

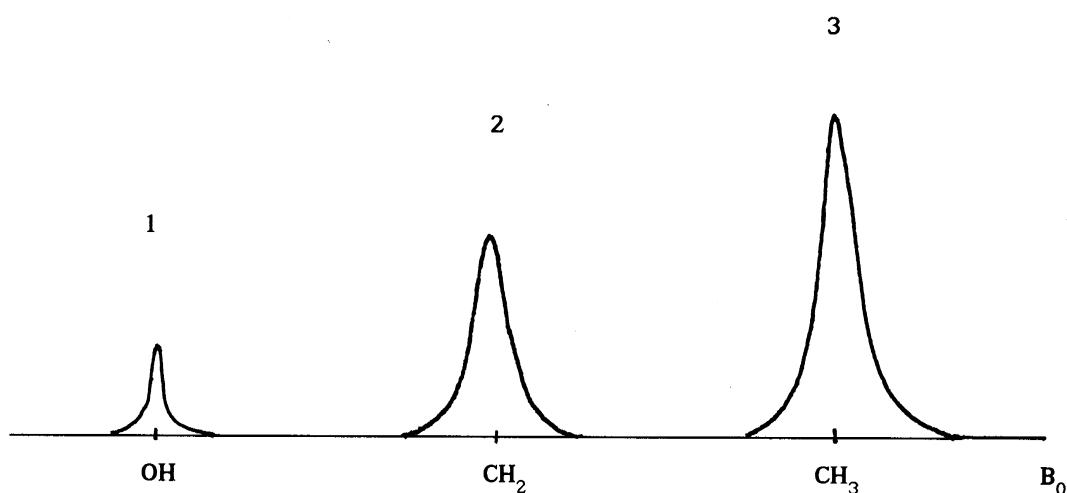
## ROZDZIAŁ 4

### ODDZIAŁYWANIA MAGNETYCZNE JĄDER I WIDMA MAGNETYCZNEGO REZONANSU

#### 4.1. Przesunięcie chemiczne i sprzężenie spinowo-spinowe

##### 4.1.1. Przesunięcie chemiczne

Jądra atomów są otoczone elektronami, a ponadto sąsiadują z innymi jądrami magnetycznymi. Oddziaływanie magnetyczne otoczenia prowadzi do tego, że efektywne pole magnetyczne działające na jądro różni się od pola, w którym została umieszczona próbka. Wartość tego pola efektywnego jest zależna od struktury związku chemicznego. Na przykład widmo MRJ etanolu ( $CH_3 - CH_2 - OH$ ) składa się z trzech sygnałów odpowiadających absorpcji protonów grup  $OH$ ,  $CH_2$  i  $CH_3$ , a stosunek powierzchni zawartej pod krzywymi poszczególnych sygnałów jest jak 1 : 2 : 3 (rys.4.1).



Rys.4.1. Widmo MRJ etanolu

Zjawisko przesunięcia częstości rezonansowej jądra wywołane chemicznym otoczeniem jądra w cząsteczce nosi nazwę *przesunięcia chemicznego* [4.1,4.2]. Na przykład w

przypadku zastosowania zewnętrznego pola magnetycznego  $\vec{B}_0$  o indukcji 1,4 T (14 kGauss) rezonans protonów nie jest rejestrowany przy  $\nu_0 = \gamma B_0 = 60\text{MHz}$ , ale przy  $\nu = \nu_0 \pm \Delta\nu$ , przy czym  $\Delta\nu$  dla protonów jest zazwyczaj mniejsze niż 1 kHz.

Przesunięcie chemiczne jest związane z tym, że zewnętrzne pole magnetyczne  $\vec{B}_0$  indukuje w chmurze elektronów, otaczających jądro, ruch kołowy wokół  $\vec{B}_0$ , a więc i indukowany moment magnetyczny. Indukowany moment magnetyczny wytwarza swoje własne pole magnetyczne  $\vec{B}_{lok}$ , a zatem w miejscu gdzie znajduje się jądro wypadkowe pole magnetyczne wynosi

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{lok} . \quad (4.1)$$

W ciałach stałych i innych anizotropowych substancjach (na przykład w ciekłych kryształach) lokalne pole magnetyczne  $\vec{B}_{lok}$  nie jest równoległe do zewnętrznego pola  $\vec{B}_0$  i może być zapisano w postaci

$$(B_{lok})_k = - \sum_l \sigma_{kl} B_{0l} , \quad (k, l = x, y, z) , \quad (4.2)$$

gdzie  $\sigma_{kl}$  jest tensorem drugiego rzędu i nazywa się tensorem przesunięcia chemicznego.

W cieczech, wskutek cieplnego ruchu cząsteczek, przesunięcie chemiczne opisuje wielkość skalarna  $\sigma$  i efektywne pole magnetyczne wynosi

$$\vec{B}_{ef} = (1 - \sigma)\vec{B}_0 .$$

Bezwymiarowy współczynnik  $\sigma$  nosi nazwę stałej ekranowania (stałej przesłaniania) [4.1,4.2].

Stała ekranowania zależy od rozkładu gęstości ładunku elektronowego wokół jądra. Rozkład gęstości elektronowej wokół jąder jednego rodzaju (na przykład protonów), które w cząsteczce mają inne otoczenie chemiczne, jest różny, a tym samym i warunek rezonansu dla każdego z jąder będzie różny

$$\omega_j = |\gamma|(1 - \sigma_j)B_0 . \quad (4.3)$$

W cząsteczce jądra mogą mieć jednakowe lub różne stałe ekranowania. Zależy to od struktury i symetrii cząsteczki. Jeżeli przesunięcie chemiczne dwóch lub więcej jąder jest jednakowe, to mówimy o takich jądrach, że są równoważne chemicznie. Na przykład protony w grupie  $CH_3$

są równoważne chemicznie. Przesunięcie chemiczne zależy od czynników zewnętrznych, takich jak temperatura, rozpuszczalnik, stężenie roztworu, stopień asocjacji cząsteczek itd. [4.1-4.5].

### Ćwiczenie do § 4.1.1

Ze wzoru (4.3) wynika, że przesunięcie chemiczne częstości rezonansowej jądra jest wprost proporcjonalne do indukcji pola zewnętrznego  $B_0$ . Dlatego, żeby doświadczalne wyniki nie były zależne od wartości  $B_0$ , stosuje się bezwymiarową wielkość  $\delta$  definiowaną następująco

$$\delta = \frac{\nu_{\text{substancji}} - \nu_{\text{wzorca}}}{\nu_{\text{wzorca}}}$$

Tu  $\nu_{\text{substancji}}$  - częstość linii rezonansowej badanej substancji,  $\nu_{\text{wzorca}}$  - częstość linii rezonansowej pewnej substancji standardowej. Jednostką skali  $\delta$  jest  $10^{-6}$  lub *ppm* („parts per milion”).

Widmo MRJ protonów drobin octanu benzylu ( $C_6H_5 - CH_2 - CO_2 - CH_3$ ) zawiera trzy linie, częstości których są równe: 100 000 721 Hz (protony grupy  $C_6H_5$ ), 100 000 500 Hz (protony grupy  $CH_2$ ) i 100 000 193 Hz (protony grupy  $CH_3$ ). Częstość linii wzorca wynosi 100 MHz. Obliczyć wartości bezwymiarowych stałych ekranowania dla protonów octanu benzylu.

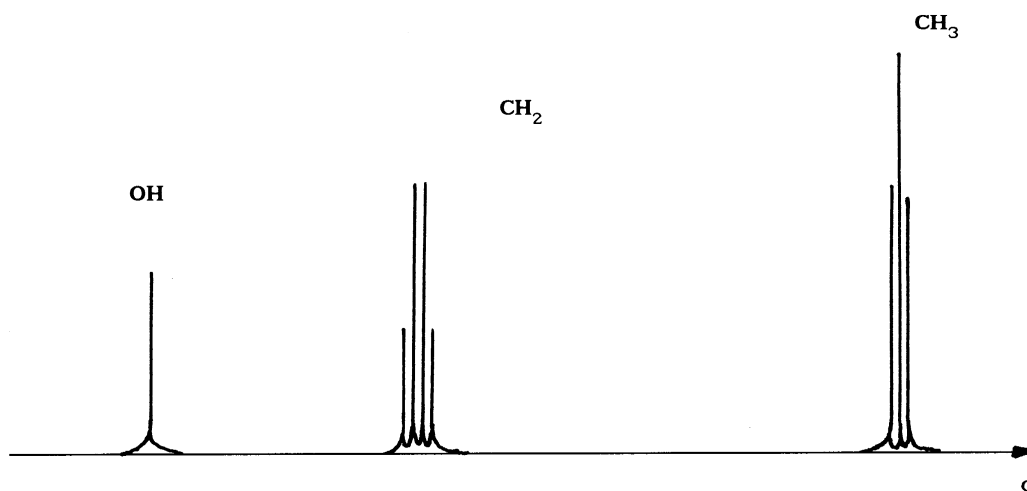
#### 4.1.2. Sprzężenie spinowo-spinowe

Oprócz rozszczepienia sygnału MRJ, wywołanego różnymi przesłaniami (ekranowaniem) jąder w cząsteczce, w widmach o wysokiej rozdzielczości obserwuje się także dodatkowe rozszczepienia spowodowane sprzężeniem spinowo-spinowym. Na przykład przy zastosowaniu aparatury o wysokiej zdolności rozdzielczej obserwuje się widmo MRJ etanolu przedstawione na rys.4.2.

Sprzężenie spinowo-spinowe polega na tym, że w cząsteczce magnetyczne momenty jąder mogą oddziaływać z sobą za pośrednictwem elektronów walencyjnych. Hamiltonian  $\hat{H}_{AB}$  oddziaływania spinowo-spinowego pomiędzy dwoma jądrami  $A$  i  $B$  jest proporcjonalny do iloczynu skalarnego ich spinów  $\hat{I}_A$  i  $\hat{I}_B$  [4.1, 4.2]

$$\hat{H}_{AB} = J_{AB} \hat{I}_A \hat{I}_B, \quad (4.4)$$

tu  $J_{AB}$  jest stałą sprzężenia spinowo-spinowego.



Rys.4.2. Widmo MRJ wysokiej rozdzielczości etanolu

Stała sprzężenia  $J_{AB}$ , w przeciwieństwie do przesunięcia chemicznego, jest niezależna od zewnętrznego pola magnetycznego  $B_0$ . Ponieważ sprzężenie spinowo-spinowe przenoszone jest przez elektrony wiązań chemicznych, to wielkość stałej sprzężenia jest zależna od rodzaju wiązań i ich przestrzennego układu w cząsteczce. Ze wzrostem liczby wiązań oddzielających oddziałujące jądra wartość stałej sprzężenia  $J_{AB}$  maleje i zwykle sprzężenie dalekiego zasięgu przez więcej niż trzy wiązania staje się niedostrzegalnie małe [4.1, 4.2].

Dla równoważnych magnetycznie jąder, tj. dla jąder mających jednakowe przesunięcia chemiczne i jednakowe stałe sprzężenia spinowo-spinowe z jądrami grup sąsiednich, istnieje ważne twierdzenie: sprzężenie spinowo-spinowe między równoważnymi magnetycznie jądrami nie uwidacznia się w widmach magnetycznego rezonansu [4.1, 4.2]. Jądra równoważne magnetycznie są zawsze równocenne chemicznie. Jednak równocенność chemiczna jąder nie zawsze pociąga za sobą równoważność magnetyczną, ponieważ sprzężenia spinowo-spinowe z jądrami sąsiednich grup mogą być różne.

Dlatego, żeby udowodnić to twierdzenie, obliczymy widmo NMR układu zawierającego dwa jądra, spiny których to  $\vec{I}$  i  $\vec{S}$  ( $I = S = 1/2$ ).

#### 4.1.3. Widmo MRJ dwóch sprzęgających się jąder

Hamiltonian oddziaływania dwóch jąder znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym  $\vec{B}_0$  ( $\vec{B}_0 \parallel Z$ ) ma postać

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{IS} , \quad (4.5)$$

gdzie ( $\hbar/2\pi = 1$ )

$$\hat{H}_0 = -\omega_S \hat{S}_z - \omega_I \hat{I}_z , \quad (4.6)$$

$$\hat{H}_{IS} = J \hat{S} \hat{I} . \quad (4.7)$$

We wzorze (4.6)  $\omega_S = \gamma(1 - \sigma_S)B_0$ ;  $\omega_I = \gamma(1 - \sigma_I)B_0$ ;  $\sigma_S$  - stała ekranowania jądra  $S$ ,  $\sigma_I$  - stała ekranowania jądra  $I$ ;  $J$  - stała sprzężenia jąder  $I$  i  $S$ .

Poziomy energetyczne układu dwóch jąder znajdujemy, rozwiązując zagadnienie własne hamiltonianu (4.5)

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle . \quad (4.8)$$

Przypuśćmy na chwilę, że  $J = 0$ . W tym przypadku mamy do czynienia z układem dwóch izolowanych jąder i hamiltonian układu wynosi

$$\hat{H} = \hat{H}_0 = -\omega_S \hat{S}_z - \omega_I \hat{I}_z , \quad (4.9)$$

Zgodnie z (3.63) funkcje własne i wartości własne poszczególnych operatorów w (4.9) są

$$-\omega_S \hat{S}_z |m_S\rangle = -\omega_S m_S |m_S\rangle , \quad m_S = \pm \frac{1}{2} , \quad (4.10)$$

$$-\omega_I \hat{I}_z |m_I\rangle = -\omega_I m_I |m_I\rangle , \quad m_I = \pm \frac{1}{2} . \quad (4.11)$$

Ponieważ operatory  $\hat{S}_z$  i  $\hat{I}_z$  opisują stany spinowe różnych jąder, tj. operator  $\hat{S}_z$  działa tylko na funkcje spinowe  $|m_S\rangle$  jądra  $S$ , a operator  $\hat{I}_z$  działa tylko funkcje spinowe  $|m_I\rangle$  jądra  $I$ , to funkcjami własnymi operatora (4.9) będą funkcje iloczynowe [4.6]

$$|m_I, m_S\rangle = |m_I\rangle |m_S\rangle , \quad (4.12)$$

i

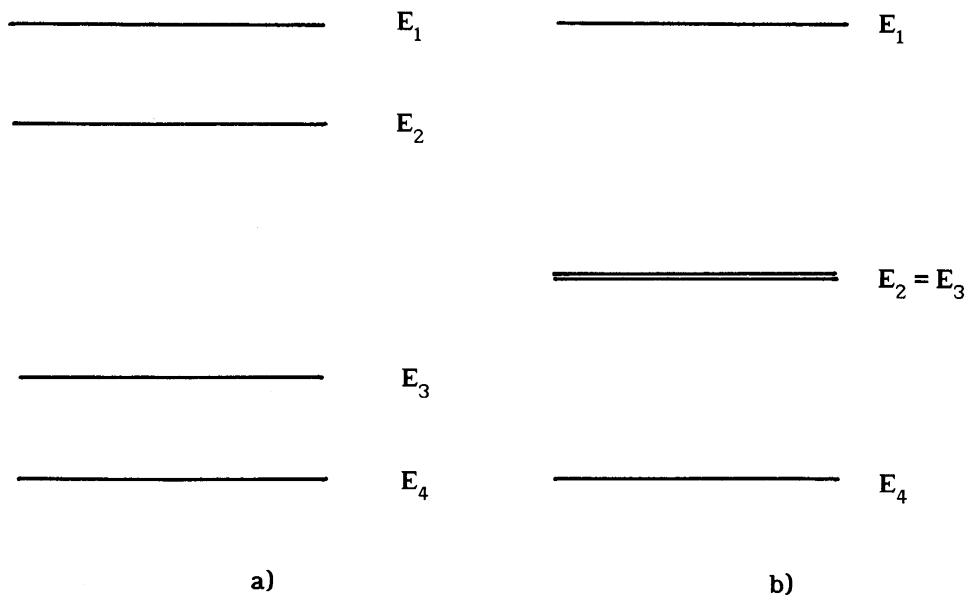
$$\hat{I}_z |m_I, m_S\rangle = (\hat{I}_z |m_I\rangle) |m_S\rangle = m_I |m_I, m_S\rangle , \quad (4.13)$$

$$\hat{S}_z |m_I, m_S\rangle = |m_I\rangle (\hat{S}_z |m_S\rangle) = m_S |m_I, m_S\rangle . \quad (4.14)$$

Biorąc pod uwagę (4.13) i (4.14) otrzymujemy, że wartości własne operatora (4.9) są

$$\begin{aligned}
m_I = m_S = -\frac{1}{2} & & E_1 = \frac{1}{2}(\omega_I + \omega_S) , \\
m_I = -m_S = -\frac{1}{2} & & E_2 = \frac{1}{2}(\omega_I - \omega_S) , \\
m_I = -m_S = \frac{1}{2} & & E_3 = -\frac{1}{2}(\omega_I - \omega_S) , \\
m_I = m_S = \frac{1}{2} & & E_4 = -\frac{1}{2}(\omega_I + \omega_S) .
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Diagram poziomów energetycznych układu dwóch izolowanych jąder ma postać przedstawioną na rys.4.3.



Rys.4.3. Diagram poziomów energetycznych układu dwóch izolowanych jąder

a)  $\omega_I > \omega_S$ ; b)  $\omega_I = \omega_S$  - równoważne magnetycznie jądra

Z rys.4.3b i wzorów (4.15) wynika, że w przypadku dwu równoważnych magnetycznie jąder ( $\omega_I = \omega_S$ ) poziom  $E_2 = E_3 = 0$  jest zwyrodniały (zdegenerowany), ponieważ odpowiadają mu dwie funkcje falowe  $|\pm 1/2, \mp 1/2\rangle$ .

Zajmijmy się teraz obliczeniem widma magnetycznego rezonansu układu dwóch izolowanych jąder. Niech na układ działa zmienne pole magnetyczne o częstotliwości  $\omega$

$$\vec{B}_1(t) = \vec{B}_1 \cos(\omega t) . \tag{4.16}$$

Energia oddziaływania momentów magnetycznych jąder ze zmiennym polem magnetycznym, zgodnie z (1.53), wynosi

$$\hat{V}(t) = \hat{V}_0 \cos(\omega t) , \quad (4.17)$$

gdzie

$$\hat{V}_0 = -\gamma(\hat{I} + \hat{S})\vec{B}_1 . \quad (4.18)$$

Jeżeli zmienne periodycznie pole magnetyczne może być traktowane jako małe zaburzenie, to zgodnie z teorią kwantów prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu ze stanu  $E_n$  do stanu  $E_m$  wynosi [4.6]

$$W_{nm} \sim |\langle n|\hat{V}_0|m\rangle|^2 \delta(E_n - E_m \pm \omega) . \quad (4.19)$$

We wzorze (4.19)  $\langle n|$  jest funkcją falową poziomu  $E_n$ ,  $|m\rangle$  jest funkcją falową poziomu  $E_m$ ;  $\delta(x)$  - funkcją Diraca.

Funkcja  $\delta(x)$  Diraca znika wszędzie z wyjątkiem punktu  $x = 0$ , a więc przy zaburzeniu zależnym periodycznie od czasu polem, przejścia zachodzą tylko między poziomami  $E_n$  i  $E_m$  spełniającymi warunek

$$E_n - E_m = \pm \omega . \quad (4.20)$$

Prawdopodobieństwo przejścia z poziomu  $E_n$  do  $E_m$ , tj. natężenie linii magnetycznego rezonansu definiuje, zgodnie z (4.19), macierzowy element

$$\langle n|\hat{V}_0|m\rangle = -\gamma \left( \langle n|\hat{I}|m\rangle + \langle n|\hat{S}|m\rangle \right) \vec{B}_1 . \quad (4.21)$$

Wprowadzając sferyczne współrzędne dla wektora  $\vec{B}_1$

$$B_{1x} = B_1 \cos \varphi \sin \theta , \quad B_{1y} = B_1 \sin \varphi \sin \theta , \quad B_{1z} = B_1 \cos \theta$$

i biorąc pod uwagę (3.41) i (3.42), wzór (4.21) możemy zapisać w postaci

$$\begin{aligned} \langle n|\hat{V}_0|m\rangle = & -\frac{\gamma}{2} B_1 \sin \theta \left[ e^{-i\varphi} \left( \langle n|\hat{I}_+|m\rangle + \langle n|\hat{S}_+|m\rangle \right) + \right. \\ & \left. + e^{i\varphi} \left( \langle n|\hat{I}_-|m\rangle + \langle n|\hat{S}_-|m\rangle \right) \right] - \gamma B_1 \cos \theta \left( \langle n|\hat{I}_z|m\rangle + \langle n|\hat{S}_z|m\rangle \right) . \end{aligned} \quad (4.22)$$

Ponieważ, zgodnie z (4.12), funkcje falowe stanów  $E_n$  i  $E_m$  są funkcjami własnymi operatorów  $\hat{I}_z$  i  $\hat{S}_z$ , to ostatni wyraz w (4.22) ma niezerowe elementy macierzowe tylko przy  $n = m$ , tj. zetowa składowa zmiennego pola magnetycznego, czyli składowa wzdłuż stałego pola  $\vec{B}_0$ , nie wywołuje żadnych przejść między energetycznymi poziomami  $E_n$  i  $E_m$  ( $n \neq m$ ), a więc nie wywołuje pochłaniania energii przyłożonego zmiennego pola.

Korzystając z (4.15) i (4.22) znajdujemy, że przejścia spektroskopowe jądra  $S$  możliwe są między energetycznymi poziomami

$$E_1 \leftrightarrow E_2 \quad \text{i} \quad E_3 \leftrightarrow E_4 .$$

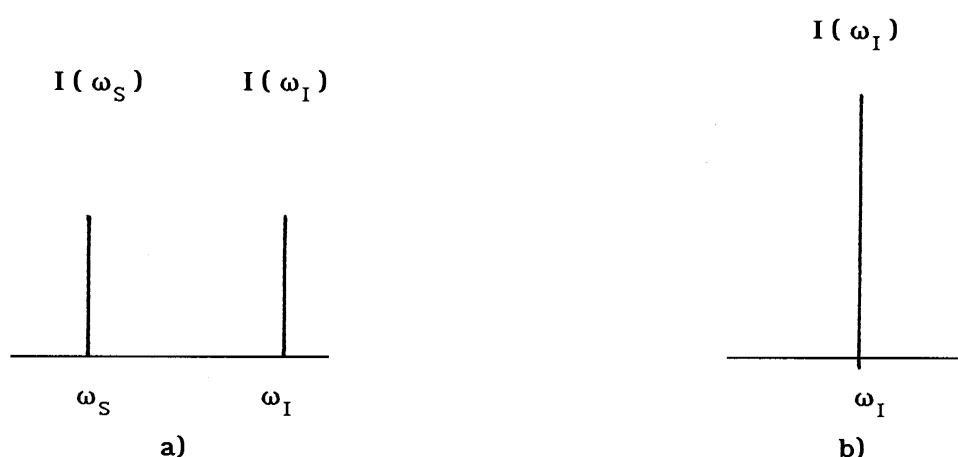
Przejścia te zachodzą, zgodnie z (4.20), przy częstotliwości zmiennego pola

$$\omega = \omega_S ,$$

a wypadkowe prawdopodobieństwo tych przejść (natężenie linii MRJ  $I(\omega_S)$ ), zgodnie z (4.19) i (4.22) wynosi

$$I(\omega_S) = \frac{1}{4}(\gamma B_1)^2 \sin^2 \theta . \quad (4.23)$$

Ze wzoru (4.23) wynika, że sygnał magnetycznego rezonansu będzie maksymalny w przypadku, gdy wektor  $\vec{B}_1$  zmiennego pola magnetycznego jest prostopadły ( $\theta = 90^\circ$ ) do wektora zewnętrznego stałego pola magnetycznego  $\vec{B}_0$  ( $\vec{B}_0 \parallel Z$ ).



Rys.4.4. Widmo MRJ układu dwóch izolowanych jąder

a)  $\omega_I > \omega_S$ ; b)  $\omega_I = \omega_S$



Dla przejść spektroskopowych jądra  $I$  otrzymujemy, że przejścia zachodzą między poziomami

$$E_1 \leftrightarrow E_3 \quad \text{ i } \quad E_2 \leftrightarrow E_4 .$$

Zgodnie z (4.20) przejścia te może wywołać tylko zmienne pole magnetyczne o częstotści

$$\omega = \omega_I .$$

Amplituda sygnału MRJ o częstotści  $\omega_I$ , według (4.19) i (4.22), wynosi

$$I(\omega_I) = \frac{1}{4}(\gamma B_1)^2 \sin^2 \theta . \quad (4.24)$$

Z porównania (4.23) i (4.24) widzimy, że stosunek natężeń sygnałów  $I(\omega_S)$  i  $I(\omega_I)$  jest jak 1:1, a więc widmo MRJ układu dwóch izolowanych jąder ma postać przedstawioną na rys. 4.4a. W przypadku równoważnych chemicznie jąder ( $\omega_I = \omega_S$ ) widmo MRJ ma jedną linię o częstotści  $\omega_I$  (rys.4.4b).

Powrócimy teraz do obliczenia funkcji własnych i wartości własnych operatora (4.5) [4.6]. Cztery funkcje iloczynowe (4.12) (zgodnie z liczbą możliwych wartości  $m_I$  i  $m_S$ ) opisują wszystkie możliwe stany spinowe układu dwóch jąder. Zgodnie z zasadą superpozycji (2.7) możemy zapisać niewiadome funkcje własne  $|\psi_n\rangle$  w (4.8) jako superpozycję funkcji (4.12)

$$|\psi_n\rangle = \sum_{k=1,2,3,4} c_k^{(n)} |\varphi_k\rangle , \quad (4.25)$$

gdzie  $|\varphi_k\rangle$  - cztery funkcje iloczynowe

$$\begin{aligned} |\varphi_1\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle , \\ |\varphi_2\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle , \quad |\varphi_3\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle , \\ |\varphi_4\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle . \end{aligned} \quad (4.26)$$

Podstawiając (4.25) do (4.8) otrzymujemy

$$\sum_l c_l^{(n)} \hat{H} |\varphi_l\rangle = E_n \sum_k c_k^{(n)} |\varphi_k\rangle . \quad (4.27)$$

Uwzględniając ortogonalność (2.6) funkcji  $|\varphi_k\rangle$

$$\langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = \delta_{kl} ,$$

gdzie  $\delta_{kl}$  - symbol Kroneckera, ze wzoru (4.27) otrzymujemy następujący układ równań na  $E_n$  i  $c_k^{(n)}$

$$\sum_l c_l^{(n)} (\langle \varphi_k | \hat{H} | \varphi_l \rangle - E_n \delta_{kl}) = 0 , \quad (4.28)$$

czyli

$$\begin{aligned} c_1^{(n)}(H_{11} - E_n) + c_2^{(n)}H_{12} + c_3^{(n)}H_{13} + c_4^{(n)}H_{14} &= 0, \\ c_1^{(n)}H_{21} + c_2^{(n)}(H_{22} - E_n) + c_3^{(n)}H_{23} + c_4^{(n)}H_{24} &= 0, \\ c_1^{(n)}H_{31} + c_2^{(n)}H_{32} + c_3^{(n)}(H_{33} - E_n) + c_4^{(n)}H_{34} &= 0, \\ c_1^{(n)}H_{41} + c_2^{(n)}H_{42} + c_3^{(n)}H_{43} + c_4^{(n)}(H_{44} - E_n) &= 0, \end{aligned} \quad (4.29)$$

gdzie

$$H_{kl} = \langle \varphi_k | \hat{H} | \varphi_l \rangle$$

- elementy macierzowe operatora  $\hat{H}$ .

Rozwiązania układu równań (4.29) są różne od zera tylko wtedy, gdy wyznacznik układu jest równy zero

$$|H_{kl} - E_n \delta_{kl}| = 0 ,$$

czyli

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_n & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} - E_n & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E_n & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} - E_n \end{vmatrix} = 0 .$$

Dla obliczenia elementów macierzowych  $H_{kl}$  zapiszmy, stosując (3.41) i (3.42), operator  $\hat{H}_{IS}$  w postaci

$$\hat{H}_{IS} = a \hat{S}_z \hat{I}_z + b (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) , \quad (4.30)$$

gdzie

$$a = J, \quad b = \frac{1}{2} J . \quad (4.31)$$

Biorąc pod uwagę (3.63), (3.66) i (3.67) łatwo znaleźć, że niezerowymi elementami macierzowymi operatora (4.30) są

$$\begin{aligned}\langle \varphi_1 | \hat{H}_{IS} | \varphi_1 \rangle &= \langle \varphi_4 | \hat{H}_{IS} | \varphi_4 \rangle = \frac{1}{4}a, \\ \langle \varphi_2 | \hat{H}_{IS} | \varphi_2 \rangle &= \langle \varphi_3 | \hat{H}_{IS} | \varphi_3 \rangle = -\frac{1}{4}a, \\ \langle \varphi_2 | \hat{H}_{IS} | \varphi_3 \rangle &= \langle \varphi_3 | \hat{H}_{IS} | \varphi_2 \rangle = b.\end{aligned}\tag{4.32}$$

Uwzględniając (4.32) otrzymujemy następujący wzór na wyznacznik układu równań (4.29)

$$\begin{vmatrix} \omega_0 + E_n^{(1)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta - E_n^{(2)} & b & 0 \\ 0 & b & -\Delta - E_n^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\omega_0 + E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0\tag{4.33}$$

gdzie

$$\begin{aligned}E_n^{(1)} &= \frac{1}{4}a - E_n, & E_n^{(2)} &= \frac{1}{4}a + E_n, \\ \omega_0 &= \frac{1}{2}(\omega_I + \omega_S), & \Delta &= \frac{1}{2}(\omega_I - \omega_S).\end{aligned}\tag{4.34}$$

Ze wzoru (4.33) wynika, że wyznacznik wielkowy faktoryzuje się na podwyznaczniki wielkowe

$$\omega_0 + \frac{1}{4}a - E_n = 0, \tag{4.35}$$

$$\begin{vmatrix} \Delta - \frac{1}{4}a - E_n & b \\ b & -\Delta - \frac{1}{4}a - E_n \end{vmatrix} = 0, \tag{4.36}$$

$$-\omega_0 + \frac{1}{4}a - E_n = 0. \tag{4.37}$$

Z równań (4.35) i (4.37) otrzymujemy dwie wartości własne operatora (4.5)

$$E_1 = \omega_0 + \frac{1}{4}a, \tag{4.38}$$

$$E_4 = -\omega_0 + \frac{1}{4}a. \tag{4.39}$$

Jak widać z (4.32) funkcje  $|\varphi_1\rangle$  i  $|\varphi_4\rangle$  spełniają równanie (4.8), a więc funkcje  $|\varphi_1\rangle$  i  $|\varphi_4\rangle$  są funkcjami własnymi operatora (4.5).

Rozpatrując wyznacznik (4.36), otrzymujemy z niego równanie kwadratowe

$$\Delta^2 - \left( \frac{1}{4}a + E_n \right)^2 + b^2 = 0 \quad (4.40)$$

o rozwiązaniach

$$E_2 = -\frac{1}{4}a + \sqrt{\Delta^2 + b^2} \ , \quad (4.41)$$

$$E_3 = -\frac{1}{4}a - \sqrt{\Delta^2 + b^2} \ . \quad (4.42)$$

Dla obliczenia współczynników  $c_k^{(2)}$  podstawimy  $E_2$  do układu równań (4.29). Biorąc pod uwagę elementy macierzowe (4.32) znajdujemy

$$c_1^{(2)} \left( \omega_0 + \frac{1}{4}a - E_2 \right) = 0 \ , \quad (4.43)$$

$$c_2^{(2)} \left( \Delta - \frac{1}{4}a - E_2 \right) + c_3^{(2)}b = 0 \ , \quad (4.44)$$

$$c_2^{(2)}b + c_3^{(2)} \left( -\Delta - \frac{1}{4}a - E_2 \right) = 0 \ , \quad (4.45)$$

$$c_4^{(2)} \left( -\omega_0 + \frac{1}{4}a - E_2 \right) = 0 \ . \quad (4.46)$$

Ponieważ

$$\frac{1}{4}a - E_2 \pm \omega_0 \neq 0 \ ,$$

ze wzorów (4.43) i (4.46) wynika, że

$$c_1^{(2)} = c_4^{(2)} = 0 \ . \quad (4.47)$$

W celu uproszczenia wprowadźmy

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{b}{\Delta} \ . \quad (4.48)$$

Uwzględniając że, zgodnie z (4.31)  $a = 2b$ , równanie (4.44) możemy zapisać w postaci

$$c_2^{(2)} \left( 1 - \sqrt{1 + \operatorname{tg}\theta} \right) + c_3^{(2)} \operatorname{tg}\theta = 0 \ . \quad (4.49)$$

Skąd

$$c_2^{(2)} = c_3^{(2)} \frac{\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}. \quad (4.50)$$

Biorąc pod uwagę warunek normowania funkcji falowej (2.10), tj.

$$|c_1^{(2)}|^2 + |c_2^{(2)}|^2 + |c_3^{(2)}|^2 + |c_4^{(2)}|^2 = 1, \quad (4.51)$$

otrzymujemy

$$c_2^{(2)} = \cos\frac{\theta}{2}, \quad c_3^{(2)} = \sin\frac{\theta}{2}. \quad (4.52)$$

Po podstawieniu  $E_3$  do układu równań (4.29) w podobny sposób otrzymujemy współczynniki

$c_k^{(3)}$

$$\begin{aligned} c_1^{(3)} &= c_4^{(3)} = 0, \\ c_2^{(3)} &= -\sin\frac{\theta}{2}, \quad c_3^{(3)} = \cos\frac{\theta}{2}. \end{aligned} \quad (4.53)$$

Można już teraz podać dokładne funkcje własne i wartości własne operatora oddziaływania (4.5) dwóch jąder

$$E_1 = \omega_0 + \frac{1}{4}a, \quad |\psi_1\rangle = \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (4.54)$$

$$\begin{aligned} E_2 &= -\frac{1}{4}a + \sqrt{\Delta^2 + b^2}, \\ |\psi_2\rangle &= \cos\frac{\theta}{2} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sin\frac{\theta}{2} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \end{aligned} \quad (4.55)$$

$$\begin{aligned} E_3 &= -\frac{1}{4}a - \sqrt{\Delta^2 + b^2}, \\ |\psi_3\rangle &= -\sin\frac{\theta}{2} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \cos\frac{\theta}{2} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \end{aligned} \quad (4.56)$$

$$E_4 = -\omega_0 + \frac{1}{4}a, \quad |\psi_4\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (4.57)$$

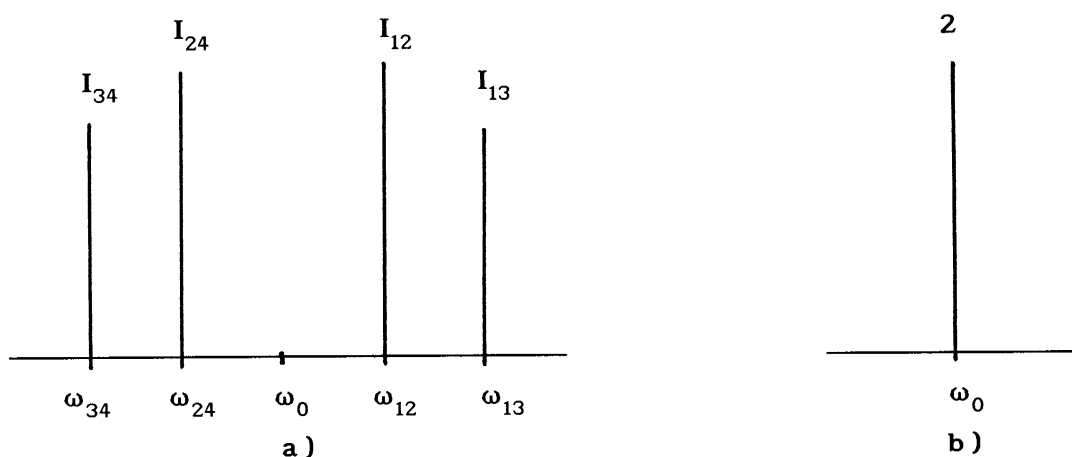
Względne natężenie linii MRJ, zgodnie z (4.19) i (4.22), obliczamy według wzoru

$$I_{nm} = \left| \langle \psi_n | (I_+ + I_-) + (S_+ + S_-) | \psi_m \rangle \right|^2. \quad (4.58)$$

Podstawiając do (4.58) funkcje (4.54) – (4.57) otrzymujemy następujące wzory na częstości i natężenia linii MRJ

$$\begin{aligned}
 \omega_{12} = E_1 - E_2 &= \omega_0 + \frac{1}{2}a - \sqrt{\Delta^2 + b^2}, & I_{12} &= 1 + \sin\theta, \\
 \omega_{13} = E_1 - E_3 &= \omega_0 + \frac{1}{2}a + \sqrt{\Delta^2 + b^2}, & I_{13} &= 1 - \sin\theta, \\
 \omega_{24} = E_2 - E_4 &= \omega_0 - \frac{1}{2}a + \sqrt{\Delta^2 + b^2}, & I_{24} &= 1 + \sin\theta, \\
 \omega_{34} = E_3 - E_4 &= \omega_0 - \frac{1}{2}a - \sqrt{\Delta^2 + b^2}, & I_{34} &= 1 - \sin\theta.
 \end{aligned} \tag{4.59}$$

Ze wzorów (4.59) wynika, że widmo MRJ składa się z czterech linii rozmieszczonych symetrycznie względem centrum widma przy  $(\omega_I + \omega_S)/2$ . Zewnętrzne linie widma mają mniejsze natężenie niż linie wewnętrzne. Widmo ma postać przedstawioną na rys.4.5a.



Rys.4.5. Widmo MRJ dwuspinowego układu jąder

a)  $\omega_I \neq \omega_S$ ; b)  $\omega_I = \omega_S$

Rozważmy teraz, jak transformuje się widmo układu dwóch sprzężonych jąder w przypadku, gdy jądra są równoważne magnetycznie, tj. w przypadku gdy  $\omega_I = \omega_S$ . Przy  $\omega_I = \omega_S$ , ze wzorów (4.34) mamy

$$\omega_0 = \omega_I, \quad \Delta = 0. \tag{4.60}$$

Ze wzoru (4.48) otrzymujemy, że dla równoważnych magnetycznie jąder we wzorach (4.59) kąt  $\theta$  jest równy  $90^\circ$ , a zatem

$$\begin{aligned}
\omega_{12} &= \omega_I + \frac{1}{2}a - b, & I_{12} &= 2, \\
\omega_{13} &= \omega_I + \frac{1}{2}a + b, & I_{13} &= 0, \\
\omega_{24} &= \omega_I - \frac{1}{2}a + b, & I_{24} &= 2, \\
\omega_{34} &= \omega_I - \frac{1}{2}a - b, & I_{34} &= 0.
\end{aligned} \tag{4.61}$$

Ponieważ, zgodnie z (4.31)  $a = 2b$ , to ze wzorów (4.61) otrzymujemy, że dla układu dwóch równoważnych magnetycznie jąder widmo MRJ składa się z jednej linii o częstotliwości  $\omega_I$ , która zależy tylko od stałej ekranowania jąder  $I$  i nie zależy od sprzężenia spinowo-spinowego ( $J$ ) między równoważnymi jądrami. Znaleźliśmy w ten sposób potwierdzenie faktu, że sprzężenie jąder magnetycznie równocennych nie uwidoczni się w widmie absorpcji MRJ.

### Ćwiczenia do § 4.1.3

1. Hamiltonian układu spinowego o trzech równoważnych jądrami (na przykład protony grupy  $CH_3$ ) ma postać

$$\hat{H} = -\gamma_I(1 - \sigma_I)B_0(\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} + \hat{I}_{3z}) + J\left(\hat{I}_1\hat{I}_2 + \hat{I}_1\hat{I}_3 + \hat{I}_2\hat{I}_3\right).$$

Wykazać, że widmo MRJ układu zawiera jedną linię o częstotliwości  $\omega_I = \gamma_I(1 - \sigma_I)B_0$ .

2. Hamiltonian układu spinowego o trzech jądrami, z których dwa są równoważne magnetycznie (na przykład protony grupy  $CH_2$  sprzężone z protonem grupy  $OH$ ) ma postać

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & -\gamma_I(1 - \sigma_I)B_0(\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}) - \gamma_S(1 - \sigma_S)B_0\hat{S}_z + \\
& + J_{IS}\left(\hat{I}_1\hat{S} + \hat{I}_2\hat{S}\right) + J_{II}\left(\hat{I}_1\hat{I}_2\right).
\end{aligned}$$

Obliczyć widmo MRJ układu i udowodnić, że sprzężenie spinowo-spinowe ( $J_{II}$ ) między równoważnymi magnetycznie jądrami nie uwidoczni się w widmie MRJ.

#### 4.1.4. Silne i słabe sprzężenia spinowe

Rozważmy przypadek, w którym względne przesunięcie chemiczne jest bardzo duże w stosunku do stałej sprzężenia jąder  $I$  i  $S$ , tj.

$$|J| \ll |\Delta| = \frac{|\omega_I - \omega_S|}{2}. \quad (4.62)$$

Jak wynika, z (4.48) w tym przypadku  $\tan\theta$  dąży do zera, czyli

$$\theta \rightarrow 0, \quad (4.63)$$

a

$$\sqrt{\Delta^2 + b^2} \approx \Delta. \quad (4.64)$$

Korzystając z (4.63) i (4.64), ze wzorów (4.59) znajdujemy, że widmo MRJ zawiera cztery linie o jednakowych natężeniach i o częstościach równych

$$\begin{aligned} \omega_I \pm \frac{1}{2}a &= \omega_I \pm \frac{1}{2}J, \\ \omega_S \pm \frac{1}{2}a &= \omega_S \pm \frac{1}{2}J. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Łatwo sprawdzić, że takie samo widmo MRJ otrzymujemy, jeżeli wśród elementów macierzowych operatora  $\hat{H}_{IS}$  (4.30) pominiemy elementy pozadiagonalne, tj. elementy zawierające współczynnik  $b$ . Pominięcie wszystkich pozadiagonalnych elementów hamiltonianu (4.30) odpowiada przybliżeniu pierwszego rzędu teorii zaburzeń mechaniki kwantowej [4.6]. To przybliżone postępowanie przy obliczeniu widm magnetycznego rezonansu jest słuszne wówczas, gdy jest spełniony warunek (4.62). W przybliżeniu pierwszego rzędu iloczynowe funkcje (4.26) stają się wówczas funkcjami własnymi hamiltonianu

$$\hat{H} = -\omega_I \hat{I}_z - \omega_S \hat{S}_z + J \hat{I}_z \hat{S}_z, \quad (4.66)$$

k który otrzymujemy z hamiltonianu (4.30) zakładając  $b = 0$ .

Jeżeli przybliżenie pierwszego rzędu teorii zaburzeń jest słuszne, to mówimy, że sprzężenie jąder  $I$  i  $S$  jest słabe [4.1,4.2]. W przeciwnym przypadku, kiedy warunek (4.62) nie jest spełniony, sprzężenie jąder  $I$  i  $S$  nazywamy silnym [4.1,4.2]. W tym przypadku obliczenia widm MRJ są bardzo skomplikowane i bezpośrednia analiza widm jest możliwa tylko w nielicznych przypadkach [4.1,4.2].

Omówimy teraz widmo MRJ etanolu, stosując przybliżenie słabego sprzężenia spinowo-spinowego.

Będziemy oznaczali operator grupy  $OH$  wskaźnikiem 1 w nawiasie, operatory spinowe protonów grupy  $CH_2$  - wskaźnikami 2 i 3, operatory spinowe protonów grupy  $CH_3$



- wskaźnikami 4,5 i 6. W przybliżeniu słabego sprzężenia hamiltonian molekuly etanolu ma postać

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\omega_{I1}\hat{I}_z^{(1)} - \omega_{I2}(\hat{I}_z^{(2)} + \hat{I}_z^{(3)}) - \omega_{I3}(\hat{I}_z^{(4)} + \hat{I}_z^{(5)} + \hat{I}_z^{(6)}) + \\ & + J_{12}\hat{I}_z^{(1)}(\hat{I}_z^{(2)} + \hat{I}_z^{(3)}) + J_{13}\hat{I}_z^{(1)}(\hat{I}_z^{(4)} + \hat{I}_z^{(5)} + \hat{I}_z^{(6)}) + \\ & + J_{23}(\hat{I}_z^{(2)} + \hat{I}_z^{(3)})(\hat{I}_z^{(4)} + \hat{I}_z^{(5)} + \hat{I}_z^{(6)}) \end{aligned} \quad (4.67)$$

We wzorze (4.67) pierwszy wyraz opisuje oddziaływanie magnetycznego momentu protonu grupy  $OH$  z efektywnym polem magnetycznym (4.3). Drugi wyraz opisuje oddziaływanie dwu równoważnych magnetycznie protonów grupy  $CH_2$  ze swoim efektywnym polem magnetycznym. Trzeci wyraz reprezentuje oddziaływanie trzech protonów grupy  $CH_3$  ze swoim efektywnym polem. Pozostałe wyrazy w (4.67) opisują sprzężenia spinowo-spinowe między magnetycznie nierównoważnymi protonami molekuly etanolu. Sprzężenia między równoważnymi magnetycznie protonami (między protonami grupy  $CH_2$  i między protonami grupy  $CH_3$ ) pominęliśmy, zgodnie z twierdzeniem o nieobserwowalności tych oddziaływań w widmach MRJ. Ponieważ protony grupy  $CH_3$  oddzielają od protonu grupy  $OH$  cztery wiązania, to możemy przyjąć, że w (4.67) stała sprzężenia  $J_{13} = 0$ .

Hamiltonian (4.67) zawiera tylko zetowe składowe spinowych operatorów protonów, a więc możemy natychmiast zapisać wartości własne hamiltonianu (energetyczne poziomy układu)

$$\begin{aligned} E_I = & -\omega_{I1}m_I^{(1)} - \omega_{I2}(m_I^{(2)} + m_I^{(3)}) - \omega_{I3}(m_I^{(4)} + m_I^{(5)} + m_I^{(6)}) + \\ & + J_{12}m_I^{(1)}(m_I^{(2)} + m_I^{(3)}) + J_{23}(m_I^{(2)} + m_I^{(3)})(m_I^{(4)} + m_I^{(5)} + m_I^{(6)}) \end{aligned} \quad (4.68)$$

gdzie  $m_I^{(j)}$  ( $j = 1, 2, \dots, 6$ ) – liczby kwantowe przyjmujące wartości  $+1/2$  i  $-1/2$ .

Jak już widzieliśmy w poprzednim paragrafie przejścia spektroskopowe możliwe są tylko między tymi poziomami, dla których

$$\Delta m_I^{(j)} = \pm 1 \quad (\Delta m_I^{(k)} = 0; \quad k \neq j) \quad (4.69)$$

Tu

$$\Delta m_I^{(j)} = (m_I^{(j)})_p - (m_I^{(j)})_k \quad (4.70)$$

gdzie  $(m_I^{(j)})_p$  - wartość liczby kwantowej  $m_I^{(j)}$   $j$ -ego protonu w początkowym stanie, tj. na poziomie z którego zachodzi przejście,  $(m_I^{(j)})_k$  - wartość  $m_I^{(j)}$  w końcowym stanie, tj. na poziomie do którego przechodzi magnetyczny moment protonu  $j$  ( $j = 1, 2, \dots, 6$ ).

Z reguł wyboru (4.69) wynika, że widmo MRJ protonu grupy  $OH$  będzie miało częstotści

$$\omega_{I1} + J_{12}(m_I^{(2)} + m_I^{(3)}) , \quad (4.71)$$

czyli

$$\omega_{I1} + J_{12} , \quad \omega_{I1} , \quad \omega_{I1} - J_{12} . \quad (4.72)$$

Widmo MRJ każdego z protonów grupy  $CH_3$  również będzie zawierało trzy linie o częstotściach

$$\omega_{I3} + J_{23} , \quad \omega_{I3} , \quad \omega_{I3} - J_{23} . \quad (4.73)$$

Widmo MRJ protonu grupy  $CH_2$ , który jest sprzężony z protonami grupy  $CH_3$  i protonem grupy  $OH$ , zgodnie z (4.68) i z regułami wyboru (4.69), ma rezonansowe częstotści

$$\omega_{I2} + J_{12}m_I^{(1)} + J_{23}(m_I^{(4)} + m_I^{(5)} + m_I^{(6)}) , \quad (4.74)$$

czyli

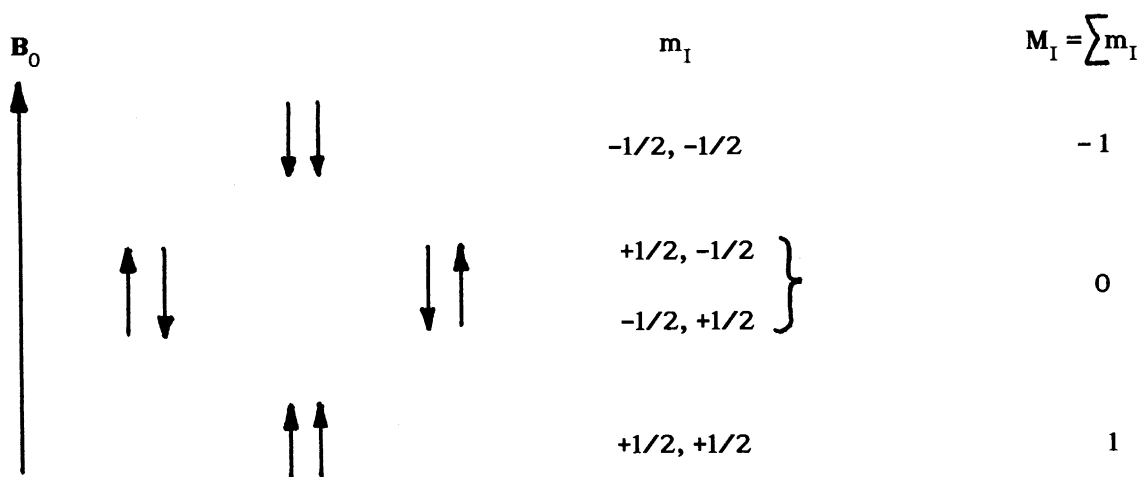
$$\begin{aligned} \omega_{I2} \pm \frac{1}{2}J_{12} + \frac{3}{2}J_{23}; & \quad \omega_{I2} \pm \frac{1}{2}J_{12} + \frac{1}{2}J_{23}, \\ \omega_{I2} \pm \frac{1}{2}J_{12} - \frac{1}{2}J_{23}; & \quad \omega_{I2} \pm \frac{1}{2}J_{12} - \frac{3}{2}J_{23}. \end{aligned} \quad (4.75)$$

Nateżenia (intensywności) otrzymanych linii magnetycznego rezonansu można łatwo obliczyć stosując funkcje iloczynowe, zawierające funkcje własne poszczególnych operatorów spinowych protonów. Jednak wykazemy, jak można łatwo znaleźć widmo MRJ (częstotści i intensywności linii) stosując metodę graficzną. Podkreślmy, że omówiona niżej metoda jest słuszna tylko w przybliżeniu słabego spinowego sprzężenia.

Rozpatrujemy najpierw protony grupy  $CH_2$  w molekułe etanolu. Każdy z protonów grupy  $CH_2$  ma dwie orientacje spinowe, a więc liczba możliwych kombinacji stanów spinowych obu protonów wynosi cztery (rys.4.6). Dwie spośród czterech możliwych kombinacji są równoważne ( $M_I = 0$ ), wobec czego efektywnie możliwe są trzy kombinacje spinów protonów grupy  $CH_2$ . Każda z tych trzech orientacji momentu magnetycznego

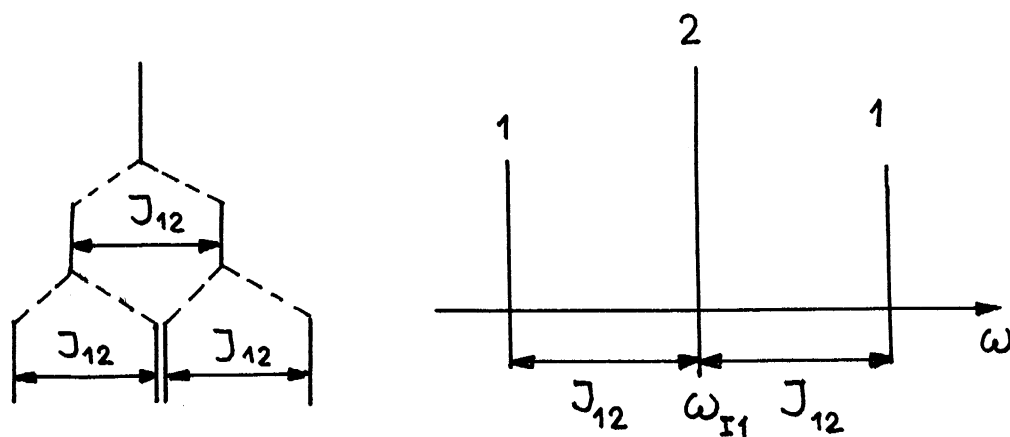
protonów grupy  $CH_2$  ( $M_I = 1, 0, -1$ ) wnosi swój wkład do magnetycznego pola w otoczeniu grupy  $OH$

$$\Delta B = J_{12}M_I/\gamma, \quad (M_I = m_I^{(2)} + m_I^{(3)}) . \quad (4.76)$$



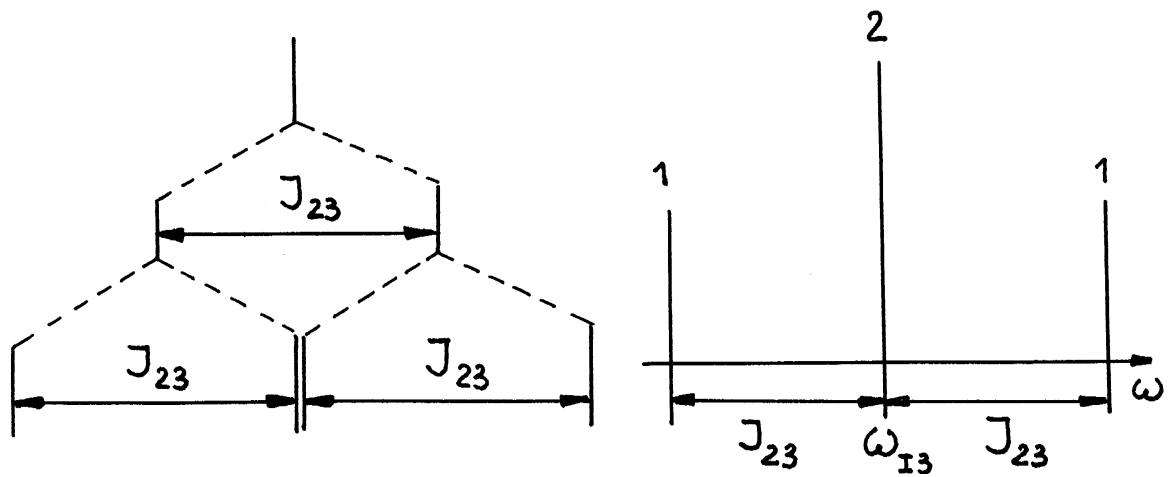
Rys.4.6. Możliwe stany spinowe dwóch protonów

W związku z tym sygnał rezonansowy protonu grupy  $OH$  zostanie rozszczepiony na trzy składowe, zgodnie z liczbą możliwych wartości  $M_I$

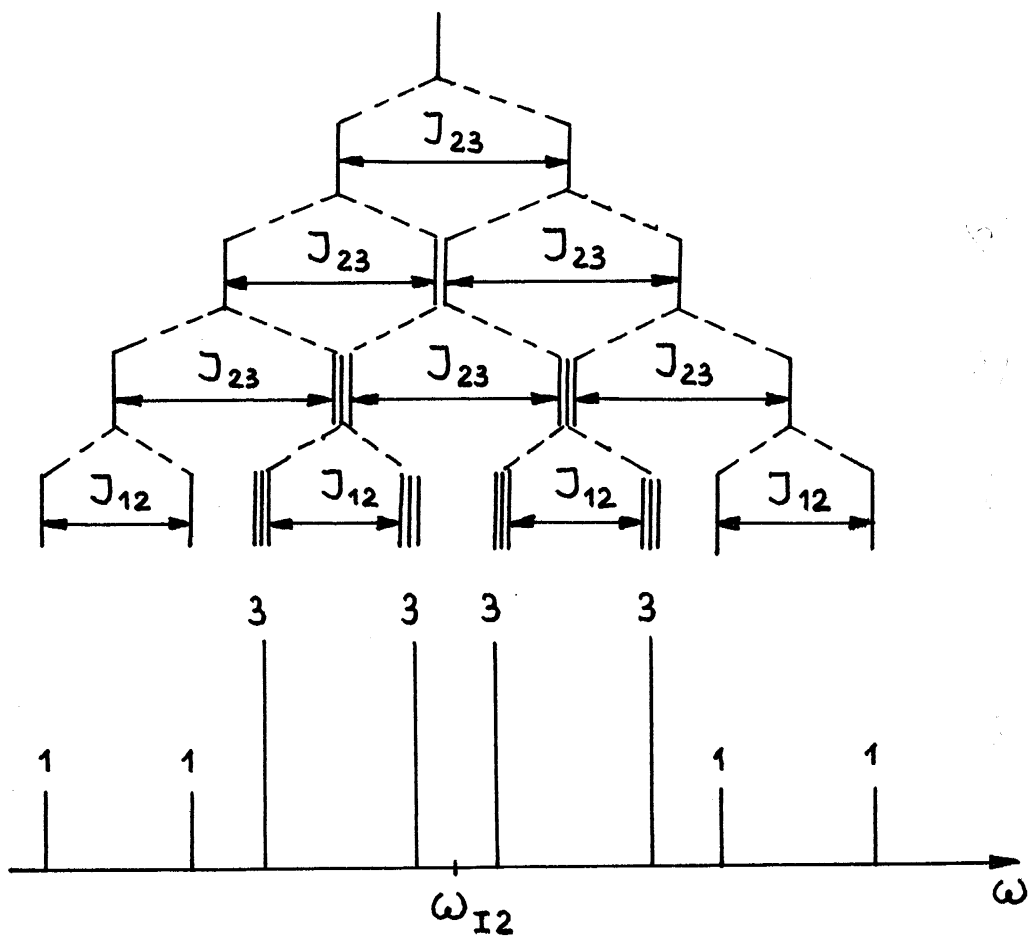


Rys.4.7. Widmo MRJ protonu grupy  $OH$  w etanolu

Natężenia składowych trypletu na rys.4.7 nie są jednakowe, ponieważ istnieje dwa razy więcej możliwości uzyskania wypadkowej orientacji  $M_I = 0$ , niż dwóch pozostałych ( $M_I = 1$  i  $M_I = -1$ ). Stosunek natężeń składowych widma jest wobec tego równy 1 : 2 : 1.



Rys.4.8. Widmo MRJ protonów grupy  $CH_3$  w etanolu

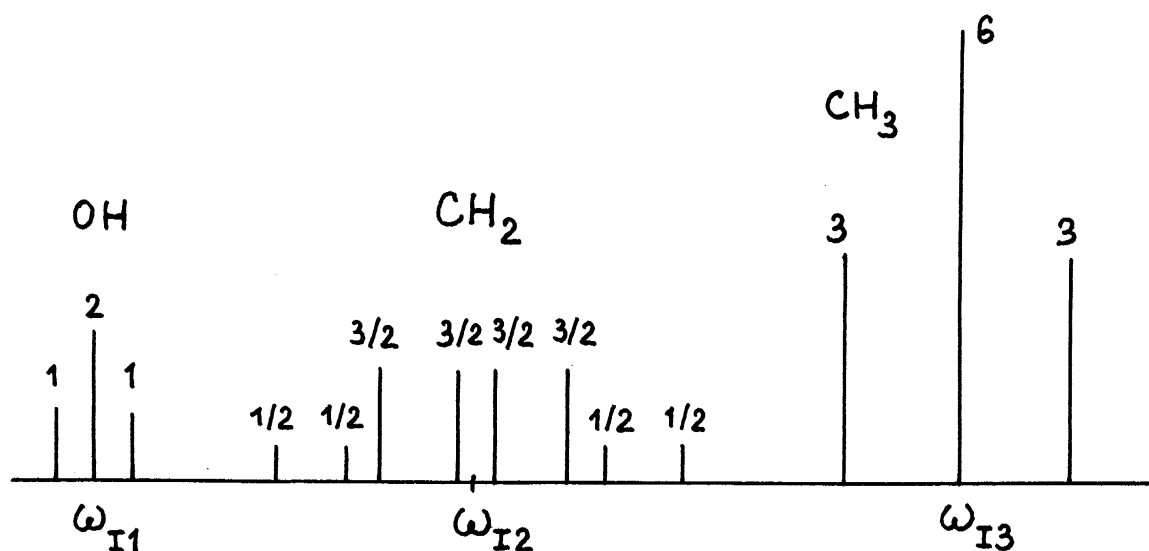


Rys.4.9. Widmo MRJ protonu grupy  $CH_2$  w etanolu

W podobny sposób znajdziemy, że widmo MRJ protonu grupy  $CH_3$  również powinno rozszcześcić się na trzy składowe o stosunek natężeń składowych musi być 1 : 2 : 1.

Protony grupy  $CH_2$  sprzęgają się zarówno z protonem grupy  $OH$ , jak i z trzema równoważnymi protonami grupy  $CH_3$ . Sprzężenie z protonami grupy  $CH_3$  rozszczepia sygnał protonu grupy  $CH_2$  na kwartet. Sprzężenie z protonem grupy  $OH$  rozszczepia każdą składową na dwie linie. Wypadkowe widmo MRJ protonu grupy  $CH_2$  ma postać przedstawioną na rys.4.9.

Uwzględniając, że stosunek liczby protonów w grupach  $OH$ ,  $CH_2$  i  $CH_3$  dla etanolu wynosi 1 : 2 : 3, znajdujemy ostatecznie sygnał rezonansowy protonów etanolu przedstawiony na rys.4.10



Rys. 4.10. Widmo MRJ protonów w etanolu

#### Ćwiczenia do § 4.1.4

1. W przybliżeniu słabego sprzężenia spinowo-spinowego obliczyć widmo MRJ protonów drobiny mrówczanu ( $HCOO - CH_2 - CH_3$ ).
2. Jakiego widma MRJ należy się spodziewać w amidzie kwasu propionowego ( $-CH_3 - CH_2 - O_2 - NH_2$ ).
3. Stosując graficzną metodę znaleźć widmo MRJ protonów nitropropanu ( $O_2N - CH_2 - CH_2 - CH_3$ ).

## 4.2. Oddziaływania dipolowe

### 4.2.1. Hamiltonian oddziaływania dipolowego. Przybliżenie silnego pola magnetycznego

W fizyce klasycznej energię oddziaływania dipol-dipolowego pomiędzy dwoma magnetycznymi momentami  $\vec{\mu}_1$  i  $\vec{\mu}_2$  odległymi o  $\vec{R}$  opisuje wzór [4.7]

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{R^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \vec{R})(\vec{\mu}_2 \vec{R})}{R^5} \right]. \quad (4.77)$$

W mechanice kwantowej, jak wiemy, wektorowi  $\vec{\mu}$  odpowiada operator

$$\hat{\mu} = \gamma \frac{h}{2\pi} \hat{I}, \quad (4.78)$$

gdzie  $\hat{I}$  - wektorowy operator spinowy,  $\gamma$  - współczynnik magnetogiryczny.

Podstawiając (4.78) do (4.77) otrzymujemy następujący wzór na hamiltonian oddziaływania dipolowego dwóch magnetycznych momentów w jednostkach częstości kątowej ( $h/2\pi = 1$ )

$$\hat{H}_d = \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma_1 \gamma_2 h \left[ \frac{\hat{I}_1 \hat{I}_2}{R^3} - \frac{3(\hat{I}_1 \vec{R})(\hat{I}_2 \vec{R})}{R^5} \right]. \quad (4.79)$$

Hamiltonian (4.79) możemy zapisać w innej postaci. Wprowadzając jednostkowy wektor

$$\vec{r} = \frac{\vec{R}}{|\vec{R}|}, \quad (4.80)$$

łatwo sprawdzić, że wzór

$$\hat{H}_d = \sum_{k,l=x,y,z} \hat{I}_{1k} D_{kl}^{12} \hat{I}_{2l}, \quad (4.81)$$

gdzie

$$D_{kl}^{12} = \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma_1 \gamma_2 h R^{-3} (\delta_{kl} - 3r_k r_l), \quad (4.82)$$

jest po prostu innym zapisem równania (4.79).

Wielkości  $D_{kl}^{12}$  tworzą tensor drugiego rzędu. Tensor  $D_{kl}^{12}$  nosi nazwę tensora oddziaływania dipolowego.

Wprowadzając operatory  $I_+$  i  $I_-$  (3.22) zapiszemy hamiltonian (4.81) w postaci

$$\hat{H}_d = \hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F} , \quad (4.83)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \hat{A} &= \hat{I}_{1z} D_{zz}^{12} \hat{I}_{2z} , \\ \hat{B} &= \frac{1}{4} (D_{xx}^{12} + D_{yy}^{12}) (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2+}) , \\ \hat{C} &= \frac{1}{2} (D_{xz}^{12} - iD_{yz}^{12}) (\hat{I}_{1+} \hat{I}_{2z} + \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2+}) , \\ \hat{D} &= \frac{1}{2} (D_{xz}^{12} + iD_{yz}^{12}) (\hat{I}_{1-} \hat{I}_{2z} + \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2-}) , \\ \hat{E} &= \frac{1}{4} (D_{xx}^{12} - D_{yy}^{12} - 2iD_{xy}^{12}) \hat{I}_{1+} \hat{I}_{2+} , \\ \hat{F} &= \frac{1}{4} (D_{xx}^{12} - D_{yy}^{12} + 2iD_{xy}^{12}) \hat{I}_{1-} \hat{I}_{2-} . \end{aligned} \quad (4.84)$$

Dla obserwacji zjawiska magnetycznego rezonansu, próbka zawierająca magnetyczne jądra mieści się w obszarze stałego zewnętrznego pola magnetycznego o indukcji  $\vec{B}_0$  ( $\vec{B}_0 \parallel z$ ). Zatem wypadkowy hamiltonian dwu momentów magnetycznych sprzężonych dipolowo ma postać

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_d , \quad (4.85)$$

gdzie hamiltonian  $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0 = -\gamma_1 B_0 \hat{I}_{1z} - \gamma_2 B_0 \hat{I}_{2z} \quad (4.86)$$

opisuje oddziaływania momentów magnetycznych ze stałym polem magnetycznym.

Zwykle indukcja stałego pola magnetycznego  $B_0$  wynosi  $\sim 1 \text{ T}$  ( $10^4 \text{ Gauss}$ ), a wielkość  $B_{lok}$ , która ma fizyczny sens lokalnego pola magnetycznego wytwarzanego jednym momentem magnetycznym w miejscu, gdzie znajduje się drugi moment magnetyczny

$$B_{lok} \sim \frac{D_{kl}^{12}}{\gamma_1} \sim \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma_2 h R^{-3} \quad (4.87)$$

wynosi (przy  $R = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) około  $10^{-4} \text{ T}$  ( $1 \text{ Gauss}$ ).

Ponieważ  $B_{lok} \ll B_0$ , to  $\hat{H}_d$  w (4.85) możemy rozpatrywać jako małą poprawkę do hamiltonianu  $\hat{H}_0$  (4.86) i przy obliczeniu poziomów energetycznych układu (wartości własne

hamiltonianu (4.86)) możemy korzystać z rachunku zaburzeń [4.6]. Przy zastosowaniu rachunku zaburzeń musimy najpierw znać funkcje własne i wartości własne „niezaburzonego” hamiltonianu (4.86). Hamiltonian (4.86) zawiera tylko zetowe składowe spinowych operatorów  $I_{1z}$  i  $I_{2z}$ , a więc funkcje własne i wartości własne tego hamiltonianu możemy zapisać natychmiast

funkcje własne:

$$|\psi_{m_1, m_2}\rangle = |m_1, m_2\rangle, \quad (4.88)$$

wartości własne:

$$E_{m_1, m_2}^{(0)} = -(\gamma_1 m_1 + \gamma_2 m_2) B_0. \quad (4.89)$$

Jeśli  $\gamma_1 \neq \gamma_2$ , to jak wynika z (4.89) hamiltonian (4.86), zgodnie z liczbą możliwych kombinacji  $m_1$  i  $m_2$ , ma cztery poziomy energetyczne ( $I_1 = I_2 = 1/2$ ).

W pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń poprawka do energii  $E_{m_1, m_2}^{(0)}$  wynosi [4.6]

$$E_{m_1, m_2}^{(1)} = \langle m_1, m_2 | \hat{H}_d | m_1, m_2 \rangle. \quad (4.90)$$

W operatorze  $\hat{H}_d$ , jak widzimy ze wzorów (4.84), tylko operator  $\hat{A}$  ma niezerowe diagonalne elementy, a zatem

$$E_{m_1, m_2}^{(1)} = D_{zz}^{12} m_1 m_2. \quad (4.91)$$

Poprawka drugiego rzędu do poziomu energetycznego stanu dana jest wyrażeniem [4.6]

$$E_{m_1, m_2}^{(2)} = \sum_{m'_1, m'_2} \frac{|\langle m_1, m_2 | \hat{H}_d | m'_1, m'_2 \rangle|^2}{E_{m_1, m_2}^{(0)} - E_{m'_1, m'_2}^{(0)}} \quad (4.92)$$

i zawiera tylko pozadiagonalne elementy macierzowe operatora  $\hat{H}_d$ .

Biorąc pod uwagę (3.63), (3.66) i (3.67) znajdujemy, że poszczególne operatory w (4.84) mają następujące niezerowe elementy macierzowe

$$\left\langle \pm \frac{1}{2}, \mp \frac{1}{2} \left| \hat{B} \right| \mp \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{4} (D_{xx}^{12} + D_{yy}^{12}), \quad (4.93)$$

$$\Delta E = \frac{1}{2} B_0 (\gamma_1 - \gamma_2)$$



$$\left\langle \frac{1}{2}, m_2 \left| \hat{C} \right| -\frac{1}{2}, m_2 \right\rangle = \frac{1}{2} (D_{xz}^{12} - iD_{yz}^{12}) m_2, \quad (4.94)$$

$$\Delta E = \gamma_1 B_0$$

$$\left\langle m_1, \frac{1}{2} \left| \hat{C} \right| m_1, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} (D_{xz}^{12} - iD_{yz}^{12}) m_1, \quad (4.95)$$

$$\Delta E = \gamma_2 B_0$$

$$\left\langle -\frac{1}{2}, m_2 \left| \hat{D} \right| \frac{1}{2}, m_2 \right\rangle = \frac{1}{2} (D_{xz}^{12} + iD_{yz}^{12}) m_2, \quad (4.96)$$

$$\Delta E = \gamma_1 B_0$$

$$\left\langle m_1, -\frac{1}{2} \left| \hat{D} \right| m_1, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} (D_{xz}^{12} + iD_{yz}^{12}) m_1, \quad (4.97)$$

$$\Delta E = \gamma_2 B_0$$

$$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \left| \hat{E} \right| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{4} (D_{xx}^{12} - D_{yy}^{12} - 2iD_{xy}^{12}), \quad (4.98)$$

$$\Delta E = (\gamma_1 + \gamma_2) B_0$$

$$\left\langle -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \left| \hat{E} \right| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{4} (D_{xx}^{12} - D_{yy}^{12} + 2iD_{xy}^{12}), \quad (4.99)$$

$$\Delta E = (\gamma_1 + \gamma_2) B_0$$

We wzorach (4.93) – (4.99) wielkości  $\Delta E$  są równe

$$\Delta E = E_{m_1, m_2}^{(0)} - E_{m'_1, m'_2}^{(0)}.$$

Elementy macierzowe (4.93)-(4.99) zależą od składowych tensora dipolowego oddziaływania  $D_{kl}^{12}$  i od liczb kwantowych  $m_1, m_2$ . Według oceny (4.87) stosunek tych elementów macierzowych do  $\Delta E$  możemy ocenić (oprócz elementów macierzowych operatora  $\hat{B}$ , o czym będzie mowa niżej) jako

$$\frac{|\langle m_1, m_2 | \hat{H}_d | m'_1, m'_2 \rangle|^2}{E_{m_1, m_2}^{(0)} - E_{m'_1, m'_2}^{(0)}} \approx \left( \frac{B_{lok}}{B_0} \right) \gamma B_{lok}, \quad (4.100)$$

gdzie  $\gamma$  może być równe  $\gamma_1$  albo  $\gamma_2$ .

Dla  $B_0 \approx 1$  T stosunek  $B_{lok} / B_0 \approx 10^{-4}$ , a więc w porównaniu do poprawki pierwszego rzędu (4.90), poprawka drugiego rzędu jest mniejsza o  $10^{-4}$  razy i przy obliczeniu poziomów energetycznych hamiltonianu (4.85) możemy pominąć w (4.83) operatory  $\hat{C}, \hat{D}, \hat{E}$  i  $\hat{F}$ . Przybliżenie to nosi nazwę przybliżenia silnego pola magnetycznego i, jak zobaczymy w

następnym paragrafie, zastosowanie tego przybliżenia bardzo ułatwia rozwiązywanie zagadnienia obliczenia widma MRJ jąder sprzężonych dipolowo.

Omówimy teraz rolę, którą odgrywa operator  $\hat{B}$  w (4.83). Jeżeli

$$B_0|\gamma_1 - \gamma_2| \gg \gamma B_{lok} , \quad (4.101)$$

to poprawka drugiego rzędu

$$\frac{2|\langle m_1, m_2 | \hat{B} | m'_1, m'_2 \rangle|^2}{B_0|\gamma_1 - \gamma_2|} = B_{lok} \gamma^2 \frac{B_{lok}}{B_0|\gamma_1 - \gamma_2|}$$

jest bardzo mała w porównaniu z (4.91) i przy obliczeniu poziomów energetycznych układu możemy oprócz operatorów  $\hat{C}, \hat{D}, \hat{E}$  i  $\hat{F}$ , pominąć również w (4.83) i operator  $\hat{B}$ . Warunek (4.101) odpowiada sytuacji w której widma MRJ jąder mających współczynniki magnetogiryczne  $\gamma_1$  i  $\gamma_2$  są bardzo dobrze rozdzielone w skali częstości zmiennego radiowego pola magnetycznego.

Zupełnie inną sytuację mamy w przypadku jąder jednego rodzaju ( $\gamma_1 = \gamma_2$ ). Jeśli  $\gamma_1 = \gamma_2$ , to jak wynika z (4.89)

$$E_{-1/2, 1/2}^{(0)} = E_{1/2, -1/2}^{(0)} = 0 , \quad (4.102)$$

tj. jeden z poziomów energetycznych układu jest zwyrodniały. W przypadku zdegenerowanych poziomów poprawność wzoru (4.92) będzie naruszona. Dlatego, żeby wyeliminować możliwość pojawienia się wielkich poprawek do energii musimy zmienić rachunek zaburzeń, a mianowicie zamiast „niezaburzonych” funkcji (4.88) poszukujemy takich liniowych kombinacji funkcji (4.88), dla których zaburzenie  $\hat{B}$ , całkowicie znosi zwyrodnienie poziomów (4.102).

Operator  $\hat{B}$ , zgodnie z (4.93), ma niezerowe pozadiagonalne elementy tylko między stanami  $|\pm 1/2, \mp 1/2\rangle$  i  $|\mp 1/2, \pm 1/2\rangle$ , a więc jeśli stan układu był na przykład  $|+ 1/2, - 1/2\rangle$  to wskutek działania operatora  $\hat{B}$  zachodzi wymiana orientacji spinów 1 i 2, a układ przechodzi w stan  $|- 1/2, + 1/2\rangle$ . Operator  $\hat{B}$  nosi w anglojęzycznej literaturze nazwę operatora flip-flop („do góry – w dół”) [4.8-4.10].

Dla tego, żeby znaleźć prawidłowe funkcje wybierzemy jako funkcje zerowego przybliżenia funkcje

$$\begin{aligned}
|\psi_1\rangle &= \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \\
|\psi_2\rangle &= a_1^{(2)} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + a_2^{(2)} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \\
|\psi_3\rangle &= a_1^{(3)} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + a_2^{(3)} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\
|\psi_4\rangle &= \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle.
\end{aligned} \tag{4.103}$$

Zażądamy, żeby funkcje  $|\psi_2\rangle$  i  $|\psi_3\rangle$  były funkcjami własnymi operatora  $\hat{B}$

$$\hat{B}|\psi_2\rangle = b_2|\psi_2\rangle, \tag{4.104}$$

$$\hat{B}|\psi_3\rangle = b_3|\psi_3\rangle, \tag{4.105}$$

gdzie  $b_2$  i  $b_3$  są wartościami własnymi operatora  $\hat{B}$ .

Znalezienie funkcji własnych i wartości własnych operatora omówiliśmy dokładnie w paragrafie 4.1.3. Podstawiając do (4.104) i (4.105) funkcje (4.103) i mnożąc (4.104) i (4.105) lewostronnie przez funkcje  $\langle -1/2, 1/2 |$  i  $\langle 1/2, -1/2 |$  otrzymujemy układ równań na  $b_2$ ,  $b_3$  oraz na współczynniki  $a_1^{(i)}$  i  $a_2^{(i)}$  ( $i = 2, 3$ )

$$\begin{aligned}
ba_1^{(i)} - ba_2^{(i)} &= 0, \\
-ba_1^{(i)} + ba_2^{(i)} &= 0,
\end{aligned} \tag{4.106}$$

gdzie

$$b = \frac{1}{4}(D_{xx}^{12} + D_{yy}^{12}).$$

Układ równań (4.106) ma różne od zera rozwiązanie tylko przy

$$b_1 = b \quad \text{i} \quad b_2 = -b. \tag{4.107}$$

Biorąc pod uwagę warunek unormowania funkcji  $|\psi_2\rangle$  i  $|\psi_3\rangle$

$$|a_1^{(i)}|^2 + |a_2^{(i)}|^2 = 1$$

ostatecznie znajdujemy, że funkcje falowe

$$|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right), \tag{4.108}$$

$$|\psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) \quad (4.109)$$

są funkcjami własnymi operatora  $\hat{B}$  i

$$\langle \psi_2 | \hat{B} | \psi_2 \rangle = \frac{1}{4} (D_{xx}^{12} + D_{yy}^{12}) , \quad (4.110)$$

$$\langle \psi_3 | \hat{B} | \psi_3 \rangle = -\frac{1}{4} (D_{xx}^{12} + D_{yy}^{12}) . \quad (4.111)$$

Funkcje (4.108) i (4.109), jak łatwo sprawdzić, są również funkcjami własnymi operatora

$$-\gamma B_0 (\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}) + \hat{A} . \quad (4.112)$$

Wykazaliśmy więc, że jeżeli zamiast funkcji (4.88) wybierzemy funkcje (4.103) (gdzie funkcje  $|\psi_2\rangle$  i  $|\psi_3\rangle$  są funkcjami (4.108) i (4.109)), to energetyczne poziomy „niezaburzonego” hamiltonianu

$$\hat{H}_d^{(0)} = -\gamma B_0 (\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}) + \hat{A} + \hat{B} , \quad (4.113)$$

są niezwyrodniałe i mają postać

$$\begin{aligned} E_1 &= \gamma B_0 + \frac{1}{4} D_{zz}^{12} , \\ E_2 &= \frac{1}{4} (D_{xx}^{12} + D_{yy}^{12}) - \frac{1}{4} D_{zz}^{12} , \\ E_3 &= -\frac{1}{4} (D_{xx}^{12} + D_{yy}^{12}) - \frac{1}{4} D_{zz}^{12} , \\ E_4 &= -\gamma B_0 + \frac{1}{4} D_{zz}^{12} . \end{aligned} \quad (4.114)$$

Reasumując możemy powiedzieć, że jeżeli jądra sprzężone dipolowo mają różne współczynniki magnetogiryczne, to w przybliżeniu silnego zewnętrznego pola magnetycznego dipolowe oddziaływania takich jąder bardzo dobrze opisuje hamiltonian

$$\hat{H}_d^{(0)} = \sum_{i>j} \hat{I}_{iz} D_{zz}^{ij} \hat{I}_{jz} . \quad (4.115)$$

W przypadku magnetycznych jąder jednego rodzaju musimy dodać do hamiltonianu (4.115) operator „flip-flop”, czyli

$$\frac{1}{4} \sum_{i>j} (D_{xx}^{ij} + D_{yy}^{ij}) (\hat{I}_{i+} \hat{I}_{j-} + \hat{I}_{i-} \hat{I}_{j+}) . \quad (4.116)$$

Z definicji tensora dipolowego oddziaływania (4.82) wynika, że

$$D_{xx}^{12} + D_{yy}^{12} + D_{zz}^{12} = 0, \quad (4.117)$$

tj. tensor dipolowego oddziaływania ma zerowy ślad.

Uwzględniając (4.115), (4.116) i (4.117) otrzymujemy, że hamiltonian dipolowego oddziaływania magnetycznych jąder jednego rodzaju ma w przybliżeniu silnego pola postać

$$\hat{H}_d^{(0)} = \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} \left[ \hat{I}_{iz} \hat{I}_{jz} - \frac{1}{4} (\hat{I}_{i+} \hat{I}_{j-} + \hat{I}_{i-} \hat{I}_{j+}) \right]. \quad (4.118)$$

Hamiltonian (4.118) możemy również wyrazić przez hermitowskie operatory  $\hat{I}_{ix}$  i  $\hat{I}_{jy}$  (operatory  $\hat{I}_+$  i  $\hat{I}_-$  nie są operatorami hermitowskimi). Korzystając z (3.22) znajdujemy

$$\hat{H}_d^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (2\hat{I}_{iz} \hat{I}_{jz} - \hat{I}_{ix} \hat{I}_{jx} - \hat{I}_{iy} \hat{I}_{jy}). \quad (4.119)$$

### Ćwiczenia do § 4.2.1

1. Udowodnić wzory (4.93) – (4.99).
2. Udowodnić wzory (4.114).
3. Wykazać, że człony  $\hat{C}, \hat{D}, \hat{E}$  i  $\hat{F}$  w (4.83) powodują powstawanie rezonansowych linii MRJ o częstości  $2\omega_0, 3\omega_0, \dots$ . Tu  $\omega_0 = \gamma B_0$ .

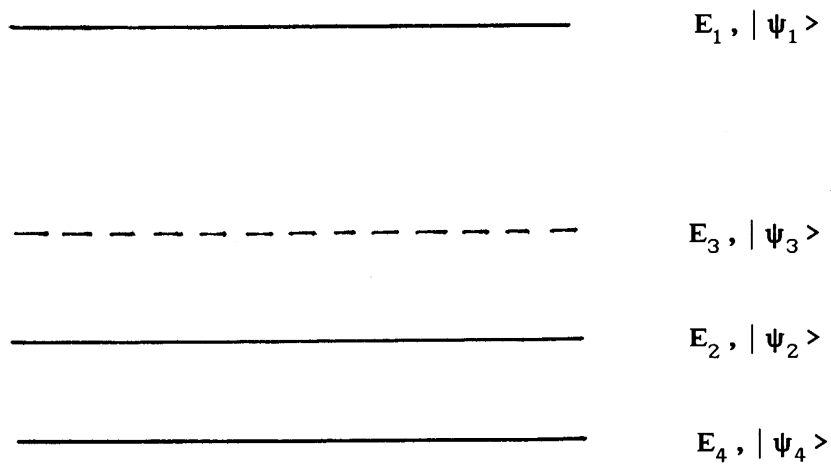
#### 4.2.2. Widmo MRJ układu dwuspinowego. Wzór Pake'a

Rozpatrzmy układ dwóch jąder jednego rodzaju i niech spiny pierwszego i drugiego jądra będą równe  $I_1 = I_2 = 1/2$ . Przykładem takiego układu jest molekula wody  $H_2O$  w niektórych kryształach. Odległość między protonami drobin wody wynosi  $\sim 1,6 \cdot 10^{-10} m$ . Jeżeli odległości między protonami różnych drobin wody wynoszą na przykład  $\sim 4,8 \cdot 10^{-10} m$ , to między molekularne oddziaływania dipolowe będą o  $(4,8/1,6)^3 = 27$  razy mniejsze niż oddziaływania między protonami w drobinie wody i mogą być pominięte.

Hamiltonian układu dwóch izolowanych protonów ma postać (4.113). Funkcjami własnymi hamiltonianu (4.113) są funkcje (4.103), a poziomy energetyczne definiują wzory (4.114). Biorąc pod uwagę (4.117) dla poziomów energetycznych układu dwóch protonów otrzymujemy

$$\begin{aligned}
E_1 &= \gamma B_0 + \frac{1}{4} D_{zz}^{12} , \\
E_2 &= -\frac{1}{2} D_{zz}^{12} , \\
E_3 &= 0 , \\
E_4 &= -\gamma B_0 + \frac{1}{4} D_{zz}^{12} .
\end{aligned}
\tag{4.120}$$

Diagram poziomów energetycznych dwuspinowego układu i falowe funkcje własne przedstawione są na rys.4.11.



Rys.4.11. Poziomy energetyczne układu dwóch protonów

Względne intensywności linii MRJ, związanych z przejściami między poziomami  $E_n$  i  $E_k$ , zgodnie z (4.19) opisuje wzór

$$I_{nk} = \left| \langle \psi_n | \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x} | \psi_k \rangle \right|^2 .
\tag{4.121}$$

Ze wzorów (4.103), (4.108) i (4.109) wynika, że w przeciwieństwie do funkcji  $|\psi_1\rangle$ ,  $|\psi_2\rangle$  i  $|\psi_4\rangle$ , funkcja  $|\psi_3\rangle$  jest antysymetryczną funkcją względem wymiany spinów jąder 1 i 2.

Skomentujemy co to znaczy. Umówiliśmy się wcześniej aby w funkcjach falowych  $|m_1, m_2\rangle$  na pierwszym miejscu pisać kwantową liczbę  $m_1$  pierwszego protonu, a na drugim miejscu – kwantową liczbę  $m_2$  drugiego protonu. Oczywiście, że moglibyśmy umówić się aby na pierwszym miejscu pisać  $m_2$ , a na drugim -  $m_1$ . Przy zamianie  $m_1$  na  $m_2$ , a  $m_2$  na  $m_1$ , tj.

wymianie spinów protonów 1 i 2, jak widać ze wzorów (4.103) i (4.108), funkcje  $|\psi_1\rangle$ ,  $|\psi_2\rangle$  i  $|\psi_4\rangle$  pozostają bez zmiany. Natomiast funkcja  $|\psi_3\rangle$  przy wymianie spinów protonów 1 i 2 zmienia swój znak

$$|\psi_3(1,2)\rangle = -|\psi_3(2,1)\rangle . \quad (4.122)$$

Wartość elementu macierzowego

$$\langle \psi_n(1,2) | \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x} | \psi_k(1,2) \rangle$$

musi być niezależna od naszej umowy, czyli zawsze musi być słuszne

$$\langle \psi_n(1,2) | \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x} | \psi_k(1,2) \rangle = \langle \psi_n(2,1) | \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x} | \psi_k(2,1) \rangle . \quad (4.123)$$

Uwzględniając (4.122) i symetryczność funkcji  $|\psi_1\rangle$ ,  $|\psi_2\rangle$  i  $|\psi_4\rangle$  względem wymiany spinów protonów

$$\begin{aligned} |\psi_1(1,2)\rangle &= |\psi_1(2,1)\rangle , \\ |\psi_2(1,2)\rangle &= |\psi_2(2,1)\rangle , \\ |\psi_4(1,2)\rangle &= |\psi_4(2,1)\rangle , \end{aligned} \quad (4.124)$$

znajdujemy, że przejścia

$$E_1 \leftrightarrow E_3, \quad E_2 \leftrightarrow E_3, \quad E_4 \leftrightarrow E_3$$

są zabronione. Dla tych przejść

$$\begin{aligned} \langle \psi_k(2,1) | \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x} | \psi_3(2,1) \rangle &= - \langle \psi_k(1,2) | \hat{I}_{1x} + \hat{I}_{2x} | \psi_3(1,2) \rangle \\ (k = 1,2,4) \end{aligned}$$

i zgodnie z (4.123) prawdopodobieństwo tych przejść równa się zero.

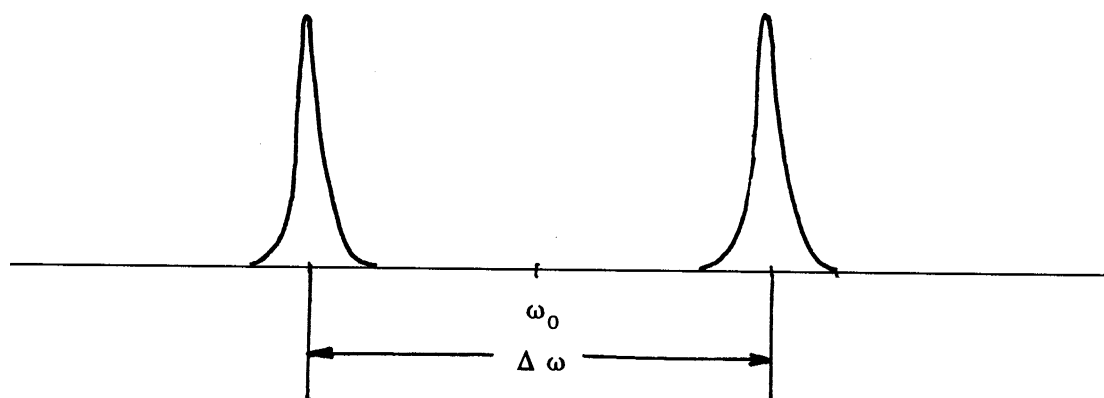
Dozwolone przejścia zachodzą tylko między stanami ( $E_1 \leftrightarrow E_2$  i  $E_2 \leftrightarrow E_4$ ), które opisuje zespół funkcji symetrycznych względem wymiany spinów protonów. Względne natężenia tych linii równe są 1/2, a częstotści są

$$\begin{aligned} \omega_1 &= E_1 - E_2 = \omega_0 + \frac{3}{4} D_{zz}^{12}, \\ \omega_2 &= E_2 - E_4 = \omega_0 - \frac{3}{4} D_{zz}^{12}, \end{aligned} \quad (4.125)$$

gdzie  $\omega_0 = \gamma B_0$ .

Widmo MRJ protonów drobiny wody ma więc postać dubletu. Linie dubletu rozmieszczone są symetrycznie względem centrum widma przy  $\omega_0$ , a odległość między liniami wynosi

$$\Delta \omega = \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h \frac{3}{2} R^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta) . \quad (4.126)$$



Rys.4.12. Widmo MRJ protonów drobiny  $H_2O$

Wzór (4.126) po raz pierwszy otrzymał G.E.Pake [4.12]. We wzorze Pake'a kąt  $\theta$  jest kątem między wektorem  $\vec{R}$  i kierunkiem pola zewnętrznego  $\vec{B}_0$ . W badaniach strukturalnych ciał stałych metodą MRJ zwykle niewiadome są  $R$  oraz  $\theta$ . Zapiszemy wzór Pake'a w dogodnej do badań strukturalnych postaci.

Wyberzemy pewien układ współrzędnych  $xyz$  i niech kierunek wektora  $\vec{R}$  w tym układzie odniesienia definiuje jednostkowy wektor  $\vec{r}$  (4.80), a kierunek stałego magnetycznego pola  $\vec{B}_0$  - jednostkowy wektor  $\vec{b}$

$$\vec{b} = \frac{\vec{B}_0}{|\vec{B}_0|} .$$

Ponieważ  $|\vec{b}| = 1$  i  $|\vec{r}| = 1$ , to

$$\cos \theta = (\vec{b} \cdot \vec{r}) = \sum_{k=x,y,z} b_k r_k . \quad (4.127)$$

Podstawiając (4.127) do (4.126) otrzymujemy



$$\Delta \omega = \frac{3}{2} W \left( 1 - 3 \sum_{k,l=x,y,z} r_k r_l b_k b_l \right), \quad (4.128)$$

gdzie

$$W = \frac{\mu_0}{8\pi^2} \gamma^2 h R^{-3}. \quad (4.129)$$

Biorąc pod uwagę, że

$$1 = b_x^2 + b_y^2 + b_z^2 = \sum_{k,l=x,y,z} (b_k b_l) \delta_{kl},$$

znajdujemy ze wzoru (4.128)

$$\Delta \omega = \frac{3}{2} \sum_{k,l=x,y,z} D_{kl} b_k b_l, \quad (4.130)$$

gdzie  $D_{kl}$  - składowe tensora oddziaływania dipolowego (4.82) momentów magnetycznych protonów w molekuły wody.

We wzorze (4.130) składowe tensora  $D_{kl}$  zapisane są w wybranym układzie odniesienia i nie zależą od orientacji zewnętrznego pola  $\vec{B}_0$  w tym układzie. Zatem obracając kryształ wokół różnych osi układu współrzędnych możemy obliczyć wszystkie składowe tensora  $D_{kl}$  w wybranym układzie odniesienia. Wyznaczony doświadczalnie tensor  $D_{kl}$  można sprowadzić do postaci diagonalnej. W głównym układzie, w którym tensor  $D_{kl}$  ma diagonalną postać, jak widać z (4.82), oś  $Z$  jest równoległa do wektora  $\vec{R}$  i

$$\begin{aligned} D_{XX} &= D_{YY} = W, \\ D_{ZZ} &= -2W = -\frac{\mu_0}{4\pi^2} \gamma^2 h R^{-3}. \end{aligned} \quad (4.131)$$

Badając więc kątowe zależności  $\Delta \omega$  możemy otrzymać długość i kierunek wektora proton-proton  $\vec{R}$  molekuły  $H_2O$  w kryształach.

W przypadku próbki w postaci proszku poszczególne drobne kryształki formujące proszek przyjmują wszystkie możliwe orientacje w przestrzeni. Znajdujemy kształt widma MRJ molekuł  $H_2O$  dla substancji polikrystalicznej (proszku).

Zgodnie z (4.126) widmo MRJ każdego mikrokryształku zawiera dwie linie, odległości których od centrum widma ( $\omega_0$ ) wynoszą

$$\omega = \varepsilon \frac{3}{4} W (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (4.132)$$

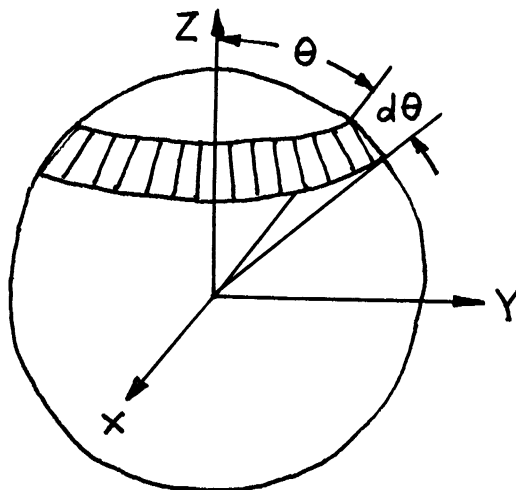
gdzie  $\varepsilon = -1$  dla częstości  $\omega_1$  i  $\varepsilon = +1$  dla częstości  $\omega_2$ . We wzorze (4.132) stała  $W$  jest zdefiniowana równaniem (4.129).

Zdefiniujemy funkcję  $P(\omega)$  taką, że  $P(\omega)d\omega$  jest ułamkiem molekuł wody w proszku, dających widmo MRJ o częstościach leżących w przedziale  $\omega, \omega + d\omega$ . Ponieważ natężenie sygnału MRJ o częstości  $\omega$  jest wprost proporcjonalne do liczby molekuł wody mających częstości MRJ  $\omega$ , to funkcja  $P(\omega)$  jest widmem MRJ molekuł wody w polikryształach. Dla znalezienia funkcji  $P(\omega)$  rozpatrzmy kulę o promieniu  $a = 1$ . Jak widać z rys.4.13 liczba molekuł wody mających kąt  $\theta$  leżący w przedziale  $\theta, \theta + d\theta$  wynosi

$$\begin{aligned} P(\omega)d\omega &= \left| \frac{\text{pole powierzchni paska}}{\text{pole powierzchni kuli}} \right| = \\ &= \left| \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi} \right| = \frac{1}{2} |d(\cos \theta)|. \end{aligned} \quad (4.133)$$

Ze wzoru (4.133) otrzymujemy następujący wzór na  $P(\omega)$

$$P(\omega) \sim \left| \frac{d(\cos \theta)}{d\omega} \right|. \quad (4.134)$$



Rys.4.13. Kula o promieniu  $a = 1$  dla obliczenia funkcji  $P(\omega)$

Wyrażając ze wzoru (4.132)  $\cos \theta$  jako funkcję  $\omega$

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{1}{3} \left( 1 + \frac{4\omega}{3\varepsilon W} \right)} \quad (4.135)$$

i różniczkując (4.135) względem częstości  $\omega$  znajdujemy

$$P(\omega) \sim \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4\omega}{3\varepsilon W}}} . \quad (4.136)$$

Dla częstości  $\omega_1$  współczynnik  $\varepsilon = -1$  i zgodnie z (4.132) przy zmianie kąta  $\theta$  od  $0^\circ$  do  $90^\circ$  częstość  $\omega$  zmienia się od  $(-3W/2)$  do  $(+3W/2)$ . Dla częstości  $\omega_2$  przy zmianie kąta  $\theta$  od  $0^\circ$  do  $90^\circ$  częstość  $\omega$  zmienia się od  $(+3W/2)$  do  $(-3W/4)$ . Więc wypadkowe widmo MRJ molekuł  $H_2O$  w polikryształe ma postać

$$\begin{aligned} P(\omega) &= \left( 1 - \frac{4\omega}{3W} \right)^{-1/2} & -\frac{3W}{2} < \omega < -\frac{3W}{4} , \\ P(\omega) &= \left( 1 - \frac{4\omega}{3W} \right)^{-1/2} + \left( 1 + \frac{4\omega}{3W} \right)^{-1/2} & -\frac{3W}{4} < \omega < \frac{3W}{4} , \\ P(\omega) &= \left( 1 + \frac{4\omega}{3W} \right)^{-1/2} & \frac{3W}{4} < \omega < \frac{3W}{42} . \end{aligned} \quad (4.137)$$

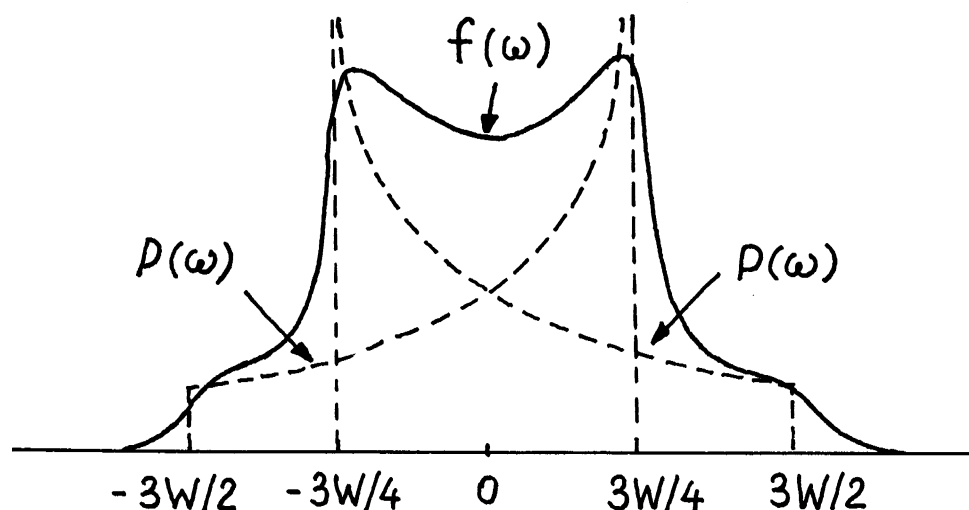
Ze wzorów (4.137) wynika, że przy  $\omega = \pm 3W/4$  funkcja  $P(\omega)$  dąży do nieskończoności (rys. 4.14). W rzeczywistości zawsze istnieją oddziaływania między magnetycznymi momentami protonów różnych drobin wody. Międzycząsteczkowe oddziaływania dipolowe doprowadzają do tego, że wypadkowe widmo definiuje wzór

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega') g(\omega - \omega') d\omega' , \quad (4.138)$$

gdzie funkcja  $g(\omega - \omega')$  opisuje kształt poszczególnej linii MRJ mikrokrystaliku.

Dotychczas rozpatrywaliśmy dipolowe oddziaływania między magnetycznymi momentami jąder w ciałach stałych. Dipolowe oddziaływania istnieją również w cieczech. Jednak w przypadku cieczy wyrażenie  $(1 - 3\cos^2 \theta)$  w hamiltonianie dipolowego oddziaływania staje się zależne od czasu z uwagi na przypadkowe, termiczne ruchy cząsteczek. Wskutek przypadkowego ruchu cząsteczek z dużą prędkością dipolowe oddziaływania pomiędzy cząsteczkami znikają (uśredniają się w czasie) i z tego powodu szerokość linii pojedynczych sygnałów MRJ w cieczech jest mniejsza niż 1 Hz. Widma MRJ

kryształów przy niezbyt wysokich temperaturach mają szerokość rzędu kHz. Termiczne ruchy cząsteczek w ciałach stałych również powodują uśrednienie dipolowych (i innych) oddziaływań między jądrami.



Rys.4.14. Widmo MRJ protonów  $H_2O$  w proszku

A więc spektroskopia MRJ może być stosowana do badania cieplnych ruchów jąder (w fazie ciekłej, jak i w fazie stałej), ponieważ kształt sygnałów MRJ jest zależny od procesów i częstości termicznego ruchu jąder. Analiza zjawisk dynamicznych, związanych z termicznym ruchem jąder (procesy reorientacji, dyfuzji drobin, inwersji konfiguracji drobin, kinetyki reakcji chemicznych i inne) jest przedmiotem dynamicznej spektroskopii MRJ i wykracza poza ramy niniejszego skryptu (patrz [4.1,4.2,4.8,4.9,4.10]).

### Ćwiczenia do § 4.2.2

1. Obliczyć widmo MRJ dwu jąder ( $I_1 = I_2 = 1/2$ ) w przypadku kiedy  $\gamma_1 \neq \gamma_2$ . Porównać otrzymany wynik ze wzorem Pake'a (4.126).
2. Obliczyć widmo MRJ protonu molekuly wody, w której jeden z atomów wodoru został zamieniony na atom deuteru (molekuła  $HDO$ ).

3. Obliczyć widmo MRJ układu trzech protonów znajdujących się w wierzchołkach równobocznego trójkąta w przypadku kiedy zewnętrzne pole magnetyczne jest prostopadłe do płaszczyzny trójkąta.

4. Pokazać, że tensor oddziaływania dipolowego  $D_{kl}$  ma w głównym układzie współrzędnych składowe (4.131).

#### 4.2.3. Momenty widma MRJ

Jak wynika z poprzedniego paragrafu, a również paragrafu 4.13, dlatego żeby obliczyć widmo MRJ układu zawierającego  $N$  spinów z  $I = 1/2$  musimy rozwiązać wyznacznik wielomowy (podobny do wyznacznika (4.33)) rzędu  $2^N$ . Już przy  $N = 5$  rząd wielomowego wyznacznika jest równy 32, a więc rozwiązanie go jest trudnym zagadnieniem nawet dla komputera. Jednak, jak po raz pierwszy wykazał J.H. Van Vleck [4.14], można otrzymać analityczne wzory na całkowite charakterystyki widma MRJ – momenty widma MRJ.

Jeżeli funkcja  $f(\omega)$  opisuje kształt krzywej rezonansowej, wówczas moment rzędu  $n$  zdefiniowany jest następująco [4.9,4.10]

$$M_n = \frac{\int_0^{\infty} \omega^n f(\omega) d\omega}{\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega} . \quad (4.139)$$

Z definicji momentów wynika, że  $M_n$  możemy łatwo obliczyć korzystając z doświadczalnej krzywej MRJ  $f(\omega)$ . Zwykle doświadczalnie wyznaczane jest tylko  $M_2$ . Dokładność pomiaru  $M_2$  wynosi  $\sim 5-10\%$ .

Aby otrzymać bezpośrednie wyrażenie na moment rzędu  $n$ , założmy, że znamy wartości własne  $E_a$  i funkcje własne  $|a\rangle$  hamiltonianu  $\hat{H}$  układu  $N$  spinów

$$\hat{H}|a\rangle = E_a|a\rangle . \quad (4.140)$$

Wskutek działania zmiennego pola radiowego o częstotliwości  $\omega$ , między magnetycznymi poziomami  $E_a$  zachodzą przejścia, których prawdopodobieństwo na jednostkę czasu wynosi (patrz (4.19))

$$W_{ab} \sim |\langle a|\hat{I}_x|b\rangle|^2 \delta(E_a - E_b - \omega), \quad E_a > E_b . \quad (4.141)$$

We wzorze (4.141)

$$\hat{I}_x = \sum_{i=1}^N \hat{I}_{ix} , \quad (4.142)$$

a  $\delta$  - funkcja Diraca odzwierciedla fakt, że przejścia możliwe są tylko między poziomami, dla których

$$\omega = E_a - E_b . \quad (4.142)$$

Należy zauważyć, że  $\delta$  - funkcja Diraca ma sens tylko wtedy, gdy występuje pod znakiem całki po  $\omega$  .

Ponieważ wyrażenie  $|\langle a|\hat{I}_x|b\rangle|^2$  jest względnym natężeniem linii MRJ o częstości (4.143), to sumując (1.141) po wszystkich możliwych stanach  $|a\rangle, |b\rangle$  otrzymujemy następujący wzór na kształt widma MRJ

$$f(\omega) = \sum_{E_a > E_b} |\langle a|\hat{I}_x|b\rangle|^2 \delta(E_a - E_b - \omega) . \quad (4.144)$$

Podstawiając (4.144) do (4.139) znajdujemy

$$M_n = A^{-1} \sum_{E_a > E_b} |\langle a|\hat{I}_x|b\rangle|^2 \int_0^\infty \omega^n \delta(E_a - E_b - \omega) d\omega , \quad (4.145)$$

gdzie stała  $A$

$$A = \sum_{E_a > E_b} |\langle a|\hat{I}_x|b\rangle|^2 \int_0^\infty \delta(E_a - E_b - \omega) d\omega \quad (4.146)$$

jest polem powierzchni zawartej pod krzywą  $f(\omega)$  .

Stosując właściwości  $\delta$  - funkcji Diraca

$$\int_0^\infty \omega^n \delta(E_a - E_b - \omega) d\omega = (E_a - E_b)^n , \quad (4.147)$$

$$\int_0^\infty \delta(E_a - E_b - \omega) d\omega = 1 , \quad (4.148)$$

otrzymujemy ze wzoru (4.145)

$$M_n = \frac{\sum_{E_a > E_b} |\langle a|\hat{I}_x|b\rangle|^2 (E_a - E_b)^n}{\sum_{E_a > E_b} |\langle a|\hat{I}_x|b\rangle|^2} . \quad (4.149)$$

Pokażemy teraz, że sumy w (4.149) możemy zapisać jako ślady operatorów spinowych i hamiltonianu  $\hat{H}$ . Najpierw obliczymy sumę stojącą w mianowniku. Biorąc pod uwagę (2.26) i (2.27) możemy ją zapisać w postaci

$$\sum_{E_a > E_b} |\langle a | \hat{I}_x | b \rangle|^2 = \frac{1}{2} \sum_{E_a, E_b} \langle a | \hat{I}_x | b \rangle \langle b | \hat{I}_x | a \rangle = \frac{1}{2} \text{Tr}(\hat{I}_x^2). \quad (4.150)$$

Ponieważ ślad macierzy operatorów nie zależy od układu funkcji, dla których oblicza się elementy macierzowe, obliczymy elementy macierzowe operatora  $\hat{I}_x^2$  w układzie funkcji iloczynowych

$$|m_1, m_2, \dots, m_N\rangle = |m_1\rangle |m_2\rangle \cdots |m_N\rangle. \quad (4.151)$$

Tu ket-funkcja  $|m_j\rangle$  ( $j = 1, 2, \dots, N$ ) jest własną funkcją operatora  $\hat{I}_{jz}$ .

Uwzględniając (4.142), ślad we wzorze (4.150) możemy zapisać w postaci

$$\text{Tr}(\hat{I}_x^2) = \sum_{m_1, m_2, \dots, m_N} \sum_{j, k} \langle m_1, m_2, \dots, m_N | \hat{I}_{jx} \hat{I}_{kx} | m_1, m_2, \dots, m_N \rangle. \quad (4.152)$$

Suma (4.152) zawiera wyrazy z  $j \neq k$  i z  $j = k$ . Jeżeli  $j \neq k$ , to ze wzoru (4.152) mamy

$$\begin{aligned} & \sum_{m_1, m_2, \dots, m_N} \sum_{j \neq k} \langle m_1, m_2, \dots, m_N | \hat{I}_{jx} \hat{I}_{kx} | m_1, m_2, \dots, m_N \rangle = \\ & = \prod_{m_p \neq m_j, m_k} \left( \sum_{m_p} \langle m_p | m_p \rangle \right) \sum_{m_j} \langle m_j | \hat{I}_{jx} | m_j \rangle \sum_{m_k} \langle m_k | \hat{I}_{kx} | m_k \rangle = 0, \end{aligned}$$

ponieważ, zgodnie z (3.64)

$$\langle m_k | \hat{I}_{kx} | m_k \rangle = 0.$$

W przypadku, gdy  $j = k$  ze wzoru (4.152) otrzymujemy

$$\begin{aligned} & \sum_{m_1, m_2, \dots, m_N} \sum_k \langle m_1, m_2, \dots, m_N | \hat{I}_{kx}^2 | m_1, m_2, \dots, m_N \rangle = \\ & = \prod_{m_p \neq m_k} \left( \sum_{m_p} \langle m_p | m_p \rangle \right) \sum_{m_k} \langle m_k | \hat{I}_{kx}^2 | m_k \rangle. \end{aligned}$$

Funkcje  $|m_p\rangle$  są funkcjami unormowanymi

$$\langle m_p | m_p \rangle = 1,$$

a więc

$$\sum_{m_p} \langle m_p | m_p \rangle = 2I + 1, \quad (4.153)$$

ponieważ liczba kwantowa  $m_p$  przyjmuje  $(2I + 1)$  wartości od  $-I$  do  $+I$ .

Biorąc pod uwagę (4.153) oraz wyniki paragrafu 3.2.7 znajdujemy, że

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{I}_x^2) &= (2I + 1)^{N-1} N \frac{1}{3} I(I + 1)(2I + 1) = \\ &= \frac{1}{3} NI(I + 1)(2I + 1)^N. \end{aligned} \quad (4.154)$$

Obliczymy teraz sumę w liczniku (4.149) w przypadku, gdy  $n = 2$ . Oznaczając licznik we wzorze (4.146) symbolem  $C$ , zapiszemy  $C$  w postaci

$$\begin{aligned} C &= \sum_{E_a > E_b} |\langle a | \hat{I}_x | b \rangle|^2 (E_a - E_b)^2 = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{E_a, E_b} \langle a | E_a \hat{I}_x - \hat{I}_x E_b | b \rangle \langle b | \hat{I}_x E_a - E_b \hat{I}_x | a \rangle. \end{aligned} \quad (4.155)$$

Wykorzystując (4.140) ze wzoru (4.155) otrzymujemy

$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{2} \sum_{E_a, E_b} \langle a | \hat{H} \hat{I}_x - \hat{I}_x \hat{H} | b \rangle \langle b | \hat{I}_x \hat{H} - \hat{H} \hat{I}_x | a \rangle = \\ &= -\frac{1}{2} \text{Tr}([\hat{H}, \hat{I}_x]^2) \end{aligned} \quad (4.156)$$

Podstawiając (4.150) i (4.156) do (4.149) znajdujemy następujący wzór na drugi moment  $M_2$  widma MRJ [4.14]

$$M_2 = -\frac{\text{Tr}([\hat{H}, \hat{I}_x]^2)}{\text{Tr}(\hat{I}_x^2)}. \quad (4.157)$$

Podobne wzory, a mianowicie w postaci śladów operatorów, możemy otrzymać na momenty innych rzędów.

Obliczymy teraz moment drugiego rzędu dla układu  $N$  jąder jednego rodzaju (współczynnik magnetogiryczny jest równy  $\gamma$ ) z dipolowym oddziaływaniem między magnetycznymi momentami jąder. W przybliżeniu silnego zewnętrznego pola magnetycznego  $\bar{B}_0$  hamiltonian układu ma postać

$$\hat{H} = -\gamma B_0 \sum_{i=1}^N \hat{I}_{iz} + \frac{1}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (2\hat{I}_{iz}\hat{I}_{jz} - \hat{I}_{ix}\hat{I}_{jx} - \hat{I}_{iy}\hat{I}_{jy}). \quad (4.158)$$



Stosując komutacyjne związki (3.59) otrzymujemy

$$[\hat{H}, \hat{I}_x] = -\gamma B_0 \sum_{i=1}^N \hat{I}_{iy} + i \frac{3}{2} \sum_{i>j} D_{zz}^{ij} (\hat{I}_{iz} \hat{I}_{jy} + \hat{I}_{iy} \hat{I}_{jz}) ,$$

skąd

$$([\hat{H}, \hat{I}_x]^2) = \hat{A}_1 + \hat{A}_2 + \hat{A}_3 + \hat{A}_4 ,$$

gdzie

$$\hat{A}_1 = -(\gamma B_0)^2 \sum_{i,k} \hat{I}_{iy} \hat{I}_{ky} ,$$

$$\hat{A}_2 = \frac{3}{2} \gamma B_0 \sum_{k,i>j} D_{zz}^{ij} (\hat{I}_{ky} \hat{I}_{iz} \hat{I}_{jy} + \hat{I}_{ky} \hat{I}_{iy} \hat{I}_{jz}) , \quad (4.159)$$

$$\hat{A}_3 = \frac{3}{2} \gamma B_0 \sum_{k,i>j} D_{zz}^{ij} (\hat{I}_{iz} \hat{I}_{jy} \hat{I}_{ky} + \hat{I}_{iy} \hat{I}_{jz} \hat{I}_{ky}) , \quad (4.160)$$

$$\hat{A}_4 = -\frac{9}{4} \sum_{i>j} \sum_{k>l} D_{zz}^{ij} D_{zz}^{kl} (\hat{I}_{iz} \hat{I}_{jy} \hat{I}_{kz} \hat{I}_{ly} + \hat{I}_{iy} \hat{I}_{jz} \hat{I}_{kz} \hat{I}_{ly} + \hat{I}_{iz} \hat{I}_{jy} \hat{I}_{ky} \hat{I}_{lz} + \hat{I}_{iy} \hat{I}_{jz} \hat{I}_{ky} \hat{I}_{lz}) .$$

Dla obliczenia śladów operatorów  $\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3$  i  $\hat{A}_4$  będziemy korzystali podobnie jak poprzednio z funkcji iloczynowych (4.151). Powtarzając takie same kroki jakie stosowaliśmy przy obliczeniu  $Tr(I_x^2)$  łatwo wykazać, że

$$Tr \hat{A}_1 = -(\gamma B_0)^2 \frac{1}{3} N \cdot I(I+1)(2I+1)^N . \quad (4.161)$$

Operatory  $\hat{A}_2$  i  $\hat{A}_3$ , jak widzimy z (4.159) i (4.160), zawierają iloczyny dwu operatorów  $\hat{I}_{ky} \hat{I}_{iy}$  (albo  $\hat{I}_{ky} \hat{I}_{jy}$ ) i jednego operatora  $\hat{I}_{jz}$  (albo  $\hat{I}_{iz}$ ), a więc przy obliczaniu śladów operatorów  $\hat{A}_2$  i  $\hat{A}_3$  skorzystamy z twierdzenia, że wartość śladu operatora nie zależy od unitarnych przekształceń operatora (patrz rozdział 3.2.7). Zgodnie z (3.77) przy obrocie układu odniesienia wokół osi  $\mathcal{Y}$  o kąt  $180^\circ$  składowe operatorów spinowych wzdłuż osi  $\mathcal{Y}$  pozostają bez zmiany. Natomiast zetowe składowe, tj.  $\hat{I}_{iz}$  i  $\hat{I}_{jz}$  przekształcają się w  $(-\hat{I}_{iz})$  i w  $(-\hat{I}_{jz})$ . Więc przy obrocie układu odniesienia wokół osi  $\mathcal{Y}$  (a operacja obrotu układu

odniesienia jest przekształceniem unitarnym) o kąt  $180^0$ , operatory  $\hat{A}_2$  i  $\hat{A}_3$  zmieniają swoje znaki. Skąd wynika, że

$$Tr\hat{A}_2 = Tr\hat{A}_3 = 0 . \quad (4.162)$$

W operatorze  $\hat{A}_4$  wskaźniki  $i, j, k, l$  numerujące jądra, spełniają warunek  $i \neq j, k \neq l$ . Wykorzystując własność cykliczności operacji śladu (2.29), możemy zapisać ślad operatora  $\hat{A}_4$  w postaci

$$Tr\hat{A}_4 = -\frac{9}{4} \sum_{i,j} \sum_{k,l} D_{zz}^{ij} D_{zz}^{kl} Tr(\hat{I}_{iz} \hat{I}_{kz} \hat{I}_{jy} \hat{I}_{ly}) . \quad (4.163)$$

Tu wykorzystaliśmy, że

$$\sum_{i>j} \{\dots\} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \{\dots\} .$$

Suma (4.163) zawiera wyrazy

$$\begin{aligned} i \neq k, \quad j \neq l & \quad Tr(\hat{I}_{iz} \hat{I}_{kz} \hat{I}_{jy} \hat{I}_{ly}) , \\ i = k, \quad j \neq l & \quad Tr(\hat{I}_{iz}^2 \hat{I}_{jy} \hat{I}_{ly}) , \\ i = l, \quad j \neq k & \quad Tr(\hat{I}_{iz} \hat{I}_{iy} \hat{I}_{kz} \hat{I}_{jy}) , \\ i = l, \quad j = k & \quad Tr(\hat{I}_{iz} \hat{I}_{iy} \hat{I}_{jz} \hat{I}_{jy}) , \\ i = k, \quad j = l & \quad Tr(\hat{I}_{iz}^2 \hat{I}_{jy}^2) . \end{aligned} \quad (4.164)$$

Biorąc pod uwagę (4.153) i (3.65) dla śladu (4.164) otrzymujemy

$$\begin{aligned} & Tr(\hat{I}_{iz} \hat{I}_{kz} \hat{I}_{jy} \hat{I}_{ly}) = \\ & = (2I+1)^{N-4} \sum_{m_i} m_i \sum_{m_k} m_k \left( \sum_{m_j} \langle m_j | \hat{I}_{jy} | m_j \rangle \right)^2 = 0 . \end{aligned}$$

W podobny sposób znajdujemy, że

$$Tr(\hat{I}_{iz}^2 \hat{I}_{jz} \hat{I}_{ly}) = Tr(\hat{I}_{iz} \hat{I}_{ly} \hat{I}_{kz} \hat{I}_{jy}) = Tr(\hat{I}_{iz} \hat{I}_{ly} \hat{I}_{jz} \hat{I}_{jy}) = 0 .$$

Więc niezerowy wkład w ślad operatora  $\hat{A}_4$  dają tylko wyrazy, dla których  $i = k$  i  $j = l$

$$Tr\hat{A}_4 = -\frac{9}{4} \sum_{i,j} (D_{zz}^{ij})^2 Tr(\hat{I}_{iz}^2 \hat{I}_{jy}^2) . \quad (4.165)$$

Ślad po prawej stronie (4.165) łatwo obliczyć

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{I}_{iz}^2 \hat{I}_{jy}^2) &= (2I+1)^{N-2} \sum_{m_i} m_i^2 \sum_{m_j} \langle m_j | \hat{I}_{jy}^2 | m_j \rangle = \\ &= \frac{1}{9} I^2 (I+1)^2 (2I+1)^N \end{aligned} \quad (4.166)$$

Więc

$$\text{Tr}([\hat{H}, \hat{I}_x]^2) = -\frac{1}{4} I^2 (I+1)^2 (2I+1)^N \sum_{i,j} (D_{zz}^{ij})^2 \quad (4.167)$$

Podstawiając (4.167) i (4.154) do (4.157) otrzymujemy wzór na moment drugiego rzędu

$$\begin{aligned} M_2 &= \omega_0^2 + \frac{3}{4} I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{i,j} (D_{zz}^{ij})^2 = \\ &= \omega_0^2 + \frac{3}{4} \left( \frac{\mu_0}{8\pi^2} \right)^2 \gamma^4 h^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{i,j} R_{ij}^{-6} (1 - 3\cos^2 \theta_{ij})^2 \end{aligned} \quad (4.168)$$

Wzór (4.168) po raz pierwszy otrzymał J.H. Van Vleck [4.14]. We wzorze Van Vlecka  $R_{ij}$  jest odległością między  $i$ -ym i  $j$ -ym jądrami,  $\theta_{ij}$  jest kątem między wektorem  $\vec{R}_{ij}$  i kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego  $\vec{B}_0$ , a zatem przy obrocie kryształu w zewnętrznym polu  $\vec{B}_0$  wokół dowolnej osi, kąty  $\theta_{ij}$  ulegają zmianie. Zapiszmy wzór Van Vlecka w dogodnej do obliczeń i do badań strukturalnych kryształów postaci [4.15-4.19]. Wybierzemy pewien układ współrzędnych  $xyz$ , w którym kierunek wektora  $\vec{R}_{ij}$  definiuje jednostkowy wektor  $\vec{r}_{ij}$  (4.80), a kierunek stałego pola magnetycznego  $\vec{B}_0$  - jednostkowy wektor  $\vec{b}$  ( $\vec{b} = \vec{B}_0 / |\vec{B}_0|$ ). Stosując (4.127) łatwo się przekonać, że

$$D_{zz}^{ij} = \sum_{k,l=x,y,z} D_{kl}^{ij} b_k b_l \quad (4.169)$$

Po podstawieniu (4.169) do (4.168) otrzymujemy

$$M_2 = \omega_0^2 + \sum_{k,l,m,n} M_{klmn} b_k b_l b_m b_n, \quad (4.170)$$

gdzie wielkości

$$M_{klmn} = \frac{3}{4} I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{i,j} D_{kl}^{ij} D_{mn}^{ij} \quad (4.171)$$

są składowymi tensora czwartego rzędu. Składowe tensora  $M_{klmn}$  nie zależą od orientacji zewnętrznego pola magnetycznego w wybranym układzie odniesienia i jeżeli znane są współrzędne jąder w kryształach, to mogą być względnie łatwo obliczone.

Tensor  $M_{klmn}$  ma  $3^4 = 81$  składowych. Lecz z definicji składowych tensora diolowego oddziaływania (4.82) wynika, że

$$D_{kl}^{ij} = D_{lk}^{ij} .$$

Stąd dla składowych tensora  $M_{klmn}$  znajdujemy związki

$$M_{klmn} = M_{lkmn} = M_{klnm} = M_{lknm} . \quad (4.172)$$

Związki (4.172) redukują liczbę niezależnych składowych tensora  $M_{klmn}$  z 81 do 36. Z definicji tensora  $M_{klmn}$  (4.171) wynika, że

$$M_{klmn} = M_{mnkl} . \quad (4.173)$$

Ze względu na związki (4.173) pozostanie tylko 21 niezależnych składowych tensora  $M_{klmn}$  zamiast 36.

Tensor  $M_{klmn}$  możemy zapisać przez inny tensor czwartego rzędu  $S_{klmn}$ , który ma nie 21, a 15 niezależnych składowych. Podstawiając (4.82) do (4.171) otrzymujemy

$$\begin{aligned} M_{klmn} &= \frac{3}{4} I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{i,j} R_{ij}^{-6} (\delta_{kl} - 3r_k^{ij} r_l^{ij}) (\delta_{mn} - 3r_m^{ij} r_n^{ij}) = \\ &= S_0 \delta_{kl} \delta_{mn} - 3S_{kl} \delta_{mn} - 3S_{mn} \delta_{kl} + 9S_{klmn} \end{aligned} \quad (4.174)$$

gdzie

$$S_{klmn} = W_2 \frac{1}{N} \sum_{i,j} R_{ij}^{-6} r_k^{ij} r_l^{ij} r_m^{ij} r_n^{ij} , \quad (4.175)$$

$$S_{kl} = W_2 \frac{1}{N} \sum_{i,j} R_{ij}^{-6} r_k^{ij} r_l^{ij} = \sum_p S_{klpp} , \quad (4.176)$$

$$S_0 = W_2 \frac{1}{N} \sum_{i,j} R_{ij}^{-6} = \sum_p S_{pp} , \quad (4.177)$$

i

$$W_2 = \frac{3}{4} \left( \frac{\mu_0}{8\pi^2} \right)^2 \gamma^4 h^2 I(I+1) . \quad (4.178)$$

Łatwo sprawdzić, że tensor  $S_{klmn}$  ma tylko 15 niezależnych składowych.

Stosując (4.174) wzór (4.170) możemy zapisać w postaci [4.17]

$$M_2 = \omega_0^2 + \sum_{k,l,m,n} S_{klmn} (9b_k b_l b_m b_n - 6b_k b_l \delta_{mn} + \delta_{kl} \delta_{mn}) . \quad (4.179)$$

Ze wzoru Van Vlecka na  $M_2$ , zapisanego w dogodnej do badań strukturalnych postaci (4.179), wynika, że obracając kryształ w zewnętrznym polu magnetycznym wokół różnych osi i wyznaczając doświadczalnie  $M_2$  dla każdej orientacji kryształu możemy znaleźć wszystkie 15 niezależnych składowych strukturalnego tensora  $S_{klmn}$ . Z otrzymanych składowych tensora  $S_{klmn}$  możemy (w zasadzie) obliczyć współrzędne  $15/3 = 5$  strukturalnie niezależnych jąder w komórce elementarnej kryształu. Pod strukturalnie niezależnymi jądrami rozumiemy tu jądra w komórce elementarnej kryształu, położenia których nie są związane elementami symetrii kryształu.

Występująca w kryształach symetria redukuje w znacznym stopniu liczbę niezależnych składowych tensora  $S_{klmn}$  i, na przykład, dla kryształów regularnego układu niezależnymi są tylko składowe [4.17]

$$\begin{aligned} S_{xxxx} &= S_{yyyy} = S_{zzzz} ; \\ S_{xxyy} &= S_{yyzz} = S_{xxzz} . \end{aligned} \quad (4.180)$$

Podstawiając (4.180) do (4.179) otrzymujemy

$$M_2 = \omega_0^2 + 9(S_{zzzz} - 3S_{xxzz})(b_x^4 + b_y^4 + b_z^4) - 3(S_{zzzz} - 7S_{xxzz}) . \quad (4.181)$$

W przypadku polikryształu wzór na  $M_2$  widma MRJ znajdujemy uśredniając (4.81) względem przypadkowych orientacji wektora  $\vec{b}$ . Biorąc pod uwagę

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (b_x^4 + b_y^4 + b_z^4) \sin\theta d\theta = \frac{3}{5} , \quad (4.182)$$

gdzie  $\varphi$  i  $\theta$  są kulistymi współrzędnymi wektora  $\vec{b}$ , znajdujemy

$$M_2 = \omega_0^2 + \frac{4}{5} S_0 = \omega_0^2 + \frac{4}{5} W_2 \frac{1}{N} \sum_{i,j} R_{ij}^{-6} . \quad (4.183)$$

We wzorach (4.171), (4.175) i (4.183) wielkość  $N$  jest liczbą jąder w kryształ. Jeżeli rozpatrywać kryształ jako ciało nieskończonych wymiarów (to jest bardzo dobrym

przybliżeniem przy obliczaniu sum w (4.171), (4.175) i (4.183)), to sumę po wskaźniku  $i$  (albo  $j$ ) możemy ograniczyć tylko do strukturalnie niezależnych jąder w komórce elementarnej kryształu

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{\dots\} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^N \{\dots\}, \quad (4.184)$$

gdzie  $m$  - liczba strukturalnie niezależnych jąder w komórce elementarnej.

Jeżeli w kryształach istnieje ciepły ruch jąder i średnia częstość  $\omega_c$  takich ruchów jest większa niż  $\sqrt{M_2}$  (tu  $M_2$  - drugi moment widma MRJ przy niskich temperaturach, gdy  $\omega_c \ll \sqrt{M_2}$ ), to można pokazać (patrz [4.9,4.10]), że widmo MRJ opisuje znów hamiltonian (4.158), w którym jednak tensory  $D_{zz}^{ij}$  musimy zamienić przez uśrednione według ciepłego ruchu jąder tensory  $\langle D_{zz}^{ij} \rangle$ . W tym przypadku, jak wynika z (4.170), drugi moment  $\langle M_2 \rangle$  widma MRJ możemy zapisać w postaci

$$M_2 = \omega_0^2 + \sum_{k,l,m,n} \langle M_{klmn} \rangle b_k b_l b_m b_n, \quad (4.185)$$

gdzie

$$\langle M_{klmn} \rangle = \frac{3}{4} I(I+1) \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^N \langle D_{kl}^{ij} \rangle \langle D_{mn}^{ij} \rangle. \quad (4.186)$$

Oczywiście, że w tym przypadku występująca w kryształach symetria również redukuje liczbę niezależnych składowych tensora  $\langle M_{klmn} \rangle$ . Można wykazać, że dla kryształów regularnego układu niezerowymi są tylko następujące składowe tensora  $\langle M_{klmn} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle M_{xxxx} \rangle &= \langle M_{yyyy} \rangle = \langle M_{zzzz} \rangle, \\ \langle M_{xxyy} \rangle &= \langle M_{xxzz} \rangle = \langle M_{yyzz} \rangle, \\ \langle M_{yzyz} \rangle &= \langle M_{xzxz} \rangle = \langle M_{xyxy} \rangle. \end{aligned} \quad (4.187)$$

Po podstawieniu (4.187) do (4.185) otrzymujemy

$$\langle M_2 \rangle = \omega_0^2 + \langle M_{xxxx} \rangle + 2 \langle M_{xxyy} \rangle + (\langle M_{zzzz} \rangle - \langle M_{xxzz} \rangle - 2 \langle M_{xzxz} \rangle) (b_x^4 + b_y^4 + b_z^4). \quad (4.188)$$

Za pomocą wzoru (4.185) łatwo znaleźć wzór na drugi moment widma MRJ polikryształu w przypadku istnienia ciepłego ruchu jąder. Biorąc pod uwagę, że przy

uśrednieniu wielkości  $b_k b_l b_m b_n$  we wzorze (4.185) względem przypadkowych orientacji wektora  $\vec{b}$ , niezerowymi są

$$\overline{b_x^4} = \overline{b_y^4} = \overline{b_z^4} = \frac{1}{5}, \quad \overline{b_x^2 b_y^2} = \overline{b_x^2 b_z^2} = \overline{b_y^2 b_z^2} = \frac{1}{15}, \quad (4.189)$$

tu

$$\overline{b_k b_l b_m b_n} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi b_k b_l b_m b_n \sin\theta d\theta,$$

znajdujemy

$$\begin{aligned} \langle M_2 \rangle_{pr} = & \omega_0^2 + \frac{1}{5} (\langle M_{xxxx} \rangle + \langle M_{yyyy} \rangle + \langle M_{zzzz} \rangle) + \\ & + \frac{2}{5} (\langle M_{xxyy} \rangle + \langle M_{xxzz} \rangle + \langle M_{yyzz} \rangle) + \frac{4}{15} (\langle M_{xyxy} \rangle + \langle M_{xzzx} \rangle + \langle M_{yzyz} \rangle). \end{aligned} \quad (4.190)$$

Ze wzorów (4.186) i (4.190) wynika, że dla obliczenia momentu drugiego rzędu widma MRJ polikryształu w przypadku istnienia cieplnego ruchu jąder, musimy najpierw obliczyć dla każdej pary jąder  $i, j$  składowe uśrednionego tensora  $\langle D_{kl}^{ij} \rangle$ .

Na zakończenie podkreślimy, że momenty  $M_n$ , zdefiniowane za pomocą wzoru (4.139), noszą nazwę zwykłych momentów. Ponieważ dla izolowanych jąder (tj. bez wzajemnego oddziaływania jąder) maksimum sygnału MRJ przypada w  $\omega_0$ , zwykle stosowane są centralne momenty  $m_n$  krzywej rezonansu

$$m_n = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Delta^n f(\Delta) d\Delta}{\int_{-\infty}^{\infty} f(\Delta) d\Delta}, \quad (4.191)$$

gdzie  $\Delta = \omega - \omega_0$ .

Jeżeli krzywa rezonansu MRJ  $f(\omega)$  jest symetryczna względem  $\omega_0$ , to ze wzoru (4.191) wynika, że

$$\begin{aligned} m_2 &= M_2 - \omega_0^2, \\ m_4 &= M_4 - 6M_2\omega_0^2 + 5\omega_0^4. \end{aligned} \quad (4.192)$$

### Ćwiczenia do § 4.2.3

1. Kształt krzywej sygnału MRJ w ciałach stałych często można opisać funkcją Gaussa

$$f_G(\omega) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}\right].$$

Korzystając ze wzoru (4.139) wykazać, że

$$\begin{aligned} M_1 &= \omega_0; & M_2 &= \omega_0^2 + \sigma^2; \\ M_3 &= \omega_0^3; & M_4 &= \omega_0^4 + 6\omega_0^2\sigma^2 + 3\sigma^4. \end{aligned}$$

2. Udowodnić wzór (4.163).

3. Wyrażenie na moment pierwszego rzędu widma MRJ ma postać

$$M_1 = \frac{\text{Tr}([\hat{H}, \hat{I}_-] \hat{I}_+)}{\text{Tr}(\hat{I}_x^2)},$$

gdzie  $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$  i  $\hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y$ .

Wykazać, że dla hamiltonianu oddziaływania dipolowego (4.158)

$$M_1 = \omega_0.$$

4. Pokazać, że ze wzoru (4.149) wynika następujące wyrażenie na moment czwartego rzędu

$$M_4 = \frac{\text{Tr}([\hat{H}, [\hat{H}, \hat{I}_x]])^2}{\text{Tr}(\hat{I}_x^2)}.$$

5. Wykazać, że jeżeli układ zawiera dwa rodzaje jąder, to centralny moment drugiego rzędu jąder mających współczynnik magnetogiryczny  $\gamma_I$  ma postać

$$\begin{aligned} m_2 &= \frac{3}{4} \left( \frac{\mu_0}{8\pi^2} \right)^2 \gamma_I^4 h^2 I(I+1) \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{N_I} R_{ij}^{-6} (1 - 3\cos^2 \theta_{ij})^2 + \\ &+ \frac{1}{3} \left( \frac{\mu_0}{8\pi^2} \right)^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 h^2 S(S+1) \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^{N_S} R_{ik}^{-6} (1 - 3\cos^2 \gamma_{ik})^2. \end{aligned}$$

Tu  $\gamma_S$  i  $S$  - współczynnik magnetogiryczny i spin jąder drugiego rodzaju; wskaźnik  $k$  numeruje jądra  $S$ .

6. Stosując związki (4.172) i (4.173) wypisać 21 niezależnych składowych tensora  $M_{klmn}$ .

7. Udowodnić wzory (4.180) i (4.187) (patrz [4.11]).



8. We wzorze (4.181) obliczyć  $S_{zzz}$  i  $S_{xxx}$  dla kryształu, którego komórka elementarna jest sześcianiem o stałej sieci  $a$ .

9. Wykazać, że jeśli jądra znajdują się w węzłach prostej sieci regularnej o stałej sieci  $a$ , wówczas

$$\sum_j R_{ij}^{-6} = \frac{8.401}{a^6}.$$

10. W wierzchołkach równobocznego trójkąta znajdują się jądra atomów wodoru (na przykład protony grupy  $CH_3$ ). Trójkąt obraca się wokół osi symetrii trójkąta z dużą prędkością. Obliczyć drugi moment widma MRJ próbki w postaci proszku.

### 4.3. Kwadrupolowe oddziaływania jąder

#### 4.3.1. Hamiltonian kwadrupolowego oddziaływania

Oprócz momentu magnetycznego, jądra o spinie  $I \geq 1$  mają elektryczny moment kwadrupolowy, który jest miarą eliptyczności rozkładu ładunku elektrycznego w jądrze. Elektryczny moment kwadrupolowy oddziałuje tylko z niejednorodnym polem elektrycznym i hamiltonian kwadrupolowego oddziaływania jądra ma postać [4.9,4.10]

$$\hat{H}_Q = \sum_{k,l=x,y,z} \hat{I}_k Q_{kl} \hat{I}_l, \quad (4.193)$$

gdzie

$$Q_{kl} = \frac{eQ\pi}{I(2I-1)h} V_{kl}. \quad (4.194)$$

We wzorze (4.194)  $Q$  jest kwadrupolowym momentem jądra, a

$$V_{kl} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial k \partial l} = -\frac{\partial E_l}{\partial k} = -\frac{\partial E_k}{\partial l} \quad (4.195)$$

są składowymi tensora gradientu pola elektrycznego ( $\vec{E} = -grad\varphi$  [4.7]) w miejscu, gdzie znajduje się kwadrupolowe jądro.

Źródłem niejednorodnego pola elektrycznego w próbce są ładunki elektryczne elektronów i jąder.

Jeżeli umieścimy próbkę, zawierającą kwadrupolowe jądra, w obszar stałego pola magnetycznego o indukcji  $\vec{B}_0$  ( $\vec{B}_0 \parallel z$ ), to wypadkowy hamiltonian jądra jest

$$\hat{H} = -\gamma B_0 \hat{I}_z + \hat{H}_Q . \quad (4.196)$$

Stosując operatory  $\hat{I}_+$  i  $\hat{I}_-$  zapiszemy hamiltonian kwadrupolowego oddziaływania w postaci

$$\hat{H}_Q = \hat{A}_0 + \hat{A}_1 + \hat{A}_{-1} + \hat{A}_2 + \hat{A}_{-2} , \quad (4.197)$$

gdzie

$$\hat{A}_0 = Q_{zz} \hat{I}_z^2 + \frac{1}{4} (Q_{xx} + Q_{yy}) (\hat{I}_+ \hat{I}_- + \hat{I}_- \hat{I}_+) , \quad (4.198)$$

$$\hat{A}_{\pm 1} = \frac{1}{2} (Q_{xz} \mp i Q_{yz}) (\hat{I}_{\pm} \hat{I}_z + \hat{I}_z \hat{I}_{\pm}) , \quad (4.199)$$

$$\hat{A}_{\pm 2} = \frac{1}{4} (Q_{xx} - Q_{yy} \mp 2i Q_{xy}) \hat{I}_{\pm}^2 . \quad (4.200)$$

Zwykle w magnetycznym rezonansie jądrowym energia kwadrupolowego oddziaływania jądra jest mniejsza niż energia oddziaływania momentu magnetycznego jądra z polem  $\vec{B}_0$ , tj.  $\omega_0 \gg \|Q_{kl}\|$ . W przypadku  $\omega_0 \ll \|Q_{kl}\|$  mamy do czynienia z kwadrupolowym rezonansem magnetycznym [4.20] i tego przypadku w tym skrypcie nie będziemy rozpatrywali.

Jak wynika ze wzorów (4.197)–(4.200) w pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń poprawka do energii

$$E_m^{(0)} = -\gamma B_0 m , \quad (4.201)$$

wynosi

$$\begin{aligned} E_m^{(1)} &= \langle m | \hat{H}_Q | m \rangle = \langle m | \hat{A}_0 | m \rangle = \\ &= Q_{zz} m^2 + \frac{1}{2} (Q_{xx} + Q_{yy}) [I(I+1) - m^2] . \end{aligned} \quad (4.202)$$

Biorąc pod uwagę, że

$$Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0 , \quad (4.203)$$

wzór (4.202) możemy zapisać w postaci

$$E_m^{(1)} = \frac{1}{2} Q_{zz} [3m^2 - I(I+1)] . \quad (4.204)$$

Łatwo sprawdzić, że taki sam wzór na  $E_m^{(1)}$  otrzymujemy jeśli, stosując (4.203), zapiszemy operator  $\hat{A}_0$  w postaci

$$\hat{H}_Q^{(0)} = \frac{1}{2} Q_{zz} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1)] . \quad (4.205)$$

### Ćwiczenia do § 4.3.1

1. Udowodnić wzór (4.203). Wskazówka: zastosować równanie Łaplace'a na elektryczny potencjał  $\varphi$  - ( $\Delta \varphi = 0$ ).

2. Otrzymać ze wzoru (4.198) wzór (4.205).

#### 4.3.2. Widmo MRJ kwadrupolowych jąder

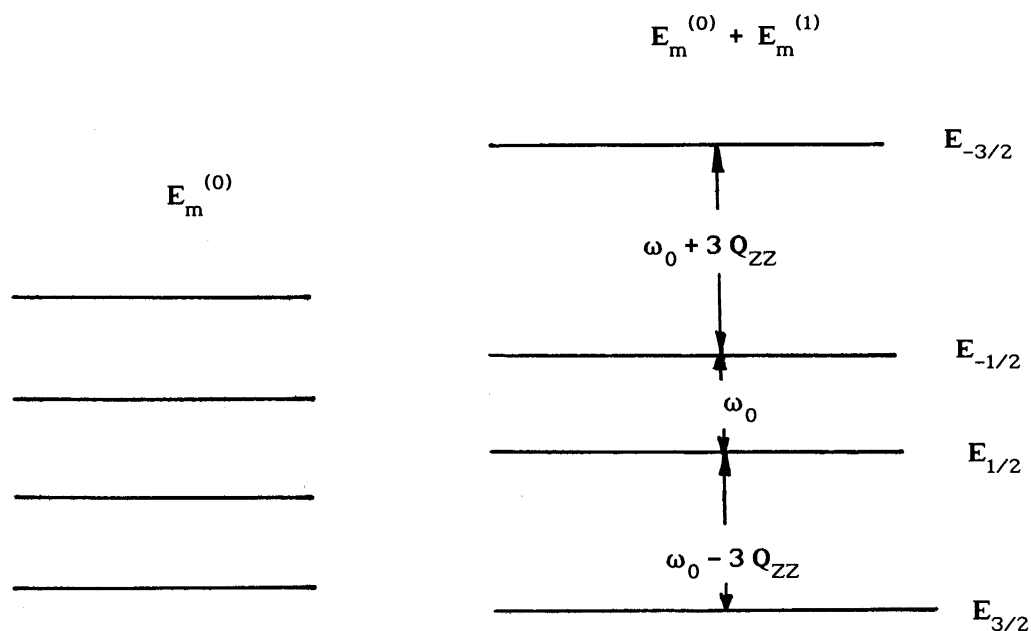
Jako przykład rozpatrzmy jądra o spinie  $I = 3/2$ . Ze wzorów (4.201) i (4.204) dla poziomów energetycznych otrzymujemy (rys.4.15)

$$E_{-3/2} = \frac{3}{2}\omega_0 + \frac{3}{2}Q_{zz} ,$$

$$E_{-1/2} = \frac{1}{2}\omega_0 - \frac{3}{2}Q_{zz} ,$$

$$E_{1/2} = -\frac{1}{2}\omega_0 - \frac{3}{2}Q_{zz} .$$

$$E_{3/2} = -\frac{3}{2}\omega_0 + \frac{3}{2}Q_{zz} .$$



Rys.4.15. Energetyczne poziomy jądra o  $I = 3/2$

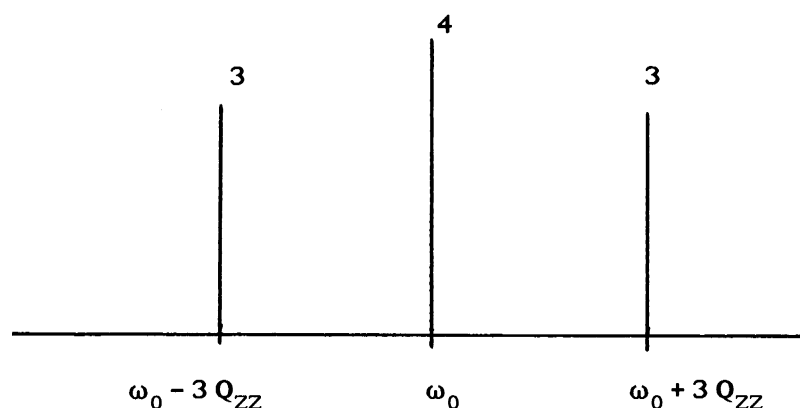
Zgodnie z regułami wyboru, przejścia zachodzą między poziomami, dla których  $\Delta m = \pm 1$ , a zatem, zgodnie z (4.206), częstotści linii MRJ są równe

$$\omega_0 + 3Q_{zz}, \quad \omega_0, \quad \omega_0 - 3Q_{zz} . \quad (4.207)$$

Ponieważ funkcje własne operatora  $\hat{I}_z$  są funkcjami własnymi stanów (4.206), dla natężeń spektralnych linii MRJ mamy

$$\begin{aligned} \left( \langle -3/2 | \hat{I}_x | -1/2 \rangle \right)^2 &= \frac{3}{4} , \\ \left( \langle -1/2 | \hat{I}_x | +1/2 \rangle \right)^2 &= 1 , \\ \left( \langle +1/2 | \hat{I}_x | +3/2 \rangle \right)^2 &= \frac{3}{4} . \end{aligned} \quad (4.208)$$

Więc stosunek natężeń składowych widma MRJ jest równy 3 : 4 : 3 (rys.4.16).



Rys.4.16. Widmo kwadrupolowego jądra o  $I = 3/2$

Jak wynika ze wzoru (4.208) odległość między skrajnymi liniami wynosi

$$\Delta \omega = 6Q_{zz} . \quad (4.209)$$

We wzorze (4.209)  $Q_{zz}$  jest  $zz$  składowa tensora gradientu elektrycznego pola (GEP) w układzie odniesienia, gdy  $\vec{B}_0 \parallel z$ . Przy zmianie orientacji kryształu w zewnętrznym polu magnetycznym  $\vec{B}_0$  zachodzi zmiana wartości  $Q_{zz}$ . Znajdziemy wzór na  $(\Delta \omega)$ , który opisuje zależność  $\Delta \omega$  w zewnętrznym polu  $\vec{B}_0$ .

Rozpatrzmy dwa układy odniesienia:  $xyz$  i  $x_1y_1z_1$ . Niech w układzie współrzędnych  $x_1y_1z_1$  zewnętrzne pole magnetyczne  $\vec{B}_0$  jest równoległe do osi  $z_1$  ( $\vec{B}_0 \parallel z_1$ ) i niech w układzie  $xyz$  kierunek stałego jednorodnego pola  $\vec{B}_0$  określa jednostkowy wektor  $\vec{b}$  ( $\vec{b} = \vec{B}_0 / |\vec{B}_0|$ ,  $b_x = \cos\varphi \sin\theta$ ,  $b_y = \sin\varphi \sin\theta$ ,  $b_z = \cos\theta$ ). Z prawa transformacji tensorów drugiego rzędu wynika

$$Q_{z_1z_1} = \sum_{k,l=x,y,z} Q_{kl} \alpha_{z_1k} \alpha_{z_1l} . \quad (4.210)$$

Tu

$$\alpha_{z_1k} = (\vec{b} \cdot \vec{e}_k) = b_k , \quad (4.211)$$

gdzie  $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$  są jednostkowymi wektorami wzdłuż odpowiednio osi  $x, y, z$ ;  $b_k$  - rzut jednostkowego wektora  $\vec{b}$  na oś  $k$  ( $k = x, y, z$ ).

Podstawiając (4.211) i (4.210) do (4.209) otrzymujemy wzór na kątową zależność  $\Delta\omega$  w zewnętrznym polu magnetycznym  $\vec{B}_0$

$$\Delta\omega = 6 \sum_{k,l} Q_{kl} b_k b_l . \quad (4.212)$$

Jeżeli układ współrzędnych  $x, y, z$  jest układem głównym tensora  $Q_{kl}$ , to w tym układzie niezerowym są tylko przykątne składowe:  $Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}$ . Zatem, ze wzorów (4.210) i (4.211) znajdujemy

$$Q_{z_1z_1} = Q_{xx} b_x^2 + Q_{yy} b_y^2 + Q_{zz} b_z^2 . \quad (4.213)$$

Skąd, uwzględniając (4.203) i tożsamość:  $b_x^2 + b_y^2 + b_z^2 = 1$ , mamy

$$Q_{z_1z_1} = \frac{1}{6} \omega_Q [(3 \cos^2 \theta - 1) + \eta \cos 2\varphi \sin^2 \theta] . \quad (4.214)$$

Tu

$$\omega_Q = \frac{3\pi e Q q_0}{hI(2I - 1)} , \quad (4.215)$$

$$q_0 = V_{zz}, \quad \eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} , \quad (4.216)$$

a kąty  $\varphi$  i  $\theta$  są kulistymi współrzędnymi jednostkowego wektora  $\vec{b}$  w układzie głównych osi tensora gradientu pola elektrycznego.

Otrzymane w pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń wyniki możemy udoskonalić, stosując drugie przybliżenie rachunku zaburzeń (4.92). Możemy wtedy wykazać, że [4.9]

$$E_m^{(2)} = - \frac{(Q_{xz}^2 + Q_{yz}^2)}{2\omega_0} [8m^2 - 4I(I+1) + 1] \cdot m + \frac{1}{8\omega_0} [(Q_{xx} - Q_{yy})^2 + 4Q_{xy}^2] \cdot [2m^2 - 2I(I+1) + 1] \cdot m \quad (4.217)$$

Ze wzoru (4.217) wynika, że w drugim przybliżeniu rachunku zaburzeń istnieje przesunięcie częstości przejścia  $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$  względem  $\omega_0$  o

$$(\Delta \omega_0)_{1/2} = - \frac{1}{4\omega_0} \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \right] \cdot [8Q_{xz}^2 + 8Q_{yz}^2 - (Q_{xx} - Q_{yy})^2 - 4Q_{xy}^2] \quad (4.218)$$

Jeżeli w kryształach istnieje cieplny ruch jąder kwadrupolowych, to wskutek przypadkowej zmiany orientacji głównych osi i głównych wartości tensora GEP  $Q_{kl}$ , kwadrupolowe oddziaływania uśredniają się w czasie i przy  $\omega_c \gg \|Q_{zz}\|$  ( $\omega_c$  - częstość przypadkowego ruchu jąder) we wzorach (4.212) i (4.217) musimy zamienić składowe tensora  $Q_{kl}$  przez uśrednione wskutek cieplnego ruchu jąder składowe  $\langle Q_{kl} \rangle$ . W cieczech oddziaływania kwadrupolowe uśredniają się do zera. Jednak to nie oznacza, że możemy zupełnie pominąć w cieczech kwadrupolowe oddziaływania, ponieważ mogą one odgrywać ważną rolę w procesach relaksacyjnych spin-sieć.

### Ćwiczenia do § 4.3.2

1. Obliczyć w pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń widma MRJ kwadrupolowych jąder o: a)  $I = 1$ , b)  $I = 5/2$ , c)  $I = 2$ , d)  $I = 7/2$ .
2. Stosując wyniki zadania 1 obliczyć centralne momenty rzędu drugiego i czwartego widm MRJ.
3. W przybliżeniu silnego zewnętrznego pola magnetycznego obliczyć widmo MRJ jądra  $^2H$  (deuteronu) sprzężonego dipolowo z: a) jednym protonem, b) dwoma protonami.
4. Dla kwadrupolowego jądra o  $I = 3/2$  i  $\eta = 0$  znaleźć, w pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń, kształt widma MRJ polikryształu.