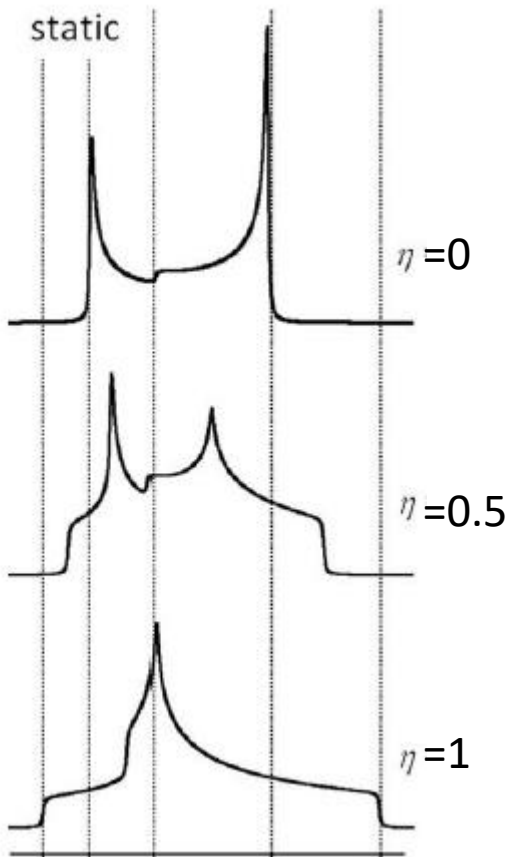


Спектр при квадрупольном взаимодействии в кристаллических порошках в первом порядке теории возмущения. Центральный переход обрезаен.



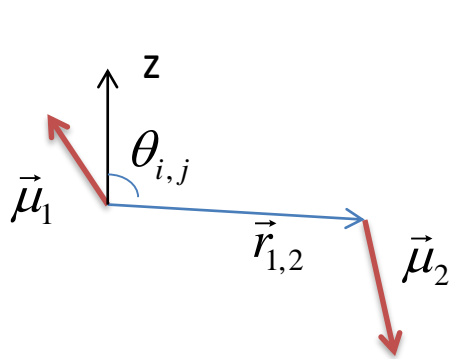
Спектр для центральной линии  
В спектре квадрупольных ядер в  
кристаллическом порошке в  
рамках второго порядка теории  
возмущений.

Усложнения простой картины ЯМР:

1. Квадрупольные сдвиги. Однородные поля, неоднородные поля.
2. Взаимодействие ядер друг с другом
3. Наличие дефектов в кристаллах
4. Присутствие связанных электронов – химический сдвиг
5. Присутствие электронов проводимости (металлы)

### Ядерное диполь-дипольное взаимодействие

Взаимодействие магнитных дипольных моментов в классической физике



$$E_{dd}^{1,2} = \frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r_{1,2}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \vec{r}_{1,2})(\vec{\mu}_2 \vec{r}_{1,2})}{r_{1,2}^5}$$

В квантовой механике

$$\hat{H}_{dd}^{1,2} = \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2 \left[ \frac{\hat{I}_1 \hat{I}_2}{r_{1,2}^3} - \frac{3 \left( \hat{I}_1 \vec{r}_{1,2} \right) \left( \hat{I}_2 \vec{r}_{1,2} \right)}{r_{1,2}^5} \right]$$

Для системы спинов надо суммировать по всем ядрам

$$\hat{H}_{dd} = \sum_{i \neq j} \hat{H}_{dd}^{i,j}$$

Гамильтониан разделяется на секулярную и несекулярную части

$$\hat{H}_{dd} = \hat{H}'_{dd} + \hat{H}''_{dd}$$

$$[\hat{H}'_{dd}, \hat{H}_0] = 0$$

$$[\hat{H}''_{dd}, \hat{H}_0] \neq 0$$

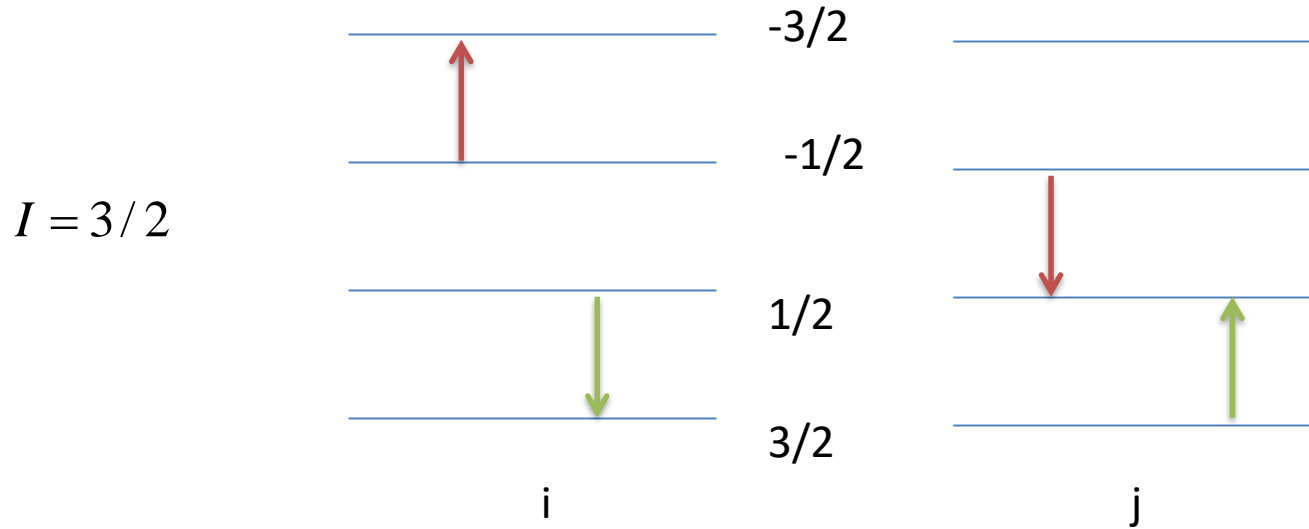
Для системы одинаковых ядер

$$\hat{H}'_{dd} = \sum_{i \neq j} \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{i,j}^3} (\hat{A}_{i,j} + \hat{B}_{i,j})$$

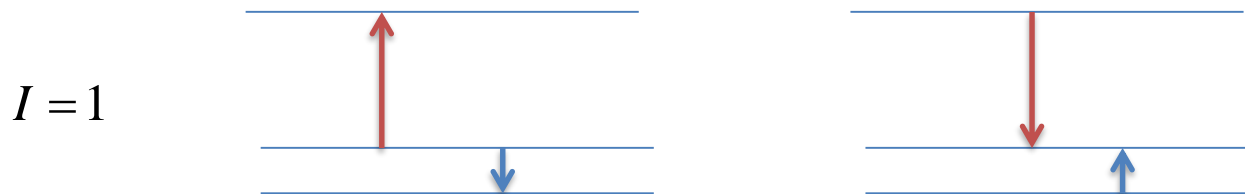
$$\hat{A}_{i,j} = (1 - 3 \cos^2 \theta_{i,j}) \hat{I}_z^{(i)} \hat{I}_z^{(j)}$$

$$\hat{B}_{i,j} = -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta_{i,j}) (\hat{I}_+^{(i)} \hat{I}_-^{(j)} + \hat{I}_-^{(i)} \hat{I}_+^{(j)})$$

Роль двух слагаемых секулярной части:  
смещение зеемановских уровней  
флип-флоп переходы



Квадрупольное взаимодействие усложняет выделение секулярной части



## Косвенное взаимодействие ядер

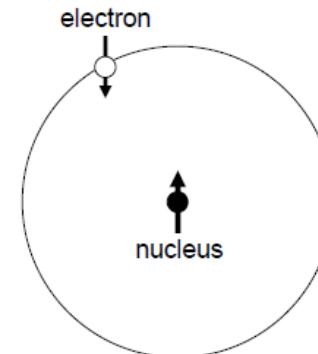
Не имеет прямой аналогии в классической физике, возникает из-за вероятности присутствия электронов на ядре (ненулевой плотности электронов на ядре)

Представляется в виде суммы скалярного взаимодействия и псевдодипольного взаимодействия. Скалярное намного сильнее и часто рассматривают только это взаимодействие.

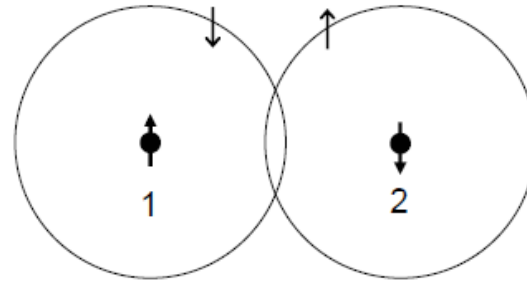
$$\hat{H}_J = \sum_{i \neq j} 2\pi\hbar J_{i,j} (\hat{I}_i \hat{I}_j) \quad J_{i,j} \text{ измеряется в Гц}$$

Рассмотрим природу скалярного взаимодействия на примере атома водорода и молекулы водорода

На картинке показаны магнитные моменты ядра и электрона

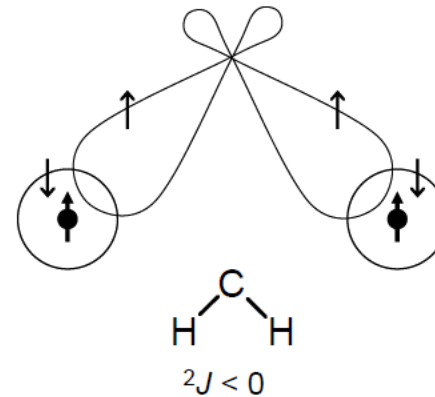


Скалярное взаимодействие  
в молекуле водорода



$$J > 0$$

Скалярное взаимодействие  
в фрагменте Н-С-Н



Секулярная часть  
для разных спинов

$$\hat{H}'_J = \sum_{i,j} 2\pi\hbar J_{i,j} \hat{I}_z^{(i)} \hat{S}_z^{(j)}$$

Изменение спектра ядра А  
из-за скалярного  
взаимодействия с ядрами  
типа Х со спином 1/2

A		1	
AX		1	1
AX <sub>2</sub>		1	2 1



## Квадруполь-квадрупольное ядерное взаимодействие

Слабое, не приводит к существенным эффектам

## Взаимодействие ядер с парамагнитными ионами

Большой магнитный момент электронов

Взаимодействие ядер с парамагнитными примесями и радиационными дефектами:

- сильное уширение линии ЯМР
- эффективный механизм релаксации

Взаимодействие ядер с парамагнитными ионами в парамагнитных кристаллах



## Химический сдвиг линии ЯМР

Магнитное поле на ядре из-за электронов, участвующих в химической связи, отличается от внешнего поля.

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

$\vec{\sigma}$  - тензор экранирования

Для конкретной ориентации кристаллического образца или молекулы в магнитном поле абсолютное химическое экранирование

$$\sigma = \frac{\omega_0 - \omega_s}{\omega_0} \times 10^6$$

частота ЯМР изолированного ядра

частота ЯМР ядра в образце

и измеряется в ppm или м.д.

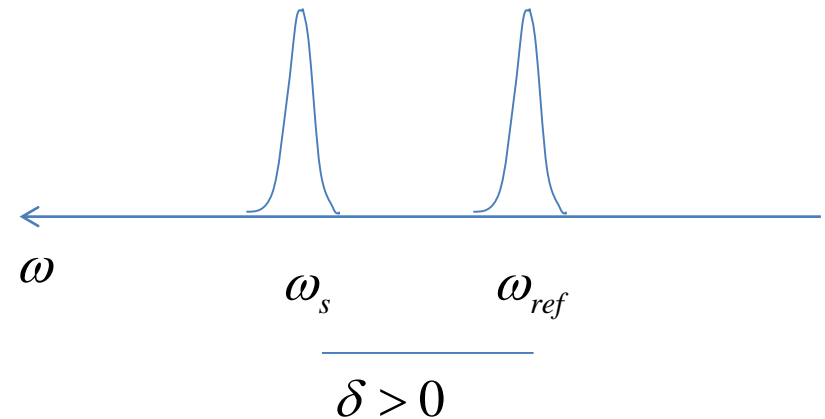
$\omega_0$  не известна

$$\delta = \frac{\omega_s - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \times 10^6$$

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma_s$$

$\delta$  - химический сдвиг

Имеется международная таблица референсных веществ (слабых растворов солей)



$\vec{\delta}$  - тензор второго ранга, симметричный, имеет 6 независимых компонент

В главных осях тензора химического сдвига три ненулевые компоненты  $\delta_{ZZ}, \delta_{YY}, \delta_{XX}$

Principal components:

$$|\delta_{zz} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{xx} - \delta_{iso}| \geq |\delta_{yy} - \delta_{iso}|$$

Isotropic shift:

$$\delta_{iso} = (\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}) / 3$$

Reduced anisotropy or anisotropy:

$$\delta = \delta_{zz} - \delta_{iso}$$

Asymmetry:

$$\eta = (\delta_{yy} - \delta_{xx}) / \delta; (0 \leq \eta \leq +1)$$

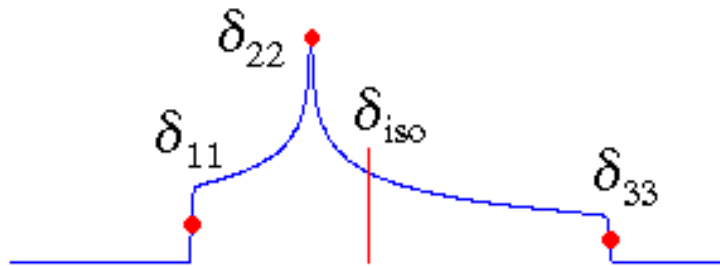
Отметим различие с квадрупольными обозначениями

Для монокристалла с аксиальной симметрией химический сдвиг зависит от угла  $\theta$  между направлением магнитного поля (ось z) и главной осью Z тензора химического сдвига

$$\delta_s(\theta) = \delta_{iso} + \delta \frac{3\cos^2\theta - 1}{2}$$

$$\theta = 0 \quad \delta_s(0) = \delta_{zz}$$

$$\theta = 90^\circ \quad \delta_s(90^\circ) = \delta_{xx}$$



Спектр порошка

В жидкости только изотропный сдвиг

## Сдвиг Найта (в металлах и полупроводниках)

Сдвиг Найта обозначается обычно  $K$  (Knight-Найт)  $\vec{B} = (1 + \vec{K})\vec{B}_0$

Для атомов с заполненными внутренними оболочками основной вклад в сдвиг Найта

$$K_s = \frac{8\pi}{3} \langle |\psi(0)|^2 \rangle \chi_a$$

$\langle |\psi(0)|^2 \rangle$  - плотность s-электронов на поверхности Ферми в месте расположения ядра

$\chi_a$  - восприимчивость Паули объема атома (восприимчивость s-электронов)

$K_s$  изотропен. Другие вклады в сдвиг Найта приводят к его анизотропии. Аналогия с химическим сдвигом: изотропный сдвиг, анизотропия, асимметрия

$K_{iso}$

$K_{an}$

$\eta$

Для монокристалла: 
$$K(\theta) = K_{iso} + K_{an} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$$

Для порошка – как химический сдвиг.

Для жидкого галлия 4500 ppm, для твердого  $\alpha$ -галлия  $K_s$  1600 ppm.  
Для полупроводников сдвиг Найта меньше и зависит от температуры для собственных полупроводников.

Спин-спиновая релаксация в твердых телах.

Спиновая температура в твердых телах

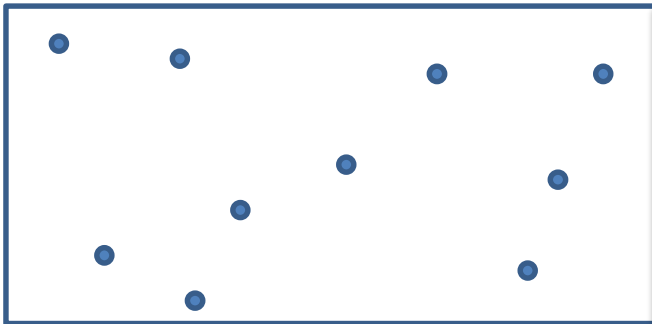
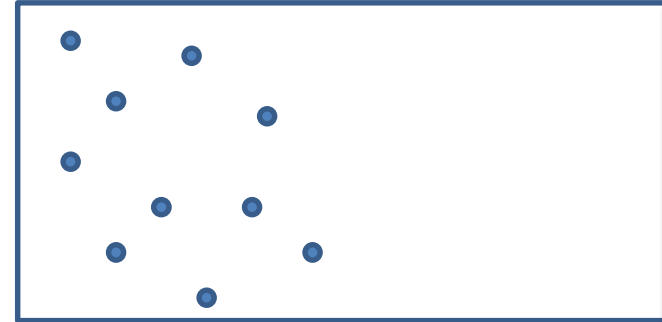
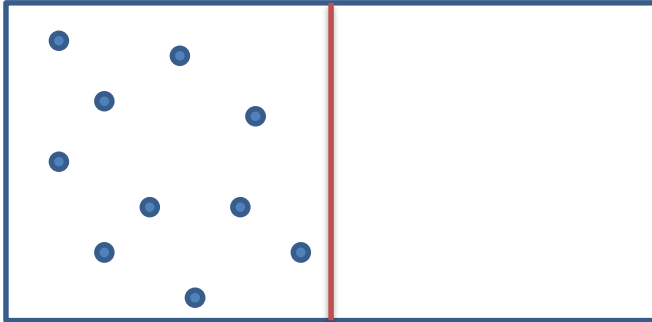
В равновесии – распределение Больцмана

$$\frac{n_m}{n_{m'}} = e^{-\frac{E_m - E_{m'}}{k_B T_l}} = e^{-\frac{\hbar \omega_0 (m' - m)}{k_B T_l}}$$

← температура окружающей среды – температура решетки

В твердых телах установление равновесия идет в два этапа:  
спин-спиновая релаксация  
спин-решеточная релаксация

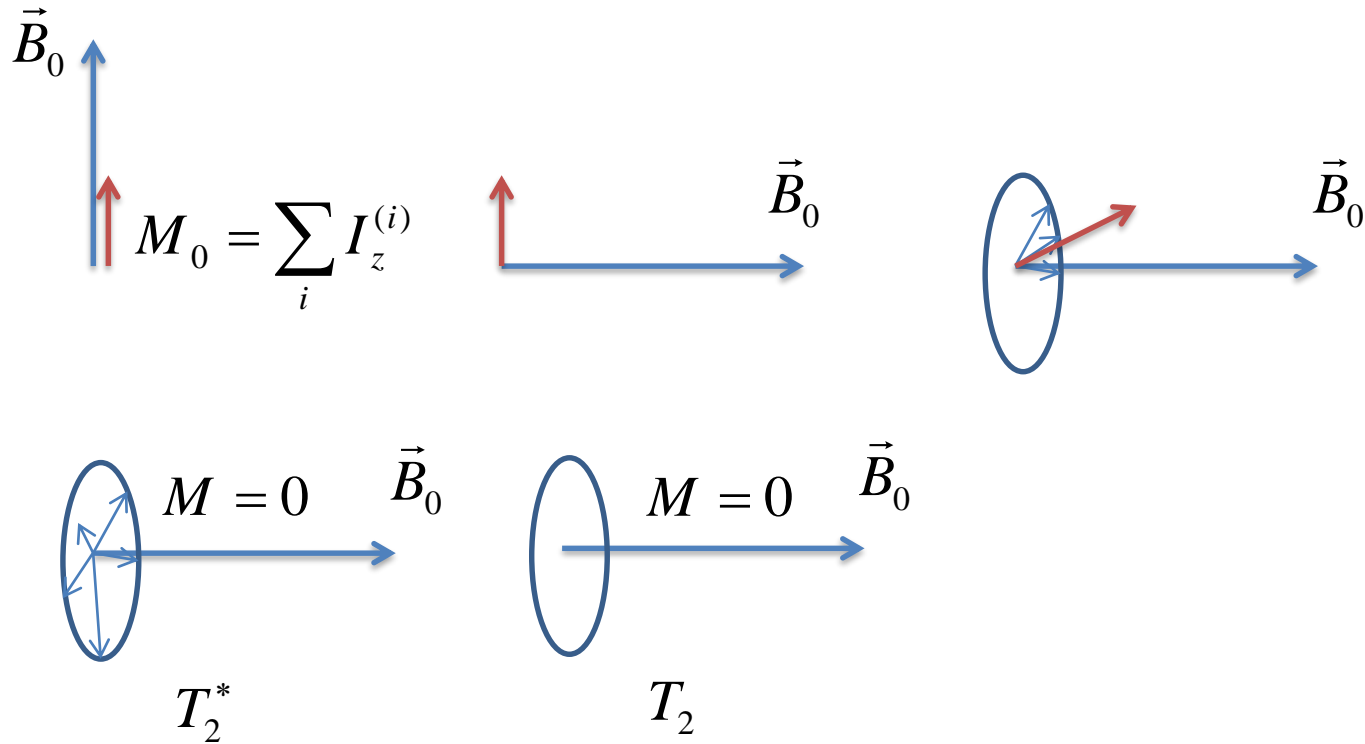
Рассмотрим пример из классической физики.



1. Устанавливается новая температура
2. Новая температура становится равной температуре стенок ящика - термостата

Аналогично релаксирует ядерная спин-система

1. Начальное состояние – равновесное, описывается распределением Больцмана с температурой окружающей среды
2. Нарушаем равновесие.



Установилось больцмановское равновесие, но с другой температурой, в данном случае, равной  $T_1 = \infty$

$T_2^*$  - время обратимой релаксации

$T_2$  - время необратимой релаксации

Затем медленное установление равновесия с окружающей средой – спин-решеточная релаксация.



$$M = M_0$$

$$T_1$$

Мы ввели гипотезу спиновой температуры.