

13. Atomi i magnetnom polju. Eksperimenti i njihov semiklasični opis

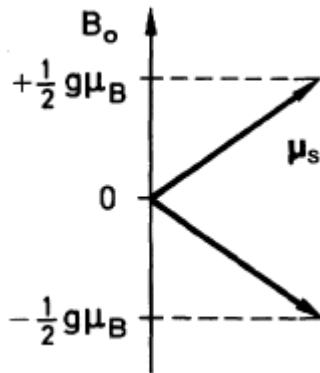
13.1. Kvantizacija pravca u magnetnom polju

U prethodnim Glavama videli smo da postoji kvantizacija pravca. Vektori ugaonih momenata u atomu se mogu orijentisati samo u izvesnim diskretnim pravcima u odnosu na neku osu (kvantizaciona osa). Kvantizacija pravca se opisuje magnetnim kvantnim brojem m . U spoljašnjem magnetnom polju, \vec{B}_0 , energija interakcije izmedju polja i magnetskog momenta elektrona u atomu, koja je ranije već bila izračunata, dovodi do cepanja energetskih termova, što se opisuje raznim mogućim vrednostima magnetnog kvantnog broja. U ovoj Glavi tretiraćemo merenja ovog energetskog cepanja.

Prva primena cepanja atomskih stanja u magnetnim poljima je određivanje magnetnih momenata atoma, i o tome je ranije bilo reči u sekciji o *Stern-Gerlach*-ovom eksperimentu. U sledećem tekstu, razmatraćemo neke druge tipove eksperimenata.

13.2. Elektron spin rezonanca

Metod elektron spinske rezonance (skraćeno ESR, ponekad i EPR za elektron paramagnetnu rezonancu) podrazumeva stvaranje prelaza izmedju energetskih stanja elektrona, koja su okarakterisana različitim vrednostima magnetnog kvantnog broja m . U opšte, degeneracija se ukida primenom spoljašnjeg magnetnog polja; frekvencije prelaza, koje su obično u oblasti mikrotalasnih frekvencija, zavise od jačine primenjenog polja. Ovom tehnikom se mogu direktno opaziti prelazi izmedju stanja sa raznim m . U Zemanovoj spektroskopiji, koja će biti opisana kasnije, opaženi prelazi su obično u optičkoj oblasti i proučavaćemo njihov odgovor na magnetna polja; u ovom slučaju prelazi izazivaju promene ne samo u magnetnom kvantnom broju već takodje i u drugim kvantnim brojevima.



Slika 13.1. Spin elektrona, a odavde i njegov magnetski moment imaju dve moguće orijentacije u odnosu na primenjeno magnetsko polje. Njima odgovaraju dve vrednosti potencijalne energije.

Princip ESR se može lako razumeti, ako se razmatra magnetni moment stvoren spinom slobodnog elektrona u magnetnom polju \mathbf{B}_0 , (Slika 13.1).

Elektron ima magnetni moment

$$\mu_s = \sqrt{s(s+1)}\mu_B g_s \quad (13.1)$$

sa mogućim komponentama duž ose kvantizacije z polja \mathbf{B}_0

$$(\mu_s)_z = \pm \frac{1}{2} g_s \mu_B \quad (13.2)$$

Potencijalna energija ovih dvaju orijentacija se razlikuje za iznos

$$\Delta E = g_s \mu_B B_0 \quad (13.3)$$

Ako se sada primeni sinusoidno magnetno polje $\vec{B}_1 = \vec{B}_1 \sin \omega t$ u pravcu normalnom na \mathbf{B}_0 prelazi izmedju stanja su izazvani ako frekvencija $\nu = \omega / 2\pi$ ispunjava uslov

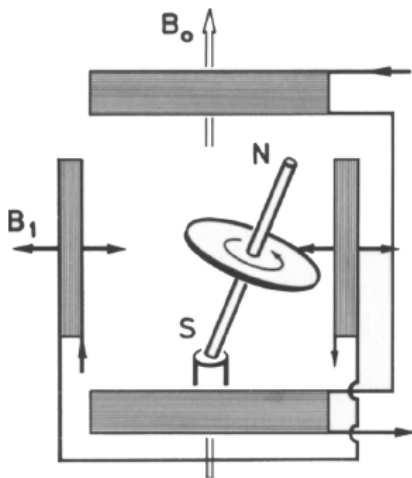
$$\Delta E = h\nu = g_s \mu_B B \quad (13.4)$$

ili u brojevima

$$\nu = 2.8026 \cdot 10^{10} \cdot B_0 \text{ Hz tesla}^{-1} \quad (13.5)$$

Prelazi sa $\Delta m = \pm 1$ su dozvoljeni magnetni dipolni prelazi. Kvantno mehanički tretman ESR sledi u Glavi 14. Frekvencija koja se mora koristiti zavisi, prema (13.5) od izbora primenjenog magnetnog polja \mathbf{B}_0 . Iz razloga osetljivosti, obično se koriste najviše moguće frekvencije, koje odgovaraju najjačem mogućem magnetskom polju. Polja i frekvencije, koje se koriste u praksi su, naravno, limitirani tehničkim okolnostima; obično su polja u oblasti od 0.1 do 1 T. Ovo dovodi do frekvencija u GHz oblasti (centimetarski talasi, cm).

Ono što je ovde diskutovano za slobodni elektron takodje važi i za slobodni paramagnetni atom. U ovom slučaju koristi se μ_j (13.3-5) ukupni magnetni momenat stvoren spinskim i orbitalnim kretanjem.



Slika 13.2. Demonstracioni eksperiment za elektron spin rezonancu: žiroskop čija je osa permanentni magnet precesira u magnetskom polju \mathbf{B}_0 (kao i u gravitacionom polju zemlje). Ugao inklinacije ose žiroskopa u odnosu na \mathbf{B}_0 se može menjati primenom oscilatornog polja \mathbf{B}_1 ako je frekvencija \mathbf{B}_1 jednaka frekvenciji precesije žiroskopa. Za demonstraciju u nastavi pogodno je konstruisati žiroskop na takav način da se pokreće na potpornom postolju S na primer, koristeći komprimovani vazduh i prateći princip vodene turbine.

Osnovna ideja ESR se može ilustrovati mehaničkim modelom (Slika 13.2): žiroskop koji je magnet precesira u magnetnom polju. Frekvencija precesije je (zanemarujući gravitacionu silu)

$$\omega_L = \frac{\left| \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \right|}{\left| \vec{L} \right|} \quad (13.6)$$

gde je μ magnetni momenat magneta i L je ugaoni momenat žiroskopa.

Frekvencija precesije, ili bolje, ugaona brzina ω_L magnetnog žiroskopa u magnetnom polju je nezavisna od ugla α između μ i B_0 jer momenat sprega stvoren poljem i brzina promene vektora ugaonog momenta, zavise na isti način od sinusa ugla α (12.12). Kada se gravitaciona sila zanemari, frekvencija ω_L se određuje samo magnetnim momentom μ i ugaonim momentom L žiroskopa, kao i spregom stvorenim poljem B_0 .

Ako sada primenimo dodatno oscilujuće polje B_1 sa frekvencijom ω normalno na pravac B_0 opaziće se kontinualno opadanje ili povećanje ugla inklinacije α zavisno da li je polje u fazi ili van faze kretanja žiroskopa, pod uslovom da je frekvencija ω jednaka ω_L .

Ovaj model se može neposredno primeniti i na atom. Zamenimo magnetni momenat magneta momentom atoma i dobijemo za kružnu frekvenciju elektron spinske rezonance sledeći uslov

$$\omega_L = \frac{\left| \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \right|}{\left| \vec{l} \right|} = \gamma B_0 \quad (13.7)$$

Ovo je Larmorova frekvencija koja je već uvedena u Sekciji 12.3.

U klasičnom žiroskopskom modelu, vrh žiroskopske ose se kreće spiralnom orbitom iz jedne stabilne pozicije ka drugoj. Ova slika se može sa znatnom tačnošću primeniti na kretanje spina ili orbitalnog ugaonog momenta atoma. Postoje i dodatne mogućnosti za predstavljanje (*picturing*) rezonantnih prelaza, koji koristi činjenicu da spin ili ugaoni momenti atoma imaju samo određene diskretno dozvoljene stacionarne orijentacije u konstantom magnetnom polju B_0 . U ovoj slici, spin pravi prelaze između ovih diskretnih energetske nivoa pod uticajem oscilujućeg polja B_1 . Ovo praktično znači da u slučaju da je spin $1/2$, spin stalno i brzo menja orijentaciju sa jedne moguće orijentacije na drugu, kada je rezonantni uslov 13.7 ispunjen.

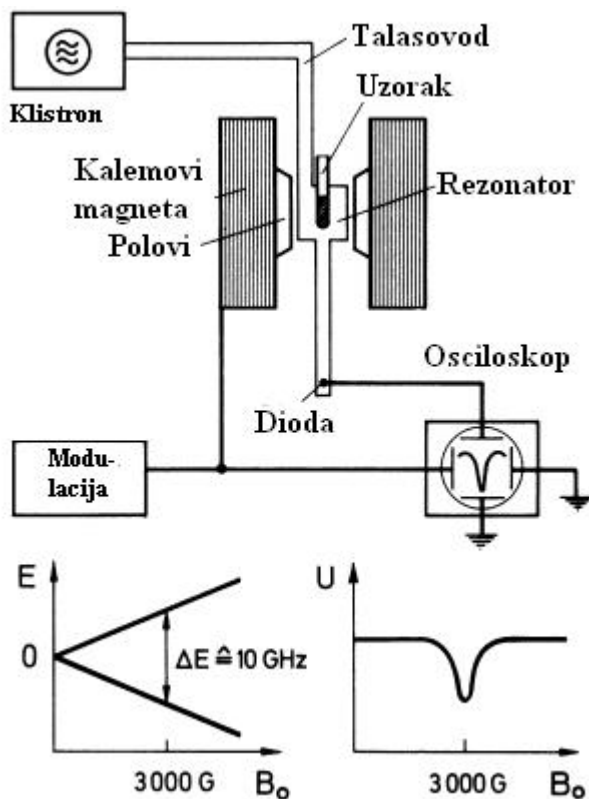
ESR je prvi put opažena 1944 od strane ruskog fizičara *Zavoisky*-og. Analogno spin rezonaca paramagnetnih atomskih jezgara se vidi pod identičnim uslovima na frekvencijama za 3 reda veličine manjim, zbog toga što je nuklearni momenat za oko 1000 puta manji od atomskog magnetnog momenta; odgovarajuće frekvencije su u oblasti radio frekventnih talasa. Nuklearna magnetna rezonanca NMR je opažena u čvrstom stanju 1946. od strane *Bloch*-a i *Purcell*-a, skoro 10 godina posle nego što je to

prvi put vidjena od strane Rabi-ja koji je merio žiromagnetni odnos jezgara u gasnim atomima (sekcija 20.6).

Šema ESR aparature je prikazana na slici 13.3. Danas se ESR spektrometri ubrajaju u standardnu spektroskopsku opremu u mnogim fizičkim i hemijskim laboratorijama. Iz tehničkih razloga, obično se koristi fiksna frekvencija u spektrometrima; magnetno polje se menja da bi se ispunili uslovi rezonance i dobio ESR prelaz u apsorpciji i ponekada u emisiji. Uzorak se obično smešta u mikrotalasnom rezonatoru; često se koristi talasna dužina 3 cm (tzv X band). Mikrotalasno zračenje se generiše klystronom i detektuje visoko frekventnom diodom ili bolometrom.

ESR se koristi za

- precizno određivanje žiromagnetnog količnika i g faktora elektrona;
- merenje g faktora atoma u osnovnom i ekscitovanim stanjima za svrhe analize dijagrama termova;
- proučavanje raznih vrsta paramagnetnih stanja i centara u fizici čvrstog stanja i u hemiji; molekularnih radikala, paramagnetnih jona u jonskim i metalnim kristalima, i td.



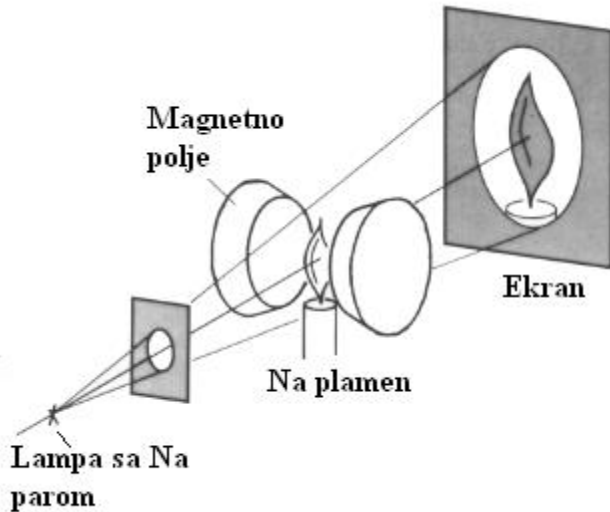
Slika 13.3. Elektron spin rezonanca. Gore. Šematski prikaz eksperimentalnog uređaja. Uzorak se smešta u rezonantnu šupljinu između polova elektromagneta. Mikrotalas se generiše klystronom i detektuje diodom. Da bi se povećala osetljivost detekcije moduliše se polje B_0 . Dole, levo: Energetska stanja slobodnog elektrona kao funkcija primenjenog magnetskog polje. Dole, desno. Signal U iz diode kao funkcija B_0 za rezonancu.

Puna važnost ESR će postati jasna posle tretmana hiperfine strukture, t.j. kada diskutujemo interakciju elektronskog spina sa spinom susednog jezgra. Koristeći ovu interakciju, nazvanu hiperfino cepanje (Glava 20) može se odrediti prostorna raspodela elektrona u molekulima u tečnostima i čvrstim telima. Više informacija o ESR i njenom značaju za fiziku atoma, molekula i čvrstih tela je dato u H. Haken i H.C. Wolf: *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*. Glava 19.

13.3. Zemanov efekat

13.3.1. Eksperiment

Cepanje energetskih termova atoma u magnetnom polju se može opaziti kao cepanje frekvencija prelaza (cepanje linija, prim. prev) u optičkim spektrima (ili kao pomeraj). Cepanje ovog tipa spektralnih linija u magnetnim poljima je prvi put opaženo 1896. od strane Zeeman a.



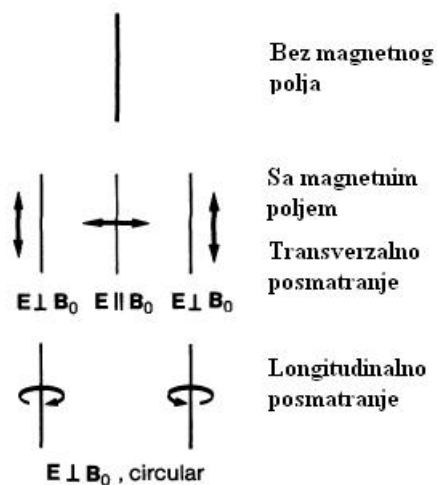
Slika 13.4. Demonstracioni eksperiment za Zeman-ov efekat. Plamen obojen sa NaCl ili natrijumom se pojavljuje tamnim kada se koristi svetlost iz Na lampe. Nakon uključenja magnetskog polja, on postaje sjajan, jer je ranije postojeća rezonanca izmedju svetlosti lampe i svetlosti natrijumovog plamena uništena Zeeman ovim efektom. Talasna dužina svetlosti iz plamena je malo promenjena usled magnetskog polja: ovo je dovoljno za uklanjanje rezonance.

Efekat je mali; za njegovo opažanje, potrebna je spektralna aparatura vrlo visoke rezolucije. Ovo je ili spektrometar sa difrakcionom rešetkom sa dugom žižinom daljinom i velikim brojem linija po cm u rešetki, ili interferometri spektrometar, uglavnom *Fabry-Perot*-ov interferometar. Ove teme ćemo diskutovati detaljnije u Glavi 22.

Postoji medjutim, jednostavna demonstracija (Slika 13.4) koja pokazuje pomeraj spektralnih linija u magnetnom polju na drastičan način; plamen koji je usled prisustva natrijuma obojen u žuto nije providan za žutu svetlost natrijumove lampe, zbog rezonance, to jest, svetlost čija se talasna dužina poklapa sa apsorpcijom i emisijom u plamenu. Ako se, medjutim primeni magnetno polje na plamen, rezonanca izmedju svetlosnog izvora (Na lampa) i apsorbera (Na plamen) se uguši. Na ekranu prethodno tamni plamen postaje sjajan, jer je sada transparentan za svetlost Na lampe.

Sa *Fabry-Perot*-ovim interferometrom ili sa spektrometrom sa rešetkom dovoljne rezolucije, cepanje u magnetnom polju se može i kvantitativno meriti. Cepanje u srednjim magnetnim poljima je ilustrovano na Slikama 13.5 i 13.6. Cepanje kadmijumove linije na slici 13.5 je tzv. obični (normalni) *Zeeman*-ov efekat; poprečnim posmatranjem (tj. posmatranjem normalno na pravac primenjenog magn polja Slika 13.7) vidi se nepomerena linija kao i dve simetrične komponente, obe linearno polarizovane. U uzdužnom pravcu (paralelno sa linijama polja) vide se samo dve pomerene komponente; one su cirkularno polarisane u ovom slučaju.

Cepanje D linije Na atoma prikazano na Slici 13.6 je anormalni *Zeeman*-ov efekat. Broj komponenti u koje se spektralna linija cepa je veći nego u normalnom *Zeman*-ovom efektu. Oba, normalni i anormalni *Zeeman*-ovi efekti se spajaju u tzv. *Pashen Back*-ov efekat u dovoljno velikom magnetnom polju B_0 . Sada ćemo diskutovati ova tri efekta dejstva magnetnog polja na spektralne linije i energetske termove atoma.

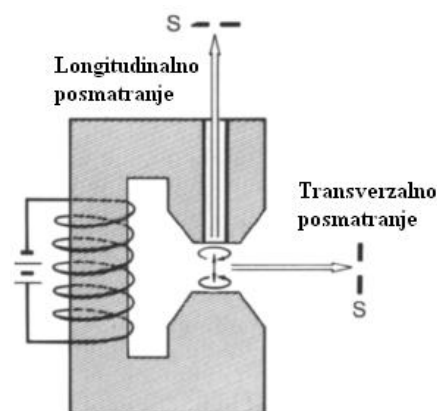


Slika 13.5. Normalan Zeeman-ov efekat, za atom Cd na $\lambda=643.8$ nm. Pri transverzalnemu posmatranju vidi se originalna linija i dve simetrično pomerene komponente. Pri longitudinalnom posmatranju, vide se samo pomerene komponente. Naznačeni su vektori polarizacije E .



Slika 13.6. Anomalni Zeeman-ov efekat; ovde su korišćene natrijumove D linije. Linija D_1 se cepa u 4 komponenti, D_2 linija se cepa u 6 u magnetnom polju. Talasne dužine D_1 i D_2 linija su 5896 \AA i 5889 \AA . Energija raste udesno na dijagram.

Slika 13.7. Transverzarno i longitudinalno posmatranje spektralnih linija u magnetnom polju. Tri komponentni elektroni korišćeni u klasičnom opisu Zeeman-ovog efekta su naznačeni (orbite sa strelicama u prostoru između polova magneta). Emisija svetlosti se posmatra bilo transverzarno bilo longitudinalno (kroz otvor probušen u magnetu). S je ulazni otvor spektrometra.

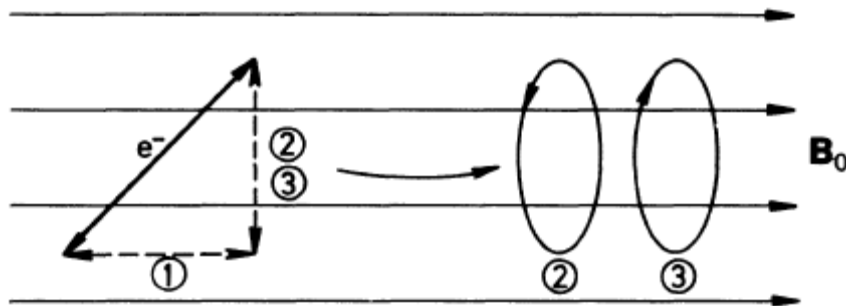


13.3.2. Objašnjenje Zeeman-ovog efekta sa tačke gledišta klasične elektronske teorije

Zeeman-ov efekat se može razumeti u velikoj meri koristeći klasičnu elektronsku teoriju, što je, ubrzo po otkriću efekta, pokazao *Lorentz*. Ograničićemo se ovde na normalni *Zeman*-ov efekat- cepanje stanja sa čistim orbitalnim momentom. Ako je ukupni ugaoni momenat sastavljen i od spinske i od orbitalne komponente govori se o anomalnom *Zeman*-ov efektu.

Diskutovaćemo emisiju svetlosti od strane elektrona čije se kretanje oko jezgra interpretira kao oscilovanje, na primer razmatrajući projekciju kretanja u izvesnom pravcu. Postavljamo pitanje: “kako sila magnetnog polja deluje na zračenje elektrona?” Elektron koji zrači se tretira kao linearni oscilator sa slučajnom orijentacijom u odnosu na linije sila magnetnog polja (Slika 13.8).

U modelu, zamenimo elektron, tri komponentnim oscilatorom prema pravilu sabiranja vektora; komponenta oscilatora 1 oscilira linearno, paralelno pravcu \mathbf{B}_0 . Oscilatori 2 i 3 osciliraju kružno u suprotnim pravcima i u ravni normalno na pravac \mathbf{B}_0 . Ovakvo razdvajanje u komponente je dozvoljivo, pošto se bilo koji linearni oscilator može predstaviti kao suma dva kružna oscilatora koji osciliraju suprotno. Bez polja \mathbf{B}_0 frekvencije svih komponenti oscilatora su jednake frekvenciji originalnog oscilatora, tj ω_0 .



Slika 13.8. Klasično objašnjenje Zeeman-ovog efekta. Oscilacije elektrona se razlažu u tri komponente.

Razmotrimo kako deluju sile magnetnog polja na svaku od tri komponente elektronskog oscilatora.

-Komponenta 1, paralelna polju ne oseća nikakvu silu. Njegova frekvencija ostaje nepromenjena; on emituje svetlost, koja je linearno polarisana sa vektorom \mathbf{E} koji je paralelan vektoru \mathbf{B}_0 .

-Kružno oscilirajuće komponente 2 i 3 se ubrzavaju ili usporavaju usled efekta magnetne indukcije u polju \mathbf{B}_0 , zavisno od pravca njihovog kretanja. Njihove frekvencije se smanjuju ili povećavaju za iznos

$$\delta\omega = \frac{1}{2}(e/m_0)B_0 = \frac{\mu_B}{\hbar}B_0 \quad (13.8)$$

Ovo je skoro isti izraz koji smo imali ranije poznat kao Larmorova frekvencija. Razlikuje se od Larmove frekvencije samo za faktor 2, jer ovde radimo sa orbitalnim momentom ($g=1$) umesto sa spinskim momentom ($g=2$), kao što je bilo u slučaju Larmorove frekvencije, koja se primenjuje na elektron spinsku rezonancu.

Klasično, može se izračunati pomeraj frekvencije $\delta\omega$ za komponente oscilatora na sledeći način: bez primenjenog magnetnog polja kružna frekvencija komponente elektrona je ω_0 . Kulonova i centrifugalna sila su u ravnoteži, tj.

$$m\omega_0^2 r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} r$$

U homogenom magnetskom polju \mathbf{B}_0 primenjenom u z pravcu, Lorentzova sila deluje kao dodatak; u Dekartovim koordinatama važe sledeće jednačine kretanja

$$m\ddot{x} + m\omega_0^2 x - e\dot{y}B_0 = 0 \quad (13.9a)$$

$$m\ddot{y} + m\omega_0^2 y + e\dot{x}B_0 = 0 \quad (13.9b)$$

$$m\ddot{z} + m\omega_0^2 z = 0 \quad (13.9c)$$

Iz (13.9c) neposredno nalazimo rešenje za komponentu oscilatora 1, $z=z_0\exp(i\omega_0 t)$, tj. frekvencija elektrona koji oscilira u z pravcu ostaje nepromenjena.

Da bi se rešilo (13.9a) i (13.9b) zamenimo $u=x+iy$ i $v=x-iy$. Lako je pokazati da jednačina ima sledeća rešenja (sa uslovom $eB_0/2m \ll \omega_0$):

$$u = u_0 e^{i(\omega_0 - \frac{eB_0}{2m})t} \quad i \quad v = v_0 e^{i(\omega_0 + \frac{eB_0}{2m})t}$$

Ovo su jednačine kretanja za kretanja “levo” i “desno” sa frekvencijama $\omega_0 \pm \delta\omega$ sa $\delta\omega = eB_0/2m$. Komponente oscilatora 2 i 3 emituju i apsorbuju cirkularno polarizovanu svetlost sa frekvencijom $\omega_0 \pm \delta\omega$.

Cepanje opaženo u normalnom Zemanovom efektu je korektno predviđeno klasičnim modelom. Promena frekvencije je

$$\delta\nu = \delta\omega / 2\pi = \frac{1}{4\pi} \frac{e}{m_0} B_0 \quad (13.10)$$

Za magnetno polje jačine 1 T dobija se vrednost

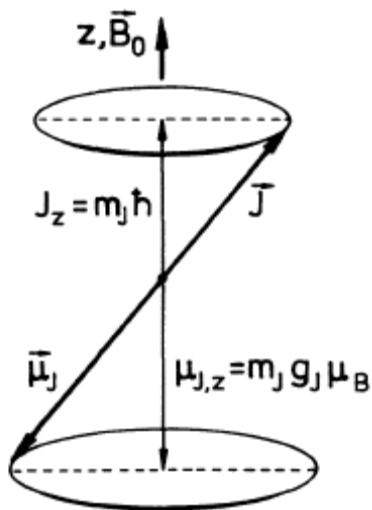
$$\delta\nu = 1.4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \equiv 0.465 \text{ cm}^{-1} \quad (13.11)$$

Nezavisno od frekvencije ν dobijamo isti pomeraj $\delta\nu$ za sve spektralne linije za dato magnetno polje \mathbf{B}_0 . Teorija i eksperiment se ovde u potpunosti poklapaju. Za polarizaciju Zemanovih komponenti nalazimo sledeće predviđanje: komponente osilatora 1 imaju radijacione karakteristike Hertzovog dipolnog osilatora koji osciluje u pravcu paralelnom sa \mathbf{B}_0 . U praksi vektor \mathbf{E} emitovanog zračenja oscilira paralelno sa \mathbf{B}_0 i intenzitet zračenja je nula u pravcu \mathbf{B}_0 . Ovo odgovara tačno eksperimentalnim rezultatima za nepomerenu Zeemanovu komponentu; ona se takodje naziva π komponenta (π paralelno). Ako se zračenje osilatora 2 i 3 posmatra u pravcu \mathbf{B}_0 nalazi se da je ono cirkularno polarisano; u pravcu normalnom na \mathbf{B}_0 je linarno polarisano. Ovo se takodje slaže sa eksperimentalnim rezultatima. Ova zračenja se nazivaju σ^+ i σ^- , (od nemačke reči “senkrecht”), i + i – označavaju povećanje i opadanje frekvencije. σ^+ zračenje je desno cirkularno polarisano, a σ^- je levo cirkularno polarisano. Pravac je definisan u odnosu na linije sila polja \mathbf{B}_0 , ne u odnosu na pravac prostiranja svetlosti.

Različita polarizacija Zemanovih komponenti se koristi u optičkom pumpanju. U ovoj tehnici ekscitujuća svetlost se može polarisati tako da pobudjuje (naseljava) pojedine Zeeman-ove nivoe selektivno, i tako da proizvodi orijentaciju spina. Više o ovome u poglavlju 13.5.

13.3.3. Vektorski model normalnog Zemanovog efekta

U prošloj sekciji dat je čisto klasični tretman normalnog Zeeman-ovog efekta: sada ćemo učiniti prvi korak ka kvantno mehaničkom opisu. Za ovu svrhu iskoristimo vektorski model koji već uveden u Sekciji 12.2. (vidi takodje sliku 13.9). Kompletan kvantno mehanički tretman će biti dat u Glavi 14. Vektori ugaonog momenta \mathbf{j} i magnetni momenat $\boldsymbol{\mu}_j$, koji je kuplovan sa \mathbf{j} , precesiraju zajedno oko polja \mathbf{B}_0 . Dodatna energija atoma koja potiče od magnetskog polja je onda (Glava 12 i slika 13.9).



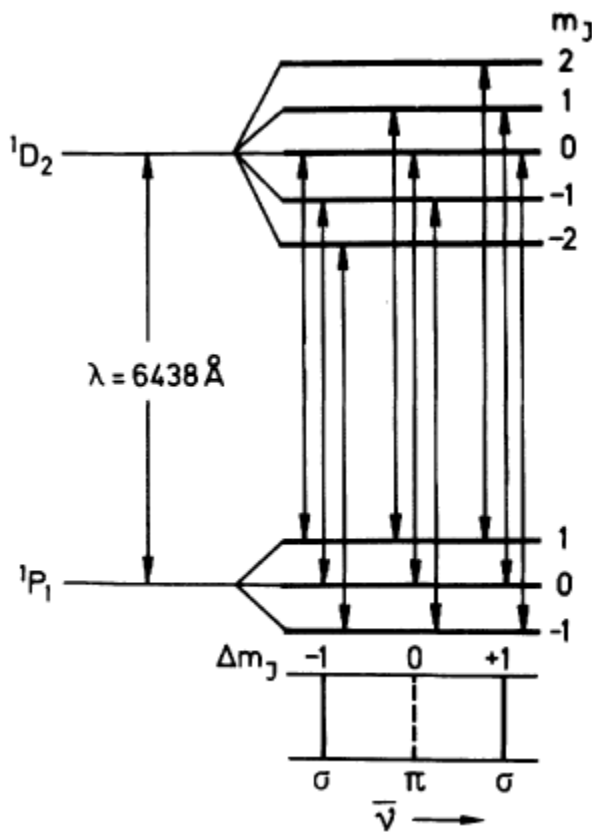
Slika 13.9. Precesija \mathbf{J} i $\boldsymbol{\mu}_j$ oko pravca primenjenog polja \mathbf{B}_0 : normalni Zeeman-ov efekat, tj $J=L$.

$$V_{m_j} = -(\vec{\mu}_j)_z \cdot \vec{B}_0 = m_j g_j \mu_B B_0 \quad \text{sa} \quad m_j = j, j-1, \dots, -j \quad (13.12)$$

Ovde je faktor g_1 iz jednačine (12.10) zamenjen sa g_j jer se razmatra ukupni angularni momenat.

$2j+1$ - struka degeneracija je ovako ukinuta, i term se cepa u $2j+1$ komponenti. One su energetske ekvidistantne. Rastojanje između dve komponente sa $\Delta m_j=1$ je

$$\Delta E = g_j \mu_B B_0$$



Slika 13.10. Normalni Zeeman-ov efekat. Cepanje linije $\lambda=6438 \text{ \AA}$ neutralnog atoma Cd, prelaza $^1P_1 \rightarrow ^1D_2$ u tri komponente. Prelazi sa $\Delta m_j=0$ se nazivaju π prelazi; prelazi sa $\Delta m_j=\pm 1$ su σ prelazi. Kvanti broj J se ovde piše velikim slovima jer atom ima nekoliko elektrona (Vidi Glavu 17). Ovde $S=0$ i $J=L$ tj. radimo sa čisto orbitalnim magnetizmom.

Ako ignorišemo spin i razmatramo samo orbitalni magnetizam (tj normalni Zeemanov efekat) g_j ima numeričku vrednost 1 i dobija se

$$\delta\nu = \frac{1}{4\pi} \frac{e}{m_0} B_0 \quad (13.13)$$

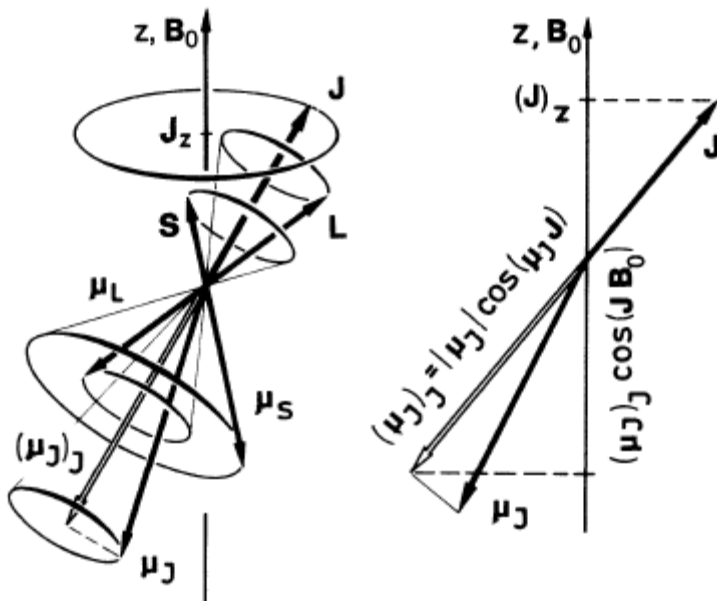
Veličina cepanja je, tako, ista kao i u klasičnoj teoriji. Za optičke prelaze, mora se uzeti u obzir sledeće selekciono pravilo

$$\Delta m_j = 0, \pm 1.$$

Tako, iz kvantne teorije se dobija da je broj linija uvek tri; uobičajeni Zeemanov triplet.

Kao primer na slici 13.10 pokazan je dijagram cepanja kadmijumove linije. Moramo da ukažemo da je orbitalni ugaoni moment stanja Cd sastavljen od orbitalnih ugaonih momenata dva elektrona, i da je zato indiciran sa velikim slovom L. Spinovi dva elektrona su antiparalelni i tako kompenzuju jedan drugu, dajući ukupan spin $S=0$. Prelazi između komponenti različitih termova (tj. 1P_1 ili 1D_2 na slici 13.10) sa istim Δm_J su energetske isti. Cepanje je jednako u svim slučajevima jer je u igri samo orbitalni magnetizam. (Vidi diskusiju o Lande-ovom g faktoru u sekciji 13.3.5, naročito (13.18)). Nepomerena linija odgovara prelazu $\Delta m=0$, dok su pomerenе linije prelazi sa $\Delta m=\pm 1$. One su kružno polarisane.

Polarizacija i normalno Zemanovo cepanje su dobar primer principa korespondencije (Seksija 8.11). Na osnovu očuvanja ugaonog momenta za sistem elektrona i svetlosnih kvantata, polarizaciono ponašanje Zemanovog efekta implicira da svetlosni kvanti imaju ugaoni moment $1 \cdot \hbar$.



Slika 13.11. LEVO: Veza između ugaonog momenta J , magnetnog momenta μ_J i njihove orijentacije u odnosu na magnetno polje B_0 za jaku spin orbit interakciju, vidi također Sliku 13.13. Vektori ugaonih momenata S i L se kombinuju i grade J . Slično, asociirani magnetni momenti μ_L i μ_S se kombinuju i grade μ_J . Pošto spinski i orbitalni magnetizmi imaju različite žiromagnetske odnose, pravci vektora J i μ_J su različiti. Šta se može opaziti je projekcija μ_J na J , kao vremenska srednja vrednosti mnogih precesionih ciklusa. To je opažena komponenta $(\mu_J)_J$ koja se predstavlja kao $\bar{\mu}_J$ ili $\bar{\mu}_S$. U jednoelektronskom sistemu mogu se koristiti mala slova za S, L i J , kao što je to uradjeno u tekstu.

DESNO: Projekcija μ_J na vektor J je $(\mu_J)_J$, vidi i Sliku 13.14. Projekcija $(\mu_J)_J$ na B_0 se računa koristeći Landeov faktor. Kako su ugaoni momenti S i L jako spregnuti, vektor μ_J precesira brzo oko negativnog produženja vektora J . Može se jedino opaziti vremenska srednja vrednost $(\mu_J)_J$ u pravcu J . Ovo je sporo zbog slabog kuplovanja oko ose B_0 . Magnetska energija je proizvod jačine polja B_0 i komponente $(\mu_J)_J$ u pravcu B_0 tj. $(\mu_J)_z$ ili $(\mu_J)_z \cdot \vec{B}_0$. Mala slova se mogu koristiti umesto J, L i S u slučaju jednoelektronskih sistema.

Slika 13.11 ilustruje anomalni Zeeman-ov efekat (Sekcija 13.3.4). Normalni Zeemanov efekat (Sekcija 13.3.3) je jednostavniji. Iz $S=0$ sledi $\mu_J = \mu_L$, i pravci vektora $-\mu_J$ i $L=J$ konicidiraju; vidi sliku 13.9.

13.3.4. Anomalni Zeeman-ov efekat

O anomalnom Zeeman-ovom efektu se govori kada ugaoni moment i magnetni moment dva terma izmedju kojih se odigrava optički prelaz, ne mogu da budu opisani jednim od dva kvantna broja s ili l (ili S ili L), već su određeni sa oba. Ovo je opšti slučaj u kome je atomski magnetizam superpozicija spinskog i orbitalnog magnetizma. Izraz, "anomalni" Zeeman-ov efekat je istorijski i u suštini je kontradiktoran, jer je baš ovo normalan slučaj.

U slučaju anomalnog Zeeman-ovog efekta, termovi izmedju kojih je optički prelaz imaju različite g vrednosti, jer je relativni doprinos spinskog i orbitalnog magnetizma u dvama stanjima različit. Ovi g faktori se određuju ukupnim ugaonim momentom j i zato se nazivaju g_j faktori. Cepanje termova u osnovnom i pobudjenim stanjima je zato različito, na suprot situaciji u normalnom Zeemanovom efektu. Ovo stvara veliki broj spektralnih linija. Računanje g faktora je dato u Sekciji 13.3.5.

Ovde ćemo koristiti natrijumovu D liniju (Slika 13.12) kao primer za diskusiju anomalnog Zeeman-ovog efekta.

Za tri terma koji učestvuju u prelazima koji stvaraju NaD liniju, naime $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, i $^2P_{3/2}$ magnetni momenti u pravcu polja su

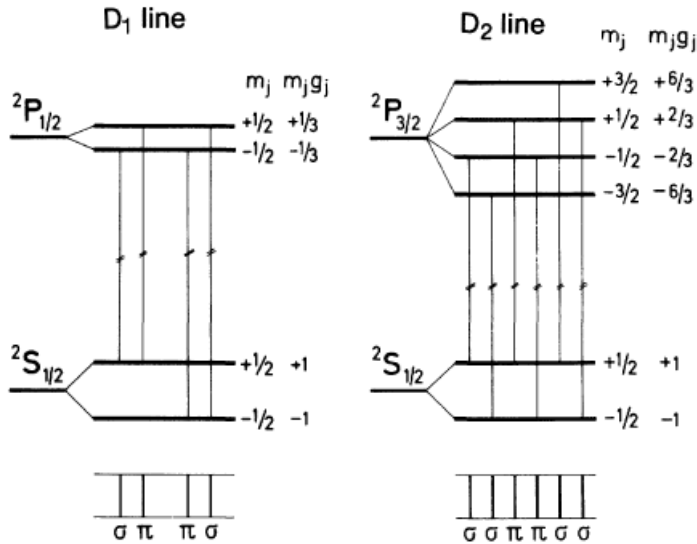
$$(\mu_j)_{j,z} = -m_j g_j \mu_B \quad (13.14)$$

i energija interakcije je

$$V_{mj} = (\mu_j)_{j,z} B_0 \quad (13.15)$$

Broj komponenti cepanja u polju je dat sa m_j i ponovo je $2j+1$. Rastojanje izmedju komponenti sa raznim vrednostima m_j , takozvane Zeeman-ove komponente- nije više isto za sve termove i zavisi od kvantnih brojeva l , s i j :

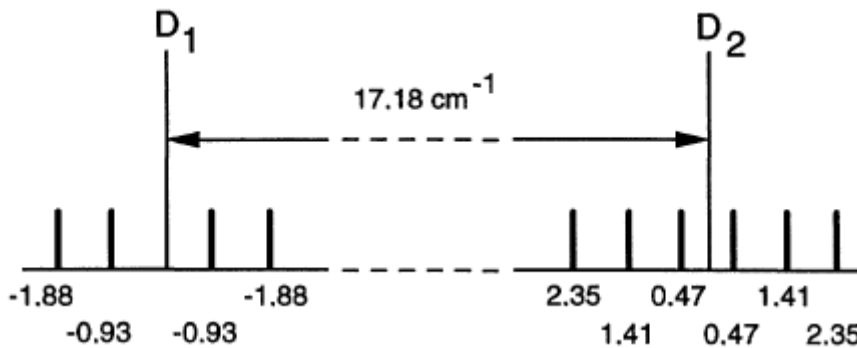
$$\Delta E_{m_j, m_{j-1}} = g_j \mu_B B_0 \quad (13.16)$$



Slika 13.12. Anomalni Zeeman-ov efekat. Cepanje D_1 i D_2 linija neutralnog Na atoma, koje nastaju u prelazima $^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}$ i $^2S_{1/2} - ^2P_{3/2}$ u 4 i 6 linija, respektivno u magnetskom polju. Ovde $S=0$ i radi se sa čisto orbitalnim magnetizmom. $^2P_{3/2}$ je energetski više nego $^2P_{1/2}$ što nije prikazano na slici. Uporedi takodje sa Sl.12.18.

Eksperimentalno je nadjeno da $g_J=2$ za stanje $^2S_{1/2}$, za stanje $^2P_{1/2}$ je $2/3$ i $4/3$ za stanje $^2P_{3/2}$. Objasniceemo ove g faktore u sledećoj sekciji. Za optičke prelaze opet su selekciona pravila $\Delta m_j = 0, \pm 1$. Ovo daje 10 linija kao što je prikazano na slici 13.12.

Značaj Zeeman-ovog efekta je prevashodno u empirijskoj analizi termova. Cepanje termova zavisi jednoznačno od brojeva l, s i j ili za više elektronske sisteme od L, S i J (Glava 17). Kvantni brojevi se zato mogu empirijski odrediti iz merenja Zemanovog efekta.



Slika 13.13. Energetsko cepanje D_1 i D_2 linija (u cm^{-1}) u magnetskom polju 3 T (Zeeman-ov efekat).

13.3.5 Magnetni momenti sa spin orbit sprezanjem.

U anomalnom Zeeman-ovo cepanju, nalaze se i drugačije vrednosti za g od 1 (za orbitalni) i 2 (za spinski magnetizam). Ovo se može razumeti kvantitativno kroz vektorski model.

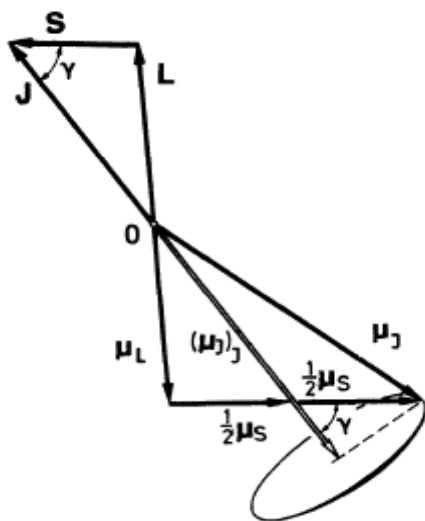
g_J faktor povezuje veličinu magnetnog momenta atoma i ukupnog ugaonog momenta. Magnetni momenat je vektorska suma orbitalnog i spinskog magnetnog momenta.

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_l$$

Pravac vektora $\vec{\mu}_l$ i \vec{l} je takav da su antiparalelni, kao i za vektore $\vec{\mu}_s$ i \vec{s} . Nasuprot tome pravci vektora \vec{j} i $-\vec{\mu}_j$ generalno se ne poklapaju. Ovo je rezultat razlike u g faktorima za spinsko i orbitalno kretanje. Ovo je demonstrirano na slikama 13.14 i 13.11.

Magnetni momenat $\vec{\mu}_j$ koji je rezultat sabiranja vektora $\vec{\mu}_s$ i $\vec{\mu}_l$, precesuje oko ukupnog ugaonog momenta \vec{j} , čiji je pravac fiksiran u prostoru. Usled jakog sprezanja ugaonih momenata precesija je brza. Zato se samo vremenski srednja vrednost njegove projekcije na \vec{j} može opaziti jer ostale komponente poništavaju jedna drugu u svakom momentu vremena. Ova projekcija $(\vec{\mu}_j)_j$ opet precesira oko \mathbf{B}_0 ose, primenjenog magnetnog polja. U računanju magnetnog doprinosa energiji V_{mj} projekcija $\vec{\mu}_j$ na \vec{j} osu $(\vec{\mu}_j)_j$ se mora umetnuti u (13.15). Njegova veličina se može izračunati iz vektorskog modela; sa slika 13.11 i 13.14, j komponenta $\vec{\mu}_j$ je

$$(\vec{\mu}_j)_j = |\vec{\mu}_l| \cos(\vec{l}, \vec{j}) + |\vec{\mu}_s| \cos(\vec{s}, \vec{j}) \mu_B \left[\sqrt{l(l+1)} \cos(\vec{l}, \vec{j}) + 2\sqrt{s(s+1)} \cos(\vec{s}, \vec{j}) \right]$$



Slika 13.14. Računanje J komponenti μ_j i interpretacija razlike g faktora orbitalnog i spinskog magnetizma. Ponovo, mala slova, s, l i j se primejuju na jednoelektronske sisteme, a velika slova S, L i J za višeelektronske.

Izrazi za $\cos(\vec{l}, \vec{j})$ i $\cos(\vec{s}, \vec{j})$ se izvode sa slika 13.14 i 13.11 koristeći definiciju kosinusa. Dužina vektora je opet $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ i $\sqrt{s(s+1)}\hbar$ respektivno. Dublje kvantno mehaničko opravdanje je dato u Sekciji 14.3

Sada imamo veličinu $(\vec{\mu}_j)_j$

$$\left| \vec{(\mu_j)}_j \right| = \frac{3j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2\sqrt{j(j+1)}} \mu_B = g_j \sqrt{j(j+1)} \mu_B \quad (13.17)$$

i za momenat

$$\vec{(\mu_j)}_j = -g_j \mu_B \frac{\vec{j}}{\hbar} \quad \text{sa}$$

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (13.18)$$

i za komponentu u z pravcu

$$(\mu_j)_{j,z} = -m_j g_j \mu_B \quad (13.19)$$

Landeov g_j faktor definisan na ovaj način ima numeričku vrednost 1 za čisto orbitalni magnetizam ($s=0$) i 2 (tačnije 2.0023) za čisto spinski magnetizam ($l=0$). Za mešani magnetizam opažaju se vrednosti različite od ova dva slučaja. Odgovarajućim zamenama može se videti da g faktori dati u prethodnoj sekciji za Na atom se dobijaju iz (13.18). U mnogim više-elektronskim atomima kvantni brojevi s , l i j se zamenjuju sa S , L i J što je već pomenuto ranije (vidi i poglavlje 13.3.3). Ovo je učinjeno na slikama 13.11 i 13.14.

13.4. Paschen Backov efekat.

Prethodno razmatranje cepanja spektralnih linija u magnetnom polju se odnosi na “slabo” magnetno polje. Slabo, znači da je cepanje energetskih nivoa u magnetnom polju malo u poredjenju sa cepanjem usled fine strukture; ili drugim rečima sprezanje između orbitalnog i spinskog momenta, tzv. spin orbitalno sprezanje je jače nego sprezanje bilo spina ili orbitalnog momenta pojedinačno sa spoljašnjim magnetnim poljem. Kako spin orbitalno sprezanje raste rapidno sa povećanjem atomskog broja Z (sekcija 12.8) uslovi za jako polje se sreću na mnogo manjim poljima kod lakih atoma nego kod teških atoma. Na primer, spin orbit cepanje Na D linije je 17.2 cm^{-1} dok je cepanje odgovarajuće linije Li atoma 0.3 cm^{-1} . Zeeman-ovo cepanje spoljašnjim poljem $B_0 = 3 \text{ T}$ je isto u oba slučaja, oko 1 cm^{-1} . Tako, ovo polje je jako magnetno polje za litijum, ali slabo za natrijum.

Kada je magnetsko polje \mathbf{B}_0 dovoljno jako tako da gornji uslov nije više zadovoljen, slika cepanja se uprošćava. Magnetsko polje razbija fino strukturno sprezanje. Vektori \mathbf{l} i \mathbf{s} su u prvoj aproksimaciji nespregnuti, i precesiraju nezavisno oko \mathbf{B}_0 . Kvantni broj ukupnog ugaonog momenta, j , gubi smisao. Ovaj granični slučaj se naziva *Paschen-Back-ov* efekat.

Komponente orbitalnog i spinskog momenta $(\mu_l)_z$ i $(\mu_s)_z$ u pravcu polja su pojedinačno kvantizirane. Odgovarajuća magnetska energija je

$$V_{m_s, m_l} = (m_l + 2m_s) \mu_B B_0 \quad (13.20)$$

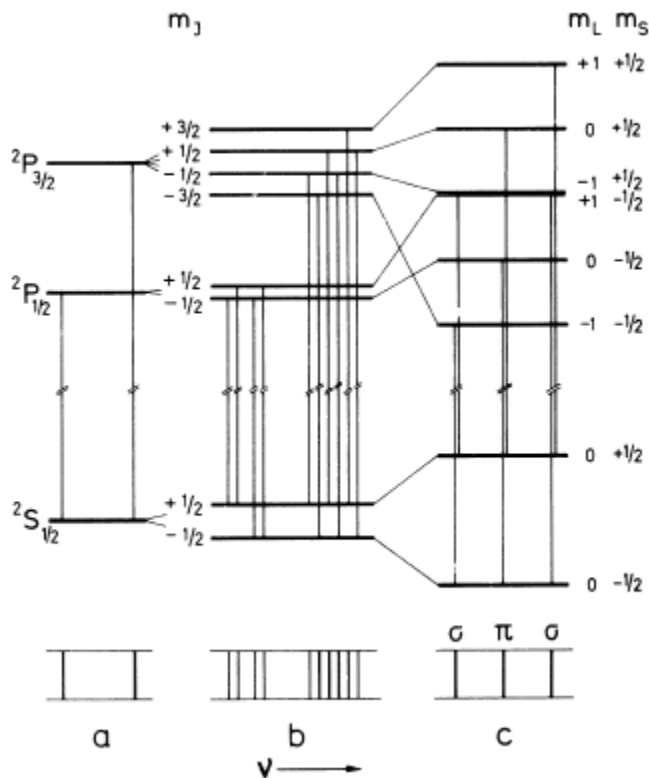
i cepanje spektralnih linija je

$$\Delta E = (\Delta m_l + 2\Delta m_s) \mu_B B_0 \quad (13.21)$$

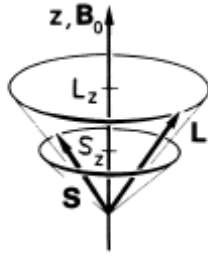
Za optičke prelaze, ponovo važe selekciona pravila, i kao i pre $\Delta m_l = 0$ ili ± 1 za π ili σ prelaze. Kako električni dipolno zračenje, u prvoj aproksimaciji, ne može da izazove efekat preokretanja spina, takodje važi da je $\Delta m_s = 0$. Uz ova pravila (13.21) daje triplet spektralnih linija kao što se sreće u normalnom Zeeman-ovom efektu.

Slika 13.15 pokazuje šemu cepanja Na D linija. Vektorski model je pokazan na Slici 13.16. koja objašnjava da se ukupni ugaoni moment \mathbf{j} ne može ovde definisati. Kao i Zeeman-ov efekat, Paschen-Back-ov efekat se uglavnom koristi u empirijskoj analizi termova. U više elektronskim atomima, gde su kvantni brojevi jedno elektronskih sistema j, l i s , zamenjuju višeelektronskim kvantnim brojevima J, L i S , ovaj metod je posebno važan (Glava 17).

Oblast izmedju graničnih slučajeva, slabog polja (Zeeman-ov efekat) i jakih polja (Paschen-Bac-ov efekat) je težak za analizu, eksperimentalnu i teorijsku.



Slika 13.15 a-c. Paschen Back-ov efekat (c) i Zeeman-ov efekat (b) sa D_1 i D_2 linijama neutralnog atoma Na. (a). U graničnom slučaju jakog magnetnog polja opaža se jedna nepomerena linija i dve komponente kao i u uobičajenom Zeeman-ovom efektu.



Slika 13.16. Paschen-Back-ov efekat. U graničnom slučaju jakog magnetskog polja \mathbf{B}_0 , spin \mathbf{S} i orbitalni ugaoni moment \mathbf{L} se nezavisno usmeravaju sa poljem \mathbf{B}_0 . Ukupni ugaoni moment \mathbf{J} nije definisan.

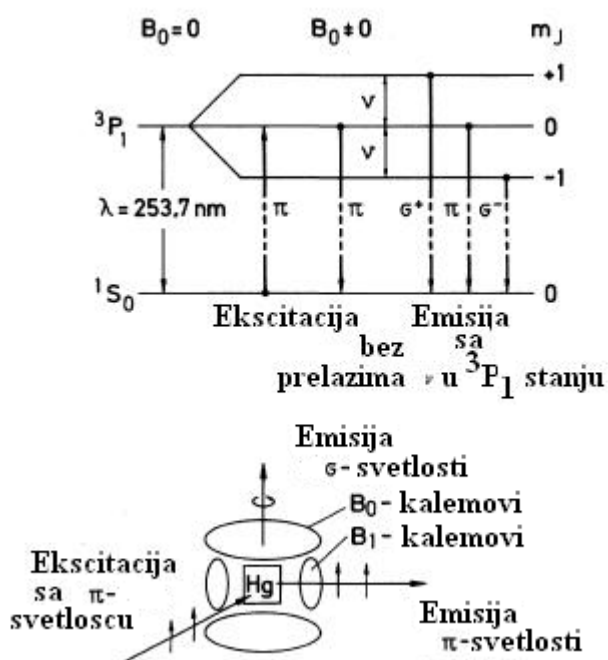
3.5. Dvostruka rezonansa i optičko pumpanje.

Razlika u polarizaciji raznih Zeeman-ovih komponenti se može iskoristiti s ciljem selektivnog popunjavanja pojedinih Zeeman-ovih nivoa, čak kada je spektralna rezolucija nedovoljna ili je širina linija prevelika za dobijanje ekscitovanih stanja na drugi način. Ovo je najprostiji slučaj optičkog pumpanja.

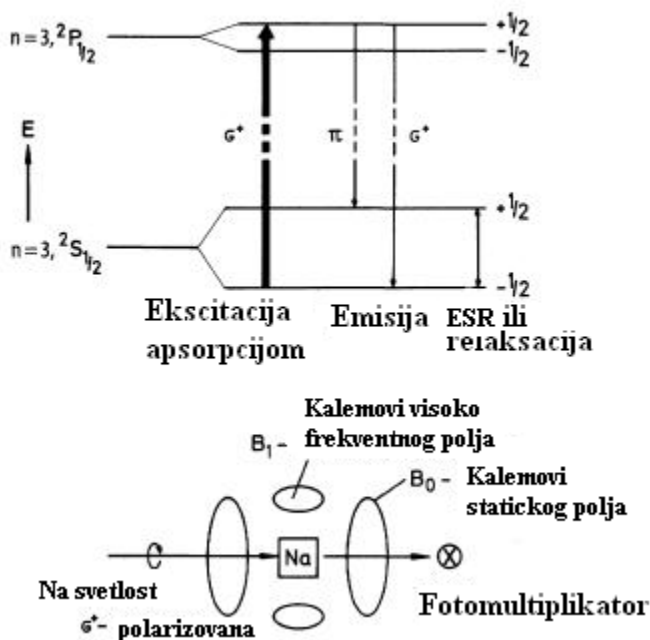
Prvi eksperiment ovog tipa je predstavljen na Slici 13.17 (*Brossel, Bitter i Kastler* 1949-1952). Živini atomi u spoljašnjem magnetskom polju \mathbf{B}_0 se ekscituju ozračivanjem sa linearno polarizovanom svetlošću u π prelazu na $m_J=0$ nivo 3P_1 ekscitovanog stanja. Emisija od ovih atoma je takodje linearno π polarizovana svetlost. Sada se može uvesti $\Delta m = \pm 1$ sa visoko frekventnim namotajem normalnim na \mathbf{B}_0 kao što je pokazano na Slici 13.17, i tako naseliti Zeeman-ova podstanja $m = 1$ i $m = -1$. Svetlost emitovana sa ovih nivoa, je cirkularno polarizovana σ svetlost. Emitovana cirkularno polarizovana svetlost u pravcu normalnom na π emisiju se tako može koristiti za detekciju i merenje $\Delta m = \pm 1$ prelaza izmedju Zeemanovih podstanja.

Ovde se opažaju isti prelazi kao i elektron-spinskoj rezonanci, ali se oni detektuju optički. Pomoću dvostruko rezonantne tehnike (dvostruka ekscitacija svetlošću i visoko frekventnim zračenjem) može se postići krajnje visoka detekciona osetljivost, jer se visoko frekventni kvanti sa malim kvantima energije detektuju putem mnogo energetskih svetlosnih kvantata. Na ovaj način postaje moguća, detekcija rezonance spina u kratkoživećim ekscitovanim stanjima. Metode dvostruke rezonance ovog tipa su bili od velikog značaja u spektroskopiji proteklih 30 godina

Princip optičkog pumpanja se pogodno može objasniti koristeći primer natrijumovih D linija, tj., prelaz iz $^2S_{1/2}$ osnovnog stanja u $^2P_{1/2}$ ekscitovano stanje. Primenom magnetskog polja, oba terma se cepaju u Zeeman-ove termove sa $m_J = \pm 1/2$ (Slike 13.12 i 13.18). Ako je svetlost koja se koristi za pumpanje cirkularno polarizovana, na primer σ^+ samo će prelazi sa $m_J = -1/2$ osnovnog stanja u stanje $m_J = +1/2$ ekscitacije odigrati, naseljavajući samo ovo zadnje stanje. Emisija iz ovog stanja se može odigrati samo kao σ^+ svetlost vodeći na $^2S_{1/2}$, $m_J = -1/2$ inicijalno stanje ili kao π svetlost vodeći u osnovno stanje sa $m_J = 1/2$. Celokupno, ovaj ciklus pumpanja dovodi do naseljavanja terma sa $m_J = +1/2$ u osnovnom stanju na račun stanja sa $m_J = -1/2$. Izjednačenost naseljenosti može se dostići preko relaksacionih procesa, na primer u međusobnim sudarima Na atoma ili u sudarima sa zidovima kontejnera. Ako ovi procesi nisu dovoljno brzi, mogu se indukovati prelazi u osnovno stanje ozračivanjem sa mikrotalasima. Ovi elektron spin rezonantni procesi menjaju naseljenost Zeeman-ovih termova. Detekcija apsorpcije ESR se može postići optički, naime kroz promenu intenziteta apsorpcije sa $^2S_{1/2}$, $m_J = -1/2$ na $^2P_{1/2}$, $m_J = 1/2$, pod uslovom da je naseljenost osnovnog stanja menjana optičkim pumpanjem. Slika 13.18 pokazuje eksperimentalni uređaj. Ovo je takodje, dvostruko rezonantni metod.



Slika 13.17. Dvostruka rezonanca po Brossel, Bitter i Kastler. U gorenjem delu slike, tri Zeeman-ova nivoa su ekscitovana u stanje 3P_1 kako je prikazano. Donji deo slike je eksperimentalni uređaj. Atomi živine pare se drže u kiveri izmedju dva para kalemova, koji proizvode konstantno polje B_0 i visoko frekventno polje B_1 . Prelazi se odigravaju osnovnog stanja Hg atoma $6s^2(^1S_0)$ i $6s^2_6p(^3P_1)$



Slika 13.18. Optičko pumpanje prelaza $^2S_{1/2} - ^2P_{1/2}$ natrijumovog atoma. U polju B_0 , term se cepa u Zeemanove termove sa $m_j = \pm 1/2$. Samo atomi u stanju $m_j = -1/2$ apsorbuju σ^+ svetlost kojom se uzorak ozračuje, π prelaz se događa u emisiji sa ekscitovanog stanja što dovodi do porasta naseljenosti atoma u osnovnom stanju sa $m_j = 1/2$. Visoko frekventno polje izaziva prelaze sa $m_j = 1/2$ na $m_j = -1/2$ i time povećava broj atoma koji su sposobni da apsorbuju "pumpajuću" svetlost.

Dvostruko rezonantni metod, u kome se magnetski rezonantni procesi detektuju preko apsorpcije ili emisije svetlosti u vidljivoj ili ultraljubičastoj spektralnoj oblasti, su takodje dobili puno važnosti u molekularnoj i fizici čvrstog stanja. Oni su nazvani

ODMR, od optically-detected magnetic resonance. Ovo je više tretirano u knjizi Molecular Physics an Quantum Chemistry, od H.Haken i H.C Wolf, sekcija 19.7.

Problemi

- 13.1. Koja je frekvencija potrebna da izazove prelaz spina elektrona iz paralelne u anti paralelnu konfiguraciju, i obratno, ako je magnetno polja 10^{-1} T.
- 13.2. Zašto se term ${}^4D_{1/2}$ ne cepa u magnetskom polju? Objasni ovo koristeći vektorski model.
- 13.3. Izračunati ugaon izmedju ukupnog i orbitalnog ugaonog momenta u stanju ${}^4D_{3/2}$.
- 13.4. Spektralne linije koje odgovaraju prelazu $3p \rightarrow 3s$ u natrijumu imaju talasne dužine $\lambda_2 = 5895.9 \text{ \AA}$ i 5889.6 \AA .
- Izračunati jačinu magnetnog polja na kome se donji Zeemanov nivo stanja ${}^2P_{3/2}$ poklapa sa najvišim nivoom ${}^2P_{1/2}$ terma, ako su ispunjeni uslovi za anomalni Zeemanov efekat.
 - Kolika je razlika u frekvenciji izmedju dve spoljašnje komponente D_1 linije i D_2 linije u magnetnom polju 1 T?
- 13.5. Diskutuj cepanje linija $3d \leftrightarrow 2p$ prelaza u prisustvu magnetskog polja kada je Zeemanovo cepanje malo u poredjenju sa spin-orbit interakcijom.
- 13.6. Skicirati Zeemanovo cepanje linija atoma vodonika Balmerove serije. Izračunati magnetske momente stanja $P_{1/2}$, $P_{3/2}$, $D_{3/2}$ i $D_{5/2}$. Takodje skicirati cepanje u Pashen-Backovom efektu. Pri kome magnetskom polju se odigrava prelaz od Zeemanovog na Pashen-Backov efekat?
- 13.7. a) Razmotri atom vodonika u magnetskom polju $B_0 = 4.5 \text{ T}$. Pri ovom polju da li cepanje H_α linije ($n=3 \rightarrow n=2$) potiče od anomalnog Zeemanovog ili Paschen – Backovog efekta. (Spin orbit sprezanje izmedju termova $3^2P_{1/2}$ i $3^2P_{3/2}$ atoma vodonika je 0.108 cm^{-1}).
- Skiciraj cepanje energetskih nivoa u datom magnetskom polju i pokazati prelaze koji doprinose H_α liniji. U koliko komponenti se cepa H_α linija.
 - Odrediti specifično naelektrisanje e/m elektrona, ako je data frekvencija cepanja izmedju dve susedne komponente je $6.29 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$. Fina struktura se može ovde ignorisati.
 - Da li je talasna dužina cepanja prve linije Lymanove serije ($n=2 \rightarrow n=1$) manje, veće ili jednakokao H_α linije?
- 13.8. a) Skiciraj energetske nivoe slobodnog elektrona u magnetskom polju u funkciji jačine polja.
b) Razmotri dva elektrona čiji se spinovi sprežu (precizni mehanizam sprezanja nije važan za problem; tj oni mogu da interaguju kao dva magnetska dipola). Koliko mogućih interakcija postoji. Napravi razliku izmedju singletnih i tripletnih stanja.
c) Koji je minimalni broj elektrona koji se mogu zajedno spregnuti s ciljem dobijanja sextetnog stanja (sextet predstavlja skup od 6 elemenata, prim. prev).
Napomena: x-tet je zamena za multiplet.