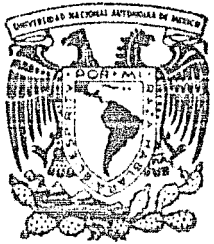


24/123



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

MEDICION PRECISA DEL FACTOR  $g_J$   
DEL NITROGENO ATOMICO  
METAESTABLE ( $D_{5/2}^2$ )

T E S I S

Que para obtener el título de:

F I S I C O

P r e s e n t a :

Andrés González Nucamendi

Director: Dr. Virgilio Beltrán López

México, D. F.

Junio de 1988



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

	<i>página</i>
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
CAPITULO I METODO EXPERIMENTAL	5
1.1 Resonancia paramagnética electrónica.	5
1.2 Aparatos para la investigación del fenómeno EPR.	8
1.3 Experimentos.	8
a) Medición del factor $g_J$ del estado $^4S_{3/2}$ del nitrógeno.	8
b) Medición del factor $g_J$ del estado $^3P_2$ del oxígeno.	12
c) Medición del factor $g_J$ del estado $^2D_{3/2}$ del nitrógeno.	14
CAPITULO II MEDICION PRECISA DEL CAMPO MAGNETICO	16
11.1 Resonancia magnética nuclear (NMR).	16
11.2 Magnetómetro de resonancia nuclear.	17
11.3 Correcciones diamagnéticas.	19
11.4 Experimentos.	21
11.5 Análisis de los datos y conclusiones	21

CAPITULO III TEORIA Y RESULTADOS DE DE LOS EXPERIMENTOS  
PARA CALIBRAR EL MEDIDOR DE FRECUENCIAS

III.1 Estado base del nitrógeno atómico ${}^4S_{3/2}$ .	24
III.2 Estado base del oxígeno atómico $P_2$ .	27
III.3 Datos y resultados de la medición de $g_J({}^4S_{3/2})$ .	29
III.4 Datos y resultados de la medición de $g_J(P_2)$ .	32
III.5 Conclusiones sobre las medidas de calibración.	39

CAPITULO IV. DETERMINACION DEL FACTOR  $g_J({}^2D_{3/2})$ .

IV.1 Interacción espín - órbita y efecto Zeeman.	40
IV.2 Estructura hiperfina.	41
IV.3 Análisis de datos.	45
IV.4 Resultados.	47

CAPITULO V. ANALISIS DE LOS RESULTADOS Y  
CONCLUSIONES 53

APENDICE: DISCUSION SOBRE LAS CONSTANTES UTILIZADAS 55

REFERENCIAS. 56

## RESUMEN

Se mide el factor  $g_J$  de nitrógeno atómico en el estado  $^2D_{3/2}$ , utilizando la técnica de resonancia magnética electrónica. Las especies metaestables se producen en una descarga de microondas sobre una mezcla gaseosa He - N<sub>2</sub> en flujo rápido. El campo magnético se mide con la técnica de resonancia nuclear magnética con una precisión de 1 ppm. La calibración del frecuencímetro empleado para medir la frecuencia de la transición observada se comprueba analizando las transiciones del N ( $^4S_{3/2}$ ) y del O ( $^3P_2$ ) y es mejor que 0.1 ppm. El factor  $g_J$  en N( $^2D_{3/2}$ ) se obtiene del campo magnético y de la frecuencia de la transición  $M_J = 1/2 \rightarrow M_J = -1/2$  con  $M_J = 0$ . El promedio de 14 observaciones es:

$$g_J = 1.200311 \pm 9 \times 10^{-6}.$$

Este valor es 31 ppm inferior al medido previamente por otros autores [1] y está en mejor acuerdo con el teórico, 1.200323, [7] del que difiere en sólo 3 ppm.

## INTRODUCCION.

La evidencia de la anomalía del momento magnético asociado al espín electrónico, empieza con la discrepancia observada entre el desdoblamiento hiperfino en el hidrógeno atómico y la predicha por Dirac. Breit lo interpreta como un pequeño momento magnético del espín, adictonal al dado por Dirac. Schwinger demostró que procesos de radiación en electrodinámica cuántica predicen esta anomalía y calculó la corrección a  $g_S$  a 1<sup>er</sup> orden en la constante de estructura fina  $\alpha$ ,  $\mu_0 c \alpha^2 / 2h$ . El excelente acuerdo entre la teoría y el experimento fue un incentivo para hacer mediciones de  $g_S$  cada vez más precisas y llevar el cálculo de las correcciones radiativas a 2<sup>o</sup> orden en  $\alpha$ .

Mediante el estudio del desdoblamiento Zeeman se han medido los efectos de la anomalía del momento magnético del espín electrónico en átomos de muchos electrones y ha sido necesario tener en cuenta correcciones relativistas y diamagnéticas. Esto ha permitido calcular los factores  $g$  a 1 ppm en términos de las propiedades magnéticas teóricas del electrón. Los  $g$  también son susceptibles de ser medidos con esa misma precisión y, por tanto, es posible la comparación entre la teoría y el experimento. Un acuerdo nos lleva a corroborar la teoría y un desacuerdo nos induce a investigar para entender y desarrollar mejor la teoría del magnetismo atómico.

El nitrógeno atómico es particularmente interesante para estudiar los efectos de la estructura en el magnetismo atómico porque en la

configuración más baja,  $1s^2 2s^2 2p^3$ , tiene 5 subniveles susceptibles de ser estudiados:  $^4S_{3/2}$ ,  $^2D_{3/2}$ ,  $^2D_{5/2}$ ,  $^2P_{1/2}$  y  $^2P_{3/2}$ . De estos el  $^4S$  es estable y los demás metaestables. Los momentos magnéticos de estos estados son alterados en diferentes cantidades por distintos efectos, por lo que la comparación de los valores experimentales con los teóricos puede ser útil para discernir aquellos que aún no se hayan considerado satisfactoriamente.

La única determinación experimental del momento magnético del nivel  $^2D_{3/2}$  difiere considerablemente del valor calculado teóricamente. El propósito de este trabajo es utilizar nuevas técnicas experimentales para medir este momento magnético y compararlo con el valor teórico.

En el laboratorio se observaron las transiciones del estado  $^2D_{3/2}$  analizando los productos de una descarga de microondas en una mezcla  $\text{He} \cdot \text{N}_2$ . Se observan 3 grupos de líneas correspondientes a  $M_J = 1, 0, -1$ . Cada grupo contiene 5 líneas individuales de acuerdo con  $\Delta M_J = \pm 1$ . La transición central  $M_J = 0$ ;  $M_J = 1/2 \rightarrow M_J = 1/2$ , nos permite determinar  $g_J(^2D_{3/2})$  con una precisión de 7.5 ppm.

En el capítulo I se describen los aparatos utilizados en los experimentos y se especifican las condiciones bajo las que se efectuaron cada uno de ellos.

El experimento para medir con precisión el campo magnético se describe en el capítulo II.

La teoría y los resultados de los experimentos para comprobar la calibración del frecuencímetro se exponen en el capítulo III.

La teoría y el análisis de los resultados de la medición de  $g_J (D_{3/2})$  están en el capítulo IV y, finalmente, en el capítulo V se discuten los resultados y se hacen conclusiones.



## CAPITULO I

### METODO EXPERIMENTAL

El campo general de la espectroscopía está dividida en varias ramas dependiendo de la energía involucrada en una transición típica entre diferentes niveles de energía. Considerando la relación  $\Delta E = h\nu$  se le llama espectroscopía de audiofrecuencias si el valor de  $\nu$  está entre 1 y 100 kHz, radiofrecuencias 1 a 100 MHz, microondas de 1 a 100 GHz, infrarrojo  $10^{12}$  a  $10^{14}$  Hz, rayos X  $10^{15}$  a  $10^{19}$  Hz, rayos  $\gamma$   $10^{19}$  a  $10^{22}$  Hz, etc. La resonancia paramagnética electrónica ( EPR ) , se sitúa en la rama de la espectroscopía de microondas y la resonancia magnética nuclear ( NMR ) en la de radiofrecuencias.

En término de los fenómenos involucrados, EPR estudia la interacción de los momentos magnéticos electrónicos con un campo magnético y NMR entre este campo y los momentos nucleares.

#### I. 1 RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

Las sustancias paramagnéticas están constituidos por sistemas atómicos y moleculares que poseen capas electrónicas no saturadas, por

lo que poseen un momento magnético permanente  $\bar{\mu}$  . El momento magnético de las capas cerradas siempre es cero.

Un momento magnético  $\bar{\mu}$  que se encuentra en un campo  $\bar{H}$  posee una energía de interacción  $-\bar{\mu}\cdot\bar{H}$  . La orientación relativa de  $\bar{\mu}$  respecto a  $\bar{H}$  en general no es arbitraria (cuantización espacial) por lo que el espectro de energías es discreto y es posible inducir transiciones entre los diferentes niveles de energía por absorción de microondas . A este fenómeno se le llama resonancia paramagnética: la denominación es ESR (electron spin resonance) si  $\bar{\mu}$  resulta solamente del espín electrónico , EPR (electron paramagnetic resonance) si además del espín contribuye también el movimiento orbital del electrón y NMR si  $\bar{\mu}$  es el momento magnético nuclear. El carácter resonante está en que apenas se deja de cumplir la condición  $\Delta E = h\nu$  la intensidad absorbida disminuye rápidamente.

Se puede pasar por la condición de absorción  $\Delta E = h\nu$  , haciendo variar la frecuencia  $\nu$  de microondas teniendo fijo  $H$  , o debido a que  $\Delta E$  depende del campo , también se puede pasar variando  $H$  con  $\nu$  fija. Experimentalmente este último método es el más conveniente.

Las líneas espectrales EPR poseen cierta anchura . Una de las causas por la que las líneas no son infinitamente delgadas , como sucedería si la condición de absorción se cumpliera entre niveles infinitamente angostos , reside en que la energía del subnivel en consideración no es una magnitud exactamente definida sino que está

ligada al tiempo de vida de la partícula en el nivel correspondiente por la relación de incertidumbre  $\delta E \cdot \delta t \geq \hbar/2$ . El diagrama de los niveles de energía tiene pues, un aspecto como el que se muestra en la la figura 1.1. El ancho de línea es tanto mayor, cuanto menor es el tiempo de vida de la partículas en el nivel correspondiente.

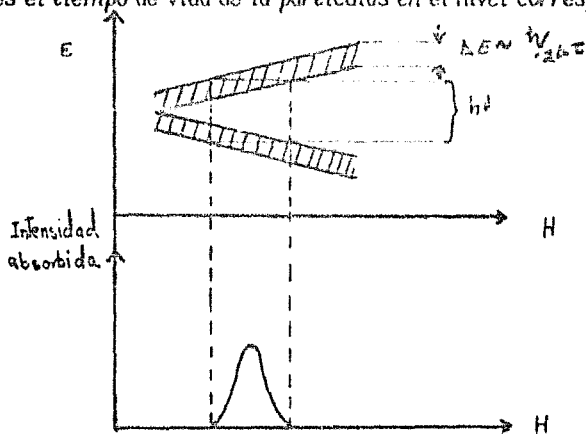


Fig.1.1 Diagrama los niveles y curva de absorción teniendo en cuenta la anchura natural de los niveles de energía.

Las líneas espectrales también se ven ensanchadas a causa de inhomogeneidades en el campo dentro del volumen que ocupa la muestra que se analiza, por efectos de la modulación en el campo, efectos de presión, etc.,. Se llama anchura natural de línea a la determinada por el principio de incertidumbre.

## 1.2 APARATOS PARA LA INVESTIGACION DEL FENOMENO EPR

El diagrama a cuadros del sistema EPR se muestra en la figura 1.2. El flujo de microondas generado por el klystrón se dirige a través de la guía de onda al resonador o cavidad EPR que contiene en su interior la muestra a investigar. El detector convierte la energía de microondas a una de más baja frecuencia para que se pueda transmitir a través de las componentes electrónicas que amplifican la señal y la envían al registrador, que para nosotros es un graficador. La muestra es un flujo continuo de gases que primero pasa a través de una descarga eléctrica de microondas, después por la cavidad EPR y finalmente es evacuado por las bombas de vacío.

## 1.3 EXPERIMENTOS

### a) Medición del factor $g_J$ del estado ${}^4S_{3/2}$ del nitrógeno

La precisión de nuestras medidas depende de la calibración del contador de frecuencias y de la precisión con que se determine el campo en el centro de la línea. Este campo se determina con mayor precisión en líneas delgadas y, por tanto, una forma de calibrar nuestro contador de frecuencias es midiendo parámetros conocidos con precisión en líneas delgadas. El factor  $g_J$  del estado base  ${}^4S_{3/2}$ , se conoce con una precisión de 0.03 ppm [2] y las líneas espectrales del  ${}^4S_{3/2}$ ,

Fig. I.2

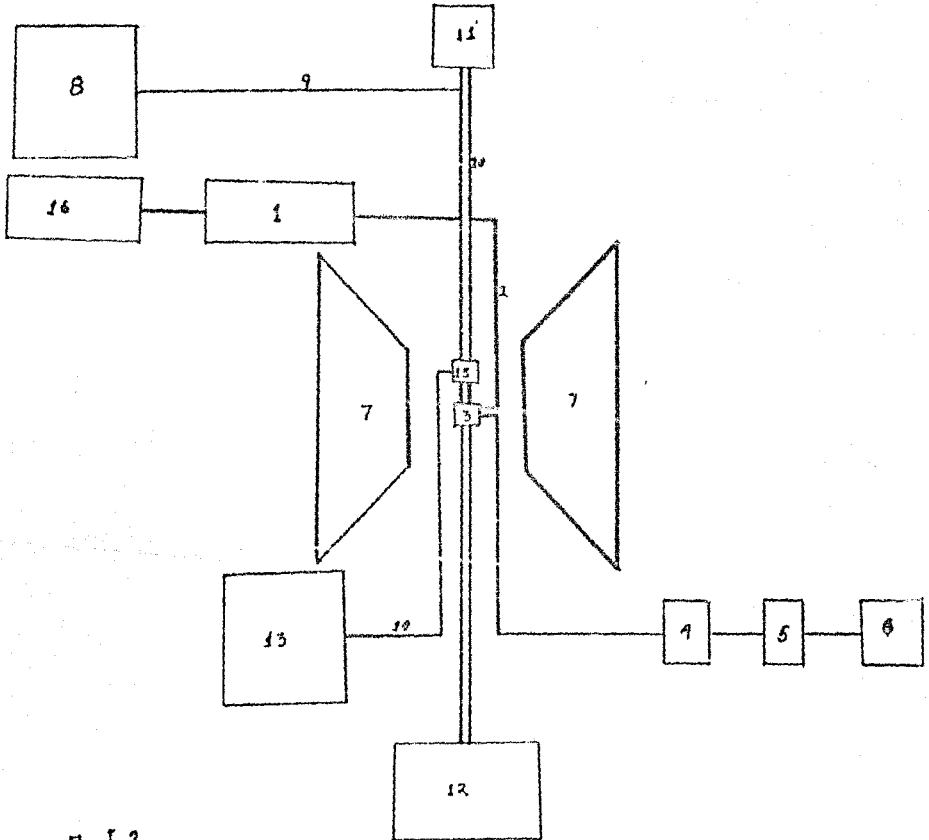


Fig. I.2

Diagrama a cuadros del sistema EPR.

1. Klystrón; 2. Guía de ondas. 3. resonador o cavidad EPR 4. Detector; 5. Amplificador; 6. Registrador; 7. Electrostátón; 8. Tanques de gases; 9. Tubo de cobre; 10. Tubo de vidrio; 11. Medidor de presión; 12. Bombas de vacío; 13. Magnetrón; 14. Guía de ondas; 15. Cavidad de descarga; 16. Frecuencímetro.

son más de 20 veces más delgadas que las del  $^2D_{5/2}$ , por tanto, si nuestro frecuencímetro está bien calibrado, se debe poder determinar  $g_J(^4S_{3/2})$  con mejor precisión que unas 5 ppm con la que esperamos medir  $g_J(^2D_{5/2})$ .

Las líneas  $N(^4S_{3/2})$  que se muestran en la figura 1. 3, se observaron en los productos de una descarga de microondas sobre un flujo continuo de  $N_2$  a una presión de 0.373 kPa, constante de tiempo\*  $\tau = 0.5$  s, frecuencia de microondas  $\nu = 9204.155$  MHz y un barrido de 5 mT en 40 cm. Para lograr la precisión de 1.6 ppm fue necesario trazar la línea a un barrido de 0.05 mT en 40 cm (fig. III-3). La frecuencia de microondas se midió con un contador Hewlett Packard (HP mod 8640 A), cuyo escala mínima es de 0.01 ppm y está controlado por un cristal oscilador, que tiene una estabilidad garantizada por el fabricante de  $1 \times 10^{-10}$  en 10 seg. Este mismo contador se utilizó para medir la frecuencia NMR de una muestra que contiene una solución 0.163 molar de sulfato de níquel en agua. Esta muestra tiene las mismas dimensiones del tubo de descarga y se coloca en el interior de la cavidad después de remover el tubo.

Para comprobar que el campo magnético no cambia significativamente desde que se traza la línea EPR hasta que se traza la línea NMR, se coloca una muestra NMR de glicerina fuera de la cavidad, como monitor del campo, de manera que si detecta una variación en el campo, el experimento se reinicia. Se efectuaron en total 10 mediciones.

\*Ver nota al final del capítulo.

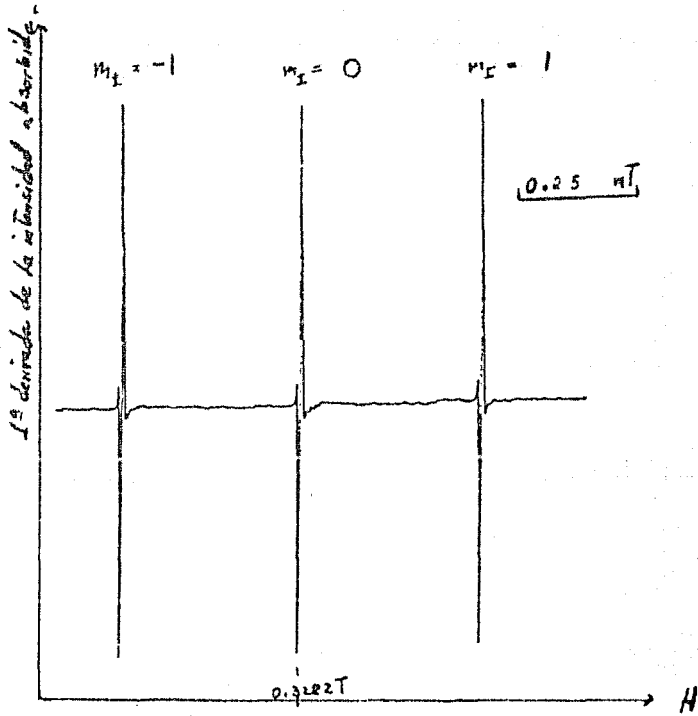


Fig.1.3 Espectro  $Ni(S_2O_8)$ . El barrido fue de 5 mT en  $40\text{ cm}$  y  $\nu \sim 9205\text{ MHz}$ .

b) Medición del factor  $g_J (^3P_2)$  del oxígeno.

Para determinar los factores  $g_J$  lo que se mide, en última instancia, es la relación de la frecuencia de microondas  $\nu$  a la frecuencia de resonancia de los protones  $f$ . El cociente  $\nu/f$  podría anular algún factor de descalibración a campos de 0.33 T, que es aproximadamente donde aparecen las líneas del  $^4S_{3/2}$ ; obtendríamos, de esta manera buenos resultados aún estando descalibrado el frecuencímetro. Las líneas  $N(^2D_{5/2})$  fueron observadas a 0.55 T y, por tanto, es conveniente comprobar la calibración del frecuencímetro midiendo parámetros sobre líneas delgadas que se observen a campos cercanos a 0.55 T.

El factor  $g_J (^3P_2)$  del oxígeno se conoce con una precisión de 0.9 ppm [3] y las líneas espectrales de este estado se observan a 0.44 T, con una anchura más de 12 veces menor que la anchura de las líneas  $N(^2D_{5/2})$ . Estas líneas pueden emplearse para confirmar la calibración de nuestro aparato. Para obtener las líneas del oxígeno de la figura 1-4 se hizo pasar continuamente por el tubo de descarga, un flujo de oxígeno a una presión de 0.11 kPa, el espectro se registró con una frecuencia de microondas  $\nu = 9203.036$  MHz, constante de tiempo  $\tau = 0.5$  s y se barrió un campo de 50 mT en 40 cm. Para alcanzar una precisión similar a 0.9 ppm fue necesario trazar la línea barriendo un campo de 0.05 mT en 40 cm (fig. III.4). El resto del procedimiento fue similar al empleado para trazar las líneas  $N(^4S_{3/2})$ . Los resultados de estas mediciones se encuentran en el capítulo IV.



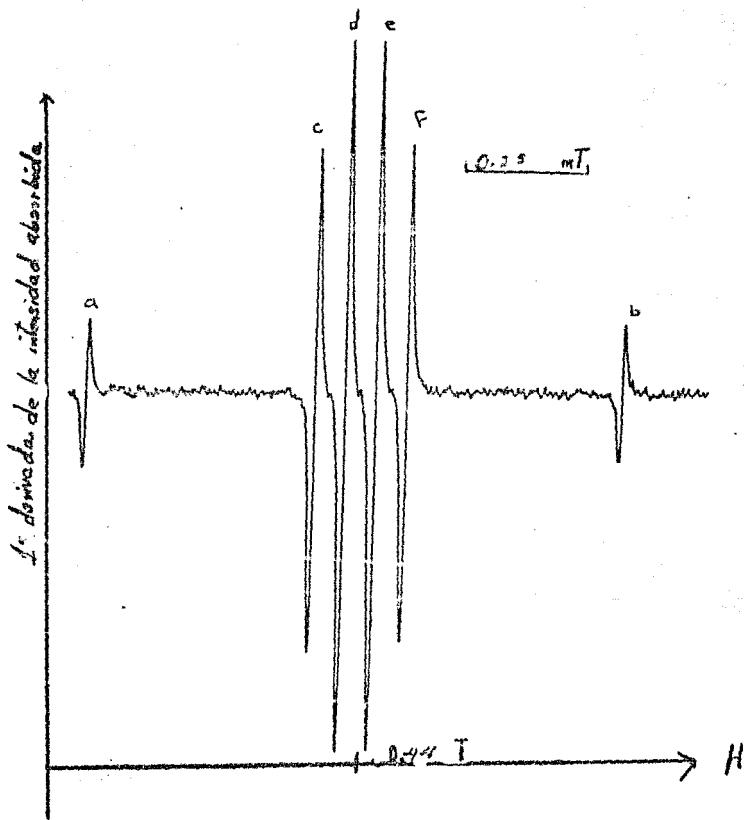


Fig.1.4 Espectro  $O(^3P)$ . El barrido fue de 5 mT en 40cm y  $\nu \sim 9203$  MHz.

c) Medición de  $g_J$  para el estado  $^2D_{3/2}$  del nitrógeno.

Las líneas del nitrógeno  $^2D_{3/2}$  que se muestran en la figura 1·5 fueron registradas en los productos de una descarga de microondas en una mezcla de He-N<sub>2</sub> y hexafluoruro de azufre; el helio se utiliza para transportar a las especies metaestables de nitrógeno y el hexafluoruro de azufre disminuye el ruido ocasionado por los electrones. Se usó una constante de tiempo  $\tau = 1$  s, y se barió un campo de 50 mT en 40 cm. La presión media total de la muestra fue de 1.6 kPa. Para lograr la precisión de 6 ppm en la medición de  $g_J$  ( $^2D_{3/2}$ ), fue necesario registrar el espectro a un bariado de 2 mT en 40 cm (fig. IV.2). Se efectuaron en total 10 mediciones, y los resultados se hallan en el capítulo IV.

\* Cuando la señal EPR sale del detector contiene gran cantidad de ruido de alta frecuencia. Este ruido es removido haciendo pasar la señal por un filtro que sólo deja pasar las frecuencias bajas y que tiene asociado una constante de tiempo  $\tau$ , de manera que no deja pasar frecuencias superiores a  $1/\tau$ .

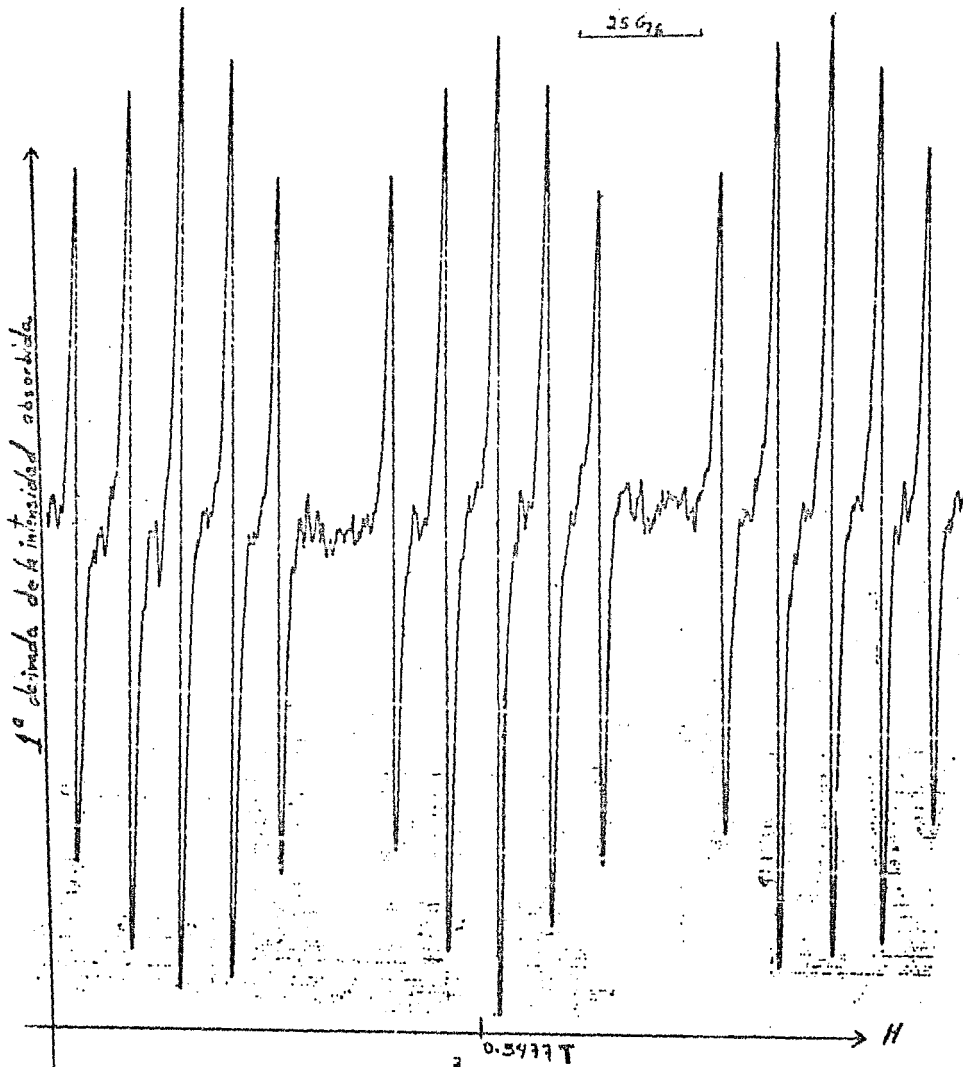


Fig. I.5 ESpectro Ni(D<sub>3</sub>FA).

## CAPITULO II

### MEDICION PRECISA DEL CAMPO MAGNETICO

#### II.1 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Los estados de los protones con espines  $+1/2$  y  $-1/2$  se diferencian al ser sometidos a un campo magnético y como resultado aparecen 2 niveles energéticos (fig. II.1). Es posible inducir transiciones entre estos estados por absorción de energía de radiofrecuencias con la condición

$$hf = g_p \mu_N H \quad (1)$$

Al fenómeno de la absorción resonante de energía electromagnética por los núcleos se le llama resonancia magnética nuclear.

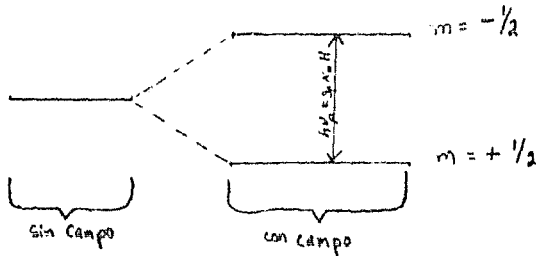


Fig. II.1. Desdoblamiento de los niveles de energía de un protón por la acción de un campo magnético  $H$ .

## 11. 2 MAGNETOMETRO DE RESONANCIA NUCLEAR

La resonancia magnética nuclear se puede utilizar para hacer espectroscopia Zeeman a radiofrecuencias sobre los núcleos de átomos y moléculas en materia condensada. En esta aplicación se observa la absorción resonante de energía electromagnética proveniente de un oscilador de radiofrecuencias por una muestra colocada en un campo externo. Las constantes que intervienen en la ecuación 1, se conocen con precisión, y por tanto, la precisión con que se mide el campo, cuando el sistema es estable, depende de la precisión del frecuencímetro y de la anchura de línea.

La figura 11. 2 muestra el diagrama a cuadros del sistema utilizado para medir con precisión el campo magnético. La muestra se coloca en el interior de la bobina de un circuito tanque (LC), y esta a su vez está en el campo magnético que se quiere medir. Este circuito recibe corriente constante de un generador de señales de radiofrecuencias sintonizado a su frecuencia de resonancia. El voltaje desarrollado en el circuito tanque es proporcional a su impedancia. Para observar la absorción de la energía en los núcleos de la muestra se ajusta la frecuencia del generador de señales hasta que la energía de los fotones del campo de radiofrecuencias sea igual a la separación,  $\mu_N g_p H$ , de sus niveles de energía. En estas condiciones los núcleos de la muestra absorben energía, la impedancia de la bobina disminuye, por lo que la señal de radiofrecuencias se atenúa y a la vez es modulada

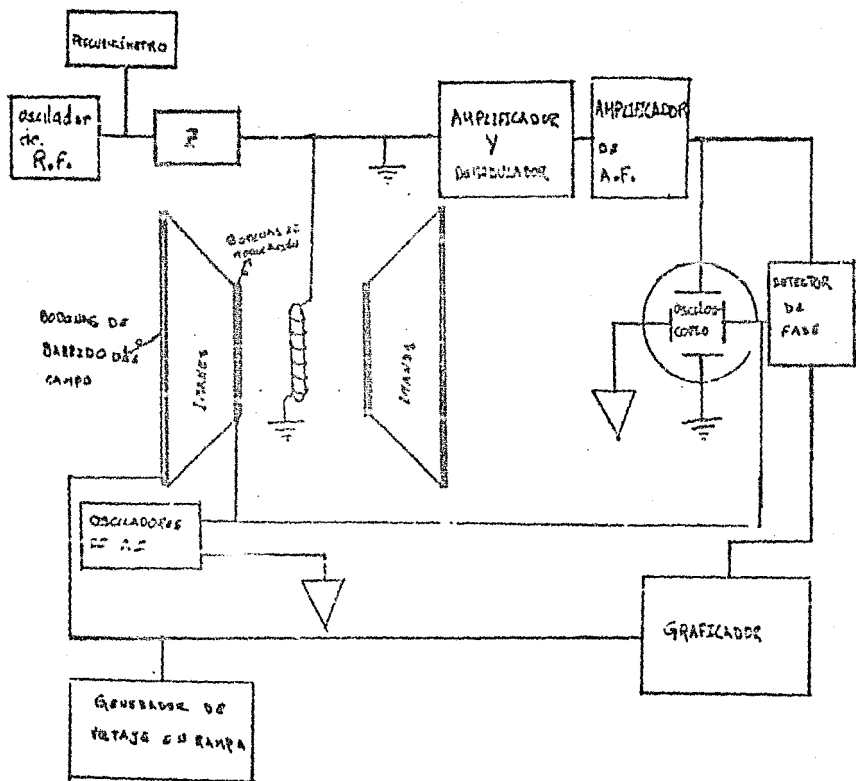


Fig.II.2 Diagrama a cuadros del sistema NMR.

en amplitud por medio de las bobinas de modulación que están alimentadas por un generador de señales de audiodfrecuencia. La señal ya modulada (señal de resonancia) es amplificada y demodulada para luego pasar a un amplificador de audiodfrecuencias. Finalmente es llevada a la entrada vertical de un osciloscopio o, pasando por un detector de fase, a un graficador. La entrada horizontal del osciloscopio está conectada al oscilador de audiodfrecuencias. Este mismo oscilador proporciona el voltaje de referencia del detector de fase, cuya señal d.c. de salida es llevada a la entrada Y del graficador. La entrada X del graficador es alimentada por un generador de voltaje en rampa que también alimenta a las bobinas de barrido del campo.

El valor del campo se obtiene midiendo la frecuencia del generador de señales, y utilizando (1).

### 11.3 CORRECCIONES DIAMAGNETICAS

Los núcleos en la muestra NMR se encuentran rodeados de electrones. Al aplicar un campo  $H_0$  los electrones precesan con una velocidad angular proporcional a  $H_0$  creando un campo magnético secundario  $H'$  dirigido en contra de  $H_0$ , por lo que el campo de resonancia de los protones es  $H = H_0 - H'$ . Para conocer con precisión  $H_0$  es necesario conocer  $H'$ . Este tiene dos contribuciones: diamagnetismo volumétrico  $H'_1$  y blindaje diamagnético  $H'_2$ . A los campos  $H'_1$  y  $H'_2$  se les llama correcciones diamagnéticas. El campo  $H'_1$  es debido a la forma de la muestra que contiene a los

protones, y está dado por: [5]

$$H^*_1 = (4\pi/3 - \kappa) \chi \quad (3)$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética de la muestra. El valor de  $\kappa$  depende de que tan alejada de la esférica es la forma de la muestra; tiene un valor de  $4\pi/3$  para muestra esférica y  $2\pi$  para cilíndrica [5]. La segunda corrección  $H^*_2$  depende de la química de la sustancia contenida en la muestra y también es proporcional a  $H$ :  $H^*_2 = qH$  [9].

Para anular las dos correcciones diamagnéticas es necesario tener muestras esféricas con sustancias para las cuales  $q = 0$ . Construir una muestra esférica es complicado; sin embargo, el diamagnetismo volumétrico  $(4\pi/3 - \kappa) \chi_d H_0$ , se puede cancelar por el paramagnetismo  $(4\pi/3 - \kappa) \chi_p H_0$ , haciendo  $\chi_p = -\chi_d$ . Esto se consigue disolviendo una sustancia paramagnética en concentración adecuada, ya que  $\chi_p$  es proporcional a la concentración del ión paramagnético disuelto. En estas condiciones  $H = H_0 + q H_0$ .

El blindaje diamagnético  $q H_0$ , también puede eliminarse escogiendo adecuadamente la sal disuelta. Entre muchos iones disueltos en agua, se encuentra que  $q = 0$  para el  $Ni SO_4$ . [9] Disolviendo entonces esta sal, en una concentración adecuada, se puede conseguir eliminar simultáneamente las dos correcciones diamagnéticas. Esta concentración obtenida de la fórmula  $\mu_{eff} = (3 \chi_p k T / N \beta^2)^{1/2}$  [9] ( $T$  es la temperatura absoluta,  $N$ , el número de iones paramagnéticos por c.c. y  $\beta$  el magnetón de Bohr) es  $N = 0.164$  molar.



## II. 4 EXPERIMENTO

En el experimento se usaron muestras con tres diferentes sustancias: agua pura, solución acuosa de sulfato de níquel y glicerina. Para cada muestra fué posible observar la señal en el osciloscopio a una modulación en amplitud de 0.5 mT pico a pico (p - p), y en el graficador a una modulación de 0.005 mT p - p. La figura II. 3 muestra las líneas trozadas en el graficador con las condiciones que allí se indican.

## III. 4 ANALISIS DE LOS DATOS Y CONCLUSIONES

Las líneas NMR de agua pura en una muestra esférica estan a un campo 1.5 ppm superior al de las líneas de esta misma sustancia pero en una muestra cilíndrica [ 5 ]. En 5 observaciones hechas, las líneas de la solución acuosa de sulfato de níquel, fueron registradas por arriba de las líneas de agua pura y a la misma frecuencia  $\sim 13.98$  MHz. Las distancias relativas de las líneas fueron:

1.5 ppm

2.1 ppm

1.0 ppm

2.0 ppm

1.9 ppm

El promedio de esta distribución de datos es 1.72 ppm y su raíz

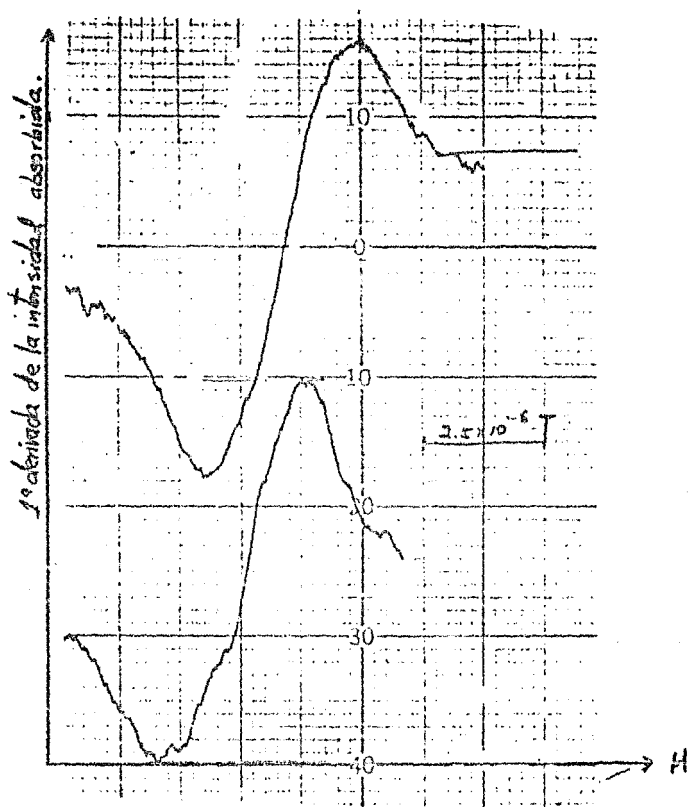


Fig.11.3 Espectro NMR. La línea superior es de una solución acuosa 0.163 molar de sulfato de níquel . La línea inferior es de agua pura. Se observan a frecuencias de 13.986 104 y 13.986 107 MHz respectivamente.

cuadrático medio es 0.4 ppm. El valor más alejado está a 0.6 ppm del 1.5 ppm reportado, por lo que estamos seguros que la medición de campo magnético tiene una precisión mejor que 1 ppm.

## CAPITULO III

### MEDIDAS PARA CALIBRAR EL FRECUENCIMETRO

La precisión de nuestras medidas depende de la precisión con que se determine la relación de la frecuencia de microondas  $\nu$  a la frecuencia  $f$  de los protonos ; ambos son medidos con el mismo medidor de frecuencias y, por tanto, la precisión de nuestras mediciones depende de la calibración de este aparato.

Las ventajas de medir los factores  $g_J(^4S_{3/2})$  y  $g_p(^3P_2)$  para calibrar el frecuencímetro ya han sido expuestas en el capítulo I. En este capítulo se presenta la teoría y los resultados de estas medidas.

#### III.1 ESTADO BASE DEL NITROGENO ATOMICO $^4S_{3/2}$

El nitrógeno atómico tiene un espín nuclear  $I = 1$ , por tanto, en este átomo existen energías de interacción hiperfina dipolar magnética y cuadrupolar eléctrica. En su estado base,  $J = 3/2$ , por lo que, tiene doce subniveles de energía, 4 subniveles para cada uno de los valores  $M_J = 1, 0, -1$ . Las transiciones obedecen a las reglas de selección  $\Delta M_J = \pm 1$ ,  $\Delta M_J = 0$ , por tanto, existen 9 transiciones.

El diagrama de energías esta en la figura III.1, donde se ha tomado en cuenta la regla del intervalo de Landé al dibujar el espaciamiento de los subniveles de una misma  $M_J$  correspondientes a diferentes  $M_I$ . Se observan solamente tres líneas debido a que las transiciones de la misma  $M_J$  aparecen al mismo campo a primer orden en teoría de perturbaciones.

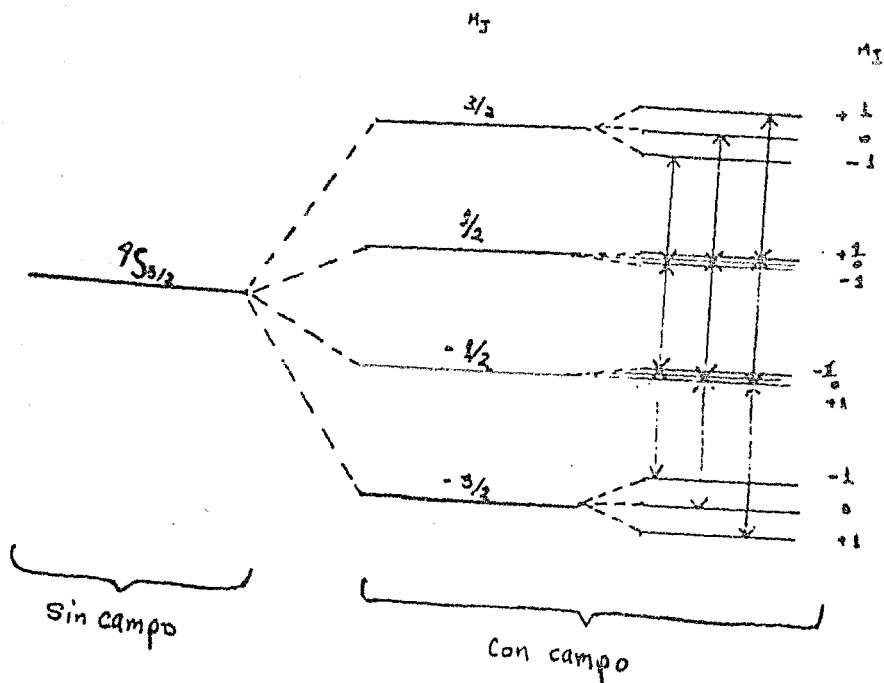


Fig. III.1 Diagrama de los niveles de energía del estado base  $4S_{3/2}$  del nitrógeno.

Despreciando los términos de interacción cuadrupolar eléctrica la corrección a primer orden es[4].

$$W(M_I M_J) = A M_I M_J + g_J M_J \mu_0 H + g_I M_I \mu_0 H \quad (3)$$

donde A es la constante de acoplamiento dipolar magnético.

Esta corrección depende de  $|M_J|$  y, por tanto, nos conviene medir en la transición central donde la corrección es menor.

La condición de resonancia es

$$h\nu = \Delta W = A \Delta M_I \Delta M_J + g_J \Delta M_J \mu_0 H + g_I \Delta M_I \mu_0 H \quad (4)$$

Tomando en cuenta las reglas de selección  $\Delta M_J = \pm 1$ ,  $\Delta M_I = 0$  se obtiene

$$h\nu = g_J \mu_0 H \quad (5)$$

La interacción hiperfina tiene pequeños términos fuera de la diagonal que no se consideran en (6). La corrección a  $g_J$  por estos términos es de  $-1.29$  ppm [4].

Los resultados de las mediciones del  $^4S_{3/2}$  están en la sección III. 3

### III.2 ESTADO BASE DEL OXIGENO $^3P_2$

El desdoblamiento Zeeman del término  $^3P_2$  considerando únicamente acoplamiento LS está mostrado en la figura III. 2. La parte central del diagrama representa la parte lineal en el campo del efecto Zeeman, a la derecha está la contribución a 2º orden, la contribución de 3º orden se anula y la de 4º orden es despreciable [3]. Debido a las reglas de selección  $\Delta M_J = \pm 1$ , en el diagrama se observan seis transiciones que son etiquetadas con las letras a, b, c, d, e, f. El espectro de absorción correspondiente es el de la figura I. 4. Las líneas a y b pertenecen al estado  $^3P_1$ , y las demás al  $^3P_2$ .

Las condiciones de resonancia son

$$h\nu_a = g_1 \mu_0 H_a + A H_a^2 ; \quad h\nu_b = g_1 \mu_0 H_b - A H_b^2 \quad (6)$$

$$h\nu_c = g_2 \mu_0 H_c + B H_c^2 ; \quad h\nu_f = g_2 \mu_0 H_f - B H_f^2 \quad (7)$$

$$h\nu_d = g_2 \mu_0 H_d + C H_d^2 ; \quad h\nu_e = g_2 \mu_0 H_e - C H_e^2 \quad (8)$$

donde A, B y C son constantes que dependen de la separación de los niveles de estructura fina del término  $^3P$  y, H es el campo al que ocurre la transición i (i = a, b, c, d, e, f).

El campo magnético en función de la frecuencia de resonancia de los protones está dado por

$$h\nu = g_p \mu_0 H$$

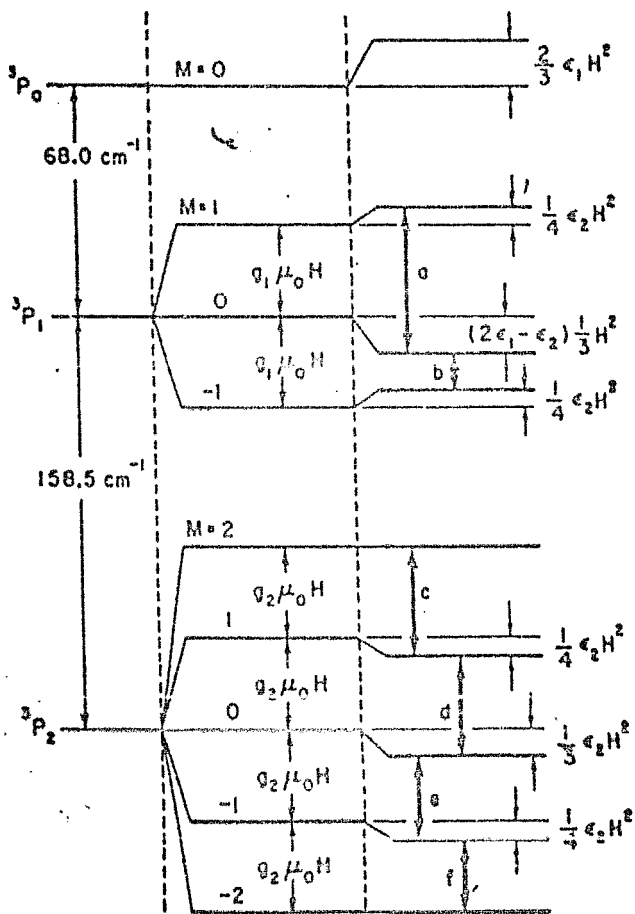


fig. 11.1 diagrama de los niveles de energía del oxígeno en su estado base  $P$ . Las líneas de absorción observadas en la figura 1.4, corresponden a las transiciones etiquetadas con las letras  $a, b, c, d, e, f$ . (tomado de [3]).



Sustituyendo esta ecuación en (6) y eliminando A se obtiene

$$\frac{g_1}{g_p} = \frac{(\nu_a/f_a) \{ 1 + (\nu_b/\nu_a) (f_a/f_b)^2 \}}{(1 + f_a/f_b)} \quad (9)$$

Las expresiones son similares para  $g_2/g_p$  y se obtienen de (7) y (8). De esta forma se ha eliminado el efecto cuadrático en el campo.

Para obtener  $g_2$  observamos que

$$g_2 = g_J(H) \frac{g_p(H_2 O)}{g_J(H)} \frac{g_2}{g_J(H_2 O)} \quad (10)$$

El último factor se mide y los otros dos se conocen con precisión [8]. Sustituyendo los valores numéricos se obtiene:

$$g_2 = (2.0022837) (658.216009)^{-1} g_2/g_p(H_2 O) \quad (11)$$

### III.3 ANALISIS DE DATOS Y RESULTADOS DE LA MEDICION DEL FACTOR DE $g_J (^4S_{3/2})$

Para obtener el factor  $g_J (^4S_{3/2})$  considerando en (6) la corrección de -1.29 ppm se usa la ecuación:

$$g_J (^4S_{3/2}) = (h/\mu_0) (\nu/H) - 1.29 \times 10^{-8} g_J \quad (12)$$

El valor numérico de  $h/\mu_0$  cuando  $H$  se mide en mT y  $\nu$  en MHz. es 0.07144775, [8] y  $g_J$  es aproximadamente 2 por lo que

$$g_J (^4S_{3/2}) = 0.07144775 \nu/H - 2.58 \times 10^{-8} \quad (13)$$

Uno de los espectros con los que se efectuó la medición se muestra en la figura III.3. Por la asimetría de la línea la fuente principal de error fué la localización de su centro. Para asignar el error en cada uno de los valores de la tabla I se traza la línea base A-A', se traza la línea B-B' que pasa por la altura media de la línea de resonancia. El intervalo de error  $l$  es un poco mayor que la distancia que va desde A-A' hasta B-B'. Al hacer los cálculos también se considera el error máximo del factor  $h/\mu_0$  [ 8 ]. Los resultados de estas mediciones se hallan en la tabla I. Superponiendo los errores en cada valor de  $g_J$  de la tabla I se obtuvo la gráfica I. De esta gráfica se calculó el promedio y el error como la raíz cuadrática media y se obtuvo:

$$g_J (^4S_{3/2}) = 2.0021359 \pm 3.2 \times 10^{-8}$$

El error es de 1.6 ppm y hay acuerdo con el valor reportado por otros autores.[2]

$$g_J (^4S_{3/2}) = 2.002134652 \pm 6.4 \times 10^{-8}$$



TABLA 1

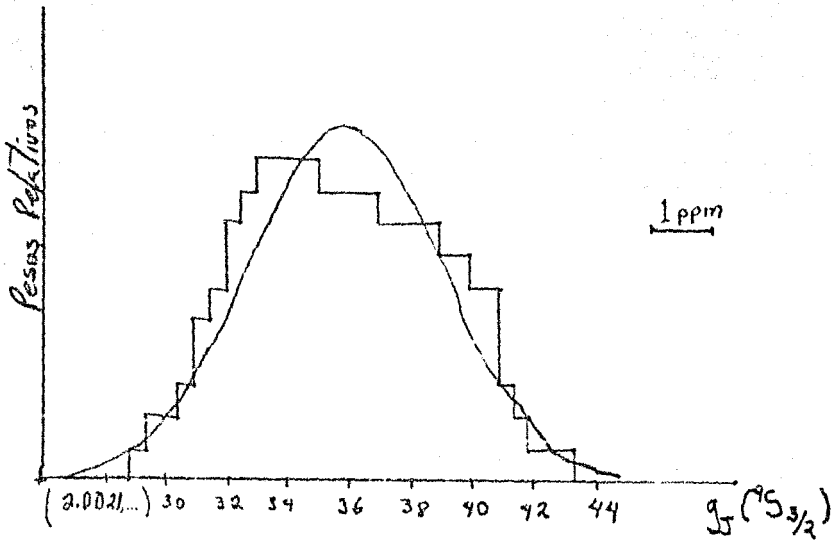
$H$ (mT)	$\nu$ (MHz)	$E_J$ ( $^4S_{3/2}$ )
328.5388	9206.376	2.002 1336 $\pm 2.5 \times 10^{-6}$
328.5409	9206.437	2.002 1337 $\pm 3.3 \times 10^{-6}$
328.5406	9206.415	2.002 1343 $\pm 4.8 \times 10^{-6}$
328.5402	9206.401	2.002 1344 $\pm 5.4 \times 10^{-6}$
328.5384	9206.382	2.002 1357 $\pm 3.2 \times 10^{-6}$
328.5298	9206.110	2.002 1360 $\pm 5.0 \times 10^{-6}$
328.5329	9206.211	2.002 1363 $\pm 4.6 \times 10^{-6}$
328.5376	9206.335	2.002 1364 $\pm 5.2 \times 10^{-6}$
328.5377	9206.337	2.002 1373 $\pm 4.7 \times 10^{-6}$
328.5375	9206.329	2.002 1381 $\pm 5.1 \times 10^{-6}$

### III. 4 DATOS Y RESULTADOS DE LA MEDICION DE $E_J$ ( $^3P_2$ )

Uno de los espectros del oxígeno que fueron medidos se muestra en la figura III. 4. El intervalo de error asociado a cada medida se estimó de manera análoga a la del nitrógeno  $^4S_{3/2}$ . Sin embargo, las líneas del oxígeno además de ser delgadas son muy simétricas por lo que la localización de su centro pudo hacerse con una precisión mayor

# GRAFICA I

## Histograma de frecuencias



Esta gráfica se obtuvo superponiendo el error a cada valor de la tabla  
1. El promedio y la desviación cuadrática media se obtiene del histograma y con estos datos se construye la gaussiana.

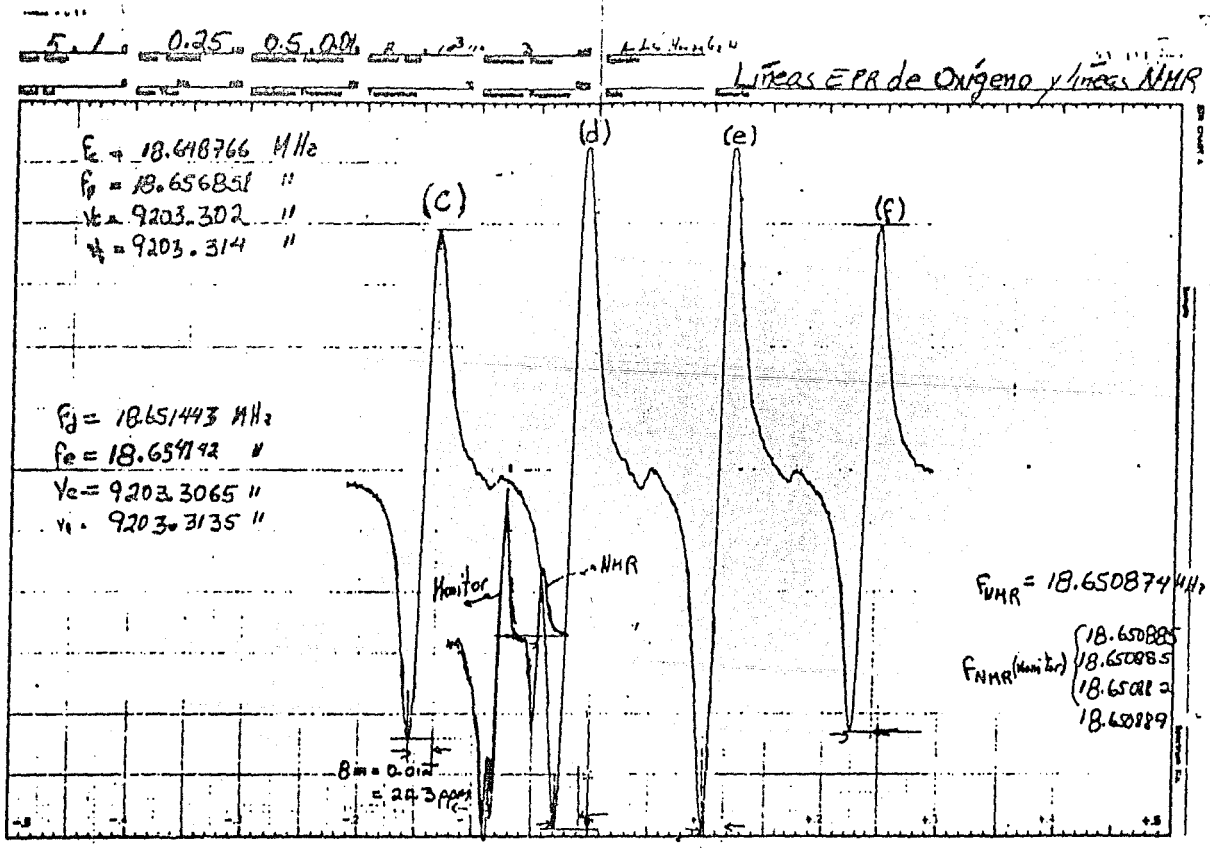


Fig. III.7 Líneas de  $O(^3P)$  y NMR.

que 0.3 ppm. Los errores estadísticos resultaron ser, a causa de la imprecisión de aproximadamente 1 ppm en la determinación del campo mucho mas importantes. En las tablas II y III se le ha asociado a cada valor de  $g_z/g_p$  un error igual a raíz cuadrática media de las 10 mediciones

TABLA II

$f_c$ (MHz)	$f_f$ (MHz)	$\nu_c$ (MHz)	$\nu_f$ (MHz)	$E_z/E_p$
18.646192	18.656274	9203.010	9203.025	493.40036 ± 0.0005
18.648766	18.656851	9203.302	9203.314	493.40069 ± 0.0005
18.649009	18.657018	9203.440	9203.411	493.40137 ± 0.0005
18.649372	18.657567	9203.630	9203.680	493.40169 ± 0.0005
18.648719	18.656702	9203.272	9203.250	493.40097 ± 0.0005
18.648575	18.656521	9203.226	9203.170	493.40168 ± 0.0005
18.648320	18.656234	9203.078	9203.010	493.40060 ± 0.0005
18.648342	18.656378	9203.083	9203.084	493.40053 ± 0.0005
18.648702	18.656738	9203.270	9203.246	493.40036 ± 0.0005
18.648349	18.656252	9203.078	9203.005	493.40045 ± 0.0005

TABLA III

$f_d$ (MHz)	$f_e$ (MHz)	$\nu_d$ (MHz)	$\nu_e$ (MHz)	$g_z/g_p$
18.650920	18.653592	9203.032	9203.027	493.40036 ± 0.0005
18.651443	18.654142	9203.400	9203.314	493.40110 ± 0.0005
18.651659	18.654331	9205.418	9205.411	493.40179 ± 0.0005
18.650889	18.652118	9203.653	9203.665	493.40185 ± 0.0005
18.651376	18.654031	9203.266	9205.255	493.40098 ± 0.0005
18.651215	18.653860	9203.203	9203.185	493.40172 ± 0.0005
18.650960	18.653599	9203.055	9203.033	493.40049 ± 0.0005
18.651013	18.653685	9203.083	9205.084	493.40077 ± 0.0005
18.650962	18.654807	9203.265	9205.254	493.40067 ± 0.0005
18.650962	18.653629	9203.060	9203.045	493.40053 ± 0.0005

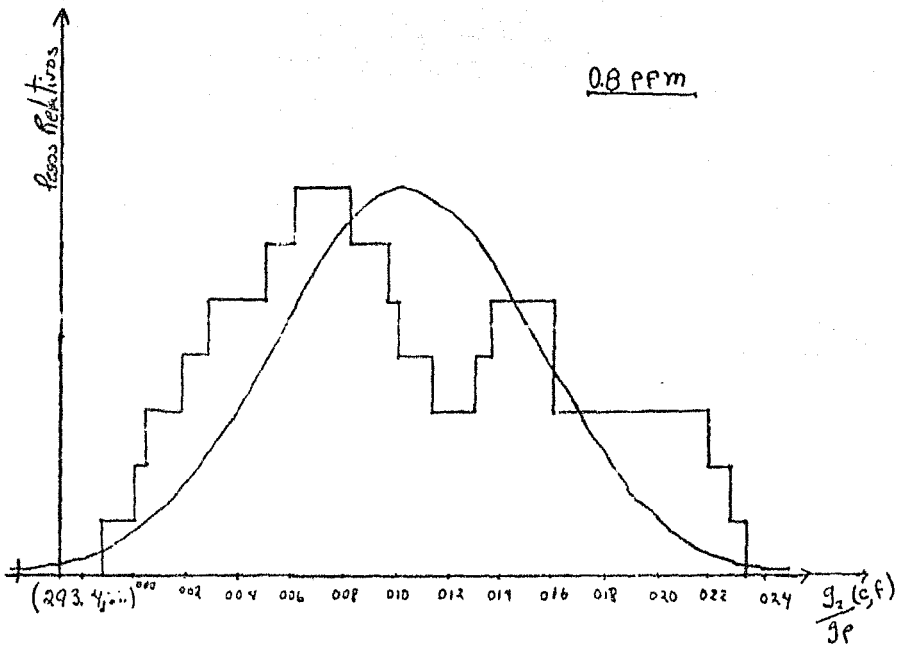
Los valores de  $g_z/g_p$  de las tablas II y III se hallan graficados en las gráficas II y III respectivamente. Del histograma se obtiene el promedio, y tomando el error como la raíz cuadrática media se obtiene

$$\frac{g_z(c, f)}{g_p(H_2O)} = 493.4009 \pm 0.0005$$

$$\frac{g_z(d, e)}{g_p(H_2O)} = 493.4010 \pm 0.0005$$

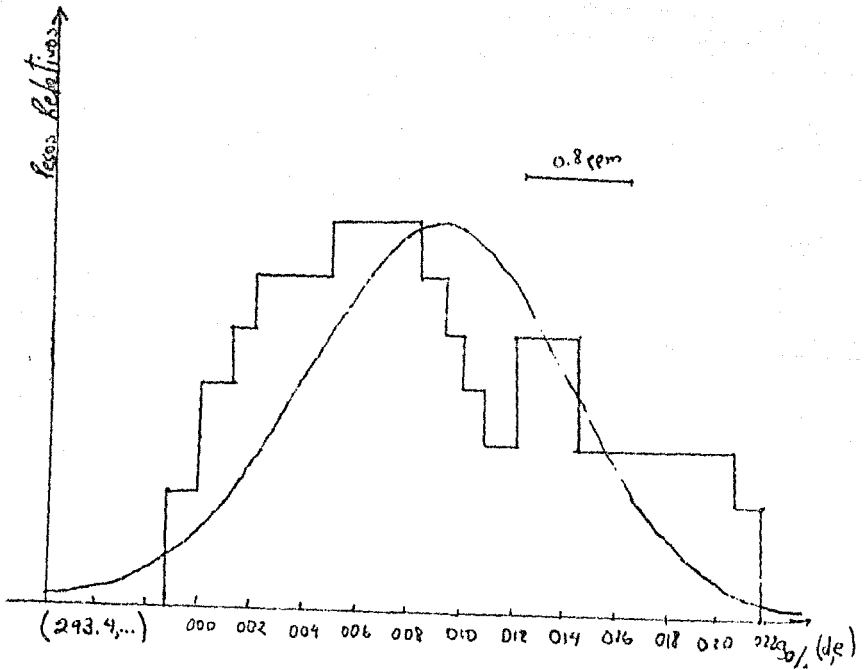


## GRAFICA II



Esta gráfica se obtuvo superponiendo el error a cada valor de la tabla II. El promedio y la raíz cuadrática media se obtiene del histograma y con estos datos se construye la gaussiana.

## GRAFICA III



Esta gráfica se obtuvo superponiendo el error a cada valor de la tabla II. El promedio y la desviación cuadrática media se obtienen del histograma y con estos datos se construye la gaussiana.

Promediando los dos valores de  $g_2/g_p$  y utilizando la fórmula 12 se obtiene:

$$g_2(O) = 1.500919 \pm 0.000015$$

La precisión de nuestra medida es de 1 ppm y esta en acuerdo con el valor reportado por otros autores [3].

$$g_2(O) = 1.500921 \pm 0.000002$$

### III. 5 CONCLUSIONES SOBRE LAS MEDIDAS PARA CALIBRAR EL FRECUENCIMETRO

Aunque las líneas del nitrógeno  $^4S_{3/2}$  son más delgadas que las del oxígeno  $^3P_2$ , la medición de  $g_J(^4S_{3/2})$  es menos precisa que la de  $g_J(^3P_2)$  por causa de su asimetría. En el  $^4S_{3/2}$  el mayor error estuvo asociado con la determinación del centro de la línea, en tanto que en el  $^3P_2$  fue mayor el error estadístico. Estas observaciones son importantes al estimar el error asociado a la medición de  $g_J(^2D_{5/2})$ , donde se tienen líneas muy simétricas pero anchas.

En vista del acuerdo obtenido entre nuestras mediciones con los valores reportados por otros autores y de las precisiones de nuestras medidas, que fueron de 1.6 ppm para la línea de N ( $^4S_{3/2}$ ) y de 1 ppm para la línea del oxígeno se puede concluir que la calibración de nuestro medidor de frecuencias es correcta a más de 1 ppm.

## CAPITULO IV

### DETERMINACION DEL FACTOR $g_J$ ( $^2D_{3/2}$ )

El término  $^2D$  del nitrógeno atómico tiene dos niveles de estructura fina;  $^2D_{3/2}$  y  $^2D_{5/2}$ . Estos niveles aparecen aproximadamente a 0.55 T y 0.83 T respectivamente para una frecuencia de microondas de 9.2 GHz. La figura IV. 1 muestra en detalle la estructura del término  $^2D$ .

Para el nitrógeno atómico  $l = 1$ , por lo que aparecen tres grupos de líneas correspondientes  $M_l = 1, 0, -1$  con  $2J$  líneas individuales cada uno: tres para el  $^2D_{3/2}$  y cinco para el  $^2D_{5/2}$ , debido a las reglas de selección  $\Delta M_l = 0$ ,  $\Delta M_l = \pm 1$

#### IV. 1 INTERACCION ESPIN ORBITA Y EFECTO ZEEMAN

Como primer paso para el análisis se considera la suma del operador espín - órbita  $H_{S-O}$ , y el operador Zeeman, como una perturbación del estado  $^2D$ , y se calcula el corrimiento de la energía a 1<sup>er</sup> orden  $W_1$ . Las funciones de onda dependientes del campo calculadas a 1<sup>er</sup> orden se utilizan como funciones de orden cero

figura IV.1

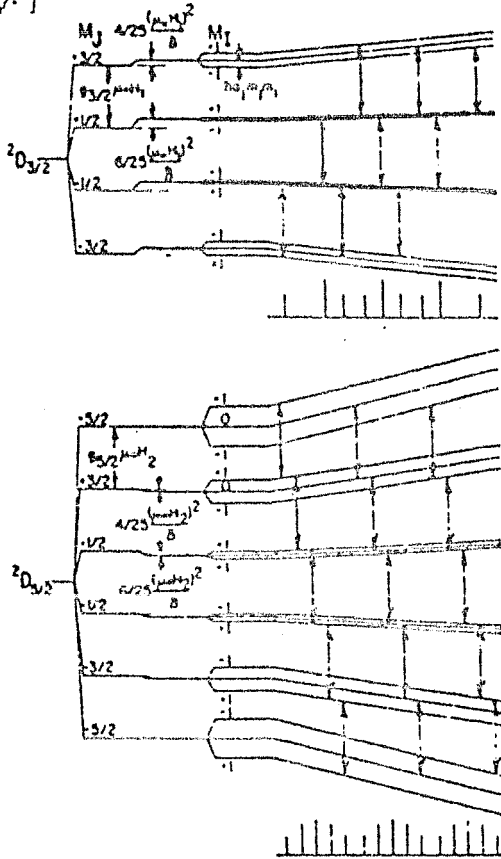


Fig.IV.1 Diagrama de niveles de energía Zeeman de término  $^2D$

para el cálculo perturbativo de la estructura hiperfina.

La suma de  $H_{S-O}$  y  $H_{zee}$  está dada por

$$H_1 = \zeta L \cdot S + \mu_0 (g_L L + g_S S + g_I I) \cdot H \quad (14)$$

donde  $\zeta$  es el parámetro del acoplamiento espín-órbita.

El valor esperado de este hamiltoniano tiene una solución exacta [6].

$$W_1 = -\delta / 2(2L+1) + (g_L M_J + g_I M_I) \pm 1/2 \delta (1 + 2\alpha x + x^2)^{1/2} \quad (15)$$

donde

$$L = 2, \quad x = (g_S - g_L) \mu_0 H / \delta \quad \alpha = 2M_J / (2L + 1)$$

$\delta$  = intervalo de estructura fina. El valor de  $\delta$  es negativo si se tiene estructura invertida.

El signo superior en la raíz corresponde al  $^2D_{3/2}$  y el inferior al  $^2D_{5/2}$ .

La dependencia con el campo de las funciones de onda ha sido calculada analíticamente por Radford y Evenson [7], y tienen la forma:

$$\Psi(^2D, M_J, x) = C_1 \psi(J=3/2, M_J) + C_2 \psi(J=5/2, M_J) \quad (16)$$

donde

$$C_1 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1 + [\alpha + (1 + \alpha^2)] x \mp (1 + 2\alpha x + x^2)^{1/2}}{[1 + 2\alpha x + x^2 \mp x[(1 - \alpha^2)(1 + 2\alpha x + x^2)]^{1/2}]^{1/2}} \right\} \quad (17)$$

$$C_2 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1 + [\alpha - (1 - \alpha^2)^{1/2}] x \mp (1 + 2\alpha x + x^2)^{1/2}}{[1 + 2\alpha x + x^2 \mp x[(1 - \alpha^2)(1 + 2\alpha x + x^2)]^{1/2}]^{1/2}} \right\}$$

#### IV. 2 ESTRUCTURA HIPERFINA

El hamiltoniano de interacción entre el momento magnético del núcleo y el campo producido por los electrones, en la aproximación dipolar magnética, está dado por:

$$H_2 = 2 g_I \mu_0 \mu_n \vec{I} \cdot \left\{ \sum \vec{L}_i / r_i^3 \vec{s}_i / r_i + 3 (\vec{s}_i \cdot \vec{r}_i / r_i^3) \vec{r}_i + 8\pi \delta(\vec{r}_i) \vec{s}_i \right\} \quad (18)$$

donde  $\delta(\vec{r}_i)$  es la función  $\delta$  de Dirac.

El valor esperado de  $H_2$  se calcula tomando las funciones (16) a segundo orden en el parámetro  $x$ . No es necesario incluir términos mayor orden en  $x$ , pues, su valor típico es 0.029 y la contribución

del término de 3<sup>er</sup> orden es  $2.6 \times 10^{-5}$ , lo que representa 0.32 ppm del término de primer orden 8.194 4 mT. Se obtiene

$$\begin{aligned}
 W_2^{(1)} = & h \left[ \frac{1}{2} (1 \pm 1) a_J + \frac{1}{2} (1 - 1) a_{J-1} \right] M_I M_J \\
 & \mp \frac{1}{2} h a_{J,J-1} M_J (2I+1) (1 - a^2) \times \\
 & \pm h \{ a_{J,J-1} - \frac{1}{4} (a_J + a_{J-1}) M_I M_J (1 - a^2) x^2 \}^{(*)} \quad (19)
 \end{aligned}$$

Nuevamente el signo superior corresponde al  ${}^2D_{3/2}$  y el inferior al  ${}^2D_{5/2}$ , y los parámetros  $a_J$ ,  $a_{J-1}$ ,  $a_{J,J-1}$ , contienen la información de la integrales radiales.

Los corrimientos en la energía a 2<sup>o</sup> y 3<sup>er</sup> orden respectivamente están dados por

$$\begin{aligned}
 W_2^{(2)} = & \frac{1}{2} [ M_I M_J (M_J - M_I) - M_I J (J+1) + M_I I (I+1) ] \times \\
 & (h a_J)^2 / E_J \mu_0 H. \quad (20)
 \end{aligned}$$

\* En la referencia 1, el último término no tiene el factor 1/4.



$$\begin{aligned}
 W_2^{(2)} = & -\frac{1}{2} M_J M_J \{ M_J M_J (M_J M_J - 1) - M_J^2 J(J+1) + \\
 & - M_J^2 I(I+1) + I(I+1) J(J+1) \} (h a_J)^3 / (g_J \mu_B \hbar)^2
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

Finalmente, también es necesario incluir la energía de interacción cuadrupolar eléctrica y esta dada por [ 1 ].

$$W_3 = b_J [3M_J^2 - J(J+1)] [3M_J - I(I+1)] [4I(2I-1)J(J+1)]^{-1}
 \tag{22}$$

donde  $b_J$  es la constante de acoplamiento cuadrupolar eléctrica.

#### IV. 3 ANALISIS DE DATOS

Para la precisión que esperamos ( $\leq 10$  ppm) es necesario desarrollar la ecuación 16 a cuarto orden en  $x$ .

Desarrollando primero la raíz que aparece en (15)

$$\begin{aligned}
 (1 + 2\alpha x + x^2) = & 1 + \alpha x + \frac{1}{2} x^2 + \frac{1}{2} \alpha^2 x^3 - \frac{1}{2} \alpha x^3 - \frac{1}{2} x^4 + \\
 & + \frac{1}{2} \alpha^3 x^3 + \frac{3}{4} \alpha^2 x^4 + \frac{3}{8} \alpha x^5 + \frac{3}{48} x^6 + \\
 & - \frac{15 \cdot 16}{384} \alpha^4 x^4 + \dots
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

Los términos que no contienen  $\alpha$  o que lo contienen en potencias pares se anulan en la transición central  $M_J = 1/2 \rightarrow M_J = -1/2$  con  $M_J = 0$ . En esta transición, también se anulan los términos de interacción hiperfina dipolar magnética de 1<sup>er</sup> y 3<sup>er</sup> orden, así como el término de interacción cuadrupolar eléctrica y, por tanto, esta es la transición que tiene menos términos de correcciones, por lo que la medición de  $g_J$  es más precisa en ella que en las demás. La expresión final para la condición de absorción es:

$$h\nu = \Delta W = g_J \mu_0 H - 12/125 \delta x^2 + (h a_J)^2 / (g_J \mu_0 H) \quad (24)$$

Esta ecuación también se puede escribir en la forma

$$(h/\mu_0) \nu = g_J H - 12/125 (g_S - g_L)^3 (\mu_0 H/\delta)^2 H + (h a_J/\mu_0)/g_J$$

Todos los términos de esta ecuación tienen dimensiones de campo magnético, así que definiendo

$$H_0 = h\nu/\mu_0 ; \quad \delta^0 = \delta/\mu_0 \quad \text{y} \quad a_J^0 = h a_J/\mu_0$$

e introduciendo los valores numéricos [8]

$$h/\mu_0 = 0.07144775 \text{ mT/MHz} \quad [8]$$

$$\delta^0 = 18.615 \text{ T} [1].$$

\* Ver el apéndice.

$$a'_J = 8.1944 \text{ mT (I)}$$

$$g_S - g_L = 1.002319, \quad [8]$$

se obtiene la ecuación para  $g_J$  en términos de  $H$  y de  $H_0$ .

$$H_0 = g_J H - 2.7897 \times 10^{-10} H^2 + 5.598698/H \quad (25)$$

con  $H$  y  $H_0$  en mT.

#### IV. 4 RESULTADOS Y CONCLUSIONES DE LA MEDICION DE $g_J(^2D_{3/2})$

Uno de los espectros usados para medir  $g_J(^2D_{3/2})$  se muestra en la figura IV.2. El intervalo de error asociado a cada medida se calcula igual que se lo asignó a las mediciones de  $g_J(^2S_{1/2})$ . De esta manera, la localización del centro de la línea fue mayor que el error estadístico. Al asignar los intervalos de error a cada uno de los valores de la tabla IV, también se tomó en cuenta un error de 1.5 ppm correspondiente a la determinación del campo.

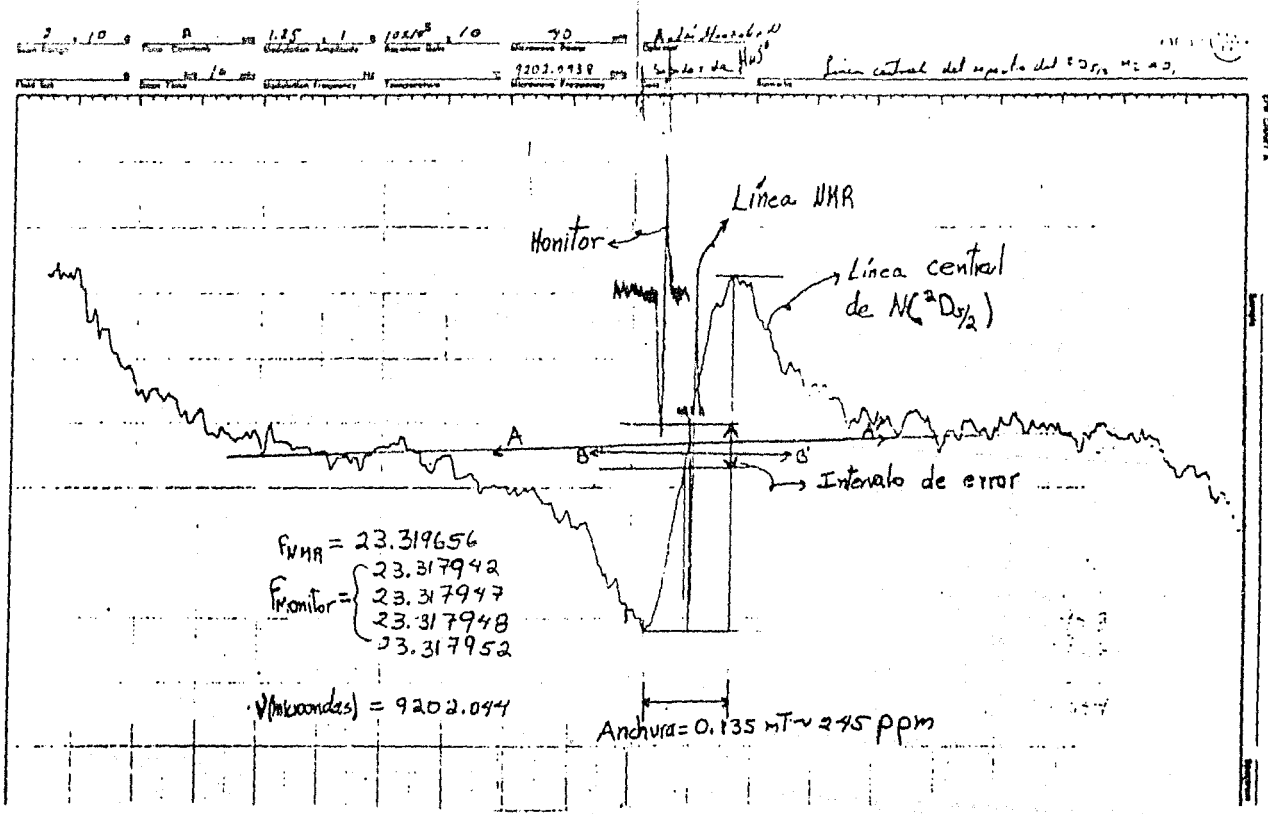


Fig.IV. Línea de  $\text{N}(\text{D}_{3/2})$  y NMR.

TABLA IV

Resultados de 10 mediciones de  $\epsilon_J({}^2D_{3/2})$

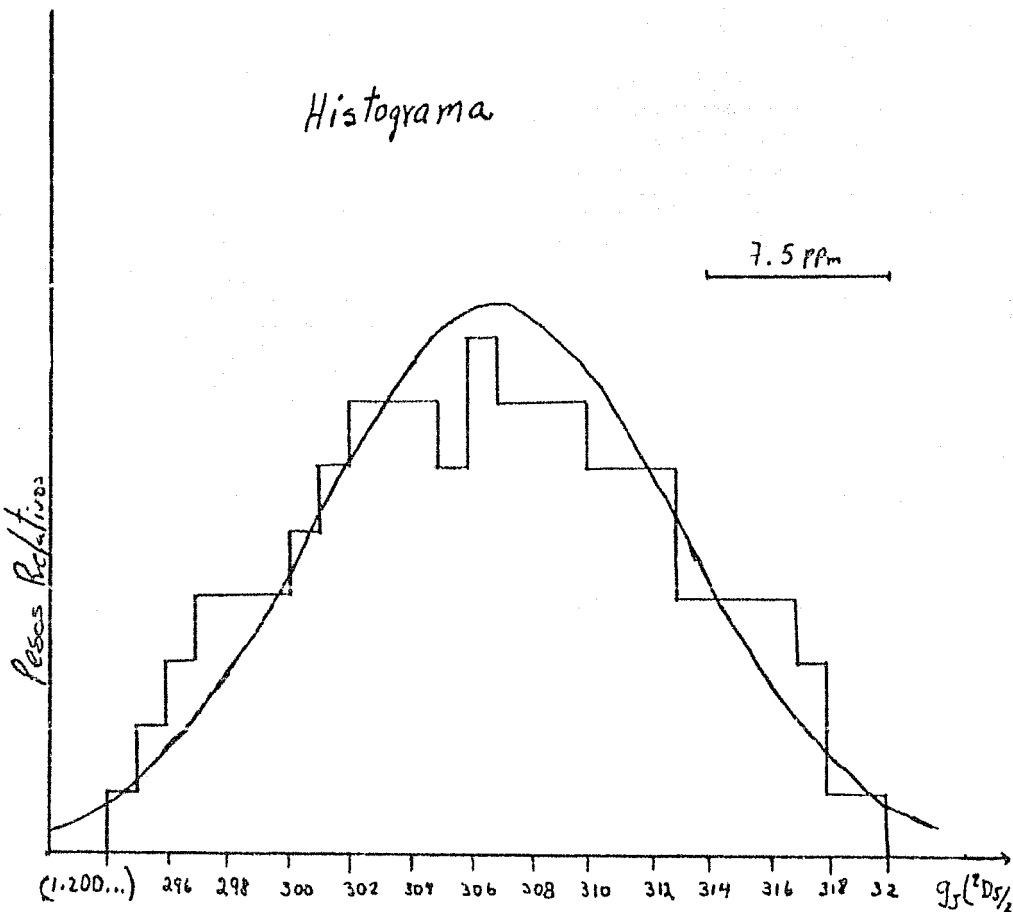
$H_0$ (Gs)	$H$ (Gs)	$\epsilon_J({}^2D_{3/2})$
657.4811	547.7173	$1.200300 \pm 7.3 \times 10^{-6}$
657.4710	547.7083	$1.200301 \pm 8.8 \times 10^{-6}$
657.4709	547.7071	$1.200303 \pm 9.4 \times 10^{-6}$
657.4683	547.7055	$1.200302 \pm 8.8 \times 10^{-6}$
657.4662	547.7019	$1.200306 \pm 8.8 \times 10^{-6}$
657.4692	547.7041	$1.200307 \pm 8.8 \times 10^{-6}$
657.4444	547.6848	$1.200309 \pm 9.8 \times 10^{-6}$
657.4354	547.6739	$1.200311 \pm 8.8 \times 10^{-6}$
657.4422	547.6795	$1.200311 \pm 8.8 \times 10^{-6}$
657.4376	547.6756	$1.200312 \pm 9.0 \times 10^{-6}$

La gráfica IV corresponde a la tabla anterior, y los errores se han superpuesto a cada valor dado. Calculando del histograma el promedio y tomando como error a la raíz cuadrática media se obtiene:

$$\epsilon_J({}^2D_{3/2}) = 1.200305 \pm 9 \times 10^{-6}$$

En una serie de 4 mediciones más, y con un montaje más firme para

# Histograma



Esta gráfica se obtuvo superponiendo el error a cada valor de la tabla IV. El promedio y la desviación cuadrática media se obtienen del histograma y con estos datos se construye la gaussiana.

su jetar la cavidad mas firme y variando algunos parámetros como la constante de tiempo y el tiempo de barrido se obtuvieron mejores líneas (fig. IV.3) . Los valores para  $g_J$  obtenidos con estas líneas son:

1.200306

1.2003114

1.200317

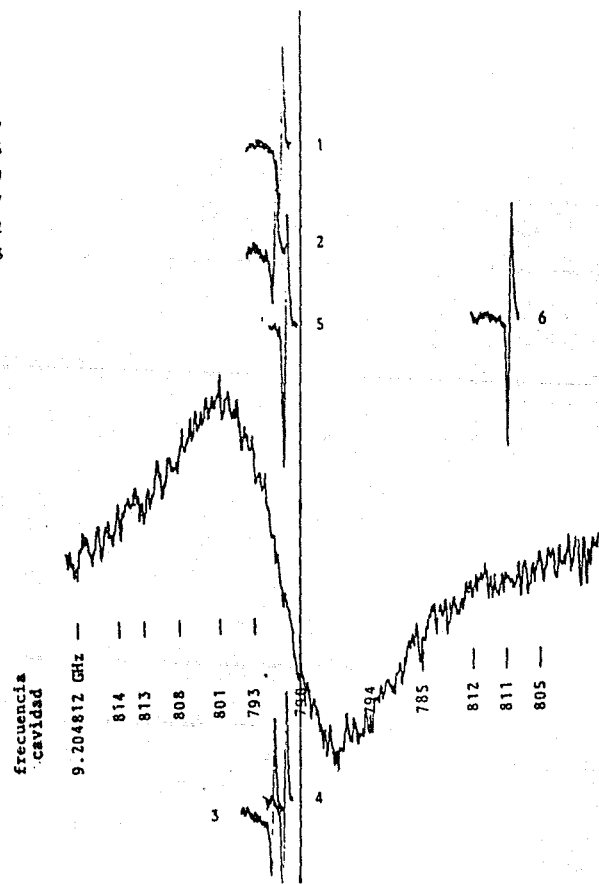
1.2003191

El promedio de estos valores es 1.200315 , y su raíz cuadrática media es  $5.4 \times 10^{-6}$ .

Se observa una tendencia hacia valores mas altos de  $g_J$  . Considerando que las condiciones experimentales fueron mejores en estas últimas mediciones, se hace un promedio pesado entre este valor y el obtenido de las 10 mediciones y se obtiene:

$$g_J (D_3/r) = 1.200311 \pm 9.0 \times 10^{-6}$$

- $\nu_p'$  (MHz)
- 1: 23.326435
  - 2: 23.326435
  - 3: 23.326319
  - 4: 23.326247
  - 5: 23.326242
  - 6: 23.338283



52

Fig. IV.3 Línea de  $N(D_{3/2})$  y NMR.



## CAPITULO V. ANALISIS DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los espectros obtenidos para calibrar el medidor de frecuencias se pueden usar para comparar los errores obtenidos en términos de las anchuras de línea que en promedio y tomadas de pico a pico fueron las siguientes:

$$N(S_{3/2}) = 15.2 \text{ ppm}$$

$$O(P_2) = 23 \text{ ppm}$$

$$N(D_{3/2}) = 245 \text{ ppm}$$

Las líneas del  $^2D_{3/2}$  son registradas fueron muy simétricas por lo que no es conveniente compararlas con líneas del  $^4S_{3/2}$ , asimétricas.

La razón de la anchuras de las líneas  $N(D_{3/2})$  a la de las líneas  $O(P_2)$  es 10.6 ppm. El error en la medición del factor  $g_J$  del oxígeno es de 1 ppm, por lo que, deberíamos esperar un error de 10.6 ppm en la medición de  $g_J(D_{3/2})$ , sin embargo, en la medición de  $g_J(P_2)$  se llega al límite de precisión en la medición del campo magnético. Existe además el antecedente de otros autores [1] que estiman un error de 8 ppm midiendo en líneas que tienen una relación señal a ruido más pobre, por lo que, el error estimado de 7.5 ppm es razonable.

Los resultados satisfactorios obtenidos en las medidas de calibración nos permiten concluir que:

$$g_J(^2D_{5/2}) = 1.200\ 311 \pm 9 \times 10^{-6}$$

El valor teórico calculado [ 7 ] es

$$g_J(^2D_{5/2}) = 1.200\ 323$$

El valor experimental está en buen acuerdo con el teórico, la diferencia es únicamente 3 ppm. Esto nos permite también corroborar la teoría dentro de un error aproximado de 10 ppm.

## APENDICE

### DISCUSION SOBRE LAS CONSTANTES UTILIZADAS

El valor de  $h/\mu_0$  reportado en el manual de espectroscopía [10] ; que se obtuvo, a su vez, de las tablas de constantes de Cohen de 1974 [11] es 0.071 448 35 T/MHz. Introduciendo este valor en (24) se obtiene un valor de  $g_J$  que es aproximadamente 10 ppm inferior al obtenido usando los valores reportados en las tablas de Cohen y Taylor de 1986 [8]. Sin embargo el valor del factor  $h/(g_p \mu_N)$ , que convierte frecuencias de resonancia de protones a campo magnético (1), obtenido de las mismas tablas de 1974 es 0.023 487 40 T/MHz, mientras que en las tablas de 1986 se encuentra  $h/(g_p \mu_N) = 0.0234 8720$  T/MHz. Esto hace que se obtenga el mismo valor de  $g_J$  si se utilizan las constantes reportadas en 1974 que si se utilizan las de 1986 [8].

La diferencia de 31 ppm que existe entre nuestros resultados y los obtenidos previamente por otros autores [1], no puede deberse a la diferencia entre los valores de las constantes reportados en 1974 y los valores reportados en 1986.

## REFERENCIAS

- [ 1 ] H.E. Radford and K. M Evenson, *Phys. Rev.* 168,70 (1968).
- [ 2 ] J.M. Hirsch, G.H. Zimmerman, III, D.J. Larson , and N.F. Ramsay, *Phys. Rev. A* 16, 484, (1977) .
- [ 3 ] H.E. Radford and V.W. Hughes, *Phys, Rev, S,* 1274 (1954).
- [ 4 ] M.A Heald and R. Bertinger , *Phys, Rev,* 96, 645 (1954).
- [ 5 ] H. S. Gutowsky and R.E. McClure, *Lett, Edit,* Nov30 , 276 (1950)
- [ 6 ] E.U. Condon and Shortley , *The Teoria de Atomic Spectra* (Cambridge, U.P England 1953)
- [ 7 ] V.Boltrán-López and T.González E.,*Phys. Rev. A* 2,1651 (1970).
- [ 8 ] E.Richard Cohen and Barry N Taylor,*Rev.Mod. Phys.*4,59 (1970)
- [ 9 ] W. C. Dickinson, *Phys, Rev,* 81, 717 (1951)
- [10] *Handbook of spectroscopy*, ed. J. W. Robinson, II, (CRS Press, Inc, Boca Raton Florida 1974 ).
- [11] Cohen, E.R. *Res, Devel* 25(3), 32, 1974.