

Historias de la RMN

Jorge Santoro

2. La determinación del momento magnético del protón

Tras el éxito del experimento Stern-Gerlach, Otto Stern obtuvo un puesto de catedrático de Química Física y Director del Instituto de Química Física de la Universidad de Hamburgo, al que se incorporó en 1923. Su idea era la de establecer un grupo de investigación que, con base en el método de haces moleculares, midiera efectos y abordara problemas que no eran accesibles con los métodos experimentales al uso. En 1926 publicó los tres primeros artículos de una serie de treinta artículos subtítulos *Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität* (Investigaciones por el método de haces moleculares del Instituto de Química Física de la Universidad de Hamburgo), UzM. En el primero (1) indicaba una serie de mejoras para aumentar la sensibilidad del método de haces moleculares (incluyendo haces atómicos) así como varios métodos para la detección del haz. Pasaba a continuación a exponer una serie de problemas para los que el método de haces moleculares era especialmente apropiado y que constituirían el programa de investigación en el que estuvo involucrado los años siguientes. El primer tema era la medida de momentos magnéticos de átomos y moléculas, que dividía en electrónicos, nucleares e inducidos. Respecto a los nucleares indicaba que un protón de masa m_p y carga e y con impulso angular \hbar posee un momento magnético $e/(2m_p c) \hbar$. Este momento magnético debía ser unas 1845 veces menor (1836 de acuerdo con los valores actuales) que el magnetón de Bohr y proponía denominarlo magnetón nuclear. Indicaba que un momento magnético tan pequeño no podía determinarse mediante el efecto Zeeman o con medidas de susceptibilidad magnética pero sí mediante haces moleculares, tal y como se mostraba en las dos publicaciones consecutivas. La segunda publicación (2) se encargaba de describir una instrumentación capaz de obtener haces moleculares muy finos, pero con alta intensidad, que había construido y probado con haces de mercurio y de agua. Finalmente, el tercer artículo (3) se ocupaba de la medida de momentos magnéticos nucleares. Advertía que la medida no era posible con átomos que además del momento magnético nuclear poseyeran un momento magnético electrónico al ser éste mucho mayor. Por tanto, solo se podría hacer con elementos en los que en el estado fundamental los momentos electrónicos estuvieran compensados, como en Zn, Cd, Hg, ... De entre ellos había elegido el mercurio por la facilidad con que se podían generar haces atómicos. Las diversas pruebas realizadas con mercurio no mostraron ninguna influencia detectable de un campo magnético inhomogéneo en la trayectoria del haz. En vista de ello, para verificar si con su instrumentación realmente era posible detectar momentos magnéticos del orden de magnitud del magnetón nuclear eligió una molécula en la que la presencia de un momento magnético era segura, el agua. El momento magnético incuestionable es el relacionado con la rotación molecular. A partir del valor del momento de inercia estimó que el momento magnético era del orden del magnetón nuclear. Los experimentos con agua, si bien no permitían la determinación precisa del momento magnético, sí que mostraban una influencia de un campo magnético inhomogéneo en la trayectoria del haz molecular y ésta era compatible con un momento magnético de la magnitud esperada. Por tanto, a pesar del fracaso en el caso del mercurio, resultaba posible detectar momentos magnéticos nucleares mediante el método de haces moleculares.

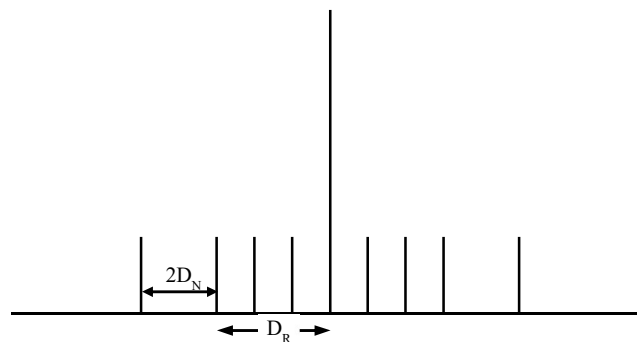
La elección del mercurio para medir el momento magnético nuclear fue realmente desafortunada. De los siete isótopos estables del mercurio solo dos poseen spin nuclear (^{199}Hg , spin $1/2$, abundancia natural 16,9%; ^{201}Hg , spin $3/2$, abundancia natural 13,2%) y la componente z máxima de su momento magnético nuclear, μ_z , es del orden de 0,5 magnetones nucleares. Por tanto, la mayoría de los átomos de mercurio (70%) no deberían desviarse y los restantes sufrir una deflexión muy pequeña. Entre los posibles motivos del fracaso en los experimentos con mercurio Stern citaba precisamente la presencia de varios isótopos, cuya existencia se acababa de determinar (4). Indicaba además que muy probablemente los isótopos de número másico par carecerían de momento magnético, lo que podía explicar el fracaso del experimento.

Stern tardaría seis años, en los que estuvo ocupado en otros de los temas que había citado en (1), en retomar la determinación de momentos magnéticos nucleares. En este tiempo había mejorado la instrumentación y la existencia del spin nuclear, tras el trabajo de Dennison sobre el calor específico de la molécula de hidrógeno (5), era un hecho aceptado por todos. Además, la nueva mecánica cuántica se había desarrollado, proporcionando una base teórica sólida para abordar el problema. En particular la teoría de Dirac asociaba al electrón un spin $1/2$ con un factor g de 2, lo que daba lugar a componentes del momento magnético de $\mu_z = \pm 2 \cdot e/2m \cdot \hbar/2$, es decir de más/menos un magnetón de Bohr. Considerando el protón como una "partícula de Dirac" su spin debía ser $1/2$ y las componentes del momento magnético $\mu_z = \pm 2 \cdot e/2m_p \cdot \hbar/2$, más/menos un magnetón nuclear. La medida mediante haces moleculares no podía hacerse con átomos de hidrógeno, puesto que el efecto del momento magnético electrónico oscurecería el efecto del nuclear (años después Gregory Breit e Isidor Rabi mostrarían cómo superar esta limitación). Tampoco con iones hidrógeno, para los que la fuerza dominante sería la de Lorentz. La única posibilidad era utilizar hidrógeno molecular, H_2 , en el que los spines electrónicos están compensados. El H_2 presentaba varios problemas. En primer lugar, además del momento magnético asociado al spin nuclear, posee un momento magnético cuantizado debido a la rotación alrededor del centro de masas. Asimismo, tal como había puesto de manifiesto Dennison en un estudio de su calor específico (5), el hidrógeno molecular está formado por dos especies que se convierten extremadamente despacio entre sí, por lo que pueden considerarse aisladas. En una, el ortohidrógeno, el spin nuclear total es $I = I_1 + I_2 = 1$ y la función de onda de spin es simétrica. De acuerdo con las reglas mecanocuánticas solo son posibles los estados rotacionales con J impar, $J = 1, 3, 5, \dots$ de función rotacional antisimétrica. La otra especie, el parahidrógeno, tiene un spin nuclear $I = I_1 - I_2 = 0$, con una función de onda de spin antisimétrica y estados rotacionales pares, $J = 0, 2, 4, \dots$ de función rotacional simétrica. Ambas especies están presentes en la relación 3:1. El hidrógeno molecular presentaba también alguna ventaja. Por un lado, el spin nuclear del ortohidrógeno es 1, con lo que la deflexión sería el doble de la experimentada por un único protón. Por otro, el hidrógeno permanece en estado gaseoso a muy bajas temperaturas, por encima de 20 K. Se podía, por tanto, trabajar a baja temperatura con lo que la velocidad de las moléculas del haz sería pequeña y sufrirían el efecto del campo magnético inhomogéneo durante bastante tiempo. Esto aumentaría considerablemente la deflexión del haz, proporcional a t^2 .

A la temperatura del aire líquido solo estaría poblado el nivel rotacional más bajo. En el caso del parahidrógeno ($I = 0, J = 0$) esto implica que carece de momento magnético; el haz no se desviaría por efecto del campo magnético. Sin embargo, en el ortohidrógeno ($I = 1, J = 1$) están presentes ambos momentos magnéticos. Esto supone que el haz se divide en un triplete de tripletes. Debido a la anchura del haz original y a la distribución de velocidades los nueve subhaces eran suficientemente anchos como para que no fuera posible resolverlos. Sin embargo, Stern había desarrollado un

método de detección que le permitía determinar la distribución de intensidad del haz con buena resolución espacial (6). Asimismo, había obtenido una fórmula (7) que permitía calcular la distribución de intensidad de un haz deflectado a partir de la anchura media de un haz no deflectado, es decir en ausencia de un campo magnético inhomogéneo. Ambos hechos le permitían, supuestos unos valores del momento magnético de spin y del momento magnético rotacional, obtener una distribución de intensidades teórica y compararla con la experimental. La determinación de los momentos magnéticos se podía hacer variando los valores supuestos hasta encontrar una buena concordancia entre el perfil teórico y el experimental.

En el caso del hidrógeno ordinario el patrón de división del haz a la temperatura del aire líquido era complejo: nueve subhaces para el ortohidrógeno y un haz para el parahidrógeno. Del análisis tenía que determinar dos incógnitas, μ_p y μ_r . Dado lo complicado de la determinación convenía tener una idea previa del valor de ambas incógnitas. Para μ_p el valor esperado en el ortohidrógeno era de dos magnetones nucleares, uno por cada átomo de hidrógeno. Para μ_r no había ninguna estimación previa. Aquí entró en juego Enrico Fermi, que encargó a Hans Bethe que realizara una estimación teórica. Éste, considerando la molécula como un cuerpo rígido, obtuvo un valor de unos tres magnetones nucleares para el estado $J = 1$. Con estas estimaciones estaban en disposición de calcular un patrón de intensidades aproximado, compararlo con el experimental y, mediante pequeñas modificaciones de los valores de los momentos magnéticos, determinar su valor. Efectuado el experimento junto con Otto Robert Frisch (8) la distribución de intensidades resultó muy diferente de la teórica, lo que indicaba que los valores supuestos de los momentos magnéticos estaban alejados de los reales.

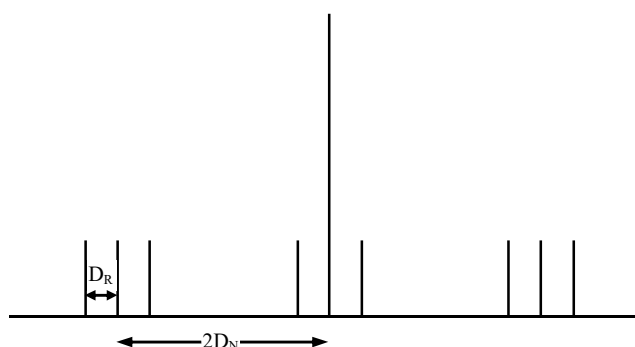


Patrón predicho de la división de un haz de moléculas de hidrógeno. Las desviaciones D_R y D_N son proporcionales a los momentos magnéticos rotacional ($3\mu_N$) y nuclear (μ_N), respectivamente.

El análisis del patrón de intensidades experimentales mediante prueba y error, además de largo, tedioso y con resultados no muy precisos, tenía otro inconveniente: no se podrían atribuir de modo unívoco los valores encontrados a los momentos magnéticos. En vista de ello decidieron simplificar el problema buscando el modo de trabajar en unas condiciones en las que el estado molecular solo presentara un momento magnético. Esto podía conseguirse con el parahidrógeno, que carece de momento magnético nuclear, trabajando a temperaturas a las que los estados $J > 0$ estuvieran poblados. Para ello necesitaban disponer de parahidrógeno, de cuya producción se encargó Immanuel Estermann, que lo obtuvo enfriando hidrógeno a 20 K en presencia de carbón

activo, lo que cataliza la conversión de ortohidrógeno en parahidrógeno, que es la especie más estable. Efectuando medidas a la temperatura del aire líquido comprobaron que el parahidrógeno era suficientemente puro, con solo un 3% de ortohidrógeno. Mediante experimentos a la temperatura de la nieve carbónica (195 K, 73% $J = 0$, 27% $J = 2$) y a temperatura ambiente (52,5% $J = 0$, 46,1% $J = 2$, 1,4% $J = 4$) determinaron el momento magnético de rotación, μ_r , que resultó ser aproximadamente de un magnetón nuclear, posiblemente algo menor (8). Con este valor analizaron el resultado del gas hidrógeno ordinario, obteniendo para el momento magnético nuclear total del H_2 , suma de los de ambos átomos, un valor de unos cinco magnetones nucleares. Dada la imprecisión de la determinación concluían que el valor del momento magnético del protón debía estar comprendido entre dos y tres magnetones nucleares.

Puesto que el valor experimental del momento magnético de rotación estaba muy alejado del teórico consultaron con Fermi cuál podía ser la causa de la discrepancia. Éste apuntó que la consideración que había utilizado Bethe de que la molécula de hidrógeno gira como un cuerpo rígido probablemente era incorrecta. Más bien habría que considerar que durante la rotación la capa de electrones se queda retrasada respecto a los núcleos. Con esta hipótesis encargó a uno de sus colaboradores, Gian Carlo Wick, que realizara el cálculo teórico. El resultado (9) resultó ser muy dependiente de la función de onda utilizada, pero los límites, 0,35 a 0,92 magnetones nucleares, estaban de acuerdo con el valor experimental determinado por Frisch.



Patrón de la división de un haz de moléculas de hidrógeno resultado del análisis. Las desviaciones D_R y D_N son proporcionales a los momentos magnéticos rotacional ($0,85\mu_N$) y nuclear ($2,5\mu_N$), respectivamente.

Inicialmente Stern había supuesto que el momento magnético del protón era de un magnetón nuclear, lo que había obligado a que la distancia entre las piezas polares del imán fuera muy pequeña con objeto de que el gradiente de campo fuera muy intenso. En esas condiciones la zona en la que se podía considerar que el gradiente era constante era menor que las dimensiones del haz, lo que introducía una fuente de indeterminación en el valor obtenido. Conocido aproximadamente el valor de momento magnético nuclear era posible modificar el dispositivo experimental para eliminar este inconveniente. El trabajo lo llevó a cabo Estermann (10), puesto que Frisch necesitaba dedicar tiempo a preparar su *Habilitation*. Estermann construyó piezas polares nuevas más alejadas entre sí que las iniciales y efectuó pequeñas modificaciones en la instrumentación. Repitió la medida del momento magnético de rotación, encontrando un valor de 0,8 a 0,9 magnetones nucleares. Con este valor abordó una nueva determinación con hidrógeno ordinario para lo que hizo varios experimentos con

diversas anchuras del haz. El análisis, suponiendo un valor de 0,85 magnetones nucleares para el momento magnético de rotación, proporcionó un valor de 2,5 magnetones nucleares para el protón (cinco magnetones nucleares en el caso del orto- H_2). El resultado fue una verdadera sorpresa. Los físicos teóricos estaban convencidos de que el valor era de un magnetón nuclear, hasta el punto que habían considerado innecesaria la determinación experimental. El valor encontrado indicaba, fuera de toda duda, que la teoría de Dirac del electrón no se podía aplicar al protón sin más que sustituir la masa del electrón por la del protón. El protón, por tanto, no debía ser una partícula elemental, sino que debía tener una estructura interna; estar formado por varios constituyentes. Se cumplía la segunda parte de la afirmación atribuida a Fermi respecto a los resultados experimentales: *There are two possible outcomes: If the result confirms the hypothesis, then you've made a measurement. If the result is contrary to the hypothesis, then you've made a discovery.*

Otto Stern recibiría el premio Nobel de Física del año 1943 “*for his contribution to the development of the molecular ray method and his discovery of the magnetic moment of the proton*”.

El siguiente trabajo de Stern sobre momentos magnéticos nucleares consistió en determinar el del deuterio (11). Para ello partió de una pequeña cantidad de agua pesada que le había proporcionado Gilbert Lewis, con aproximadamente un 82% de deuterio, y añadiéndole sodio produjo D_2 , HD y H_2 . Los resultados preliminares que presentó en el artículo tan solo le permitían asegurar que el momento magnético del deuterio es menor que el del protón. El artículo incluye la frase: *Wir möchten diese Diskussion daher verschieben, bis wir die in Aussicht genommenen Versuche mit den reinen Komponenten durchgeführt haben, was leider infolge äußere Umstände noch einige Zeit dauern wird* (Nos gustaría posponer esta discusión hasta que hayamos llevado a cabo los experimentos previstos con los componentes puros, lo que lamentablemente llevará algún tiempo debido a circunstancias externas). El trabajo de Stern en Hamburgo llegó a su fin en el verano de 1933 con su renuncia, motivada por las leyes nazis. La razón fue el despido de sus colaboradores Otto Robert Frisch e Immanuel Estermann y la orden de eliminar el retrato de su amigo Albert Einstein de su oficina. Aunque Stern era de origen judío, la Ley de Restauración del Servicio Civil (*Gesetz zur Wiederherstellung des Berufsbeamtentums*) no le afectaba debido a que había servido en el ejército durante la Primera Guerra Mundial. Sin embargo prefirió dimitir y, junto a Estermann, emigró a los Estados Unidos donde obtuvo un puesto en el *Carnegie Institute of Technology* (Pittsburg, Pensilvania). Allí completó la determinación del momento magnético del núcleo de deuterio, cuyos resultados aparecen en una nota en *Nature* (12) y en las actas de una reunión de la American Physical Society (13). El laboratorio trasplantado, sin embargo, nunca recuperó su vigor original y la única contribución posterior de Stern en la medida de momentos magnéticos nucleares fue una nueva medida del momento magnético del protón (14). El estudio de los momentos magnéticos nucleares a partir de 1933 lo lideraría Isidor Rabi en la Universidad de Columbia.

Referencias

1. O. Stern, *Zur Methode der Molekularstrahlen I*, Z. Phys. 39, 751-763, 1926.
2. F. Knauer, O. Stern, *Zur Methode der Molekularstrahlen II*, Z. Phys. 39, 764-779, 1926.
3. F. Knauer, O. Stern, *Der Nachweis kleiner magnetischer Momente von Molekülen*, Z. Phys. 39, 780-786, 1926.
4. F.W. Aston, *The Isotopes of Mercury*, Nature, 116, 208, 1925.

5. D. Dennison, *A Note on the Specific Heat of the Hydrogen Molecule*, Proc. R. Soc. A, 115, 483-486, 1927.
6. F. Knauer, O. Stern, *Intensitätsmessungen an Molekularstrahlen von Gasen*, Z. Phys., 53, 766-778, 1929.
7. O. Stern, *Bemerkungen über die Auswertung der Aufspaltungsbilder bei der magnetischen Ablenkung von Molekularstrahlen*, Z. Phys., 41, 563-568, 1927.
8. R. Frisch, O. Stern, *Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. I*, Z. Phys., 85, 4-15, 1933.
9. G.C. Wick, *Über das magnetische Moment eines rotierenden Wasserstoffmoleküls*, Z. Phys., 85, 25-28, 1933.
10. I. Estermann, O. Stern, *Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. II*, Z. Phys., 85, 17-24, 1933.
11. I. Estermann, O. Stern, *Über die magnetische Ablenkung von isotopen Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des "Deutons"*, Z. Phys., 86, 132-134, 1933.
12. I. Esterman, O. Stern, *Magnetic Moment of the Deuteron*, Nature, 133, 911, 1934.
13. I. Esterman, O. Stern, *Magnetic Moment of the Deuteron*, Phys. Rev., 45, 761, 1934.
14. I. Esterman, O.C. Simpson, O. Stern, *The Magnetic Moment of the Proton*, Phys. Rev., 52, 535-545, 1937.