

20. Spin jezgra, hiperfina struktura

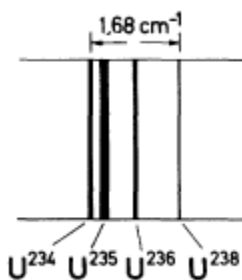
20.1. Uticaj atomskog jezgra na spektre atoma

Jezgro atoma stvara centralno polje u kome se kreću atomski elektroni. Naelektrisanje jezgra (atomski broj) se pojavljuje u svim jednačinama za energiju spektralnih termova atoma. Pored toga, ima i drugih uticaja jezgra na elektronske spektre za čije merenje su potrebni visokorezolutni spektrometri. Zato se govori o hiperfinoj strukturi spektralnih linije. Nasuprot ovome, efekat interakcije između elektrona kao i interakcija između spinskih i orbitalnih momenata, koje su tretirane u prethodnim glavama, nazivaju se fina struktura.

Da bi smo izmerili hiperfinu strukturu, potrebne su spektralne aparature visoke moći razdvajanja. Do pre nekoliko godina, ovo je značilo interferentne spektrometre sa moći razdvajanja od 10^6 . Poslednjih godina, razvijeni su metodi laserske spektroskopije koji omogućuju dostizanje još veće moći razdvajanja. Više detalja će biti dato u Glavi 22.

Tri glavna uticaja jezgra na elektronske spektre, pored izgradnje Kulonovog polja sa naelektrisanjem Z su sledeća:

- Kretanje jezgra oko zajedničkog centra mase jezgra i elektrona (u modelu Bohra i Sommerfelda) dovodi do zavisnosti Rydbergove konstante od mase jezgra. Kao rezultat, izotopi, a to su atomi sa istim naelektrisanjem Z , ali sa različitim masama, imaju unekoliko različite energetske termove. Tako su i njihove spektralne linije različite. Ovaj, izotopski efekat, koji smo već tretirali (Sekcija 8.5), može se u slučaju težih elemenata, meriti jedino vrlo visoko rezolutom spektrometrijom, pošto je relativna razlika masa, a sa tim i razlika energije termova različitih izotopa minimalna.
- Različito zapreminje jezgara, koja imaju isto Z , ali različit broj neutrona i različitu masu, takodje dovodi do izotopskog uticaja na spektre, tzv. zapreminski efekat. Pošto je gustina nuklearne materije konstantna, zapremina jezgra je proporcionalna broju nukleona, razni izotopi istog hemijskog elementa imaju jezgra različite veličine. Odavde sledi donekle različita interakcija između jezgra i elektrona. Ova dva izotopska efekta omogućuju određivanje broja, mase i izotopske obilnosti datog elementa. Slika 20.1 pokazuje eksperimentalni primer.
- Izraz hiperfina struktura u preciznijem smislu, upućuje na drugu vrstu strukture u atomskim spektrima, koja je rezultat postojanja spinova i magnetskog momenta atomskog jezgra.



Slika 20.1. Eksperimentalni primer efekta izotopa: izotopsko cepanje linije 4244.4 \AA u spektru uranijuma opaženo u 6 tom redu 9 m spektrografa. (Iz H.G. Kuhn, *Atomic Spectra*, (Longmans, London 1962)).

- Prisustvo ovih osobina u jezgrima je prvi postulirao Pauli 1924. godine kao sredstvo objašnjavanja spektroskopskih opažanja. Schuler je 1934 postulirao postojanje električnog kvadripolnog momenta jezgra. Interakcija ovih nuklearnih momenata sa elektronima dovodi do dodatnog cepanja u spektralnim linijama, naime do gore pomenute hiperfine strukture. Ovo će biti predmet ove glave.

20.2. Spinovi i magnetni momenti atomskih jezgara

Atomsko jezgro poseduje mehanički ugaoni momenat

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (20.1)$$

Kvantni broj I može biti celobrojni ili polucelobrojni. Stabilna atomska jezgra imaju I vrednost između 0 i 15/2. Kaže se jednostavno, “jezgra imaju spin”. Ovo znači da najveća merljiva komponenta nuklearnog ugaonog momenta \vec{I} ima vrednost $I\hbar$. Kao što smo već videli u slučaju elektronskog ugaonog momenta, jedino je komponenta u specijalnom z pravcu, na primer u pravcu primenjenog magnetnog polja B , opažljiva. Komponente x i y imaju srednju vrednost u toku vremena jednaku nuli. Za z komponentu imamo

$$(I)_z = m_I \hbar \quad \text{sa} \quad m_I = I, I-1, \dots, -I \quad (20.2)$$

Tako, ima $2I+1$ mogućih orijentacija nuklearnog ugaonog momenta u nekom specijalnom pravcu, koje odgovaraju mogućim vrednostima nuklearnog kvantnog broja m_I ; na primer za vodonikovo jezgro – proton- nalazimo $I=1/2$, $|\vec{I}| = \sqrt{3/2}\hbar$, $I_z = \pm \frac{1}{2}\hbar$ (vidi takodje sliku 20.2).

Magnetni momenat μ_I je povezan sa nuklearnim ugaonim momentom; oni su proporcionalni

$$\vec{\mu}_I = \gamma \vec{I} \quad (20.3a)$$

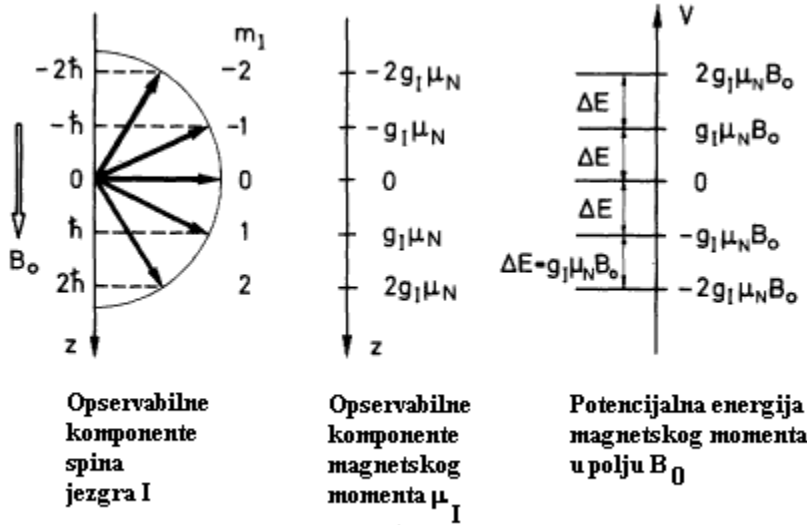
Konstanta proporcionalnosti γ je poznata kao žiromagnetni odnos. Jedinica nuklearnog magnetnog momenta je nuklearni magneton, $\mu_N = e\hbar/2m_p$ gde je m_p masa protona. Tako, nuklearni magneton je manji od Bohrovog magnetona za količnik mase elektrona i protona

$$\mu_N = \mu_B/1836 = 0.5050824 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2 \quad \text{ili} \quad \text{JT}^{-1}.$$

Sada možemo da napišemo magnetni momenat kao

$$\vec{\mu}_I = \frac{g_I \mu_N}{\hbar} \vec{I} \quad (20.3b)$$

Nuklearni g faktor definisan u (20.3b) je bezdimenzioni broj $g_I = \gamma \hbar / \mu_N$ (vidi Sekciju 12.2). Nasuprot faktoru g_I za elektrone, nuklearni g faktor se još uvek ne može izračunati iz drugih kvantnih brojeva. S druge strane, relacije između spinova i magnetnih momenata u jezgrima i elektronskim ljuskama su potpuno analogne.



Slika 20.2. Nuklearni spin I (u ovom slučaju $I=2$) ima diskretne orijentacije u odnosu na specijalni pravac, ovdje na spoljašnje primenjeno magnetno polje B_0 (levo). Odgovarajuće merljive komponente magnetnog momenta (sredina) i potencijalna energija (desno) imaju diskretne vrednosti.

Sledeći pravila kvantizacije ugaonih momenata, jedino se može opaziti komponenta nuklearnog magnetnog momenta duž specijalnog pravca z. Iz (20.2) ova komponenta je

$$(\vec{\mu}_I)_z = \gamma(\vec{I})_z = \gamma \hbar m_I = g_I \mu_N m_I \quad (20.4a)$$

Maksimalno moguća vrednost za M_I je I (slika 20.2). Prema 20.2. maksimalno vrednost μ_I je

$$|\vec{\mu}_I|_{\max} = g_I \mu_N I \quad (20.4b)$$

Može se uprošćeno reći da jezgro ima magnetni momenat $\mu_I = g_I \mu_N I$. Ovo je eksperimentalna veličina koja se pojavljuje u tabelama.

Da bi smo objasnili (klarifikovali) ovaj koncept, daje se nekoliko primera: za vodonikovo jezgro, proton, imamo

$$\mu_I(^1\text{H}) = +2.79 \mu_N; \quad I=1/2; \quad g_I=5.58;$$

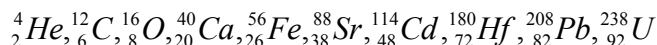
za kalijumovo jezgro sa masenim brojem 40 imamo

$$\mu_I(^{40}\text{K}) = -1.29 \mu_N; \quad I=4; \quad g_I = -0.32.$$

Znak μ_I se takođe sadrži i u g_I faktoru; $g_I > 0$ znači da $\mu_I > 0$ i pravci spina I i momenta μ_I su paralelni.

Primer pozitivnog znaka μ_I je proton. On ima pozitivno naelektrisanje i intuitivno je shvatljivo da faktor koji povezuje ugaoni momenat sa magnetnim momentom protona ima znak suprotan slučaju elektrona (sekcija 12.4).

Postoje brojna jezgra sa nulnim spinom, $I=0$. Ova jezgra ne doprinose hiperfinoj strukturi. Primeri ovih jezgara su



Detaljni teorijski opis momenata, spinova i g – faktora jezgara je u domenu nuklearne fizike i ovde se neće ići dalje u detalje.

Veličine I i I se mogu izračunati iz eksperimentalnih podataka, iz broja hiperfinskih komponenti spektralnih linija. Žiromagnetni magnetski odnos γ , ili g_I faktor se mere eksperimentalno u nuklearnoj magnetnoj rezonanci koja će biti predmet sledeće sekcije.

Kako je magnetni momenat jezgra nekoliko redova veličine manji od elektrona, očekuje se da je interakcija sa spoljašnjim poljima oko tri reda veličine manja; zato je ime hiperfina struktura odgovarajuće.

20.3. Hiperfina interakcija

Sada računamo energiju interakcije između nuklearnog magnetnog momenta i magnetnog polja koje elektroni proizvode na mestu na kome se nalazi jezgro.

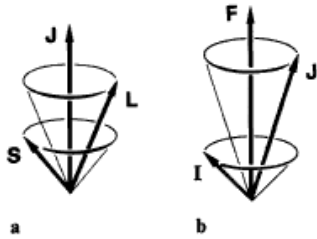
Pri rešavanju analognog problema (fine strukture) interakcije između spina i orbitalnog momenta elektrona postupili smo na sledeći način.

Magnetsko polje B_L koje stvara orbitalno kretanje elektrona interaguje sa magnetnim momentom elektrona i orijentiše njegov spin \mathbf{s} . Spin i orbitalni momenat se kombinuju prema pravilima u poglavljima 12.7 i 8 i daju ukupan ugaoni momenat \mathbf{j} . U atomu sa nekoliko elektrona i LS sprežanjem, koriste se odgovarajući vektori \mathbf{L}, \mathbf{S} i \mathbf{J} (Slika 20.3a). Dodatna magnetska energija koja rezultuje iz interakcije između magnetnog momenta μ_S i elektronskog polja \mathbf{B}_L (slika 20.4a) je:

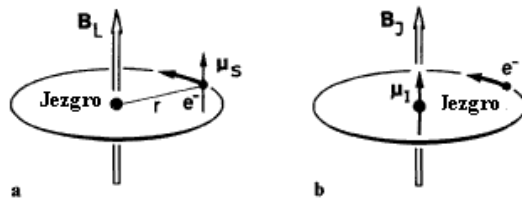
$$V_{FS} = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B}_L \quad (20.5)$$

gde indeks FS označava finu strukturu.

Hiperfina interakcija se računa na tačno analogan način. Ona je tri reda veličine manja od energije fine strukture, jer je takav količnik magnetskog momenta jezgra i elektrona. Zbog toga magnetsko sprežanje atomskih elektrona međusobno nije pod uticajem hiperfine interakcije. Na mestu jezgra postoji magnetsko polje \mathbf{B}_J (Slika 20.4 b). Ono utiče na magnetski momenat jezgra i orijentiše nuklearni spin. Rezultat ove interakcije je sprežanje ugaonog momenta elektrona (\mathbf{J}) i jezgra (\mathbf{I}) u novi ukupni ugaoni momenat \mathbf{F} .



Slika 20.3 a). Sprezanje vektora \mathbf{S} (spin) i \mathbf{L} (orbitalnog ugaonog momenta) u vektor ukupnog ugaonog momenta \mathbf{J} elektronske ljuske. Sprezanje vektora \mathbf{J} (elektronskog ugaonog momenta) i \mathbf{I} (nuklearnog ugaonom momenta) u ukupni ugaoni momenat \mathbf{F} atoma.



Slika 20.4. a). Računanje spin orbit interakcije: magnetski momenat μ_s elektrona interaguje sa magnetskim poljem orbitalnog kretanja \mathbf{B}_L . b) Računanje hiperfine interakcije: magnetski momenat μ_I jezgra interaguje sa magnetskim poljem elektronske ljuske \mathbf{B}_J .

Po analogiji sa LS sprezanjem elektrona (Slika 20.3b):

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I} \quad (20.6)$$

gde je apsolutna vrednost ukupnog ugaonog momenta $|\vec{F}| = \sqrt{F(F+1)}\hbar$. Kvantni broj F ukupnog ugaonom momenta F može imati vrednosti $F=J+I, J+I-1, \dots, |J-I|$.

Ovo daje $(2I+1)$ ili $(2J+1)$ mogućnosti, zavisno da li je I manje ili veće od J. U vektorskom modelu vektori \mathbf{I} i \mathbf{J} precesiraju u kvantiziranim položajima oko prostorno fiksnog vektora \mathbf{F} (Slika 20.3b). Broj hiperfinskih nivo je tako jednoznačno određen kvantnim brojevima J i I. Ako je J poznato, I se može izmeriti ako je I manje od J.

Dodatna magnetska energija koja potiče od hiperfine interakcije je

$$V_{HFS} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_J \quad (20.7)$$

gde je \mathbf{B}_J magnetsko polje stvoreno elektronima na mestu jezgra (Slika 20.4b). (Skraćenica HFS upućuje na “hiperfinu strukturu”).

Dalje računanje hiperfine interakcije je sasvim analogno računanju interakcije fine strukture. Svaka od mogućih orijentacija nuklearnog spina u polju \mathbf{B}_J odgovara nekoj potencijalnoj energiji. Prema (20.7) to je

$$V_{HFS} = -\mu_I B_J \cos(\vec{\mu}_I, \vec{B}_J) = g_I \mu_N \sqrt{I(I+1)} B_J \cos(\vec{I}, \vec{J}) \quad (20.8)$$

ako se zameni $g_I \mu_N \sqrt{I(I+1)}$ umesto $|\vec{\mu}_I|$ prema (20.3b). Obrnuti znak u poslednjem članu jednačine (20.8) proističe iz činjenice da su vektori \mathbf{B}_J i \mathbf{J} anti paralelni.

Dalje u kvantno mehaničkoj formulaciji,

$$\cos(\vec{I}, \vec{J}) = \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{I(I+1)}} \quad (20.9)$$

prema zakonu kosinusa kao što je pokazano u sekciji 13.3.5. Ovo se može zapisati u obliku

$$F(F+1) = J(J+1) + I(I+1) + 2\sqrt{J(J+1)}\sqrt{I(I+1)}\cos(\vec{I}, \vec{J})$$

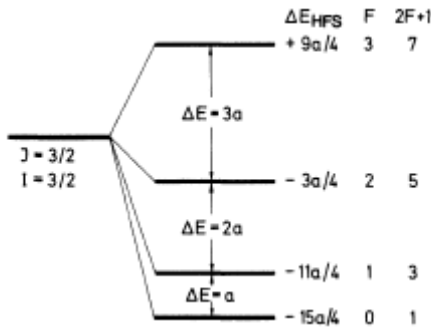
Uz (20.9) konačno se dolazi do energije hiperfine interakcije

$$\Delta E_{HFS} = \frac{a}{2} [F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)], \quad (20.10)$$

sa

$$a = \frac{g_I \mu_N B_J}{\sqrt{J(J+1)}}$$

Ovde, opet definišemo merljivu veličinu, konstantu hiperfine interakcije a . Ne treba je mešati sa konstantom fine interakcije koja je takodje označena sa a . Slika 20.5 pokazuje primer (20.10), hiperfino cepanje terma sa $J=3/2$ i $I=3/2$.



Slika 20.5. Hiperfino cepanje i pravilo intervala: hiperfino cepanje stanja sa $J=3/2$ i $I=3/2$. Numeričke vrednosti kvantnog broja F i stepen degeneracije $2F+1$ (u odnosu na m_F) su dati desno.

Jačina polja \mathbf{B}_J koje stvaraju elektroni na mestu jezgra se ne može meriti nezavisno od magnetskih osobina samog jezgra. Da bi se ekstrahovalo \mathbf{B}_J iz merenja hiperfinog cepanja spektralnih linija, potrebno je znati nuklearni momenat ili g_I , kao što se vidi iz (20.10). Tačno rešenje za B_J je moguće samo u jednostavnim posebnim slučajevima, na primer za vodonikov atom, jer su talasne funkcije precizno poznate (vidi Glavu 10 i sekciju 12.10).

U slučaju s-elektrona, magnetsko polje B_J uglavnom potiče od nenulte elektronske gustine u jezgru. Magnetni momenti elektrona interaguju direktno sa nuklearnim momentom, koji je raspoređen u konačnoj zapremini jezgra. Ova interakcija je poznata kao Fermijeva kontakt interakcija; ona je izotropna. Za s elektron ($^2S_{1/2}$, $J=1/2$), može se izračunati tačno sledeći Fermija, kao na primer za osnovna stanja alkalnih atoma. Dobija se sledeći izraz za hiperfinu konstantu a :

$$a = \frac{2}{3} \mu_0 g_e \mu_B g_I \mu_N |\psi(0)|^2, \quad (20.11)$$

gde se simbol g_e koristi za elektronski g-faktor.

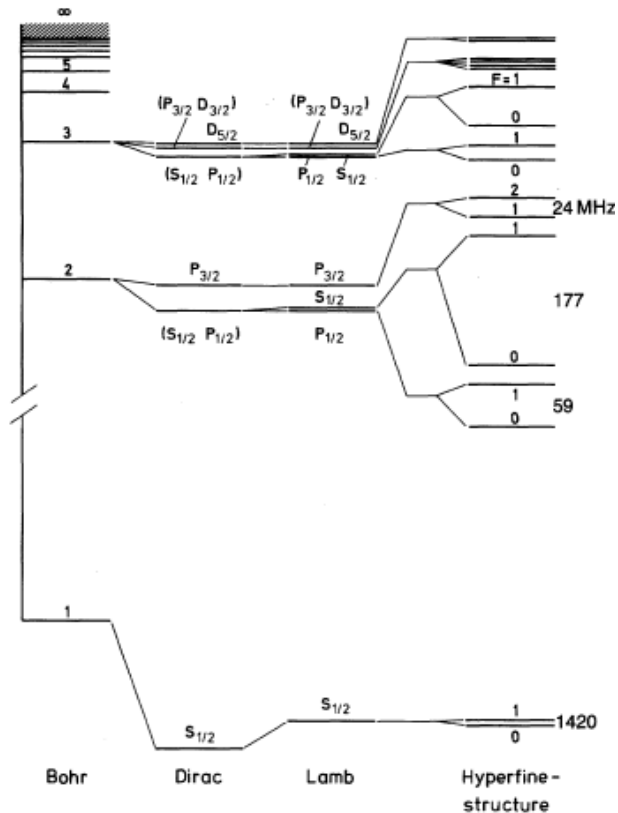
Ovde je $\psi(0)$ talasna funkcija elektrona u oblasti jezgra. Za s elektrone u vodonikovom atomu (vidi Glavu 10) imamo $|\psi(0)|^2 = 1/\pi r_H^3$ gde je r_H radijus prve Bohrove orbite. Numeričko računanje daje $a=1420$ MHz ili 0.0475 cm⁻¹ ili $5.9 \cdot 10^{-6}$ eV (vidi takodje sliku 20.7). U opšte, za s elektrone vodoniku sličnih atoma ima se kao dobra aproksimacija

$$|\psi(0)|^2 = Z^3 / (\pi n^3 r_H^3).$$

Za elektrone sa orbitalnim ugaonim momentima $l > 0$, tj za p,d,f,.. elektrone, gustina verovatnoće u oblasti jezgra je nula. Ovde se polje B_J računa iz dipo-dipol interakcije između elektronskog i nuklearnog momenta. Hiperfina konstanta a postaje anizotropna. Čak za p elektrone, dobija se vrednost B_J koja je za red veličine manja. Dijagram termova vodonikovog atoma uključujući i hiperfinu interakciju je prikazan na Slici 20.6.

Za ostale atome, jedino je moguće koristiti približne metode. Generalno važi:

- B_J a sa njim i V_{HFS} su veći ako je elektron bliži jezgru, tj, za veće Z , manje n i manje l . Već smo pomenuli u sekciji 8.6 da teški atomi mogu biti tako mnogo jonizovani korišćenjem visokoenergetskih akceleratora tako da oni mogu da imaju samo jedan 1s elektron. Na ovaj način, na primer, moguće je dobiti jon $^{209}_{83}Bi^{82+}$. Na ovaj način moguće je dobiti nuklearni spin $I=9/2$, i za 1s stanje postoje dve mogućnosti, $F=5$ i $F=4$. Hiperfino cepanje je tako veliko da optički prelaz između dva F terma leži u ultraljubičastoj oblasti blizu 250 nm.
- Broj komponentni hiperfinog cepanja je isti za dati tip atoma (tj., za fiksni kvantni broj nuklearnog spina) u svim njegovim ekscitovanim stanjima, sve dok je $J > I$.
- Za nulti nuklearni spin ($I=0$) ili nulti elektronski ugaoni momenat ($J=0$) $V_{HFS}=0$, tako da nema hiperfinog cepanja



Slika 20.6 Dijagram termova H atoma uključujući hiperfino cepanje. Svi termovi fine strukture su dvostruko pocepani usled interakcije sa protonom. Veličina cepanja nije u srazmeri prikazanoj na slici. Skala je naročito povećana idući od Bohrovih nivoa na finu strukturu i opet idući na hiperfinu strukturu. da bi se prikazala razlika energija koja postaje sve manja i manja s leva na desno. Skala raste odozdo na gore u slučaju hiperfinog cepanja najveće je u osnovnom stanju $n=1$. Numeričke vrednosti hiperfinog cepanja su date u MHz.

Tabela 20.1 daje neke numeričke vrednosti za B_J . Magnetsko polje B_J u oblasti jezgra se može odrediti iz merenja hiperfinog cepanja spektralnih linija, ako je poznat magnetski momenat jezgra. U mnogim atomima, oni se mogu dobiti merenjima u prisustvu spoljašnjih polja (vidi Glavu 13).

Tabela 20.1. Magnetsko polje B_J stvoreno najudaljenijim elektronom na mestu jezgra za različite termove (preuzeto od Segre, polje u Teslima).

	n	$^2S_{1/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
Na	3	45	4.2	2.5
K	4	63	7.9	4.6
Rb	5	130	16	8.6
Cs	6	210	28	13

Veličina hiperfinog cepanja spektralnih linija je, na primer 0.027 cm^{-1} za najniži $^2S_{3/2}$ term litijuma i 0.3 cm^{-1} za $^2S_{3/2}$ term cezijuma.

Merenje hiperfinog cepanja V_{HFS} spektralnih termova je tako jedna od metoda kojom je moguće izračunati proizvod nuklearnih osobina (g_I) i osobina elektronske ljuske (B_J). Mora se uzeti u obzir da su opažene spektralne linije prelazi između dva terma, koji su oba pod hiperfinim cepanjem. Selekciono pravilo za optičke prelaze je $\Delta F=0, \pm 1$. Ovo se neće izvoditi ovde.

Procena i proučavanje hiperfinskih spektara je uprošćena pravilom intervala. Sledi iz (20.10) da je relativno rastojanje izmedju hiperfinskih termova za kvantne brojeve F i F+1

$$\Delta E_{F+1} - \Delta E_F = a(F + 1) \quad (20.12)$$

Rastojanje izmedju dva terma hiperfine strukture je proporcionalno većoj F vrednosti od dva stanja, i rastojanja u multipletu su u odnosu F:(F-1):(F-2),... i td. Ovo je prikazano na Slici 20.5.

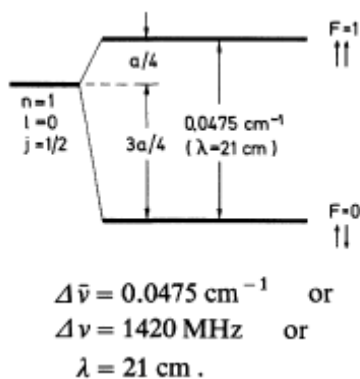
Drugo važno pitanje je raspored nivoa. Ako je nuklearni momenat pozitivan, onda je takodje pozitivna i konstanta hiperfine strukture, i V_{HFS} raste kako F raste. Ovo omogućuje eksperimentalni metod određivanja znaka nuklearnog momenta μ_I .

Na kraju, intenziteti spektralnih linija koje se sastoje od hiperfinskih multipleta su karakteristični. U odsustvu spoljašnjeg magnetskog polja, termovi su još uvek (2F+1) puta degenerisani u odnosu na m_F . (stepen degeneracije je prikazan na Slici 20.5). Termovi sa različitim vrednostima F zato imaju različite statističke težine i njihovi intenziteti su proporcionalni sa 2F+1. Potrebno je biti siguran da oba nivoa izmedju kojih se prelaz odigrava imaju hiperfinu strukturu. Ovo komplikuje sliku koja se očekuje.

Hiperfinski spektri se karakterišu vrlo tipičnim količnikom intenziteta i rastojanja izmedju hiperfinskih komponenti.

20.4. Hiperfina struktura u osnovnom stanju vodonikovog atoma, natrijumovom atomu i vodoniku sličnom jonu ${}_{83}\text{Bi}^{82+}$

Ovde ćemo razmatrati hiperfino cepanje atomskih termova, koje je tretirano u prethodnoj sekciji, ali sa više detalja. U osnovnom stanju atoma vodonika, protonski i elektronski spin se mogu orijentisani samo paralelno ili antiparalelno jedan u odnosu na drugi. Ovo daje dve moguće vrednosti za F: 1 ili 0. Energetska razlika izmedju ovih dveju konfiguracija je data na slici 20.7.

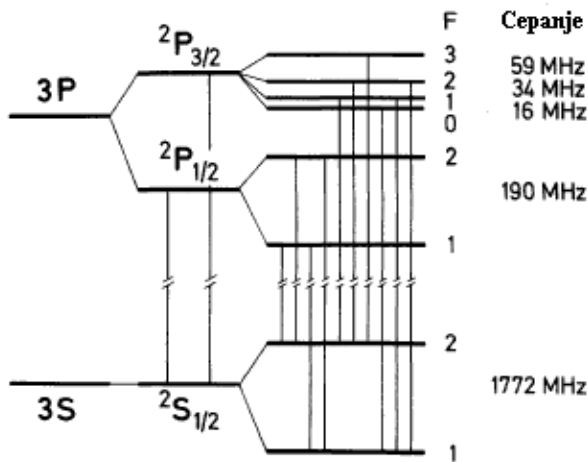


Slika 20.7. Hiperfina struktura vodonika u osnovnom stanju. Spinovi elektrona i protona mogu biti paralelni ili antiparalelni jedan u odnosu na drugi. Vidi takodje i sekciju 12.1.

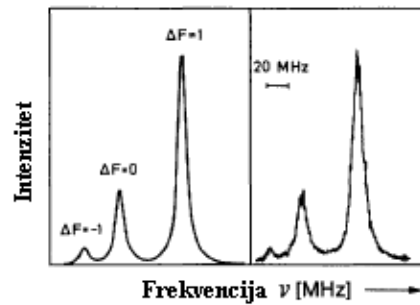
Ova energetska razlika se može odrediti bilo direktnom apsorpcijom visokofrekventnog zračenja odgovarajuće frekvencije, ili iz cepanja spektralnih linija koje se završavaju na $n=1$ i $l=0$ nivou, ako se postigne dovoljna rezolucija.

Kako se energetska razlika $\Delta\bar{\nu}$ može tačno izračunati, ako su poznati magnetski momenti protona i elektrona (sekcija 20.11) i kako je poznat moment protona sa velikom preciznošću iz merenja u nuklearno magnetnoj rezonanci (sekcija 20.6), tačno merenje $\Delta\bar{\nu}$ je po prvi put pokazalo odstupanje g faktora elektrona od vrednosti $g=2$. Merena vrednost $\Delta\bar{\nu}$ razlikuje se malo od vrednosti izračunate sa $g=2$, i iz merenja g faktor se može izračunati $g=2.0023$. Ovo i merenje Lambovog pomeraja su eksperimentalni nalazi koji su stimulisali razvoj kvantne elektrodinamike.

U medjuzvezdanom prostoru, vodonik je prisutan u ekstremno niskim koncentracijama, ali zbog ogromne zapremine univerzuma, ukupan iznos je veoma veliki. Zato se očekuje da se radio frekventno zračenje sa talasnom dužinom od 21 cm emituje i apsorbuje u merljivim iznosima. Ovo zračenje je zaista i otkriveno 1951 sa velikim radio teleskopima. Od tada, linija vodonika na 21 cm igra važnu ulogu u radio astronomiji. Na primer, velika količina ovog zračenja se emituje u oblasti Mlečnog Puta. Kretanje delova Mlečnog Puta u odnosu na zemlju se može izvesti iz Doplerovog pomeraja ove linije i analiza ovog kretanja je potvrdila da je Mlečni put Spiralna galaksija. Ovo je verovatno najspektakularnija primena studija hiperfine strukture u astrofizici.



Slika 20.8. Hiperfino cepanje najnižih termova Na atoma sa dozvoljenim prelazima. Numeričke vrednosti hiperfinog cepanja su date u MHz.



Slika 20.9. Tri komponente hiperfine D_2 linije natrijuma (Slika 20.7), merene snimanjem rezonantnog zračenja Na atoma u snopu atoma ozračenom svetlošću dobro definisanim laserom promenljive frekvencije. Slika levo je izračunata iz prirodne širine, slika desno je eksperimentalno opažanje. Izmerena 15 MHz i izračunata prirodna širina su vrlo bliske. (Iz Lange et al., Opt. Commun. 8, 157 (1973)).

Hiperfino cepanje tri nivoa natrijumovog atoma $2S_{1/2}$, $2P_{1/2}$ i $2P_{3/2}$ je prikazano na slici 20.8. Nuklearni spin ovog atoma je $I=3/2$. Postoje 4 vrednosti kvantnog broja F za $P_{3/2}$, $F=3,2,1$ i 0 ; za $J=1/2$ $F=2$ ili 1 . Zajedno sa selekcionim pravilima za optičke prelaze $\Delta F=0,\pm 1$, ove vrednosti daju spektralne linije indicirane na slici 20.8. Kako je širina linija konačna, obično je moguće videti samo dve komponente D_1 sa $\Delta=0.023 \text{ \AA}$, i dve komponente D_2 linije sa $\Delta=0.021 \text{ \AA}$. Slika 20.9 pokazuje spektar dobijen sa najvećom

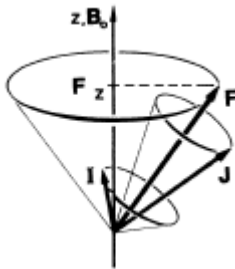
moogućom rezolucijom, dobijen ekscitacijom rezonantne fluorescencije u snopu natrijumovih atoma pomoću lasera promenljive frekvencije sa vrlo precizno definisanim intervalom frekvencije. Metod je dalje diskutovan u Glavi 22.

Kako je ukazano ranije, akceleratori teških jona su učinili mogućim proizvodjenje visoko jonizovanih jona čak i vrlo teških jona. Kada se težak jon ubrza do energije nekoliko GeV, njihovi jako vezani unutrašnji elektroni se mogu otkinuti pri prolazu kroz tanku foliju. Tako se može dobiti, na primer, 82-struko pozitivni naelektrisani jon ^{82}Bi .

U takvim teškim jonima, hiperfino cepanje je mnogo puta veće nego u H atomu, što se može očekivati iz Sekcije 20.3. Talasna dužina prelaza između $F=5$ i $F=4$ hiperfinih termova $1s$ stanja Bi^{82+} (nuklearni spin i ^{209}Bi je $9/2$) je tako oko 245 nm. Ovo grubo odgovara 40000 cm^{-1} nasuprot vrednosti od 0.0475 cm^{-1} za prelaz $F=1 \rightarrow F=0$ u H atomu što je prikazano na slici 20.7. (Klaft et al.: Phys Rev. Lett. 73, 2435 (1994)).

20.5. Hiperfina struktura u spoljašnjem magnetskom polju. Elektron Spin rezonanca.

Važno sredstvo za proučavanje hiperfine interakcije je merenje cepanja linija optičkih spektara u prisustvu spoljašnjeg magnetskog polja \mathbf{B}_0 . Ovo spoljašnje polje \mathbf{B}_0 se dodaje internom polju \mathbf{B}_J , i rezultujuće cepanje terma zavisi od relativne veličine ova dva polja. Ako je spoljašnje polje vrlo malo, tako da je magnetska potencijalna energija atoma u tom polju mala u poredjenju sa energetske cepanjem hiperfinog terma, govori se o Zemanovom efektu hiperfine strukture.



Slika 20.10. Hiperfina struktura u magnetskom polju. Vektorski dijagram ilustruje Zeemanov efekat: ukupni ugaoni moment \mathbf{F} se gradi od vektora ugaonih momenata \mathbf{J} i \mathbf{I} , čiji su pravci orijentacija kvantizirani u odnosu na primenjeno magnetsko polje \mathbf{B}_0 . Definisana je samo z komponenta vektora \mathbf{F} .

U ovom slučaju, sprezanje vektora ugaonih momenata \mathbf{I} i \mathbf{J} u \mathbf{F} ostaje neporemećeno. Ako je spoljašnje polje \mathbf{B}_0 dovoljno jako, ovo sprezanje je razoreno i govori se o Paschen-Back-ovom efektu hiperfine strukture. Prelaz od Zemanovog do Paschen-Back-ovog efekta se događa u mnogim slučajevima na mnogo manjim poljima nego u slučaju fine strukture, što je posledica male veličine hiperfinog cepanja. U odnosu na hiperfinu strukturu, 0.1 T je već jako polje.

Slučaj hiperfinog Zemanovog efekta je prikazan na slici 20.10. Ugaoni momenti vektora \mathbf{I} i \mathbf{J} ostaju spregnuti. Vektor rezultujućeg ukupnog ugaonog momenta \mathbf{F} , precesira oko \mathbf{B}_0 . Frekvencija precesije \mathbf{I} i \mathbf{J} oko \mathbf{F} je mnogo veća nego \mathbf{F} oko \mathbf{B}_0 . Postoji $2F+1$ mogućih orijentacija vektora \mathbf{F} u odnosu na \mathbf{B}_0 , koje su date kvantnim brojevima m_F . Kao i obično važi relacija $|\vec{F}_z| = m_F \hbar$ sa $m_F = F, F-1, \dots, -F$. Za optičke prelaze primenjuju se selekciona pravila $\Delta F = 0, \pm 1$ i $\Delta m_F = 0, \pm 1$.

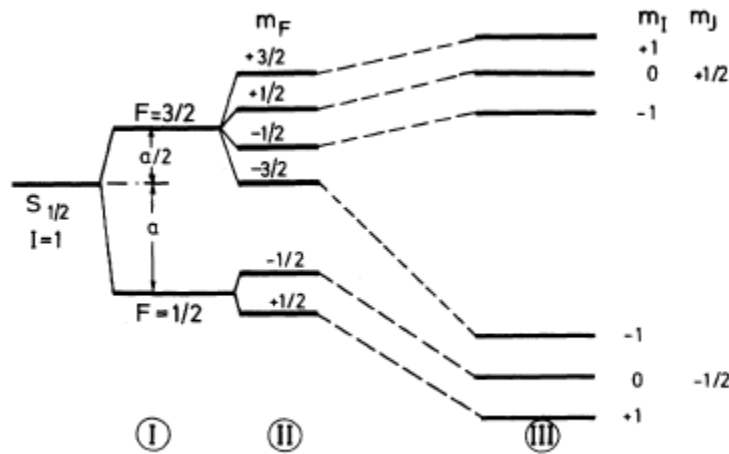
Veličina Zemanovog cepanja u prisustvu hiperfine interakcije se može izračunati kao $V_{HFS} = -\vec{\mu}_F \cdot \vec{B}_0$, potpuno analogno računanju Zemanovog efekta sa finom strukturom u Sekciji 13.3. U ovom slučaju μ_F je jednako $\mu_J + \mu_I$. Ovde se navodi krajnji rezultat: pomeraj atomskih spektara zbog hiperfinog cepanja u magnetskom polju je dat (slučaj slabog polja)

$$\Delta E_{HFS} = g_F \mu_B B_0 m_F \quad (20.13)$$

sa

$$g_F = g_j \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} - g_I \frac{\mu_N}{\mu_B} \frac{F(F+1) - (J+1) + I(I+1)}{2F(F+1)}$$

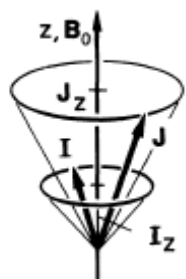
Drugi član se može zanemariti u odnosu na prvi jer je faktor $\mu_N/\mu_B=1/1836$. Cepanje terma u slabom polju tako daje $2F+1$ ekvidistantnih komponenti; vidi sliku 20.11.



Slika 20.11. Hiperfina struktura $S_{1/2}$ stanja sa $I=1$ bez primenjenog polja (I); u slabom primenjenom polju, odgovarajući Zeemanov efekat sa hiperfinom strukturom (II); u jakom primenjenom polju, Pashen-Backov efekat sa hiperfinom strukturom (III).

Ako raste jačina primenjenog polja, prvi efekat je dekuplovanje (razbijanje sprege) angularnih momenata I i J . LS sprega je jača i preostaje spregnuta jer je određena magnetskim momentima elektrona, dok je IJ sprega rezultat dejstva elektronskog momenata i mnogo slabijeg nuklearnog momenta. Zato je, relativno malo primenjeno polje dovoljno da slomi IJ sprežanje. Hiperfini Zeman-ov efekat je zamenjen hiperfinim Pashen-Back-ovim efektom. Vektor ugaonog momenta J elektrona precesira oko z ose definisane poljem B_0 . Nuklearni momenat μ_I je pod primarnim uticajem elektronskog polja B_J jer je generalno mnogo veće na mestu jezgra od primenjenog polja; veličina B_J je od 10 do 100 T. Vektor I precesira oko pravca J .

Kako je, međjutim, precesija J oko B_0 mnogo brža, nuklearni momenat μ_I je pod uticajem konstantne komponente B_J u pravcu B_0 . Brzo oscilujuće komponente u x i y pravcu su usrednjeno uzev jednake nuli; finalni rezultat je da je vektor nuklearnog ugaonog momenta I takodje orijentisan u pravcu B_0 . Frekvencije precesije I i J oko z pravca se međjutim razlikuju. Odgovarajući vektorski dijagram je prikazan na Slici 20.12.



Slika 20.12. Hiperfina struktura u magnetskom polju. Vektorski dijagram Pashen-Back-ovog efekta. Ukupni ugaoni momenat F više nije definisan.

Kvantni broj F više nije definisan. Kvantni brojevi orijentacija m_I i m_J su i dalje važeći za vektore \mathbf{I} i \mathbf{J} . Energija cepanja atomskih termova je suma tri komponenti. Jedna od njih je od momenata elektronske ljuske $g_J \mu_B B_0 m_J$ i tretirana je ranije pod Zemanovim efektom bez hiperfine strukture (sekcija 13.3). Svaki od ovih nivoa se cepa u $2I+1$ hiperfina podnivoa, koji odgovaraju mogućim vrednostima m_I ; $m_I = I, I-1, \dots, -I$. Kvantni broj I se tako može neposredno odrediti brojanjem, što je jasno vidljivo na desnoj strani slike 20.11. Selekciona pravila za optičke prelaze su $\Delta m_J = 0, \pm 1$ i $\Delta m_I = 0$. Veličina ovog drugog cepanja se lako može izračunati koristeći vektorski model (Slika 20.12). U prvoj aproksimaciji to je $a m_I m_J$ gde je

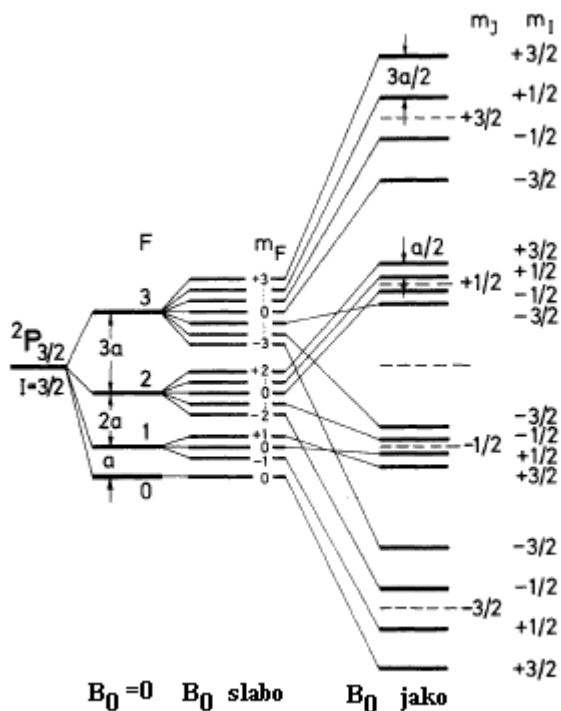
$$a = \frac{g_I \mu_N B_J}{\sqrt{J(J+1)}} \quad (20.14)$$

konstanta hiperfine strukture definisana u (20.10).

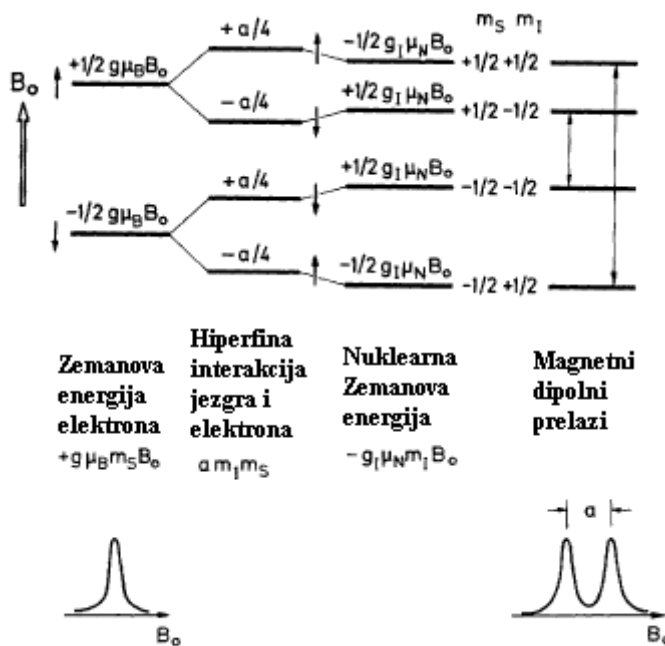
Ako je polje dovoljno jako, efekat spoljašnjeg polja na jezgro više nije zanemarljiv u poredjenju sa poljem elektronske ljuske. Zato se uključuje i Zemanovska energija jezgra, $-g_I \mu_N m_I B_0$ u (20.15) kao treći član na desnoj strani

$$\Delta E_{HFS} = g_J \mu_B m_J B_0 + a m_I m_J - g_I \mu_N m_I B_0 \quad (20.15)$$

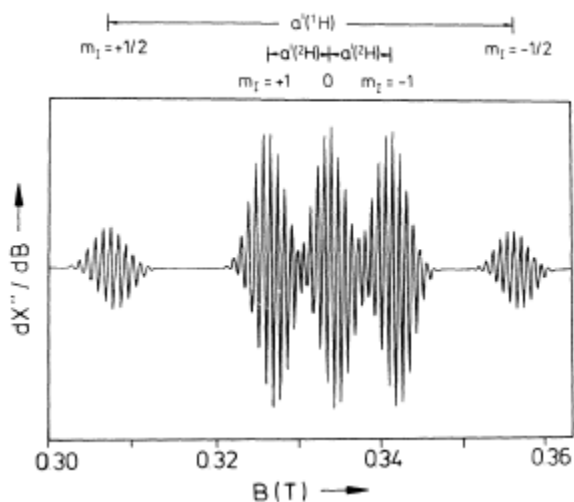
Prelaznu oblast izmedju graničnih slučajeva, jakog i slabog polja, je obično vrlo teško izračunati, i može se samo aproksimirati. Slika 20.13 pokazuje shematski komplikovano ponašanje termova u intermedijarnom polju za stanja sa kvantnim brojevima $J=3/2$ i $I=3/2$. Dalja zapažanja u vezi sa (20.15): konzistentno je tretirati elektronski g -faktor, g_J (i prirodno takodje g_S i g_L , sekcije 12.4, 12.2 i 13.3.5) kao negativne, jer je elektronski spin orijentisan suprotno od magnetskog momenta. U ovom slučaju znak minus je umetnut u (20.15) ispred g_I .



Slika 20.13. Hiperfino cepanje (šematski) za $J=3/2$, $I=3/2$ u slabom, srednjem i jakom polju. Mora se zadovoljiti pravilo sumiranja $m_F=m_I+m_J$. Ovo sledi iz održanja ugaonog momenta. (Iz H. Kopfermann-a).



Slika 20.14. Hiperfina struktura atoma vodonika u jakom magnetskom polju B_0 , i hiperfina struktura observabli u elektron spin rezonanci (ESR). Sleva na desno, ilustrovana su tri doprinosa cepanju prema (20.15) zajedno sa magnetskim kvantnim brojevima i dozvoljenim (magnetskim) dipolnim prelazima. Dole levo, pokazan je ESR spektar slobodnog elektrona; dole desno isto za elektron vezan za proton (H atom). Iz cepanja u ESR spektru, dobija se konstanta hiperfine interakcije a (u graničnom slučaju jakog primenjenog polja B_0). Selekciona pravila za magnetne dipolne prelaze su Δm_s (ili Δm_j) = ± 1 , $\Delta m_l = 0$ za ESR, i $\Delta m_l = \pm 1$, $\Delta m_j = 0$ (ili Δm_s) za nuklearnu magnetsku rezonancu (NMR).



Slika 20.15. ESR spektar atoma vodonika smeštenog u medjuprostoru KCl kristala. Dve spoljašnje grupe linija pripadaju prelazima sa $\Delta m_s=1$ i $m_l=+1/2$ ili $m_l=-1/2$ lakog vodonikovog izotopa (maseni broj 1 ^1_1H) sa cepanjem $a(^1\text{H})$ od 500 Gausa. Svaki od ovih prelaza se cepa u 13 ekvidistantnih linija što potiče od onog što se naziva superhiperfina struktura, tj interakcija nuklearnih momenata sa četiri najbliža Cl anjona ($I=3/2$). Tri unutrašnje grupe linija pripadaju prelazima sa $\Delta m_s=1$ i $m_l=1,0$ ili -1 teškog izotopa vodonika (^2_1H) deuterijuma sa $I=1$ i $g_I=0.857$. Konstanta cepanja $a(^2\text{H})$ je manja za količnik g_I faktora nego za ^1H . (Spaeth, Phus. Stat. Sol, 34, 71 (1969). U граничном slučaju jakog spoljašnjeg polja B_0 konstanta hiperfinog sprezanja a' merena ovim metodom je identična izotopskoj hiperfinoj konstanti a kao u (20.11).

Pri redjanju nivoa sa raznim mogućim vrednostima m_l potrebno je biti pažljiv. Ako je elektronsko polje B_I na mestu jezgra veće od spoljašnjeg polja B_0 energije nuklearnih stanja zavise od orijentacije jezgra u odnosu na elektron. Medjuti, kvantni brojevi se odnose na pravac spoljašnjeg polja B_0 koje nije isto kao i elektronsko polje za sva stanja. Ovo je ilustrovano na slici 20.14, koja pokazuje cepanje osnovnog stanja vodonikovog atoma u magnetskom polju (uporedi slike 20.7 i jednačinu 20.15). S leva na desno, Zemanove energije elektrona u polju B_0 , energija hiperfine interakcije izmedju elektrona i protona, i Zemanova energija protona su poredjane prema opadajućim vrednostima. Strelice indiciraju pravac spinova. Opet zapažamo da su za elektron, spin i magnetski moment antiparalelni, ali su paralelni kod protona.

Do sada smo uglavnom tretirali opažanje hiperfine strukture u oblasti optičkih spektara, tj. pri električnim dipolnim prelazima i selekcionim pravilima $\Delta F=0,\pm 1$ i $\Delta m_F=0,\pm 1$. Medjutim, na slici 20.14 indicirani su i magnetni dipolni prelazi opaženi u elektron spin rezonanci (ESR). Ovde magnetno polje direktno interaguje sa magnetnim momentima, i primenjuju se drugačija selekciona pravila: $\Delta m_l=\pm 1$ ili $\Delta m_j=\pm 1$. Jednostruka rezonantna frekvencija slobodnog elektrona (levo na slici 20.14) postaje dvo prelazna u atomu vodonika zbog hiperfine i Zemanove interakcije sa protonima. Njihovo cepanje odgovara polju oko 0.05 T (500 G). Elektroni tako osećaju polje od oko 500 G od protona. Radi poredjenja, jezgro, prema (12.26) jeste pod uticajem polja reda

$$0.05 \cdot \mu_{\text{electron}} / \mu_{\text{proton}} \approx 30 \text{ T.}$$

Prelazna oblast izmedju slabog i jakog polja se može izračunati u zatvorenoj formi samo za slučaj $F=\pm 1/2$ koristeći Breit-Rabi-jeve formule. Ovde nećemo tretirati ovu oblast.

Elektron spin rezonanca slobodnog vodonikovog atoma je teška za opažanje u gasnoj fazi zbog termalnog kretanja atoma i niske gustine. Medjutim, vodonikovi atomi

se mogu vezati u kristalima alkal-halida u medjuprostoru rešetke; koristeći takav kristal može se dobiti ESR spektar očekivan sa slike 20.14. Primer je dat na slici 20.15. Takodje je pokazan ESR spektar teškog vodonika (deuterijum) ^2H . Usled nuklearnog spina $I=1$, ovde se opažaju tri ESR prelaza; zbog manjeg g_I faktora ($g_I=0.857$), a i hiperfino cepanje su manji. Slika 20.15 pokazuje dalje cepanje, takozvane superhiperfine strukture. Ovo potiče od interakcije spina elektrona sa jezgrom atoma kristala u kome su umetnuti atomi vodonika. Dalji detalji su dati na zaglavlju slike.

20.6 Direktno merenje spina i magnetnog momenta jezgra. Nuklearna magnetna rezonanca

Videli smo u prethodnim sekcijama da proučavanje hiperfine strukture optičkog spektra omogućuje računanje spina jezgra. Medjutim, magnetni momenat se ovim metodama može meriti jedino u vezi sa poljem elektrona. Kako se elektronsko polje ne može meriti nezavisno od spina jezgra, potrebni su drugi metodi određivanja magnetnog momenta.

Štern Gerlachov metod (vidi sekciju 12.6) merenja magnetskih momenata skretanjem na nehomogenom magnetskom polju se može koristiti za merenje nuklearnih momenata, ako je elektronska ljuska atoma dijamagnetna. U suprotnom slučaju skretanje usled uticaja jezgra će biti potpuno pokriveno hiljadama puta većim efektom od momenta elektronske ljuske. Štern, Frisch i Estermann su 1933. koristili ovaj metod za dobijanje korektnog reda veličine magnetnog momenta protona u vodonikovim molekulima. Medjutim oni nisu mogli da izvedu precizno merenje. U njihovoj aparaturi, molekul je imao dužinu leta od 150 cm i skretanje od 10^{-2} mm. Nehomogenost polja je bila 80 000 G/cm ili 800 T/m.

Rezonanca atomskih ili molekulskih snopova koja je otkrivena 1937. god.(Rabi) je mnogo preciznija. Ovde kao i u slučaju elektron spin rezonance (Seksija 13.2) meri se Larmoova frekvencija spina jezgra u spoljašnjem magnetskom polju, ili drugim rečima količnik μ_I/I . U ovom metodu, takodje, polje elektronske ljuske se mora anulirati na mestu gde se nalazi jezgro. Ovaj uslov je ispunjen za neke atome, uključujući Hg, Cu, C, i S i za neke molekule, H_2O , CaO, LiCl, CO_2 , H_2 i NH_3 jer se u ovim atomima i molekulima, magnetska polja elektronske ljuske sabiraju do nule, tj kompenzuju se.

Potencijalna energija nuklearnog momenta u polju \mathbf{B}_0 je

$$\begin{aligned} V &= -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_0 \\ &= -g_I \sqrt{I(I+1)} \mu_N B_0 \cos(\vec{I}, \vec{B}_0) \\ &= g_I \mu_N B_0 m_I \end{aligned} \quad (20.16)$$

Razlika energije izmedju dve susedne orijentacije u polju \mathbf{B}_0 , tj za $\Delta m_I = \pm 1$ je onda (Slika 20.2)

$$\Delta E = g_I \mu_N B_0 \quad (20.17)$$

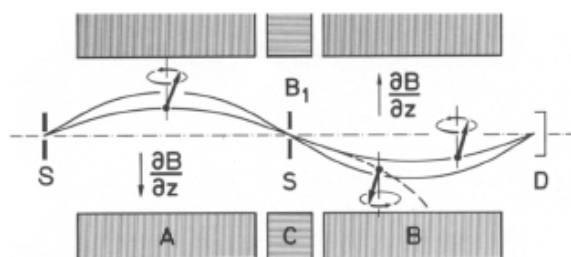
Ako je uzorak pod uticajem polja zračenja sa frekvencijom koja odgovara ovoj razlici energije

$$\nu = \frac{g_I \mu_N}{h} B_0 \quad \text{ili}$$

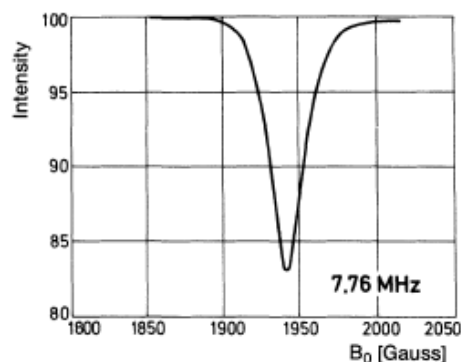
$$\omega = \frac{g_I \mu_N}{\hbar} B_0 = \gamma B_0 \quad (20.18)$$

tj. Larmoovoj frekvenciji jezgra u polju B_0 , onda se izaziva prelaz sa $\Delta m_I = \pm 1$ i spin jezgra menja svoju orijentaciju. Ako se zamene numeričke vrednosti rezonantni uslov je

$$\nu[\text{Hz}] = 762.3 \frac{\mu_I}{I} B_0 [\text{G}] \quad (20.19)$$



Slika 20.16. Rezonanca atomskog snopa, prema Rabiju. Magnetska polja A i B su nehomogena, dok magnet C daje homogeno polje B_0 . Visoko frekventno polje B_1 se primenjuje normalno na B_0 (S izvor, D detektor).



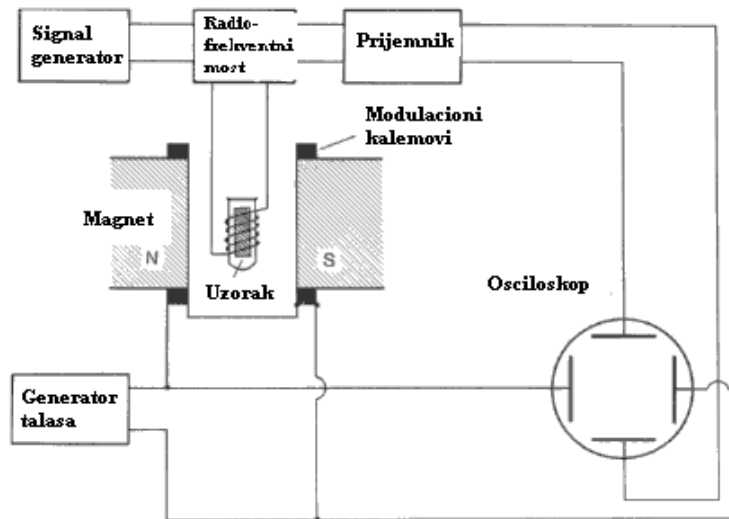
Slika 20.17. Kriva dobijena Rabijevom rezonancom sa atomskim snopom. Intenzitet na detektoru je na minimumu (za konstantnu frekvenciju u polju B_1) kada je polje B_0 homogenog magnetu C ispunilo uslov rezonance. Kriva pokazana ovde je za jezgro fluora.

Rezonanca se detektuje u eksperimentima sa molekularnim snopovima pri skretanju atoma ili molekula u nehomogenim magnetskim poljima. Aparatura je šematski predstavljena na slici 20.16. Aparatura je podešena tako da kada rezonantno polje B_1 nije uključeno, snop čestica prolazi kroz tri magnetu, A, B i C i detektuje se na detektoru D. Skretanje u nehomogenom polju magnetu A se tačno kompenzuje skretanjem u magnetu B. Međutim ako se primeni rezonantno polje B_1 u homogenom magnetu C (B_1 je normalno na B_0) ono izaziva neka jezgra da se preorijentišu, i tako skretanje u polju magnetu B nije više simetrično skretanju po polju magnetu A. Ove čestice se više ne detektuju na detektoru D. Struja detektora D se meri kao funkcija frekvencije polja B_1 ili, ako je B_1 sa konstantnom frekvencijom kao funkcija jačine polja magnetu C. Kada je ispunjen uslov rezonance struja detektora opadne na minimumu, Slika 20.17. Da bi se izračunao momenat jezgra μ_I potrebno je imati spin I iz drugih merenja, najčešće iz linija hiperfine strukture optičkih spektara (sekcija 20.3).

Rabijev metod rezonance atomskih ili molekulskih snopova omogućuje merenje količnika rezonantnih frekvencija sa velikom preciznošću. Nije potrebno tačno poznavanje polja B_0 . Količnik rezonantnih frekvencija elektrona i protona, na primer je merena dozvoljavajući čestice sa čistim elektronskim spinom da prolaze kroz istu aparaturu kao i snopovi molekula sa čistim nuklearnim spinom. Na ovaj način može se odrediti količnik momenata

$$\frac{\mu_{el}}{\mu_p} = \frac{g_{el}\mu_B}{g_p\mu_N}$$

Kako je g faktor elektrona vrlo precizno poznat iz drugih eksperimenata, moguće je meriti moment protona vrlo precizno. Za protone, Rabi je dobio moment $\mu_I = (2.875 \pm 0.02)\mu_N$. Ova vrednost se sada može koristiti kao sekundarni standard za druga jezgra ili za tačno merenje magnetskog polja B_0 .



Slika 20.18. Dijagram jednostavne aparature za nuklearnu spin rezonancu. Uzorak se smešta u staklenu cev između polova homogenog magneta. Visokofrekventno magnetsko polje B_1 se primenjuje između mosta i indukcionog kalema. Za bolju detekciju rezonance, B_0 polje se može modulirati dodatnim kalemom.

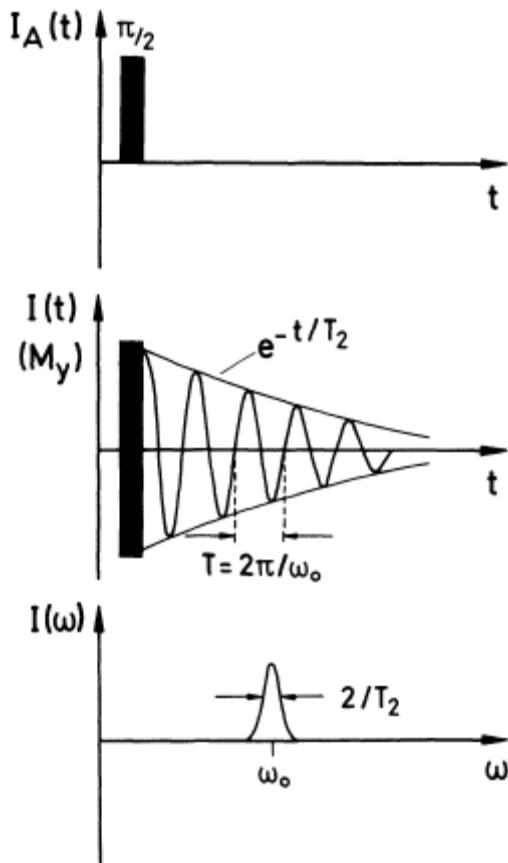
Purcell i Bloch su 1946. godine pokazali, eksperimentalno i teorijski, da je precesiono kretanje nuklearnog spina uglavnom nezavisno od translacionog i rotacionog kretanja jezgra, i da se metod nuklearne spin rezonance može primeniti ne samo na slobodne atoma, već i na atomska jezgra tečnosti i čvrstih tela.

Princip nuklearne magnetne rezonance u čvrstoj fazi je objašnjen na slici 20.18. Uz primenjeno fiksno magnetsko polje B_0 , menja se frekvencija signal generatora koji proizvodi radio frekventno polje B_1 . Kada je ispunjen rezonantni uslov (20.19), tj. kada je frekvencija generatora identična nuklearnoj Larmoovoj precesiji, uzorak apsorbuje

energiju iz radio frekventnog polja; energija se uzima iz undukcionih kalemova koji drže uzorak (Purcell). Merač snage se koristi da indicira apsorpciju energije. Rezonanca se takodje može detektovati opažanjem rezonantnog signala izazvanog u drugom kalemu smeštenom normalno na prvi (Bloch). Često, koristi se fiksna frekvencija i menja se magnetsko polje da bi se pronašla rezonanca.

Za protone, sa $g_I=5.58$ (sekcija 20.2) rezonantna frekvencija u polju $B_0=1$ T izračunata iz (20.18) ili (20.19) je $\nu=42.576$ MHz. Ovo odgovara kvantu energije $\Delta E=h\nu=1.8\cdot 10^{-7}$ eV. Pošto je ovo vrlo malo energetske cepanje svi Zeemanovi nivoi sistema nuklearnog spina su skoro jednako naseljeni prema Boltzmanovoj raspodeli na sobnoj temperaturi u termalnoj ravnoteži. Tako u rezonanci, skoro isti broj apsorpcionih i emisionih prelaza se izaziva i preostaje samo mali neto efekat. Na sobnoj temperaturi, razlika naseljenosti između dva nuklearna Zeemanova nivoa u polju 1 T je oko 10^{-6} (u odnosu na celokupnu populaciju). Ova ekstremno mala razlika je odgovorna za signal nuklearne rezonance. Da bi se dobila visoka osetljivost danas se koriste najjača moguća magnetska polja proizvedna superprovodnim kalemovima; na primer polje od 12 T, daje $\nu=500$ MHz za spin protona.

Relaksacioni procesi (uporedi Sekciju 13.3.7) ponovo uspostavljaju razliku naseljenosti; u suprotnom, rezonanca bi ubrzo postala saturirana, tj, nivoi bi svi bili jednako naseljeni te ne bi bilo daljeg signala.



Slika 20.19. Impulsna nuklearna magnetska rezonanca (gornji deo). Visoko frekventni impuls frekvencije ω_0 se koristi da ekscituje rezonancu, tj., 90° impuls. Merenje se ponavlja mnogo puta i sumira se (usrednjavanje signala). (Srednji deo) Opaža se vremenska evolucija $I(t)$ y komponente nuklearnog magnetizma, M_y . Obvojnica opada sa vremenskom konstantom T_2 , kada je, kako je to i ovde pretpostavljeno, prisutna samo jedna vrsta ekvivalentnog nuklearnog spina (npr proton). Ova vremenska konstanta, koju smo ovde označili sa T_2 radi pojednostavljenja, se preciznije naziva T_2^* , jer može da sadrži T_1 pored transverzalnog relaksacionog vremena T_2 definisanog u Sekciji 14.5. (Donji deo) Preko Furijeove transformacije opaženi spektar $I(t)$ dobija se spektar nuklearne magnetne rezonance $I(\omega)$, što je jednostruka linija u slučaju postojanja jedne vrste nuklearnog spina.

U modernim spektrometrima nuklearne magnetske rezonance, ne koristi se stacionarni ili kontinualni talasni metod opisan gore; umesto toga koristi se impulsni metod kao što je opisano u sekcijama 14. 4 i 14.5. U ovim metoda, opaža se vreme evolucije (nuklearne) magnetizacije $I(t)$ koja sledi kratak intenzivan visoko frekventni impuls, i računa se frekventna zavisnost magnetizacije $I(\omega)$ iz opaženog vremenskog ponašanja.

Ovo je ilustrovano na Slici 20.19 za jednostavan slučaj. Posle 90° impulsa, (sekcija 14.4) koji skrene magnetizaciju od z praca u xy ravan, y komponenta magnetizacije pokazuje eksponencijalno opadanje sa vremenskom konstantom T_2 . Furieov transform ovog opadanja je dat sa

$$I(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) e^{-i\omega t} dt$$

i predstavlja nuclear resonance spectrum $I(\omega)$. Ako se primenjuje nekoliko tipova jezgara, vreme evolucije $I(t)$ postaje komplikovanije.

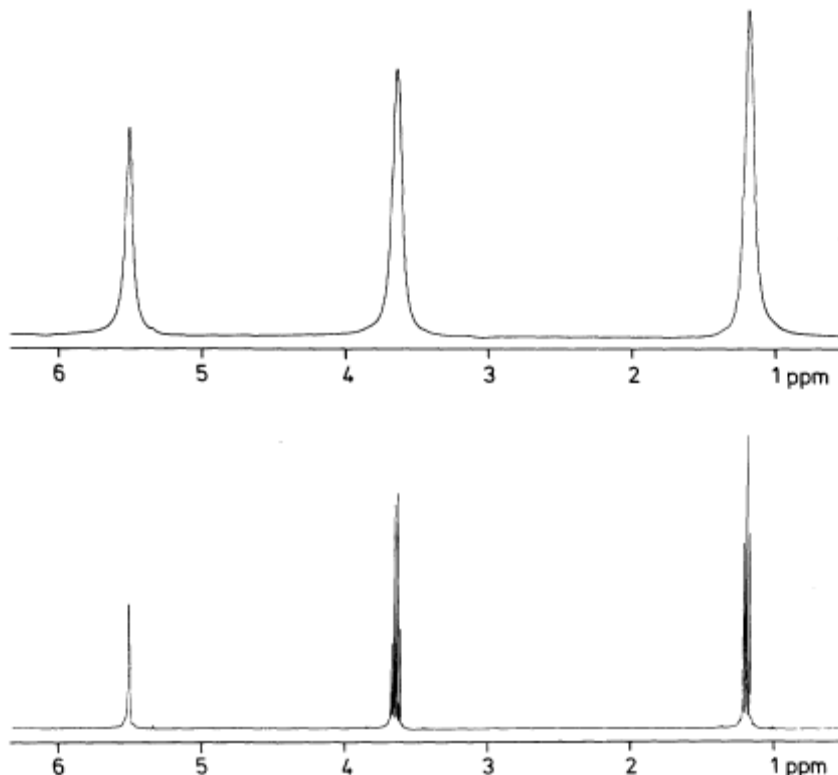
20.7. Primena nuklearne magnetske rezonance

Preciznost sa kojom je moguće odrediti NMR rezonantnu frekvenciju je često ograničena preciznošću poznavanja magnetskog polja B_0 . Magnetski momenat protona je sada poznat sa veoma velikom preciznošću, tako da se NMR može koristiti za vrlo precizno merenje magnetskog polja. Ovom metodom postiže se tačnost bolja od 10^{-8} .

Postoje brojne druge primene NMR. U nuklearnoj fizici koristi se za određivanje žiromagnetskih odnosa i tako, kada je poznat spin jezgra I, meri se magnetni momenat jezgra μ_I . Najvažnija primena NMR je u hemiji. Više detalja o ovoj temi je dato u H.Haken i H.C Walf: Molekularna fizika i Elementi kvantne hemije Glava 18.

Kada je atom hemijski vezan, uticaj B_0 na elektronske ljuske vezanih struktura izaziva karakterističan pomeraj u NMR frekvenciji njihovih jezgara. Elektroni, zavisno od vezivanja, zaklanjaju primenjeno polje do različitog stepena. Promena u rezonantnoj frekvenciji, koja potiče od ovog dijamagnetskog zaklanjanja se naziva hemijski pomeraj. Meri se u ppm (parts per milion, tj delova na milion). Tako, dve rezonantne linije su pomerene za 1 ppm u spektrometru sa $B_0=1$ T i $\nu=42.5$ MHz, ako se njihove frekvencije razlikuju za 42.5 Hz.

Kao primer, Slika 20.20 pokazuje proton NMR signal iz etanola. Čak i pri niskoj rezoluciji (gornji deo) dobijaju se tri rezonantna maksimuma, jer ima tri različita hemijska pomeraja koja odgovaraju vezama protona u CH_3 , $-CH_2$ i OH grupama C_2H_5OH . Površine pod rezonantnim krivama su proporcionalne broju jezgara na toj rezonantnoj frekvenciji. Uz ekstremno homogena magnetska polja i dobro definisan visoko frekventni signal, može se postići značajno povećanje rezolucije (donji deo slike 20.20). Onda se može zapaziti da se tri rezonantne linije sastoje od nekoliko podlinija. Ova struktura je rezultat indirektno jezgro – jezgro interakcije (kuplovane kroz elektrone) između svih protona u molekulu (nazvano J sprezanje). Ovo cepanje neće dalje biti tretirano ovde; ono sadrži informacije o strukturi i vezivanju molekula koji se proučava.



Slika 20.20. Nuklearna magnetska rezonanca (NMR) ethyl alkohola, C_2H_5OH . Intenzitet signala na prijemniku je nacrtan u funkciji frekvencije prelaza koja se meri u ppm (part per milion- delova u milionu) u odnosu na frekvenciju pogodnog standarda. U gornjem delu slike vide se tri linije sa intenzitetima u odnosu 1:2:3. One potiču od spina protona u $-OH$, u $-CH_2$ i $-CH_3$ grupi respektivno, koje imaju 1, 2 i 3 protona. Rezonantna frekvencija ova tri protona se razlikuje za nekoliko ppm usled raznog hemijskog vezivanja u ovim trima grupama. U donjem delu prikazan je isti spektar, ali dobijen sa višom eksperimentalnom rezolucijom. Signal $-CH_2$ je sada pocepan u kvartet linija usled interakcije s $-CH_3$ protonima, dok je signal iz CH_3 pocepan u triplet usled indirektno interakcije nuklearnog spina sa $-CH_2$ protonima. Protoni $-OH$ grupe se brzo izmenjuju izmedju raznih molekula, I ostaje jednostruka rezonantna linija.

NMR je tako od velike važnosti za određivanje struktura u hemiji i fizici čvrstog stanja. Druge primene se nalaze u proučavanju tečnosti i čvrstih tela, u kinetici reakcija i analitičkoj hemiji.

Prostorno razdvajanje NMR je zasnovano (20. 18,19) na činjenici da je rezonantna frekvencija ω pojedinih nuklearnih vrsta jednoznačna funkcija primenjenog magnetskog polja B_0 . Da bi se dobila slika prostorne strukture, potreban je NMR signal koji sadrži kodiranu prostornu informaciju. Za ovu svrhu koriste se magnetska polja sa gradijentom; ovo je ilustrovano sledećom diskusijom, koristeći proton NMR kao primer.

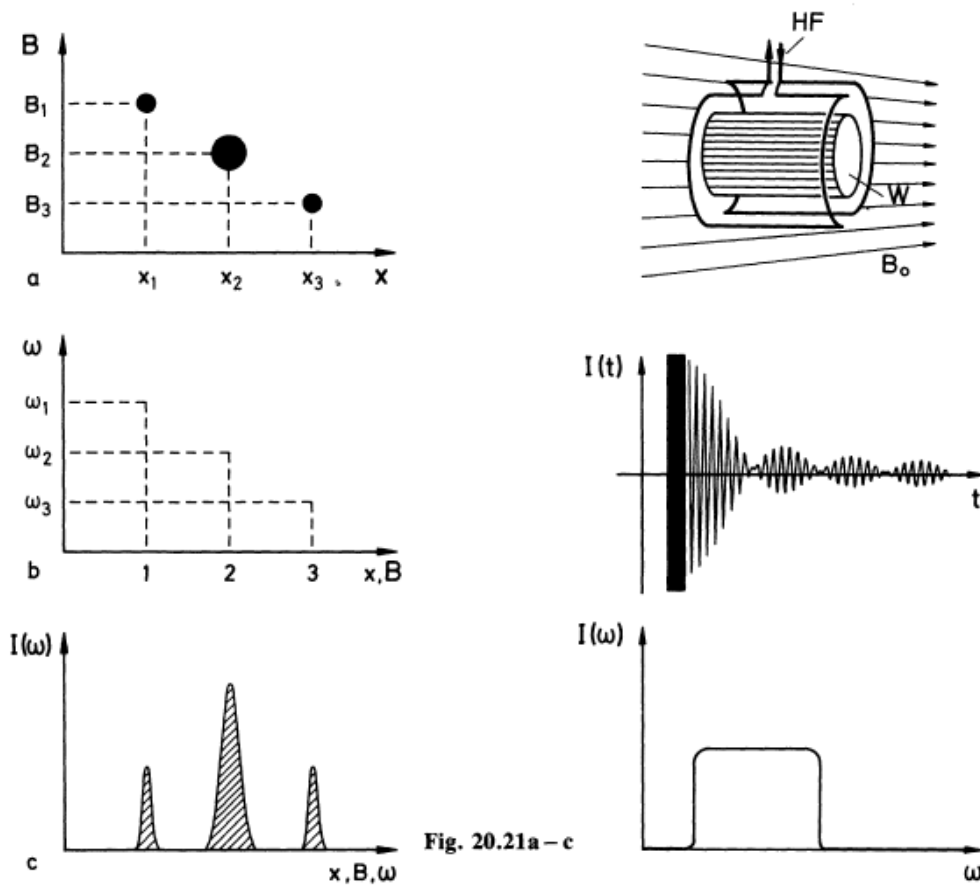


Fig. 20.21a – c

Slika 20.21. a-c. Nuklearna rezonanca tri uzorka sa istim jezgrom, tj protonom u gradijentu polja; ilustruje se poziciono rezolventna nuklearna magnetska rezonanca. (a). U polju gradijenta dB/dx , svaka pozicija x_1 , x_2 i x_3 odgovara raznim jačinama polja B_1 , B_2 i B_3 . Uzorci 1, 2 i 3 (uz 2 veće od 1 i 3) su tako u oblasti različitih jačina polja. (b) Uz rezonantni uslov $\omega = \gamma B_0$, svaki položaj x_1 , x_2 i x_3 odgovara posebnim rezonantnim frekvencijama ω_1 , ω_2 ili ω_3 . (c). Intenzitet NMR signala je mera broja jezgra sa datom rezonantnom frekvencijom ω_1 , ω_2 ili ω_3 . Postoji jednoznačna korespondencija izmedju merenog spektra i prostorne uredjenosti jezgara.

Slika 20.22. Princip NMR sa prostornom rezolucijom. (Gornji deo) Cilindar W ispunjen vodom, je u homogenom magnetskom polju B_0 , i okružen je n.... prijemnim kalmom HF. (Centralni deo) Slobodno indukciono raspad (FID) protona u cilindru W prati visoko frekventni impuls. (Donji deo). Furijeov transform FID signala $I(t)$ daje spektar $I(\omega)$. Kada je gustina protona u cilindru konstantna, dobija se informacija o geometriji uzorka, i odavde sekcija duž dužine cilindra.

Poslednjih godina postalo je moguće dobiti slike unutrašnjosti (ne metalnih) tela koristeći NMR. Na ovaj način dobijaju se informacije o prostornoj raspodeli izvesnih atomskih jezgara, tj. protona. Štaviše, prostorna nehomogenost u vremenu relaksacije nuklearnog spina, koje mogu postojati, se takodje mogu odrediti. Ovo je otvorilo obećavajuće polje dijagnostike u medicini i u in vivo NMR biologiji. Pod imenom Magnetna Rezonatna Tomografija, ovaj metod je nedavno postao primenljiv u medicini, gde upotpunjuje i proširuje mogućnosti x-zračne dijagnostike.

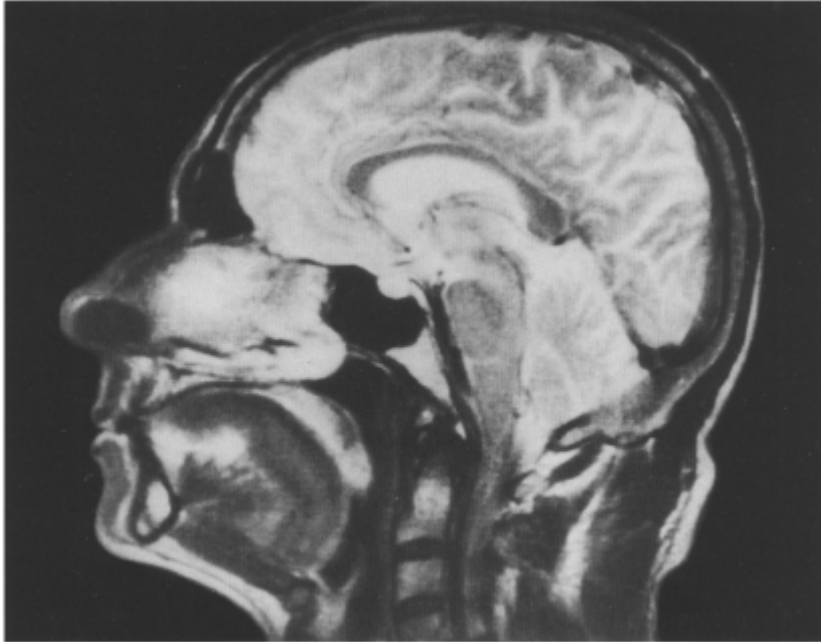
U homogenom magnetskom polju B_0 rezonantni uslov $\omega = \gamma B_0$ je ispunjen za svaki proton na istoj frekvenciji ω nezavisno od lokacije tog protona u uzorku. NMR signal zbog toga ne sadrži prostorne informacije. Medjutim, kada se doda gradijentno polje na homogeno polje B_0 , tako da se menja jačina polja i da se rezonantna frekvencija varira s jednog mesta na drugo (Slika 20.21, gornji deo), onda protoni na raznim lokacijama imaju različite rezonantne frekvencije (Slika 20.21, centar). Prostorna informacija se prevodi u frekventnu skalu, i proton NMR signal sadrži informacije o lokaciji protona (slika 20.21, donji deo). Slika prostorne strukture postaje moguća ako se zna veza između jačine polja B i lokacije unutar uzorka, i ako se meri amplituda signala u funkciji frekvencije.

Ako se na primer, cilindar sa vodom smesti u polju gradijenta dB/dx (slika 20.22, gornji deo), onda rezonantna frekvencija protona u slojevima normalno na x raste sa povećanjem x od leva na desno. Pokazano je u praksi da je manje pogodno meriti rezonantni signal kao funkciju frekvencije $f(\omega)$, nego vreme evolucije signala koje sledi 90° impuls, tj slobodni indukovani signal (uporedi sa sekcijom 15.4). Merena funkcija $I(t)$ (slika 20.22 sredina) se može konvertovati Furijeovim transformom u željenu funkciju $I(\omega)$:

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) e^{-i\omega t} dt$$

Rezultat je indiciran na slici 20.22 (donji deo). Opaženi free-induction decay, koji sledi 90° impuls sadrži informaciju o vremenskom ponašanju spina protona sa frekvencijom u opsegu $\omega \pm \Delta\omega$, koji ispunjavaju rezonantni uslov (20.18), gde je $\Delta\omega$ je frekventna širina visoko frekventnog polja B_1 sa centralnom frekvencijom ω . Amplituda je proporcionalna gustini protona. Ako je, kao na slici 20.22 gustina protona konstantna, na slici će se pojaviti oblik cilindra, projektovan na ravni normalnoj na x pravac.

Da bi se proučavale prostorne strukture objekata sa komplikovanim oblicima i nehomogenom gustinom protona, potrebne su mnoge projekcije u raznim pravcima. Odavde, željena slika se može rekonstruisati pomoću kompjutera. Princip merenja se tako može jednostavno razumeti; u praksi, primenjuju se nešto drugačije procedure. To nećemo ovde obradivati.



Slika 20.23. Magnetska rezonantna tomografija ljudske glave (Ljubaznošću Prof. K.H. Hausser-a, Heidelberger).

U biološkim uzorcima, generalno, ne samo gustine pojedinih jezgara se menjaju od mesta do mesta, već se menjaju i njihova vremena relaksacije T_1 i T_2 (vidi Sekciju 14.5). Ona zavise, na primer, od lokalne temperature i lokalnog stanja kretanja strukture koja se studira. Uvodeći vreme relaksacije kao dodatni indikator u NMR i koristeći impulsni metod merenja, moguće je dobiti slike sa visokim kontrastom, čak iz organa koji pokazuju sasvim mali kontrast u x zračnim snimcima, kao na primer meka tkiva.

Primer slike dijagnostičke medicine je pokazan na Slici 20.23.

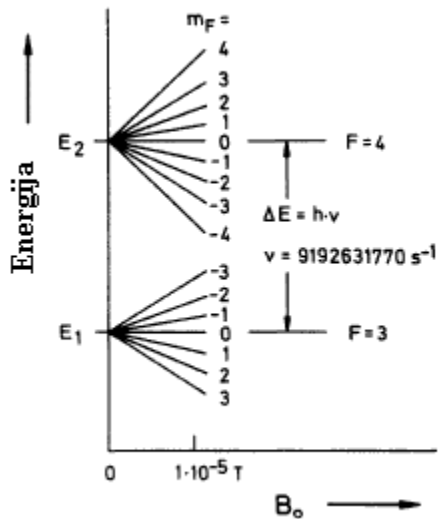
Sledeća važna moderna primena rezonantnih tehnika je cezijumski atomski sat, koji se koristi kao standard za vreme. ^{133}Cs je jedini stabilan izotop cezijuma. On ima nuklearni spin $I=7/2$ i atom u osnovnom stanju $J=1/2$, tako da je ukupni ugaoni momenat $F=4$ ili $F=3$.

Pomoću aparatura sa rezonantnim atomskim snopom (Slika 20.16) opaža se prelaz između hiperfinskih komponenti $F=4, m_F=0$ i $F=3, m_F=0$ u slabom polju B_0 , Slika 20.24. Frekvencija prelaza je praktično nezavisna od B_0 .

Sve bitne komponente atomskog sata su slične aparaturi sa rezonantnim atomskim snopom Rabija (Sekcija 20.6): peč koja generiše snop atoma Cs; polarizacioni magnet koji separira atome u $F=3$ stanju od onih u $F=4$ stanju; rezonator u kome atomi doživljavaju prelaz sa $F=4, m_F=0$ stanja na $F=3, m_F=0$ stanje indukovanom emisijom, koja je izazvana na rezonantnoj frekvenciji od 9.192631779 GHz; drugi magnet koji služi kao analizator i propušta samo atome u $F=4, m_F=0$ stanju; i konačno detektor. Pri rezonanci opaža se minimum na detektoru.

Frekvencija ν rezonatora koja se unosi u rezonator se stabilizuje na minimumu detektoru. Ova frekvencija se može reprodukovati sa tačnošću od 10^{-13} . Najprecizniji atomski satovi, koji se koriste kao primarni standardi frekvencije i vremena se nalaze u

laboratorijama u Braunschweig u Nemačkoj i Nacionalnom birou za Standarde u USA i Nacional Research Council u Kanadi.

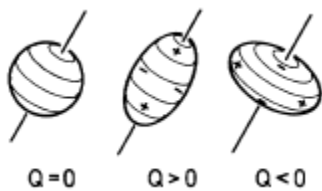


Slika 20.2. Deo termova atoma Cs u osnovnom stanju kao funkcija slabog primenjenog polja B_0 . Frekvencija prelaza korišćena za Cs atomski sat odgovara nuklearnom prelazu između stana $F=3, m_F=0$ i $F=4, m_F=0$.

20.8. Električni kvadripolni moment jezgra

Schuler i Schmidt su 1935 godine otkrili, pri proučavanju hiperfine strukture optičkih spektara izotopa ^{151}Eu i ^{153}Eu , da se ova struktura ne može objasniti samo preko magnetske interakcije između nuklearnog dipolnog momenta i unutrašnjeg i primenjenog magnetskog polja. Oni su našli odstupanje od pravila intervala (20.12), koje je izazvano elektrostatičkom interakcijom između sferno nesimetričnog atomskog jezgra i unutrašnjeg polja elektrona, preciznije interakcijom između nuklearnog električnog kvadripolnog momenta i električnog polja elektronske ljuske.

Do sada smo razmatrali jezgro kao sferno simetrično. Ako je to slučaj, ono je okruženo sferno simetričnim poljem sile. Sledeća manje prosta moguća raspodela naelektrisanja je električni dipol; statični električni dipol, se međjutim ne nalazi u jezgru (usled očuvanja parnosti stanja jezgra).



Slika 20.25. Raspodela naelektrisanja u jezgru. Ako je jezgro sferno simetrično, $Q=0$. U slučaju izduženog jezgra Q je pozitivno, a u slučaju spljoštenog, Q je negativno. Kao pravilo veliki nuklearni kvadripolni momenti su pozitivni. Osa simetrije raspodele je u pravcu vektora spina jezgra I .

Nasuprot tome, postoje mnoga jezgra, posebno jezgra sa spinom $I \geq 1$ čija forma nije sferična, već je u obliku rotacionog elipsoida (Slika 20.25). Električni potencijal

homogeno naelektrisanog rotacionog elipsoida nije više sferno simetričan; u prvoj aproksimaciji opisuje se električnim kvadripolnim momentom.

Električni kvadripolni momenat Q_0 proizvoljnog aksijalni simetričnog naelektrisanja raspodele $\rho(r)$ se definiše preko integrala po r

$$eQ_0 = \int_{\tau} (3\zeta^2 - r^2) \rho(r) d\tau \quad (20.20)$$

gde je r rastojanje od centra naelektrisanja i ζ je koordinata u pravcu ose rotacije. Ako se tako raspoređeno naelektrisanje unese u nehomogeno električno polje, opisano potencijalom V ($\mathbf{E} = -\text{grad}V$), energetske nivoe se pomeraju kao rezultat elektrostatičke interakcije za

$$\Delta E_Q = \frac{1}{4} eQ_0 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \quad (20.21)$$

gde je θ ugao između z ose potencijala (za koji pretpostavljamo da je aksijalno simetričan) i ose rotacione simetrije raspodele naelektrisanja.

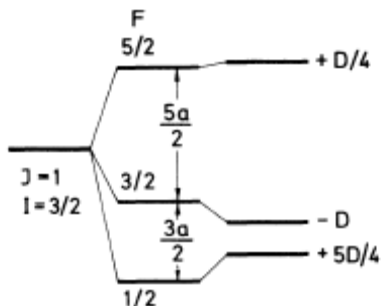
Kvadripolni momenat se očigledno anulira za sferno simetričnu raspodelu naelektrisanja. $Q > 0$ odgovara izduženom (oblik cigare) elipsoidu i $Q < 0$ odgovara oblate (spljošten) elipsoidu (Slika 20.25). Unutar jezgra, pretpostavlja se da je raspodela naelektrisanja homogena. Dimenzija kvadripolnog momenta A u nuklearnoj fizici je površina (cm^2 ili barn), vidi 20.20.

Da bi se koristila (20.21) u slučaju slobodnog atoma, mora se uzeti u obzir činjenica da su u ovom slučaju, ose rotacione simetrije kvadripolnog momenta i potencijala kolinearne sa \mathbf{I} i \mathbf{J} respektivno. Spektroskopski opaženi kvadripolni momenat Q nije jednak sa Q_0 (iz 20.20) koji karakteriše odstupanje raspodele naelektrisanja jezgra od sferne simetrije. Usled precesije jezgra opaža se vremenski srednji efektivni kvadripolni momenat Q ; on ima vrednost

$$Q = Q_0 \frac{I(2I+1)}{(J+1)(2J+1)} \quad (20.22)$$

Kao rezultat, $Q=0$ za $I=0$, ili $I=1/2$. Numeričke vrednosti za Q_0 su u opsegu $1000 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ za jezgro ^{238}U , $0.28 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ za ^2H , 0 za ^1H i ^{16}O , i $-19.5 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ za ^{65}Cu . Zato se ugao θ može izraziti u vektorskom modelu, ponovo preko zakona kosinusa, analogno razmatranjima koje su korišćenja u slučaju fine i hiperfine strukture. Rezultat je

$$\Delta E_Q = eQ_0 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{(3/4)C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)} \quad (20.23)$$



Slika 20.26. Kvadrupolni pomeraj hiperfinskih nivoa sa $J=1$ i $I=3/2$. Pomeraj indicira pozitivni kvadrupolni momenat. Konstanta D je jednaka faktoru $(eQ)(\partial^2 V / \partial z^2)$ u jednačini (20.23). Očekivana slika cepanja, data pravilom intervala je modifikovana kvadrupolnom interakcijom.

sa skraćenicom $C=F(F+1)-I(I+1)-J(J+1)$. Hiperfinski termovi se dalje pomeraju za ΔE_Q (slika 20.26) i zato dolazi do odstupanja od pravila intervala.

Kvantitativni tretman kvadrupolnih pomeraja je težak. Da bi se odredio kvadrupolni momenat jezgra, potrebno je znati gradijent polja $\partial^2 V / \partial z^2$. Samo krajnje veliki gradijenti, koji se nalaze u molekulima ili čvrstim telima (i koji su veći od onih koji se mogu dobiti u laboratorijama) daju pomeraj termova koji je dovoljno veliki da bi se mogao tačno meriti. Preciznije određivanje nuklearnog kvadrupolnog momenta se može dobiti iz direktnog merenja kvadrupolne rezonance u molekulima ili čvrstim telima, rasejanjem naelektrisanih čestica na jezgrima (Kulonova ekscitacija), visokofrekventnom rezonansom u atomskom ili molekulskom snopu, i proučavanjem mionskih atoma (sekcija 8.7).

Kvadrupolni pomeraj se mora uzeti u obzir u analizi hiperfine strukture u visoko rezolutoj atomskoj spektroskopiji u kristalima; ovde se mogu dobiti informacije o gradijentu unutrašnjeg električnog polja, i tako o raspodeli elektrona izmedju atoma ili molekula. Zasigurno je teško izračunati gradijent polja koje se proizvodi polarizacijom unutrašnje zatvorene elektronske ljuske od polja spoljašnjih elektrona u nepopunjenoj ljusci. Korekcije gradijenta električnog polja usled ovog efekta (takozvani Sternheimer-ovi faktori) se ne mogu precizno izračunati. Precizniji rezultati se dobijaju iz modernih *ab initio* računanja (tj. LMTO-ASA metodom).

Problemi

20.1 ^{209}Bi ima ekscitovano stanje sa konfiguracijom $^2D_{5/2}$ koje se cepa u 6 hiperfinskih podnivoa. Rastojanja izmedju njih su 0.236, 0.312, 0.391, 0.471 and 0.551 cm^{-1} . Koliki je kvantni broj spina jezgra, i kolika je konstanta, a , hiper fine strukture. Skiciraj položaje hiperfinskih nivoa u odnosu na nepocepanu liniju u jedinicama a .

20.2. Izračunati magnetsko polje stvoreno na jezgru sa 1s, 2s ili 3s elektrona u atomu vodonika. Kolika je energetska razlika izmedju paralelne i antiparalelne orijentacije spinova protona i elektrona.

20.3. Iz podataka o hiperfinom cepanju D2 linije natrijumovog spektra, slika (20.8), izračunati hiperfinu konstantu, a , i polje jezgra B_J za $^2P_{3/2}$ stanje.

20.4. Pretpostaviti da je vodonik u osnovnom stanju u magnetskom polju 0.3 Tesla. Izračunati prema sekciji 20.5 i slici 20.14, Zemanovu energiju elektrona, energiju hiperfine interakcije i Zemanovu energiju jezgra.

20.5 Atom ^{25}Mg u osnovnom stanju $^1\text{S}_0$ se proučava Rabijevom metodom. U polju $B_0=0$. 332 Tesla, meri se rezonantna frekvencija $\nu = 3.5$ MHz. Jezgao ^{25}Mg ima spin $I=5/2$. Izračunati žiromagnetski količnik, γ i g faktor i najveću komponentu magnetskog momenta jezgra u pravcu polja (u nuklearnim magnetonima).

20.6. U eksperimentu sa atomskim snopom, sličnom Štern-Gerlachovom eksperimentu, snop atoma ^{23}Na ($^2\text{S}_{1/2}$) prolazi kroz jako nehomogeno magnetsko polje B_1 ($\mu_B B_1 \gg E_{HFS}$). Snop se cepa u 8 komponenti. Koliki je kvantni broj spina jezgra. U koliko bi se delova podelio snop u slabom homogenom magnetskom polju.