno: la energía total del sistema de espines no corresponde a la temperatura de la red.- Ello ocurriría, por ejemplo, cuando tiene lugar un brusco cambio del campo magnético en el cual se encuentra el cristal, o si tiene lugar una variación continua de un campo magnético superpuesto al campo constante.- Ocurrirá entonces una tendencia del sistema de espines a ir hacia el equilibrio, para lo cual, el momento magnético tendrá que modificarse.- Esta relajación espín-espín ocurre con un tiempo característico, T_2 .- Se trata de un proceso complicado irreversible.- El tiempo T_2 puede ser

en muchos casos, mucho menor que T_1 , en cuyo caso tiene sentido - hablar de una "temperatura de espines" y entonces, el flujo de calor entre el sistema de espines y la red va acompañado de inversiones de los espines de diferentes clases.-

La interacción entre el sistema de espines y la red viene descrito por el término del Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 H^0 = & (1/2) \sum_{1 \neq j} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{t}} a_{\mathbf{k}, \mathbf{t}}^{\dagger} f_{1j, \mathbf{k}, \mathbf{t}}^{(1)} (S_1^z, S_j^z) + \sum_1 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{t}} a_{\mathbf{k}, \mathbf{t}}^{\dagger} a_{1, \mathbf{k}, \mathbf{t}}^{(1)} (S_1^z) \\
 & + (1/2) \sum_{1 \neq j} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{t} \\ \mathbf{k}', \mathbf{t}'}} a_{\mathbf{k}, \mathbf{t}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}', \mathbf{t}'}^{\dagger} \cdot f_{1j, \mathbf{k}, \mathbf{t}, \mathbf{k}', \mathbf{t}'} (S_1^z, S_j^z) \\
 & + \sum_1 \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{t} \\ \mathbf{k}', \mathbf{t}'}} a_{\mathbf{k}, \mathbf{t}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}', \mathbf{t}'}^{\dagger} \cdot a_{1, \mathbf{k}, \mathbf{t}, \mathbf{k}', \mathbf{t}'}^{(2)} (S_1^z) + \dots + c.h.
 \end{aligned}$$

donde $f_{1j, \mathbf{k}, \mathbf{t}}^{(1)} (S_1^z, S_j^z) = f_{1j, \mathbf{k}, \mathbf{t}, \mathbf{k}', \mathbf{t}'}^{(2)} (S_1^z, S_j^z)$ son expresiones bilineales en las componentes de S_1^z y S_j^z

$a_{1, \mathbf{k}, \mathbf{t}}^{(1)} (S_1^z) = a_{1, \mathbf{k}, \mathbf{t}, \mathbf{k}', \mathbf{t}'}^{(2)} (S_1^z)$ son expresiones cuadráticas en términos de las componentes de S_1^z

c . h . es el conjugado hermítico.-

La expresión precedente para H^0 es una serie infinita en términos de operadores creación y aniquilación ($a_{\mathbf{k}, \mathbf{t}}^{\dagger}$ y $a_{\mathbf{k}, \mathbf{t}}$): -

allí figura: también términos de segundo orden con productos - -
 $\hat{H}_{1,t} \hat{H}_{2,t}$, etc.-

En principio, todos los términos de la serie precedente pueden ser hallados si se determinan el segundo y el tercer término del hamiltoniano total para una red deformada.- Una vez desarrollados en términos de los desplazamientos, es posible obtener la expresión para H' .-

Es posible clasificar los mecanismos de relajación en la red de acuerdo con el correspondiente operador en la serie precedente, conforme al método general del cálculo de perturbaciones dependiente del tiempo para el caso de un número finito de espines no interactuantes acoplados con la red mediante un término de interacción como el anterior.-

Los mecanismos posibles son:

1) Directo, de un espín: debido al término

$$\hat{H}_{1,t}^{(1)}(s'_1) \quad \text{y/o su c.h.}$$

es que da la destrucción o la creación de un fonón juntamente con un salto de un único espín.- Este término surge del efecto combinado de la interacción eléctrica del i-ésimo ión con sus alrededores vía el acoplamiento espín-órbita.- El índice (1) indica un proceso de primer orden en términos de la coordenadas de la red.-

2) Proceso directo de dos espines: surge del término:

$$\hat{H}_{1,t}^{(1)}(s'_1, s'_j) \quad \text{y/o su c.h.}$$

De la destrucción o creación de un fonón acoplada con un salto simple o doble de espines (pues $f_{1j, \mathbf{k}t}^{(1)} (S'_1, S'_j)$ puede tener partes diagonales para los estados de uno de los espines i ó j). Nótese que los subíndices expresan la modulación de las interacciones de dos espines por intermedio de las vibraciones de la red.-

3) Proceso indirecto de un espín: a causa de

$$a_{\mathbf{k}t} a_{\mathbf{k}'t'} f_{1, \mathbf{k}t, \mathbf{k}'t'}^{(2)} (S'_1) \quad \text{y/o su c.h.}$$

que dan un proceso de dos fonones, uno creado en el modo $(\mathbf{k}'t')$ y el otro destruido en el modo (\mathbf{k}, t) , juntamente con un único salto del espín i -ésimo.- El índice 2 en g indica un proceso de dos fonones.-

Obsérvese que también pueden ocurrir procesos indirectos importantes inducidos por los términos de 1) pero en segundo orden.

4) Proceso indirecto de dos espines: surge de

$$a_{\mathbf{k}t} a_{\mathbf{k}'t'} f_{1j, \mathbf{k}t, \mathbf{k}'t'}^{(2)} (S'_1, S'_j) \quad \text{y/o su c.h.}$$

que da lugar a un proceso con dos fonones y dos espines.-

Los dos últimos mecanismos, 3) y 4) suelen llamarse procesos cuasi-Raman por analogía con los procesos ópticos.- También 1) puede dar lugar a este tipo de procesos, pero en segundo orden.-

5) Procesos de orden superior. Pueden despreciarse, en general.-

Heitler y Teller introdujeron los procesos 1) y 2); Waller, los 2) y 4).-

7 - REFERENCIAS

- 1 .- G. Feher, The Bell System Tech, J 26 p 449 (1957)
- 2 .- Manual Varian
- 3 .- N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Phys. Rev. V 73 p 679 (1948)
- 4 .- D.J.E. Ingram, "Spectroscopy at radio and Microwave Frequencies", London (1955)
- 5 .- F.H.H. Robinson, "Noise in Electrical Circuits", Oxford (1962)
- 6 .- Albert Van der Ziel, "Noise" Prentice - Hall (1954)
- 7 .- Charles P. Poole, "Electron Spin Resonance" J. Wiley and Sons (1967)
- 8 .- C.H. Townes y A.L. Schawlow, "Microwave Spectroscopy" Mc - Graw Hill Book Co. (1955)
- 9 .- J.P.Gordon, R.S.I V32 n° 6 p658 (1961)
- 10.- F.H.H. Robinson, J. Sci. Inst. v36 p481 (1959)
- 11.- D.J.E. Ingram Free Radicals Academic Press (1958)
- 12.- K.C. Bowers and J. Owen Repts. Progr. in Phys. v18 p304 (1955)
- 13.- J.H. Van Vleck Phys. Rev. 97 p426 (1940)
- 14.- Elsa R. Feher, Tesis (1964)
- 15.- Elsa R. Feher, Phys. Rev. v136A p145 (1964)
- 16.- T. Morone, "Microwave Transmission Design Data" Dover (1958)
- 17.- The Microwave Eng. Handbook
- 18.- R.L.S. v6 Sec7 - 10
- 19.- R.L.S. v6 p48
- 20.- R.L.S. v10 p240
- 21.- R.L.S. v14 p53
- 22.- Gay Kendall White, "Experimental Tech, in Low Temp. Phys. Oxford (1959)

- 23.- H.H. Price, Proc. Roy. Soc. A63 p25 (1950)
- 24.- A.Abragam, M.H. Price, Proc. Roy Soc. A205 p135 (1951)
- 25.- Yukina Ray, Proc. Roy. Soc. A277 p76 (1963)
- 26.- D.KR Ray, T. Ray, P. Rudra, Proc. Phys. Soc. v67 p485 (1966)
- 27.- H.S. Thiren, Bull. Am. Phys. Soc. v7 p29 (1962)
- 28.- J.H. Van Vleck, J. of Chem. Phys. v7 p72 (1939)
- 29.- A.M. Leushin, Soviet Phys. Solid. State v5 p440 (1963)
- 30.- C.Y. Huang, M. Inoue, J. Phys. Chem. Solids v25 p889 (1964)
- 31.- K.M. Stevens, Proc. Phys. Soc, A65 p209 (1952)
- 32.- H.T. Hutchings, "Solid, State Phys" v16 Academic Press (1964)
- 33.- E. Srenbeck, H. Tachiki, P.M. Zimmerman, R.L. Orbach, Phys. Rev. v165 n°2 p435 (1968)
- 34.- A.L.Schawlow, A.M.Piksis and S.Sugano, Phys. Rev. v122 n°5 p1469 (1961)
- 35.- R. Galve, R.A. Isaacson and E. Srenbeck, Phys, Rev. v177 n°2 p484 (1969)
- 36.- R.G. Shulman, B.S. Wyluda, P.W. Anderson, Phys. Rev. v107 p953 (1957)
- 37.- C.Kittel, "Introduction to Solid State Physics, Capitule 4 Wiley and Sons (1959)
- 38.- G.E. Pake, "Paramagnetic Resonance" W.A. Benjamin (1962)
- 39.- W. Low, "Paramagnetic Resonance in Solids", Solid State Phys. 2
- 40.- J.S. Griffith, "The Theory of Transition Metal Ions"
- 41.- H. Bethe, Ann. Physik v3 p133 (1929)
- 42.- J.H. Van Vleck and W.G. Penney, Phil. Mag. v17 p961 (1934)
- 43.- R.L. de Kronig and G.J. Bouwkamp, Physica v1 n°3 p290 (1939)
- 44.- W.G. Penney and R. Schlapp, Phys. Rev. v41 p194 (1932)

- 45.- W. Low, Phys. Rev. v105 n°3 p793 (1957)
- 46.- W. Low, Phys. Rev. v105 n°3 p792 (1957)
- 47.- R. de L. Kronig, Physica v6 p33 (1939)
- 48.- W. Heitler y E. Teller, Proc. Roy. Soc. London v155 p629 (1936)
- 49.- H. Blume y R. Orbach, Phys. Rev. v127 p1587 (1962)
- 50.- J. Kondo, Technical Report of IESP (Tokyo) A50 (1962)
- 51.- P.L. Scott and C.D. Jeffries, Phys. Rev. v127 n°1 p32 (1962)
- 52.- R.W. Bierig, M.J. Weber and S.I. Wassow, Phys. Rev. v134 n°6A p1504 (1964)
- 53.- M.B. Schulz and C.D. Jeffries, Phys. Rev. v149 n°1 p270 (1976)
- 54.- D.W. Feldman and B.R. Mc Avey, The Rev. Sci. Inst. v32 n°1 p74 (1961)
- 55.- R.V. Garver, E.G. Spencer and M.A. Harper, I.R.E. Trans, on Microwave Theory Tech, MTT - 6 p378 (1958)
- 56.- M.J. Weber and R.W. Bierig, Phys. Rev. v134 n°6A p1492 (1964)
- 57.- E. Friedman and W. Low, J. Chem. Phys. V33 p1275 (1960)
- 58.- R.L. Orbach, Proc. Roy. Soc. A264 p458 (1961)
- 59.- E. Merzbacher, "Quantum Mechanics" J. Wiley and Sons (1961)
- 60.- J.N. Ziman, "Electrons and Phonons" (Oxford (1962))
- 61.- A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism Oxford" (1961)
- 62.- G.E. Barberis, G. Retteri y J.F. Westerkamp, Comunicación Int. Dpto. de Física FCE y N (UNBA) (a publicarse)
- 63.- R.A. Isaacson, J. Opt. Inst. v1 p 1137 (1968)
- 64.- I. Morton, G.E. Barberis, G. Retteri y J.F. Westerkamp, Comunicación Int. Dpto. de Física FCE y N (UNBA) (a publicarse)
- 65.- T.J. Meene, D.P. Ames and Soek Lee, Phys. Rev. v169 p333 (1969)
- 66.- R. Calve Tesis Centro Atómico Bariloche (1969)