

01.76.25

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1976

01.76.

C.N.I. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº	AÑO

RELAJACIÓN SPIN-RED DE CENTROS F
EN HALOGENUROS ALCALINOS

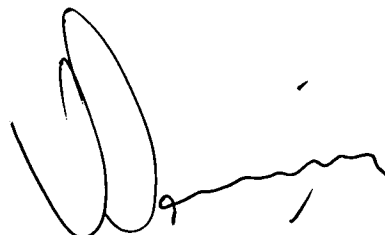
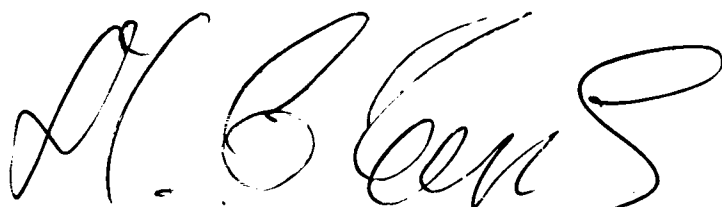
Maria Cristina Terrile

Trabajo realizado en el Instituto de Física
e Química, de la Universidad de São Paulo ,
Campus de São Carlos.

Tesis presentada al Instituto de Física "Dr.
J.A.Balseiro", para optar al título de Doctor
en física ante la Universidad Nacional de
Cuyo.

1 9 7 6

Asesor Científico
Dr.H.C.Panepucci



01.76.

A mis padres Soledad y Alejandro

A mis tios Lucinda Y Emilio Cavalitto

Angelica y Pablo Torre

INDICE

AGRADECIMIENTOS.....	III
INTRODUCCIÓN.....	V
CAPÍTULO I - TEORIAS GENERALES Y PRINCIPIOS DE LOS METODOS EMPLEADOS	
I.1- Relajación spin-red.....	1
I.2- Centros F en halogenuros alcalinos.....	10
I.3- Dicroísmo circular magnético	17
CAPÍTULO II- RELAJACIÓN SPIN-RED DE CENTROS F EN HALOGENUROS ALCALINOS- TEORÍA	
II.1- Introducción.....	25
II.2- Interacción spin-red.....	25
II.2.1- Hamiltoniano de interacción.....	25
II.2.2- Probabilidad de transición: Proceso directo.....	31
II.2.3- Procesos de dos fonones.....	34
II.3- Relajación a traves de la interacción hiper - fina.....	41
II.3.1- Proceso directo.....	41
II.3.2- Procesos de dos fonones.....	45
II.4- Modulación de la interacción Zeeman a traves de la interacción spin-órbita.....	50
II.4.1- Hamiltoniano de interacción.....	50
II.4.2- Probabilidad de transición: Proceso directo.....	55
II.4.3- Procesos de dos fonones:- $H_{int}^{(2)}$: Procesos Raman.....	59
CAPÍTULO III- EXPERIMENTAL	
III.1- Introducción.....	68
III.2- Medición de T_1 en función del campo magnético a temperatura de He líquido y He líquido bom - beado.....	68

III.3-	Medición de T_1 en función de la temperatura entre 6 y 15°K.....	72
III.4-	Preparación de muestras.....	76

CAPÍTULO IV - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1-	Introducción.....	83
IV.2-	Proceso directo Tiempo de relajación como función del campo magnético.....	83
IV.3-	Procesos Raman..... Tiempo de relajación como función de la temperatura	89

CAPÍTULO V - ESTUDIO DE UN SISTEMA QUASI AISLADO DE SPINES ELEC -
TRÓNICOS Y NUCLEARES INTERACTUANTES

V.1-	Introducción.....	100
V.2-	Experiencia.....	100
V.3-	Descripción del modelo	102
V.4-	Auto valores y auto vectores del hamiltoniano	104
V.5-	Polarización electrónica.....	107
V.6-	Polarización de los núcleos.....	109
V.7-	Energía média.....	111
V.8-	Discusión.....	113

CONCLUSIONES.....	129
-------------------	-----

APENDICE A - DICROISMO CIRCULAR MAGNÉTICO EN CAMPO MAGNÉTICO

BAJO.....	131
-----------	-----

REFERENCIAS.....	134
------------------	-----

III AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar al Dr. Horacio Carlos Panepucci por la hospitalidad con que me recibió, por su colaboración y por su confianza.

La parte experimental de este trabajo fue realizada en colaboración con el Professor René A. de Carvalho, colega y amigo. A él, mi agradecimiento por su ayuda indispensable y por las valiosas discusiones que mantuvimos.

Agradezco al Dr. Roberto Luzzi por las sugerencias y discusiones esclarecedoras.

Agradezco a la dirección, a los profesores y técnicos del Instituto de Física e Química que, de una forma o otra me ayudaron.

Quiero agradecer en particular al Dr. Milton F. de Souza por facilitarnos las muestras.

Al Dr. René Robert y el professor Máximo Siu Y Li por su ayuda en la espectrometría óptica y en la preparación de muestras.

A los señores Carlos R.M. Fauvel y Nelson J.H. Gallo por el crecimiento y coloración de cristales.

Al señor José Menegazzo y Edson F. Fernandes, y Jorge Sampaio por su asistencia técnica.

Al Departamento de Física de la Universidad Federal de São Carlos, por el apoyo recibido y por permitirme dedicar el tiempo necesario para elaborar este trabajo.

Al Sr. Paulo de Souza Moraes por su asistencia técnica.

Al la Sra. Nora Craievich y al Dr. Osvaldo Andrade por su ayuda en la corrección del manuscrito.

Al la Sta. Loreni Bastos Pereira que dactilografó este trabajo por su paciencia.

Al Sr. Paulo Roberto S. Beatrice por los diseños.

IV

Al Sr.Valdir Vago por algunos diseños.

A la O.E.A. que mediante una beca del programa multi - nacional permitió la iniciación de estos trabajos.

A mis amigos, que me alentaron para completar el tra - bajo.

INTRODUCCIÓN

Los centros de color y particularmente los centros F, han sido intensamente estudiados en sus diversas propiedades físicas, sin embargo, la aparición de diferentes técnicas experimentales conduce a resultados nuevos, que a su vez, llevan al perfeccionamiento de los modelos teóricos, en una evolución continua. El interés en el estudio de los centros F proviene de que por ser los defectos mas simples, es posible elaborar modelos mas detallados. Además del interés por si mismos, por su misma simplicidad son apropiados como medio para estudiar algunos fenómenos físicos, como ser: el comportamiento de un sistema acoplado spin-nucleos (que incluimos en la parte final de este trabajo⁽²⁾) y la difusión de la magnetización electrónica⁽³⁾.

En la física del estado sólido, y en particular para los centros F el problema de medir y explicar los tiempos de relajación aún no está resuelto por completo. Una vez establecido el hamiltoniano que describe un sistema, es posible preveer los mecanismos que conducen a la relajación y obtener un acuerdo cualitativo entre teoría y experiencia pero no siempre es posible obtener una concordancia cuantitativa⁽¹⁾.

Las primeras mediciones del tiempo de relajación spin-red T_1 de centros F, fueron efectuadas con técnicas de microondas⁽⁴⁻⁶⁾ y los resultados obtenidos por diferentes autores son notablemente dispares. En ese tipo de experiencias, para obtener una buena relación señal ruido es necesaria una densidad de centros considerable (10^{18} centros/cm³) y, en consecuencia el comportamiento observado no es intrínseco. Llamaremos comportamiento intrínseco al que resulta de la interacción de centros F puros directamente con la red⁽⁶⁾. Sin embargo debemos destacar el trabajo de la ref. 6, en que las mediciones fueron muy cuidadosas y cuyos resultados pueden considerarse satisfactorios.

El problema del comportamiento no intrínseco, que llamaremos extrínseco, es minimizado empleando técnicas magneto op -

ticas (1,7-10) pues se obtiene una buena detección con una concentración de centros mucho menores (10^{16} centros/cm³). En algunos de dichos trabajos el interés estaba focalizado en otras propiedades y T_1 fué medido sin mucho cuidado. En la ref. 1 se estudió el comportamiento de T_1 en función del campo magnético hasta 50KG a 1,6°K en sales de KCl, KBr y KI. A esa temperatura la relación entre T_1 y el campo magnético es de la forma

$$T_1^{-1} = (A H^3 + B H^5) \coth \frac{g\beta H}{2kT}$$

Esta ley fué observada también en la ref. 6.

El análisis teórico fué abordado por varios autores (1, 11-16). A partir de estos trabajos y las experiencias que mencionamos antes se puede concluir que el mecanismo dominante en la relajación de estos centros es la modulación de la interacción hiperfina por las vibraciones de la red. En la referencia 1 se presenta una teoría que permite obtener valores teóricos para el parámetro A (ecuación 1) empleando parámetros medibles a partir de otras propiedades físicas, como la velocidad del sonido, frecuencia de ENDOR, etc.. Ese modelo es válido para temperaturas en que domina el proceso directo (de un fonón), fué comparado con los valores medidos en sales de K obteniéndose un buen acuerdo principalmente en la variación proporcional para diferentes halogenuros.

El segundo término de la ecuación 1 se hace evidente para campos altos (~ 20KG). Es atribuido al efecto de la modulación del campo cristalino y de la interacción spin órbita. La función de onda más apropiada para el cálculo de ambos mecanismos, es la función de Gourary y Adrian tipo III, ortogonalizada con los orbitales de los iones vecinos.

En el caso de procesos de dos fonones la información es más reducida. Los únicos resultados confiables son los obtenidos en la ref. 6 en KCl, con micro-ondas.

En consecuencia parece conveniente extender el análisis teórico y experimental en las siguientes líneas:

VII

- a) Verificar en sales de alcali diferente (Na) y también de estructura diferente (sales de Cs) las conclusiones obtenidas para las sales de K;
- b) Estudiar la dependencia de T_1 con la temperatura ($T > 4^\circ\text{K}$) en una sal diferente de KCl, empleando técnicas magneto-ópticas;
- c) Obtener una expresión teórica para T_1^{-1} válida para procesos de dos fonones en la misma base que la teoría de la ref. 1 para un fonón;
- d) Proponer un formalismo para el mecanismo de modulación de la interacción spin-orbita que permita calcular su valor con parámetros experimentales obtenidos en experiencias de resonancia electrónica paramagnética (REP) o resonancia doble electrónica y nuclear (ENDOR).

En este trabajo hemos desarrollado los tópicos indicados antes. Finalmente aprovechamos las características de los centros F y las facilidades del método experimental para estudiar el comportamiento del sistema formado por el spin electrónico acoplado con los núcleos vecinos en un campo magnético variable⁽²⁾.

CAPÍTULO I
TEORIAS GENERALES Y PRINCIPIOS DE LOS
METODOS EMPLEADOS

I.1- Relajación spin-red

Antes de entrar en el estudio particular de la relajación spin-red de centros F en halogenuros alcalinos, que será desarrollado en el capítulo III, es necesaria una revisión general del problema de la interacción spin-red.

Descripción macroscópica

Un proceso de relajación es un proceso de aproximación al equilibrio, en este caso equilibrio térmico entre un sistema formado por centros paramagnéticos y el cristal en que se encuentran distribuidos.

Estudiaremos la evolución de la temperatura del sistema de spin T_S , suponiendo que la temperatura del cristal T_L , permanece constante, es decir, que está en buen contacto térmico con un tercer sistema o reservorio. El termómetro, para medir T_S es la magnetización de la muestra. En presencia de un campo magnético H , la magnetización de un sistema paramagnético es ⁽¹⁾

$$M = \frac{H}{T_S} \quad (1)$$

para el caso de spin $S=1/2$ y $\beta H \ll kT$, que nos interesa.

Corter, Casimir y Du Pré y Debye, desarrollaron una teoría termodinámica para explicar las primeras medidas de tiempos de relajación. Suponiendo que el calor específico del cristal es infinito, la ecuación de transmisión de calor entre spines y red es ^(17,18)

$$C_H \frac{dT_S}{dt} = \alpha (T_S - T_L) \quad (2)$$

donde α es un parámetro de contacto térmico y C_H es el calor específico del sistema de spines. En este modelo, el tiempo de relajación spin-red aparece como

$$\tau = \frac{C_H}{\alpha} \quad (3)$$

Por otro lado, la evolución de la magnetización puede ser descripta utilizando las ecuaciones fenomenológicas de Bloch

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (\vec{H} \times \vec{M})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (4)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (\vec{H} \times \vec{M})_y - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\vec{H} \times \vec{M})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

Puede mostrarse^(17,19) que T_1 y τ corresponden a un mismo parámetro, que es el tiempo de relajación spin-red.

Descripción microscópica

Supongamos que los centros que forman el sistema de spines solo tienen dos niveles de energía E_a y E_b con $E_b > E_a$ y sean n_a y n_b , las poblaciones correspondientes. Las ecuaciones que describen la evolución temporal del sistema son

$$\frac{dn_a}{dt} = -W_{ab}n_a + W_{ba}n_b \quad (5)$$

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

En equilibrio térmico se verifica la condición de balance detallado

$$W_{ab}N_a = W_{ba}N_b , \quad (6)$$

y además debe cumplirse la ecuación de conservación

$$n_a + n_b = N_a + N_b = N \quad (7)$$

donde N_a y N_b son las poblaciones en equilibrio y N es el número total de spines. La solución de las ecuaciones (5), que satisface las condiciones (6) y (7), resulta

$$n_b - n_a = |(n_b^0 - n_a^0) - (N_b - N_a)| e^{-t/T_1} + (N_b - N_a) \quad (8)$$

con $T_1^{-1} = W_{ab} + W_{ba}$ donde T_1 es el tiempo de relajación y (9)

n_a^0 y n_b^0 son las poblaciones para $t=0$.

Probabilidades de transición

Para calcular la probabilidad de transición entre los estados a y b , W_{ab} y W_{ba} , es necesario conocer la forma particular de interacción spin-red, que depende del centro paramagnético en estudio. Sin embargo, es posible obtener conclusiones generales sobre los procesos que pueden esperarse y sus propiedades.

El problema que estudiamos es similar al de la absorción atómica de radiación electromagnética⁽¹⁹⁾. Así⁽²⁰⁾, en equilibrio térmico:

$$W_{ab} = W_{\uparrow} = B \rho_{em} \quad (10)$$

$$W_{ba} = W_{\downarrow} = A + B \rho_{em} = B \rho_{em} e^{\Delta E/kT}$$

donde A es el coeficiente de Einstein de emisión espontánea y B es el coeficiente de absorción o emisión inducida y ρ_{em} es la densidad de energía electromagnética por unidad de frecuencia:

$$\rho_{em} d\omega = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (11)$$

Para ondas elásticas ρ_{em} es reemplazado por la densidad de energía de fonones, que en la aproximación de Debye es:

$$\rho_f d\omega = \frac{3\hbar \omega^3}{2\pi^2 v^3} \frac{d\omega}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)} \quad (12)$$

De (11) y (12) se vé que la densidad de energía de fonones es $c^3/v^3 \sim 10^5$ veces mayor que la densidad correspondiente a la misma frecuencia para ondas electromagnéticas. Por lo tanto, a menos que para fonones B fuese 10^{15} veces menor que B para fotones, es de esperarse que la relajación del sistema paramagnético se produzca por interacción con las ondas elásticas.

Procesos de relajación

Proceso directo- Están esquematizados en la figura 1a. La relajación se produce con la intervención de un solo fonón de energía $\hbar\omega$ igual a la diferencia de energía entre el estado inicial y el estado final del centro paramagnético, $g\beta H$. Con las relaciones (10), la ecuación (9) queda

$$\begin{aligned} T_1^{-1} &= W_{\uparrow} + W_{\downarrow} = B \rho_f + A + B \rho_f \\ &= B \rho_f (e^{\hbar\omega/kT} + 1) \end{aligned} \quad (13)$$

y utilizando la expresión (12) queda:

$$T_1^{-1} = B \frac{3\hbar\omega^3}{2\pi^2 v^3} \frac{e^{\hbar\omega/kT} + 1}{\hbar\omega/kT - 1} = B'H^3 \coth \frac{g\beta H}{2kT} \quad (14)$$

Procesos de dos fonones

Estos procesos pueden ser: a) tipo Raman, b) resonantes, c) Orbach.

a) En los procesos tipo Raman, esquematizados en la figura 1b, es absorbido un fonón de energía $\hbar\omega$ y emitido otro fonón de energía

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \pm (E_a - E_b) \quad (15)$$

En estos procesos pueden intervenir todos los fonones del espectro.

Dependiendo del orden de la teoría de perturbaciones, utilizada para el cálculo de las probabilidades de transición, distinguimos procesos Raman de primer o segundo orden. La dependencia de la velocidad de relajación con la temperatura, en procesos de primer orden es de la forma:

$$T_1^{-1} \sim \int^D \rho_f \rho_{f'} e^{\hbar\omega/kT} d\omega \sim \int \frac{\omega^6 e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} d\omega \sim T^7 \quad (16)$$

y para Raman de segundo orden, aparece también:

$$T_1^{-1} \sim \int \rho_f \rho_{f'} e^{\hbar\omega/kT} \left| \frac{1}{\Delta E \pm \hbar\omega} \right|^2 \sim \int \frac{\omega^8 e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} d\omega \sim T^9 \quad (17)$$

donde ΔE es la diferencia entre el estado original y un estado intermedio virtual. En el capítulo II consideramos un caso particular en que esta dependencia es diferente.

b) Procesos resonantes de dos fonones- Estos procesos, en que dos fonones son absorbidos o emitidos simultáneamente, dan

una contribución despreciable a la relajación, en comparación con los procesos tipo Raman. En este caso la condición de conservación de la energía es:

$$\hbar\omega + \hbar\omega' = \pm(E_a - E_b) = \pm\Delta E \quad (18)$$

O sea, que solamente se debe tomar en cuenta fonones con energía menor que ΔE , es decir, una parte muy pequeña del espectro de fonones.

c) Procesos tipo Orbach- Estos procesos son posibles solamente cuando además de los niveles E_a y E_b , existe un tercer nivel con energía E_c , tal que: $E_c - E_a < kT_D$; T_D es la temperatura de Debye. El sistema de ecuaciones (5) es incompleto en este caso y debe plantearse un sistema de tres ecuaciones que relacionen las poblaciones de los tres niveles.

Se obtiene⁽²¹⁾ una dependencia exponencial con la temperatura:

$$T_1^{-1} \sim (e^{\Delta E/kT})^{-1} \quad (19)$$

Mecanismos de relajación

En lo que antecede hablamos de los procesos posibles de relajación, sin mencionar que mecanismos dan lugar a los mismos. El sistema de spines no es afectado directamente por las vibraciones de la red, sino que, de algún modo, esas vibraciones dan lugar a un campo eléctrico o magnético variable, que actúa sobre los centros paramagnéticos. Algunos de los mecanismos son resumidos a seguir.

a) Interacción dipolar

En el primer modelo, propuesto por Waller⁽²²⁾, el mecanismo para la relajación era la modulación de la interacción dipolar por las vibraciones de la red. La expresión que se obtiene para T_1^{-1} en esta teoría es, para proceso directo:

$$T_1^{-1} = n^2 H^3 \coth \frac{g\beta H}{2kT} \quad (20)$$

y para proceso Raman:

$$T_1^{-1} = n^2 T^7, \quad (21)$$

donde n es la concentración de centros.

Este mecanismo da una fuerte dependencia con la concentración de centros. El cálculo numérico de T_1 con esta teoría, da tiempos de relajación mucho mayores que los valores experimentales. Por ejemplo: para centros F con una concentración de 10^{16} centros/cm³, y para $\nu=10$ GHz, $T=2^{\circ}$ K, el valor de T_1 sería del orden de 10^{13} seg.

b) Modulación del campo cristalino

El mecanismo de Kronig⁽²³⁾ y Van Vleck⁽²⁴⁾, basado en la modulación del campo eléctrico cristalino, es el más importante en la mayoría de los centros de impurezas. No es así para los centros F, como discutiremos en el capítulo II.

Para este mecanismo, la forma de la relajación depende del nivel fundamental del centro considerado:

Para nivel fundamental no Kramers es:

$$T_1^{-1} = A H^3 \coth \frac{g\beta H}{2kT} + B T^7. \quad (22)$$

El primer término corresponde al proceso directo (ecuación 14) y el segundo corresponde a un proceso tipo Raman (ecuación 16). Este último es independiente del campo magnético. Cuando existe un doblete de Kramers fundamental la forma de T_1^{-1} es:

$$T_1^{-1} = A H^5 \coth \frac{g\beta H}{2kT} + B H^2 T^7 + CT^9 \quad (23)$$

El primer término corresponde al proceso directo. Un par de Kramers

da elementos de matriz nulos para un campo cristalino estático. Pero la presencia de un campo magnético quiebra la degeneración de Kramers mezclando las funciones de onda de otro par de Kramers separado en una energía Δ del primero. La mezcla de las funciones del nivel excitado en el fundamental, es del orden de $\beta H/\Delta$. Ese factor conduce a la dependencia con H^5 .

Por la misma razón, aparece H^2 en el segundo término, esto es, para procesos Raman.

En teoría de perturbaciones de segundo orden aparecen denominadores de energía $\Delta E \pm \hbar\omega$ que, desarrollando en serie de potencias, dan lugar a un término con el factor $\hbar\omega^2/\Delta E^4$ que conduce a la dependencia con T^9 . Feldman et.al llaman este proceso de Raman asistido por fonones.

c) Interacción hiperfina

Este mecanismo es el más importante para centros F y será tratado en detalle en el capítulo II.

Las vibraciones de la red, producen una parte dependiente del tiempo en la interacción hiperfina. Esta interacción, como la interacción dipolar a), es magnética, por ello, aún para un doblete de Kramers fundamental se obtiene una relación de la forma

$$T_1^{-1} = A H^3 \coth \frac{g\beta H}{2kT} + B T^7 \quad (24)$$

análoga a la expresión (20) y (21).

d) Interacción spin-órbita

Las vibraciones de la red modulan todos los términos del hamiltoniano de los centros paramagnéticos que dependen, de alguna forma, de la posición de los iones y los centros en la red cristalina.

Para centros F, la interacción spin-órbita depende de las coordenadas de los iones vecinos del centro, y por lo tanto,

ofrece un mecanismo para la relajación. En el hamiltoniano de spin esto se manifiesta en una modulación de la interacción Zeeman. La teoría correspondiente a este mecanismo será propuesta en el capítulo II.

Los diferentes mecanismos y procesos mencionados antes, dan lugar a un comportamiento característico en función de la temperatura, campo magnético y concentración de centros. Es decir que, experimentalmente es posible decidir cual mecanismo es mas efectivo en la relajación.

Existe una abundante bibliografía sobre relajación , aunque, en general, orientada hacia el estudio de impurezas en cristales. Manenkov y Orbach⁽²⁵⁾ reunieron en un volumen: los artículos mas relevantes hasta 1966. Posteriormente en las ref. ^(26,27,28) y ⁽¹⁹⁾ se encuentran revisiones del problema, y especialmente en el capítulo 10 de la ref. ⁽¹⁹⁾, se incluye una excelente discusión general. En las referencias señaladas hasta aqui el tratamiento es siempre basado en el cálculo de probabilidades de transición empleando la "Golden Rule." Un tratamiento mas riguroso desde el punto de vista de la mecánica estadística, exige el estudio de la evolución de la matriz densidad del sistema ^{(29),(30)}. Pero, cuando solamente se pretende obtener T_1^{-1} ambos tratamientos son equivalentes.

I.2- Centros F en halogenuros alcalinos

Se llama centros de color, a los defectos caracterizados por presentar una absorción (o absorciones) óptica, en una región de frecuencias normalmente transparente en la sal pura. Los halogenuros alcalinos son particularmente apropiados para el estudio de esas imperfecciones pues poseen una banda prohibida del orden de 8 eV, entre la banda de valencia y la banda de conducción. De esos defectos el mas simple es el centro F, y por lo tanto se procura un conocimiento lo mas completo posible del mismo. En esta sección resumimos las propiedades físicas mas importantes y un modelo teórico para las funciones de onda, necesarios para el desarrollo de los proximos capítulos. Nos basamos principalmente en las revisiones de las referencias 31,32,33,34.

El modelo aceptado para los centros F, propuesto por Boer (1937), consiste en un electrón atrapado en una vacancia de halógeno. En las figuras 2a) y 2b) se ilustra ese modelo para sales con estructura tipo NaCl y CsCl respectivamente. Las propiedades ópticas y magnéticas de estos centros confirman esas suposiciones.

Existen diversas formas de crear centros F, algunas de las cuales son:

a) Irradiación- Irradiando un cristal de la sal pura con fotones de energía suficiente para arrancar un electrón de la banda de valencia se forma un par electrón-agujero. La energía mínima para la creación del par (~ 6 eV), no es suficiente para disociarlo. El par se mueve en el cristal hasta que se disocia, cuando uno de sus elementos es atrapado por otra imperfección del cristal. Si se irradia con fotones de mayor energía es posible crear el par y disociarlo, y si la energía es mayor que 25 eV es posible producir nuevas vacancias. Con este método son creados si simultaneamente centros de electrones y de agujeros.

b) Coloración aditiva- Cuando un halogenuro alcalino se calienta en presencia de vapor del álcali, se forman centros F para mantener el equilibrio termodinámico entre el cristal y el vapor metálico. De esta forma es posible producir centros F puros.

c) Electrólisis- Se aplica una diferencia de potencial de algunos cientos de volts, manteniendo el cristal en un horno a temperatura suficiente para permitir la conductividad iónica. Como en el caso anterior, los centros F se forman para mantener el equilibrio termodinámico en el cristal.

Propiedades ópticas

Los centros F presentan una absorción óptica intensa, ancha, en general en la región visible, atribuida a una transición electrónica entre el estado fundamental tipo S y un estado excitado P. Esa absorción aparece acompañada de otras de mayor energía que corresponden a transiciones a otros niveles excitados superiores. El ancho de la banda se explica como consecuencia de la interacción del electrón con las vibraciones de la red. El máximo de absorción $h\nu_{\max}$, depende del parámetro de red, d , siguiendo la ley de Ivey o Molvo, de la forma

$$\nu_{\max} d^2 = \text{cte}$$

Cuando se disminuye la temperatura la absorción se estrecha, pero de tal forma que el área bajo la curva se mantiene constante. La absorción total depende de la densidad de centros FN, que se relaciona con la densidad óptica, DO, a través de la fórmula de Smakula⁽³¹⁾

$$Nf = 1,29 \times 10^{17} \quad n \quad \alpha_{\max} \quad W / (n^2 + 2)^2 .$$

$$\text{con } \alpha_{\max} = 2,303 \text{ DO}/x$$

donde f es el 'oscillator strength'
 n es el índice de refracción
 W es el ancho medio de la banda de absorción en eV
 α_{\max} es el coeficiente de absorción en el máximo
 x es la espesura del cristal en cm

En todos los halogenuros alcalinos el comportamiento es similar, exceptuando los halogenuros de Cs que muestran alguna estructura en la absorción.

Presentan también una banda de emisión, separada de la banda de absorción por el llamado corrimiento de Stokes. Corresponde a una transición electrónica entre el estado excitado relajado y el estado fundamental no relajado. Resumiendo, el ciclo que cumple un electrón F, que absorbe un fotón con frecuencia en la banda F es el siguiente: a) transición a un nivel de energía excitado sin modificar la configuración de los iones vecinos; b) transición no-radiativa al estado excitado relajado; c) transición al estado fundamental no relajado con emisión de un fotón; d) transición no-radiativa al estado fundamental original.

Propiedades magnéticas

Los halogenuros alcalinos puros son diamagnéticos, pero cuando se producen en ellos centros F aparece una componente paramagnética. J.J. Markham⁽³³⁾ publicó una excelente revisión de las propiedades magnéticas.

El estado electrónico fundamental puede estudiarse con técnicas de resonancia electrónica paramagnética (REP) y resonancia doble electrónica y nuclear (ENDOR). Las características que generalmente presentan las señales de REP de los centros que nos interesan son:

a) Δg . El valor del factor g es muy próximo del valor para el electrón libre g_e y inferior, como generalmente ocurre para los centros de electrones. Esto indica que el estado fundamental correspondiente es un doblete de Kramers con momento angular orbital

nulo. El desviamiento Δg puede explicarse considerando la interacción spin-órbita con el momento angular orbital de los iones vecinos del centro.

b) ΔH . Las señales son generalmente anchas, debido a la interacción hiperfina entre el electrón F y los núcleos de los iones vecinos. Por ejemplo, en KCl, los primeros seis vecinos K, con spin $3/2$, desdoblan cada nivel $M_s = \pm 1/2$ en 19 niveles. En consecuencia darían lugar a 19 líneas cada una con un ensanchamiento debido a T_2 , si solo intervienen los primeros vecinos. Pero la contribución de los segundos vecinos es importante y produce un desdoblamiento adicional, además, en menor grado, los vecinos de las esferas de coordinación siguiente también pueden influir. En consecuencia existe un gran número de líneas con una separación entre dos de ellas menor que el ancho individual. La población de cada subnivel, depende del número de formas posibles de distribuir los spines nucleares, y ésta produce la forma particular de la señal de resonancia. En el capítulo V discutimos en detalle esta interacción. El ensanchamiento hiperfino fué analizado en las ref. 35, 36 y 37.

Para determinar el valor de las constantes de estructura hiperfina se utiliza la técnica de ENDOR. Los resultados muestran que la función de onda se extiende considerablemente, pues se ha detectado la interacción hasta con octavos vecinos. La constante de la parte isotrópica es diez veces mayor que la correspondiente a la interacción dipolar, anisotrópica. Para que exista un término de contacto considerable, la función de onda del electrón F debe tener un valor apreciable en la posición de los núcleos.

Magneto óptica. En presencia de un campo magnético, en la dirección de propagación de la luz, la absorción óptica es dicróica. Esta es la propiedad en que se basan nuestras medidas de relajación, y por lo tanto, sera descripta con algun detalle en la última sección de este capítulo.

De las experiencias efectuadas midiendo el dicroismo

circular magnético o la rotación de Faraday se obtiene información sobre la estructura del estado excitado. Para centros F se encuentra que el nivel tipo $P_{3/2}$ tiene menor energía que el nivel $P_{1/2}$, y la separación aumenta con el número atómico de los iones del cristal. En la figura 3 se muestra el diagrama de niveles correspondiente, y también se indican las transiciones permitidas para ambas polarizaciones circulares de la luz.

Relajación. Por ser el tema central de este trabajo será desarrollado en detalle en los próximos capítulos.

Modelo. La explicación teórica de las propiedades físicas señaladas y otras que omitimos por no tener una relación directa con este trabajo, ha sido tema de numerosas publicaciones. Aquí revisaremos solamente aquellos elementos que empleamos en los próximos capítulos para explicar la relajación spin-red.

Para el cálculo de las funciones de onda se han intentado diferentes métodos^(38,39,40,41,42). La función más apropiada para el cálculo de la interacción hiperfina^(41,42), factor giro-magnético⁽⁴³⁾ y la relajación spin-red^(1,44), es la construida ortogonalizando la función del electrón F, $\bar{\psi}_F$, con todos los orbitales de los iones vecinos, ϕ_i , esto es

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{N} \{ \phi_F(r) - \sum_{im} \phi_{im} | \phi_F \rangle \phi_{im} \} \quad (25)$$

donde N es una constante de normalización. La función más apropiada para el electrón F es la función tipo III de Gourary y Adrian. Esa función es de la forma

$$\bar{\psi}_F = \frac{1}{4\pi} R(\Gamma_1^e, 0, 0/r) . \quad (26)$$

para el estado fundamental tipo s con

$$R(\Gamma^e, 0, 0/1) = A j_0 \left(\frac{\zeta r}{a} \right) \frac{a}{\eta r} e^{-\frac{\eta r}{a}} \quad r > a$$

$$y \quad \eta = - \zeta \cot \zeta ,$$

donde ζ es un parámetro variacional que se determina minimizando la energía . La forma del parámetro η sale de las condiciones de continuidad y j_0 es la función de Bessel esférica de orden cero.

La mayor dificultad reside en el cálculo de las integrales involucradas en la ortogonalización.

Sin embargo, como la función Φ_F no varía bruscamente , es posible desarrollarla entorno de cada ión, es decir

$$\Phi_F(r) = \Phi_F(m) - \left. \frac{\partial \Phi_F}{\partial r} \right)_m r_{\ell m} \cos \theta_{\ell m} + \dots \quad (27)$$

Generalmente se obtiene una buena aproximación considerando solamente los primeros términos.

Así

$$\langle \Phi_F | \phi_{im_s} \rangle = \Phi_F(m) \int \phi_{im_s} d\tau = B_{im} \Phi_F(m) \quad (28)$$

$$\langle \Phi_F | \phi_{im_p} \rangle = - \left. \frac{\partial \Phi_F}{\partial r} \right)_m \int \phi_{m_p} r_{m\ell} \cos \theta_{m\ell} d\tau = - C_{im} \left. \frac{\partial \Phi_F}{\partial r} \right)_m \quad (29)$$

donde B_{im} y C_{im} son constantes independientes de Φ_F .

Por ejemplo, la constante de estructura hiperfina isotrópica depende del módulo cuadrado de la función de onda ψ_F , en la posición de cada núcleo, que con las aproximaciones indicadas puede ponerse como

$$|\psi_F(r_{\ell m})|^2 = \frac{|1 - \sum_{im} B_{im} \phi_i(r_m)|^2}{N} \quad |\Phi_F(r_{\ell m})|^2 = A_m |\phi_F(r_{\ell m})|^2 \quad (30)$$

La constante A_m que depende de la estructura electrónica del ión m es llamada factor de amplificación.

Adrian calculó el valor del factor g empleando las mismas funciones ⁽⁴³⁾. En consecuencia de la ortogonalización, la función del electrón F adquiere una pequeña componente tipo p responsable por el valor de Δg , a través de la interacción spin orbita.

En el capítulo II explicamos el modelo en mas detalle, La teoría que proponemos para explicar la relajación por modulación de la interacción spin orbita se basa en dicho modelo.

I-3. Dicroísmo circular magnético

La técnica que empleamos para desarrollar la parte experimental de este trabajo se basa en la detección del dicroísmo circular magnético (DCM) ⁽⁴⁵⁾. El dicroísmo circular es la propiedad de absorber en forma diferente la luz con polarización circular a derecha σ^+ o a izquierda σ^- . Puede presentarse naturalmente, o a parecer cuando se aplica un campo magnético, este último efecto se llama dicroísmo circular magnético. Dos efectos dan lugar a este dicroísmo: a) el efecto paramagnético, debido a la diferencia de población de los subniveles del estado fundamental; b) el efecto diamagnético, independiente de la temperatura debido al desplazamiento de las componentes Zeeman de la banda F ($\sim \beta H_0$) y a diferencias en las probabilidades de transición. Este segundo efecto es despreciable frente al primero a bajas temperaturas en los centros que estudiamos y por lo tanto no nos ocuparemos del mismo. En la ref. 46 se encuentra un tratamiento riguroso de la teoría del DCM.

Si un haz de luz monocromática de frecuencia ω , e intensidad I_0 , incide sobre un material propagándose en la dirección $+z$, podemos escribir la intensidad transmitida como

$$I = I_0 e^{-2\omega k l / c} \quad (31)$$

donde k es la parte imaginaria del índice de refracción complejo y l es la espesura de la muestra. El dicroísmo circular magnético puede definirse como ⁽¹⁾

$$S = \frac{2(I^+ - I^-)}{I^+ + I^-} \quad (32)$$

y desarrollando los exponenciales en (31) podemos poner

$$S = \frac{2\ell\omega}{c} \Delta k \quad (33)$$

con $\Delta k = k^- - k^+$, los signos indican el sentido de la polarización de la luz.

Algunos autores⁽¹⁾ llaman DCM a Δk .

El coeficiente $k_+(a \rightarrow j)$ para una transición entre dos niveles a y j puede calcularse de la siguiente expresión

$$k_+(a \rightarrow j) = A (N_a - N_j) W_+(a \rightarrow j)$$

donde A es una constante y N_a y N_j son la densidad de centros en el estado a y j respectivamente. $W_+(a \rightarrow j)$ es la probabilidad de transición entre el estado a y el estado j debido a la interacción electrón-fotón, con luz σ^+ .

Esta probabilidad de transición, en primer orden en el desarrollo de los potenciales del campo de radiación y considerando solamente la interacción dipolar eléctrica es

$$W_+ \sim |\langle a | \vec{m}_+ | j \rangle|^2 = P_+(a \rightarrow j) \quad (34)$$

donde $\vec{m}_+ = \sum_i e \vec{r}_i$: es el operador dipolo eléctrico y

$$m_+ = m_x + i m_y \quad (35)$$

En los centros que estudiaremos, a bajas temperaturas, solamente está poblado el nivel fundamental. Este es un doblete de Kramers, que en presencia de un campo magnético se desdobla, distribuyendo la población proporcionalmente con el factor de Boltzmann.

El estado a se desdobla en a^+ y a^- , con poblaciones N^+ y N^- . El estado j es alguno de los subniveles $P_{3/2}$ o $P_{1/2}$ (figura 3), con $N_j = 0$.

$$k_+(a \pm \rightarrow j) = K N_a^\pm P_+(a \pm \rightarrow j) \quad (36)$$

Es decir que

$$\Delta k = K(N^+ P_-(a^+ \rightarrow j) + N^- P_-(a^- \rightarrow j') - N^+ P_+(a^+ \rightarrow j'') - N^- P_+(a^- \rightarrow j''')) \quad (37)$$

Como el nivel fundamental es un par de Kramers, a^+ es el conjugado del estado a^- , y si existe una transición que liga a^+ con un estado j^* también existe una transición que liga a^- con el estado j' conjugado de j . Podemos considerar

$$P_-(a^+ \rightarrow j) = P_+(a^- \rightarrow j'^*) \quad (38)$$

$$P_-(a^- \rightarrow j') = P_+(a^+ \rightarrow j'^*)$$

y finalmente obtenemos que

$$S \sim (N^+ - N^-) \quad (39)$$

Es decir, que el dicroísmo circular magnético es una medida de la polarización electrónica del nivel fundamental.

En el apéndice A-1 esta demostración se extiende para el caso en que la interacción electrón-núcleo no es despreciable comparada con la interacción Zeeman.

Bombeo óptico

En la sección anterior describimos el ciclo que cumple un electrón después de absorber un fotón, hasta regresar al estado original. Si se ilumina con luz monocromática de frecuencia apropiada, polarizada circularmente, que se propaga paralelamente al campo magnético, es posible modificar la población del estado fundamental. Esto ocurre por causa del dicroísmo circular magnético, que describimos antes, unido al hecho de que durante el ciclo se pierde parcialmente la memoria de spin.

El problema de la memoria de spin fué analizado en las referencias 47 y 48. Empleando un razonamiento similar, pero simplificando las ecuaciones, porque no estamos interesados en el es-

tado excitado, podemos estudiar las condiciones de bombeo.

Consideremos un sistema cuyos estados de menor energía son a y b con energía $E_b > E_a$, y poblaciones n_a y n_b , sobre el que incide radiación electromagnética capaz de producir transiciones hasta algún nivel excitado. Además el sistema interactúa con la red. Las ecuaciones de evolución del sistema pueden escribirse como

$$\frac{dn_a}{dt} = -W_{ab} n_a + W_{ba} n_b - W_a n_a + (1-\epsilon) W_a n_a + \epsilon W_b n_b$$

$$\frac{dn_b}{dt} = -W_{ba} n_b + W_{ab} n_a - W_b n_b + (1-\epsilon) W_b n_b + \epsilon W_a n_a$$
(40)

Los dos primeros términos son los mismos que aparecen en las ecuaciones (5) que empleamos para estudiar la relajación spin-red.

$W_a n_a$ es el número de electrones que sufren una transición entre el estado a y algún estado excitado. Durante el ciclo cumplido hasta regresar al estado de origen se pierde parcialmente la memoria de spin. Así $(1-\epsilon) W_a n_a$ regresan al estado a y $\epsilon W_a n_a$ regresan al estado b, y análogamente para los electrones que parten del estado b.

La solución de las ecuaciones (40) es

$$n_b - n_a = \left| (n_b^0 - n_a^0) - N \frac{(A-B)}{A+B} \right| e^{-(A+B)t} + N \frac{(A-B)}{A+B}$$
(41)

donde:

$$A = W_{ab} + \epsilon W_a$$

$$B = W_{ba} + \epsilon W_b$$
(42)

$$N = n_a + n_b = n_a^0 + n_b^0$$

$n_b^0 - n_a^0$ es la diferencia de población en el instante $t=0$.

Como en (9) ponemos

$$T_1^{-1} = W_{ab} + W_{ba} \quad (43)$$

y llamamos $T_p^{-1} = \epsilon (W_a + W_b)$

Cuando el sistema alcance un estado estacionario, esto es, cuando $(d/dt)(n_b - n_a) = 0$, la diferencia de población vale

$$\frac{n_b - n_a}{N} = \frac{A - B}{A + B} = \frac{W_{ab} - W_{ba} + \epsilon (W_a - W_b)}{T_1^{-1} + T_p^{-1}} \quad (44)$$

Si no existiese relajación en la red, esto es, $W_{ab} = W_{ba} = 0$ esta relación sería

$$\left(\frac{n_b - n_a}{N} \right)_s = \frac{\epsilon (W_a - W_b)}{T_p^{-1}} \quad (45)$$

Para centros F los estados a y b son el par de Kramers fundamental y en este caso

$$W_{ab} - W_{ba} = \frac{\text{tgh } g\beta H / 2kT}{T_1^{-1}} \quad (46)$$

Reemplazando (45) y (46) en la ecuación (44) queda

$$\frac{n_b - n_a}{N} = \frac{\text{tgh } g\beta H / 2kT \cdot T_p / T_1 + (n_b - n_a)_s}{T_p / T_1 + 1} \quad (47)$$

El estado de polarización alcanzable depende de los factores siguientes:

a) La diferencia de las probabilidades de absorción $W_b - W_a$, es decir que el bombeo será mas efectivo cuando ocurre solo una de las transiciones. Por ejemplo centros F iluminados con luz

circularmente polarizada;

b) La intensidad de radiación incidente;

c) La memoria de spin, si hubiese memoria total, o sea $\epsilon=0$, sería imposible el bombeo óptico;

d) El tiempo de relajación, cuanto mayor sea el tiempo de relajación, mas efectivo será el bombeo.

Otro detalle importante es el tiempo característico. En la ecuación (41) llamamos

$$T_c^{-1} = A+B = T_1^{-1} + T_p^{-1} \quad (48)$$

Si T_1 es suficientemente largo, el tiempo T_c depende solamente de T_p , es decir, del dicroísmo, de la memoria de spin y de la intensidad de la luz de bombeo.

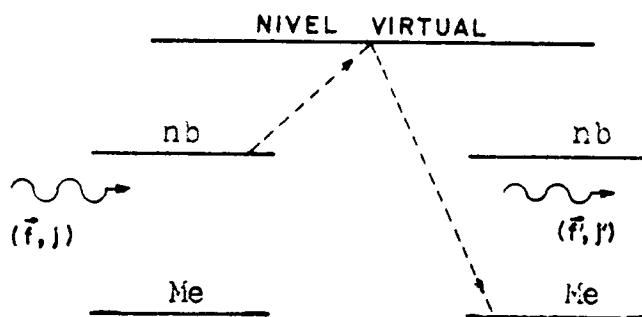
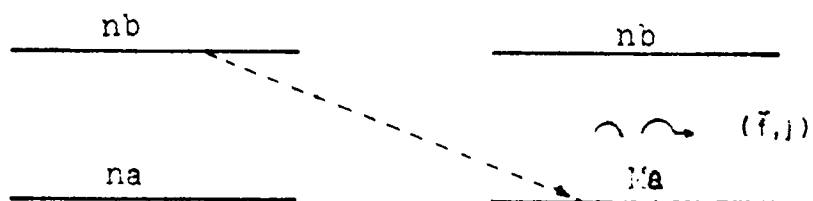


FIGURA I-1 - a) Diagrama del proceso directo
b) Diagrama del proceso Raman.

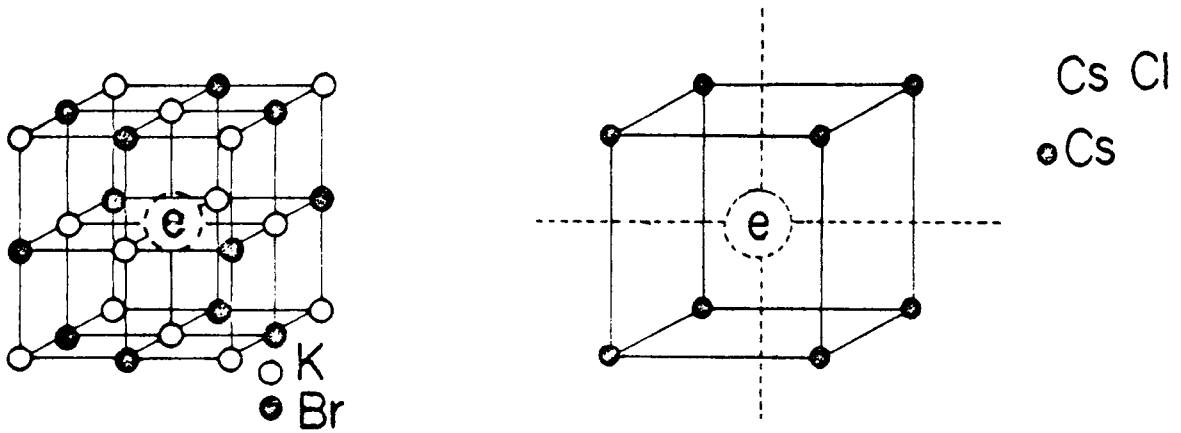


FIGURA I-2 - Modelo de Boer para centros F en a) KBr y b) CsCl.

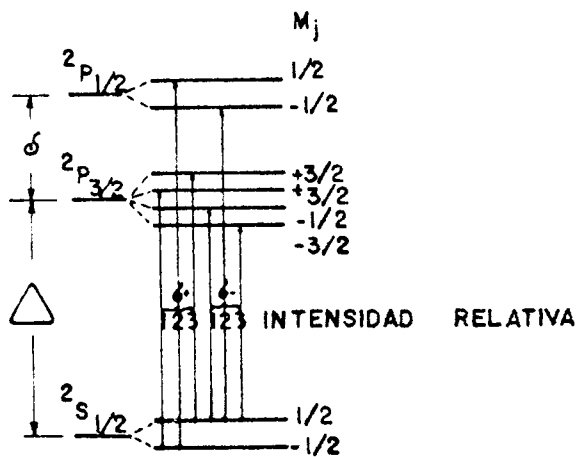


FIGURA I-3 - Diagrama de niveles mostrando las transiciones permitidas para luz con polarización circular σ^+ y σ^- .

CAPÍTULO II
RELAJACIÓN SPIN-RED DE CENTROS F EN
HALOGENUROS ALCALINOS- TEORÍA

II.1- Introducción

Como señalamos en el Capítulo I, parece actualmente bien establecido que el mecanismo de relajación más importante para centros F en halogenuros alcalinos, es la interacción hiperfina con los núcleos vecinos. El electrón, en un centro de este tipo, no posee un núcleo propio, sino que interactúa fuertemente con los núcleos de los iones vecinos. El mecanismo de Kronig y Van Vleck que es, en general, predominante para centros de impurezas, afecta muy poco al electrón F, pues este es descripto, en primer orden, por una función de simetría esférica.

En este capítulo analizamos teóricamente los diferentes mecanismos y procesos dentro de la teoría de perturbación dependiente del tiempo.

Comenzaremos tratando detalladamente los procesos de fonones, para pasar a continuación a discutir los mecanismos posibles.

En primer lugar extenderemos el modelo para relajación a través de la interacción hiperfina, (ref.1), incluyendo procesos de dos fonones.

Otro mecanismo, que puede ser competitivo para campo magnético alto, es la modulación de la interacción spin-órbita. Aquí proponemos un modelo que permite obtener una expresión para T_1^{-1} , en función de otros parámetros, entre ellos los corrimientos del factor g, medibles en experiencias de REP.

II.2- Interacción spin-red

II.2.1- Hamiltoniano de interacción

Consideremos un sistema de centros F muy diluidos en un

halogenuro alcalino, de tal forma que puede estudiarse la interacción de cada centro con la red. Supongamos también, que la red permanece en equilibrio térmico durante la relajación.

El hamiltoniano de un electrón F en una red cristalina puede escribirse como

$$H = H_e + H_r + H_{int} \quad (1)$$

donde H_e es el hamiltoniano de un electrón F; H_r es el hamiltoniano que describe las vibraciones de la red y H_{int} es el hamiltoniano de interacción spin-red.

El hamiltoniano del electrón esta dado por:

$$H_e = H_0 + H_z + H_{hfs} + H_{\ell s} + H_{cc} + H_{ss} \quad (2)$$

incluyendo en H_0 los términos del hamiltoniano que no dependen del spin y de las coordenadas de los iones vecinos de la vacancia. Los términos siguientes son: interacción Zeeman, interacción hiperfina, interacción spin-órbita, interacción con el campo cristalino e interacción spin-spin.

Los auto-estados del hamiltoniano H_e serán denotados como $|m_s, \alpha\rangle$, donde m_s indica la proyección del spin electrónico y α incluye cualquier otro número cuántico necesario para la identificación de un estado particular, como ser, el spin nuclear de los iones vecinos.

Las vibraciones de la red son descritas por el hamiltoniano ⁽⁴⁹⁾

$$H_r = \sum_{fj} \hbar \omega(\vec{f}, j) \left[q^+(\vec{f}, j) q(\vec{f}, j) + \frac{1}{2} \right] \quad (3)$$

donde $q^+(\vec{f}, j)$ y $q(\vec{f}, j)$ son los operadores cuánticos de creación y destrucción de fonones con vector de fase \vec{f} , índice de polarización j y frecuencia $\omega(\vec{f}, j)$. En la aproximación de Debye, la relación entre \vec{f} y ω es

$$|\vec{k}\rangle = \frac{a}{v} \omega(\vec{k}, j) \quad , \quad (4)$$

donde a es el parámetro de red y v es la velocidad del sonido.

El hamiltoniano H_r es diagonal en la representación $|n(\vec{k}, j)\rangle$ donde $n(\vec{k}, j)$ es el número de ocupación de fonones con vector de fase \vec{k} e índice de polarización j . Los elementos de matriz de los operadores $q(\vec{k}, j)$ y $q^+(f, j)$ en esta base son:

$$\begin{aligned} \langle n-1 | q | n \rangle &= \left(\frac{n}{2M} \right)^{1/2} \frac{e^{-i\omega t}}{\sqrt{\omega}} \sqrt{n} \\ \langle n+1 | q^+ | n \rangle &= \left(\frac{n}{2M} \right)^{1/2} \frac{e^{i\omega t}}{\sqrt{\omega}} \sqrt{n+1} \end{aligned} \quad (5)$$

La nomenclatura utilizada en relación a los fonones es la misma que en la ref. 49.

Cualquier término del hamiltoniano (2), que conecte estados con diferentes m_s y que dependa de la posición de los iones vecinos, puede, en principio, conducir a relajación. Consideremos un término genérico $H'(\vec{r}_{\ell m})$ que depende del spin y de la distancia $\vec{r}_{\ell m}$ entre el centro de la vacancia y el ión vecino m en un instante t .

Este hamiltoniano puede ser desarrollado en serie alrededor de la posición de equilibrio $r_{\ell m}^0$ de la siguiente forma

$$H'(t) = H'_0 + (\vec{u}_{\ell m} \cdot \vec{\nabla}) H' + \frac{1}{2} (\vec{u}_{\ell m} \cdot \vec{\nabla})^2 H' + \dots \quad (6)$$

donde H'_0 es el valor de H' en la posición de equilibrio y $\vec{u}_{\ell m}$ son los desplazamientos del ión m en relación al centro de la vacancia ℓ (1) esto es:

$$\begin{aligned} \vec{u}_{\ell} &= \vec{r}_{\ell} - \vec{r}_{\ell}^0 \\ \vec{u}_m &= \vec{r}_m - \vec{r}_m^0 \\ \vec{u}_{\ell m} &= \vec{u}_{\ell} - \vec{u}_m \end{aligned} \quad (7)$$

donde \vec{r}_ℓ y \vec{r}_m son los vectores posición de la vacancia y el ión m respectivamente, y r_ℓ^0 y r_m^0 son sus posiciones en equilibrio. Para simplificar la notación no escribimos \vec{f} y j . Queda sobreentendido que n es el número de fonones (\vec{f}, j) con energía $\hbar\omega(\vec{f}, j)$, M es la masa del cristal.

Consideraremos como hamiltoniano de interacción:

$$H_{int} = H'(t) - H'_0 = H_{int}^{(1)} + H_{int}^{(2)} + \dots \quad (8)$$

Los desplazamientos de un ión de su posición de equilibrio pueden expresarse como combinación de los modos normales de vibración de la red⁽¹⁾, que a su vez, pueden escribirse en términos de operadores cuánticos de creación y destrucción de fonones. Es decir:

$$\vec{u}_m = \sum_{\vec{f}, j} \vec{e}(\vec{f}, j) \left\{ q(\vec{f}, j) \exp\left(i \frac{(\vec{r}_m \cdot \vec{f})}{a}\right) + q^+(\vec{f}, j) \exp\left(-i \frac{(\vec{r}_m \cdot \vec{f})}{a}\right) \right\} \quad (9)$$

donde el versor $\vec{e}(\vec{f}, j)$ indica la dirección de la polarización de las vibraciones.

Suponemos que tanto los iones vecinos del centro F , como el centro de la vacancia, se comportan como cualquier ión en una posición normal de la red. Con esta hipótesis, los desplazamientos relativos $u_{\ell m}$ pueden expresarse como:

$$\begin{aligned} \vec{u}_{\ell m} = & \sum_{\vec{f}, j} \vec{e} \left\{ q \left[\exp\left(i \frac{(\vec{r}_\ell \cdot \vec{f})}{a}\right) - \exp\left(i \frac{(\vec{r}_m \cdot \vec{f})}{a}\right) \right] + \right. \\ & \left. + q^+ \left[\exp\left(-i \frac{(\vec{r}_\ell \cdot \vec{f})}{a}\right) - \exp\left(-i \frac{(\vec{r}_m \cdot \vec{f})}{a}\right) \right] \right\} \quad (10) \end{aligned}$$

Para temperaturas mucho menores que la temperatura de Debye, los fonones de mayor energía no son excitados, y hasta desarrollar los exponenciales en la ecuación (10) hasta primer orden.

Así podemos escribir

$$\vec{u}_{\ell m} = \sum_{f_i} \check{e} \left\{ i \frac{(\vec{r}_{\ell m} \cdot f)}{a} (q - q^+) \right\} \quad (11)$$

Consideramos r_ℓ y r_m del orden de a pues un cambio del origen de coordenadas significa solamente un cambio de fase. Veamos entonces, en que condiciones vale

$$|\vec{f}| < 1$$

En la figura 1 graficamos la densidad de fonones y su integral, en función de $x = \hbar\omega/kT$. Reemplazando ω en función de $|\vec{f}|$ se obtiene que $|\vec{f}| < 1$ corresponde a $x < \hbar v/akT$. Podemos estimar el porcentaje de fonones que cumplen esta relación, Por ejemplo, para KBr tomamos $a = 3.30 \text{ \AA}$, $v = 1.35 \times 10^5 \text{ cm/sec.}$, para una temperatura de 10°K , para 66% de los fonones vale la relación $|\vec{f}| < 1$ y puede considerarse

$$\frac{\vec{f} \cdot \vec{r}}{a} \ll 1$$

Para una temperatura $T = 20^\circ$ solo por 37% de los fonones, vale $|\vec{f}| = 1$ y la aproximación (11) no es buena. A continuación calculamos T_1^{-1} en la aproximación (11) y posteriormente indicaremos las modificaciones que introduce el desarrollo de las exponenciales hasta un orden superior.

Si escribimos el operador gradiente como:

$$\vec{\nabla} = \sum_i \vec{\ell}_i \nabla_i \quad (12)$$

donde ℓ_i son tres versores ortogonales, $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$, entonces queda:

$$\begin{aligned} H_{int}^{(1)} &= (\vec{u}_m \cdot \nabla) H' = \sum_{f_j} i \frac{(\vec{r}_m \cdot \vec{f})}{a} (q - q^+) \sum_i (\vec{e} \cdot \vec{i}) \nabla_i H' = \\ &= \sum_{f_j i} i G_m(\vec{f}, j, i) (q - q^+) \nabla_i H' \end{aligned} \quad (13)$$

definiendo:

$$G_m(\vec{f}, j, i) = \frac{(\vec{r}_{\ell m} \cdot \vec{f})}{a} (e \cdot \ell_i) \quad (14)$$

y

$$H_{int}^{(2)} = \frac{1}{2} (\bar{u}_{\ell m} \cdot \bar{v})^2 H' = \frac{1}{2} \sum_{fj} \sum_{f'j'} (-1) \frac{(\vec{r}_{\ell m} \cdot \vec{f})}{a} \frac{(\vec{r}_{\ell m} \cdot \vec{f}')}{a} \\ \times (qq' + q^+q'^+ - qq'^- - q^+q'^-) \sum_{ii'} (\vec{e} \cdot \vec{\ell}_1) \vec{e}' \cdot \vec{\ell}_{i'} \nabla_i \nabla_{i'} H' = \\ = \frac{1}{2} \sum_{fji} \sum_{f'j'i'} (-1) G_m(\vec{f}, j, i) G(\vec{f}', j', i') (qq' + q^+q'^+ - qq'^- - q^+q'^-) \nabla_i \nabla_{i'} H' \quad (15)$$

Cuando el término de interacción, H_{int} , puede considerarse como una perturbación de $H_e + H_r$, se puede usar como base para el sistema total spin-red las funciones de ondas formadas por el producto de autofunciones de H_e y H_r , esto es:

$$|M_s, \alpha, n(\vec{f}j)\rangle \equiv |M_s, \alpha\rangle |n(fj)\rangle. \quad (16)$$

En esta base, los elementos de matriz de H_{int} son un producto de elementos de matriz de operadores electrónicos y de operadores de fonones. Es decir, que podemos estudiar separadamente los procesos posibles de fonones, sin detallar el mecanismo responsable por la relajación. El término lineal $H_{int}^{(1)}$, da elementos de matriz no nulos entre estados que difieren en un único fonón, entanto que $H_{int}^{(2)}$ liga estados que difieren en dos fonones y conducen a diferentes procesos que analizaremos a seguir.

II-2.2- Probabilidad de transición: Proceso directo

En primer orden de perturbaciones, la probabilidad por unidad de tiempo de una transición de spin, por ejemplo: $M_s=1/2 \rightarrow M_s = -1/2$ con emisión de un fonón, esta dada por:

$$P_{+-} = \sum_b \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b | H_{int}^{(1)} | a \rangle|^2 \times \delta(E_b - E_a) \quad (17)$$

donde a es el estado inicial del sistema

$$|a\rangle = \left| \frac{1}{2}, \alpha, n \right\rangle \quad (18)$$

y b es el estado final

$$\langle b | = \left\langle -\frac{1}{2}, \alpha', n+1 \right| \quad (19)$$

con α indicamos cualquier número cuántico que sea afectado por el hamiltoniano H' . La sumatoria se extiende sobre todos los estados finales permitidos, lo que es equivalente a sumar las probabilidades de transición de todos los procesos independientes en que M_s pase de $1/2$ a $-1/2$, es decir, se suma sobre los posibles vectores de fase \vec{k} e índice de polarización j de fonones. La sumatoria $\sum_{\vec{k}, j}$ es entonces $\sum_{\vec{k}, j}$. Utilizando la expresión (13) para el operador $H_{int}^{(1)}$, los elementos de matriz en (17) pueden escribirse como:

$$|\langle b | H_{int}^{(1)} | a \rangle|^2 = \sum_{i, i'} G(\vec{k}, j, i) G(\vec{k}, j, i') |\langle n+1 | q^+ | n \rangle|^2$$

$$\left\langle \frac{1}{2}, \alpha \left| \nabla_i H'^* \right| -\frac{1}{2}, \alpha' \right\rangle \left\langle -\frac{1}{2}, \alpha' \left| \nabla_i H' \right| \frac{1}{2}, \alpha \right\rangle \quad (20)$$

Como consecuencia de la conservación de energía, una transición de spin \leftrightarrow , ocurre con la emisión de un fonón de energía igual a la variación de energía electrónica. Si el campo magnético H es suficientemente grande como para que la interacción Zeeman domine sobre las otras, podemos escribir

$$\hbar\omega = g\beta H \quad (21)$$

O sea que, el módulo del vector de fase del fonón creado solo puede ser:

$$|\vec{f}| = \frac{a}{v} \frac{g\beta H}{\hbar} \quad (22)$$

En este caso la aproximación (11) es buena.

Reemplazaremos la sumatoria $\sum_{\vec{f}, j}$ en (17) por el promedio del módulo de los elementos de matriz (20) sobre todas las direcciones de propagación y polarización de fonones multiplicado por el número de fonones N con frecuencia $\omega = g\beta H/\hbar$.

Ese número es:

$$N(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad , \quad (23)$$

donde V es el volumen del cristal.

Suponiendo que todas las direcciones de propagación y de polarización de fonones son igualmente probables, los promedios de los productos escalares en (20) son:

$$\langle (\vec{f} \cdot \vec{r}_{\ell m})^2 \rangle_{\text{prom}} = |\vec{f}|^2 r_{\ell m}^2 \frac{1}{3} \quad (24)$$

y

$$\langle (e, \ell_i) (e, \ell_i) \rangle_{\text{prom}} = \frac{1}{3} \delta_{ii} \quad (25)$$

Reemplazando estos resultados en la expresión (17), se obtenemos:

$$P_{m^{+-}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} N(\omega) \frac{\hbar}{2M} \frac{|f|^2 r_{\ell m}^2}{\omega a^2} \frac{1}{9} (n+1) \sum_i \left| \langle -\frac{1}{2}, \alpha' | \nabla_i H' | \frac{1}{2}, \alpha \rangle \right|^2 \sim (n+1) \quad (26)$$

Analogamente, para una transición de spin $-1/2 \rightarrow +1/2$ con absorción de un fonón, se obtiene:

$$P_{-+}^{(m)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} N(\omega) \frac{\hbar}{2M} \frac{|f|^2 r_{\ell m}^2}{\omega a^2} \frac{1}{9} n \left| \langle \sum_i \nabla_i H' \rangle \right|^2 \sim n \quad (27)$$

Las expresiones (25) y (26) son las probabilidades de transición para un electrón. Considerando ahora un conjunto de centros débilmente interactuantes, W es el promedio estadístico de la probabilidad para cada centro. Esto implica reemplazar n por su valor medio estadístico \bar{n} y la temperatura T , esto es

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/KT} - 1} \quad (28)$$

y también tomar el valor medio estadístico del factor:

$$\left\{ \sum_i \left| \langle -\frac{1}{2}, \alpha' | \nabla_i H' | \frac{1}{2}, \alpha \rangle \right|^2 \right\} \quad (29)$$

Este factor será calculado mas adelante cuando se discutan los mecanismos de relajación.

Finalmente podemos escribir T_1^{-1} para interacción con el ion m , empleando la expresión (13) del capítulo I

$$T_1^{-1} = W_{+-}^{(m)} + W_{-+}^{(m)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{N(\omega)}{9} \frac{\hbar}{2M} \frac{|f|^2 r_{\ell m}^2}{a^2} \sum_i \left| \langle -\frac{1}{2}, \alpha' | \nabla_i H' | \frac{1}{2}, \alpha \rangle \right|^2 \text{prom. est.} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2KT}\right) \quad (30)$$

II-2.3- Procesos de dos fonones

Los procesos de relajación con intervención de dos fonones aparecen:

- a) aplicando la teoría de perturbaciones en primer orden al término no lineal del hamiltoniano de interacción;
- b) aplicando la teoría de perturbaciones en segundo orden al término lineal.

El hamiltoniano de interacción de segundo orden $H_{int}^{(2)}$, conecta estados que difieren en dos fonones. Es decir que, en teoría de perturbaciones de primer orden con este hamiltoniano se obtiene la probabilidad de transición de spin acompañada por un cambio de dos fonones en el estado de vibraciones de la red. Es decir, que la expresión para P_{+-} es formalmente igual a la expresión (17), que usamos en el caso del proceso directo, con $H_{int}^{(2)}$ en lugar de $H_{int}^{(1)}$.

Los productos de operadores que aparecen en la expresión (15) de $H_{int}^{(2)}$, dan lugar a dos tipos de transiciones diferentes. Los dos primeros, qq' y $q^+q'^+$, corresponden respectivamente a la destrucción y creación simultánea de dos fonones. La suma de las energías de los fonones debe ser igual a la energía de la transición electrónica involucrada, podemos llamarlos procesos resonantes de dos fonones.

Los dos últimos operadores, qq'^+ y q^+q' , corresponden a la destrucción de un fonón y creación de otro diferente, son llamados procesos tipo Raman de fonones. Trataremos estos últimos procesos en primer lugar, y mas adelante mostraremos que son dominantes.

i) Procesos Raman de fonones

En la figura 1b (Cap.I) estan esquematizados estos procesos. En la expresión (17) para la probabilidad de transición P_{+-} , reemplazamos los términos del hamiltoniano $H_{int}^{(2)}$ (15) que contienen el producto de un operador de creación y otro de destrucción. Así, el cuadrado del módulo de los elementos de matriz en P_{+-} puede calcularse como:

$$\begin{aligned}
 |\langle f | H_{int}^{(2)} | i \rangle|^2 &= \frac{1}{2} \sum_{i i''} \sum_{i' i''' } G(\vec{f}, j, i) G(\vec{f}, j, i') G(\vec{f}', j', i'') G(\vec{f}', j', i''') \\
 \{ |\langle n-1, n'+1 | q q'^+ | n, n' \rangle|^2 + |\langle n+1, n'-1 | q^+ q' | n, n' \rangle|^2 \} &\times \frac{1}{2} \alpha |\nabla_i \nabla_{i''} H'| - \\
 - \frac{1}{2} \alpha' \times \frac{1}{2} \alpha' |\nabla_i \nabla_{i''} H'| &\frac{1}{2} \alpha' \times \frac{1}{2} \alpha' |\nabla_i \nabla_{i''} H'| \quad (31)
 \end{aligned}$$

Los elementos de matriz de los operadores de fonones son:

$$(a) \quad \langle n-1, n'+1 | q q'^+ | n, n' \rangle = \frac{\hbar}{2M} \frac{e^{i(\omega' - \omega)^+}}{\sqrt{\omega \omega'}} \sqrt{n(n'+1)} \quad (32)$$

y

$$(b) \quad \langle n+1, n-1 | q^+ q' | n, n' \rangle = \frac{\hbar}{2M} e^{i(\omega - \omega')} \frac{\sqrt{(n+1)n'}}{\sqrt{\omega \omega'}}$$

La energía del fonón creado debe ser la suma de la energía del fonón absorbido más la energía de la transición electrónica Δ , esto es:

$$\hbar \omega' = \hbar \omega + \Delta \text{ cuando el fonón creado es } (\vec{f}', j')$$

y

(33)

$$\hbar \omega = \hbar \omega' + \Delta \text{ cuando el fonón creado es } (f, j).$$

Todos los fonones del espectro pueden intervenir.

La sumatoria \sum_b en (17) se extiende sobre todos los posibles vectores de fase e índice de polarización de ambos fonones que intervienen en la transición, esto es $\sum_{\vec{f} j} \sum_{\vec{f}' j'}$. Estas sumatorias, son reemplazadas por una integral doble de los promedios de los elementos de matriz sobre las direcciones de propagación y polarización, multiplicados por el número de fonones con

energía entre ω y $\omega + d\omega$, y entre ω' y $\omega' + d\omega'$. Es decir:

$$\sum_{\vec{f}j} \sum_{\vec{f}'j'} + \iint N(\omega)N(\omega') \langle \rangle_{\text{prom}} \delta(E_a - E_b) d\omega d\omega' \quad (34)$$

$N(\omega)$ está dada en la expresión (23).

Como consecuencia de la condición de conservación de energía $\delta(E_a - E_b)$, dada en las ecuaciones (33), la integral doble se transforma en una integral simple con $\omega' = \omega \pm \Delta/\hbar$.

Suponiendo que todas las direcciones de propagación y polarización son igualmente probables e independientes para los dos fonones, podemos calcular los promedios como en (24) y (25), y se obtiene:

$$\begin{aligned} & \langle G(\vec{f}, j, i) G(\vec{f}, j, i'') G(\vec{f}', j', i') G(\vec{f}', j', i''') \rangle_{\text{prom}} = \\ & = \langle \frac{\bar{r}_{\ell m} \cdot \bar{f}}{a^4} (\bar{r}_{\ell m} \cdot f')^2 \rangle_{\text{prom}} \langle (e \cdot l_i) (e \cdot l_{i''}) (e' \cdot l_{i'}) (e' \cdot l_{i'''}) \rangle_{\text{prom}} = \\ & = \frac{|f|^2 |f'|^2 r_{\ell m}^4}{a^4} \frac{1}{9^2} \delta_{ii''} \delta_{i'i'''} \end{aligned} \quad (35)$$

Para calcular P_{-+} el único cambio necesario es, que el signo de la energía de la transición electrónica, Δ , en (33) es negativo. Como en general $\Delta \ll \hbar\omega$ podemos tomar como límite de integración la frecuencia de Debye ω_D tanto para P_{+-} como P_{-+} . Así queda:

$$\begin{aligned} P_{+-} &= \frac{2\pi}{\hbar^2 4} \int_0^{\omega_D} d\omega N(\omega) N(\omega') |f|^2 |f'|^2 \frac{r_{\ell m}^4}{a^4} \left(\frac{\hbar}{2M}\right)^2 (\omega\omega')^{-1} \\ & \times \left[n(n'+1) + (n+1)n' \right] \sum_i \sum_{i'} \left| \langle -\frac{1}{2}, \alpha' | \nabla_i \nabla_{i'}, H' | \frac{1}{2}, \alpha \rangle \right|^2 = P_{-+} \end{aligned} \quad (36)$$

Para calcular el promedio estadístico de la expresión anterior, reemplazamos n, n' y los elementos de matriz de los operadores de spin, por sus promedios estadísticos. (II-2.2)

Considerando $\omega \approx \omega'$, la expresión de T_1^{-1} para interacción con el ión m queda:

$$T_1^{-1}(m) = 2W_{+-}^{(m)} = \frac{1}{2^3 \pi^3 9} \frac{1}{v^{10} \rho^2} \times \left[r_{\ell m}^4 \sum_i \sum_{i'} \left| \langle -\frac{1}{2}, \alpha' | \nabla_i \nabla_{i'} H' | \frac{1}{2} \rangle \right|^2 \right] \text{prom.} \times \text{estad.}$$

$$\times \int_0^{\omega_D} \omega^6 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} d\omega \quad (37)$$

Con un cambio de variables, $x = \hbar\omega/kT$, la integral de la expresión anterior puede escribirse en la forma:

$$\int_0^{\omega_D} \omega^6 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} d\omega = \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^7 J_6(T, \theta_D) \quad (38)$$

donde θ_D es la temperatura de Debye y las funciones J_n son:

$$J_n = \int_0^{\theta_D} x^n \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (39)$$

Para temperaturas mucho menores que θ_D puede aproximarse:

$$J_n \cong n!$$

El error al tomar $J_6(T\theta) = 6!$ en sales de KBr es de 10% a 20°K.

La expresión (37) es válida en la aproximación en que $\vec{r} \cdot \vec{r}'/a \ll 1$ y las exponenciales en (10) son desarrolladas solamente hasta primer orden. A medida que la temperatura aumenta es necesario agregar mas términos en el desarrollo de las exponenciales. Vamos a calcular

las correcciones que deben ser introducidas cuando el desarrollo se extiende hasta tercer orden.

En la expresión (15) para $H_{int}^{(2)}$ aparecen productos de la forma

$$qq'^+ \left(e^{i \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_\ell}{a}} - e^{i \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_m}{a}} \right) \left(e^{-i \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_\ell}{a}} - e^{-i \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_m}{a}} \right) \quad (40)$$

Como para calcular la probabilidad de transición P_{+-} , es necesario calcular el módulo cuadrado de los elementos de matriz el factor (40) será multiplicado por su complejo conjugado, esto es

$$\left(e^{i \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_\ell}{a}} - e^{i \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_m}{a}} \right) \left(e^{-i \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_\ell}{a}} - e^{-i \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_m}{a}} \right) \Big| ^2 = \left(2 - e^{i \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_{\ell m}}{a}} - e^{-i \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_{\ell m}}{a}} \right)$$

$$\left(2 - e^{i \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_{\ell m}}{a}} - e^{-i \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_{\ell m}}{a}} \right) = 4(1 - \cos x)(1 - \cos x') \quad (41)$$

donde

$$x = \frac{\vec{f} \cdot \vec{r}_{\ell m}}{a} .$$

Desarrollando $\cos x$ en serie de potencias se obtiene

$$4(1 - \cos x)(1 - \cos x') = 4 \left(\frac{x^2}{2!} - \frac{x^4}{4!} + \frac{x^6}{6!} \right) \left(\frac{x'^2}{2!} - \frac{x'^4}{4!} + \frac{x'^6}{6!} \right) =$$

$$= x^2 x'^2 - \frac{x^2 x'^4 + x^4 x'^2}{12} + \frac{1}{3^2 2^3} \left(\frac{x^2 x'^6 + x^6 x'^2}{5} + \frac{x^4 x'^4}{4} \right) + \dots \quad (42)$$

Calculando el promedio sobre las direcciones de propagación

y polarización, reemplazando $|f| = a\omega/v$ y tomando $\omega \approx \omega'$, queda

$$\langle | |^2 \rangle_{\text{prom.}} = \frac{r^4 \ell_m}{v^4} \omega^4 \frac{1}{9} - \frac{r^6 \ell_m}{v^6} \frac{\omega^6}{90} + \frac{r^8 \ell_m}{v^8} \omega^8 \frac{6!}{2^5 \times 3^3 \times 5^2 \times 7} + \dots \quad (43)$$

Integrando se obtiene

$$T_1^{-1} \approx \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^7 \left\{ J_6(T, \theta) - \left(\frac{r \ell_m}{v}\right)^2 \frac{J_8(T, \theta)}{90} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^2 + \left(\frac{r \ell_m}{v}\right)^4 J_{10}(T, \theta) \frac{6!}{151200} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 + \dots \right\} \quad (44)$$

La dependencia con la temperatura toma una forma cada vez más complicada.

Con un tratamiento diferente Zevin encontró también T_1^{-1} proporcional a una serie de potencias de T con coeficientes alternadamente positivos y negativos.

ii) Absorción o emisión resonante de dos fonones

En la expresión (15) para $H_{\text{int}}^{(2)}$ aparecen los productos de operadores qq' y $q^+q'^+$, que dan lugar a procesos en que dos fonones son absorbidos o emitidos simultáneamente. La suma de las energías de ambos fonones debe ser igual a la energía de la transición electrónica, $\hbar\omega + \hbar\omega' = \Delta$, y por lo tanto, solo una pequeña parte de los fonones pueden intervenir. (Figura 1)

En la expresión (36) para la probabilidad de transición P_{+-} , el límite de integración será ahora la frecuencia correspondiente a la frecuencia de la transición electrónica Δ/\hbar , y se reemplaza el factor $|(n(n'+1) + (n+1)n')|$ por $(n+1)(n'+1)$. Para P_{-+} este factor será $n n'$. Cuando se calcula el promedio estadístico, los exponenciales en $(\bar{n} \pm 1)$ pueden ser desarrollados en serie, pues $\hbar\omega < \Delta < kT$ y queda:

$$(\bar{n}+1)(\bar{n}'+1) = \left(\frac{e^{\hbar\omega/kT}}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\right) \left(\frac{e^{\hbar\omega'/kT}}{e^{\hbar\omega'/kT}-1}\right) \approx \frac{(kT)^2}{\hbar\omega\hbar\omega'} \approx \bar{n} \bar{n}' \quad (45)$$

La expresión (35) queda:

$$T_{1\text{Res.}}^{-1} \sim \int_0^{\Delta/\hbar} \omega^2 \left(\frac{\Delta}{\hbar} - \omega\right)^2 \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^2 d\omega = \frac{1}{30} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^2 \left(\frac{\Delta}{\hbar}\right)^5 \quad (46)$$

Comparemos este resultado con la contribución de los procesos tipo Raman calculada en la sección anterior:

$$\frac{T_{1\text{Res.}}^{-1}}{T_{1\text{Raman}}^{-1}} = \left(\frac{\Delta}{kT}\right)^5 \frac{1}{30} J_6 \quad (47)$$

Si $\Delta = g\beta H$, tomando $g=2$, es

$$\frac{T_{1\text{Res.}}^{-1}}{T_{1\text{Raman}}^{-1}} = \frac{1}{6130} (1.34 \cdot 10^{-4} \frac{H}{T})^5 \quad (48)$$

Para que la emisión o absorción resonante pudiese competir con los procesos tipo Raman sería necesario un campo del orden de 10^6 G para $T=10^0$ K.

b) Segunda orden de perturbaciones

Em primer orden de perturbaciones, el término lineal del hamiltoniano de interacción no tiene elementos de matriz entre estados que difieren en dos fonones. Sin embargo, en segundo orden de perturbaciones se obtiene una expresión analoga a la (17), esto es:

$$P_{+-} = \sum_b \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_p \frac{\langle b | H_{\text{int}}^{(1)} | p \rangle \langle p | H_{\text{int}}^{(1)} | a \rangle}{E_a - E_p} \right|^2 \quad (49)$$

También en este caso los procesos pueden ser tipo Raman, o absorción o emisión resonante de fonones. En lo que sigue consideraremos los primeros procesos solamente, pues ya mostramos que son los más importantes.

Para cada estado inicial:

$$|a\rangle = \left| \frac{1}{2}, \alpha, n, n' \right\rangle$$

y final

$$\langle b| = \langle -\frac{1}{2}, \alpha', n-1, n'+1 |$$

los estados intermediarios posibles son:

$$\begin{aligned} |p_1\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \alpha'', n-1, n' \right\rangle ; E_i - E_a = E_\alpha - E_{\alpha''} + \hbar\omega \\ |p_2\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \alpha'', n, n'+1 \right\rangle ; E_i - E_b = E_\alpha - E_{\alpha''} - \hbar\omega' \\ |p_3\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, \alpha'', n-1, n' \right\rangle ; E_i - E_c = E_\alpha - E_{\alpha''} + g\beta H + \hbar\omega \\ |p_4\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, \alpha'', n, n+1 \right\rangle ; E_i - E_d = E_\alpha - E_{\alpha''} + g\beta H - \hbar\omega' \end{aligned} \quad (50)$$

y cuatro estados más intercambiando n y n' .

α'' es un número cuántico que depende del hamiltoniano elegido como H' .

Este tipo de procesos, dependiendo del mecanismo de relajación, lleva a una dependencia diferente con la temperatura como discutiremos más adelante.

II.3- Relajación a través de la interacción hiperfina

3.1- Proceso directo

La teoría correspondiente a este proceso fué desarrollada en la ref. (1). Vamos a repetir aquí, los detalles más importantes de ese modelo, pues en la misma base desarrollaremos la teoría para procesos de dos fonones.

El hamiltoniano de interacción hiperfina H_{hfs} , conecta estados con diferentes M_s y depende de la posición de los núcleos que interactúan con el electrón F , por lo tanto, puede ser un mecanismo para la relajación. Podemos usar las expresiones obtenidas en las sec-

ciones II.1 y II.2 poniendo $H' = H_{hfs}$,

El hamiltoniano de interacción hiperfina puede escribirse como:

$$H_{hfs} = \sum_m \left\{ A_m \vec{S} \cdot \vec{I}_m + \frac{B_m}{r_m^3} \left[3 \frac{(\vec{I}_m \cdot \vec{r}_m)(\vec{S} \cdot \vec{r}_m)}{r_m^2} - (\vec{I}_m \cdot \vec{S}) \right] \right\} \quad (51)$$

donde la sumatoria se extiende sobre los núcleos vecinos de la vacancia. Medidas efectuadas por Seidel⁽⁵⁰⁾, con técnicas de ENDOR, en varios halogenuros alcalinos, muestran que la constante de interacción del término isotrópico A_m , es por lo menos diez veces mayor que la constante del término anisotrópico B_m . Por eso, en los cálculos que siguen solamente se considera la parte isotrópica.

La constante de interacción de contacto es:

$$A_m = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N |\psi(r_m)|^2 = \alpha_m |\psi(r_m)|^2 \quad (52)$$

Esta constante depende de la posición de los núcleos vecinos del centro, pues $|\psi(r_m)|$ es el módulo de la función de onda del electrón F en la posición del núcleo m.

El producto de operadores de spin:

$$\vec{S} \cdot \vec{I}_m = S_z I_m + \frac{S^+ I_m^- + S^- I_m^+}{2}, \quad (53)$$

tiene elementos de matriz no nulos, fuera de la diagonal en la base $|M_s, M_m\rangle$, estos son:

$$\langle \frac{1}{2}, M_{m-1} | \frac{S^+ I^-}{2} | -\frac{1}{2}, M_m \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{(I_m + M_m)(I_m - M_{m+1})} \quad (54)$$

$$\langle -\frac{1}{2}, M_{m+1} | \frac{S^- I^+}{2} | \frac{1}{2}, M_m \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{(I_m - M_m)(I_m + M_{m+1})}$$

A través del factor A_m , que es influenciado por las vibraciones de la red, y de estos operadores (54) el sistema de spines puede relajar en la red.

El factor dependiente de spin, en la expresión (26) para P_{+-} queda:

$$\sum_i |\langle b | \nabla_i H' | a \rangle|^2 = \frac{1}{4} (I_m - M_m) (I_m + M_m + 1) \alpha_m^2 ; \quad \sum_i (\nabla_i |\psi(r_m)|^2)^2. \quad (55)$$

Para obtener T_1^{-1} podemos utilizar la expresión (30). En el cálculo del valor medio estadístico de (55), supondremos que todos los niveles nucleares M_m tienen igual peso estadístico $1/(2I_m+1)$, pues $g_N \beta_N H \ll g_e \beta_e H < kT$, y se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{I}{M_m} &= - I \frac{\alpha_m^2}{4} \frac{1}{2I_m+1} (I_m - M_m) (I_m + M_m + 1) \sum_i |\nabla_i |\psi(r_m)|^2|^2 = \\ &= \frac{\alpha_m^2}{4} \frac{1}{6} I_m (I_m + 1) \sum_i |\nabla_i |\psi(r_m)|^2|^2 \end{aligned} \quad (56)$$

Reemplazando en la expresión (30) queda:

$$W_{+-}(m) + W_{-+}(m) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{N(\omega)}{9} |f|^2 \frac{r_{\ell m}^2}{a^2} \alpha_m^2 (I - M_m) (I + M_m + 1) \sum_i |\nabla_i |\psi(r_{\ell m})|^2|^2 \coth \hbar\omega/2kT \quad (57)$$

La probabilidad total W_{+-} es la suma de las probabilidades $W_{+-}(m)$, aceptando que la interacción con cada núcleo es un proceso independiente.

En un cristal cúbico, para el término de contacto de la interacción hiperfina, los iones primeros vecinos pueden considerarse e-

quivalentes entre si, es decir, con una misma constante de interacción α_1 , lo mismo para los segundos vecinos con otra constante α_2 . La contribución de los iones de una esfera de coordinación, $W_{+-}(s)$ es la probabilidad de uno de los vecinos por el número de iones N_s .

La constante α_s se obtiene a partir de A_s medida con ENDOR⁽⁵⁰⁾,

$$\alpha_s = \frac{h\nu_s}{|\psi(r_{\ell m}^0)|^2} \quad (58)$$

Como Seidel llamamos ν_s al valor de A_s en unidades de frecuencia.

Queda por calcular el factor $\sum_i |\nabla_i |\psi(r_m)|^2|^2$. Para ello utilizamos como función de onda la función del electrón F, ϕ_F , ortogonalizada con los orbitales de los núcleos vecinos (ecuación (25)-capítulo I), y como función del centro F, ϕ_F , se toma la función tipo III de Gourary and Adrian⁽⁴²⁾ (ecuación (26)-capítulo I). Con las aproximaciones discutidas allí se puede escribir:

$$|\psi(r_{\ell m})|^2 = K_m |\phi_F(r_{\ell m})|^2 \quad (59)$$

donde K_m depende solo de la estructura electrónica del ion m .

Esta función depende solamente de $r_{\ell m}$, y entonces el operador gradiente queda reducido a

$$\sum_i (\nabla_i |\psi|^2)^2 = \left(\frac{d|\psi|^2}{dr_{\ell m}} \right)^2 = K_m^4 \left(\frac{d\phi_F(r_{\ell m})}{dr_{\ell m}} \right)^2 = 4 \left(\frac{1}{r_{\ell m}} + \frac{\eta}{a} \right)^2 |\psi(r_{\ell m}^2)|^4 \quad (60)$$

Reemplazando $N(\omega)$ de la eq. 23, $|\vec{F}|$ de la eq. (4), ν_s de la eq. (59) y multiplicando por (60) en la eq. (57) se obtiene para los iones de la esfera s ,

$$T_1^{-1}(s) = \frac{16\pi^2}{9} h^2 \frac{(g\beta H)^3}{\rho v^5} N_s \nu_s^2 I_s(I_s+1) r_{\ell s}^2 \left(\frac{1}{r_{\ell s}} + \frac{\eta}{a} \right)^2 \coth \frac{g\beta H}{kT} \quad (61)$$

que es la expresión de Panepucci y Mollenauer⁽¹⁾.

II-3.2- Procesos de dos fonones

a) Hamiltoniano no lineal $H_{int}^{(2)}$

Procesos Raman

En la sección II-2.3-i desarrollamos la parte de fonones correspondiente a estos procesos; queda solamente por calcular el factor dependiente de la interacción particular considerada:

$$\nabla_i \nabla_{i'}, H'$$

con $H' = H_{hfs} = \sum_m \alpha_m \vec{I}_m \cdot \vec{S} |\psi(r_{\ell m})|^2$, como en el caso anterior. Es decir, que los elementos de matriz del operador de spin continúan siendo (54). El valor medio estadístico puede calcularse de la misma forma:

$$\begin{aligned} & \left| \langle -\frac{1}{2} M_{m-1} | \nabla_i \nabla_{i'}, H_{hfs} | \frac{1}{2} \alpha \rangle \right|_{\text{prom.}}^2 = \\ & = \frac{\alpha_m^2}{4 \times 6} (I_m (I_m + 1)) \sum_{ii'} |\nabla_i \nabla_{i'} |\psi(r_{\ell m})|^2|^2 \end{aligned} \quad (62)$$

Empleamos la misma función de onda (I-25) ortogonalizada que usamos para obtener la expresión (60). Ahora operando ese fonón similar obtenemos:

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_{i'} (\nabla_i \nabla_{i'} |\psi(r_{\ell m})|^2)^2 &= \left| \frac{\partial^2}{\partial r^2} |\psi(r_{\ell m})|^2 \right|^2 + \frac{2}{r_{\ell m}^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} |\psi(r_{\ell m})|^2 \right)^2 = \\ &= 4 \left(\frac{2\eta^2}{a^2} + \frac{4\eta}{ar_{\ell m}} + \frac{3}{r_{\ell m}^2} \right)^2 |\psi(r_{\ell m}^o)|^4 + \frac{2}{r_{\ell m}^2} \left(\frac{1}{r_{\ell m}} + \frac{\eta}{\ell} \right)^2 |\psi(r_{\ell m}^o)|^4 \end{aligned} \quad (63)$$

Calculamos, como para el proceso directo, la contribución a la relajación de la camada s de núcleos equivalentes multiplicando T_1^{-1} para un núcleo de la camada s por el número de núcleos N_s

$$T_1^{-1} (s) = \frac{N_s}{2^2 \pi^3 3^3 10^2} h^2 v_s^2 I_s (I_s + 1) r_s^4 \left\{ \left(\frac{2n^2}{a^2} + \frac{4n}{ar_s} + \frac{3}{r_s^2} + \frac{1}{2r_s^2} \left(\frac{1}{r_s} + \frac{n}{a} \right)^2 \right) \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^7 J_6 (T\theta) \right\} \quad (64)$$

Obtenemos T_1^{-1} independiente del campo magnético y que varía con la potencia 7 de la temperatura. Cuando la temperatura es tal que no puede suponerse $\vec{r} \cdot \vec{k}/a \ll 1$ (ecuación 44), la dependencia con la temperatura es un polinomio en las potencias impares de T mayores que 7, con coeficientes alternadamente positivos y negativos.

No calcularemos la contribución de los procesos resonantes pues ya mostramos que es despreciable (ecuación 48)).

b) Segundo orden de perturbaciones; $H_{int}^{(1)}$

Procesos Raman

En segundo orden de perturbaciones, la probabilidad de transición P_{+-} es:

$$P_{+-} = \sum_b \frac{2\pi}{\hbar} \sum_p \left| \frac{\langle b | H_{int}^{(1)} | p \rangle \langle p | H_{int}^{(1)} | a \rangle}{E_p - E_a} \right|^2 \delta(E_b - E_a) \quad (65)$$

Para una transición de spin $M_s = +1/2 \rightarrow M_s = -1/2$, en procesos tipo Raman, con el operador de spin $\vec{S} \cdot \vec{I}_m$, los estados intermedios posibles y las energías correspondientes son:

$$|p_1\rangle = \left| \frac{1}{2}, M_m, n-1, n' \right\rangle ; E_a - E_{p_1} = \hbar\omega$$

$$\begin{aligned}
 |p_2\rangle &= \left| \frac{1}{2}, M_m, n, n'+1 \right\rangle ; E_a - E_{p_2} = -\hbar\omega' \\
 |p_3\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, M_m+1, n-1, n' \right\rangle ; E_a - E_{p_3} = g\beta H + \hbar\omega \quad (66) \\
 |p_4\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, M_m+1, n, n'+1 \right\rangle ; E_z - E_{p_4} = g\beta H - \hbar\omega'
 \end{aligned}$$

y otros cuatro estados intercambiando n y n' . Con la condición:

$$\hbar\omega' = g\beta H + \hbar\omega, \quad (67)$$

para que se conserve la energía entre el estado inicial y el estado final. Hemos despreciado la diferencia de energía entre estados nucleares, pues $g_N \beta_N H \ll g_e \beta_e H$.

La expresión (65) para la probabilidad de transición, queda:

$$\begin{aligned}
 P_{\pm}(m) &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{fji} \sum_{f'j'i'} \left\{ \alpha_m^2 G(\vec{f}, \vec{j}, i) G(\vec{f}', \vec{j}', i') \times \nabla_i |\psi(r_{\ell m})|^2 \nabla_{i'} |\psi(r_{\ell m})|^2 \right. \\
 &\times \frac{1}{2} \left\{ \frac{\langle b | S^- I^+ q'^+ | p_1 \rangle \langle p_1 | S_z I_z q | a \rangle}{E_a - E_{p_1}} + \frac{\langle b | S^- I^+ q | p_2 \rangle \langle p_2 | S_z I_z q'^+ | a \rangle}{E_a - E_{p_2}} + \right. \\
 &+ \frac{\langle b | S_z I_z q'^+ | p_3 \rangle \langle p_3 | S^- I^+ q | a \rangle}{E_a - E_{p_3}} + \left. \frac{\langle b | S_z I_z q | p_4 \rangle \langle p_4 | S^- I^+ q'^+ | a \rangle}{E_a - E_{p_4}} \right\}^2 \\
 &+ \{\text{términos correspondientes a } q'q^+\}^2 \quad (68)
 \end{aligned}$$

Los elementos de matriz en (68) son:

$$\langle b | S^- I^+ q'^+ | p_1 \rangle \langle p_1 | S_z I_z q | a \rangle = -\frac{1}{2} M_m | (I_m - M_m) (I_m + M_m + 1) |^{1/2} \frac{\hbar}{2M} \frac{\sqrt{n(n'+1)}}{\sqrt{\omega\omega'}} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \langle b | S^{-1} q | p_2 \rangle \langle p_2 | S_z I_z q'^+ | a \rangle \langle b | S_z I_z q'^+ | p_3 \rangle \langle p_3 | S^{-1} q | a \rangle = \\
 &= \frac{1}{2} (M_m + 1) | (I_m - M_m) (I_m + M_m + 1) |^{1/2} \frac{\hbar}{2M} \times \frac{\sqrt{n(n'+1)}}{\sqrt{\omega\omega'}} = \\
 &= \langle b | S_z I_z q | p_4 \rangle \langle p_4 | S^{-1} q'^+ | a \rangle \tag{69}
 \end{aligned}$$

El factor 1/2 proviene del autovalor de S_z . Sumando los elementos de matriz (69) con sus correspondientes denominadores de energía y reemplazando en (68), se obtiene:

$$\begin{aligned}
 P_{\pm}(m) &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{fji} \sum_{f'j'i'} \rho \left\{ \frac{\alpha_m^2}{4} G(\vec{k}, \vec{j}, \vec{i}) G(\vec{k}', \vec{j}', \vec{i}') \right. \\
 \nabla_i |\psi(r_{\ell m})|^2 \nabla_{i'} |\psi(r_{\ell m})|^2 &\frac{\hbar}{2M} \left[(I_m - M_m) (I_m + M_m + 1) \right]^{1/2} \frac{\sqrt{n(n'+1)}}{\sqrt{\omega\omega'}} \Big\}^2 \times \\
 \times \{ (M+1) \left(\frac{1}{g\beta H + \hbar\omega} + \frac{1}{g\beta H - \hbar\omega'} - M_m \left(\frac{1}{\hbar\omega} - \frac{1}{\hbar\omega'} \right) \right)^2 + \\
 &+ \text{término correspondiente a } q'^+ \Big\}^2 \tag{70}
 \end{aligned}$$

Con la condición (67); el último factor entre llaves queda:

$$\left\{ (2M_m + 1) \left(- \frac{g\beta H}{\hbar^2 \omega\omega'} \right) \right\}^2 \tag{71}$$

Como en los casos anteriores, reemplazamos las sumatorias por integrales de los promedios sobre las posibles direcciones de propagación y polarización de fonones, multiplicados por el número de fonones con frecuencia ω obteniendo:

$$P_{+-}(m) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \int N(\omega) N(\omega') \frac{\alpha_m^4}{16} \times \frac{1}{9^2} |f|^2 |f'|^2 \frac{r_m^4}{a^4} \left\{ \sum_i \left[\nabla_i |\psi(r_m)|^2 \right]^2 \right\}^2 \times$$

$$\times \frac{\hbar^2}{4M^2} \times | (I_m - M_m) (I_m + M_m + 1) (2M_m + 1) |^2 \times \frac{(g\beta H)^2}{(\hbar^2 \omega \omega')^2} \left[n(n'+1) + n'(n+1) \right] d\omega \quad (72)$$

Para obtener W_{+-} es necesario calcular la suma \sum_M multiplicando cada término por su peso estadístico y reemplazando n por su promedio estadístico, como en los casos anteriores:

$$W_{+-}^{(m)} = \frac{N_s}{\hbar^2 16 \times 9} \alpha_m^4 \int \frac{\omega \omega'}{\rho^2 (2\pi)^2 v^{10}} \left(\frac{g\beta H}{\hbar} \right)^2 r_{ls}^4 \left(\frac{1}{r_{ls}} + \frac{\eta}{a} \right)^4$$

$$\sum_{M_m} \frac{(I_m - M_m) (I_m + M_m + 1) (2M_m + 1)^2}{2 I_m + 1} \frac{e^{\hbar\omega/kT} + e^{\hbar\omega'/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1) (e^{\hbar\omega'/kT} - 1)} d\omega \quad (73)$$

Para $g\beta H \ll \hbar\omega$ la integral de la expresión (73) se puede aproximar por:

$$\int_0^\omega d\omega' \frac{2e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} d\omega = 2 \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 J_2(T, \theta) \quad (74)$$

Así obtenemos para la contribución de este proceso en la relajación:

$$T_1^{-1} (2\text{º ord}) = \frac{h^4 v_s^4}{16 \times 9 \times \pi h^4 \rho^2 v^{10}} \left(\frac{g\beta H}{\hbar} \right)^2 2 \left(\frac{kT}{\hbar} \right)^3 J_2(T, \theta) r_{ls}^4 \left(\frac{1}{r_{ls}} + \frac{\eta}{a} \right)^4$$

$$\sum_{M_m} \frac{(I_m - M_m) (I_m + M_m + 1) (2M_m + 1)^2}{2I_m + 1} \sim H^2 T^3$$

Comparando con la expresión (61) para procesos Raman de primer orden podemos estimar la relación entre las contribuciones de ambos procesos, así:

$$\frac{T_1^{-1} (2\text{º ord})}{T_1^{-1} (1\text{º ord})} \sim \frac{(h\nu)^2 (g\beta H)^2}{(kT)^4} \sim 10^{-16} \frac{H^2}{T^4}$$

Es decir que los procesos Raman de 2º orden son despreciables frente a los de primer orden para este mecanismo particular.

II-4. Modulación de la interacción Zeeman a través de la interacción spin-órbita

II-4.1- Hamiltoniano de interacción

En el capítulo I-2 señalamos que los valores del factor g de los centros F , medidos en experiencias de RPE, difieren del valor g_e del electrón libre. Esa diferencia se explica como efecto de la interacción spin órbita. La teoría de Adrian⁽⁴³⁾ conduce a una expresión para $\Delta g = g_e - g$ que depende explícitamente de la posición de los iones vecinos con respecto al centro de la vacancia. La componente calculada en dicha referencia es Δg_{zz} , llamando z a la dirección del campo magnético.

Aplicando esa teoría calculamos los otros elementos del tensor $\underline{\Delta g}$. Este tensor es diagonal para centros F en un cristal cúbico. Solamente bajo la acción de una distorsión no cúbica, que afecte la dirección paralela al campo, aparecen componentes no diagonales. También ellos dependen de la posición de los iones vecinos. Algunos modos de vibración de la red producen tales distorsiones que dan lugar a Δg_{ij} no diagonales, dependientes del tiempo. De esta forma, el término Zeeman del hamiltoniano del electrón F da una probabilidad de transición entre los subniveles del doblete de Kramers fundamental y puede contribuir a la relajación spin-red. Se puede aplicar la teoría de la sección II-2 con

$$H' = \beta \vec{H} \cdot \underline{\Delta g} \cdot \vec{S} \quad (76)$$

En un sistema de coordenadas tal que $\vec{H} = H_z \vec{k}$, los términos que pueden contribuir a la relajación son aquellos que contienen los operadores S_x y S_y , es decir, que los elementos del tensor $\underline{\Delta g}$ que es necesario calcular son Δg_{zx} y Δg_{zy} .

La función de onda Ψ_{F_0} que empleamos es la función ϕ_{F_0} del electrón F ortogonalizada con todos los orbitales α de los iones vecinos m , (Cap.I-2) esto es:

$$\Psi_{F_0} = \frac{1}{N} \{ \phi_{F_0} - \sum_{im} \langle \phi_{im} | \phi_{F_0} \rangle \phi_{im} \} \quad (77)$$

El subíndice o indica que aún no se introdujo la interacción spin-órbita.

Por causa de la ortogonalización, la función Ψ_{F_0} tiene una componente tipo s, una componente tipo p, y otras componentes con momento angular orbital superior. No tomamos en cuenta estas últimas pues esos orbitales no están ocupados en los iones que nos interesan. Precisamos estimar aproximadamente la forma de la parte tipo p de la función. Para ello desarrollamos la función ϕ_F alrededor de la posición de cada ión

$$\phi_{F_0}(\bar{r}) = \phi_{F_0}(\bar{r}_{\ell m}) + \left. \frac{\partial \phi_{F_0}}{\partial \vec{r}} \right)_{\vec{r}_{\ell m}} \cdot \vec{r}_{\ell m} + \dots \quad (78)$$

Llamamos $\vec{r} = \vec{r}_{\ell m} + \vec{r}_{em}$.

$\bar{r}_{\ell m}$ como antes es la posición del ion m con respecto a la vacancia ℓ .

\bar{r}_{em} es el vector posición del electrón con respecto al ión m.

La función $\phi_{F_0}^{(41)}$ y también su derivada, no tienen variaciones bruscas en las cercanías de los iones, entonces usando el desarrollo (78), se puede aproximar las integrales de ortogonalización con las orbitales ϕ_{mp_i} con

$$\begin{aligned} \langle \phi_{p_i m} | \phi_{F_0} \rangle &= \left. \frac{\partial \phi_{F_0}}{\partial \vec{r}} \right)_{\vec{r}_{\ell m}} \cdot \int \vec{r}_{em} \phi_{p_i m} d\tau \\ &= \left. \frac{\partial \phi_{F_0}}{\partial x_i} \right)_{\vec{r}_{\ell m}} \int x_{iem} \phi_{p_i m} d\tau \end{aligned}$$

donde x_i son las componentes x y z del vector \vec{r}
 x_{iem} son las componentes x y z del vector $\vec{r}_{\ell m}$
 y ϕ_{pi_m} son los orbitales $\phi_{p_x m}$, $\phi_{p_y m}$ y $\phi_{p_z m}$.

La integral, en la expresión anterior es una constante c_m que depende solamente del ión m.

La función ϕ_F del electrón F depende de la posición del electrón con respecto al centro de la vacancia, \vec{r} , y las derivadas en (79) son:

$$\frac{\partial \phi_{FO}}{\partial x} \Big|_{r_{\ell m}} = \frac{\partial \phi_{FO}}{\partial r} \Big|_{r_{\ell m}} \cdot \frac{x_{\ell m}}{r_{\ell m}} \quad (80)$$

Escribimos los orbitales ϕ_{pi_m} en función de los armónicos esféricos Y_l^{xi} , en la forma

$$\phi_{pi_m} = f_p(r_{em}) Y_l^{xi}(\theta, \phi) \quad (81)$$

Con las aproximaciones anteriores, podemos escribir la componente tipo p de la función de onda como:

$$\psi_{FOP} = -\frac{1}{N} \sum_m \left(\frac{\partial \phi_{FO}}{\partial r} \Big|_{r_{\ell m}} \right) c_m f(r_{em}) \left\{ \frac{x_{\ell m}}{r_{\ell m}} Y_l^x + \frac{y_{\ell m}}{r_{\ell m}} Y_l^y + \frac{z_{\ell m}}{r_{\ell m}} Y_l^z \right\} \quad (82)$$

Para el cálculo de Δg_{ij} utilizamos teoría de perturbaciones con el hamiltoniano de perturbación

$$H_{\text{pert.}} = \beta \vec{l} \cdot \vec{H} + \zeta_m \vec{l} \cdot \vec{S} \quad (83)$$

donde

$$\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$$

$$\zeta_m = \frac{e\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial U_m}{\partial r} \right)$$

\vec{l} es el operador momento angular y U_m es el potencial electrostático efectivo en el ión m . Para emplear el hamiltoniano (83) en teoría de perturbaciones, es necesario demostrar la invariancia de medida independientemente en cada ión. En el libro de Markkham^(3 3) en el apéndice c, este problema es tratado en detalle. En primer orden de perturbaciones el corrimiento de energía es nulo (ver Tabla I). En segundo orden de perturbaciones se obtiene que el corrimiento de energía debido al ión m es:

$$E_m - E_{m0} = \sum_k \frac{\langle \psi_{F_0} | H_{\text{pert}} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | H_{\text{pert}} | \psi_{F_0} \rangle}{E_0 - E_k} \quad (84)$$

ψ_k y E_k son: la función de onda y energía del estado excitado k .

La mayor contribución en (84) proviene del primer estado excitado y con el teorema de clausura puede aproximarse⁽³³⁾

$$E_m - E_{m0} = \frac{\langle \psi_{F_0} | H_{\text{pert}}^2 | \psi_{F_0} \rangle}{E_0 - E_1} \quad (85)$$

con

$$H_{\text{pert}}^2 = \beta^2 l_z^2 H_0^2 + \beta \zeta(m) H_0 \left[2 l_z l_z S_z + l_z l_y S_y + l_z l_x S_x + l_y S_y l_z + l_x S_x l_z \right] + (\zeta(m))^2 (l \cdot S)^2 \quad (86)$$

El primero y el último término no dan lugar a corrimientos de energía.

Reuniendo los términos lineales en H , escribimos el hamiltoniano de spin efectivo como

$$H = g_e \beta \cdot \vec{H} \cdot \vec{S} + \beta \vec{H} \cdot \overline{\Delta g} \vec{S} \quad (87)$$

donde las componentes del tensor $\overline{\Delta g}$ están dadas por

$$\begin{aligned} \Delta g_{ij} = & \sum_m \frac{1}{E_0 - E_1} \{ \langle \psi_{F_0} | \zeta(m) \mathcal{L}_i \mathcal{L}_j | \psi_{F_0} \rangle + \\ & + \langle \psi_{F_0} | \zeta(m) \mathcal{L}_j \mathcal{L}_i | \psi_{F_0} \rangle \} \end{aligned} \quad (88)$$

Utilizando los operadores $\mathcal{L}_i \mathcal{L}_j | \psi_{F_0} \rangle$ de la tabla II se obtiene:

$$\Delta g_{zx} = - \sum_m \frac{K_m}{\Delta} 2\hbar^2 \frac{x_{\ell m} z_{\ell m}}{r_{\ell m}^2} \quad (89)$$

$$\Delta g_{zy} = - \sum_m \frac{K_m}{\Delta} 2\hbar^2 \frac{y_{\ell m} z_{\ell m}}{r_{\ell m}^2} \quad (90)$$

$$\Delta g_{zz} = - \sum_m \frac{K_m}{\Delta} 2\hbar^2 \frac{(x_{\ell m}^2 + y_{\ell m}^2)}{r_{\ell m}^2} \quad (91)$$

donde $\Delta = E_0 - E_1$ y $K_m = \langle R_{mp} | \zeta_m | R_{mp} \rangle$.

Cuando los iones están en sus posiciones de equilibrio, la única de las expresiones anteriores diferente de cero es Δg_{zz} . Este es el valor medido en experiencias de REP.

II-4.2- Probabilidad de transición
Proceso directo

Los elementos del tensor Δg_{ij} dependen explícitamente de la posición de los iones con respecto al centro de la vacancia, es decir que son afectados por las vibraciones de la red.

Podemos desarrollar los Δg_{ij} alrededor de las posiciones de equilibrio de la siguiente forma:

$$\Delta g_{ij} = \Delta g_{ij}(r_{\ell m}^0) + \vec{\nabla}(\Delta g_{ij}) \cdot \vec{u}_{\ell m} \quad (92)$$

Las derivadas de los elementos no diagonales del tensor $\overline{\Delta g}$ (tabla III) dan una contribución diferente de cero para algunos modos normales de la red. Aquellos que significan una distorsión de la simetría cúbica. Los valores de las derivadas dependen de la orientación de los ejes cristalinos con respecto al campo magnético, es decir, que es anisotrópico. Para simplificar el cálculo, supondremos que H_z está en la dirección (001), y numeraremos los iones de la siguiente forma:

Primeros vecinos		Segundos vecinos	
nº	posición	nº	posición
1	(a,0,0)	7	(a,a,0)
2	(0,a,0)	8	(a,0,a)
3	(0,0,a)	9	(0,a,a)
4	(-a,0,0)	10	(-a,a,0)
5	(0,-a,0)	11	(-a,-a,0)
6	(0,0,-a)	12	(-a,0,a)
		13	(a,0,-a)
		14	(0,-a,a)
		15	(0,a,-a)
		16	(-a,-a,0)
		17	(-a,0,-a)
		18	(0,-a,-a)

Para los primeros vecinos se obtiene:

$$\begin{aligned}
 (\bar{u} \cdot \bar{v}) \Delta g_{zx} &= \frac{K_+}{\Delta} \frac{2\hbar^2}{a} \{u_{6x} - u_{3x} + u_{4z} - u_{1z}\} = \\
 &= - \frac{K_+}{\Delta} \frac{4\hbar^2}{a} \sum_{fj} i |f| (q - q^+) \{ \cos \alpha_3 (\vec{e} \cdot \vec{l}) + \cos \alpha_1 (\vec{e} \cdot \vec{k}) \} \quad (93)
 \end{aligned}$$

Llamamos K_+ a K_m para los iones primeros vecinos; u_{mx} es la componente x del desplazamiento del átomo m y análogamente para yz; α_1, α_2 y α_3 son los ángulos entre el vector de fase \vec{f} y los ejes x, y y z del cristal respectivamente.

Análogamente se obtiene:

$$\begin{aligned}
 (\bar{u} \cdot \bar{v}) \Delta g_{zy} &= \frac{K_+}{\Delta} \frac{2\hbar^2}{a} (u_{6y} - u_{3y} + u_{5z} - u_{2z}) = \\
 &= - \frac{K_+}{\Delta} \frac{4\hbar^2}{a} \sum_{fj} i |f| (q - q^+) \{ \cos \alpha_3 (\vec{e} \cdot \vec{f}) + \cos \alpha_2 (\vec{e} \cdot \vec{k}) \} \quad (94)
 \end{aligned}$$

Llamando K_- a K_m para los segundos vecinos, se obtiene:

$$(\bar{u} \cdot \bar{v}) \Delta g_{zx} = - K_- \frac{4\hbar^2}{\Delta} \sum_{fj} \frac{1}{a} i |f| (q - q^+) \{ \cos \alpha_3 (\vec{e} \cdot \vec{l}) + \alpha_1 (\vec{e} \cdot \vec{k}) \} \quad (95)$$

y

$$(\bar{u} \cdot \bar{v}) \Delta g_{zy} = - K_- \frac{4\hbar^2}{\Delta} \sum_{fj} \frac{1}{a} i |f| (q - q^+) \{ \cos \alpha_3 (\vec{e} \cdot \vec{j}) + \cos \alpha_1 (\vec{e} \cdot \vec{k}) \} \quad (96)$$

El hamiltoniano de interacción en primer orden queda de la forma:

$$\begin{aligned}
 H_{int}^{(1)} &= -\beta H \left(\frac{K_- + K_+}{\Delta} \right) \frac{4\hbar^2}{a} \sum_{fj} f (q - q^+) \times \{ S_x \{ \cos \alpha_3 (\vec{e} \cdot \vec{l}) + \\
 &+ \cos \alpha_1 (\vec{e} \cdot \vec{k}) \} + S_y \{ \cos \alpha_3 (\vec{e} \cdot \vec{j}) + \cos \alpha_2 (\vec{e} \cdot \vec{k}) \} \} \quad (97)
 \end{aligned}$$

Podemos ahora calcular la probabilidad de transición por unidad de tiempo usando la expresión (17), con el hamiltoniano (97), de la siguiente forma:

$$P_{+-} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{fj} \beta^2 H^2 \left(\frac{K_+ + K_-}{2} \right)^2 \times \frac{4\hbar^4}{a^2} \times f^2 |\langle n+1 | q^+ | n \rangle|^2 \left| \langle - \frac{1}{2} | \frac{S^-}{2} | \frac{1}{2} \rangle \right|^2 \times$$

$$| \{ i | (\vec{e} \cdot \vec{i}) \cos \alpha_3 + (\vec{e} \cdot \vec{k}) \cos \alpha_1 | - | (\vec{e} \cdot \vec{j}) \cos \alpha_3 + (\vec{e} \cdot \vec{k}) \cos \alpha_2 | \}^2 \delta(\omega - \omega_0)$$

(98)

Los elementos de matriz de q^+ están dados en (9). Reemplazando $|\vec{f}|$ de la expresión (4), queda:

$$P_{+-} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{fj} \beta^2 H^2 \left(\frac{K_+ + K_-}{2} \right)^2 \times \frac{2\hbar^5}{Mv^2} \omega \cdot (n+1) \{ | (\vec{e} \cdot \vec{i}) \cos \alpha_3 + (\vec{e} \cdot \vec{k}) \cos \alpha_1 |^2 +$$

$$+ | | (\vec{e} \cdot \vec{j}) \cos \alpha_3 + (\vec{e} \cdot \vec{k}) \cos \alpha_2 | |^2 \} \delta(\omega - \omega_0)$$

(99)

Procediendo como en la sección II-2.2, reemplazamos la sumatoria \sum_{fj} por el valor medio de los sumandos sobre las posibles direcciones de polarización y propagación de fonones.

El valor medio de los productos escalares de versores se calculó en la ecuación (25) y el promedio de la expresión entre llaves en (99) es:

$$2 \langle \frac{\cos^2}{3} \alpha_3 \rangle_{\text{prom}} + \frac{\langle (\cos^2 \alpha_1) \rangle_{\text{prom}}}{3} + \frac{\langle \cos^2 \alpha_2 \rangle_{\text{prom}}}{3} = \frac{4}{9}$$

(100)

Reemplazando en (99) queda:

$$P_{+-} = \frac{8V\omega_0^3 \beta^2 H^2}{3\pi v^5} \left(\frac{K_+ + K_-}{\Delta^2} \right)^2 \frac{\hbar^3}{M} \times (n+1) \quad (101)$$

donde: $\omega_0 = \frac{g\beta H}{\hbar}$.

Los valores de K_+ y K_- pueden calcularse a partir de Δg_{zz} ,

$$\begin{aligned} \Delta g_{zz} (+) &= - \frac{8K_+ \hbar^2}{\Delta} \quad \text{y} \\ \Delta g_{zz} (-) &= - \frac{16K_- \hbar^2}{\Delta} \end{aligned} \quad (102)$$

Los valores de Δg_{zz} pueden obtenerse experimentalmente con REP.

Tomando el promedio estadístico de P_{+-} se obtiene:

$$W_{+-} = \frac{8}{3\pi} g^3 \frac{\beta^5 H^5}{\rho v^5} \left(\frac{2\Delta g_{zz} (+) + \Delta g_{zz} (-)}{16^2 h^4} \right)^2 \times (\bar{n}+1) = B H^5 (n+1) \quad (103)$$

$$B = \frac{8}{3\pi} \frac{g^3 \beta^5}{\rho v^5} \left(\frac{2\Delta g_{zz} (+) + \Delta g_{zz} (-)}{16^2 h^4} \right)$$

De la misma forma se obtiene:

$$W_{-+} = B H^5 n .$$

La inversa del tiempo de relajación esta dada por:

$$T_1^{-1} = W_{+-} + W_{-+} = B H^5 \coth \frac{g\beta H}{kT} .$$

La dependencia con la temperatura es la misma que para

la relajación por interacción hiperfina, pero en lugar de H^3 aparece un factor H^5 .

Es importante notar que, en este caso, no es posible sumar las probabilidades de relajación para cada ión vecino, como hicimos cuando consideramos la interacción hiperfina. Es necesario considerar los vecinos en conjunto, pues solamente los modos de vibración no cúbicos pueden contribuir.

II-4.3- Procesos de dos fonones: - $H_{int}^{(2)}$
 Procesos Raman

Aplicando la teoría desarrollada en el párrafo III-2.3 con el hamiltoniano (76), podemos calcular los diferentes procesos de dos fonones.

El hamiltoniano de interacción $H_{int}^{(2)}$, contiene el operador $(\vec{u} \cdot \vec{v})^2$, es decir, que es necesario calcular las derivadas segundas de los elementos no diagonales de $\Delta \bar{g}$. Estas derivadas se presentan en la tabla III.

Tomamos el sistema de coordenadas en que $\vec{H} = H\vec{k}$. Pero, como antes, calcularemos solo el caso más simple, o sea, con \vec{H} en la dirección (0,0,1).

Para los primeros vecinos, todas las derivadas segundas son nulas excepto:

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{zy}}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 \Delta g_{zy}}{\partial y \partial z} = \pm \sum K(m) \frac{2\hbar^2}{\Delta} \frac{1}{a^2} \quad (104)$$

positivos para los iones 2,3,5,6 y negativos para 1,4.

y

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{zz}}{\partial z \partial x} = \frac{\partial^2 \Delta g_{zx}}{\partial x \partial z} = \pm \sum K(m) \frac{2\hbar^2}{\Delta} \frac{1}{a^2} \quad (105)$$

positivos para los iones 1,3,4,6 y negativos para 2,5.

El operador $\frac{(\vec{u} \cdot \vec{\nabla})^2}{2} \Delta \bar{g}$ queda:

$$\begin{aligned} \frac{(\vec{u} \cdot \vec{\nabla})^2}{2} \Delta g_{zx} &= K_+ \frac{2\hbar^2}{\Delta} \frac{1}{a^2} \{u_{z2}u_{x2} + u_{z5}u_{x5} - u_{z1}u_{x1} - u_{x4}u_{z4} - u_{x3}u_{z3} - u_{x6}u_{z6}\} = \\ &- K_+ \frac{2\hbar^2}{\Delta} \frac{2}{a^2} \sum_{fj} \sum_{f'j'} f \cdot f' (q - q') (q' - q') \times \\ &\times (\vec{e} \cdot \vec{k}) (\vec{e} \cdot \vec{i}) \cos \alpha_2 \cos \alpha'_2 - \cos \alpha_1 \cos \alpha'_1 - \cos \alpha_3 \cos \alpha'_3 \quad (106) \end{aligned}$$

α_i son los angulos entre el vector de fase f y los ejes x_i del cristal, y α'_i son los correspondientes a f' y

$$\begin{aligned} \frac{(\vec{u} \cdot \vec{\nabla})^2}{2} \Delta g_{zy} &= \frac{K_+ + 2\hbar^2}{\Delta} \frac{1}{a^2} \{u_{z1}u_{y1} + u_{z4}u_{y4} - u_{z3}u_{y3} - u_{z6}u_{y6} - u_{z2}u_{y2} - u_{z5}u_{y5}\} = \\ &- K_+ \frac{2\hbar^2}{\Delta} \frac{2}{a^2} \sum_{fj} \sum_{f'j'} f \cdot f' \times \\ &\times (q - q') (q' - q') (\vec{e} \cdot \vec{k}) (\vec{e} \cdot \vec{j}) (\cos \alpha_1 \cos \alpha'_1 - \cos \alpha_2 \cos \alpha'_2 - \\ &- \cos \alpha_3 \cos \alpha'_3) \quad (107) \end{aligned}$$

Operando como en (II-4.1) se obtiene la siguiente expresión para T_1^{-1}

$$T_1^{-1} = \frac{16}{3\pi^3} \hbar^4 \frac{\beta^2 H^2 K^2}{\Delta^2 \rho^2 v^{10}} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^2 J_6 (T\theta) \quad (108)$$

Reemplazando $\Delta g_{zz}(k)$ de la expresión (102) queda:

$$T_1^{-1} = \frac{1}{12\pi^3} \frac{\beta^2 H^2 (g_{zz})^2}{\rho^2 v^{10}} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^7 J_6 (T\theta) \quad (109)$$

La dependencia con campo magnético y temperatura obtenida es de la misma forma que la que daría un mecanismo del tipo Kronig, Van Vleck.

TABLA I

$$\mathcal{L}_x |\psi_{Fop}\rangle = -i\hbar f_p(r_{\ell m}) \left[\frac{y_{\ell m}}{r_{\ell m}} y_1^z - \frac{z_{\ell m}}{r_{\ell m}} y_1^y \right]$$

$$\mathcal{L}_y |\psi_{Fop}\rangle = -i\hbar f_p(r_{\ell m}) \left[\frac{z_{\ell m}}{r_{\ell m}} y_1^x - \frac{x_{\ell m}}{r_{\ell m}} y_1^z \right]$$

$$\mathcal{L}_z |\psi_{Fop}\rangle = -i\hbar f_p(r_{\ell m}) \left[\frac{x_{\ell m}}{r_{\ell m}} y_1^y - \frac{y_{\ell m}}{r_{\ell m}} y_1^x \right]$$

I (a) Armónicos esféricos:

$$y_1^x = \frac{x}{r} \sqrt{\frac{3}{8\pi}}$$

$$y_1^y = \frac{y}{r} \sqrt{\frac{3}{8\pi}}$$

$$y_1^z = \frac{z}{r} \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$$

I (b) Operadores \mathcal{L}_i :

$$\mathcal{L}_x |y_1^x\rangle = 0 \quad ; \quad \mathcal{L}_y |y_1^x\rangle = -i\hbar y_1^z \quad ; \quad \mathcal{L}_z |y_1^x\rangle = i\hbar y_1^y$$

$$\mathcal{L}_x |y_1^y\rangle = i\hbar y_1^z \quad ; \quad \mathcal{L}_y |y_1^y\rangle = 0 \quad ; \quad \mathcal{L}_z |y_1^y\rangle = -i\hbar y_1^x$$

$$\mathcal{L}_x |y_1^z\rangle = -i\hbar y_1^y \quad ; \quad \mathcal{L}_y |y_1^z\rangle = i\hbar y_1^x \quad ; \quad \mathcal{L}_z |y_1^z\rangle = 0$$

TABLA II
Operadores $\mathcal{L}_i \mathcal{L}_j$

$$\mathcal{L}_z \mathcal{L}_z |\psi_{\text{FOP}}\rangle = -\hbar^2 R_{\text{mp}} \left[\frac{x_{\ell m}}{r_{\ell m}} Y_1^x + \frac{y_{\ell m}}{r_{\ell m}} Y_1^y \right]$$

$$\mathcal{L}_z \mathcal{L}_x |\psi_{\text{FOP}}\rangle = -\hbar^2 R_{\text{mp}} \left[\frac{z_{\ell m}}{r_{\ell m}} Y_1^x \right]$$

$$\mathcal{L}_x \mathcal{L}_z |\psi_{\text{FOP}}\rangle = +\hbar^2 R_{\text{mp}} \left[\frac{x_{\ell m}}{r_{\ell m}} Y_1^z \right]$$

$$\mathcal{L}_z \mathcal{L}_y |\psi_{\text{FOP}}\rangle = -\hbar^2 R_{\text{mp}} \left[\frac{z_{\ell m}}{r_{\ell m}} Y_1^y \right]$$

$$\mathcal{L}_y \mathcal{L}_z |\psi_{\text{FOP}}\rangle = \hbar^2 R_{\text{mp}} \left[\frac{y_{\ell m}}{r_{\ell m}} Y_1^z \right]$$

TABLE III
Primeras derivadas de Δg_{zx} y Δg_{zy}

$$\frac{\partial}{\partial x} \Delta g_{zx} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2\hbar^2 \left[\frac{z_{lm}}{r_{lm}^2} - 2 \frac{z_{lm}^2 x_{lm}}{r_{lm}^4} \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \Delta g_{zx} = + \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2\hbar^2 \left[2 \frac{x_{lm} y_{lm} z_{lm}}{r_{lm}^4} \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \Delta g_{zx} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2\hbar^2 \left[\frac{x_{lm}}{r_{lm}^2} - 2 \frac{z_{lm}^2 x_{lm}}{r_{lm}^4} \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \Delta g_{zy} = \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2\hbar^2 \left[2 \frac{x_{lm} y_{lm} z_{lm}}{r_{lm}^4} \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \Delta g_{zy} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2\hbar^2 \left[\frac{z_{lm}}{r_{lm}^2} - 2 \frac{z_{lm}^2 y_{lm}}{r_{lm}^4} \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \Delta g_{zy} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2\hbar^2 \left[\frac{y_{lm}}{r_{lm}^2} - 2 \frac{z_{lm}^2 y_{lm}}{r_{lm}^4} \right]$$

TABLA IV
Derivadas segundas de g_{zx} y g_{zy}

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Delta g_{zx} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2h^2 \left| - \frac{6z_{lm}x_{lm}}{r_{lm}^4} + \frac{8z_{lm}x_{lm}^3}{r_{lm}^6} \right|$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \Delta g_{zx} = \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} \Delta g_{zx} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2h^2 \left| - \frac{2z_{lm}y_{lm}}{r_{lm}^4} + \frac{4x_{lm}^2y_{lm}z_{lm}}{r_{lm}^6} \right|$$

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{zx}}{\partial y^2} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2h^2 \left| - \frac{2x_{lm}z_{lm}}{r_{lm}^4} + \frac{8x_{lm}y_{lm}^2z_{lm}}{r_{lm}^6} \right|$$

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{zx}}{\partial z^2} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2h^2 \left| - \frac{6x_{lm}z_{lm}}{r_{lm}^4} + \frac{8z_{lm}^3x_{lm}}{r_{lm}^6} \right|$$

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{zx}}{\partial z \partial x} = \frac{\partial^2 \Delta g_{zx}}{\partial x \partial z} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2h^2 \left| + \frac{1}{r_{lm}^2} - \frac{2z_{lm}^2}{r_{lm}^4} - \frac{2x_{lm}^2}{r_{lm}^4} + \frac{8z_{lm}^2x_{lm}^2}{r_{lm}^6} \right|$$

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{zx}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \Delta g_{zx}}{\partial y \partial x} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2h^2 \left| - \frac{2x_{lm}y_{lm}}{r_{lm}^4} + \frac{8x_{lm}y_{lm}z_{lm}^2}{r_{lm}^6} \right|$$

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{zy}}{\partial x^2} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2h^2 \left| - \frac{2y_{lm}z_{lm}}{r_{lm}^4} + \frac{8x_{lm}^2y_{lm}z_{lm}}{r_{lm}^6} \right|$$

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{zy}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \Delta g_{zy}}{\partial y \partial x} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2h^2 \left| - \frac{2x_{lm}z_{lm}}{r_{lm}^4} + \frac{8x_{lm}y_{lm}^2z_{lm}}{r_{lm}^6} \right|$$

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{zy}}{\partial z \partial x} = \frac{\partial^2 \Delta g_{zy}}{\partial x \partial z} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2h \left[- \frac{2 x_{lm} y_{lm}}{r_{lm}^4} + \frac{8 x_{lm} y_{lm} z_{lm}^2}{r_{lm}^6} \right]$$

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{zy}}{\partial y^2} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2h^2 \left[- \frac{6 z_{lm} y_{lm}}{r_{lm}^4} + \frac{8 z_{lm} y_{lm}^3}{r_{lm}^6} \right]$$

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{zy}}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2h^2 \left[\frac{1}{r_m^2} - \frac{2 z_{lm}^2}{r_{lm}^4} - \frac{2 y_{lm}^2}{r_{lm}^4} + \frac{8 z_{lm}^2 y_{lm}^2}{r_{lm}^6} \right]$$

$$\frac{\partial^2 \Delta g_{zy}}{\partial z^2} = - \sum_m \frac{K(m)}{\Delta} 2h^2 \left[- \frac{6 y_{lm} z_{lm}}{r_{lm}^4} + \frac{8 z_{lm}^3 y_{lm}}{r_{lm}^6} \right]$$

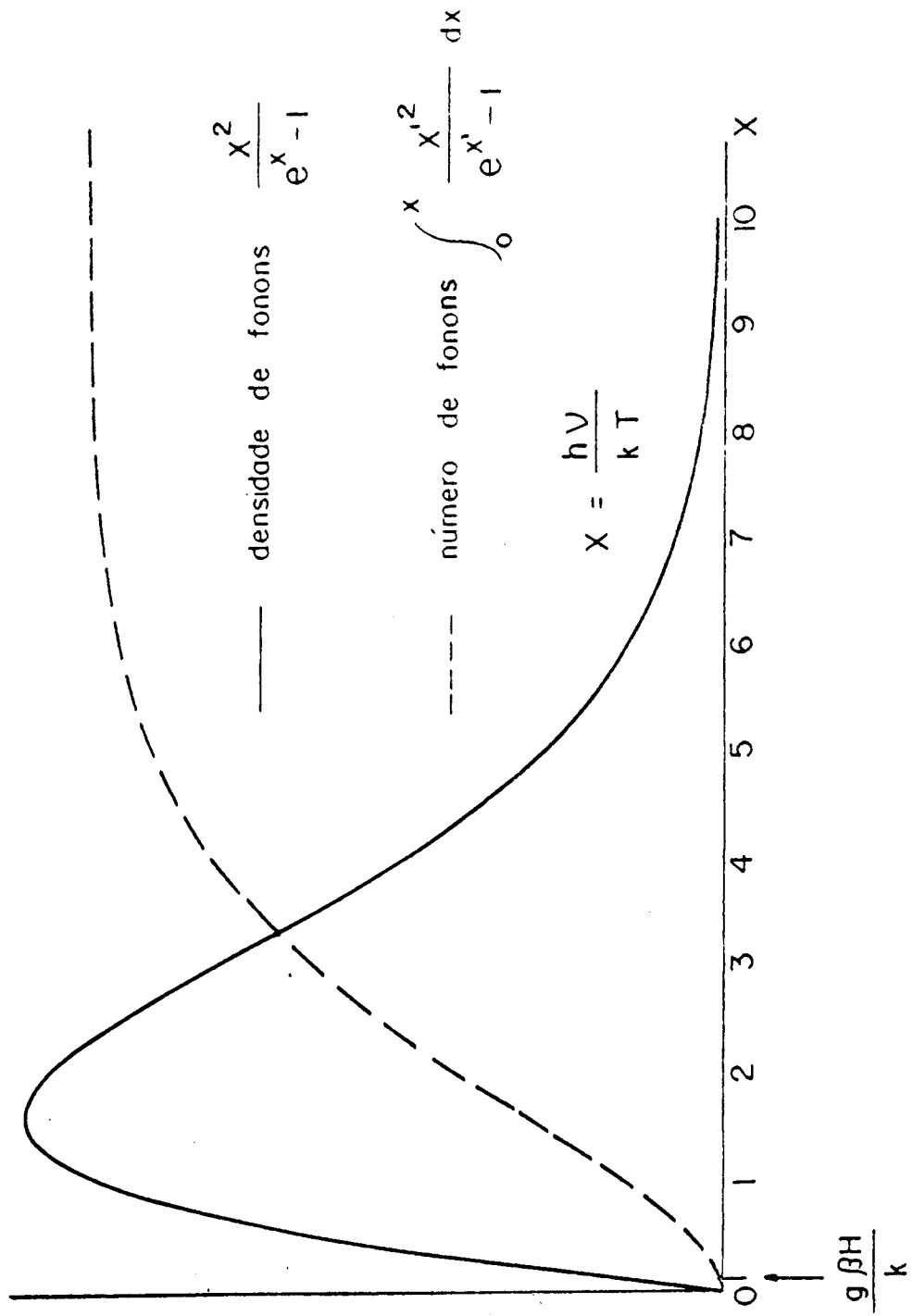


FIGURA II.1

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

III.1- Introducción

En este trabajo presentamos tres tipos de experiencias efectuadas en muestras con centros F en halogenuros alcalinos.

1) Medición del tiempo de relajación spin-red, T_1 , en función del campo magnético, hasta 15 KG, a temperatura de He líquido bombeado. Los cristales en este caso eran NaCl, NaBr, CsCl y CsBr.

2) Medición de T_1 en función de la temperatura entre 6°K y 15°K , para centros F en KBr.

3) Variación de la polarización electrónica en un campo magnético periódico del orden de la interacción hiperfina.

En todas ellas utilizamos el dicroísmo circular magnético (DCM) como medida de la polarización electrónica de los centros F. En el capítulo I, parte 3 discutimos la base teórica de dicho método. Como señalamos en la introducción, una de las ventajas de las técnicas magneto-ópticas para medir T_1 sobre las resonantes, es que se puede obtener una buena relación señal a ruido aún con muestras muy diluidas. Justamente para estudiar el comportamiento de centros F aislados es necesario minimizar la concentración.

Además, se puede efectuar mediciones en diferentes campos magnéticos en forma simple.

En este capítulo describimos las experiencias del tipo 1 y 2. Los detalles particulares de las experiencias del tipo 3 se incluyen en el capítulo V.

III.2- Medición de T_1 en función del campo magnético a temperatura de He líquido y He líquido bombeado

La técnica que empleamos es similar a la descrita en la ref. 1. Esto es, detectamos la señal de DCM, y medimos T_1^{-1} de la curva

de recuperación del equilibrio de dicha señal, después de perturbar la muestra con una magnetización de no equilibrio transitoria.

La figura 1 muestra un esquema del arreglo experimental.

Dicroísmo Circular Magnético

Si se hace incidir un haz luminoso sobre una muestra con centros F, en presencia de un campo magnético paralelo a la dirección de propagación de la luz, la absorción resultante es dicroica.

Definimos el DCM como en I.3, esto es:

$$S = \frac{2(I^+ - I^-)}{I^+ + I^-}$$

Siendo I^+ la intensidad de luz transmitida con polarización circular + o -. En la misma sección I.3 demostramos que el DCM es proporcional a la diferencia de población de los subniveles del doblete fundamental, esto es:

$$S = K(\lambda) P_e$$

$$\text{con } P_e = N^+ - N^-$$

donde N^{\pm} es la población del subnivel con

$$M_s = \pm \frac{1}{2}$$

El haz luminoso debe ser poco intenso, para no perturbar la diferencia de población que se desea medir.

Para medir el DCM, o sea, $S(\lambda)$, procedimos como sigue. La luz proveniente de un monocromador Sharrel-Ash, después de ser convenientemente colimada, pasaba a travez de un modulador fotoelástico (Morvu Electronic System). Este elemento consiste en un po

larizador lineal, a 45° con el eje óptico de una lámina fotoelástica. Sobre esta lámina actúa una presión que varía periódicamente, por medio de un cristal piezoeléctrico sobre el que se aplica un potencial periódico (50KH_z).

La amplitud de modulación puede ser ajustada de tal forma que la polarización de la luz saliente varíe entre circular a derecha σ^+ , y circular a izquierda σ^- .

Con una modulación sinusoidal, la intensidad de luz que llega a la muestra puede escribirse como:

$$I_0^\pm = I_0 \left[\frac{1}{2} (1 \pm \text{sen}\omega t) \right]$$

donde el signo \pm indica la polarización de la luz σ^\pm y ω es la frecuencia de modulación.

En consecuencia, la luz transmitida por la muestra se expresa como (51)

$$I = I_0 e^{-2\omega \ell k^\pm / c} \left[\frac{1}{2} (1 \pm \text{sen}\omega t) \right]$$

donde $\omega \ell$ es la frecuencia de la luz y ℓ es la espesura de la muestra.

La luz transmitida era detectada con una fotomultiplicadora EMI 9558QB. La corriente de anodo resultante, i , es en parte contínua y en parte alternada

$$i(t) = \frac{I^+ + I^-}{2} + \frac{I^+ - I^-}{2} \text{sen}\omega t$$

Para mantener una buena relación señal a ruido en la región de máxima absorción, y para eliminar fluctuaciones provenientes de la lámpara que ilumina el monocromador, la parte contínua se mantuvo constante. Para ello se conectó a la fuente de alimentación de la fotomultiplicadora (HP 6516DC) un circuito de realimentación.

La componente alterna de $i(t)$, proporcional al dicroismo, era detectada en fase en un amplificador PAR 128A y finalmente graficada en un registrador Rika Denki, y-t.

En la figura 2 mostramos la señal de DCM en función de la longitud de onda de la luz, obtenida con una muestra de CsCl con 10^{16} centros F/cm³, en un campo magnético de 12 KG y una temperatura de 1.8°K.

El eje Y es la salida del amplificador PAR y el eje X es una función lineal del tiempo y proporcional a λ , pues el monocromador varía la longitud de onda también linealmente con el tiempo.

Obtuvimos una curva, del mismo tipo que la figura 2, para cada una de las sales estudiadas. De este modo podemos elegir la longitud de onda más apropiada para la luz monitora del DCM λ_m , y para el bombeo óptico λ_p .

La señal de DCM puede ser afectada por: tensiones en las ventanas del criostato o en los elementos ópticos, tensiones internas en las muestras, superficies mal pulidas, etc. Sin embargo, efectuando un barrido de λ sin campo magnético no detectamos dicroismos espureos.

Para medir T_1 graficamos la señal de DCM en función del tiempo, después de perturbar transitoriamente la magnetización de equilibrio de la muestra hasta que dicha señal alcanzaba un valor constante, es decir, cuando la magnetización alcanzaba el equilibrio térmico. La longitud de onda de la luz monitora se fijó en la correspondiente a uno de los máximos de absorción dicroica. En frente de la fotomultiplicadora colocamos un filtro de interferencia pasante para λ_m , para eliminar el ruido proveniente de otras fuentes de luz espureas.

En todos los casos observamos una recuperación exponencial del equilibrio.

Campo magnético y magnetización transiente

En las experiencias efectuadas a temperatura de He líquido y menores, el campo magnético era provisto por una bobina superconductora (figura 3) de Nb-25% Zr⁽⁵²⁾. Las muestras, en la forma de un cilindro de 6mm de diámetro y aproximadamente 4mm de espesura, se colocaban en el centro del solenoide por medio de dos cilindros

huecos de bronce.

Como fuente de corriente empleamos una HP 6264B o Oriel 6128. Esta corriente era medida a travez de la diferencia de potencial sobre una resistencia calibrada, en serie con la bobina. Verificamos la linealidad entre campo magnético y corriente utilizando el dicroismo de la línea R de emisión del rubí⁽⁵³⁾.

Con este solenoide es posible alcanzar el campo máximo de 17 Kg en un tiempo menor que 1 seg. Ese hecho permite magnetizar las muestras variando el campo magnético en un tiempo menor que T_1 . La muestra era termalizada en un campo magnético máximo (o mínimo) y después se variaba dicho campo hasta el valor en que se decaía a medir la relajación.

También intentamos el bombeo óptico para magnetizar las muestras, pero, excepto para KBr era menos efectivo que el método que acabamos de describir.

Sistema criogénico

El imán superconductor estaba adaptado para ser usado con un criostato Janis Research Co. modelo TD de inmersión, con ventanas ópticas. La mayor parte de las medidas fueron efectuadas a 1.8°K , que es la menor temperatura alcanzable con nuestro equipo de bombeo.

Medimos la temperatura empleando la presión de vapor de He leído en un manómetro Wallance y Tierman 0-20 mm Hg.

Efectuamos algunas medidas a 4.2°K . Estas medidas estan afectadas de mayor error por dos razones que empobrecen la relación señal a ruido: el ruido producido por las burbujas del He en ebullición, y la disminución de la señal, ya que el dicroismo es proporcional a T^{-1} .

III.3- Medición de T_1 en función de la temperatura entre 6 y 15°K

Medimos T_1 obserbando la recuperación de la señal de DCM

después de magnetizar la muestra con un pulso de luz polarizada circularmente.

La figura 4 muestra un esquema del sistema utilizado.

El sistema óptico para la detección del DCM es el mismo que describimos antes, en III.2, y por lo tanto, no es necesario repetirlo.

En estas experiencias debimos cambiar la bobina superconductor por un imán externo, por causa del rango de temperaturas. Por ello, el método de variación rápida del campo magnético para magnetizar la muestra, no era practicable, y en su lugar empleamos el bombeo óptico. También el sistema criogénico era diferente.

Campo magnético

En las mediciones efectuadas a temperaturas superiores a las de He líquido usamos un imán de núcleo de hierro Ealing. Un orificio a travez de las piezas polares permite el paso de la luz, propagándose paralelamente al campo magnético.

Medimos el campo con una muestra de efecto Hall Phywe, calibrada con el sistema Fieldial Mark II Varian.

El campo máximo alcanzable era 2000G.

Bombeo óptico

En el capítulo I.3 discutimos la posibilidad de alterar la magnetización de algunas muestras mediante un pulso de luz intensa con longitud de onda λ_p , y polarización adecuadas. La eficacia de este metodo depende de la potencia del haz de luz, de la probabilidad de absorción dicroica y del tiempo de relajación T_1 . Para muestras de centros F en KBr, obtubimos la potencia necesaria para una polarización efectiva aprovechando la linea amarilla de Hg que esta proxima a la longitud de onda de uno de los máximos de DCM ($\lambda_p = 5800 \text{ \AA}$). Como fuente luminosa empleamos una lampara de Hg de alta presión de 500W, con un filtro de interferencia con el centro de la

banda pasante en λ_p y 100 \AA de ancho de banda. En frente de la fotomultiplicadora colocamos otro filtro de interferencia de banda estrecha, pasante para la luz monitorea $\lambda_m = 6328 \text{ \AA}$, que impedía la entrada de la luz de bombeo.

La luz de bombeo entra en ángulo recto en el sistema. Es reflejada por un espejo a 45° grados y luego polarizada circularmente en el sentido apropiado. El sistema de espejo y polarizador era accionado por un solenoide, de modo de focalizar la luz de bombeo sobre la muestra durante intervalos cortos de tiempo (1 seg.). Un bombeo prolongado puede cambiar la temperatura de la muestra. En la posición de bombeo el espejo actúa como pantalla para proteger la fotomultiplicadora. Colocando el polarizador después del espejo se evitan polarizaciones indecadas. Con este método conseguimos saturar la magnetización o invertirla, dependiendo el polarizador usado. No detectamos diferencia en el valor de T_1 en los dos casos.

Medición y variación de la temperatura

Utilizamos un criostato Janis Research Co., provisto de ventanas ópticas, con sistema de dedo frío. La figura 5 muestra el soporte de muestras. Para mejorar el contacto térmico los cristales eran envueltos en una hoja de Indio, dejando descubierta solamente la zona a ser iluminada. Como calefactor usamos una resistencia de Ni - crome de 200Ω enrollada en el soporte. Variamos la corriente en dicha resistencia hasta alcanzar cada valor de temperatura en que se debía medir T_1 . Como termómetro usamos un resistor Allen Bradley de carbón, de 100Ω nominales. Este resistor estaba colocado en el soporte, encima de la muestra. Para medir resistencias usamos un puente de baja disipación Keithley (Mod.520) (mano-watt).

La resistencia de medición fue calibrada contra la presión de vapor de He para temperaturas inferiores a $4,2^\circ\text{K}$ y se extrapoló utilizando la fórmula de Zimmerman y Hoare⁽⁵⁴⁾:

$$\sqrt{\frac{\log R}{T}} = a_0 + a_1 \log R + a_2 \log^2 R$$

Los mayores problemas encontrados en estas mediciones son:

1) Radiación de calor desde el exterior

Para disminuir la radiación utilizamos dos camisas, una en contacto térmico con el reservatorio de N₂ líquido y la otra en contacto térmico con la parte superior del "dedo frío". Pero aún así, es inevitable la entrada de radiación por las aberturas necesarias para el paso de la luz. Esta situación empeoraba cuando el imán era usado con máxima corriente, pues las piezas polares llegaban a calentarse y el orificio para paso de luz actuaba como un cuerpo negro radiante.

2) Contacto térmico

Para disminuir la resistencia térmica entre el resistor de medida y el bloque del soporte se utilizó grasa de vacío y entre la muestra y el soporte, una lámina fina de In.

3) Gradientes térmicos

Son inevitables en un sistema de "dedo frío" pero pueden disminuirse mediante el uso de camisas.

4) Conducción de calor

Los hilos de las conexiones de la resistencia de medida y el resistor de calentamiento eran de cobre aislado, fino, y enrollado alrededor del "dedo frío" para disminuir la entrada de calor.

Medición de tiempos cortos

Para medir tiempos de relajación de pocos segundos, el tiempo de respuesta del amplificador no puede ser superior a 300msec. En esas condiciones, la relación señal a ruido es muy pobre. Justamente cuando los tiempos de relación son cortos, también la señal de dicroísmo es pequeña, pues ambos disminuyen cuando la temperatura aumenta.

Para disminuir el ruido, la salida del amplificador PAR, se conecta a un promediador de señales HP. Este aparato guarda la señal de DCM versus tiempo y promedia señales sucesivas. Para ello es necesario sincronizar el comienzo de cada barrido del promediador de señales con el pulso de luz de polarización.

III.4- Preparación de muestras

Las muestras de CsCl fueron cortadas de monocristales Harshaw. Las muestras de KBr, NaCl y NaBr fueron crecidas en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales do Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, con el método de Czochralski. Los monocristales son crecidos a partir de un germen refrigerado, en la sal pura fundida en atmósfera de Argón. La temperatura depende de cada sal. El método es descrito por R. Robert⁽⁵⁵⁾ y referencias allí indicadas.

Para la creación de centros F en sales de KBr y NaCl se utilizó el método de coloración aditiva. Este método de coloración es descrito también en la ref. (55). Consiste en calentar el monocristal casi a temperatura de fusión, en presencia del alcali, en atmosfera de Ar. Con este método es posible crear centros F sin formar centros de agujeros simultaneamente, como ocurre irradiando con rayos-X. Después de la coloración estos cristales se mantienen protegidos de la luz para evitar la destrucción de centros F y formación de otros centros. Ambos cristales cliban facilmente, y de esa forma cortamos las muestras a ser usadas del tamaño deceado. La muestra de KBr usada para medir T_1^{-1} versus T era un bloque de 10×7×2×mm y la muestra de NaCl era un cilindro de 6mm de diametro y 4mm de espesura. Las muestras se guardaron en atmosfera libre de humedad para proteger las superficies.

Las sales de cesio son muy higroscópicas, no clivan, y los centros F son inestables, esto hace preferible el uso de un método de coloración rápido y que no destruya el pulido de las superficies. Utilizamos rayos-X de W, (90 KV, 10mA), con un filtro de 2mm de Al para mejorar la homogeneidad de la irradiación. Estas muestras fueron cortadas con un hilo metálico. Posteriormente fueron pulidas con carborundum

de diferente grosor y el cabado final con una solución saturada del cristal en agua. Una vez pulidas eran irradiadas e instaladas dentro del criostato, protegidas de la luz y en una atmosfera de He.

El cristal de NaBr previamente clivado, también fué coloreado con rayos-X.

Estos tres últimos cristales, CsCl, CsBr y NaBr por ser muy higroscópicos exigen cuidados especiales haciendose necesaria su manipulación en cámara seca o (atmosfera de N₂ seco.)

La densidad de centros F se calculó de la densidad óptica con la formula de Smakula. Usamos un espectrómetro Cary 17 para medir la densidad óptica. La concentración de centros que encontramos era:

KBr $\approx 8 \cdot 10^{15}$ centros F/cm³
NaCl $\approx 3.5 \cdot 10^{15}$ centros F/cm³
NaBr $\approx 10^{16}$ centros F/cm³
CsCl $\approx 10^{16}$ centros F/cm³
CsBr $\approx 10^{16}$ centros F/cm³

Los aspectos ópticos no mostraban cantidad apreciable de otros centros. La densidad óptica en los tres últimos cristales fué medida en una muestra diferente del mismo cristal, pues si se emplease la misma muestra la superficie quedaría arruinada por la exposición a la humedad ambiente.

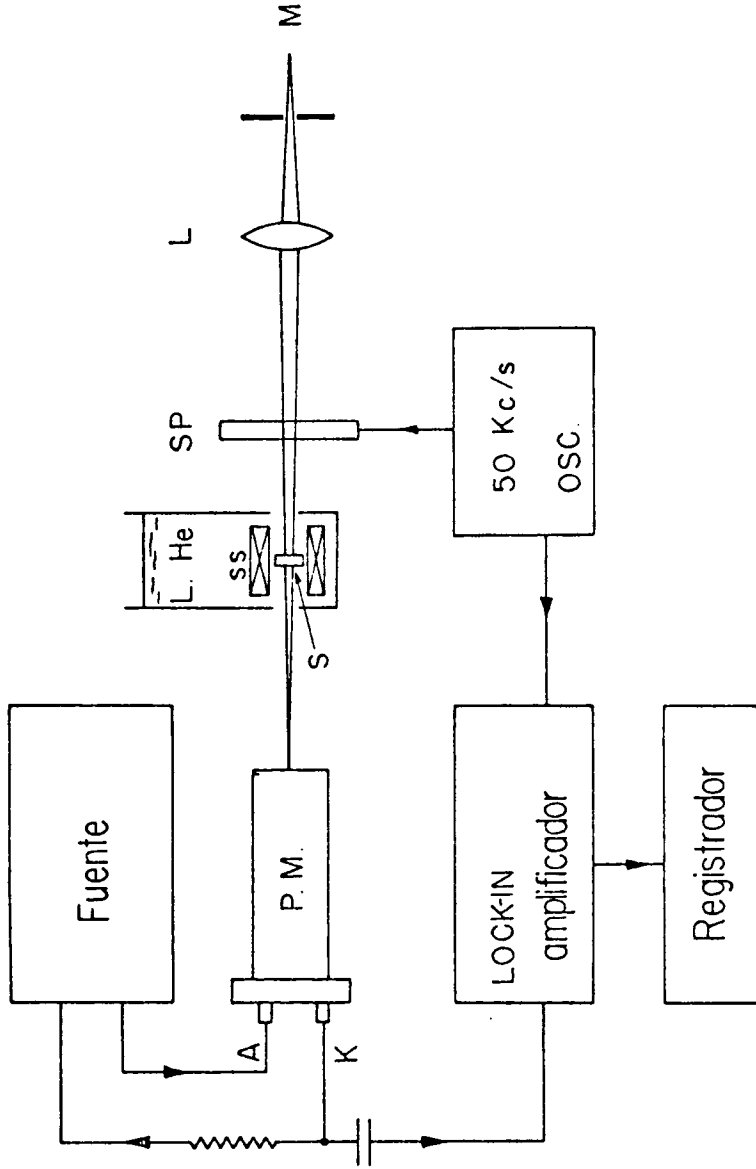


FIGURA III-1 - Diagrama de bloque del sistema empleado para mediciones a temperatura de He líquido o menor

SP = modulador fotoelástico

S = muestra

SS = solenoide super conductor

(Diseño de R.A. de Carvalho)

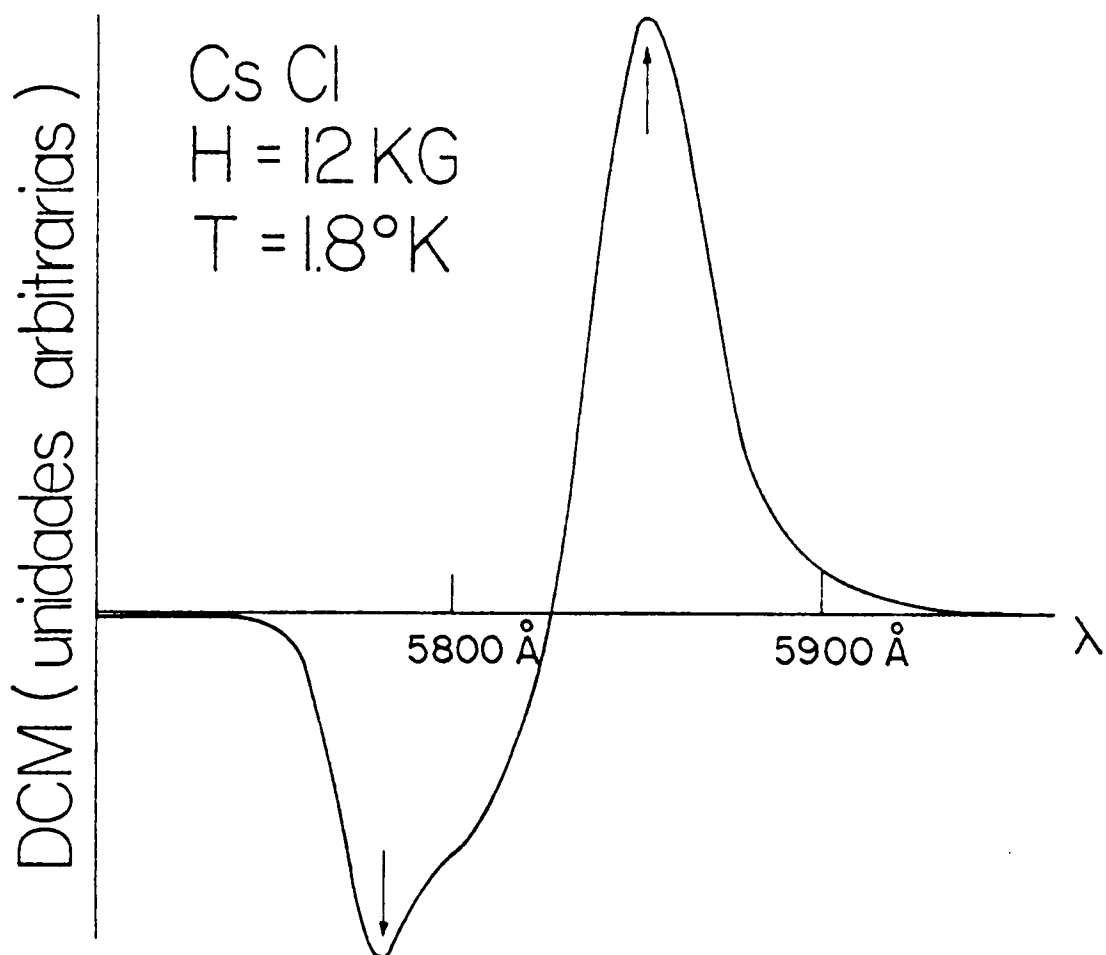


FIGURA III-2 - Dicroísmo circular magnético de los centros F en CsCl. Las flechas señalan las longitudes de onda más apropiadas para luz monitorea.

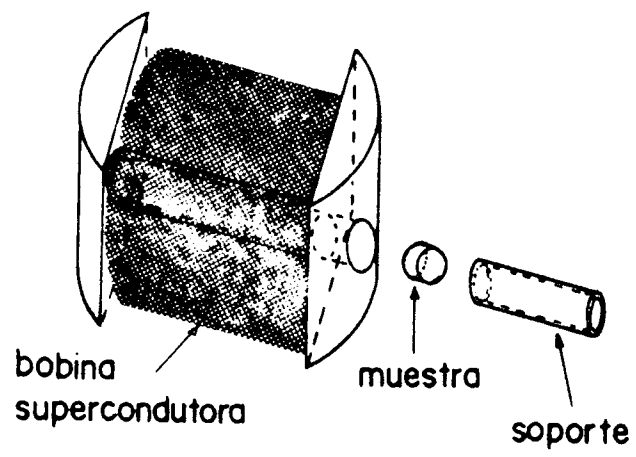


FIGURA III-3 - Solenoide superconductor
(Construido por R.A. de Carvalho)

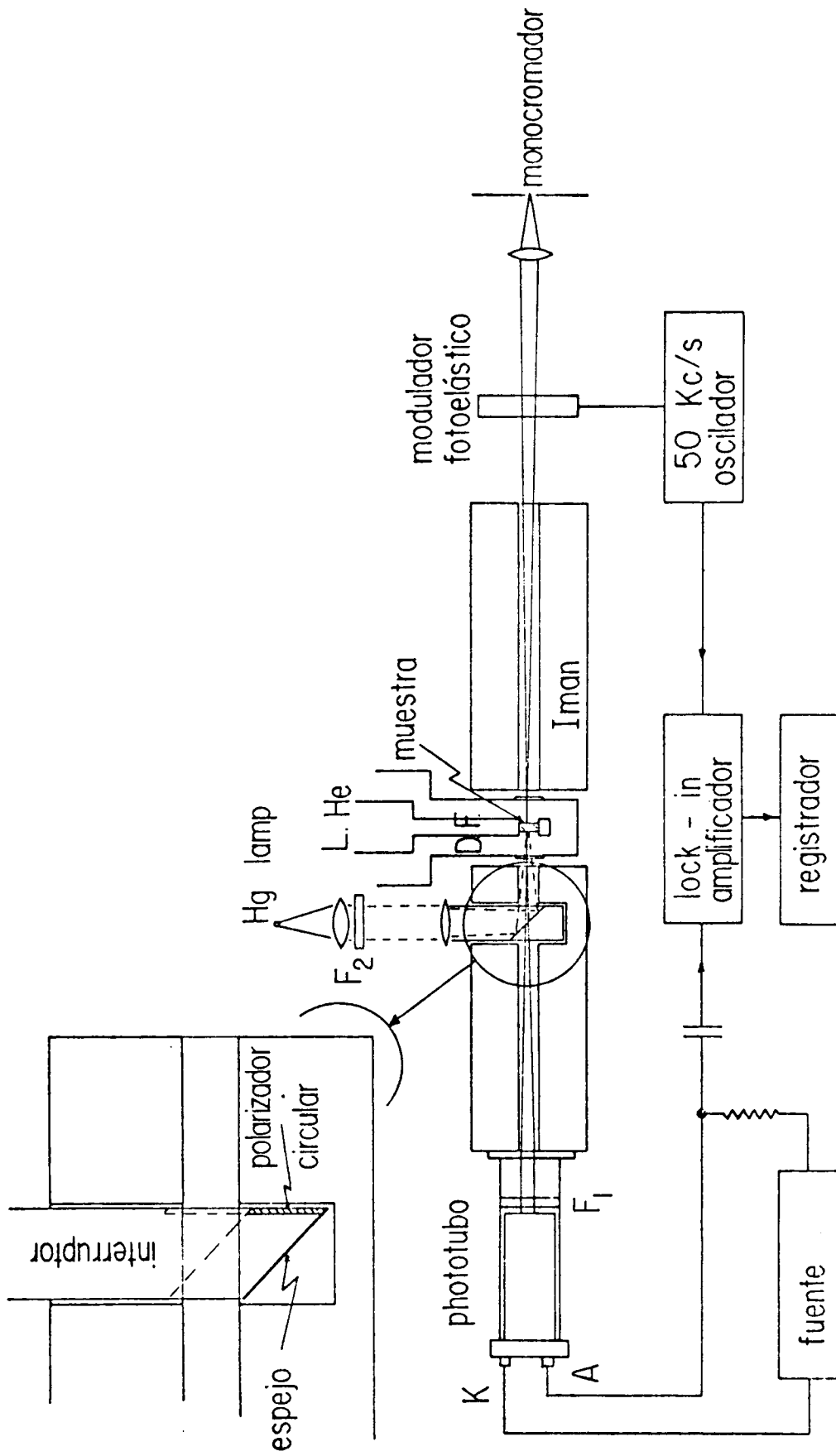


FIGURA III-4 - Diagrama de bloque del sistema empleado para variación de temperatura.

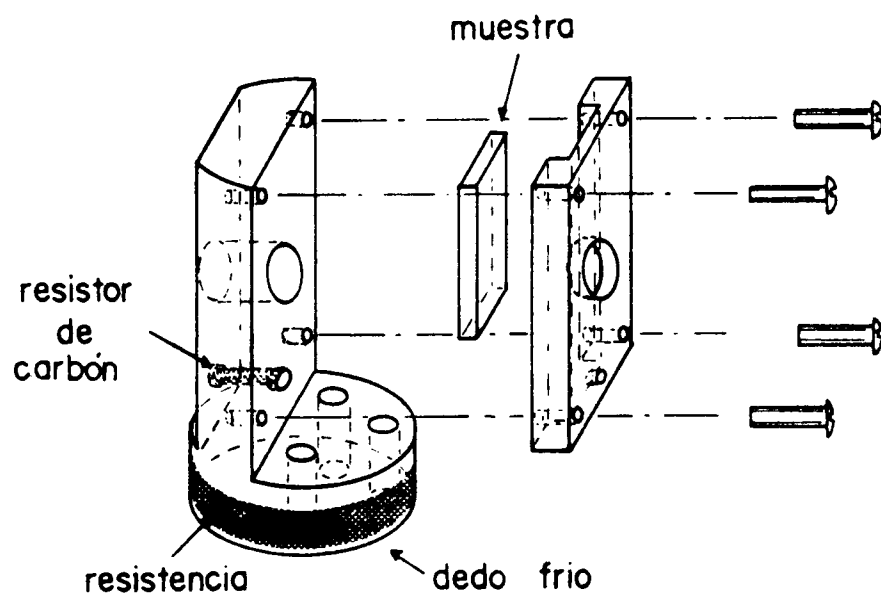


FIGURA III-5 - Soporte para muestras
(Proyecto de R.A. de Carvalho)

CAPÍTULO IV
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1- Introducción

En este capítulo exponemos los resultados obtenidos experimentalmente, en la medición de T_1 de los centros F en algunos halogenuros alcalinos. El propósito de estas mediciones es, por un lado, la obtención de mayores datos, útiles por ejemplo, para la fabricación de lasers de centros F, o para el uso de estas muestras en el estudio de otros fenómenos físicos, como la transferencia de polarización entre spin electrónico y spines nucleares o la difusión de la magnetización. Pero fundamentalmente, a través de la comparación con la teoría desarrollada en el Capítulo II, nos proponemos ampliar el conocimiento sobre la interacción entre los centros F y la red cristalina.

Tratamos dos aspectos del problema. En primer lugar, estudiamos el comportamiento en la región en que domina el proceso directo, comparando sales de diferentes álcalis y dos estructuras distintas (tipo NaCl y tipo CsCl). Luego, estudiamos la dependencia con la temperatura, hasta 15°K , es decir, en la región en que tienen lugar procesos de dos fonones.

IV.2- Proceso directo

Tiempo de relajación como función del campo magnético

La figura 1 muestra los valores de T_1^{-1} obtenidos experimentalmente, en función del campo magnético. En esa figura reunimos los resultados correspondientes a centros F en cuatro sales diferentes: NaCl, NaBr, CsCl y CsBr. Estas medidas se efectuaron a una temperatura de 1.8°K . El método experimental está descrito en el Capítulo III, sección 2, y en la figura 1 del mismo capítulo mostramos un esquema del arreglo experimental.

Las curvas en línea llena representan la función

$$(1) \quad T_1^{-1} = (A H^3 + B H^5) \coth \frac{g\beta H}{2kT}$$

El primer término puede esperarse cuando el mecanismo de relajación es una interacción magnética, como la interacción hiperfina. El segundo término es de la forma que normalmente aparece cuando el mecanismo de relajación incluye interacciones eléctricas, como el campo cristalino y el nivel fundamental es un doblete de Kramer.

Mediante un cálculo numérico simple, con el método de regresión múltiple, obtuvimos los valores de A y B, que reemplazados en la ecuación 1 dan el mejor ajuste de los valores experimentales. Estos parámetros, que llamamos A_{exp} y B_{exp} están reunidos en la tabla I. En la misma tabla incluimos los valores correspondientes para sales de K, extraídos de la referencia 1.

La tabla I contiene también los valores esperados a partir de modelos teóricos. Así, calculamos A_{teor} con la ecuación II-61, que es el resultado de la teoría de la referencia 1. El parámetro B_{teor} fué calculado con la ecuación II-103, que resulta de la teoría de relajación via modulación del factor g, propuesta en II-4. Los valores de los parámetros incluidos en ambas ecuaciones se muestran en la tabla II. Fueron obtenidos directamente de resultados experimentales publicados en las referencias que se indican en la tabla. Para algunas sales no encontramos información completa y algunos valores fueron estimados como indicaremos luego.

Para la velocidad del sonido usamos la componente transversal $v = \sqrt{C_{44}/\rho}$ obtenida a partir de las constantes elásticas C_{44} y de la densidad del cristal ρ . Esta aproximación es justificable frente a otras introducidas en el modelo.

La función de onda mas apropiada para el cálculo de las propiedades físicas de los centros F es la función de Gourary y Adrian⁽⁴²⁾, tipo III (Cap. I, sección 2).

Esta función incluye el parámetro variacional η cuyo valor para algunas sales esta publicado en la referencia citada. Para las sales no incluidas obtuvimos η interpolando los valores conocidos. Este factor varía poco para las diferentes sales.

Para los valores del factor g existen datos experimenta

les obtenidos con técnicas de REP en las referencias citadas en la tabla.

En algunos halogenuros se conocen las constantes de interacción hiperfina ν_s a travez de experiencias de ENDOR publicadas en las referencias indicadas en la tabla. En el caso de CsCl no encontramos datos de ENDOR, pero, la señal de REP de centros F en esta sal () presenta la estructura hiperfina resuelta, de la cual se obtiene directamente ν_s .

No encontramos datos para ν_s de centros F en NaBr y CsCl, pero estimamos los valores correspondientes a partir de los valores conocidos en otras sales. En lo que sigue indicamos como procedimos para estimar ν_1 y ν_2 en NaBr. La constante de interacción hiperfina esta dado por (I-2)

$$h\nu_m = \frac{8\pi}{2} g\mu_B g_m^N \mu_m^N |\psi(r_{\ell m})|^2$$

El último factor, o sea el cuadrado del módulo de la función de onda ortogonalizada, puede escribirse como (Capítulo I-sección 2)

$$|\psi(r_{\ell m})|^2 = A_m |\Phi_F(r_{\ell m})|^2$$

donde A_m es un factor de amplificación que depende del ion m, y Φ_F es la función de onda tipo III de Gourary y Adrian, que es de la forma

$$\Phi_F(r_{\ell m}) = K(\eta) \frac{a}{\eta r_{\ell m}} e^{-\eta r_{\ell m}/a}$$

donde a es la distancia inter ionica, η es un parámetro variacional y $K(\eta)$ su constante que depende de η . Tanto a , como η varían poco para las sales consideradas, y por ello consideramos que $|\Phi_F(r_m)|$ es aproximadamente el mismo. También despreciamos pequeñas diferencias en el factor g. Con estas aproximaciones, podemos escribir

$$\frac{\nu_{\text{Na}} \text{ en NaBr}}{\nu_{\text{K}} \text{ en KBr}} = \frac{g_{\text{Na}}^N \mu_{\text{Na}}^N A_{\text{Na}}}{g_{\text{K}}^N \mu_{\text{K}}^N A_{\text{K}}} = \frac{\nu_{\text{Na}} \text{ en NaCl}}{\nu_{\text{K}} \text{ en KCl}}$$

Analogamente

$$\frac{\nu_{\text{Br}} \text{ en NaBr}}{\nu_{\text{Cl}} \text{ en NaCl}} = \frac{g_{\text{Br}}^N \mu_{\text{Br}}^N A_{\text{Br}}}{g_{\text{Cl}}^N \mu_{\text{Cl}}^N A_{\text{Cl}}}$$

Reemplazando en estas expresiones, los parámetros A_s obtenidos con técnicas de Endor⁽⁵⁰⁾ obtubimos los valores de la tabla II.

En las sales de Cs, los segundos vecinos son solamente 6 y tienen momento angular y spin nuclear menor que los primeros vecinos, 8 iones Cs, por ello adoptamos para ν_1 en CsBr el mismo valor que en CsCl, y no consideremos ν_2 .

También obtubimos T_1^{-1} en función del campo magnético, a 4.2°K, para algunas sales. Verificamos que aun a este temperatura domina el proceso directo.

DISCUSIÓN

De los resultados que hemos expuesto, es evidente que, en este rango de campo magnético y temperatura, los centros F relajan en la red principalmente a través de la modulación de la interacción hiperfina. Comparando los halogenuros de diferentes álcalis, se ve que, efectivamente, el tiempo de relajación es mas corto cuanto mayor es el momento magnético del alcali. Este efecto es mas notable en los cloruros, pues en los bromuros la interacción hiperfina con los halogenos es mayor que con el alkali (exopto en CsBr).

El comportamiento de T_1^{-1} es muy similar para ambas sa -

les de Cs. En este caso los segundos vecinos dan una contribución mucho menor frente a los primeros Cs. Esto ocurre por dos razones, por un lado, el spin nuclear del Cs es $7/2$ y para el resto de los iones que vimos es $3/2$, y por la estructura particular de estas sales la vacancia tiene 8 primeros vecinos y 6 segundos vecinos. El efecto de los halogenuros se manifiesta en la relajación ligeramente mas rápida en CsBr.

La concordancia entre los valores de A_{exp} y los calculados teóricamente A_{teor} puede considerarse satisfactoria, teniendo en cuenta las aproximaciones introducidas. Tales aproximaciones son: despreciar las distorsiones de la red por causa de los centros, el uso del modelo de Debye que no es estrictamente valido, la aproximación de onda larga, el uso de la componente transversal como velocidad del sonido, el uso de constantes elasticas medidas en la sal pura, aproximaciones en la función de onda, el uso de valores estimados para v_s en algunas sales, la interpolación de los valores de η .

El merito del modelo es que predice los valores aproximados de T_1 para sales de diferentes alcali, diferente halogeno y diferente estructura.

De las mediciones efectuadas hasta 50Kg en la ref.1. es evidente la existencia de un mecanismo de relajación, que da una dependencia con el campo magnetico como el segundo término de la ecuación 1. Ese mecanismo solo es importante para campos magnéticos altos (mayores que 10Kg), es decir, casi en el limite alcanzado en nuestras experiencias. Por ello solo pretendemos una estimación aproximada del valor B_{exp} .

Este comportamiento ha sido atribuido a un mecanismo del tipo de Kronig y Van Vleck⁽¹⁾. Efectivamente, adaptando la teoría de Kronig obtubieron el orden de magnitud de B en sales de K.

Posteriormente Korrynga y Yoshimori⁽⁵⁶⁾ propusieron una teoría en que el acople spin red se relaciona con el operador energía cinetica pero no intentaron ningún calculo numérico. Posiblemente por falta de datos para los parámetros que incluye el modelo.

Finalmente en el Capítulo II- sección 4, proponemos una tercera teoría para explicar el término en H^5 . En esa teoría relacionamos el tiempo de relajación con la diferencia entre el factor g del electrón F y g_e del electrón libre. Ambos efectos, relajación y Δg , provienen de la misma interacción: spin orbita. En dicho tratamiento el campo eléctrico cristalino está implícito en la interacción spin-orbita. Así como el modelo de Korringa y Yoshimori, este también no es un modelo estático pues las funciones de onda que empleamos dependen de la posición instantánea de los vecinos.

Desafortunadamente los valores de g medidos no son muy precisos, por que las señales de REP son bastante anchas y las medidas de diferentes autores son en algunos casos muy diferentes. Por esa razón, y por la limitación en campo magnético, que no nos permitió alcanzar la región en que el mecanismo es importante, podemos comparar solamente el orden de magnitud entre los valores teóricos y experimentales.

IV.3- Procesos Raman

Tiempo de relajación como función de la temperatura

En la sección anterior concluimos que la teoría de la referencia 1 explica el comportamiento de T_1 para bajas temperaturas, es decir, menores que la temperatura de He líquido. Ahora nos proponemos comparar la teoría desarrollada en el Capítulo II con resultados obtenidos para T_1 a temperaturas superiores, en el rango en que dominan los procesos de dos fonones.

En la figura 2 se muestran los valores de T_1^{-1} medidos a temperaturas entre 6 y 15°K, con un campo magnético de 1300G, en una muestra de KBr con $8 \cdot 10^{15}$ centros F/cm³. El método de medición fue descrito en el Capítulo III, y allí, en la figura 4 se muestra un esquema del arreglo experimental correspondiente.

En todos los casos se observó un decaimiento exponencial hasta la magnetización de equilibrio. Empleando el bombeo óptico para perturbar la magnetización fue posible saturar la misma e aún invertir su signo. Para ambas situaciones no detectamos diferencia en el tiempo de recuperación.

Por tratarse de una muestra en que los centros F están bastante diluidos, en el campo de 1300G el comportamiento puede considerarse intrínseco. Para verificar esto último estudiamos T_1^{-1} en función del campo magnético a 4.2°K y 1.8°K, en una muestra cortada del mismo cristal.

En la figura 3, la línea llena representa la ecuación,

$$(2) \quad T_1^{-1} = AT + BT^7 + CT^9$$

En esta fórmula se incluyen los mecanismos y procesos esperados en el rango de temperaturas cubierto.

En la tabla III se muestran los valores de los parámetros de la ecuación 2, obtenidos con el método de cuadrado mínimos.

Es necesario señalar que, pese a la baja dispersión de los resultados, podrían ser ajustadas otras funciones como $B'T^7$ o $C'T^9$. Los valores B' y C' que se obtienen para estas funciones coin-

ciden en orden de magnitud con los que mejor ajustan la expresión 2. Pero la suma del cuadrado de las desviaciones es un poco mayor.

En la tabla III, los parametros obtenidos a partir de los valores experimentales, se comparan con los calculados de expresiones teóricas. Asi, el parametro B_{exp} se compara con B_{teor} calculado de la expresión II-64, que obtubimos para procesos tipo Raman con el mecanismo de relajación via interacción hiperfina. La interpretación del parametro C_{exp} es algo dudosa, como discutimos mas adelante. En la tabla III incluimos el valor estimado de la expresión II-64 con la corrección II-44 hasta el segundo término que llamamos C_{hfs} y otro valor C_{cf} estimado para el mecanismo de Kronig y Van Vleck asistido por fonones como mostramos mas adelante.

En la misma tabla comparamos los valores correspondientes a KCl extraidos de la referencia (6) (los autores ajustaron separadamente una función proporcional a T^7 y proporcional a T^9).

Queda por estudiar la relación entre T_1 y el campo magnético para temperaturas mayores que la de He líquido. En la figura 3 -a y 3 -b graficamos los valores de T_1^{-1} en función de H^2 , obtenidos a 6.7°K y 9.6°K respectivamente. No podemos extraer resultados cuantitativos, debido a las limitaciones del imán usado. Pero cualitativamente, se ve que a 6.7°K aún se manifiesta alguna dependencia con el campo magnético de la forma

$$T_1^{-1} = \alpha H^2 + \beta$$

Entanto que a 9.6°K, el valor de T_1^{-1} es aproximadamente el mismo para los cuatro valores de H en que fueron medidos, es decir $T_1^{-1} = \beta'$.

Dividiendo el valor aproximado de α , por la temperatura, el resultado es del orden de magnitud del parámetro A del proceso directo, entanto que β/T^7 y β'/T^7 resultan del orden del parámetro B de los procesos Raman.

Es decir que a 6.7°K aún se detecta la contribución del proceso directo en la relajación, pero que es despreciable a 9.6°K.

De los resultados que acabamos de exponer se puede concluir que la modulación de la interacción hiperfina es el mecanismo responsable de la relajación también a temperaturas mayores que 4.2°K.

En efecto los valores calculados para B_{teor} concuerdan razonablemente con B_{exp} obtenido de los resultados experimentales. Esta concordancia abarca tres ordenes de magnitud en la variación de T_1^{-1} .

El comportamiento en diferentes campos (figs. 3 -a y b) esta también de acuerdo con las predicciones de la teoría.

Queda aún por explicar el término proporcional a T^9 . Una dependencia de esta forma aparece en la teoría de la relajación via interacción hiperfina, cuando la aproximación de ondas largas deja de ser valida (ecuación II-44). En este caso, el valor de C_{hfs} seria del orden de magnitud de C_{exp} , pero con signo negativo. Además debería incluirse otros términos con las potencias impares de T mayores que 7 y con coeficientes alternadamente positivos y negativos. También el mecanismo de Kronig y Van Vleck asistido por fonones conduce a esta dependencia con T^9 . Un calculo aproximado, modificando la expresión de Kronig, conduce a la expresión,

$$(3) \quad T_1^{-1} = \frac{9! h^2}{\pi^3 \rho^2 v^{10}} \frac{e^8}{(2\pi)^3 a^4} \left(\frac{\delta}{\Delta}\right)^4 \frac{1}{\Delta^4} \left(\frac{k}{h}\right)^9 T^9$$

donde a es la distancia interionica, e es la carga del electrón, δ es la constante de la interacción spin-órbita y Δ es la energía del primer estado excitado.

De la expresión (3) se obtiene para C_{cf} un valor compatible con C_{exp} .

Este término sería dominante a temperaturas mayores que 30°K, pero en esa región dejan de ser válidas las aproximaciones de las integrales incluidas en la teoría, (ecuación II-38) y la dependencia con la temperatura deve ser mas complicada.

De la misma forma en que obtubimos la expresión (3), se

puede estimar la contribución del mecanismo de Kronig y Van Vleck asistido por campo. Daría lugar a un término de la forma DH^2T^7 . Pero una estimativa grosera del factor D da un valor de $10^{-17}G^{-2}OK^{-7}sec^{-1}$, es decir que solamente sería notado para campos mayores que 10KG.

La teoría de la relajación a través de la modulación de las componentes no diagonales del tensor \bar{g} , conduce a una dependencia de la misma forma con un valor para D $\sim 10^{-17}G^{-1}OK^{-7}sec^{-1}$, para H paralelo a la dirección (001). En esta teoría D es anisotrópico.

También la teoría de Korringe y Yoshimori⁽⁵⁶⁾ predice términos de la forma H^2T^7 y T^9 , pero ellos no calcularon numericamente los coeficientes.

CAP. IV

TABLA I

	T °K	A exp $G^{-3} \text{ sec}^{-1}$	A teor $G^{-3} \text{ sec}^{-1}$	B exp $G^{-5} \text{ sec}^{-1}$	B teor $G^{-5} \text{ sec}^{-1}$
KCl	1.6 (a)	3.5×10^{-16}	7.9×10^{-17}	7.2×10^{-24}	1.4×10^{-25}
NaCl	1.8	2.8×10^{-15}	2.9×10^{-15}	3.0×10^{-24}	1.9×10^{-25}
CsCl	1.8	3.1×10^{-13}	7.4×10^{-13}	1.0×10^{-22}	2.2×10^{-24}
KBr	1.6 (b)	1.1×10^{-14}	2.4×10^{-15}	1.7×10^{-23}	3.0×10^{-24}
NaBr	1.8	1.7×10^{-14}	5.8×10^{-14}	2.5×10^{-23}	1.5×10^{-25}
CsBr	1.8	3.4×10^{-13}	7.4×10^{-13}	4.1×10^{-21}	2.1×10^{-24}

193

Valores experimentales y teóricos
de los parámetros de la ecuación

(1)

(a) Ref.(59); (b) Ref. (1)

CAP. IV
TABLA II

Estructura		ρ gr/cm ³	C_{44} 10 ¹¹ dyns/cm ²	ν_1 MHz	ν_2 MHz	η	g_{zz}	N_1	N_2	I_1	I_2
NaCl	NaCl	2,210 (a)	1,331 (a)	61,5 (d)	12,5 (d)	2,38 (f)	1,987 (g)	6	12	3/2	3/2
NaBr	NaCl	3,299 (a)	1,070 (a)	55	65	2,41	1,994 (h)	6	12	3/2	3/2
CsCl	CsCl	3,9880 (b)	0,804 (b)			2,73		8	6	7/2	3/2
CsBr	CsCl	4,6550 (c)	0,999 (c)	138,6 (e)		2,81	1,984 (e)	8	6	7/2	3/2

Parámetros empleados en los cálculos teóricos

- (a) Ref. (60); (b) Ref. (61); (c) Ref. (62); (d) Ref. (50);
 (e) Ref. (63); (f) Ref. (42); (g) Ref. (35); (h) Ref. (36).

CAP. IV

TABLA III

	B_{exp} $^{\circ}\text{K}^{-7} \text{ sec}^{-1}$	B_{theor} $^{\circ}\text{K}^{-7} \text{ sec}^{-1}$	C_{exp} $^{\circ}\text{K}^{-9} \text{ sec}^{-1}$	C_{hfs} $^{\circ}\text{K}^{-9} \text{ sec}^{-1}$	C_{cf} $^{\circ}\text{K}^{-9} \text{ sec}^{-1}$
KBr	4×10^{-9}	1.5×10^{-8}	10^{-11}	-10^{-11}	3×10^{-11}
KCl	2.9×10^{-9} (a)	5.3×10^{-10}			

Valores experimentales B_{exp} y C_{exp} obtenidos del mejor ajuste de la ecuación (2) y valores teóricos.

(a) Ref. (1)

TABLA IV - A_{teor}

Parámetros empleados en los cálculos teóricos de la tabla III, extraídos de la ref. (1).

$v^5/10^{25}$		v_1	v_2
Cristal (cm/seg) ⁵	η	MHz	MHz
KBr 4.5	2.54	18.3	42.8
KCl 16.9	2.44	21	7.0

$$N_1 = 6$$

$$N_2 = 12$$

$$r_{\ell 1} = a$$

$$r_{\ell 2} = \sqrt{2}a$$

$$I_1 = 3/2$$

$$I_2 = 3/2 \quad (\text{exceto para KI onde } I_2 = 5/2).$$

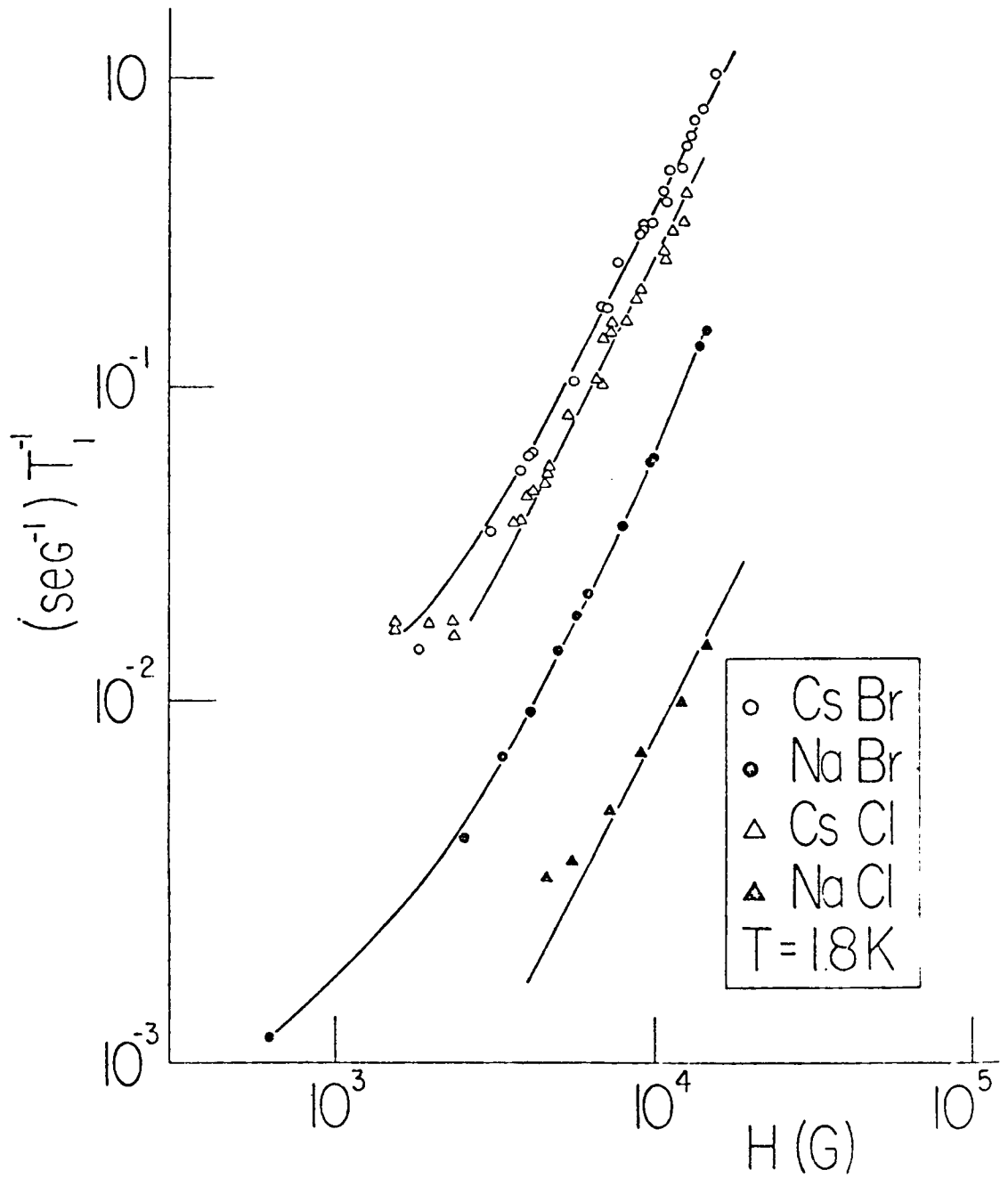


FIGURA IV.1- Valores experimentales de T_1^{-1} para centros F en NaCl, NaBr, CsCl y CsBr. Las líneas llenas representan las curvas de mejor ajuste. Notese que la influencia de los iones halógeno es mucho menor en las sales de Cs.

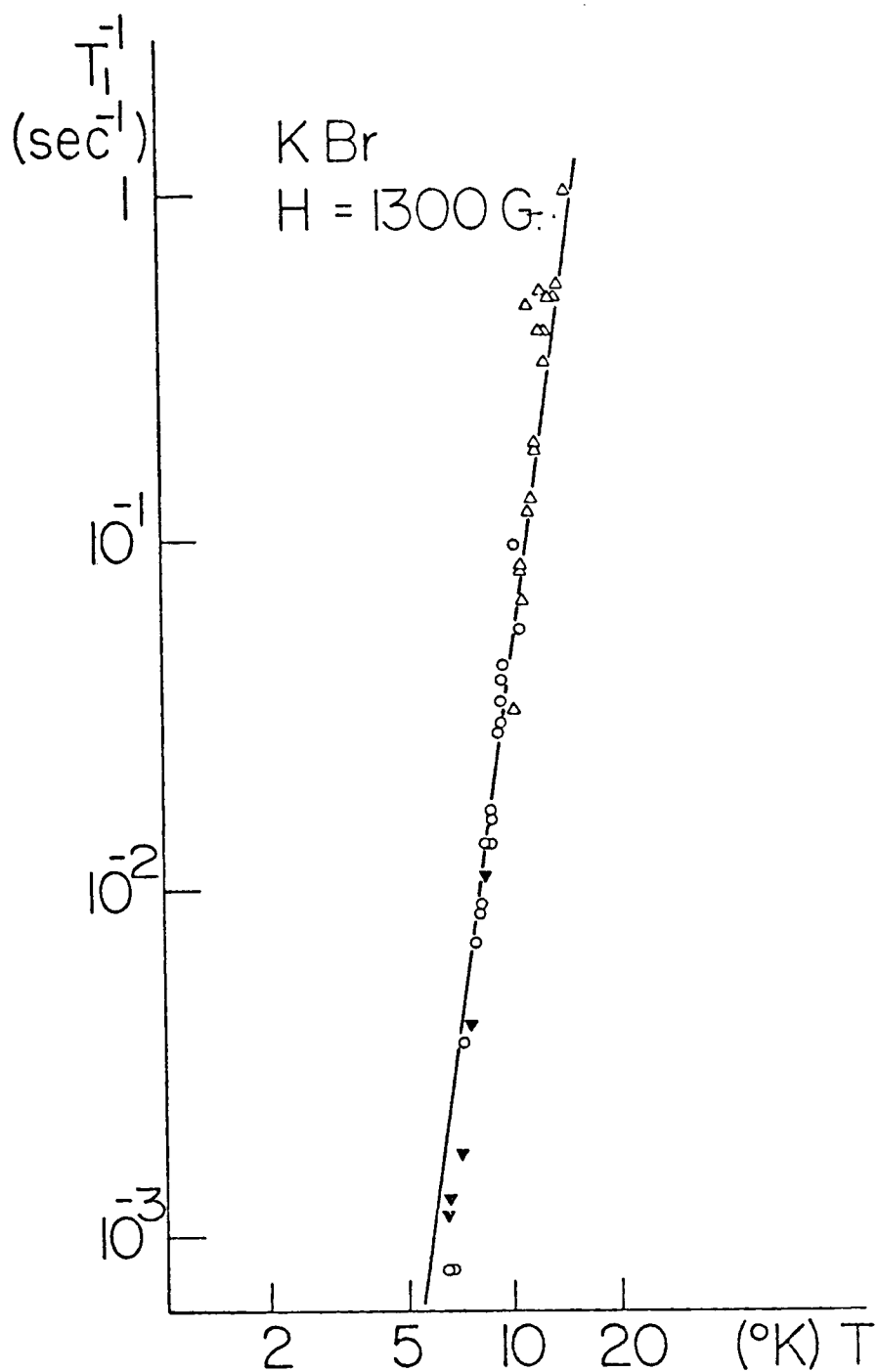


FIGURA IV.2- Valores experimentales de T_1^{-1} para centros F en KBr, en función de la temperatura, en un campo de 1200G. La línea llena representa la curva de mejor ajuste.

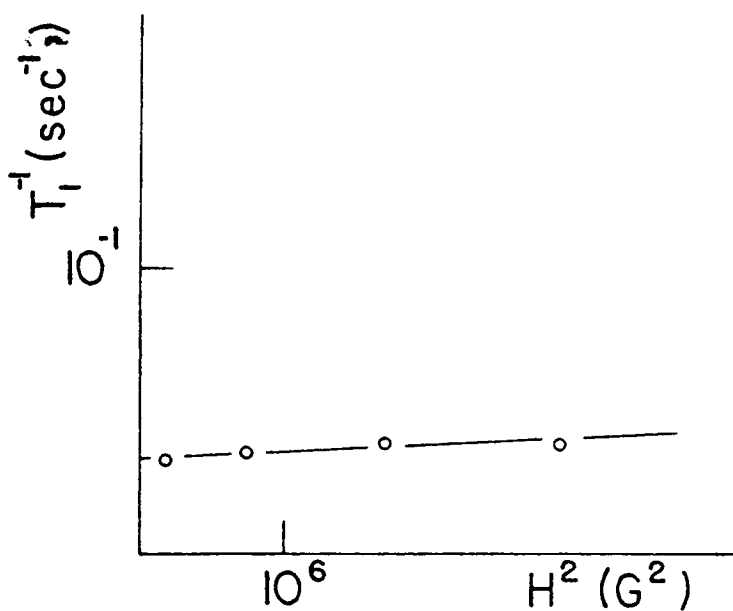
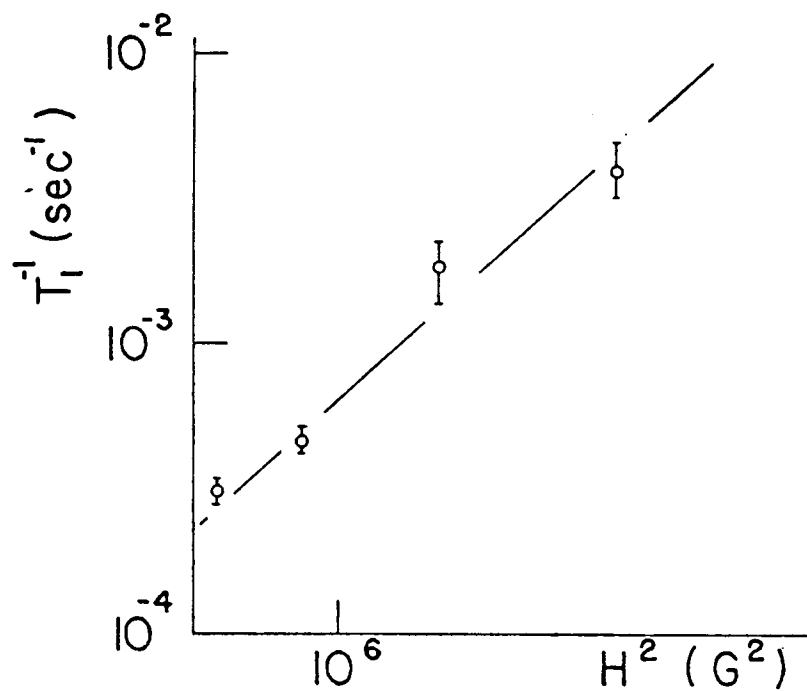


FIGURA IV.3- Valores experimentales de T_1^{-1} para centros F en KBr, en función de H^2 , a) a 6.7°K b) a 9.6°K.

CAPÍTULO V
ESTUDIO DE UN SISTEMA QUASI AISLADO DE
SPINES ELECTRÓNICOS Y NUCLEARES INTE -
RACTUANTES

V.1- Introducción

Vimos, en el capítulo anterior, que los tiempos de relajación spin-red de los centros F en halogenuros alcalinos, pueden ser del orden de varios minutos, a bajas temperaturas y campos menores que 10KG. Es decir que, en estas muestras, sería posible estudiar el comportamiento del conjunto de centros F aislado de la red, siempre que el tiempo demorado sea menor que T_1 .

Variando rápidamente el campo magnético externo aplicado sobre una muestra de este tipo, la magnetización permanece prácticamente constante. Sin embargo, cuando el valor final del campo alcanza valores inferiores a un cierto valor "crítico" (100 Kg en KBr), la magnetización cae bruscamente. Aumentando nuevamente el campo sobre la región "crítica", se recupera casi totalmente la magnetización inicial. El efecto que acabamos de describir fué observado por Karlov et al y Panepucci y Mollenauer en KBr.

Aquí mostramos una experiencia que permite estudiar el comportamiento de los centros F, bajo la acción de un campo magnético que pasa periódicamente por la región crítica.

Con un modelo teórico simple explicamos los resultados obtenidos experimentalmente en CsCl y KBr.

V.2- Experiencia

Para observar la evolución de la magnetización electrónica en las muestras, usamos la señal de DCM. Esta señal es proporcional a la polarización electrónica del nivel fundamental (Capítulo III). En el apéndice A mostramos que esta proporcionalidad vale aún para campos en la región crítica. El sistema para detección del DCM puede verse en la figura 1 del Capítulo III. El campo magné

tico era producido por la bobina superconductor (figura 3 , Capítulo III) alimentada por la fuente programable HP 6264 DC.

La tensión era controlada externamente con una señal triangular de un generador de función HP 3300A o Tetronix. El campo magnético resultante variaba en forma triangular entre H_1 (hasta 2000G en CsCl) y $H_2 \sim 0$, con una frecuencia del orden de 4×10^{-1} ciclos/sec. o menor.

Efectuamos las medidas de acuerdo con el siguiente procedimiento. En primer lugar magnetizamos la muestra hasta alcanzar un valor de no equilibrio P_i bastante alto. Para ello empleamos los metodos descriptos en el capítulo III, esto es, a) bombeo óptico con el campo fijo en H_1 , para KBr, y b) variación brusca del campo magnético desde el campo máximo hasta H_1 , en CsCl. La polarización inicial P_i era tal que $|P_i| \gg P(H_1)$ donde $P(H_1)$ es la polarización de equilíbrío a la temperatura del baño, en un campo H_1 . Despues de polarizar la muestra graficamos la señal de DCM en función del tiempo mientros el campo variaba en forma triangular entre H_1 y H_2 pasando periodicamente por la región crítica. Simultaneamente graficamos la corriente que circulaba en la bobina.

La figura 1 muestra uno de los gráficos obtenidos en la forma descripta. Experimentamos diferentes períodos T_m para barrido del campo, siempre manteniendo $\tau \ll T_m \ll T_1$, donde τ es el tiempo de respuesta del sistema de detección.

Efectuamos estas experiencias a una temperatura de 1.8°K , para obtener una mejor relación señal a ruido.

La preparación de las muestras de KBr y CsCl fué descripta en el capítulo III.

V.3- Descripción del modelo

En los capítulos anteriores (I y II) hemos descripto los centros en estudio, sus funciones de onda y el hamiltoniano que describe el sistema.

Para el doblete fundamental de Kramer, en un campo magnético, el hamiltoniano puede escribirse como:

$$H_s = g\beta\bar{H}\cdot\bar{S} + \sum_m A_m \bar{I}_m \bar{S} \quad (1)$$

donde el segundo término es la parte isotrópica de la interacción hiperfina. Hemos despreciado, la interacción Zeeman nuclear que siempre es mucho menor que la interacción Zeeman electrónica; la interacción spin-spin, que es pequeña en las muestras muy diluídas utilizadas en nuestras experiencias y la parte anisotrópica de la interacción hiperfina que es 10 veces menor que la parte isotrópica(50) .

Para comparar con los resultados experimentales, debemos calcular la polarización electrónica, es decir, el valor medio del operador S_z en el sistema considerado, que esta dado por:

$$P_e = \text{Tr} (S_z \rho) \quad (2)$$

donde ρ es el operador densidad de distribución de spin:

$$\rho = \frac{e^{-\frac{H}{kT}}}{z} \quad (3)$$

y z es la función partición $z = \sum e^{-H/kT}$.

En equilibrio térmico con la red, T es la temperatura de la red T_L y en un campo magnético alto, donde la interacción Zeeman es mucho mayor que la interacción hiperfina, tenemos:

$$\rho^\pm = \langle \pm | \rho | \pm \rangle = e^{\pm g\beta H / 2kT_L} \quad (4)$$

La relación entre las poblaciones de los dos subniveles

electrónicos fundamentales esta dada por:

$$\frac{n_0^+}{n_0^-} = e^{-g\beta H_0/kT_L} \quad (5)$$

Podemos suponer que los niveles de energía nucleares de los iones vecinos, estan igualmente poblados, esa aproximación es razonable pues $g_N\beta_N H \ll kT$, para campos magnéticos altos.

Esa relación de equilibrio puede modificarse a) magnetizando la muestra por bombeo óptico; b) cambiando bruscamente el valor del campo magnético.

A partir de la relación entre las poblaciones se puede definir una temperatura de spin T_s como

$$\frac{n_1^+}{n_1^-} = e^{-g\beta H_1/kT_s} \quad (6)$$

Nótese que, en el caso de bombeo óptico, H_1 es el mismo campo H_0 inicial, y el pulso de luz modifica n^+ y n^- . En el segundo metodo, en cambio, se cambia el campo de H_0 hasta H_1 en un tiempo $\ll T_1$, de tal forma que las poblaciones de los subniveles no tienen posibilidad de reacomodarse.

La figura 2 muestra un esquema del sistema considerado. Allí T_N y T'_N son respectivamente los tiempos de relajación spin - red para los nucleos cercanos de la vacancia y para los nucleos distantes. Normalmente estos tiempos son mucho mayores que T_1 . No encontramos valores para T_D , pero podemos suponer que $T_D > T_1$. Ob - servaciones efectuadas recientemente magnetizando solamente parte de la muestra justifican esta suposición. Por lo tanto, para tiempos menores que T_1 el sistema formado por el spin electrónico y spin nuclear de los nucleos vecinos puede considerarse aislado. Siendo así, las poblaciones de los subniveles n^+ y n^- permanecen constantes, cuando el campo magnético varia con $T_m < T_1$. Esto es e - quivalente a decir que la transformación involucrada es isoentrópica, como por otra parte, indica la quasi-reversibilidad observada experimentalmente.

Esta suposición de que las poblaciones permanecen cons-

tantes, permite que usemos la ecuación 2 para encontrar la polarización electrónica en función de H. En estas condiciones definimos una matriz densidad constante

$$\rho_1 = \rho_0 = \frac{1}{z} e^{-H_s/kT_s} \quad (7)$$

con T_1 definida en la ecuación (6).

Llamamos Ψ_i^+ a los auto-estados de H_s que corresponden a $M_s=+1/2$ en el límite de campos altos, y Ψ_i^- a los auto-estados que corresponden a $M_s=-1/2$. Podemos escribir la expresión (2) como:

$$P_e = \sum_i \{ \rho_1^+ \langle \Psi_i^+ | S_z | \Psi_i^+ \rangle + \rho_1^- \langle \Psi_i^- | S_z | \Psi_i^- \rangle \} \quad (8)$$

donde ρ_1^\pm son los elementos de matriz de ρ_1 correspondientes a Ψ_i^\pm . El cálculo de P_e se reduce a obtener los elementos de matriz $\langle \Psi_i^\pm | S_z | \Psi_i^\pm \rangle$ en función del campo H.

V.4- Auto valores y auto vectores del hamiltoniano

La diagonalización del hamiltoniano (1), es extremamente complicada, cuando se consideran mas de un tipo de núcleos. Este problema se simplifica considerando un solo tipo de núcleos equivalentes, es decir, N núcleos con el mismo spin I y la misma constante de interacción hiperfina A. Con esa aproximación, el Hamiltoniano (1) puede ser reescrito como:

$$H_s = g\beta\bar{H} \bar{S} + A \vec{S} \cdot \vec{J} \quad , \quad \text{donde } \vec{J} = \sum_m I_m \quad (9)$$

y

$$|J| = NI, NI-1, \dots 0$$

Esta aproximación es perfectamente justificada para CsCl, pues los primeros vecinos son 8 iones de Cs con spin $I=7/2$, entanto

que los 6 segundos vecinos Cl, tienen spin $I=3/2$, es decir que la interacción hiperfina con los segundos vecinos puede despreciarse.

Para centros F en KBr, son los segundos vecinos, 12 iones Br que tienen mayor constante hiperfina, aproximadamente tres veces el valor correspondiente a los primeros vecinos, 6 iones K⁽⁵⁰⁾. En este caso, puede obtenerse un acuerdo razonable entre el modelo teórico y la experiencia considerando solamente los segundos vecinos.

En el límite de campo magnético alto, el hamiltoniano (9) es diagonal en la base:

$$|m_s, J, M_J\rangle$$

Para campos bajos es quasi diagonal en esa base, en efecto, H_s solo da elementos fuera de la diagonal entre pares de funciones

$$|m_s, J, M_J\rangle \quad \text{y} \quad |m_s \pm 1, J, M_J \pm 1\rangle$$

a travez del operador $S^+ J^-$ o $S^- J^+$.

Es decir, que la matriz del hamiltoniano esta formada por sub-matrices de 2x2 o 1x1 a lo largo de la diagonal (figura 3).

Las sub-matrices tienen la forma:

	$ 1/2, J, M_J\rangle$	$ -1/2, J, M_J+1\rangle$
$ \frac{1}{2}, J, M_J\rangle$	$\frac{g\beta H}{2} + \frac{A M_J}{2}$	$(J-M_J)^{1/2} (I+M_J+1)^{1/2} \frac{A}{2}$
$ \frac{-1}{2}, J, M_J+1\rangle$	$(J-M_J)^{1/2} (I+M_J+1)^{1/2} \frac{A}{2}$	$-\frac{g\beta H}{2} - \frac{A}{2} (M_J+1)$

Diagonalizando cada sub-matriz separadamente, se obtiene un par de autovectores:

$$\psi_{M_J}^+ = \cos\alpha_{M_J} \left| \frac{1}{2}, J, M_J \right\rangle + \text{sen}\alpha_{M_J} \left| -\frac{1}{2}, J, M_J \right\rangle$$

$$\psi_{M_J}^- = - \operatorname{sen} \alpha_{M_J} \left| \frac{1}{2}, J, M_J \right\rangle + \operatorname{cos} \alpha_{M_J} \left| -\frac{1}{2}, J, M_J \right\rangle$$

donde:

$$\operatorname{tg} 2\alpha_{M_J} = \frac{2 (J - M_J)^{1/2} (J + M_J + 1)^{1/2}}{2 \frac{g\beta H}{A} + (2M_J + 1)} \quad (12)$$

Los auto valores correspondientes son:

$$E_{M_J}^{\pm} = -\frac{A}{4} \pm \frac{A}{4} \left[16 \left(\frac{g\beta H}{2A} \right)^2 + 8(2M_J + 1) \frac{g\beta H}{2A} + (2J + 1)^2 \right] \quad (13)$$

En la figura 4 se muestran algunos de los niveles de energía en función de H/A , en diferentes escalas para el caso de CsCl.

En el limite para campo magnético alto, es decir que $g\beta H \gg A$ es $\operatorname{cos} \alpha_{M_J} = 1$ para todo M_J , o sea:

$$\lim \psi_{M_J}^+ = \left| \frac{1}{2}, J, M_J \right\rangle \quad \text{con } E^+ = \frac{g\beta H}{2}$$

$$\lim \psi_{M_J}^- = \left| -\frac{1}{2}, J, M_J + 1 \right\rangle \quad E^- = -\frac{g\beta H}{2}$$

Esta es la solución que se obtiene despreciando H_{hfs} frente a H_z .

Vamos a calcular ahora la degeneración de cada estado ω_{JM_J} , es decir el número de micro estados $|m_s, M_1, M_2 \dots M_N\rangle$ que corresponden a un dado $|m_s, J, M_J\rangle$.

Primero calculamos el número de formas de adjudicar un M_i a cada núcleo para obtener un dado valor para $\sum_i M_i$.

Ese cálculo se muestra en la tabla Ia para 6 vecinos , tabla Ib para 12 vecinos ambos casos con spin $I=3/2$, y en la tabla Ic para 8 vecinos con spin $I=7/2$.

El número total de micro estados posibles debe ser

$$2 \times (2I+1)^N$$

Para CsCl, considerando solo primeros vecinos, existen 2×8^8 micro estados. Para KBr existen 2×4^6 micro estados considerando primeros vecinos, y 2×4^{12} considerando solo los segundos vecinos.

A partir de las tablas Ia,b,c se construyen las tablas IIa y b , respectivamente de la siguiente forma. Consideremos por ejemplo la tabla IIa. Existe solo una forma de arreglar los spines de los nucleos vecinos para obtener $M_J=9$. Ese valor de M_J solo es posible para $|J|=NI$, en este caso $J=9$.

A partir de este estado $|M_S, 9, 9\rangle$, aplicando el operador J^- se obtiene otro estado, con $M_J=8$. Pero hay 6 formas de obtener ese valor de M_J , es decir que hay 5 estados con $|J|=NI-1=8$. Aplicando dos veces J^- a $|M_S, 9, 9\rangle$ se obtiene un estado $|M_S, 9, 7\rangle$. Aplicando J^- a cada uno de los cinco estado con $|M_S, 8, 8\rangle$ se obtienen cinco estados $|M_S, 8, 7\rangle$. Hay 21 formas de obtener $M_J=7$, por lo tanto, quedan 15 estados con $|J|=7$. Repetiendo este razonamiento completamos la tabla.

De las tablas II-a y II-b se obtiene la tabla III donde agregamos ω_j para 8 vecinos con $I=7/2$.

V.5- Polarización electrónica

Para obtener la polarización electrónica calculamos el promedio estadístico del operador S_z , utilizando la expresión(8) que escribimos como

$$P_e = \sum_{j=0}^{NI} \sum_{M_J=-J}^J \omega_{JM_J} \{ \rho_1^+ \langle \psi_{JM_J}^+ | S_z | \psi_{JM_S}^+ \rangle + \rho_1^- \langle \psi_{JM_S}^- | S_z | \psi_{JM_J}^- \rangle \} \quad (14)$$

Los elementos de matriz de S_z en la base (11) son

$$\langle \Psi_{JM_J}^+ | S_z | \Psi_{JM_J}^+ \rangle = \frac{\cos 2\alpha_{JM_J}}{2} \quad (15)$$

y

$$\langle \Psi_{JM_J}^- | S_z | \Psi_{JM_J}^- \rangle = - \frac{\cos 2\alpha_{JM_J}}{2}$$

donde $2\alpha_{JM_J}$ se obtiene de la ecuación (12) para $\text{tg} 2\alpha_{JM_J}$.

Reemplazando (15) en (14) se obtiene:

$$P_e = \sum_{j=0}^{NI} \sum_{M_J=-J}^J \omega_{JM_J} (\rho_1^+ - \rho_1^-) \frac{\cos 2\alpha_{JM_J}}{2} \quad (16)$$

Teniendo en cuenta que la polarización inicial puede escribirse como

$$P_i = \frac{\rho_1^+ - \rho_1^-}{2} \gamma \quad (17)$$

con:

$$\gamma = \sum_{JM_J} \omega_{JM_J} \quad (18)$$

podemos escribir la ecuación (16) en función de P_i .

$$P_e = \sum_{J=0}^{NI} \sum_{M_J=-J}^J \omega_{JM_J} \frac{1}{\gamma} \cos 2\alpha_{JM_J} P_i \quad (19)$$

Esta expresión permite obtener la polarización electrónica en función del campo magnético, cuando el proceso puede considerarse isoentrópico. En la figura 5 graficamos P_e en función de $g\beta H/A$.

Para comparar este comportamiento, con el que se obtendría manteniendo siempre el sistema de spin en equilibrio térmico con la red, escribiremos la matriz densidad de distribución (4) como:

$$\rho_{JM_J}^{\pm} = \frac{e^{-E_{JM_J}^{\pm}/kT}}{Z} \quad (20)$$

Ahora T es la temperatura de la red.

Suponiendo $E_{JM_J}^{\pm} \ll kT$, desarrollamos los exponenciales en (20) y reemplazamos en la ecuación (16). Desta forma, para una variación isotérmica obtenemos:

$$P_{e_{Isot}} = \sum_{J=0}^{NI} \sum_{-J}^J \omega_{JM_J} \frac{(E_{JM_J}^- - E_{JM_J}^+)}{2\gamma kT} \frac{\cos 2\alpha_{JM_J}}{2} \quad (21)$$

Empleando los autovalores (13) podemos escribir:

$$E_{JM_J}^- - E_{JM_J}^+ = -\frac{A}{2} \left| 16 \left(\frac{g\beta H}{2A} \right)^2 + 8(2M_J+1) \frac{g\beta H}{2A} + (2J+1)^2 \right|^{1/2} \quad (22)$$

Entonces la expresión (21) queda:

$$P_{e_{Isot}} = - \sum_{J=0}^{NI} \sum_{-J}^J \omega_{JM_J} \frac{\cos 2\alpha_{JM_J}}{8\gamma} A \left[16 \left(\frac{g\beta H}{2A} \right)^2 + 8(2M_J+1) \frac{g\beta H}{2A} + (2J+1)^2 \right]^{1/2} \quad (23)$$

V.6- Polarización de los núcleos

Supusimos que inicialmente los núcleos no estaban polarizados, esto es, despreciamos $g_N \beta_N H M_I / kT$.

Ahora, veamos que acontese con la polarización nuclear p_n durante el proceso de reducción rápida del campo magnético.

Con un procedimiento similar al empleado para calcular la polarización electrónica, podemos obtener p_n ,

$$p_n = \langle I_z \rangle = \sum_{J=0}^{NI} \sum_{M_J=-J}^J \omega_{JM_J} \{ \rho_1^+ \langle \psi_{JM_J}^+ | I_z | \psi_{JM_J}^+ \rangle + \rho_1^- \langle \psi_{JM_J}^- | I_z | \psi_{JM_J}^- \rangle \} \quad (24)$$

Los elementos de matriz diagonales del operador I_z en la base (11) son:

$$\langle \Psi_{JM_J}^+ | I_z | \Psi_{JM_J}^+ \rangle = \cos^2 \alpha_{JM_J} M_J + \sin^2 \alpha_{JM_J} (M_J+1) \quad (25)$$

$$\langle \Psi_{JM_J}^- | I_z | \Psi_{JM_J}^- \rangle = \sin^2 \alpha_{JM_J} M_J + \cos^2 \alpha_{JM_J} (M_J+1) \quad (26)$$

excepto para: $|\frac{1}{2}, J, J\rangle$ y $|\frac{1}{2}, J, -J\rangle$.

Multiplicando (25) por ρ_1^+ y (26) por ρ_1^- y sumando se obtiene:

$$\rho_1^+ (-\cos^2 \alpha_{JM_J} + M_J+1) + \rho_1^- (\cos^2 \alpha_{JM_J} + M_J) \quad (27)$$

Reemplazando (27) en la ecuación (24) se obtiene:

$$P_n = \sum_{J=0}^{NI} \left\{ \sum_{M_J=-J}^{J-1} \omega_{JM_J} \left(\frac{\cos^2 \alpha_{JM_J}}{2} (\rho^- - \rho^+) + (M_J + \frac{1}{2}) (\rho^+ + \rho^-) \right) \right\} + J(\rho^+ - \rho^-) \quad (28)$$

con

$$\sum_{-J}^{J-1} (M_J + \frac{1}{2}) = -J + \frac{2J}{2} = 0 \quad (29)$$

Finalmente obtenemos la siguiente expresión para la polarización nuclear:

$$P_n = \sum_{J=0}^{NI} \omega_J \frac{1}{\gamma} P_1 (2J - \sum_{M_J=J}^J \cos^2 \alpha_{JM_J}) \quad (30)$$

La expresión (19) puede ser reescrita en la forma:

$$P_e = \sum_{J=0}^{NI} \omega_J \frac{1}{\gamma} P_1 (1 + \sum_{-J}^{J-1} \cos^2 \alpha_{M_J}), \text{ pues } \cos^2 \alpha_J = 1. \quad (31)$$

Sumando ambas polarizaciones obtenemos:

$$P_e + p_n = \sum_{J=0}^{NI} P_i (2J+1) \frac{\omega_J}{\gamma} = P_i \quad (32)$$

La polarización total se conserva, como era de esperarse, pues $S_z + J_z$ es un buen número cuántico en este caso.

En la figura (5) están representadas las expresiones (30) y (31) en función de $g\beta H/2A$.

La polarización nuclear es nula para campos magnéticos altos, con la hipótesis de igual población de los niveles nucleares. Cuando la energía Zeeman es comparable con la energía de interacción hiperfina, la polarización electrónica es parcialmente transferida a los núcleos, en forma reversible.

V.7- Energía média

Es interesante notar como evoluciona la energía del sistema durante este proceso de variación adiabática del campo y comparar con el comportamiento en una variación isotérmica.

La energía média puede ser calculada en forma similar a la empleada para obtener las polarizaciones, esto es:

$$\xi = \sum_{J=0}^{NI} \sum_{-J}^J \omega_{JM_J} (E_{M_J}^+ \rho_1^+ + E_{M_J}^- \rho_1^-) \quad (33)$$

Reemplazando en (33) los autovalores de energía (13) se obtiene:

$$\xi = \sum_{J=0}^{NI} \sum_{-J}^J \omega_{JM_J} \left\{ -\frac{A}{4} (\rho_1^+ + \rho_1^-) + (\rho_1^+ - \rho_1^-) \frac{A}{4} \right. \\ \left. \left[16 \left(\frac{g\beta H}{2A} \right)^2 + 8(2M_J+1) \frac{g\beta H}{2A} + (2J+1)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (34)$$

En función de la polarización inicial se puede escribir para el proceso adiabático :

$$\rho_1^\pm = \frac{1 \pm 2P_i}{2\gamma} .$$

Es decir que:

$$\rho^+ + \rho^- = \frac{1}{\gamma}$$

y

$$\rho^+ - \rho^- = \frac{2P_i}{\gamma}$$

La expresión (30) para la energía media durante un proceso adiabático queda:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_A = & -\frac{A}{4} + \sum_{J=0}^{NI} \sum_{-J}^J \omega_{JM_J} \frac{P_i}{\gamma} \frac{A}{2} \left(16 \left(\frac{g\beta H}{2A} \right)^2 + 8(2M_J+1) \frac{g\beta H}{2A} + \right. \\ & \left. + (2J+1)^2 \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (35)$$

En la figura (6) se muestra la variación de la energía en función de $g\beta H/2A$. Para $g\beta H \gg 2A$ la energía varía linealmente con el campo magnético.

En el límite para $H \rightarrow 0$:

$$= -\frac{A}{4} + \sum_J P_i A (2J+1) \frac{W_J}{\gamma}$$

Si $g\beta H \gg 2A$ la energía es:

$\mathcal{E}_A \approx P_i g\beta H$ que sería obtenida calculando directamente:

$$= \gamma \left(\rho^+ \frac{g\beta H}{2} - \rho^- \frac{g\beta H}{2} \right)$$

En un proceso isotérmico la matriz densidad de distribución está dada por la expresión (20).

Suponiendo $E_{JM_J}^\pm \ll kT$ y desarrollando en serie de potencias,

podemos tomar:

$$\rho^+ + \rho^- = \frac{1}{\gamma}$$

y

$$\rho^+ - \rho^- = \frac{E^- - E^+}{2\gamma kT}$$

En este caso la expresión (34) puede escribirse en la forma:

$$\mathcal{E}_I = -\frac{A}{4} \sum_{J=0}^{NI} \sum_{-j}^J \omega_{JM_J} \cdot \frac{1}{\gamma kT} \frac{A^2}{4^2} \left(16 \left(\frac{g\beta H}{2A} \right)^2 + 8(2M_J+1) \frac{g\beta H}{2A} + (2J+1) \right)^2$$

En el límite para $H \rightarrow 0$ ambas tienden a un mismo valor. Para campo magnético alto \mathcal{E}_I es proporcional a H^2 , en tanto para \mathcal{E}_A , la dependencia es lineal.

Efectivamente si escribimos la energía como $\mathcal{E} = -MH$, en el caso adiabático para $g\beta H \gg A$ la magnetización M es constante y la relación entre \mathcal{E} y H es lineal. Por otro lado, en un proceso isotérmico, la magnetización es proporcional al campo y la energía es proporcional a H^2 .

J. Margerie demostró, que en el caso de KBr, y en el límite de campo magnético alto, la expresión (19) está de acuerdo con la que él obtuviera para el dichroísmo circular magnético.

V.8- Discusión

Las experiencias efectuadas permiten observar el comportamiento del sistema de spines electrónicos y nuclear como si estuviese aislado. El efecto de las vibraciones térmicas se manifiesta en la envolvente de la figura (1). La constante de tiempo de

de la misma es del orden de los tiempos de relajación T_1 , medidos ⁽¹⁾ en campos bajos. Los otros caminos para relajación esquematizados en la figura (2) parecen ser menos eficientes, pues variando el período de modulación del campo magnético T_m , no hubo una variación notable en la envolvente.

Efectivamente, los tiempos de relajación spin nuclear red T_N en general son largos, y la difusión de la magnetización nuclear debe ser lenta pues no se ha observado ENDOR distante en estas muestras. Los resultados experimentales muestran un excelente acuerdo con la teoría en CsCl (figura (5)) y un acuerdo cualitativo para KBr. (figura 8) Esto se debe a que la aproximación al considerar solo núcleos pertenecientes a una misma esfera de coordinación, es apropiada para sales de Cs, ya que los primeros vecinos dan la mayor contribución a la interacción hiperfina. Para sales de K, el tratamiento correcto exige considerar primeros y segundos vecinos, pero de este modo, la matriz del hamiltoniano solo sería diagonalizable numericamente. En la tabla comparamos los valores teóricos y experimentales obtenidos para un campo que llamamos H_2 , tal que la polarización es $P_i/2$.

Otro hecho que muestra la concordancia entre el modelo propuesto y la experiencia, es que para $H \rightarrow 0$, la polarización depende del valor inicial P_i (fig.1) y de la sal en estudio (figuras 6 y 7).

TABLA Ia

Número de arreglos posibles- 6 núcleos vecinos - $I=3/2$

ΣM_i	N arreglos
0	580
1	546
2	456
3	336
4	216
5	120
6	56
7	21
8	6
9	1

TABLA Ib

Número de arreglos posibles- 12 núcleos vecinos - I=3/2

ΣM_i	N arreglos
0	1703636
1	1650792
2	1501566
3	1281280
4	1024464
5	766272
6	534964
7	347568
8	209352
9	116336
10	59268
11	27456
12	11440
13	4224
14	1353
15	364
16	78
17	12
18	1

TABLA I-c

ΣM_i	Nº de arreglos
0	1703636
1	1650792
2	1501566
3	1281280
4	1024464
5	766272
6	534964
7	347568
8	209352
9	116336
10	59268
11	27456
12	11440
13	4224
14	1353
15	364
16	78
17	12
18	1

Número de arreglos posibles-
8 núcleos vecinos- $I=7/2$

TABLA IIa

Número de estados- 6 núcleos vecinos

M_j \ I	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
9	1									
8	1	5								
7	1	5	15							
6	1	5	15	35						
5	1	5	15	35	64					
4	1	5	15	35	64	96				
3	1	5	15	35	64	96	120			
2	1	5	15	35	64	96	120	120		
1	1	5	15	35	64	96	120	120	90	
0	1	5	15	35	64	96	120	120	90	34

TABLA IIB

Número de estados - 12 núcleos vecinos

J	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0	
18	1																			
17	1	11																		
16	1	11	66																	
15	1	11	66	286																
14	1	11	66	286	989															
13	1	11	66	286	989	2871														
12	1	11	66	286	989	2871	7216													
11	1	11	66	286	909	2871	7216	16016												
10	1	11	66	286	909	2871	7216	16016	31812											
9	1	11	66	286	909	2871	7216	16016	31812	57086										
8	1	11	66	286	989	2871	7216	16016	31812	57086	93016									
7	1	11	66	286	989	2871	7216	16016	31812	57086	93016	138216								
6	1	11	66	286	989	2871	7216	16016	31812	57086	93016	138216	187396							
5	1	11	66	286	989	2871	7216	16016	31812	57086	93016	138216	187396	231308						
4	1	11	66	286	909	2871	7216	16016	31812	57086	93016	138216	187396	231308	259192					
3	1	11	66	286	909	2871	7216	16016	31812	57086	93016	138216	187396	231308	259192	256816				
2	1	11	66	286	989	2871	7216	16016	31812	57086	93016	138216	187396	231308	259192	256816	220266			
1	1	11	66	286	909	2871	7216	16016	31812	57086	93016	138216	187396	231308	259192	256816	220266	148226		
0	1	11	66	286	989	2871	7216	16016	31812	57086	93016	138216	187396	231308	259192	256816	220266	148226	52844	

TABLA IV

	A(19s vecinos) Gauss	A(29s vecinos) Gauss	H _{1/2} teor.		H _{1/2} exp Gauss
			19s vecinos Gauss	29s vecinos Gauss	
KBr	6.6 ^(a)	15.3 ^(a)	15.8	55.1	107
CsCl	49.5 ^(b)	-	312	-	324

(a) Ref. (50)

(b) Ref. (63)

Campo magnético tal que $P_e(H_{1/2}) = \frac{P_i}{2}$
 Comparación de valores teóricos y experimentales.

TABLA III

Degeneración de niveles ω_j para los diferentes casos considerados.

I = 3/2		I = 7/2			
6 vecinos		12 vecinos		8 vecinos	
J	ω_j	J	ω_j	J	ω_j
9	1	18	1	28	1
8	5	17	11	27	7
7	15	16	66	26	28
6	35	15	286	25	84
5	64	14	989	24	210
4	96	13	2871	23	462
3	120	12	7216	22	924
2	120	11	16016	21	1716
1	90	10	31812	20	2995
0	34	9	57086	19	4949
		8	93016	18	7784
		7	138216	17	11704
		6	187396	16	16884
		5	231308	15	23436
		4	258192	14	31368
		3	256816	13	40536
		2	220286	12	50617
		1	149226	11	61103
		0	52844	10	71316
				9	80444
				8	87598
				7	91890
				6	92532
				5	88956
				4	80899
				3	68453
				2	52080
				1	32592
				0	11096

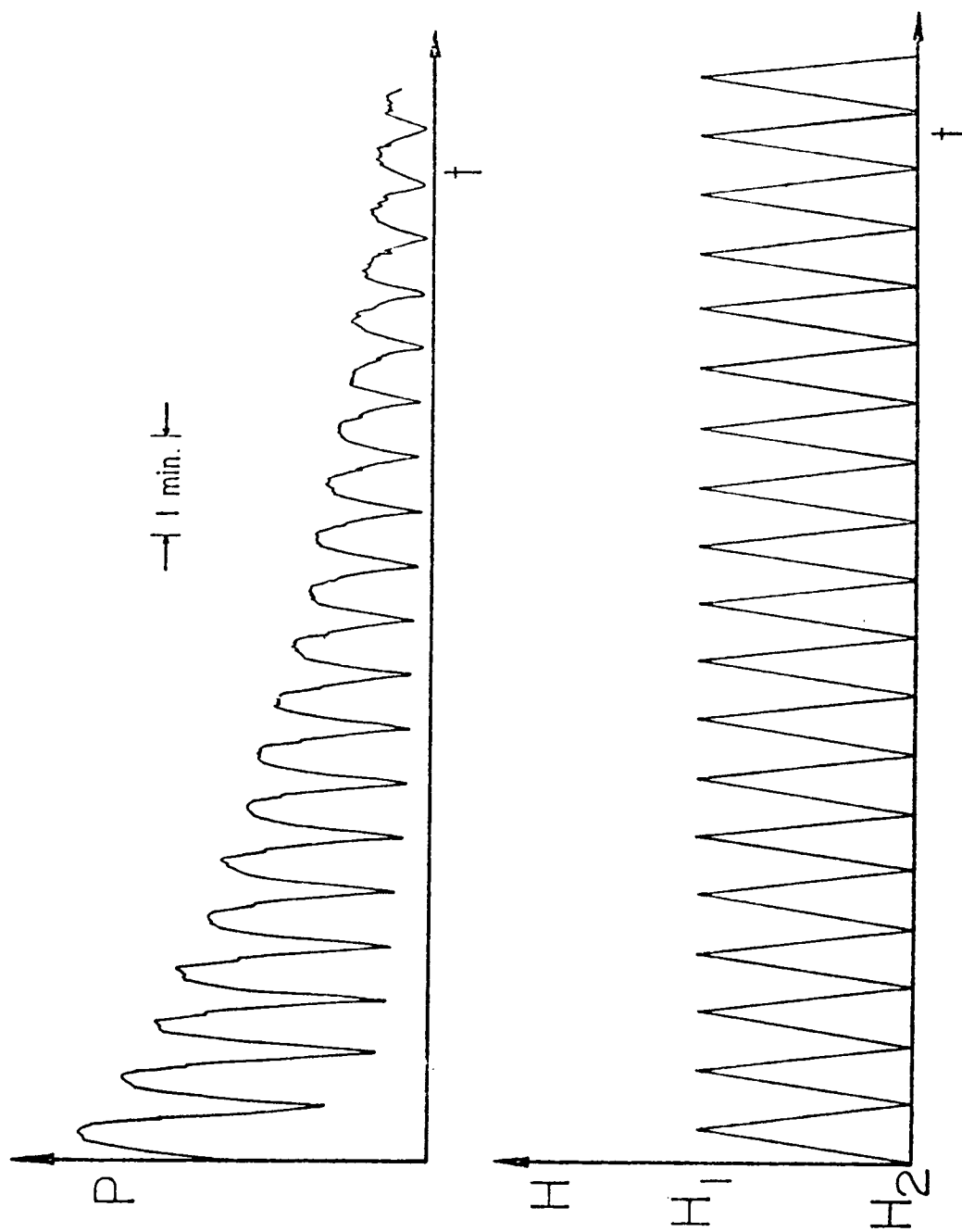


FIGURA V.1.- Comportamiento de la polarización electrónica medido de la señal de DCM a 1.8°K , en el campo magnético periódico que se muestra abajo.

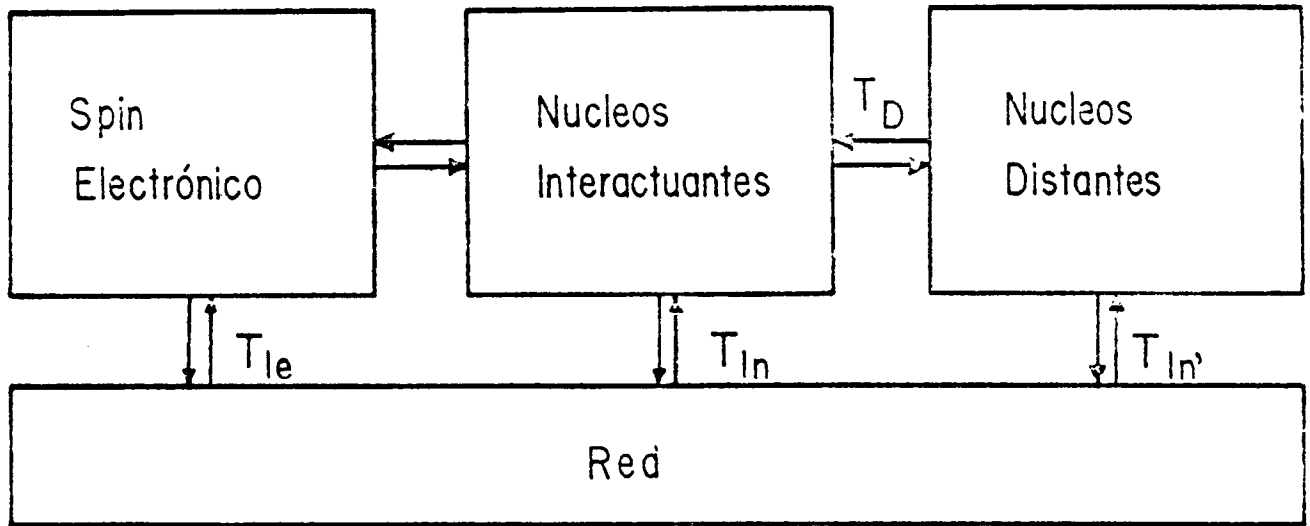


FIGURA V.2- Diferentes caminos para la termalización del sistema de spines. T_{le} , T_{ln} y $T_{ln'}$ son respectivamente los tiempos de relajación spin-red para electrones, núcleos vecinos y núcleos distantes.

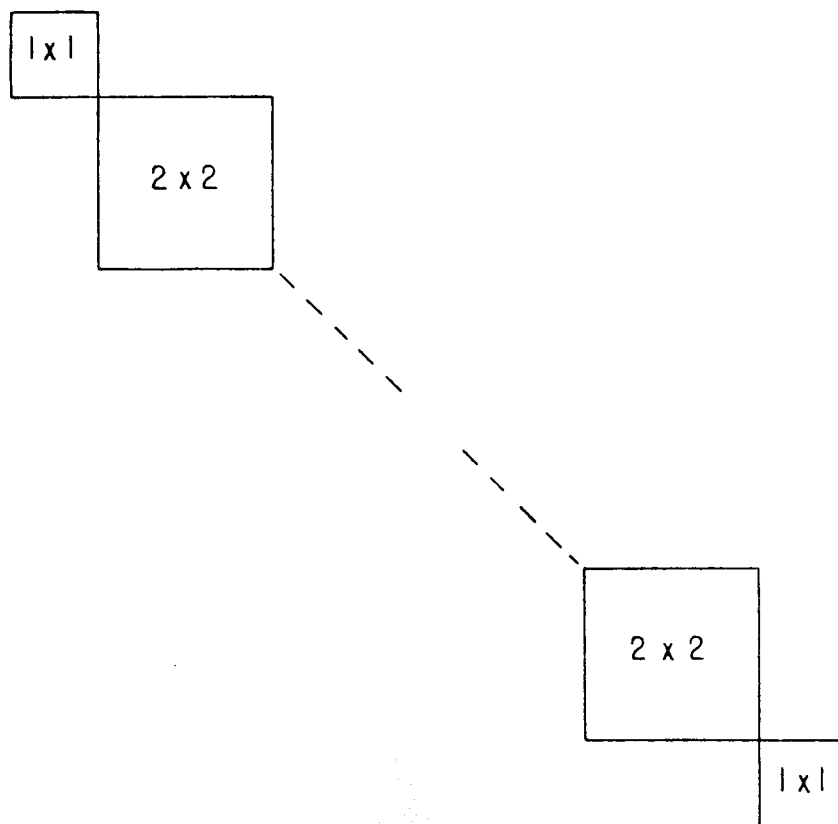


FIGURA V.3-

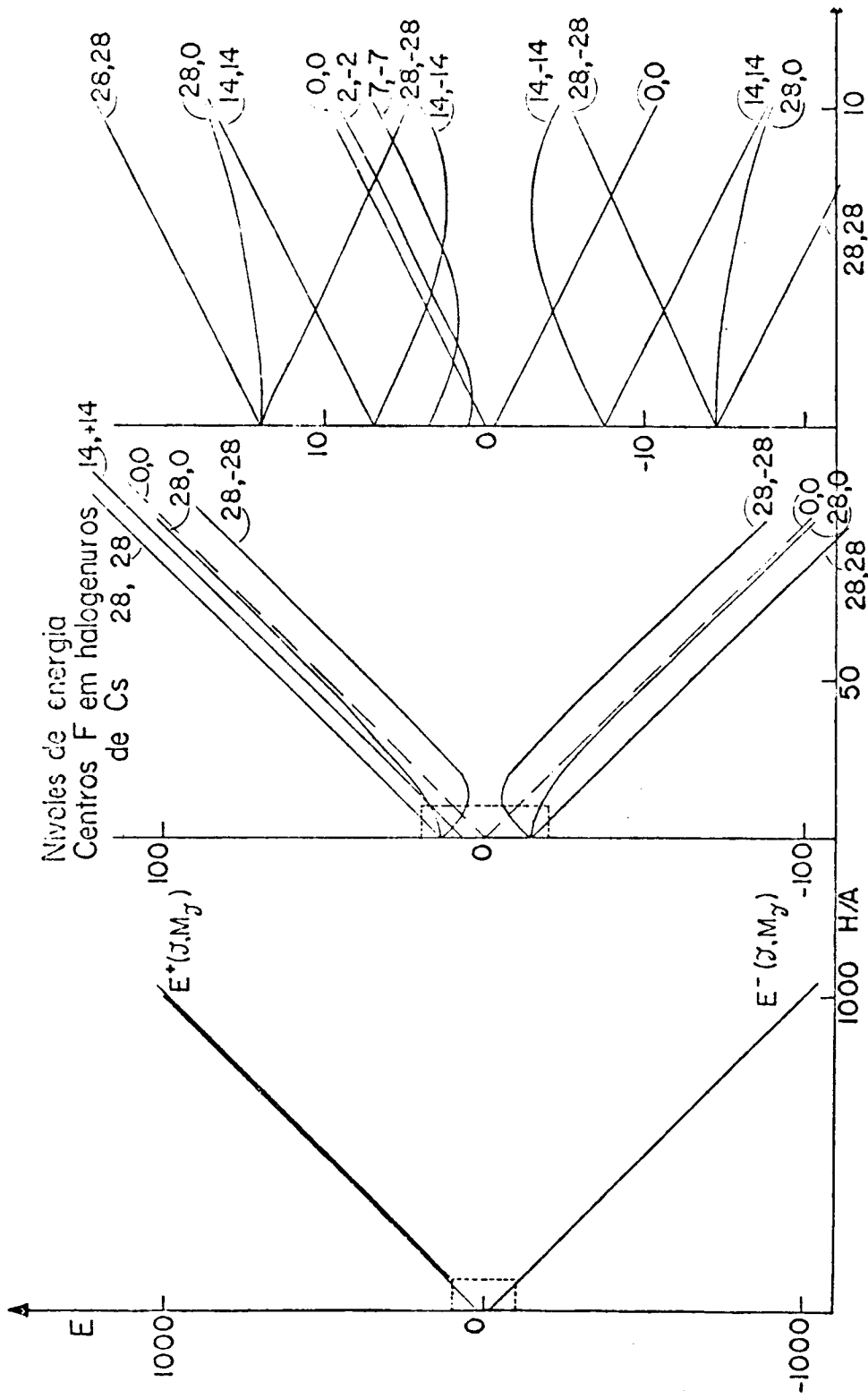


FIGURA V.4-

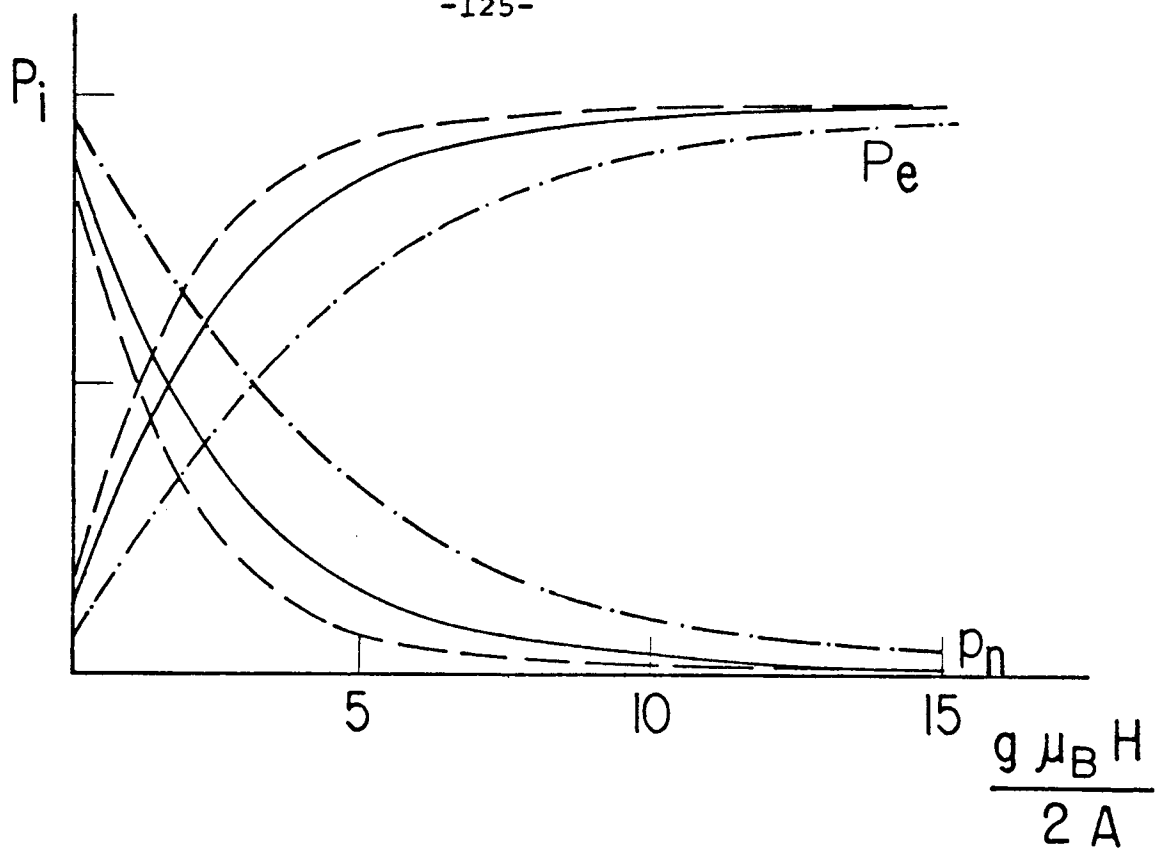


FIGURA V.5- Polarización electrónica p_e y nuclear p_n calculadas teóricamente.

- - - N = 6 I = 3/2
- N = 12 I = 3/2
- . - . - N = 8 I = 7/2

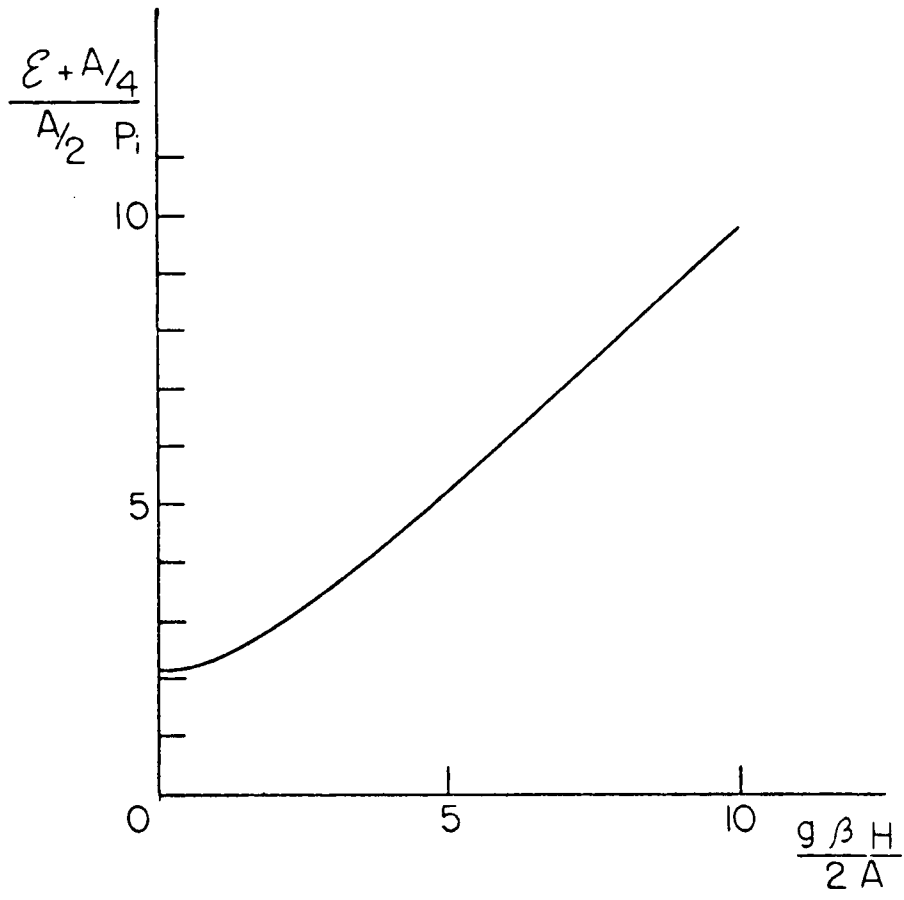


FIGURA V.6-

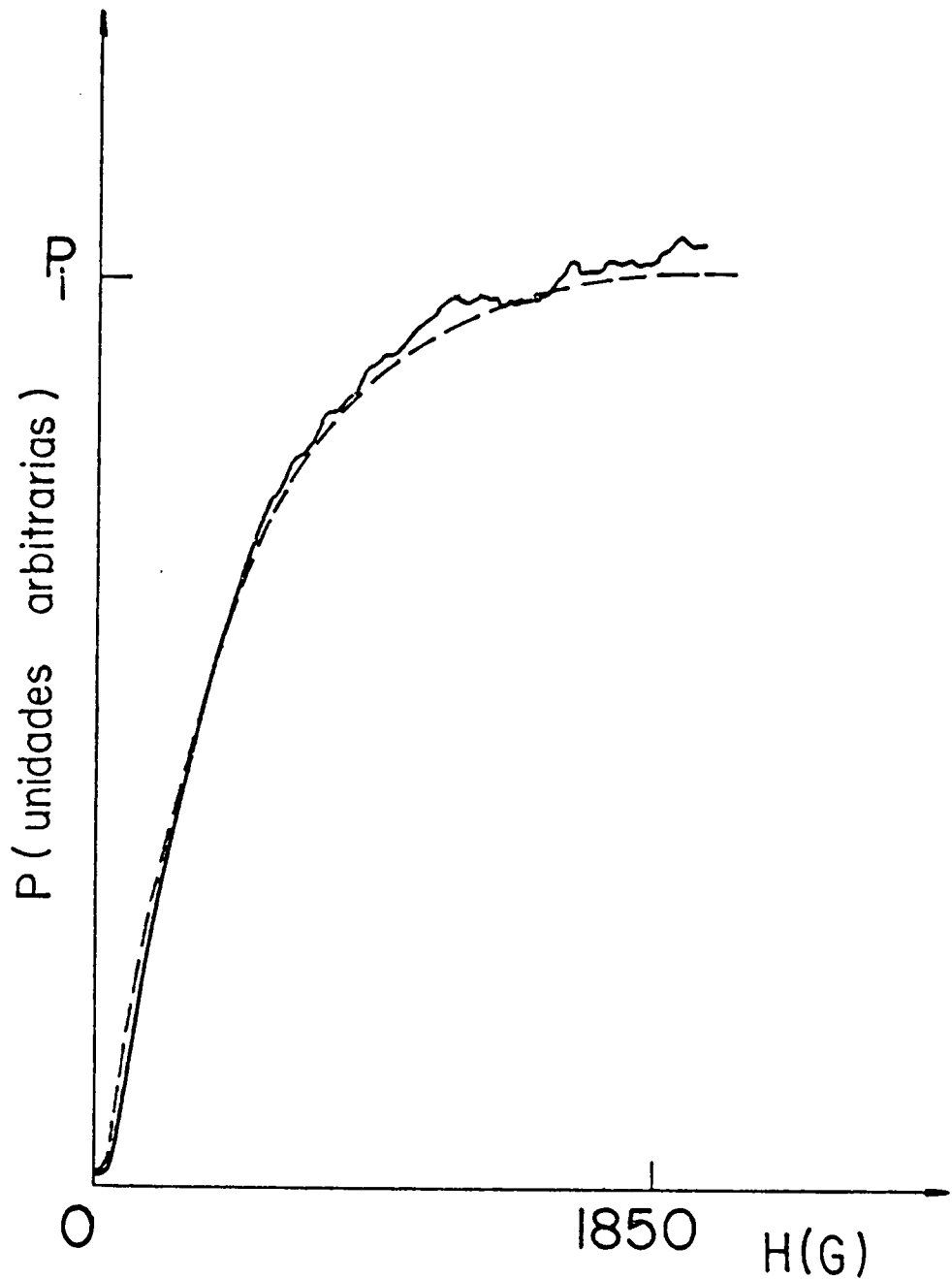


FIGURA V.7- Valores experimentales y calculados de la polarización electrónica para CsCl. Los valores calculados de $P_e(H)$ fueron corregidos reemplazando la polarización inicial P_i por $P_i e^{-t/\tau}$, para tener en cuenta la relajación.

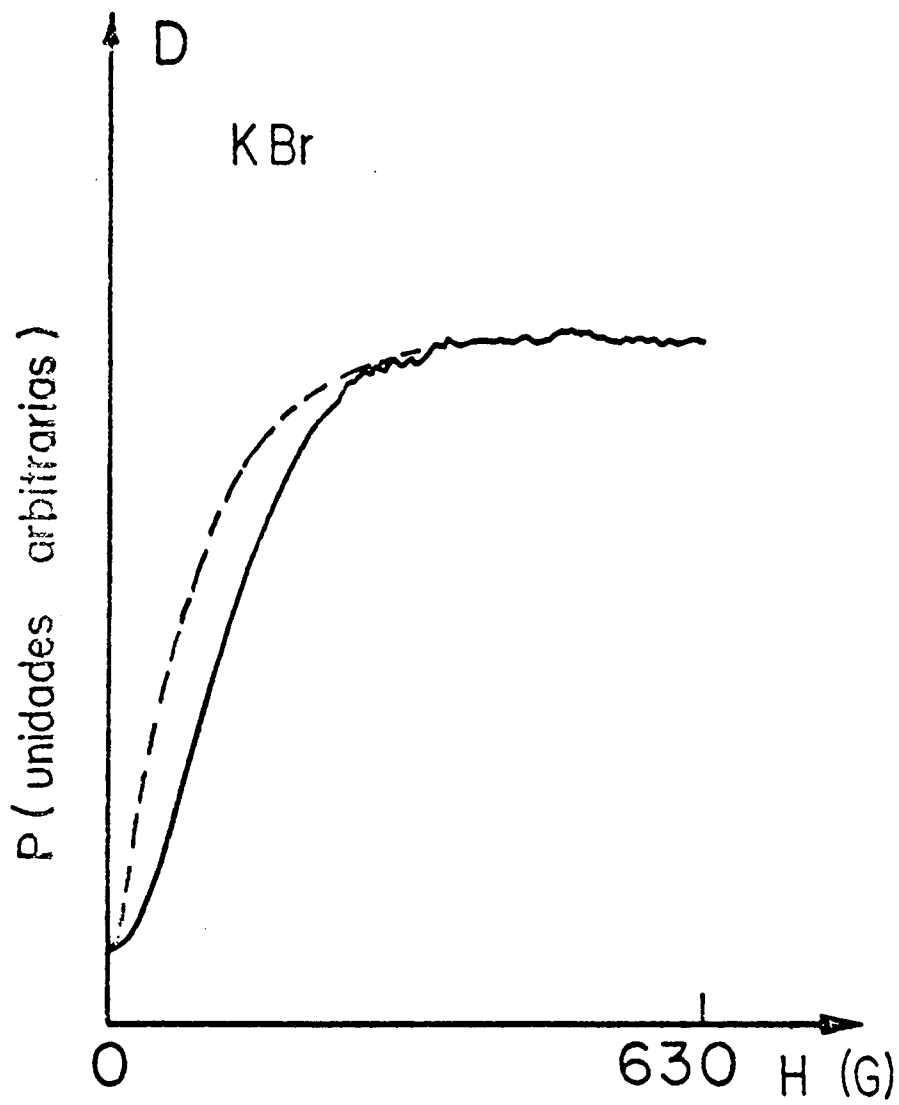


FIGURA V.8- Valores experimentales y calculados de la polarización electrónica para KBr.

CONCLUSIONES

En resumen, hemos estudiado teórica y experimentalmente la interacción spin-red de los centros F en halogenuros alcalinos, y el comportamiento de la magnetización de un sistema electrón-N núcleos quasi-aislado de la red, en la región de fuerte acople hiperfino.

Los principales resultados teóricos obtenidos son:

- una expresión para el tiempo de relajación spin-red, T_1 , cuando el mecanismo es la modulación de la interacción hiperfina y los procesos incluyen dos fonones. Los parámetros incluidos pueden ser obtenidos en experiencias independientes.

- una expresión para T_1 cuando el mecanismo es la modulación de la interacción spin-órbita y los procesos son de uno o dos fonones. Usando el hamiltoniano de spin efectivo en el cálculo, obtenemos también en este caso una expresión que depende de parámetros medibles independientemente.

- una expresión para la polarización electrónica P_e , la polarización nuclear, p_n , y la energía media $\bar{\mathcal{E}}$, en función del campo magnético H, para un sistema electrón-N núcleos acoplados.

Y los principales resultados experimentales obtenidos:

- la dependencia de T_1^{-1} con el campo magnético en sales de Na y Cs, a 1.8°K.

- la dependencia de T_1^{-1} con la temperatura, hasta 15°K, en KBr.

- el comportamiento de la polarización electrónica P_e , bajo la acción de un campo periódico triangular, en la región de fuerte acople hiperfino.

De la comparación de los resultados teóricos y experimentales podemos extraer las conclusiones que señalamos a seguir.

1) En la región de bajas temperaturas (4.2°K o menores) el mecanismo dominante en la relajación es la interacción hiperfina.

La expresión obtenida por Panepucci Y Mollenauer concuerda con nuestros resultados experimentales, dando cuenta de las variaciones para sales de diferente alcali, y dos estructuras cristalinas distintas. Otro mecanismo se manifiesta para campos mayores que 10KG. Este mecanismo se relaciona con la modulación de la interacción spin-órbita. Con el modelo teórico que proponemos obtenemos valores numéricos para T_1^{-1} que concuerdan cualitativamente con la experiencia.

2) En la región de temperaturas entre 6 y 15°K los procesos de dos fonones son dominantes. El mecanismo de relajación a través de la interacción hiperfina conduce a una dependencia con T^7 para procesos tipo Raman de primer orden y $H^2 T^3$ para Raman de segundo orden. Este último, así como los procesos de dos fonones son despreciables. El valor teórico para el coeficiente de T^7 concuerda con el valor obtenido empíricamente en KBr, y con el publicado por Feldmand y otros para KCl.

La contribución de la interacción spin-órbita, que conduce a una dependencia con $H^2 T^7$, no es detectable en campos menores que 10KG.

La dependencia con T^9 puede explicarse considerando un mecanismo del tipo Kronig-Van Vleck para procesos Raman de segundo orden. Una estimativa grosera del coeficiente de T^9 da el orden de magnitud obtenido empíricamente.

También la no validez de la aproximación de ondas largas conduce a un término proporcional a T^9 , pero el coeficiente es negativo, y además de T^9 aparecen términos con potencias impares superiores y coeficientes alternadamente positivos y negativos.

Este término proporcional a T^9 sería dominante aproximadamente a 30°K, pero para esas temperaturas dejan de valer las aproximaciones empleadas en la evaluación de las integrales, dando lugar a una relación más complicada entre T_1^{-1} y temperatura.

3) La polarización electrónica obtenida teóricamente como función del campo magnético, concuerda con las curvas obtenidas experimentalmente, variando el campo en forma periódica. La experiencia pone en evidencia la mecánica de un sistema de spin electrónico y spin nuclear acoplados, quasi libre de interacciones externas.

APENDICE A

DICROISMO CIRCULAR MAGNÉTICO EN
CAMPO MAGNÉTICO BAJO

En la referencia 1 se demuestra que la señal de DCM es proporcional a la polarización electrónica, esto es, la diferencia de población de los subniveles del estado fundamental con $M_s = + 1/2$ y $M_s = - 1/2$. Pero, vimos en el Capítulo V, que los estados correspondientes se mezclan para campos magnéticos bajos, por causa de la interacción hiperfina. Es necesario demostrar que aún en estas condiciones la señal de DCM es proporcional a la polarización electrónica que esta dada por la ecuación V-19. No pretendemos una demostración rigurosa, sino solamente mostrar que con algunas aproximaciones y un cálculo simple se obtiene tal proporcionalidad.

Usamos la nomenclatura y definiciones de Stephens ⁽⁴⁶⁾ como en el capítulo I-3.

Llamamos $k_+(\Psi_{jM_j}^+ \rightarrow \zeta_a)$ al coeficiente de absorción de luz con polarización σ^+ correspondiente a una transición entre el nivel $\Psi_{jM_j}^-$ (expresiones V-11) y un estado ζ_a excitado. Consideramos solamente la interacción dipolar eléctrica, y ponemos

$$k_+(\Psi_{jM_j}^+ \rightarrow \zeta_a) = K \rho_{jM_j}^- |\langle \zeta_a | \vec{m}_+ | \Psi_{jM_j}^- \rangle|^2 \quad (1)$$

donde \vec{m} es el operador dipolo eléctrico, $m_+ = m_x + im_y$, K es una constante y $\rho_{jM_j}^-$ fué definido en V-7.

Para obtener el coeficiente de absorción total de luz σ^+ , sumamos sobre todos los valores posibles de jM_j multiplicando cada sumando por el número de estados correspondientes ω_{jM_j} (Tabla III, cap.V). De igual forma se calculó k^- y suponiendo que la constante K no varia, obtenemos para la diferencia

$$\Delta k = k_- - k_+ = \sum_{jM_j, \alpha} \omega_{jM_j} K \{ \rho_{jM_j}^- |\langle \zeta_a | \vec{m}_- | \Psi_{jM_j}^- \rangle|^2 + \dots \}$$

$$\begin{aligned}
 & + \rho_{jM_j}^+ |\langle \zeta_a | m_- | \Psi_{jM_j}^+ \rangle|^2 - \rho_{jM_j}^- |\langle \zeta_a | m_+ | \Psi_{jM_j}^+ \rangle|^2 - \\
 & - \rho_{jM_j}^+ |\langle \zeta_a | m_+ | \Psi_{jM_j}^+ \rangle|^2 \} \quad (2)
 \end{aligned}$$

Los elementos de matriz en la ecuación (2) son

$$\begin{aligned}
 |\langle \zeta_a | m_+ | \Psi_{jM_j}^+ \rangle|^2 &= \text{sen}^2 \alpha_{jM_j} |\langle \zeta_a | m_+ - \frac{1}{2} , j, M_j \rangle|^2 \\
 |\langle \zeta_a | m_- | \Psi_{jM_j}^+ \rangle|^2 &= \text{cos}^2 \alpha_{jM_j} |\langle \zeta_a | m_- - \frac{1}{2} , j, M_j \rangle|^2 \\
 |\langle \zeta_b | m_+ | \Psi_{jM_j}^- \rangle|^2 &= \text{cos}^2 \alpha_{jM_j} |\langle \zeta_b | m_+ - \frac{1}{2} , j, M_j \rangle|^2 \\
 |\langle \zeta_b | m_- | \Psi_{jM_j}^- \rangle|^2 &= \text{sen}^2 \alpha_{jM_j} |\langle \zeta_b | m_- + \frac{1}{2} , j, M_j \rangle|^2
 \end{aligned} \quad (3)$$

En primera aproximación se puede considerar

$$|\langle \zeta_a | m_- - \frac{1}{2} , j, M_j \rangle|^2 = |\langle \zeta_a | m_+ - \frac{1}{2} , j, M_j \rangle|^2 \quad (4)$$

independientemente de M_j donde ζ'_a es el estado conjugado de Kramer de ζ_a .

Reemplazando (3) y (4) en la ecuación (2) queda:

$$\begin{aligned}
 \Delta k &= K \sum_{jM_j} \omega_{jM_j} (\text{sen}^2 \alpha_{jM_j} - \text{cos}^2 \alpha_{jM_j}) \\
 & (\rho_{jM_j}^- - \rho_{jM_j}^+) |\langle \zeta_a | m_+ - \frac{1}{2} , j, M_j \rangle|^2 = \\
 & = K' \sum_{jM_j} \omega_{jM_j} (\rho_{jM_j}^+ - \rho_{jM_j}^-) \text{cos} 2 \alpha
 \end{aligned}$$

Comparando con la expresión V-19 que obtubimos para la polarización electrónica se ve que

$$\Delta k \sim P_e.$$

REFERENCIAS

- (1) Panepucci, H. and Mollenauer, L.F., Phys.Rev., 178, 589, (1969).
- (2) Panepucci, H., Terrile, M.C. and Carvalho, R.A., Phys.Rev.B 12 , 3124, (1975).
- (3) Panepucci, H., Carvalho, R.A. and Terrile, M.C. , Comunicación personal.
- (4) Noble, G.A. and Markham, J.J., Bull.Am.Phys.Soc. 5, 419, (1960).
- (5) Ohlsen, W.D. and Holcomb, D.F., Phys.Rev. 126, 1953, (1962).
- (6) Feldman, D.W.; Warren, R.W. and Castle, J.G., Phys.Rev.A, 135 , 470, (1964).
- (7) Mort, J.; Lüty, F. and Brown, F.C., Phys.Rev. 137, A 566, (1965).
- (8) Karlov, N.V.; Margerie, J. et Merle-D'Aubigne, Y., Jour.de Phys. 24, 717, (1963).
- (9) Romestain, R. et Margerie, J., C.R.Acad.Sc.Paris, 258, 2525 , (1964).
- (10) Margerie, J. et Romestain, R.- C.R.Acad.Sc.Paris, 258, 4490 , (1964).
- (11) Deigen, M.F. and Zevin, V.Ya.- Soviet Physics JETP, 12, 785 , (1961).
- (12) Zevin V.Ya., Soviet Phys.Solid State, 3, ~~1222~~, (1961).
- (13) Vasil'ev A.M., Soviet Phys.Solid State, 9, ~~1222~~, (1964).
- (14) Kravchenko, V.Ya. and Vinetskii, V.L., Soviet Phys.Solid State, 6, 1638, (1965).
- (15) Deigen, M.F. and Zheru, I.I., Soviet Phys. Solid State, 9, 1320, (1967).
- (16) Blumberg, W.E., Phys.Rev., 119, 6, (1960).
- (17) Pake, G.E., Paramagnetic Resonance, Benjamin, N.Y., (1962).
- (18) Cooke, A.H., Repts. Progr. in Phys. 13, 276, (1950).
- (19) Abragam, A. and Bleaney, B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions., Clarendon Press, Oxford, (1970).

- (20) Bethe, H.A. and Jackiw, R., Intermediate Quantum Mechanics , Benjamin N.Y.A., (1968).
- (21) Finn, C.B.P., Orbach, R. and Wolf, W.P., Proc.Phys.Soc.(London), 77, 261, (1961).
- (22) Waller, Z., Physik, 79, 370, (1932).
- (23) Kronig, R. de L., Physica, 6, 33, (1939).
- (24) Van Vleck J.H., Phys.Rev., 57, 426, (1940).
- (25) Manenkov, A.A. and Orbach, R., Spin-Lattice Relaxation in Ionic Solids, Harper and Row, (1966).
- (26) Stevens, K.W.H., Reports on Progress in Physics, XXX, 189, (1957).
- (27) Di Bartolo B., Optical Interactions in Solids, John Wiley Sons. Inc., (1967).
- (28) Van Kranendonk, J., Modern Solid State Phys., 2, 107. , Gordon and Breach Publ.Inc., (1969).
- (29) Caspers, W.J., Theory of Spin Relaxation. Monograph in Statistical Physics, 6. Interscience Pub., (1964).
- (30) Redfield, A.G., Advances in Magnetic Resonance, 1, p̄ag.1, Academic Press, (1965).
- (31) Schulman, J.H. and Compton, D.W., Color Centers in Solids, Pergamon Press, MacMillan, N.Y., (1962).
- (32) Fowler, W.B., Physics of Color Centers, Academic Press, N.Y. London, (1968).
- (33) Markham, J.J., F-Centers in Alkali Halides, Solid State Physics, Supplement 8, Academic Press, N.Y., London, (1966).
- (34) Pick , H., Optical Properties of Solids, p̄ag.653, North Holland Pub .Co., (1972).
- (35) Kip, A.F., Kittel, C., Levi, R.A. and Portis, A.M., Phys.Rev., 91, 1066, (1953).
- (36) Wolga, G.J. and Strandberg, M.W.P., J.Phys.Chem.Solids, 9, 309 , (1959).

- (37) Holton,W.C. and Blum,H., Phys.Rev., 125, 89, (1962).
- (38) Kahn,A.H. and Kittel,C., Phys.Rev., 89, 315, (1953).
- (39) Dexter,D.L., Phys.Rev., 93, 244, (1954).
- (40) Krumhansl, ., Phys.Rev., 93, 245, (1954).
- (41) Gourary,B.S. and Adrian,F.J., Phys.Rev., 105, 1180, (1957).
- (42) Gourary,B.S. and Adrian,F.J., Solid State Phys., 10, Academic Press, (1960).
- (43) Adrian,F.J., Phys.Rev., 107, 488, (1957).
- (44) Krarchenko,V.Ya. and Vinetskii,V.L., Soviet Phys.Solid State, 7,1, (1965).
- (45) Margerie,J., Ann.Phys., t.5, 15, (1970).
- (46) Stephens,P.J., Jour.Chem.Phys., 52, 3489, (1970).
- (47) Mollenauer,L.F., Pan,S. and Yngvesson ., Phys.Rev.Letters, 23, 683, (1969).
- (48) Winnacker,A. and Mollenauer,L.F., Phys.Rev.B, 6, 787, (1972).
- (49) Abragam,A., The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford - Clarendon Press, (1961).
- (50) Seidel,H., Z.für Physik, 165, 218, (1961).
- (51) Mollenauer,L.F. and Pan,S., Phys.Rev.B, 6, 772,(1972).
- (52) Panepucci,H., Carvalho,R.A., Sampaio J.R.L., Menegazzo,J.L., Simpósio Nacional de Física do Estado Sólido, julho de 1973, Campinas.
- (53) Sugano,S. and Tanabe,Y., J.Phys.Soc. Japan, 13, 880, (1958).
- (54) Zimmerman,J.E. and Hoare,F.E., Phys.Chem.Solids, 17, 52, (1960).
- (55) Robert,R., Tesis, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP,(1974).
- (56) Korringa,J. and Yoshimori,A., Physica (Netherlands), 69, 27 , (1973).
- (57) Carvalho,R.A., Terrile,M.C. and Panepucci,H. A ser publicado en Phys.Review B.

- (58) Margerie, J., Comunicación Personal.
- (59) Panepucci, H., Tesis, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, (1971).
- (60) Lewis, J.T., Lehoesky, A. and Briscoe, C.V., Phys.Rev., 161, 877, (1967).
- (61) Slage, D.D. and McKinstry, H.M., J.Appl.Phys., 38, 451, (1967).
- (62) Vallin, J., Beckman, O. and Salama, K., J.Appl.Physics, 35, 1222, (1964).
- (63) Hughes, F. and Allard, J.G., Phys.Rev., 125, 173, (1962).

