

## Energie v magnetickém poli. Jaderný paramagnetismus.

Všeobecně:

**Diamagnetika** – účinky elektronů v chemických vazbách se do značné míry vzájemně kompenzují, výsledný vliv je velmi slabý. K měření je nutné velmi homogenní a stabilní pole (až  $10^{-10}$ ). Jedná se o klasickou NMR v kapalině vysokého rozlišení.

**Paramagnetika, kovy** – střední vliv

**Látky se spontánní magnetizací** – vliv elektronů je *vysoký*, i řádově převyšující externí pole (které, pak ani není nutné).

**1 Magnetické interakce** jader s elektrony a ostatními jádry s nenulovým magnetickým momentem

a, přímá jaderná dipól-dipólová interakce  
vzájemné působení dvou jaderných magnetických dipólů

b, interakce s elektrony – chemický posun  
(*vlastního obalu, v chemických vazbách, vodivostními...*)  
pohybující se částice s elektrickým nábojem a magnetickým dipolovým momentem

c, nepřímá jaderná spin-spinová interakce  
nepřímo = prostřednictvím elektronů v chemických vazbách

**2 Elektrická kvadrupólová interakce tzv. J kapling**  
(jádro v elektrickém poli elektronů a ostatních jader)

**Magnetická interakce jádra s elektronovým spinem a orbitálním momentem elektronů – bez interakce s dalšími jádry a elektrony – neobdrží se j kapling ani přímá spin spinová vazba. Také bez interakce s vnějším magnetickým polem – neobdrží se chemický posuv.**

### Hamiltonián

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left( \hat{p} + e\hat{A} \right)^2 + V + \hat{H}_{s-o} + 2\mu_B \hat{s} \cdot \text{rot } \hat{A}$$

$V$  ... elektrostatická interakce

$\hat{H}_{s-o}$  ... spin-orbitální interakce  $\hat{L} \cdot \hat{S}$

$\hat{s}$  ... spin elektronu,  $-e$  ... náboj elektronu

$\hat{A}$  ... vektorový potenciál magnetického pole vytvářeného jaderným magnetickým momentem

Jádro v počátku souřadnic ...  $\hat{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\hat{\mu} \times \vec{r}}{r^3}$ ,  $\text{div } \hat{A} = 0$

$\vec{r}$  ... polohový vektor elektronu

$\hat{\mu} = \gamma_I \hbar \hat{I}$  ... magnetický dipólový moment jádra

### **Hamiltonián hyperjemné interakce:**

$$\hat{H}_{hf} = \frac{\mu_0}{2\pi} \gamma_e \gamma_I \hbar^2 \hat{I} \cdot \left( \frac{\hat{s}}{r^3} + \frac{1}{r^3} \left( \frac{3\vec{r}(\hat{s} \cdot \vec{r})}{r^2} - \hat{s} \right) + \frac{8}{3} \pi \hat{s} \delta(r) \right)$$

Orbitální člen + Dipól-dipólová interakce magnetických momentů (spin elektronu - jaderný spin) + Fermiho kontaktní interakce (pro elektrony s nenulovou pravděpodobností výskytu v místě jádra)

Efektivní magnetické pole na jádře:

$$\hat{B}_{hf} = -\frac{\mu_0}{2\pi} \gamma_e \hbar \left( \frac{\hat{l}}{r^3} + \frac{1}{r^3} \left( \frac{3\vec{r}(\hat{s}\cdot\vec{r})}{r^2} - \hat{s} \right) + \frac{8}{3} \pi \hat{s} \delta(r) \right)$$

př. fluór  $\left( \frac{1}{r^3} \right)_{2p} = \frac{8,9}{a_0^3}$ ,  $a_0 \dots$  Bohrovo poloměro

magn. pole vytvořené elektronem na jádře

$$\frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \frac{\vec{l}}{r^3}, \text{ velikost } \sim 60 \text{ T}$$

Ale v typických experimentech v pevných látkách a molekulách se obvykle nepozorují tak velká pole daná elektronovými orbitálními momenty.

Příčiny: uzavřené slupky, elektrony zúčastňující se vazeb - příspěvky se vzájemně kompenzují

paramagnetické ionty - zamrzání orbitálního momentu, tj. základní stav iontu v krystalovém poli (poli okolních nábojů) v prvním přiblížení již není vlastním stavem  $\hat{l}_z$ , ale jejich lineární kombinací, která má  $\langle l_z \rangle = 0$

(avšak neplatí např. pro ionty vzácných zemin - částečně obsazená slupka 4f je odstíněna vnějšími elektrony - okolí ji ovlivní méně).

Diamagnetické nekovy ... tenzor chemického posunu  $\rho$ , resp.  $\delta$

Paramagnetické nekovy ... větší hodnoty  $B_{en}$ , krátké relaxace

Kovy ... Knightův posun (Fermiho kontaktní interakce - vodivostní elektrony teplotně nezávislá (Pauliho paramagnetismus) – malá  $f'$ , resp.  $d$  elektrony – více lokalizované – teplotně závislý příspěvek

Magnetické látky ... silné hyperjemné pole, velká střední hodnota

Nepřímá spin-spinová interakce v diamagnetikách v kovech – RKKY – charakteristické oscilace, zprostředkovaná vodivostními elektrony.

## Obecně pro kompletní popis včetně vnějšího magnetického pole

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \left( \hat{p} + e\hat{A} \right)^2 + V + \hat{H}_{s-o} + 2 \sum_i \hat{s}_i \cdot \text{rot } \hat{A}_i + \sum_i \hat{\mu}_i \cdot \vec{B}$$

$\sum_i \hat{\mu}_i \cdot \vec{B}$  odpovídá zemanovský interakci (složen z jaderného mag. momentu, elektronového spinového momentu a elektron. orbit. mom. v externím magnetickým poli - poslední dva členy se v 1. řádu poruchové teorie neuplatní.)

$\hat{A}_i$  vektorový potenciál působící na  $i$  elektron. Nyní má příspěvek od externího magnetického pole  $\hat{A}_{i0}$  a příspěvek vzniklý působení mezi jednotlivými magnetickými momenty elektronů a jader  $\hat{A}_{ik}$ .

$$\hat{A}_i = \hat{A}_{i0} + \hat{A}_{ik} = \vec{B} \times \vec{r}_i + \frac{\mu}{4\pi} \frac{\vec{\mu}_k \times \vec{r}^{ik}}{r^{ij3}}$$

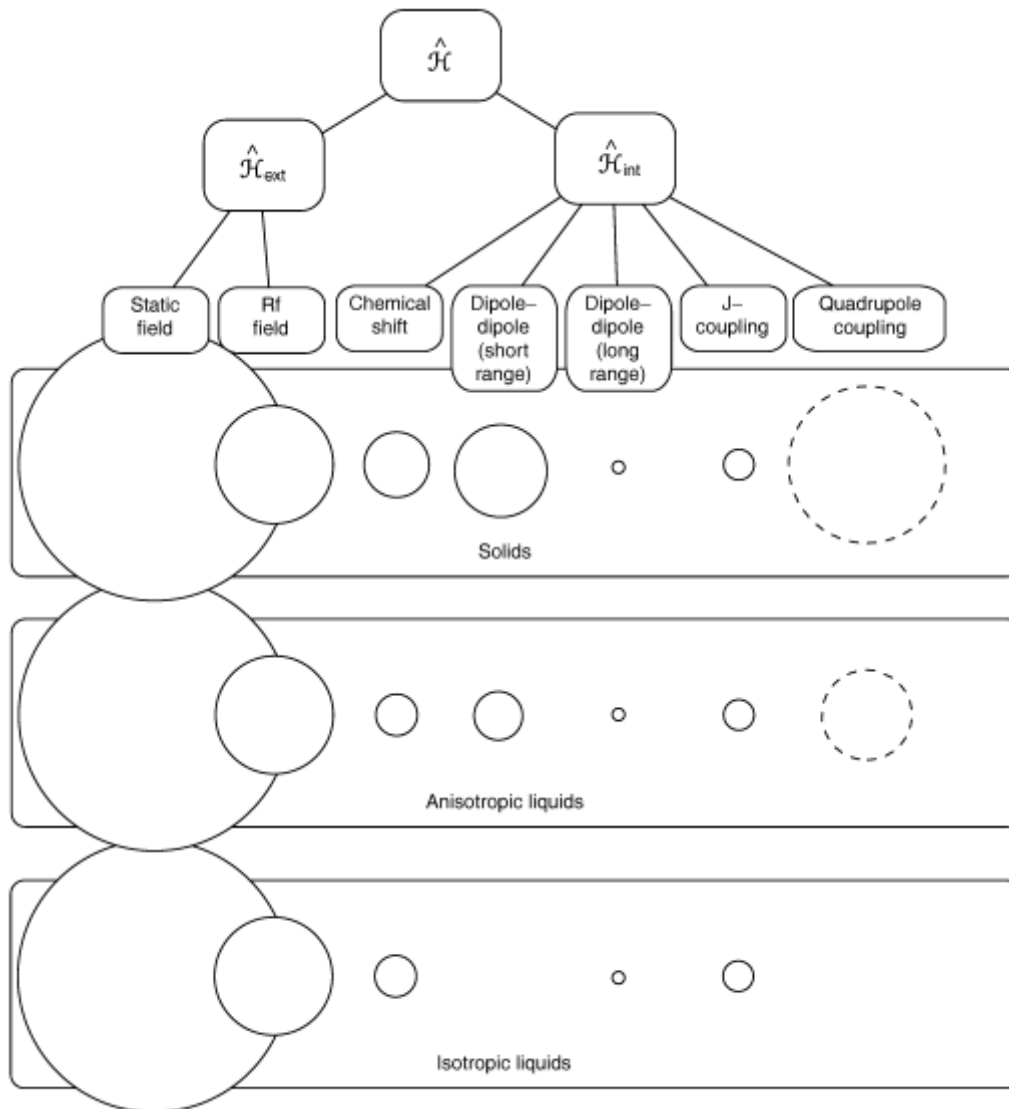
úpravou a rozepsáním vzniknou mimo jiné bilineární členy (v  $\hat{\mu}_k$ ,  $\vec{B}$  a  $\hat{\mu}_k$ ,  $\hat{\mu}_l$ ), které dávají vzniku chemického posuvu a J kaplingu.

$\sum_k \sum_i \hat{A}_{i0} \hat{A}_{ik}$  chemický posun (bil. v  $\hat{\mu}_k$ ,  $\vec{B}$ ) – interakce mezi jadernými magnetickými .

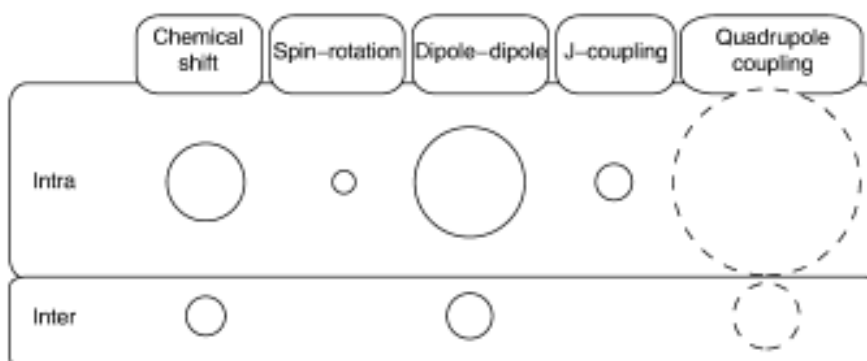
momenty a magnetickým polem vyvolaným pohybem elektronů vnějším magnetickým polem

$\sum_k \sum_i \hat{A}_{ik} \hat{A}_{ik}$  - J kapling ( $\hat{\mu}_k$ ,  $\hat{\mu}_l$ ) – působení jaderných momentů zprostředkováno přes elektronové obaly.

**Ted'ka o něco více prakticky: Velikosti interakcí**



Velikosti jednotlivých příspěvků interakcí vůči původu atomů:



## Chemický posun:

tenzor chemického posuvu

$$\begin{pmatrix} B_{j,x}^{\text{induced}} \\ B_{j,y}^{\text{induced}} \\ B_{j,z}^{\text{induced}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta_{xx}^j & \delta_{xy}^j & \delta_{xz}^j \\ \delta_{yx}^j & \delta_{yy}^j & \delta_{yz}^j \\ \delta_{zx}^j & \delta_{zy}^j & \delta_{zz}^j \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B^0 \end{pmatrix}$$

V izotropní kapalině, molekuly vykonávají velice rychlý pohyb, při němž nabývají všechny možné stejně pravděpodobné orientace:

$$\overline{\delta_{zz}^j(\Theta)} = N^{-1} \int d\Theta \delta_{zz}^j(\Theta) \quad (\text{in isotropic liquids})$$

$$\overline{\delta_{zz}^j(\Theta)} = \delta_j^{\text{iso}} \quad (\text{in isotropic liquids})$$

$$\delta_j^{\text{iso}} = \frac{1}{3} (\delta_{xx}^j + \delta_{yy}^j + \delta_{zz}^j)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_j^{\text{CS,full}} &= -\hat{\boldsymbol{\mu}}_j \cdot \mathbf{B}_j^{\text{induced}} \\ &= -\gamma_j \delta_{xz}^j(\Theta) B^0 \hat{I}_{jx} - \gamma_j \delta_{yz}^j(\Theta) B^0 \hat{I}_{jy} - \gamma_j \delta_{zz}^j(\Theta) B^0 \hat{I}_{jz} \end{aligned}$$

V tzv. sekulární aproximaci se vezme pouze z složka hamiltoniánu (sekulární aproximace odpovídá zanedbání rychle se vyvíjejících členů vůči magnetickému členu):

$$\hat{\mathcal{H}}_j^{\text{CS}} \cong -\gamma_j \overline{\delta_{zz}^j(\Theta)} B^0 \hat{I}_{jz}$$

$$\omega_j^0 = -\gamma_j B^0 \left( 1 + \overline{\delta_{zz}^j(\Theta)} \right)$$

$$\omega_{\text{rez}} = \gamma (1 - \vec{\sigma}) B_{\text{ext}}$$

Tenzor chemického posuvu má dva příspěvky (promiňte přeznačení delta na sigma) diamagnetický a paramagnetický. Paramagnetický příspěvek se získá v druhém řádu poruchové teorie.

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p$$

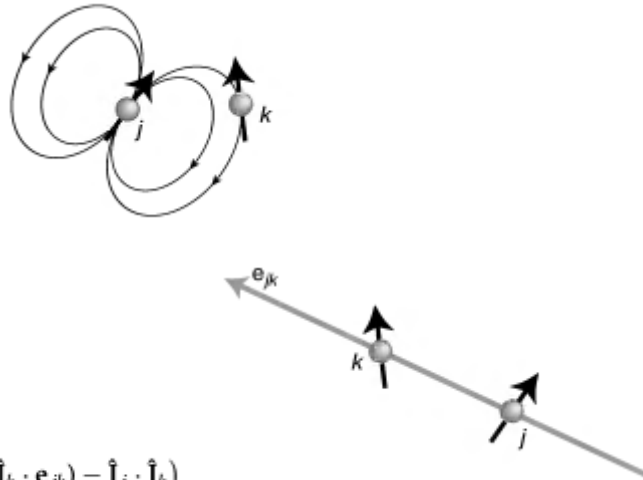
$$\sigma_{\alpha\beta}^p = -(\mu_0 e^2 / 8\pi m) \sum_n (E_n - E_0)^{-1} [ \langle 0 | \sum_k r_k^{-3} L_{k\alpha} | n \rangle \langle n | \sum_k r_k^{-3} L_{k\beta} | 0 \rangle + \langle 0 | \sum_k r_k^{-3} L_{k\beta} | n \rangle \langle n | \sum_k r_k^{-3} L_{k\alpha} | 0 \rangle ],$$

Velikosti diamagnetického paramagnetického členu:

For atoms with  $2p$  electrons such as  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  and  $^{17}\text{O}$  considered in polypeptides and proteins, the relative chemical shift is predominantly contributed by  $\sigma^p$  and is little contributed by  $\sigma^d$  and  $\sigma'$ . Thus, it is very important to estimate  $\sigma^p$  values with good precision for these nuclei. On the other hand, for a  $^1\text{H}$  nucleus the relative chemical shift is more significantly determined by contributions from  $\sigma^d$  and  $\sigma'$  as compared to  $\sigma^p$ . The  $\sigma^d$  can be easily estimated from the calculated electron density. Using these procedures, one can calculate the chemical shift tensor components of a nucleus in a molecule with any specified conformation [41–54]. A negative sign of the chemical shielding constant  $\sigma$  indicates deshielding and so shielding variations can be compared with the observed chemical shift  $\delta$  where a positive sign denotes deshielding.

## Přímá dipól – dipólová interakce

Magnetic field  
generated by spin  $j$   
at the site of spin  $k$ .



$$\hat{\mathcal{H}}_{jk}^{\text{DD,full}} = b_{jk} (3(\hat{\mathbf{I}}_j \cdot \mathbf{e}_{jk})(\hat{\mathbf{I}}_k \cdot \mathbf{e}_{jk}) - \hat{\mathbf{I}}_j \cdot \hat{\mathbf{I}}_k)$$

$$b_{jk} = -\frac{\mu_0 \gamma_j \gamma_k \hbar}{4\pi r_{jk}^3}$$

Opět přijde sekulární aproximace, ve které je rozdíl mezi heteronukleárními a homonukleárními spiny:

$$\hat{\mathcal{H}}_{jk}^{\text{DD}}(\Theta_{jk}) = d_{jk} (3\hat{I}_{jz}\hat{I}_{kz} - \hat{\mathbf{I}}_j \cdot \hat{\mathbf{I}}_k) \quad (\text{homonuclear case})$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{jk}^{\text{DD}}(\Theta_{jk}) = d_{jk} 2\hat{I}_{jz}\hat{I}_{kz} \quad (\text{heteronuclear case})$$

$$d_{jk} = b_{jk} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1)$$

$$3 \cos^2 \Theta_{jk} - 1 = 0$$

V isotropní kapalině se tento výraz vystředuje k 0 a vůbec nenastane štěpení. V pevné fázi se užívá například rotace vzorku pod magickým úhlem, nebo speciální pulzní sekvence, tak aby se potlačilo štěpení (které je oproti J vazbě hodně velké).

$$\Theta_{\text{magic}} = \arctan \sqrt{2} \cong 54.74^\circ$$

## Nepřímá dipol-dipolová interakce J kapling

$$\hat{\mathcal{H}}_{jk}^{\text{J,full}} = 2\pi \hat{\mathbf{I}}_j \cdot \mathbf{J}_{jk} \cdot \hat{\mathbf{I}}_k$$

více rozepsáno ( $\hat{I}_{ix} \dots$  jsou spinové matice j atomu)

$$\hat{\mathcal{H}}_{jk}^{\text{J,full}} = 2\pi (\hat{I}_{jx}, \hat{I}_{jy}, \hat{I}_{jz}) \cdot \begin{pmatrix} J_{xx}^{jk} & J_{xy}^{jk} & J_{xz}^{jk} \\ J_{yx}^{jk} & J_{yy}^{jk} & J_{yz}^{jk} \\ J_{zx}^{jk} & J_{zy}^{jk} & J_{zz}^{jk} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{I}_{kx} \\ \hat{I}_{ky} \\ \hat{I}_{kz} \end{pmatrix}$$

V izotropní kapalině:

$$\hat{\mathcal{H}}_{jk}^{\text{iso}} = 2\pi J_{jk} \hat{\mathbf{I}}_j \cdot \hat{\mathbf{I}}_k$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{jk}^{\text{iso}} = 2\pi J_{jk} (\hat{I}_{jx} \hat{I}_{kx} + \hat{I}_{jy} \hat{I}_{ky} + \hat{I}_{jz} \hat{I}_{kz})$$

$$J_{jk} = \frac{1}{3} (J_{xx}^{jk} + J_{yy}^{jk} + J_{zz}^{jk})$$

V případě sekulární aproximace se zjednodušuje pouze heteronukleární J kapling

$$\hat{\mathcal{H}}_{jk}^{\text{J}} = 2\pi J_{jk} \hat{I}_{jz} \hat{I}_{kz} \quad (\text{heteronuclear case, isotropic liquids})$$

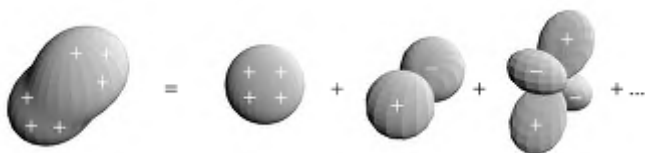
no. of neighbors	relative intensities	pattern	example
0	1	singlet (s)	
1	1 1	doublet (d)	
2	1 2 1	triplet (t)	
3	1 3 3 1	quartet (q)	
4	1 4 6 4 1	pentet	$\text{RCH}_2\text{-CHR}'\text{-CH}_2\text{R}$
5	1 5 10 10 5 1	sextet	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{R}'$ (equal J's)
6	1 6 15 20 15 6 1	septet	$\text{CH}_3\text{-CHR-CH}_3$



## Elektrické momenty jader a kvadrupólová interakce

Distribuci elektronového náboje lze vyjádřit multiplovým rozvojem:

$$C(\mathbf{r}) = C^{(0)}(\mathbf{r}) + C^{(1)}(\mathbf{r}) + C^{(2)}(\mathbf{r}) + \dots$$



$C^{(0)}$  je náboj jádra,  $C^{(1)}$  je elektrický dipólový model a  $C^{(2)}$  je kvadrupólový elektrický moment

Elektrický potenciál může být opět rozepsán podobným způsobem.

$$V(\mathbf{r}) = V^{(0)}(\mathbf{r}) + V^{(1)}(\mathbf{r}) + V^{(2)}(\mathbf{r}) + \dots$$

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi(0) + \sum_i \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right|_{\vec{r}=0} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{r}=0} x_i x_j + \dots$$

$V^{(0)}$  je potenciál uprostřed jádra,  $V^{(1)}$  je gradient elektrického potenciálu a  $V^{(2)}$  atd...

Energie jádra:

$$E_{\text{elec}}^{(0)} = \int d\mathbf{r} C^{(0)} V^{(0)}(\mathbf{r})$$

$$E_{\text{elec}}^{(1)} = \int d\mathbf{r} C^{(1)} V^{(1)}(\mathbf{r})$$

$$E_{\text{elec}}^{(2)} = \int d\mathbf{r} C^{(2)} V^{(2)}(\mathbf{r})$$

Člen  $E^{(0)}$  odpovídá za většinu makroskopických vlastností (struktura hmoty) ale není důležitý v NMR. Dá se ukázat liché členy ( $E^{(1)}$ ,  $E^{(3)}$ , ...) jsou nulové (důsledek toho že vlnová funkce jader ve stacionárním stavu má definovanou paritu).

Navíc se dá ukázat (zase z dalších symetrií), že platí následující podmínka pro elektrickou intenzitu:

$$C^{(n)} = 0 \quad \text{for } n > 2I$$

Tato podmínka, nám říká, že jádra se spinem menším než jedna, budou mít nenulový pouze člen  $E^{(0)}$ . Z toho vyplývá, že elektrická energie jader se spinem menším než jedna nebude záviset na jejich orientaci.

$$\hat{\mathcal{H}}_j^{\text{elec}} = 0 \quad (\text{for spin } I = 1/2)$$

Pro jádra o se spinem jedna nebo vyšším, bude zase dominantní kvadrupólový člen (další jsou zanedbatelné).

$$\hat{\mathcal{H}}_j^{\text{elec}} = \hat{\mathcal{H}}_j^{\text{Q}} \quad (\text{for spin } I \geq 1)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{\text{full}}(\Theta) = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \hat{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{V}(\Theta) \cdot \hat{\mathbf{f}}$$

$$\hat{\mathbf{f}} \cdot \mathbf{V}(\Theta) \cdot \hat{\mathbf{f}} = \hat{I}_x V_{xx}(\Theta) \hat{I}_x + \hat{I}_x V_{xy}(\Theta) \hat{I}_y + \hat{I}_x V_{xz}(\Theta) \hat{I}_z + \hat{I}_y V_{yx}(\Theta) \hat{I}_x + \dots$$

Dá se také použít sekulární aproximace, která vztahy zjednoduší.

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{(1)} = \omega_Q^{(1)} \frac{1}{6} (3\hat{I}_z^2 - I(I+1)\hat{1})$$

$$\omega_Q^{(1)} = \frac{3eQ\bar{V}_{zz}}{2I(2I-1)\hbar}$$

V izotropní kapalině – není :

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{(1)} = 0 \quad (\text{in isotropic liquids})$$

V pevné fázi:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q^{(1)}(\Theta) = \omega_Q^{(1)}(\Theta) \times \frac{1}{6} (3\hat{I}_z^2 - I(I+1)\hat{1}) \quad (\text{in solids})$$

$$\omega_Q^{(1)}(\Theta) = \frac{3\pi C_Q}{I(2I-1)} \times \frac{1}{2} (3\cos^2\theta_Q - 1) \quad (\text{for } \eta_Q = 0)$$

$$C_Q = \frac{e^2 q Q}{h}$$

### Podrobně

$$\begin{aligned} W_Q &= \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} + \frac{1}{6} \sum_{i,j} \left( V_{ij} \int \rho(\vec{r}) r^2 \delta_{ij} dV \right) = \\ &= \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij} + \frac{1}{6} \left( \sum_i V_{ii} \right) \int \rho(\vec{r}) r^2 dV \end{aligned}$$

Výraz  $\int \rho(\vec{r}) r^2 dV$  nezávisí na orientaci. Dále uvažujeme jen tu část interakce, která na orientaci závisí

$$W_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij}$$

$Q_{ij}$  – rotačně symetrický tenzor 2. řádu s nulovou stopou, v systému svých hlavních os

$$Q_{11} = Q_{22} = -\frac{1}{2} Q_{33}$$

$V_{ij}$  – symetrický tenzor (lze diagonalizovat).

$$W_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij}$$

$$\hat{Q}_{ij} = e \sum_{k(\text{protony})} \left( 3 \frac{\hat{x}_i^{(k)} \hat{x}_j^{(k)} + \hat{x}_j^{(k)} \hat{x}_i^{(k)}}{2} - \delta_{ij} r^{2(k)} \right)$$

Analogie

$$\hat{W}_Q = \frac{1}{6} C \sum_{i,j} V_{ij} \hat{S}_{ij}$$

$$\hat{S}_{ij} = 3 \frac{\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i}{2} - \delta_{ij} |\hat{I}|^2$$

Označme z W.-E. věty  $\Rightarrow$

$$eQ = C \langle I, I | 3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 | I, I \rangle = C(3I^2 - I(I+1)) = CI(2I-1) \Rightarrow C = \frac{eQ}{I(2I-1)}$$

$$\hat{W}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} (V_{xx} \hat{S}_{xx} + \text{cykl.}) = \frac{eQ}{6I(2I-1)} (V_{xx} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \text{cykl.})$$

Zavedeme parametr asymetrie  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ , pak

$$V_{xx} = \frac{1}{2}(\eta-1)V_{zz} \quad V_{yy} = -\frac{1}{2}(\eta+1)V_{zz}$$

$$\hat{W}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2))$$

Omezíme se na osově symetrické pole ( $\eta=0$ ).

$$\hat{H} = -\gamma\hbar\vec{B}_0 \cdot \hat{I} + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2)$$

$$E_m = -\gamma\hbar B_0 m + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} (3m^2 - I(I+1))$$

**Pozn.1** Pole s osovou symetrií  $\Rightarrow \eta=0$ , štěpení podle  $m^2$

**Pozn.2** Pole s kubickou symetrií  $\Rightarrow W_Q=0$

( $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$  - při rovnosti složek vyplývá nulovost z podmínky nulové stopy)