Wykład 7

7.1. Hamiltonian kwadrupolowego oddziaływania a teoria zaburzeń

Hamiltonian kwadrupolowego jądra w zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji $\vec{B}_0$ w LAB (oś z jest wybrana wzdłuż wektora indukcji stałego pola magnetycznego $\vec{B}_0$) ma postać

$$H = H_{zeemana} + H_Q = -\gamma B_0 \hbar I_Z + C\sum_{q=-2}^{2}(-1)^q V_{-q}^{(2)} T_q^{(2)} . \tag{7.1}$$

Jeżeli oddziaływanie Zeemana jest większe niż oddziaływanie kwadrupolowe, to dla obliczenia poziomów energetycznych Hamiltoniana (7.1) możemy zastosować teorię zaburzeń. W pierwszym przybliżeniu rachunku zaburzeń przesunięcia poziomów energetycznych $E_m^{(0)}$ oddziaływania Zeemana określa wzór

$$E_m^{(1)} = \langle m|H_Q|m\rangle = CV_0^{(2)}T_0^{(2)} =$$

$$= \frac{eQV_0^{(2)}}{2I(2I-1)}\cdot\sqrt{\frac{1}{6}}\left(3\langle m|I_z^2|m\rangle - I(I+1)\right) = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\left(3m^2 - I(I+1)\right). \tag{7.2}$$

Skorzystamy teraz z reguły przekształcenia składowych nieprzywiedlnych operatorów tensorowych

$$V_0^{(2)}(LAB) = \sum_{m'} D_{m'0}^{(2)}(R)\cdot V_{m'}^{(2)}(PAS), \tag{7.3}$$

gdzie R operator przejścia od układu LAB do układu PAS. W układzie PAS nie zerowymi są tylko $V_0^{(2)} = \sqrt{\frac{3}{2}}V_{ZZ} = \sqrt{\frac{3}{2}}eq$; $V_{\pm 2}^{(2)} = \frac{1}{2}\left(V_{XX} - V_{YY}\right) = \frac{1}{2}V_{ZZ}\cdot\eta$. A zatem ze wzoru (7.3) mamy

$$V_0^{(2)}(LAB) = D_{0'0}^{(2)}\sqrt{\frac{3}{2}}V_{ZZ} + \frac{1}{2}V_{ZZ}\cdot\eta\left(D_{2'0}^{(2)} + D_{-2'0}^{(2)}\right) =$$

$$= eq\left[\sqrt{\frac{3}{2}}\,\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} + \frac{\eta}{2}\cdot\sqrt{\frac{3}{2}}\sin^2\beta\,(e^{i2\alpha} + e^{-i2\alpha})\right] =$$

$$= \sqrt{\frac{3}{2}}eq\left[\frac{3\cos^2\beta - 1}{2} + \frac{\eta}{2}\sin^2\beta\,\cos 2\alpha\right] = \sqrt{\frac{3}{2}}eq\cdot F(\alpha,\beta,\eta) , \tag{7.4}$$

gdzie $F(\alpha,\beta,\eta)$ określa wzór (6.22).

Po podstawieniu (7.4) do wzoru (7.2) otrzymujemy dla poprawki pierwszego rzędu wzór

$$E_m^{(1)} = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)}\left(3m^2 - I(I+1)\right)\cdot F(\alpha, \beta, \eta). \tag{7.5}$$

W drugim przybliżeniu rachunku zaburzeń

$$E_m^{(2)} = \sum_{m' \neq m} \frac{\langle m|H_Q|m'\rangle\langle m'|H_Q|m\rangle}{E_m^{(0)} - E_{m'}^{(0)}} =$$

$$= C^2 \frac{V_1^{(2)}V_{-1}^{(2)}\langle m|T_{-1}^{(2)}|m+1\rangle\langle m+1|T_1^{(2)}|m\rangle}{E_m^{(0)} - E_{m+1}^{(0)}} + C^2 \frac{V_{-1}^{(2)}V_1^{(2)}\langle m|T_1^{(2)}|m-1\rangle\langle m-1|T_{-1}^{(2)}|m\rangle}{E_m^{(0)} - E_{m-1}^{(0)}} +$$

$$+ C^2 \frac{V_2^{(2)}V_{-2}^{(2)}\langle m|T_{-2}^{(2)}|m+2\rangle\langle m+2|T_2^{(2)}|m\rangle}{E_m^{(0)} - E_{m+2}^{(0)}} + C^2 \frac{V_{-2}^{(2)}V_2^{(2)}\langle m|T_2^{(2)}|m-2\rangle\langle m-2|T_{-2}^{(2)}|m\rangle}{E_m^{(0)} - E_{m-2}^{(0)}} .$$

Znajdziemy elementy macierzowe operatorów $T_{\pm 1}^{(2)}$ i $T_{\pm 2}^{(2)}$. Biorąc pod uwagę (6.16a) i (6.16b) otrzymujemy

$$\langle m|T_{-1}^{(2)}|m+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(m\langle m|I_-|m+1\rangle + \langle m|I_-|m+1\rangle(m+1)\right) = \frac{2m+1}{\sqrt{2}}\sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \text{ ,} \tag{7.6a}$$

$$\langle m+1|T_1^{(2)}|m\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left((m+1)\langle m+1|I_+|m\rangle + \langle m+1|I_+|m\rangle m\right) = -\frac{2m+1}{\sqrt{2}}\sqrt{I(I+1) - m(m+1)} \text{ ;} \tag{7.6b}$$

$$\langle m|T_1^{(2)}|m-1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(m\langle m|I_+|m-1\rangle + \langle m|I_+|m-1\rangle(m-1)\right) = -\frac{2m-1}{\sqrt{2}}\sqrt{I(I+1) - m(m-1)} \text{ ;} \tag{7.6c}$$

$$\langle m-1|T_{-1}^{(2)}|m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left((m-1)\langle m-1|I_-|m\rangle + \langle m-1|I_-|m\rangle m\right) = \frac{2m-1}{\sqrt{2}}\sqrt{I(I+1) - m(m-1)} \text{ ;} \tag{7.6d}$$

Biorąc pod uwagę wzory (7.6) znajdujemy

$$\frac{V_1^{(2)}V_{-1}^{(2)}\langle m|T_{-1}^{(2)}|m+1\rangle\langle m+1|T_1^{(2)}|m\rangle}{E_m^{(0)} - E_{m+1}^{(0)}} + \frac{V_{-1}^{(2)}V_1^{(2)}\langle m|T_1^{(2)}|m-1\rangle\langle m-1|T_{-1}^{(2)}|m\rangle}{E_m^{(0)} - E_{m-1}^{(0)}} =$$

$$= -\frac{V_1^{(2)}V_{-1}^{(2)}}{E_m^{(0)} - E_{m+1}^{(0)}}\frac{(2m+1)^2\left[I(I+1) - m(m+1)\right]}{2} - \frac{V_{-1}^{(2)}V_1^{(2)}}{E_m^{(0)} - E_{m-1}^{(0)}}\frac{(2m-1)^2\left[I(I+1) - m(m-1)\right]}{2} =$$

$$= 4m\frac{V_1^{(2)}V_{-1}^{(2)}}{\nu_L h}\left(2m^2 - I(I+1) + \frac{1}{4}\right). \tag{7.7}$$

W podobny sposób otrzymujemy

$$\frac{V_2^{(2)}V_{-2}^{(2)}\langle m|T_{-2}^{(2)}|m+2\rangle\langle m+2|T_2^{(2)}|m\rangle}{E_m^{(0)}-E_{m+2}^{(0)}}+\frac{V_{-2}^{(2)}V_2^{(2)}\langle m|T_2^{(2)}|m-2\rangle\langle m-2|T_{-2}^{(2)}|m\rangle}{E_m^{(0)}-E_{m-2}^{(0)}}=$$

$$=\frac{1}{4}V_2^{(2)}V_{-2}^{(2)}\left\{\frac{\langle m|I_-^{(2)}|m+2\rangle\langle m+2|I_+^{(2)}|m\rangle}{2\nu_L h}-\frac{\langle m|I_+^{(2)}|m-2\rangle\langle m-2|I_-^{(2)}|m\rangle}{2\nu_L h}\right\}=$$

$$=\frac{1}{8\nu_L h}V_2^{(2)}V_{-2}^{(2)}\left([I(I+1)-m^2-m)][I(I+1)-m^2-2-3m]\right)-$$

$$-\frac{1}{8\nu_L h}V_2^{(2)}V_{-2}^{(2)}\left([I(I+1)-m^2+m)][I(I+1)-m^2-2+3m]\right)=$$

$$=\frac{-m}{2\nu_L h}V_2^{(2)}V_{-2}^{(2)}\left(2I(I+1)-2m^2-1\right). \tag{7.8}$$

Biorąc pod uwagę (7.7) i (7.8) znajdujemy

$$E_m^{(2)}=-C^2\frac{m}{\nu_L h}\left\{[I(I+1)-m^2-\frac{1}{4}]V_1^{(2)}V_{-1}^{(2)}+\left[I(I+1)-m^2-\frac{1}{2}\right]V_2^{(2)}V_{-2}^{(2)}\right\}. \tag{7.9}$$

Wzór (7.9) określa przesunięcie poziomu E_m w drugim przybliżeniu rachunku zaburzeń. Biorąc pod uwagę (7.2) i (7.9) dla poziomu E_m mamy

$$E_m=E_m^{(0)}+E_m^{(1)}+E_m^{(2)}=-h\nu_L m+\frac{3eQV_0}{4I(2I-1)}\left(m^2-\frac{1}{3}I(I+1)\right)-$$

$$-\left(\frac{eQ}{2I(2I-1)}\right)^2\frac{m}{\nu_L h}\left\{[I(I+1)-2m^2-\frac{1}{4}]V_1^{(2)}V_{-1}^{(2)}+\left[I(I+1)-m^2-\frac{1}{2}\right]V_2^{(2)}V_{-2}^{(2)}\right\}. \tag{7.10}$$

7.2. Widmo NMR kwadrupolowego jądra

Poziom energii E_m w drugim przybliżeniu rachunku zaburzeń określa wzór

$$E_m=E_m^{(0)}+E_m^{(1)}+E_m^{(2)}=-h\nu_L m+\frac{3eQV_0}{4I(2I-1)}\left(m^2-\frac{1}{3}I(I+1)\right)-$$

$$+\left(\frac{eQ}{2I(2I-1)}\right)^2\frac{m}{\nu_L h}\left\{2[2m^2-I(I+1)+\frac{1}{4}]V_1^{(2)}V_{-1}^{(2)}+\left[m^2-I(I+1)+\frac{1}{2}\right]V_2^{(2)}V_{-2}^{(2)}\right\}. \tag{7.11}$$

7.2.1. Przejście centralne $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$

Dla kwadrupolowego jądra z połówkowym spinem częstość przejścia centralnego ($-1/2 \leftrightarrow +1/2$) , zgodnie z (7.11), określa wzór

$$\nu_{-1/2\leftrightarrow+1/2} = \frac{E_{-1/2} - E_{1/2}}{h} =$$

$$= \nu_L + \left(\frac{eQ}{2I(2I-1)h}\right)^2 \frac{1}{\nu_L}\left[I(I+1) - \frac{3}{4}\right]\left(2V_1^{(2)}V_{-1}^{(2)} + V_2^{(2)}V_{-2}^{(2)}\right) \quad . \tag{7.12}$$

Wzór (7.12) jest zapisany w dowolnie wybranym układzie współrzędnych x, y, z. Zapiszmy (7.12) w układzie współrzędnych PAS. Ponieważ

$$V_m^{(2)}\left(LAB\right) = \sum_{m'} D_{m'm}^{(2)}(R)\cdot V_{m'}^{(2)}(PAS), \tag{7.13}$$

gdzie R operator przejścia od układu LAB do układu PAS, a nie zerowymi są, tylko

$V_0^{(2)} = \sqrt{\frac{3}{2}}eq$; $V_{\pm 2}^{(2)} = \frac{eq\eta}{2}$, znajdujemy

$$V_1^{(2)}\left(LAB\right) = D_{0'1}^{(2)}\sqrt{\frac{3}{2}}eq + \frac{1}{2}eq\cdot\eta\left(D_{2'1}^{(2)} + D_{-2'1}^{(2)}\right) =$$

$$= eq\sin\beta\left[-\frac{3}{2}\cos\beta + \frac{\eta}{2}(\cos^2\frac{\beta}{2}e^{i2\alpha} - \sin^2\frac{\beta}{2}e^{-i2\alpha})\right] =$$

$$= eq\sin\beta\left[-\frac{3}{2}\cos\beta + \frac{\eta}{2}\cos\beta\cos 2\alpha + i\frac{\eta}{2}\sin 2\alpha\right] . \tag{7.14}$$

$$V_{-1}^{(2)}\left(LAB\right) = D_{0'-1}^{(2)}\sqrt{\frac{3}{2}}eq + \frac{1}{2}eq\cdot\eta\left(D_{2'-1}^{(2)} + D_{-2'-1}^{(2)}\right) =$$

$$= eq\sin\beta\left[\frac{3}{2}\cos\beta + \frac{\eta}{2}(\sin^2\frac{\beta}{2}e^{i2\alpha} - \cos^2\frac{\beta}{2}e^{-i2\alpha})\right] =$$

$$= -eq\sin\beta\left[-\frac{3}{2}\cos\beta + \frac{\eta}{2}\cos\beta\cos 2\alpha - i\frac{\eta}{2}\sin 2\alpha\right] . \tag{7.15}$$

Skąd

$$V_{-1}^{(2)}V_1^{(2)} = -\frac{1}{4}(eq)^2\sin^2\beta\left[(-3+\eta\cos 2\alpha)^2\cos^2\beta + \eta^2 - \eta^2\cos^2 2\alpha\right] =$$

$$= -\frac{1}{4}(eq)^2\left[(-3+\eta\cos 2\alpha)^2\cos^2\beta + \eta^2 - \eta^2\cos^2 2\alpha\right] +$$

$$+ \frac{1}{4}(eq)^2\left[(-3+\eta\cos 2\alpha)^2\cos^4\beta + (\eta^2 - \eta^2\cos^2 2\alpha)\cos^2\beta\right] =$$

$$= \frac{1}{4}(eq)^2\left[(-3+\eta\cos 2\alpha)^2\cos^4\beta + (\eta^2 - 2\eta^2\cos^2 2\alpha - 9 + 6\eta\cos 2\alpha)\cos^2\beta + \eta^2(\cos^2 2\alpha - 1)\right].$$

$$(7.16)$$

W podobny sposób znajdujemy

$$V_2^{(2)}(LAB) = D_{0'+2}^{(2)}\sqrt{\frac{3}{2}}eq + \frac{1}{2}eq\cdot\eta\left(D_{2'+2}^{(2)} + D_{-2'+2}^{(2)}\right) =$$

$$= d_{0'2}^{(2)}\sqrt{\frac{3}{2}}eq + \frac{1}{2}eq\cdot\eta\left(e^{i2\alpha}d_{2'+2}^{(2)} + e^{-i2\alpha}d_{-2'+2}^{(2)}\right) =$$

$$= eq\left[\frac{3}{4}\sin^2\beta + \frac{\eta}{2}(e^{i2\alpha}\cos^4\frac{\beta}{2} + e^{-i2\alpha}\sin^4\frac{\beta}{2})\right] =$$

$$= eq\left[\frac{3}{4}\sin^2\beta + \frac{\eta}{2}\cos 2\alpha\,(\cos^4\frac{\beta}{2} + \sin^4\frac{\beta}{2}) + i\frac{\eta}{2}\sin 2\alpha\left(\cos^4\frac{\beta}{2} - \sin^4\frac{\beta}{2}\right)\right] =$$

$$= \frac{eq}{4}\left[3\sin^2\beta + 2\eta\cos 2\alpha\,(1 - \frac{1}{2}\sin^2\beta) + i2\eta\sin 2\alpha\cos\beta\right] =$$

$$= \frac{eq}{4}\left[3 - 3\cos^2\beta + \eta\cos 2\alpha\,(1 + \cos^2\beta) + i2\eta\sin 2\alpha\cos\beta\right] =$$

$$= \frac{eq}{4}\left[3 + \eta\cos 2\alpha - (3 - \eta\cos 2\alpha)\cos^2\beta + i2\eta\sin 2\alpha\cos\beta\right]. \quad (7.17)$$

$$V_{-2}^{(2)}(LAB) = D_{0'-2}^{(2)}\sqrt{\frac{3}{2}}eq + \frac{1}{2}eq\cdot\eta\left(D_{2'-2}^{(2)} + D_{-2'-2}^{(2)}\right) =$$

$$= d_{0'-2}^{(2)}\sqrt{\frac{3}{2}}eq + \frac{1}{2}eq\cdot\eta\left(e^{i2\alpha}d_{2'-2}^{(2)} + e^{-i2\alpha}d_{-2'-2}^{(2)}\right) =$$

$$= eq\left[\frac{3}{4}\sin^2\beta + \frac{\eta}{2}(e^{i2\alpha}\sin^4\frac{\beta}{2} + e^{-i2\alpha}\cos^4\frac{\beta}{2})\right] =$$

$$= eq\left[\frac{3}{4}\sin^2\beta + \frac{\eta}{2}\cos 2\alpha\,(\cos^4\frac{\beta}{2} + \sin^4\frac{\beta}{2}) - i\frac{\eta}{2}\sin 2\alpha\left(\cos^4\frac{\beta}{2} - \sin^4\frac{\beta}{2}\right)\right] =$$

$$= \frac{eq}{4}\left[3\sin^2\beta + 2\eta\cos 2\alpha\,(1 - \frac{1}{2}\sin^2\beta) - i2\eta\sin 2\alpha\cos\beta\right] =$$

$$= \frac{eq}{4}\left[3 + \eta\cos 2\alpha + (-3 + \eta\cos 2\alpha)\cos^2\beta - i2\eta\sin 2\alpha\cos\beta\right]. \quad (7.18)$$

A zatem

$$V_{2}^{(2)}V_{-2}^{(2)} = \frac{(eq)^2}{16}\left[\left(3+\eta\cos 2\alpha - (3-\eta\cos 2\alpha)\cos^2\beta\right)^2 + 4\eta^2\sin^2 2\alpha\cos^2\beta\right] =$$

$$= \frac{(eq)^2}{16}\left[(3+\eta\cos 2\alpha)^2 - 2(9-\eta^2\cos^2 2\alpha)\cos^2\beta + (3-\eta\cos 2\alpha)^2\cos^4\beta + 4\eta^2\sin^2 2\alpha\cos^2\beta\right] =$$

$$= \frac{(eq)^2}{16}\left[(3+\eta\cos 2\alpha)^2 - (18-4\eta^2+2\eta^2\cos^2 2\alpha)\cos^2\beta + (3-\eta\cos 2\alpha)^2\cos^4\beta\right]. \qquad (7.19)$$

Biorąc pod uwagę (7.16) i (7.19) otrzymujemy

$$2V_{-1}^{(2)}V_{1}^{(2)} + V_{2}^{(2)}V_{-2}^{(2)} =$$

$$= \frac{1}{2}(eq)^2\left[(-3+\eta\cos 2\alpha)^2\cos^4\beta + (\eta^2 - 2\eta^2\cos^2 2\alpha - 9 + 6\eta\cos 2\alpha)\cos^2\beta + \eta^2(\cos^2 2\alpha - 1)\right] +$$

$$+ \frac{(eq)^2}{16}\left[(3+\eta\cos 2\alpha)^2 - (18-4\eta^2+2\eta^2\cos^2 2\alpha)\cos^2\beta + (3-\eta\cos 2\alpha)^2\cos^4\beta\right]. \qquad (7.20)$$

Wprowadzając oznaczenia

$$A = \frac{1}{16}\left(9 - 6\eta\cos 2\alpha + \eta^2\cos^2 2\alpha + 72 - 48\eta\cos 2\alpha + 8\eta^2\cos^2 2\alpha\right) =$$

$$= \frac{9}{16}\left(9 - 6\eta\cos 2\alpha + \eta^2\cos^2 2\alpha\right) = -\frac{3}{2}\left(-\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta\cos 2\alpha - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2 2\alpha\right); \qquad (7.21)$$

$$B = -\frac{3}{2}(eq)^2\left[-\frac{1}{2}\eta^2 + \frac{3}{4}\eta^2\cos^2 2\alpha + \frac{15}{4} - 2\eta\cos 2\alpha\right], \qquad (7.22)$$

$$C = -\frac{3}{2}(eq)^2\left[-\frac{3}{8} - \frac{1}{4}\eta\cos 2\alpha - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2 2\alpha + \frac{1}{3}\eta^2\right]. \qquad (7.23)$$

Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki znajdujemy

$$\nu_{-1/2\leftrightarrow +1/2} = \frac{E_{-1/2} - E_{1/2}}{h} =$$
$$= \nu_L - \frac{3}{2}\left(\frac{e^2qQ}{2I(2I-1)h}\right)^2\frac{1}{\nu_L}\left[I(I+1) - \frac{3}{4}\right]\left(A\cos^4\beta + B\cos^2\beta + C\right). \qquad (7.24)$$

Wprowadzając oznaczenie

$$\nu_Q = \left(\frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)h}\right), \qquad (7.25)$$

wzór (7.24) możemy zapisać jako

$$\nu_{-1/2\leftrightarrow+1/2} = \nu_L - \frac{\nu_Q^2}{6\nu_L}\left[I(I+1) - \frac{3}{4}\right]\left(A\cos^4\beta + B\cos^2\beta + C\right) . \tag{7.26}$$