

SPEKTROSKOPIJA TRDNE SNOVI

(povzetek predavanj)

Šolsko leto 2017 / 2018

prof. dr. Janez Dolinšek
jani.dolinsek@ijs.si

Kazalo

| | | |
|------|---|----|
| 1 | Dielektrična spektroskopija | 1 |
| 1.1 | Makroskopske dielektrične lastnosti kristala | 1 |
| 1.2 | Odziv snovi na časovno odvisno električno polje..... | 1 |
| 1.3 | Relaksacijska dinamika..... | 4 |
| 1.4 | Resonančna dinamika | 5 |
| 1.5 | Meritev dielektrične konstante..... | 7 |
| 2 | Nevtronsko sipanje..... | 8 |
| 2.1 | Energija, valovna dolžina in valovni vektor termičnih nevtronov..... | 8 |
| 2.2 | Sipanje nevtronov na kristalu..... | 10 |
| | Sipanje na "nič" fononih..... | 11 |
| | Enofononsko sipanje | 12 |
| | Dvofononski procesi | 13 |
| | Spekter sipanih nevtronov v dani smeri detekcije | 14 |
| 2.3 | Določitev strukture kristalov s sipanjem nevtronov (ali X-žarkov)..... | 14 |
| | Von Lauejeva formulacija sipanja valov na kristalu..... | 14 |
| 3 | Sipanje svetlobe | 18 |
| 3.1 | Ramansko in Brillouinovo sipanje..... | 21 |
| 3.2 | Ramansko in Brillouinovo sipanje 1. reda..... | 22 |
| | 3.2.1 Brillouinovo sipanje..... | 24 |
| | 3.2.2 Vpliv simetrije kristalne mreže na Ramanske in Brillouinove spektre..... | 24 |
| 4 | Magnetna resonanca..... | 25 |
| 5 | NMR spektroskopija | 26 |
| 5.1 | Atomsko jedro v magnetnem polju..... | 26 |
| 5.2 | Magnetni dipolni moment jedra..... | 27 |
| 5.3 | Klasičen izračun giromagnetnega razmerja γ | 27 |
| 5.4 | Energijski nivoji jedrskega magnetnega dipola (spina) v magnetnem polju | 29 |
| 5.5 | Zasedenost energijskih nivojev v termičnem ravnovesju | 30 |
| | Razlika zasedenosti (vodik ^1H , $I=1/2$) | 30 |
| 5.6 | Resonančni eksperiment | 31 |
| | Ocena reda velikosti Larmorjeve frekvence za vodikovo jedro v magnetnem polju | |
| | $B_0 = 1 \text{ T}$ | 32 |
| 5.7 | NMR v klasični sliki | 33 |
| | 5.7.1 Gibalna enačba za magnetni dipolni moment v statičnem homogenem | |
| | magnetnem polju..... | 34 |
| | Opis precesije v rotirajočem koordinatnem sistemu | 35 |
| | 5.7.2 Transformacija precesijske enačbe iz laboratorijskega v rotirajoči sistem | 37 |
| | 5.7.3 Efekt radiofrekvenčnih pulzov..... | 38 |
| | 5.7.4 Radiofrekvenčni pulzi..... | 42 |
| | Pulz $\pi/2$ in pulz π : | 43 |
| 5.8 | Opazovanje signala jedrske indukcije (NMR signala)..... | 44 |
| 5.9 | Spinska relaksacija..... | 45 |
| | 5.9.1 Transverzalna (spin-spinska) relaksacija | 46 |
| | 5.9.2 Longitudinalna (spin-mrežna) relaksacija..... | 48 |
| 5.10 | NMR spekter – princip Fourierove transformacije | 48 |

| | | |
|--------|---|----|
| 5.11 | Uporaba NMR spektroskopije | 50 |
| 5.12 | Interakcije med jedri in okolico v snovi | 51 |
| 5.12.1 | Magnetna dipolna interakcija med jedrskimi dipolnimi momenti sosednjih jeder | 51 |
| 5.12.2 | Kemijski premik..... | 52 |
| 5.12.3 | Indirektna (pseudo-dipolarna) magnetna sklopitev med jedrskimi dipolnimi momenti..... | 53 |
| 5.13 | Električna kvadrupolna interakcija | 56 |
| | Kvadrupolni Hamiltonijan | 57 |
| | Kvantnomehanska slika | 58 |
| | Kvadrupolno perturbirani Zeemanski nivoji v visokem magnetnem polju | 60 |
| 6 | Dvodimenzionalna NMR spektroskopija..... | 61 |
| 6.1 | Enodimenzionalna NMR spektroskopija: | 61 |
| 6.2 | Dvodimenzionalna NMR spektroskopija..... | 61 |
| 6.3 | Splošna shema 2D NMR eksperimenta | 63 |
| 6.4 | Tipi interakcij glede na spinske spremenljivke..... | 64 |
| 6.5 | Spinski odmev..... | 67 |
| 6.6 | 2D separacija interakcij..... | 69 |
| | Separacija kemijskega premika in indirektna sklopitve..... | 69 |

Literatura:

Dielektrična spektroskopija, nevtronsko sipanje, sipanje svetlobe:

1. R. Blinc, B. Žekš, Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics (North-Holland, Amsterdam, 1974)
2. H. Kuzmany, Solid State Spectroscopy (Springer, Berlin, Heidelberg, 1998)
3. N. W. Ashcroft, D. N. Mermin, Solid State Physics (Saunders College, Philadelphia, 1978)

NMR spektroskopija v eni in dveh dimenzijah:

1. C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance (Springer, Berlin, Heidelberg, 1980)
2. R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions (Clarendon Press, Oxford, 1987)

1 Dielektrična spektroskopija

$\varepsilon(\omega)$... frekvenčno odvisna dielektrična konstanta: meri odziv snovi na časovno odvisno električno polje

- odziv je resonančen ali relaksacijski
- $\omega \rightarrow \infty$: $\varepsilon(\infty) \rightarrow 0$, ionska dipolna polarizacija ne more več slediti električnemu polju (za frekvence $\omega/2\pi > \text{nekaj } 100 \text{ MHz}$ ali nekaj GHz)
- snov ne sme biti preveč električno prevodna: za kovine je $\varepsilon \rightarrow \infty$
- relaksacijska dinamika snovi: izmerimo relaksacijski čas τ , po katerem dielektrična polarizacija snovi pade na nič: odvisnost od tlaka ali temperature $\tau(T)$, $\tau(p) \Rightarrow$ sklepamo na dogajanje v snovi

1.1 Makroskopske dielektrične lastnosti kristala

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

\vec{D} ... gostota el. polja $[\text{As/m}^2]$

\vec{E} ... el. polje $[\text{V/m}]$

\vec{P} ... dielektrična polarizacija; enake enote kot \vec{D}

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$... influenčna konstanta (ali permitivnost vakuum)

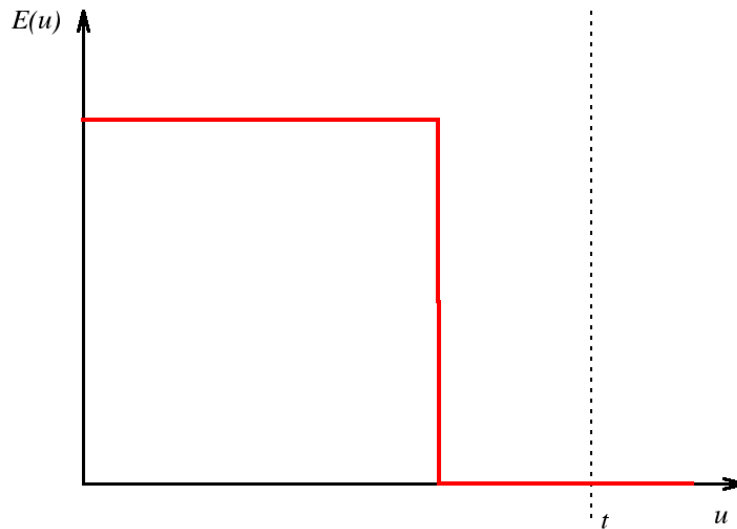
$$\vec{D} = \varepsilon_0 \underline{\varepsilon} \vec{E}$$

$\underline{\varepsilon}$... dielektrična konstanta (tenzor II. reda)

- ε bomo zaradi enostavnosti obravnavali kot skalarno količino

1.2 Odziv snovi na časovno odvisno električno polje

- časovno spremenljivko označimo z oznako u
- uporabimo pulz električnega polja $E(u)$ v časovnem intervalu med u in $u + du$ (opomba: šli smo v 1D zato je E brez vektorskega znaka)
- gostota el. polja ima v splošnem dva prispevka:
 - a) $\varepsilon_0 \varepsilon(\infty) E(u)$... del, ki trenutno sledi električnemu polju in ga opišemo z visokofrekvenčno dielektrično konstanto $\varepsilon(\infty)$
 - b) člen, ki zaradi inercije polarizacije vztraja tudi ob času po koncu pulza $t > u + du$ (in počasi razpada)
- če je več pulzov, se prispevki posameznih pulzov h gostoti el. polja seštevajo
- zvezen pulz $E(u)$, ki se začne v trenutku $u = 0$ in traja do u



Slika 1.2-1

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon(\infty) E(t) + \varepsilon_0 \int_0^t E(u) \alpha(t-u) du$$

$\alpha(t-u)$... razpadna funkcija, ki opisuje razpad $D(t)$ po koncu trajanja pulza (v odsotnosti E)

$\alpha(t-u) \rightarrow 0$ za $t \rightarrow \infty$ (ali $t-u \rightarrow \infty$)

- Uvedemo novo spremenljivko:

$$x = t - u$$

$$dx = -du$$

Prvi člen ostane, drugi pa se spremeni:

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon(\infty) E(t) - \varepsilon_0 \int_t^0 E(t-x) \alpha(x) dx = \varepsilon_0 \varepsilon(\infty) E(t) + \varepsilon_0 \int_0^t E(t-x) \alpha(x) dx$$

Predpostavili bomo $t \gg \tau$, kjer je τ karakteristični čas za razpad dielektrične polarizacije po prenehanju pulza:

$\alpha \rightarrow 0$ za velike $t \Rightarrow$ zgornjo mejo integrala zamenjamo z ∞

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon(\infty) E(t) + \varepsilon_0 \int_0^\infty E(t-x) \alpha(x) dx$$

- Uporabimo sinusno električno polje:

$$E = E_0 \cos \omega t$$

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon(\infty) E_0 \cos \omega t + \varepsilon_0 E_0 \int_0^\infty \cos \omega(t-x) \alpha(x) dx$$

$$\cos \omega(t-x) = \cos \omega t \cos \omega x + \sin \omega t \sin \omega x$$

$$\begin{aligned}
D(t) &= \varepsilon_0 \varepsilon(\infty) E_0 \cos \omega t + \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t \int_0^\infty \cos \omega x \alpha(x) dx + \varepsilon_0 E_0 \sin \omega t \int_0^\infty \sin \omega x \alpha(x) dx = \\
&= \varepsilon_0 E_0 \cos \omega t \left(\varepsilon(\infty) + \int_0^\infty \cos \omega x \alpha(x) dx \right) + \varepsilon_0 E_0 \sin \omega t \int_0^\infty \sin \omega x \alpha(x) dx \quad (1)
\end{aligned}$$

- Ker je $E(t)$ periodičen ($E = E_0 \cos \omega t$), je tudi $D(t)$ periodičen, a lahko s faznim premikom (ker so po $t \rightarrow \infty$ vsi tranzientni efekti zamrli).

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t - \delta); \quad D_0 = \varepsilon_0 E_0$$

$$D(t) = \varepsilon_0 E_0 (\cos \omega t \cos \delta + \sin \omega t \sin \delta)$$

- definiramo dve različni frekvenčno-odvisni dielektrični konstanti:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon' &= \cos \delta \\ \varepsilon'' &= \sin \delta \end{aligned} \right\} \Rightarrow \operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

$$D(t) = \varepsilon_0 E_0 (\varepsilon' \cos \omega t + \varepsilon'' \sin \omega t) \quad (2)$$

Iz primerjave enačb (1) in (2) določimo:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty) = \int_0^\infty \alpha(x) \cos \omega x dx \quad (3)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \int_0^\infty \alpha(x) \sin \omega x dx \quad (4)$$

$\varepsilon''(\omega) \dots$ sorazmerno energijski izgubi v dielektriku, ki se pretvori v toploto

- uvedemo kompleksno dielektrično konstanto:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega)$$

$$e^{-iy} = \cos y - i \sin y$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \int_0^\infty \alpha(x) e^{-i\omega x} dx$$

Frekvenčna odvisnost $\varepsilon(\omega)$ je popolnoma določena z razpadno funkcijo $\alpha(x)$.

- $\varepsilon'(\omega)$ in $\varepsilon''(\omega)$ sta obe izpeljani iz iste funkcije $\alpha(x)$, zato nista neodvisni \Rightarrow eno lahko izrazimo z drugo

S Fourierovo transformacijo dobimo (na podlagi enačb (3) in (4)):

$$\alpha(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\varepsilon'(\omega') - \varepsilon(\infty)] \cos \omega' x d\omega' \quad \text{in}$$

$$\alpha(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega') \sin \omega' x d\omega'$$

$\alpha(x)$ v enačbi za $\varepsilon'(\omega)$ lahko tako izrazimo s pomočjo $\varepsilon''(\omega)$. Enako lahko $\alpha(x)$ v enačbi za $\varepsilon''(\omega)$ izrazimo s pomočjo $\varepsilon'(\omega)$.

Dobimo Kramers-Kronigove (disperzijske) relacije:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \varepsilon''(\omega') \frac{\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} [\varepsilon'(\omega') - \varepsilon(\infty)] \frac{\omega}{\omega^2 - (\omega')^2} d\omega'$$

P ... "principal part"

- Doslej nismo privzeli nobene specifične oblike $\alpha(x)$, vsi izrazi so bili splošni.
 - relaksacijska dinamika: sistem električnih dipolov se po ugasnitvi električnega polja vrne v ravnovesno lego (=v nepolariziran kristal) eksponentno
 - resonančna dinamika: sistem električnih dipolov izniha z resonančno frekvenco (oziroma lastno frekvenco) sistema

1.3 Relaksacijska dinamika

Primer eksponentne razpadne funkcije:

$$\alpha(t) = \frac{\varepsilon'(0) - \varepsilon(\infty)}{\tau} e^{-t/\tau}$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon'(0) - \varepsilon(\infty)}{\tau} \int_0^{\infty} e^{-x/\tau} e^{-i\omega x} dx =$$

$$= \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon'(0) - \varepsilon(\infty)}{\tau} \int_0^{\infty} e^{-(1/\tau + i\omega)x} dx$$

Vpeljemo novo spremenljivko $v = \left(\frac{1}{\tau} + i\omega\right)x$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon'(0) - \varepsilon(\infty)}{\tau \left(\frac{1}{\tau} + i\omega\right)} \underbrace{\int_0^{\infty} e^{-v} dv}_{=1} = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon'(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}$$

Z vstavljanjem $\omega = 0$ v zgornji izraz vidimo $\varepsilon'(0) = \varepsilon(0)$. Dobimo:

$$\boxed{\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}} \text{ (Debyejeva enačba)}$$

Debyejeva enačba \Rightarrow relaksacijska disperzija dielektrične konstante

- Želimo realni in imaginarni del frekvenčno-odvisne dielektrične konstante.

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau} \cdot \frac{1 - i\omega\tau}{1 - i\omega\tau} = \\ &= \varepsilon(\infty) + \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \cdot (1 - i\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \end{aligned}$$

Od tod preberemo:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (\omega \tau)^2}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (\omega \tau)^2} \omega \tau$$

- Narisati želimo odvisnost količin $\varepsilon'(\omega)$ in $\varepsilon''(\omega)$ od krožne frekvence ω .

$$\varepsilon'(0) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1} = \varepsilon(0)$$

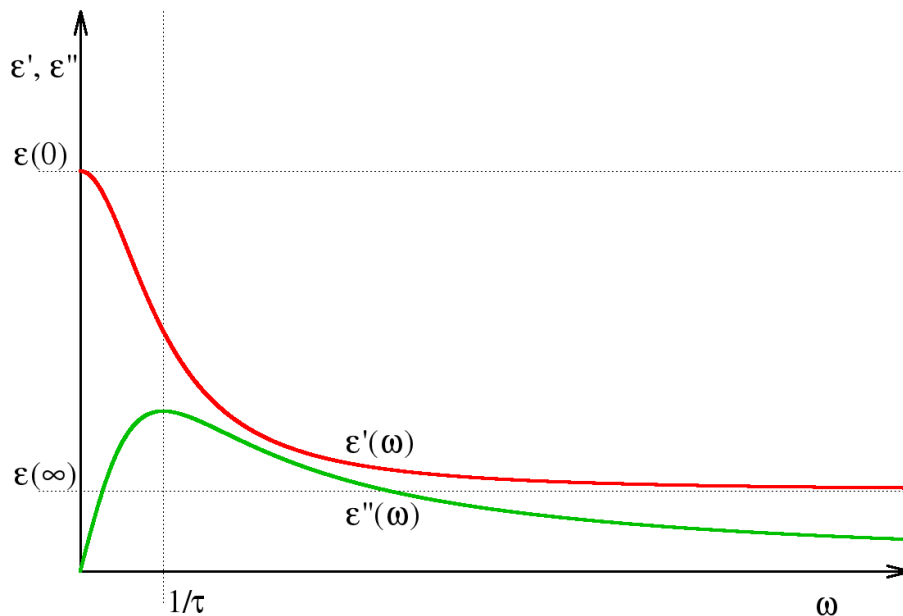
$$\varepsilon'(\infty) = \varepsilon(\infty) + \underbrace{\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\infty}}_{=0} = \varepsilon(\infty)$$

$$\varepsilon''(0) = \varepsilon''(\infty) = 0$$

Poiščimo še maksimum $\varepsilon''(\omega)$:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d\varepsilon''(\omega)}{d\omega} = [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \cdot \left[\tau \cdot \frac{1}{1 + (\omega \tau)^2} - \omega \tau \cdot \frac{2 \omega \tau^2}{[1 + (\omega \tau)^2]^2} \right] = \\ &= [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \cdot \tau \cdot \frac{[1 + (\omega \tau)^2] - 2 \omega^2 \tau^2}{[1 + (\omega \tau)^2]^2} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow 1 - (\omega \tau)^2 = 0 \Rightarrow \text{maksimum } \varepsilon''(\omega) \text{ je pri } \omega = 1/\tau$$



Slika 1.3-1

1.4 Resonančna dinamika

$\alpha(t)$... dušen harmonski oscilator

$$\alpha(t) = \gamma e^{-t/\tau} \cos(\omega_0 t + \psi)$$

ω_0 ... lastna frekvenca nihanja električnih dipolov v snovi

ψ ... fazni zamik, vzamemo npr. $\psi = 0$

$$\cos \omega_0 t = \frac{e^{i\omega_0 t} + e^{-i\omega_0 t}}{2}$$

$\alpha(t) = \gamma e^{-t/\tau} e^{i\omega_0 t}$... zapišemo v kompleksni obliki (vzamemo le en del, $\frac{1}{2}$ pa damo v γ)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \int_0^\infty \alpha(x) e^{-i\omega x} dx = \varepsilon(\infty) + \gamma \int_0^\infty e^{-x/\tau} e^{i\omega_0 x} e^{-i\omega x} dx =$$

$$= \varepsilon(\infty) + \gamma \int_0^\infty e^{-x/\tau} e^{i(\omega_0 - \omega)x} dx = \varepsilon(\infty) + \gamma \int_0^\infty e^{-[1/\tau - i(\omega_0 - \omega)]x} dx$$

Vpeljemo novo spremenljivko $v = \left(\frac{1}{\tau} - i(\omega_0 - \omega) \right) x$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\gamma}{\frac{1}{\tau} - i(\omega_0 - \omega)} \underbrace{\int_0^\infty e^{-v} dv}_{=1} =$$

$$= \varepsilon(\infty) + \frac{\gamma}{\frac{1}{\tau} - i(\omega_0 - \omega)}$$

- Želimo realni in imaginarni del frekvenčno-odvisne dielektrične konstante.

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon(\infty) + \frac{\gamma}{\frac{1}{\tau} - i(\omega_0 - \omega)} = \varepsilon(\infty) + \frac{\gamma}{\frac{1}{\tau} - i(\omega_0 - \omega)} \cdot \frac{\frac{1}{\tau} + i(\omega_0 - \omega)}{\frac{1}{\tau} + i(\omega_0 - \omega)} = \\ &= \varepsilon(\infty) + \gamma \frac{\frac{1}{\tau} + i(\omega_0 - \omega)}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} = \varepsilon(\infty) + \gamma \frac{\frac{1}{\tau}}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} - i \gamma \frac{\omega - \omega_0}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} = \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega) \end{aligned}$$

Od tod preberemo:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \gamma \frac{\frac{1}{\tau}}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \gamma \frac{\omega - \omega_0}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2}$$

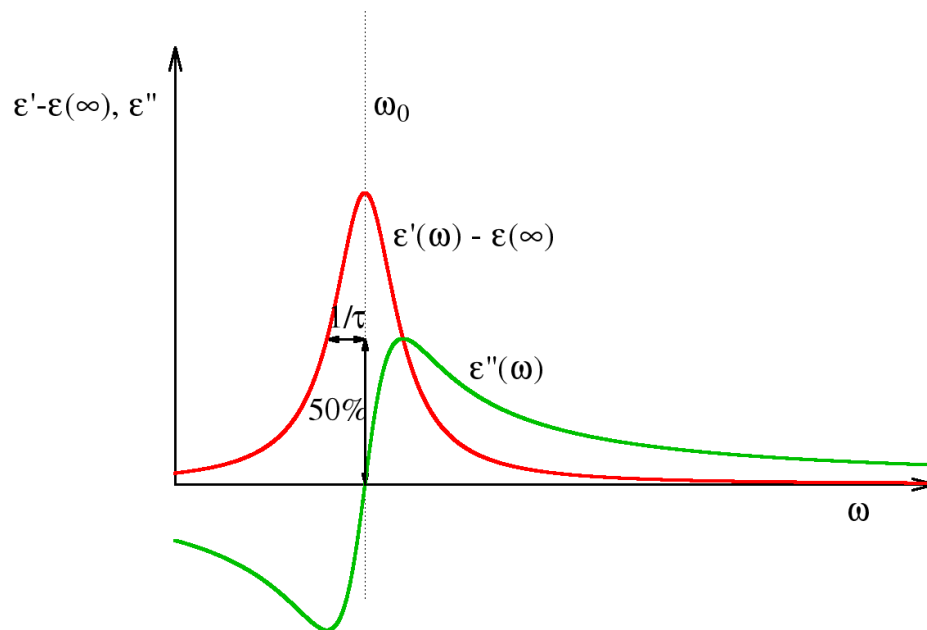
$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon(\infty) = \gamma \frac{\frac{1}{\tau}}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad \dots \text{ Lorentzova krivulja}$$

- Izračunajmo širino Lorentzove krivulje na polovični višini:

$$\varepsilon'(\omega_0) - \varepsilon(\infty) = \gamma \tau \quad \dots \text{ vrednost pri } \omega = \omega_0 \text{ (vrh krivulje)}$$

$\varepsilon'(\omega_0 + \Delta\omega_{1/2}) - \varepsilon(\infty) = \gamma \frac{\frac{1}{\tau}}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + \Delta\omega_{1/2}^2}$... vrednost krivulje pri polovični višini (pri $\omega = \omega_0 + \Delta\omega_{1/2}$)

$2 = \frac{\varepsilon'(\omega_0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon'(\omega_0 + \Delta\omega_{1/2}) - \varepsilon(\infty)} = \tau^2 \left[\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + \Delta\omega_{1/2}^2 \right] = 1 + \tau^2 \Delta\omega_{1/2}^2 \Rightarrow$ širina pri polovični višini je $\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{\tau}$



Slika 1.4-1

1.5 Meritev dielektrične konstante

- snov z dielektrično konstanto $\varepsilon(\omega)$ vtaknemo med plošči kondenzatorja \Rightarrow kapacitivnost (impedanca) kondenzatorja se spremeni
- s kapacitivnim mostičem (merilec impedance poznan tudi pod imeni Q-meter, LCR-meter in LCR-mostič) merimo spremembo impedance $R_C = \frac{1}{\omega C}$

C ... kapacitivnost kondenzatorja ($C = \varepsilon C_0$, kjer je C_0 kapacitivnost brez dielektrika)

- gledamo, kako se spreminja kapacitivnost kondenzatorja zaradi dielektrika kot funkcija ω, T, p
- frekvenčno območje 10^{-3} Hz do 100 MHz (ali 1 GHz)

2 Nevtronsko sipanje

- uporablja termične nevtrone (energija $E_n \sim k_B T$)
 $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$... Boltzmannova konstanta
- nevtron nima električnega naboja, ima magnetni dipolni moment
- nevtron interagira močno le z atomskimi jedri
- z elektroni interagira šibko preko sklopitve med magnetnimi momenti nevtrona in elektronov
- tipičen radij jeder je 10^{-15} m , razdalje med jedri v snovi so reda $10^{-10} \text{ m} \Rightarrow$ snov je za nevtrone "prazen prostor", gredo brez težav skozi snov
- nevtronsko sipanje se uporablja za:
 - določitev strukture kristalov
 - določitev magnetne strukture (šibka sklopitev magnetnih momentov nevtrona in elektronov)
 - določitev fononske disperzijske relacije $\omega_s(\vec{k})$ (nevtroni izmenjujejo energijo s fononi – mrežnimi nihanji)
 - lahko določimo pozicije in vibracijske amplitude lahkih atomov, npr. vodika, v prisotnosti težkih atomov (sipanje z rentgenskimi žarki lahkih atomov ne zazna)

2.1 Energija, valovna dolžina in valovni vektor termičnih nevtronov

- npr. $T = 160 \text{ K}$:

$$k_B T = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 160 \text{ K}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}} = 14 \text{ meV}$$

(delili smo z $e_0 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$, da so enote eV)

- tipične energije termičnih nevtronov: 1-100 meV

- valovna dolžina nevtrona z energijo $E = 14 \text{ meV}$:

$$E = \frac{p^2}{2M_n}$$

p ... gibalna količina nevtrona

$$M_n = 1838,6 m_e = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \text{ ... masa nevtrona (} m_e \text{ je masa elektrona)}$$

$$p = \hbar q$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \text{ pri čemer } h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ ... valovni vektor nevtrona}$$

λ ... valovna dolžina nevtrona

$$p = \sqrt{2 M_n E} = \hbar q = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 M_n E}} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{\sqrt{2 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 14 \text{ meV}}} = 2,4 \text{ \AA}$$

$\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m} \dots$ angström

$$\text{valovni vektor: } q = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{2,4 \text{ \AA}} = 2,6 \text{ \AA}^{-1}$$

- Primerjava z optičnimi metodami (laserskimi):
 - Ramansko sipanje
 - Brillouinovo sipanje
 - Rayleighovo sipanje

vidna svetloba: $\lambda \sim 4000 - 8000 \text{ \AA}$

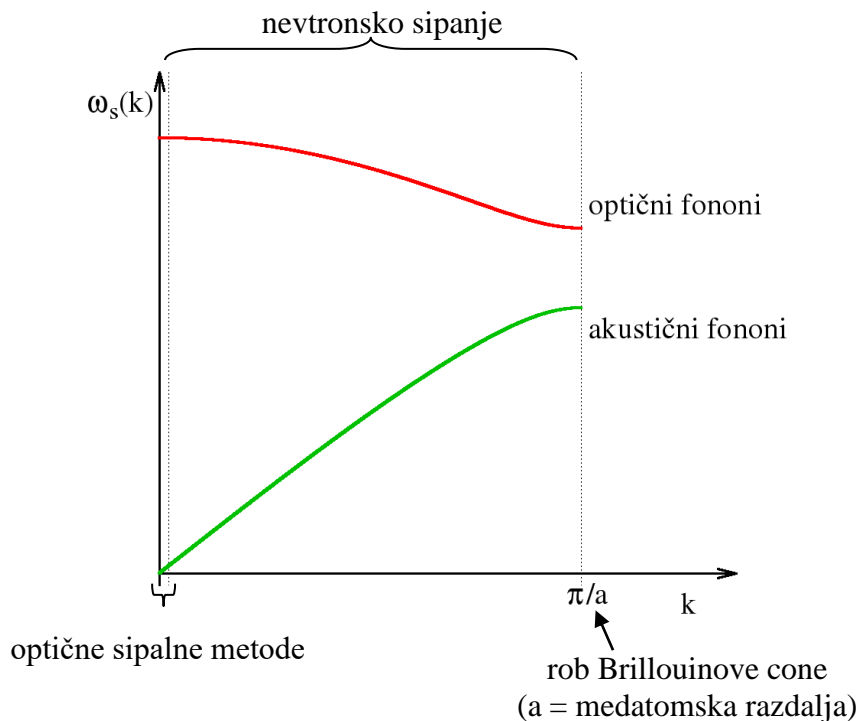
$$\lambda = 4000 \text{ \AA}: q = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{4 \cdot 10^3} \text{ \AA}^{-1} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$$

Območje recipročnega prostora oziroma \vec{k} -prostora (npr. pri določanju fononske disperzijske relacije $\omega_s(\vec{k})$), ki ga zajamemo pri sipalnem eksperimentu, je pri nevtronih 3 rede velikosti večje kot pri optičnem sipanju (tam pregledamo recipročni prostor le v območju okoli $\vec{k} \approx 0$, pri nevtronih pa vse do velikosti Brillouinove cone).

$\omega_s(\vec{k}) \dots$ fononska disperzijska relacija

$\vec{k} \dots$ valovni vektor fonona

$s \dots$ polarizacija fonona (tj. ali spada v optično ali akustično vejo)



Slika 2.1-1

- koherentno nevtronsko sipanje: valovni vektor se ohranja
- nekoherentno nevtronsko sipanje: valovni vektor se ne ohranja

2.2 Sipanje nevtronov na kristalu

- Nevtron energije $E = \frac{p^2}{2M_n}$ in gibalne količine $\vec{p} = \hbar \vec{q}$ zadane kristal; iz kristala

pride z energijo $E' = \frac{p'^2}{2M_n}$ in gibalno količino $\vec{p}' = \hbar \vec{q}'$.

- ione v kristalu opišemo v harmonski aproksimaciji: N -ionski kristal $\Rightarrow 3N$ neodvisnih harmonskih oscilatorjev
- pred vpadom nevtrona je kristal v stanju s fononskimi zasedbenimi števili $n_{\vec{k}s}$

$n_{\vec{k}s}$... število fononov z valovnim vektorjem \vec{k} ter polarizacijo s v termičnem ravnovesju pri neki temperaturi T

$\hbar \omega_s(\vec{k})$... energija fonona $\vec{k}s$

$$n_{\vec{k}s} = \frac{1}{e^{\hbar \omega_s(\vec{k})/k_B T} - 1} \quad \dots \text{Bose-Einsteinova porazdelitev}$$

Energija kristala (vibracijska):

$$E_{kristala} = \sum_{\vec{k},s} \left(n_{\vec{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k})$$

- po sipanju nevtrona je kristal v stanju s fononskimi zasedbenimi števili $n'_{\vec{k}s}$
- ohranitev energije:

$$E' + E'_{kristala} = E + E_{kristala} \quad \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} E' - E &= E_{kristala} - E'_{kristala} = \\ &= \sum_{\vec{k},s} \left(n_{\vec{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}) - \sum_{\vec{k},s} \left(n'_{\vec{k}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k}) = \\ &= - \sum_{\vec{k},s} \hbar \omega_s(\vec{k}) \Delta n_{\vec{k}s} \end{aligned}$$

$$\Delta n_{\vec{k}s} = n'_{\vec{k}s} - n_{\vec{k}s}$$

- Ohranitev kristalnega momenta (kristalne gibalne količine):
 - ohranitveni zakoni so posledica simetrije Hamiltonove funkcije
 - polna translacijska simetrija za poljuben vektor \vec{r} (npr. zvezna snov) \Rightarrow ohranja se gibalna količina
 - diskretna translacijska simetrija za poljuben vektor Bravaisove mreže \vec{R} (translacijsko periodičen kristal) \Rightarrow ohranja se kristalni moment (ohranja se gibalna količina do $\hbar \times$ vektor recipročne mreže)

KRATKA PONOVI TEV

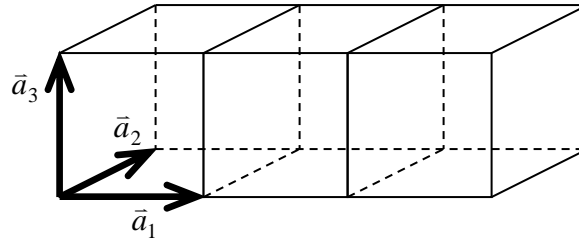
Vektorji Bravaisove mreže

\vec{a}_1 , \vec{a}_2 in \vec{a}_3 ... baza vektorjev Bravaisove mreže

Poljuben vektor Bravaisove mreže:

$$\vec{R} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$$

m_1 , m_2 in m_3 ... cela števila



Slika 2.2-1

Vektorji recipročne mreže

Baza vektorjev recipročne mreže:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}; \quad i, j, k = 1, 2, 3 \text{ in ciklične permutacije}$$

Poljuben vektor recipročne mreže:

$$\vec{K} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$$

n_1 , n_2 in n_3 ... cela števila

Sprememba nevtronove gibalne količine pri sipanju na kristalu:

$$\vec{p}' - \vec{p} = - \underbrace{\sum_{\vec{k}, s} \hbar \vec{k} \Delta n_{\vec{k} s}}_{\text{sprememba fononskega kristalnega momenta}} + \hbar \vec{K}$$

\vec{K} ... vektor recipročne mreže

kristalni moment fononov se ohranja do $\hbar \times$ vektorja recipročne mreže, podobno valovni vektorji:

$$\sum_{\vec{k}, s} \vec{k} n_{\vec{k} s} = \sum_{\vec{k}, s} \vec{k} n'_{\vec{k} s} + \vec{K}$$

- ker obstajata dva ohranitvena zakona, lahko iz nevtronskih sipalnih podatkov dobimo $\omega_s(\vec{k})$ v eksplicitni obliki \Rightarrow merimo fononsko disperzijsko relacijo
- izmeriti moramo porazdelitev sipanih nevtronov po smeri in energiji
- ločimo nevtrone glede na število fononov, s katerimi so izmenjali energijo med prehodom skozi kristal

Sipanje na "nič" fononih

- končno stanje kristala je enako začetnemu; energija nevtrona se ne spremeni, sipanje je elastično

$$\vec{p} = \hbar \vec{q}, \quad \vec{p}' = \hbar \vec{q}'$$

$$\text{ohranitev energije: } E = E' \Rightarrow p = p' \Rightarrow q = q' \quad (|\vec{q}| = |\vec{q}'|)$$

$$\text{ohranitev gibalne količine: } \vec{p}' = \vec{p} + \hbar \vec{K} \Rightarrow \underline{\underline{\vec{q}' = \vec{q} + \vec{K}}}$$

To je Laue-jev pogoj za Braggov sipalni vrh (enako kot pri sipanju X-žarkov na kristalu za določanje strukture).

- elastično sipani nevtroni (ki ne absorbirajo ali emitirajo fonona) se detektirajo le v smereh, ki zadoščajo Braggovemu pogoju
- merimo porazdelitev sipanih nevtronov po smeri v prostoru in iščemo Braggove uklonske vrhove \Rightarrow iz uklonskih spektrov rekonstruiramo strukturo kristala
- dajo enako informacijo o strukturi kristala, kot elastično sipanje X-žarkov (rentgenska difrakcija na kristalu)

Enofononsko sipanje

- nevtroni, ki absorbirajo ali emitirajo en fonon, so najpomembnejši (za določitev fononske disperzijske relacije $\omega_s(\vec{k})$)

absorpcija:
$$E' = E + \hbar \omega_s(\vec{k})$$
$$\vec{p}' = \vec{p} + \hbar \vec{k} + \hbar \vec{K}$$

\vec{k} ... valovni vektor fonona

s ... "branch index"

emisija:
$$E' = E - \hbar \omega_s(\vec{k})$$
$$\vec{p}' = \vec{p} - \hbar \vec{k} + \hbar \vec{K}$$

nevtron je emitiral fonon v vejo s z valovnim vektorjem \vec{k}

- valovni vektor fonona \vec{k} lahko izrazimo s pomočjo ohranitve kristalnega momenta

$$\vec{k} = \pm \frac{\vec{p}' - \vec{p}}{\hbar} \mp \vec{K} \quad (\text{zgoraj absorpcija, spodaj emisija})$$

- $\omega_s(\vec{k})$ je periodična funkcija v recipročnem prostoru:

$$\omega_s(\vec{k} \pm \vec{K}) = \omega_s(\vec{k})$$

vektor recipročne mreže lahko zaradi te periodičnosti ignoriramo (tj. vzamemo $\vec{K} = 0$):

$$\omega_s(\vec{k}) = \omega_s\left(\pm \frac{\vec{p}' - \vec{p}}{\hbar} \mp \vec{K}\right) = \omega_s\left(\pm \frac{\vec{p}' - \vec{p}}{\hbar}\right) \quad (\text{zgoraj absorpcija, spodaj emisija})$$

- in tako:

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} + \hbar \omega_s\left(\frac{\vec{p}' - \vec{p}}{\hbar}\right) \quad \text{absorpcija fonona}$$

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} - \hbar \omega_s\left(\frac{\vec{p} - \vec{p}'}{\hbar}\right) \quad \text{emisija fonona}$$

- v eksperimentu nevtronskega sipanja poznamo energijo in moment vpadnih nevtronov (E in \vec{p})

- za določitev fononske disperzijske relacije $\omega_s(\vec{k})$ potrebujemo le tri komponente \vec{p}' sipanih nevtronov
- imamo eno enačbo za tri neznanke $\vec{p}' = (p'_x, p'_y, p'_z) \Rightarrow$ rešitev je površina v 3D \vec{p}' - prostoru
- z meritvijo porazdelitve sipanih nevtronov v prostoru lahko določimo smer \vec{p}' , potrebujemo še velikost $p' = |\vec{p}'| = \sqrt{p'^2_x + p'^2_y + p'^2_z} \Rightarrow$ pričakujemo eno rešitev (ali končno število diskretnih vrednosti)
- v splošnem bomo detektirali le diskretno število p' vrednosti (=diskretno število energij $E' = \frac{p'^2}{2M_n}$)
- če poznamo energije in smeri sipanih nevtronov, lahko skonstruiramo $\vec{p}' - \vec{p}$ in $E' - E$
- tako določimo krožne frekvence fononov $\frac{E' - E}{\hbar}$ in njihove valovne vektorje $\pm \frac{(\vec{p}' - \vec{p})}{\hbar} \Rightarrow$ izmerimo eno točko v disperzijski relaciji $\omega_s(\vec{k})$
- spreminjamo:
 - začetno energijo nevtronov
 - orientacijo kristala
 - smer detekcije \Rightarrow izmerimo celoten fononski spekter $\omega_s(\vec{k})$

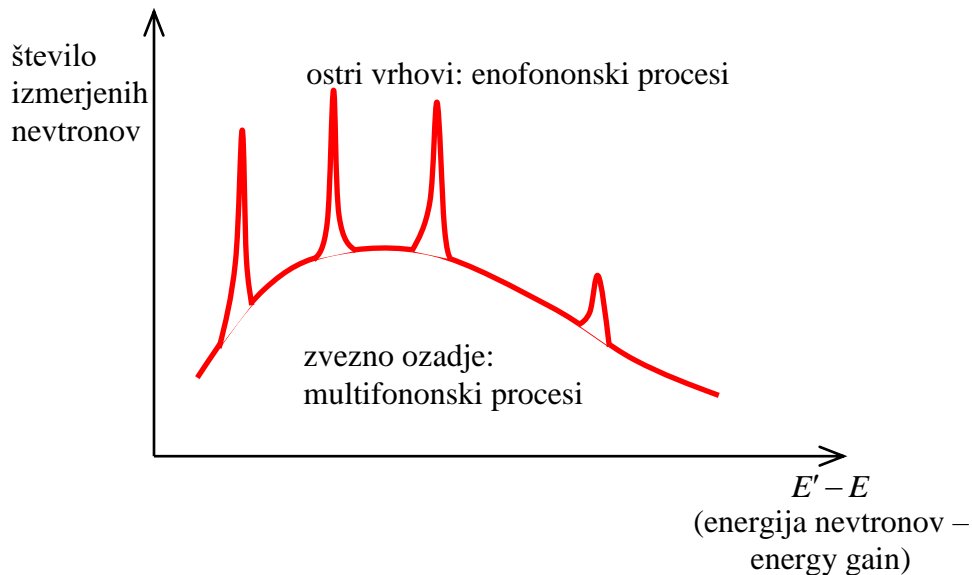
Dvofononski procesi

- nevtron absorbira ali emitira dva fonona
- ali emitira enega in absorbira drugega

Dvofononska absorpcija: $E' = E + \hbar \omega_s(\vec{k}) + \hbar \omega_{s'}(\vec{k}')$
 $\vec{p}' = \vec{p} + \hbar \vec{k} + \hbar \vec{k}' + \hbar \vec{K}$

- \vec{k}' eliminiramo iz zakona o ohranitvi kristalnega momenta:
 $E' = E + \hbar \omega_s(\vec{k}) + \hbar \omega_{s'}\left(\frac{\vec{p}' - \vec{p}}{\hbar} - \vec{k}\right)$
- za vsako vrednost \vec{k} in dano smer detekcije dobimo sipane nevtrone z nekaj diskretnimi vrednostmi energij E'
- \vec{k} lahko zvezno spreminjamo preko prve Brillouinove cone, ker lahko vsoto $\hbar \vec{k} + \hbar \vec{k}'$ sestavimo iz poljubnih \vec{k} in \vec{k}'
- nevtroni iz dvofononskih sipanj imajo zvezen spekter energij

Spekter sipanih nevtronov v dani smeri detekcije



Slika 2.2-2

- končna širina diskretnih vrhov enofononskih procesov: kristal ni povsem harmonski (anharmonski efekti)

2.3 Določitev strukture kristalov s sipanjem nevtronov (ali X-žarkov)

- nevtroni v valovni sliki: $\lambda \sim \text{nekaj } \text{\AA}$
- rentgenski žarki (X-žarki): $\lambda \sim \text{nekaj } \text{\AA}$

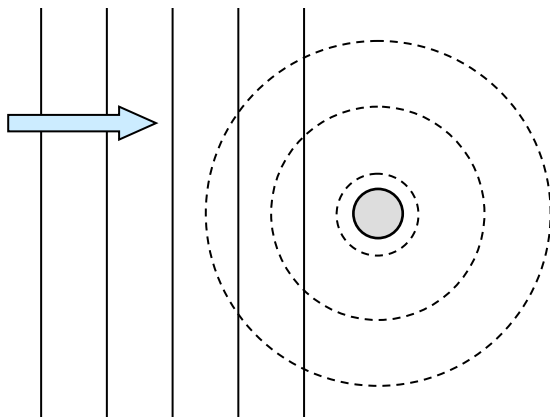
energije X-žarkov z valovno dolžino $\lambda = 1 \text{ \AA}$:

$$E = \hbar \omega = \frac{h c}{\lambda} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3,0 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{10^{-10} \text{ m}} \cdot \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}} = 12,4 \text{ keV}$$

(račun je še lažji, če se spomnimo zveze $h c = 1240 \text{ eV nm}$)

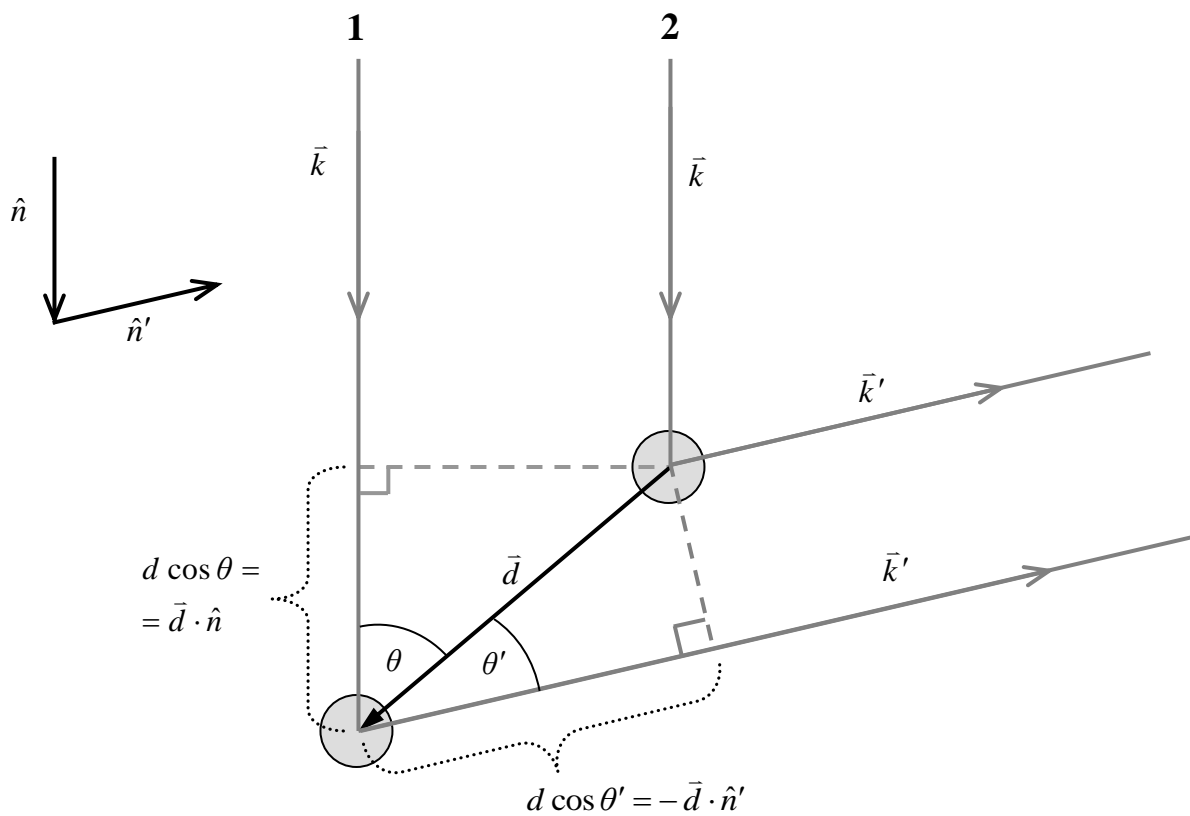
Von Lauejeva formulacija sipanja valov na kristalu

- kristal je sestavljen iz enakih ionov ali atomov na mestih \vec{R} Bravaisove mreže
- vsak ion je izvor krogelnih valov (po sipanju)



Slika 2.3-1

- interferenčne maksimume opazimo v smereh, kjer sipani valovi iz vseh mrežnih točk interferirajo konstruktivno
- interferenca z dveh mest na razdalji, ki jo opiše vektor \vec{d} :



Slika 2.3-2

vpadni žarek:

- smer \hat{n}

- valovna dolžina λ
- valovni vektor $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}$

sipani žarek:

- smer \hat{n}'
- valovna dolžina λ (elastično sipanje)
- valovni vektor $\vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}'$

razlika poti vzporednih žarkov:

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}')$$

pogoj za konstruktivno interferenco:

$$\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda; \quad m \dots \text{celo število}$$

$$\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = m\lambda \quad \Bigg/ \cdot \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$$

- Sedaj vzamemo Bravaisovo mrežo sipalnih centrov (namesto le dveh centrov):
 - mrežna mesta so oddaljena za vektorje \vec{R} Bravaisove mreže
 - pogoj za konstruktivno interferenco z vseh mest je, da gornji pogoj velja istočasno za vse vektorje \vec{d} , ki so vektorji Bravaisove mreže
$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m, \text{ za vse } \vec{R} \in \text{vektorji Bravaisove mreže in } m = \text{celo število}$$
- Zapišemo v ekvivalentni obliki:

$$e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}} = 1$$

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K} \dots \text{vektor recipročne mreže (} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1 \text{)}$$

Konstruktivna interferenca nastopi za spremembo valovnega vektorja za vektor recipročne mreže. (Lauejev pogoj)

- Lauejev pogoj lahko zapišemo tudi le s pomočjo vpadnega valovnega vektorja \vec{k}
 - če je $\vec{k} - \vec{k}'$ vektor recipročne mreže, je tudi $\vec{k}' - \vec{k}$ vektor recipročne mreže
 - velikosti \vec{k} in \vec{k}' sta enaki $k = |\vec{k}| = |\vec{k}'|$
$$\vec{k}' = \vec{k} - \vec{K}$$

$$k = |\vec{k} - \vec{K}| \quad \Bigg/ \text{kvadriramo}$$

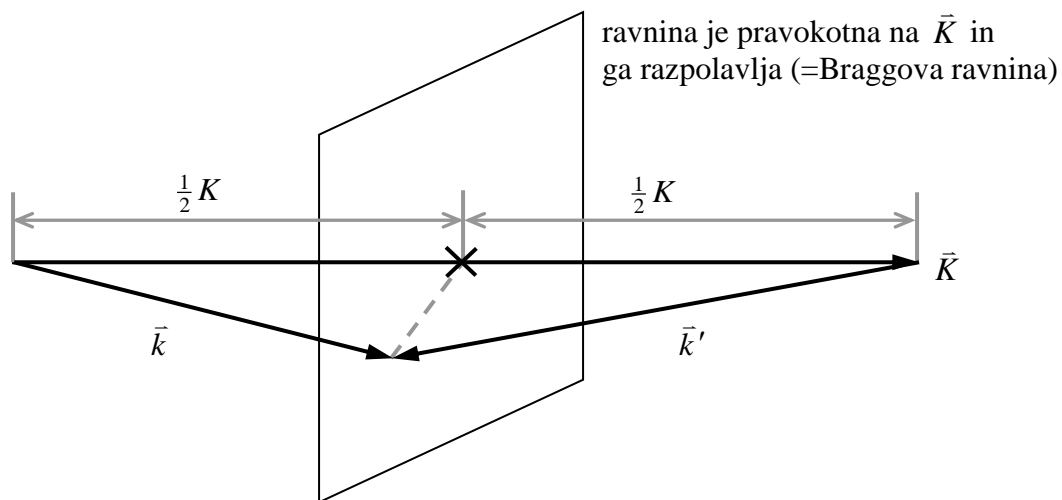
$$k^2 = (\vec{k} - \vec{K}) \cdot (\vec{k} - \vec{K}) = k^2 - 2\vec{K} \cdot \vec{k} + K^2$$

krajšajmo k^2 ter zapišimo $\vec{K} = K \cdot \underbrace{\hat{K}}_{\text{enotni vektor}}$:

$$\vec{k} \cdot \hat{K} = \frac{1}{2} K$$

Komponenta vpadnega valovnega vektorja v smeri \vec{K} mora biti polovica K .

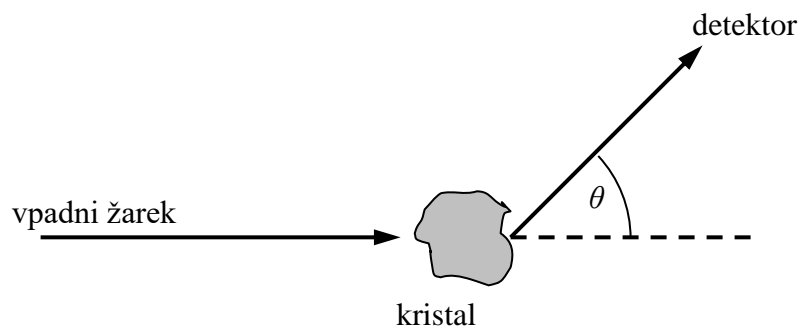
\vec{K} - prostor:



Slika 2.3-3

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K} \quad (\vec{k} + (-\vec{k}') = \vec{K})$$

- iščemo interferenčne maksimume v prostoru (=Braggove vrhove)
- spreminjamo smer vpadnih žarkov (vrtimo kristal)
- rekonstruiramo kristalno mrežo



Slika 2.3-4

3 Sipanje svetlobe

Žarek svetlobe (laserski žarek) gre skozi snov in v njej interagira z različnimi prostostnimi stopnjami (vzbujanji) snovi. Žarku po izstopu iz snovi rečemo sipani žarek.

- Brillouinovo sipanje: neelastično sipanje svetlobe na dolgovalovnih akustičnih fononih
- Ramansko sipanje: neelastično sipanje svetlobe na optičnih fononih
- Rayleighovo sipanje: kvazielastično sipanje na nadkritično dušenih nihajnih načinih kristalne mreže

Eksperiment: merimo frekvenco, intenziteto in polarizacijo sipane svetlobe

- pri optičnih eksperimentih frekvenco merimo v enotah cm^{-1} :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \dots \left[\text{s}^{-1}, \text{Hz} \right] \Rightarrow$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \dots [\text{cm}^{-1}] \dots \text{valovno število}$$

$$\text{valovni vektor: } q = \frac{2\pi}{\lambda} \dots \left[\frac{\text{rad}}{\text{cm}} \right]$$

He-Ne laser:

$$\lambda = 6328 \text{ \AA} \text{ (rdeča)}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 1,58 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1} \cdot 1,58 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} = 4,74 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

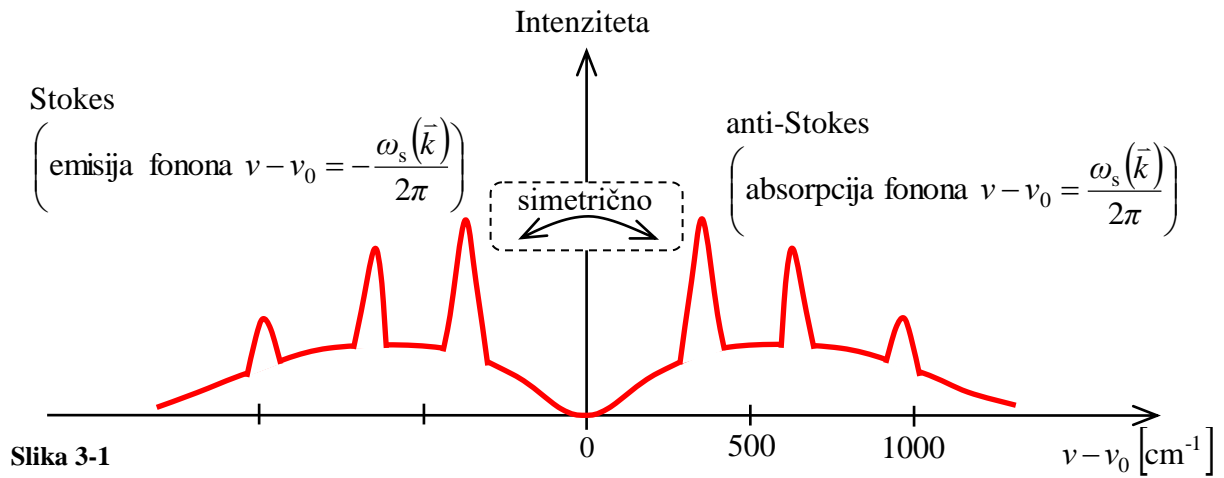
Ar laser:

$$\lambda = 5145 \text{ \AA} \text{ (zelena)}$$

ν_0 ... frekvenca vpadne (laserske) svetlobe

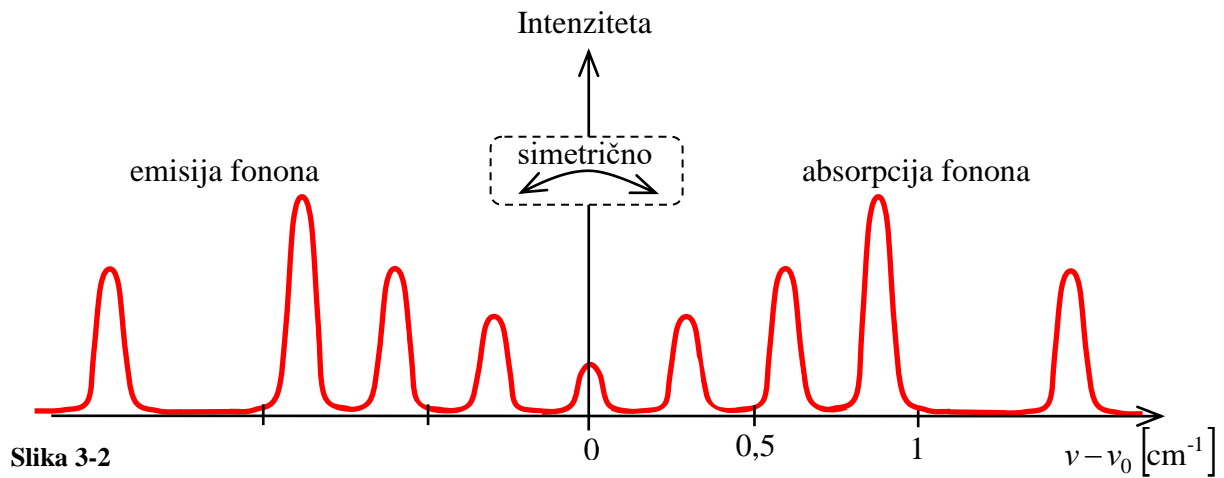
ν ... frekvenca sipane svetlobe

Ramanski spektri: $\nu - \nu_0 = 10 - 3000 \text{ cm}^{-1}$



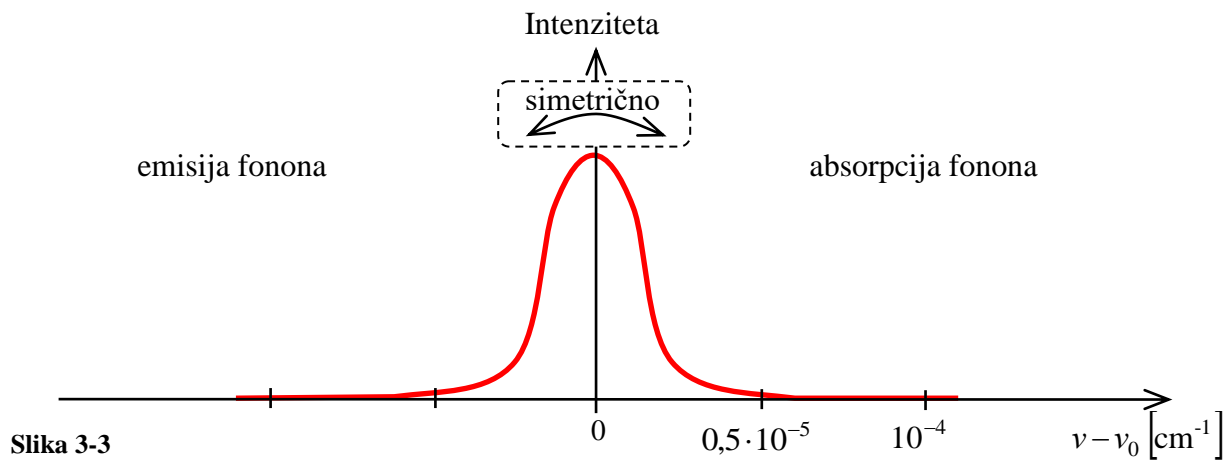
Slika 3-1

Brillouinovi spektri: $\nu - \nu_0 = 0,05 - 1 \text{ cm}^{-1}$



Slika 3-2

Rayleighovi spektri: $\nu - \nu_0$ (širina) $= 10^{-9} - 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$



Slika 3-3

Prenos energije pri sipanju svetlobe:

$$h(\nu - \nu_0) = \underbrace{1,24 \cdot 10^{-4}}_{\frac{hc}{e_0}} \cdot \left(\frac{1}{\lambda} [\text{cm}^{-1}] \right) \dots [\text{eV}]$$

Ramansko sipanje: $\nu - \nu_0 \approx 10 - 3000 \text{ cm}^{-1}$

$$h(\nu - \nu_0) = 1,24 \cdot 10^{-3} - 3,72 \cdot 10^{-1} \text{ eV}$$

$$10^{-3} - 10^{-1} \text{ eV}$$

Brillouinovo sipanje: $\nu - \nu_0 \approx 0,05 - 1 \text{ cm}^{-1}$

$$h(\nu - \nu_0) = 6,2 \cdot 10^{-6} - 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

$$10^{-6} - 10^{-4} \text{ eV}$$

Rayleighovo sipanje: $\nu - \nu_0 \approx 10^{-9} - 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

$$h(\nu - \nu_0) = 1,24 \cdot 10^{-13} - 1,24 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$$

$$10^{-13} - 10^{-8} \text{ eV}$$

Valovni vektorji vidne svetlobe:

$$\lambda = 4000 - 8000 \text{ \AA}$$

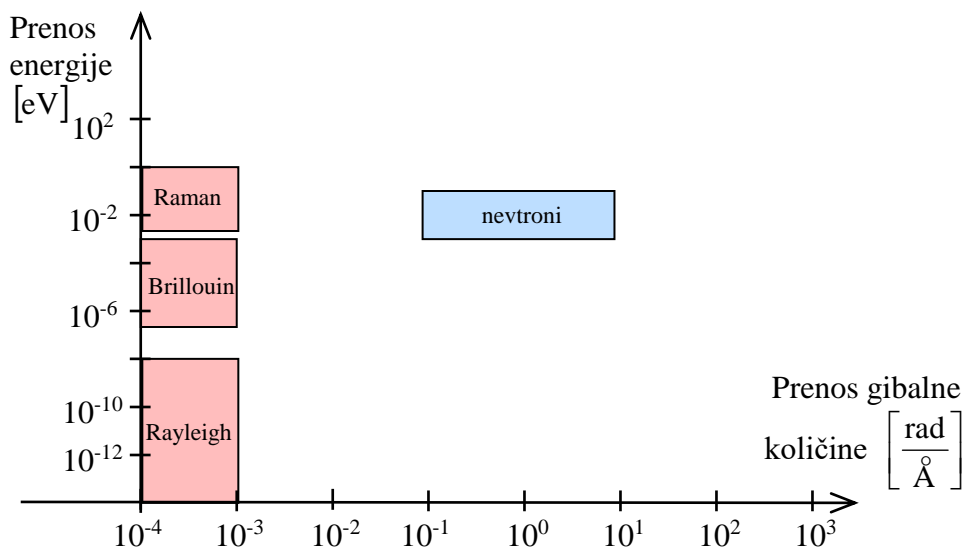
$$q = \frac{2\pi}{\lambda} = (1,57 - 0,79) \cdot 10^{-3} \frac{\text{rad}}{\text{\AA}}$$

$$10^{-4} - 10^{-3} \frac{\text{rad}}{\text{\AA}}$$

Nevtroni:

$$E \sim 10^{-3} - 10^{-1} \text{ eV}$$

$$\text{valovni vektorji: } q \sim 10^{-1} - 10^1 \frac{\text{rad}}{\text{\AA}}$$



Slika 3-4

- Z optičnim sipanjem vzorčimo ("sempliramo") recipročni prostor le v bližnji okolici $\vec{k} \approx 0$ (okrog centra Brillouinove cone), z nevtroni pa celotno Brillouinovo cono.

3.1 Ramansko in Brillouinovo sipanje

Elektromagnetno polje vpade na snov:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \vec{f}_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

$$\left. \begin{array}{l} E_0 \dots \text{amplituda} \\ \vec{q} \dots \text{valovni vektor} \\ \omega \dots \text{krožna frekvenca} \\ \vec{f}_0 \dots \text{polarizacijski vektor} \end{array} \right\} \text{vpadna svetloba}$$

- Pozitivni in negativni naboji na atomih in molekulah se izmaknejo iz ravnovesnih leg in zanihajo.
- Ustvari (inducira) se oscilirajoča električna dipolna polarizacija \vec{p} , ki seva sipane valove naprej:

$$\vec{p}(t) = \underline{\alpha} \vec{E}(t)$$

$\underline{\alpha}$... tenzor elektronske polarizabilnosti sistema (na enoto volumna)

- $\underline{\alpha}$ je moduliran s termičnimi ekscitacijami v kristalu
- Intenziteta in prostorska porazdelitev sipane svetlobe je odvisna od sprememb $\underline{\alpha}$ zaradi interakcije s snovjo

- Vibracijska energija kristala: $\sum \frac{1}{2} m \omega_0^2 (x_i - x_j)^2$

x_i, x_j ... odmika sosednjih ionov iz ravnovesnih leg zaradi nihanj kristalne mreže

$Q_j(\vec{k})$... fononske normalne koordinate (=Fourierove transformirane odmikov x_i)

Komponente tenzorja elektronske polarizabilnosti α_{mn} lahko razvijemo po generaliziranih fononskih normalnih koordinatah $Q(\vec{k}, t)$:

$$\begin{aligned} \alpha_{mn} &= \alpha_{mn}^{(0)} + \sum_j C_{mn}^j Q_j(\vec{k}, t) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{mn}^{ij} Q_j(\vec{k}, t) Q_i(\vec{k}, t) + \dots = \\ &= \alpha_{mn}^{(0)} + \alpha_{mn}^{(1)} + \alpha_{mn}^{(2)} + \dots \end{aligned}$$

$$C_{mn}^j = \left(\frac{\partial \alpha_{mn}}{\partial Q_j} \right)_0; \quad \underline{\alpha} \dots \text{simetričen tenzor} \Rightarrow C_{mn}^j = C_{nm}^j$$

$$C_{mn}^{ij} = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{mn}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_0$$

- konstantni člen $\alpha_{mm}^{(0)}$... Rayleighovo sipanje (elastično, frekvenca sipane svetlobe je enaka frekvenci vpadne svetlobe)
- člen prvega reda $\alpha_{mm}^{(1)}$ je linearen v Q :
 - Ramansko sipanje 1. reda (na optičnem fononu)
 - Brillouinovo sipanje 1. reda (na akustičnem fononu)
- člen drugega reda $\alpha_{mm}^{(2)}$ (kvadratičen v Q):
 - Ramansko sipanje 2. reda (sipanje na dveh fononih lahko akustičnih ali optičnih) \Rightarrow zvezen spekter ("ozadje")

3.2 Ramansko in Brillouinovo sipanje 1. reda

- absorpcija ali emisija enega fonona
- fononska frekvenca $\omega_s(\vec{k})$; \vec{k} ... valovni vektor fonona, s ... polarizacija fonona

- valovni vektor fotona vidne svetlobe: $q = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$
- dimenzija Brillouinove cone: 10^8 cm^{-1}

- vzorčimo ("sempliramo") le fonone v bližini centra Brillouinove cone ($\vec{k} \approx 0$)
- valovni vektor fotona (svetlobe) v snovi se spremeni glede na vrednost v vakuumu:
 n ... lomni količnik kristala

$\frac{c}{n}$... hitrost svetlobe v snovi (c = hitrost v vakuumu)

$\lambda_{snov} = \frac{c}{n v} = \frac{\lambda}{n}$... valovna dolžina svetlobe v snovi (λ = valovna dolžina v vakuumu)

$q_{snov} = \frac{2\pi}{\lambda_{snov}} = \frac{n 2\pi}{\lambda} = n q$ (q = valovni vektor v vakuumu)

- \vec{q} ... valovni vektor vpadne svetlobe v vakuumu
 $n \vec{q}$... valovni vektor vpadne svetlobe v snovi
 \vec{q}' ... valovni vektor sipane svetlobe v vakuumu
 $n \vec{q}'$... valovni vektor sipane svetlobe v snovi
- ω ... vpadni foton
 ω' ... sipani foton
- \vec{k} ... valovni vektor fonona (mrežnega nihanja)

- ohranitev energije

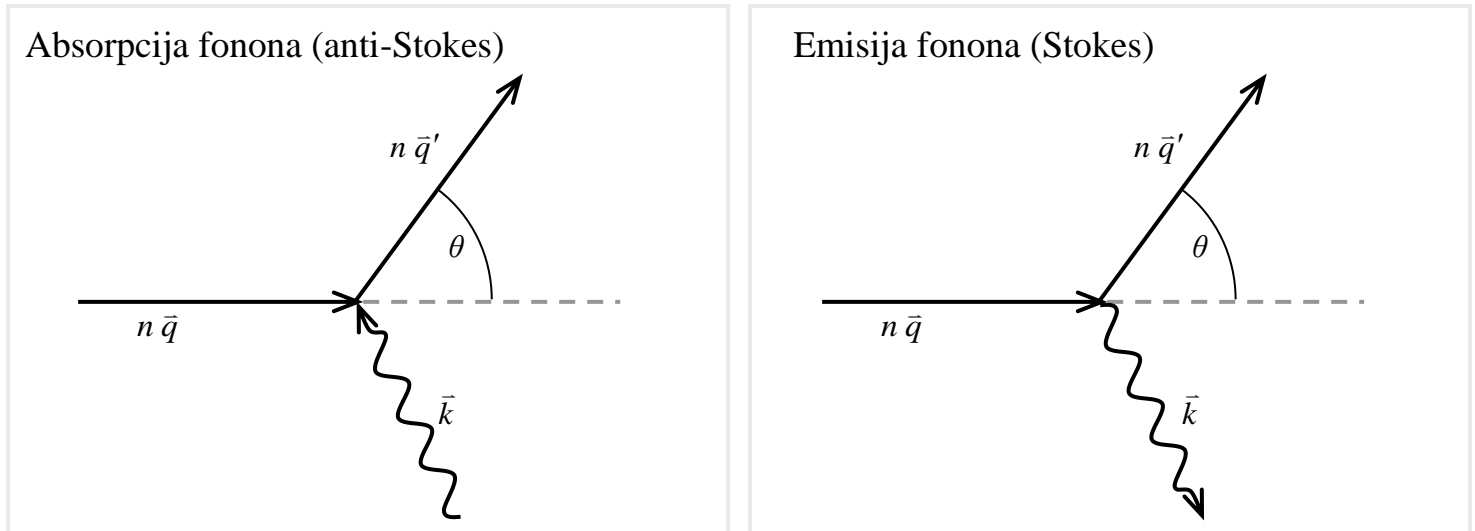
$$\hbar \omega' = \hbar \omega \pm \hbar \omega_s(\vec{k})$$

- ohranitev kristalnega momenta:

$$\hbar n \vec{q}' = \hbar n \vec{q} \pm \hbar \vec{k} + \hbar \vec{K}$$

+ \longrightarrow absorpcija fonona (anti-Stokesova komponenta sipane svetlobe)

- emisija fonona (Stokesova komponenta sipane svetlobe)
- fotonska valovna vektorja \vec{q} in \vec{q}' sta majhna v primerjavi z velikostjo Brillouinove cone \Rightarrow če je fononski valovni vektor \vec{k} v 1. Brillouinovi coni, potem $\vec{K} = 0$



Slika 3.2-1

$$\hbar \omega' = \hbar \omega \pm \hbar \omega_s(\vec{k})$$

$$\hbar n\vec{q}' = \hbar n\vec{q} \pm \hbar \vec{k}$$

energija fonona: reda $\hbar \omega_D \approx 10^{-2}$ eV

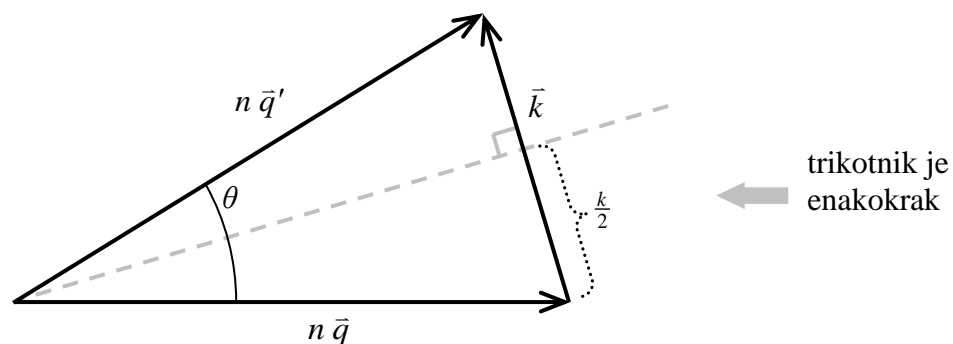
energija fotona: nekaj eV

ω_D ... Debyeova frekvenca

$$\hbar \omega_D = k_B \theta_D$$

θ_D ... Debyeova temperatura (tipično med 100 in 500 K)

$|\vec{q}| \approx |\vec{q}'|$ (ker je sprememba valovnega vektorja zelo majhna)



Slika 3.2-2

$$\frac{\frac{k}{2}}{nq} = \sin \frac{\theta}{2}$$

$$k = 2nq \sin \frac{\theta}{2} = \frac{2\omega n}{c} \sin \frac{\theta}{2}$$

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{\omega}{c}$$

- eksperimentalno merimo smer \vec{k} in majhno spremembo fotonske frekvence $\omega' - \omega$

3.2.1 Brillouinovo sipanje

akustični fonon v bližini $\vec{k} = 0$

$$\omega_s(\vec{k}) = c_s(\hat{k})k$$

$c_s(\hat{k})$... hitrost zvoka v dani smeri \hat{k}

$$\omega' - \omega = \omega_s(\vec{k}) = c_s(\hat{k})k$$

$$\Delta\omega = c_s(\hat{k}) \cdot \frac{2\omega n}{c} \sin \frac{\theta}{2}$$

$$c_s(\hat{k}) = \frac{\Delta\omega}{2\omega} \frac{c}{n} \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}}$$

- $c_s(\hat{k})$ dobimo iz meritve premika fotonske frekvence $\omega' - \omega = \Delta\omega$ in sipalnega kota

3.2.2 Vpliv simetrije kristalne mreže na Ramanske in Brillouinove spektre

Kristal z N atomi v osnovni celici:

- 3 akustične veje $\omega_s(\vec{k})$
- $3N - 3$ optične veje $\omega_s(\vec{k})$
- v kristalu brez simetrije pričakujemo $3N - 3$ Ramanskih dubletov in 3 Brillouinove dublete (dublet: Stokes + anti-Stokes)
- kadar so atomi v kristalu na mestih s simetrijo inverzije, je sprememba elektronske polarizabilnosti kvadratična v atomskih odmikih (ali normalnih koordinatah)
- tedaj so členi prvega reda $C_{mn}^j = 0$ za optične fonone \Rightarrow ni Ramanskega sipanja 1. reda
- vsi kristali, neodvisno od simetrije, vedno kažejo Brillouinove spektre 1. reda, ker akustični fononi vedno inducirajo spremembe 1. reda v tenzorju elektronske polarizabilnosti

4 Magnetna resonanca

NMR ... jedrska magnetna resonanca
1946 Bloch, Purcell (ZDA)

EPR ... elektronska paramagnetna resonanca
1944 Zavoisky (Kazan, Rusija)

- Magnetne resonance merijo lokalne lastnosti snovi v okolici resonančnih atomskih jeder
- Ostale spektroskopije: merijo kolektivni odziv snovi na zunanje električno ali magnetno polje
- NMR uporablja magnetne dipolne momente in električne kvadrupolne momente atomskih jeder; gleda absorpcijo EM valov (RF področje) med dipolnimi energijskimi nivoji v zunanjem magnetnem polju in kvadrupolnimi nivoji v lokalnih gradientih električnega polja (EFG)
- EPR uporablja magnetne dipolne momente nesparjenih elektronov, opazuje absorpcijo med dipolnimi nivoji v zunanjem magnetnem polju
- Jedrski in elektronski magnetni dipolni momenti in jedrski kvadrupolni momenti so sklopljeni s kristalno mrežo \Rightarrow NMR in EPR posredujeta lokalno informacijo o kristalu

5 NMR spektroskopija

5.1 Atomsko jedro v magnetnem polju

- Jedro ima vrtilno količino $\vec{\Gamma}$, ki se izrazi z operatorjem spina $\vec{I} = (I_x, I_y, I_z)$

$$\vec{\Gamma} = \hbar \vec{I}$$

- v magnetnem polju zavzame vrtilna količina končno število projekcij na kvantizacijsko os, ki leži v smeri magnetnega polja.
- število projekcij: $2I + 1$, kjer je I spinsko kvantno število (kratko: spin jedra)
- spin je odvisen od vrste izotopa:
 - je lahko celoštevilčen $I = 1, 2, 3, \dots$
 - ali ima polovične vrednosti $I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$
- vsaka projekcija vrtilne količine ustreza lastnemu stanju z komponente operatorja spina I_z in je določena z magnetnim kvantnim številom m , ki predstavlja pričakovano vrednost operatorja I_z za lastno spinsko stanje $|m\rangle$:

$$m = \langle m | I_z | m \rangle$$

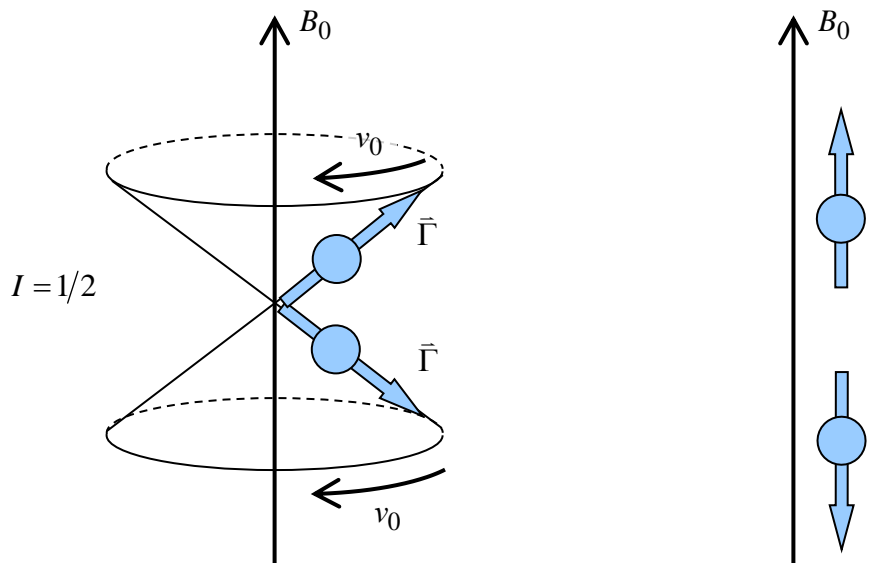
$m \dots I, I-1, I-2, \dots, -I+2, -I+1, -I$, skupno $2I+1$ vrednosti

Primer: vodikovo jedro (proton) ^1H :

$$I = 1/2$$

- možni sta dve projekciji vrtilne količine na kvantizacijsko os ($2I + 1 = 2$), ki ustrezata magnetnima kvantnima številoma $m = 1/2$ in $m = -1/2$. Ena od projekcij je usmerjena v smer polja, druga v nasprotno smer. Pri vsaki od projekcij se vrtilna količina nahaja nekje na plašču stožca z vzdolžno osjo v smeri magnetnega polja in okrog njega precesira.

- Poenostavljena slika: magnetni dipolni moment = spin, ki je paralelen ali antiparalelen polju



vrtilna količina protona (vodikovo jedro ^1H , $I = 1/2$) v magnetnem polju

poenostavljena slika

Slika 5.1-1

5.2 Magnetni dipolni moment jedra

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} = \gamma \hbar \vec{I}$$

$\vec{\mu}$ in \vec{I} sta paralelna

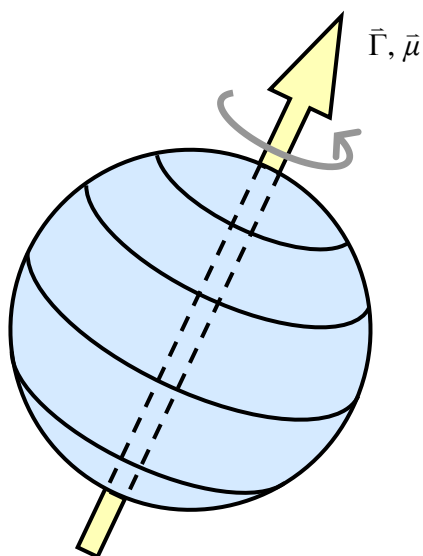
γ ... giromagnetno razmerje (razmerje med nabojem in maso jedra)

- vsak izotop ima drugačen γ

5.3 Klasičen izračun giromagnetnega razmerja γ

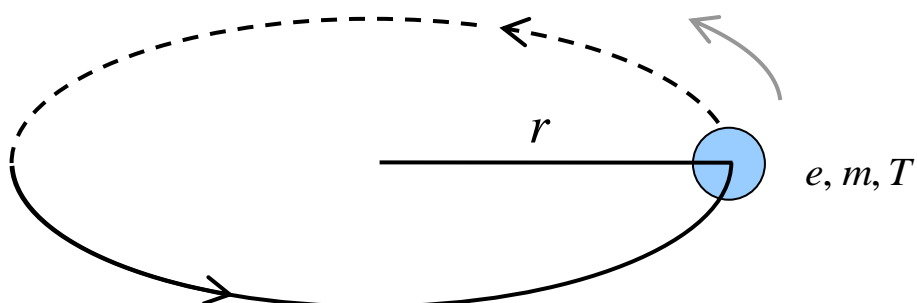
- jedro je električno nabita kroglica, ki se vrti okrog neke osi
- ima vrtilno količino \vec{I}
- vrtenje predstavlja krožni električni tok, posledica je magnetni dipolni moment $\vec{\mu}$

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$



Slika 5.3-1

- vrteče jedro aproksimiramo z ravninsko tokovno zanko
- delec z maso m in nabojem e kroži enakomerno po zanki z radijem r in obhodnim časom T



Slika 5.3-2

$$\Gamma = m v r = \frac{m 2\pi r^2}{T} \quad \left(\text{upoštevamo } v = \frac{2\pi r}{T} \right)$$

$$\mu = I S = \frac{e \pi r^2}{T} \quad \left(\text{upoštevamo } I = \frac{e}{T} \text{ in } S = \pi r^2 \right)$$

$$\mu = \gamma \Gamma \Rightarrow \frac{e \pi r^2}{T} = \gamma \frac{m 2\pi r^2}{T} \Rightarrow \boxed{\gamma = \frac{e}{2m}}$$

$e \propto N_p$ (število protonov)

$m \propto N_p + N_n$ (število protonov + nevtronov)

- γ pada z rastočim masnim številom izotopa
 - težka jedra: majhen γ in μ
 - vodik ^1H : največji γ in μ

5.4 Energijski nivoji jedrskega magnetnega dipola (spina) v magnetnem polju

Hamiltonova funkcija:

$$H_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar B_0 I_z$$

H_z ... Zeemanski člen

$$\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$$

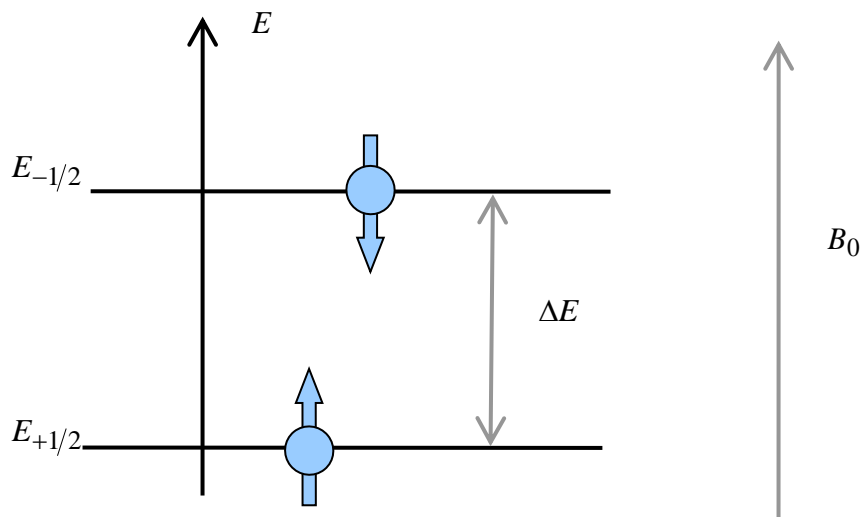
$|m\rangle$... lastna stanja I_z

$$E_m = \langle m | H_z | m \rangle = -\gamma \hbar B_0 \langle m | I_z | m \rangle = -\gamma \hbar B_0 m$$

Primer: $I = 1/2 \Rightarrow m = \pm 1/2$

$$E_{1/2} = -\frac{1}{2} \gamma \hbar B_0$$

$$E_{-1/2} = \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0$$



Slika 5.4-1

Energijska razlika:

$$\Delta E = E_{-1/2} - E_{1/2} = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_0$$

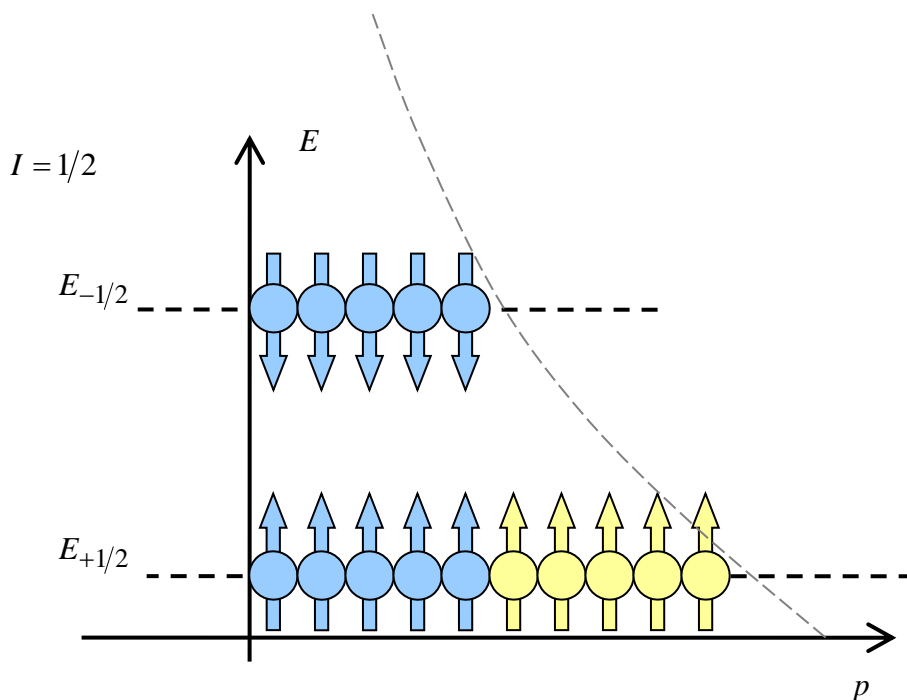
$\omega_0 = \gamma B_0$... Larmorjeva frekvenca (= krožna frekvenca v enotah rad/s)

5.5 Zasedenost energijskih nivojev v termičnem ravnovesju

- zasedenost je Boltzmannova
- zasedenost p_m stanja z energijo E_m :

$$p_m = \frac{e^{-E_m/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}}$$

$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K ... Boltzmannova konstanta



Slika 5.5-1

Jedrska spinska magnetizacija M_0 (ravnovesna):

- presežek jeder s spinom »gor« na spodnjem nivoju glede na število jeder s spinom »dol« na zgornjem nivoju

Razlika zasedenosti (vodik ^1H , $I=1/2$)

$B_0 = 1$ T, T = sobna :

$$\Delta p = p_{1/2} - p_{-1/2} = \frac{e^{-E_{1/2}/k_B T} - e^{-E_{-1/2}/k_B T}}{e^{-E_{1/2}/k_B T} + e^{-E_{-1/2}/k_B T}} \approx \left(e^{-E_m/k_B T} \approx 1 - \frac{E_m}{k_B T} \right)$$

$$\approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_{1/2}}{k_B T} - 1 + \frac{E_{-1/2}}{k_B T} \right) = \frac{E_{-1/2} - E_{1/2}}{2k_B T}$$

$$E_{-1/2} - E_{+1/2} = \hbar \omega_0 = h \nu_0$$

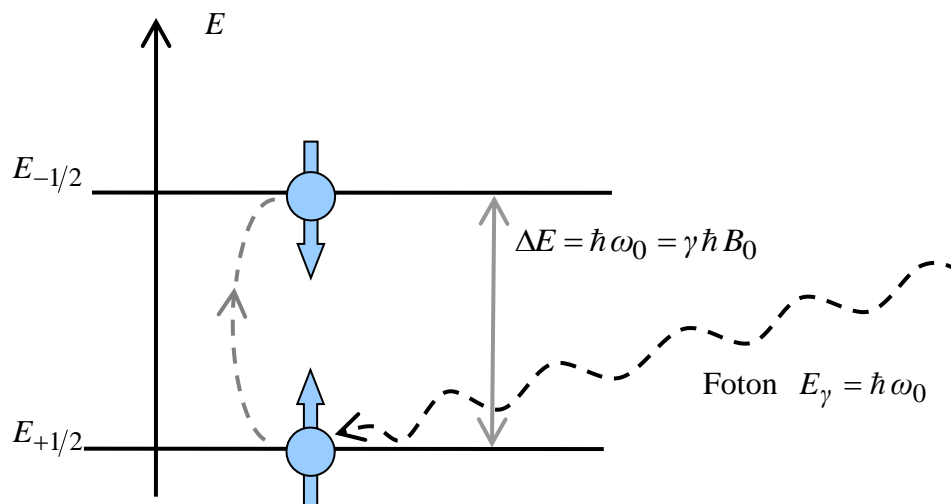
$$\Delta p = \frac{h \nu_0}{2k_B T} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J s} \cdot 42.6 \times 10^6 \text{ s}^{-1}}{2 \cdot 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 3 \times 10^2 \text{ K}} = 3.4 \times 10^{-6}$$

vodik ^1H : $B_0 = 1 \text{ T} \Rightarrow \nu_0 = 42.6 \text{ MHz}$

- na 10^6 spinov »dol« jih je usmerjenih »gor« $10^6 + 6$
- v 1 cm^3 je okrog $N_A \approx 10^{23}$ (Avogadrovo število) jeder, jedrska magnetizacija je majhna, a eksperimentalno opazljiva
- elektronska magnetizacija: 1838-krat večja, ker je magnetni moment elektrona za ta faktor večji od magnetnega momenta protona

5.6 Resonančni eksperiment

- prehode med energijskimi stanji magnetnega dipola jedra v magnetnem polju povzročimo z elektromagnetnimi valovi (fotoni)
- ko je energija fotona $\hbar \omega = \hbar \omega_0 = \gamma \hbar B_0$, pride do absorpcije fotona in preskoka spina na višji energijski nivo



Slika 5.6-1

Resonanca: do absorpcije pride le, ko je energija fotona enaka energijski razliki obeh nivojev

ω_0 ... resonančna (Larmorjeva frekvenca)

Ocena reda velikosti Larmorjeve frekvence za vodikovo jedro v magnetnem polju $B_0 = 1 \text{ T}$

- uporabimo klasičen izraz za giromagnetno razmerje $\gamma = \frac{e}{2m}$

$$^1\text{H} \dots \gamma = \frac{e}{2m} = \frac{1.6 \times 10^{-19} \text{ As}}{2 \cdot 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}} = 4.8 \times 10^7 \frac{\text{As}}{\text{kg}}$$

e ... naboj protona

m ... masa protona

$$B_0 = 1 \text{ T} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{As}^2}$$

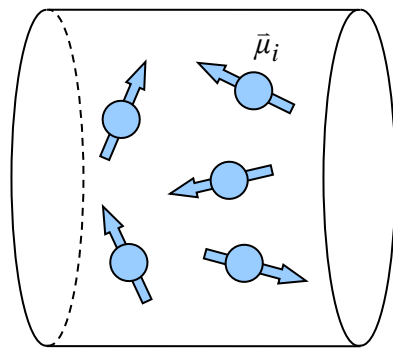
$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma B_0$$

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = \frac{4.8 \times 10^7 \text{ As} \cdot 1 \text{ kg}}{6.28 \text{ kg As}^2} = 7.6 \text{ MHz} \dots \text{radiofrekvenčno območje}$$

- dejanski γ protona je za faktor ≈ 5 večji od klasične vrednosti, prava frekvenca v $B_0 = 1 \text{ T}$ je $\nu_0 = 42.6 \text{ MHz}$

5.7 NMR v klasični sliki

- primeren za opis spin-mrežne in spin-spinske relaksacije
 - za izračun NMR spektra
 - Snov v magnetnem polju (=sistem magnetnih dipolnih momentov jeder v statičnem magnetnem polju)
- a) $\vec{B} = 0$: ni preferenčne smeri za orientacijo magnetnih momentov

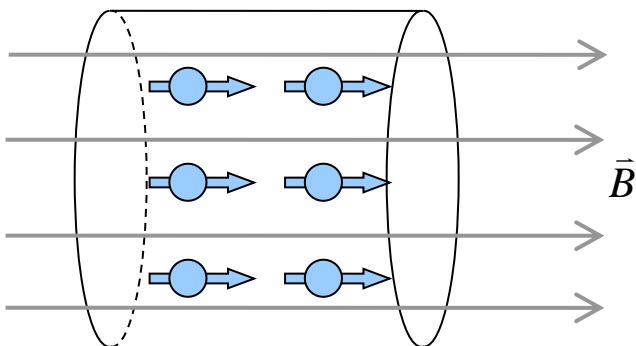


jedrska magnetizacija:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_j \vec{\mu}_j = 0$$

Slika 5.7-1

- b) $\vec{B} \neq 0$ (=konst.)



$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_j \vec{\mu}_j \neq 0$$

Slika 5.7-2

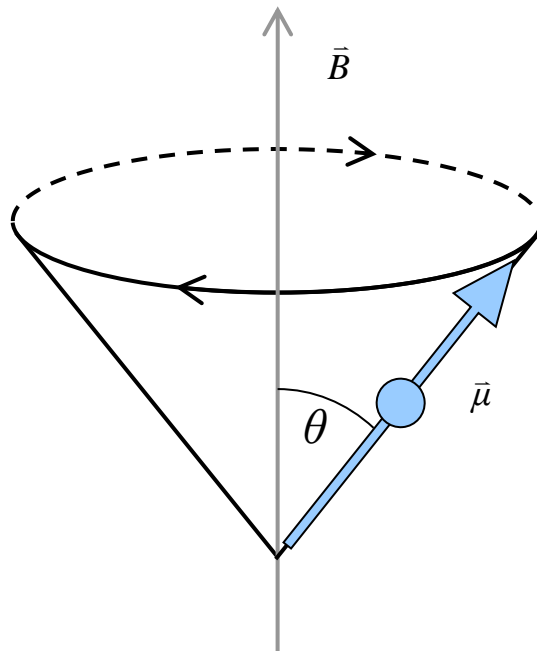
5.7.1 Gibalna enačba za magnetni dipolni moment v statičnem homogenem magnetnem polju

$\vec{\mu}$ ni paralelen \vec{B} : nanj deluje navor $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$

navor: $\vec{\tau} = \frac{d\vec{\Gamma}}{dt}$

$\frac{d\vec{\Gamma}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad \cdot \gamma$ ter upoštevamo $\vec{\mu} = \gamma \vec{\Gamma} = \gamma \hbar \vec{I}$

$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}$ precesijska enačba



Slika 5.7-3

enako velja za magnetizacijo:

$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{B}$... Blochova enačba

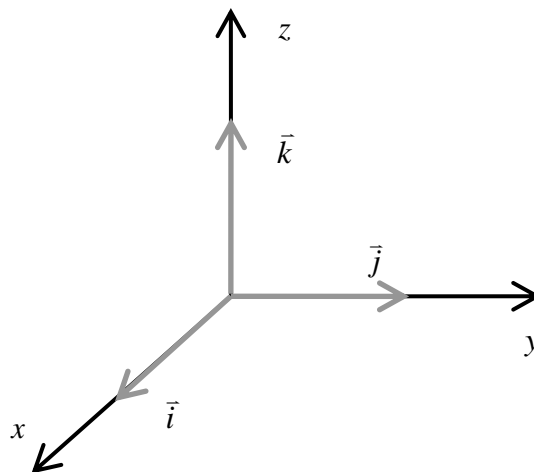
Opis precesije v rotirajočem koordinatnem sistemu

- definirajmo laboratorijski in rotirajoči koordinatni sistem
- laboratorijski sistem: koordinatne osi so podane s tremi enotnimi vektorji \vec{i} , \vec{j} in \vec{k} , ki so med seboj pravokotni

$\vec{i} = (1,0,0)$... kaže v smeri x laboratorijskega sistema

$\vec{j} = (0,1,0)$... — || — y — || —

$\vec{k} = (0,0,1)$... — || — z — || —



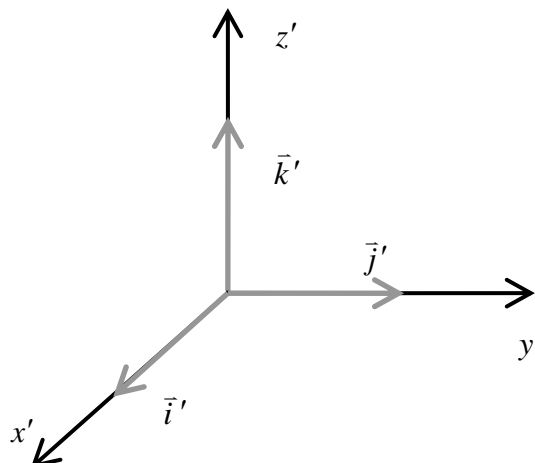
Slika 5.7-4

- rotirajoči koordinatni sistem:

$\vec{i}' = (1,0,0)$... kaže v smeri x' rotirajočega koordinatnega sistema

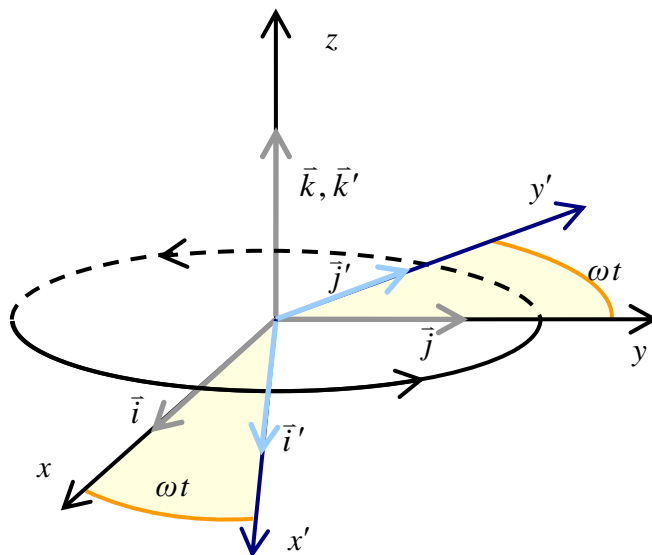
$\vec{j}' = (0,1,0)$... — || — y' — || —

$\vec{k}' = (0,0,1)$... — || — z' — || —



Slika 5.7-5

- zveza med laboratorijskim in rotirajočim sistemom:
 - vektorja \vec{k} in \vec{k}' sta vzporedna, kažeta v smer magnetnega polja \vec{B}
 - rotirajoči sistem se vrti okrog \vec{k}' s kotno hitrostjo ω



Slika 5.7-6

Transformacijska enačba za časovno spreminjanje splošnega vektorja \vec{F} iz laboratorijskega v rotirajoči koordinatni sistem

$\vec{F}(t)$... poljuben časovno odvisen vektor

$\frac{d\vec{F}(t)}{dt}$... časovna sprememba \vec{F} v laboratorijskem sistemu $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$

$\frac{\delta\vec{F}(t)}{\delta t}$... — || — v rotirajočem sistemu $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}'$

$$\frac{d\vec{F}(t)}{dt} = \frac{\delta\vec{F}(t)}{\delta t} + \vec{\omega} \times \vec{F}$$

5.7.2 Transformacija precesijske enačbe iz laboratorijskega v rotirajoči sistem

$$\vec{B} = B_0 \vec{k}$$

smer vrtenja: $\vec{\omega} = -\omega \vec{k}$

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} + \vec{\omega} \times \vec{\mu} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}$$

$$\frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times \gamma \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{k}$$

Uvedemo efektivno magnetno polje \vec{B}_{ef} v rotirajočem sistemu:

$$\vec{B}_{ef} = \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{k}$$

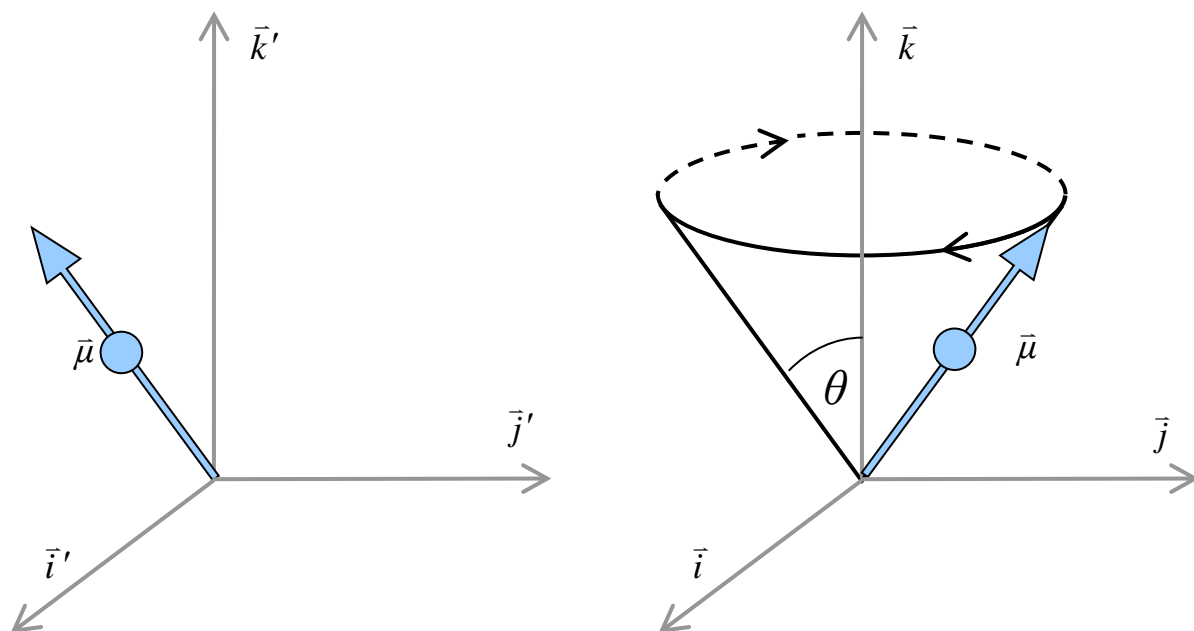
Definirajmo precesijsko (resonančno, Larmorjevo) frekvenco:

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

Kadar se rotirajoči sistem vrti s frekvenco $\omega = \omega_0 = \gamma B_0$, dobimo v rotirajočem sistemu:

$$\vec{B}_{ef} = 0 \Rightarrow \frac{\delta\vec{\mu}}{\delta t} = 0 \Rightarrow \vec{\mu} = \text{konst.}$$

- $\omega = \omega_0$: resonančni pogoj
- tedaj se rotirajoči koordinatni sistem vrti skupaj s precesirajočim magnetnim momentom $\vec{\mu}$ okrog smeri $\vec{B} = B_0 \vec{k}$
- v rotirajočem sistemu je $\vec{\mu}$ statičen
- v laboratorijskem sistemu $\vec{\mu}$ precesira okrog $\vec{B} = B_0 \vec{k}$ s precesijsko (Larmorjevo) frekvenco ω_0 pri konstantnem kotu θ med $\vec{\mu}$ in \vec{B}



Slika 5.7-7 (levo: magnetni moment ob izpolnjenem resonančnem pogoju v vrtečem koordinatnem sistemu; desno: magnetni moment ob izpolnjenem resonančnem pogoju v laboratorijskem sistemu)

5.7.3 Efekt radiofrekvenčnih pulzov

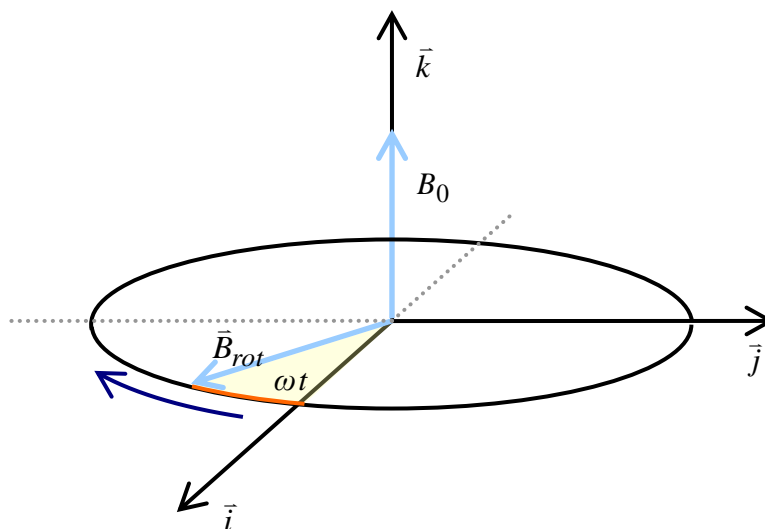
Magnetni dipol v časovno odvisnem magnetnem polju $\vec{B}_{rot}(t)$:

- za potrebe pulznih NMR eksperimentov je ugodno izpeljati gibalno enačbo za magnetni dipol v magnetnem polju, ki je vsota statičnega polja $B_0 \vec{k}$ vzdolž osi z in časovno odvisnega polja $\vec{B}_{rot}(t)$, ki se vrti v ravnini pravokotni na statično polje:

$$\vec{B}(t) = B_0 \vec{k} + \vec{B}_{rot}(t)$$

$\vec{B}_{rot}(t)$ v laboratorijskem sistemu:

$$\vec{B}_{rot}(t) = \vec{i} B_1 \cos \omega t - \vec{j} B_1 \sin \omega t$$



Slika 5.7-8

Transformacija v rotirajoči koordinatni sistem, ki se vrti s kotno hitrostjo $\vec{\omega} = -\omega \vec{k}$:

- v rotirajočem sistemu dobimo statično polje

$$\vec{B}_{rot}^* = \vec{i}' B_1 \text{ v smeri } x'$$

- gibalno enačbo v laboratorijskem sistemu

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \left(B_0 \vec{k} + \vec{B}_{rot}(t) \right)$$

transformiramo v rotirajoči sistem $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}'$

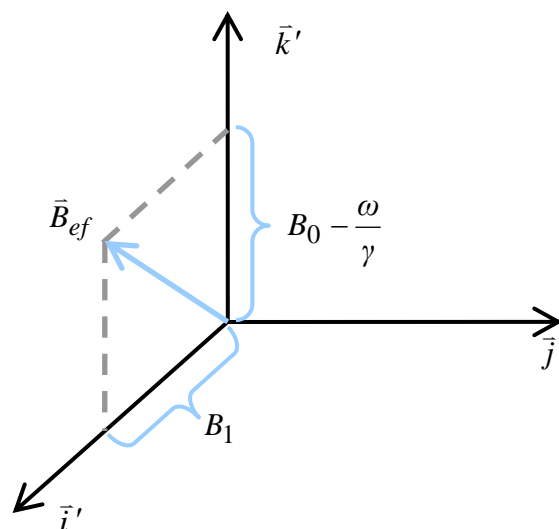
$$\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta t} = \vec{\mu} \times \gamma \left[\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{k}' + B_1 \vec{i}' \right] = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}_{ef}$$

efektivno magnetno polje:

$$\vec{B}_{ef} = \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{k}' + B_1 \vec{i}'$$

velikost:

$$|\vec{B}_{ef}| = B_{ef} = \sqrt{\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right)^2 + B_1^2}$$



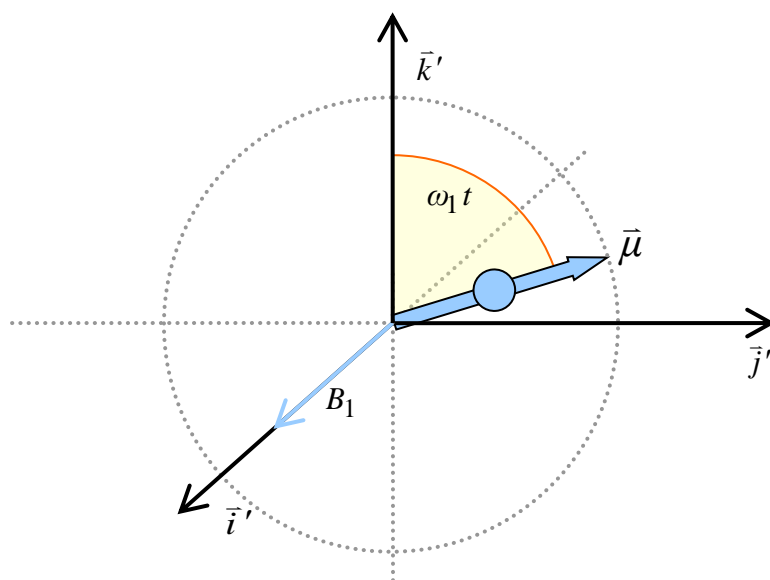
Slika 5.7-9

v resonanci ($\omega = \omega_0 = \gamma B_0$) velja:

$$\vec{B}_{ef} = B_1 \vec{i}'$$

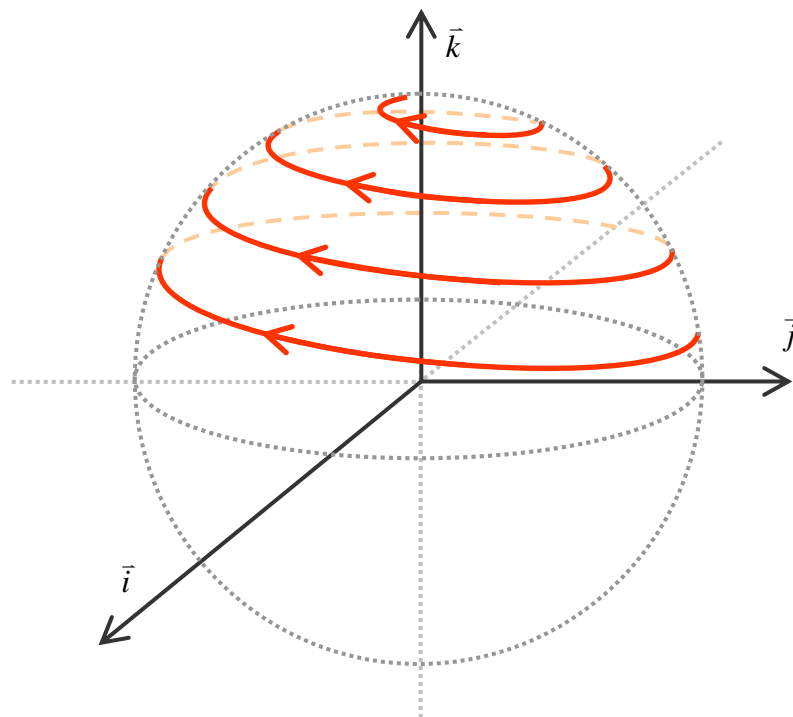
\Rightarrow efektivno polje leži v ravnini pravokotni na statično magnetno polje

- Gibanje magnetnega dipola v resonanci v rotirajočem sistemu je precesija okrog $\vec{B}_{ef} = B_1 \vec{i}'$ s precesijsko frekvenco $\omega_1 = \gamma B_1$



Slika 5.7-10

- v resonanci (ko je krožna frekvenca ω enaka ω_0) lahko z uporabo rotirajočega polja izmaknemo magnetne dipolne momente jeder (in s tem jedrsko magnetizacijo) iz termične ravnovesne lege, kjer so magnetni momenti vzporedni statičnemu magnetnemu polju
- čim so momenti izmaknjeni iz ravnovesne lege, pričnejo precesirati okrog statičnega polja s frekvenco ω_0 . Ob sočasni prisotnosti rotirajočega polja $\vec{B}_{rot}(t)$ izvajajo momenti v laboratorijskem sistemu sestavljeno precesijo okrog $B_0 \vec{k}$ s krožno frekvenco $\omega_0 = \gamma B_0$ in okrog $B_1 \vec{i}'$ s krožno frekvenco $\omega_1 = \gamma B_1$



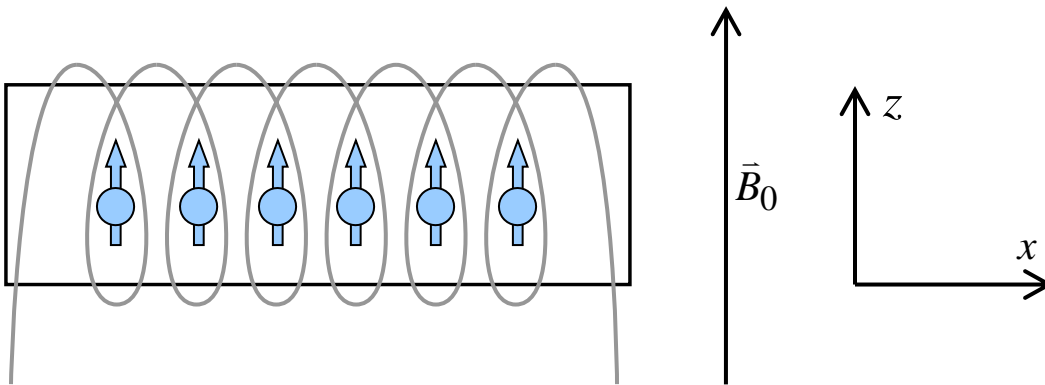
Slika 5.7-11

5.7.4 Radiofrekvenčni pulzi

Rotirajoče magnetno polje je težko ustvariti. Uporabimo linearno polarizirano polje, ki ima v laboratorijskem sistemu obliko

$$\vec{B}(t) = \vec{i} 2B_1 \cos \omega t$$

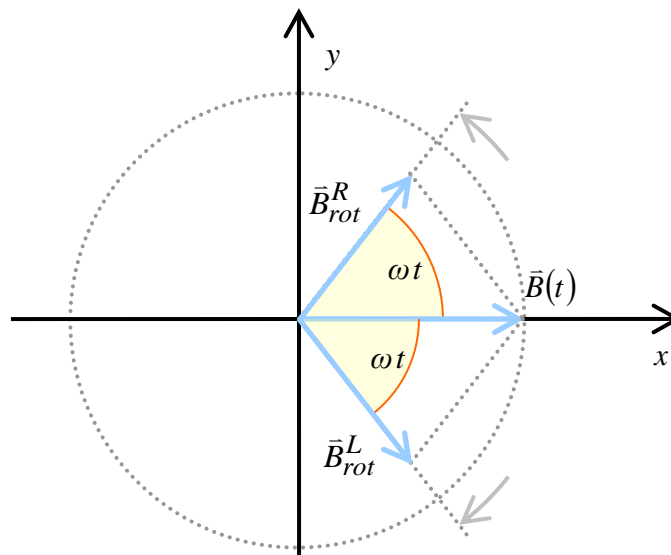
- Tako polje ustvarimo z vzbujanjem tuljave v obliki solenoida (zvitka) s sinusno napetostjo, kjer os x definiramo v smeri osi tuljave



Slika 5.7-12

Linearno polarizirano polje razstavimo na dve rotirajoči polji v x, y ravnini, ki se vrtita v nasprotnih smereh:

$$\begin{aligned} \vec{B}(t) &= \vec{i} 2B_1 \cos \omega t = \\ &= (\vec{i} B_1 \cos \omega t + \vec{j} B_1 \sin \omega t) + (\vec{i} B_1 \cos \omega t - \vec{j} B_1 \sin \omega t) = \vec{B}_{rot}^R + \vec{B}_{rot}^L \end{aligned}$$



Slika 5.7-13

- v resonanci se ena ob obeh rotirajočih komponent $(\vec{B}_{rot}^L(t))$ vrti skupaj s precesirajočimi magnetnimi momenti in je zato v rotirajočem sistemu statična; druga $(\vec{B}_{rot}^R(t))$ se vrti v nasprotni smeri z dvojno frekvenco $2\omega_0 \Rightarrow$ njeno časovno povprečje je nič, nima vpliva na magnetne momente.

Pulz $\pi/2$ in pulz π :

Časovno odvisno polje lahko vključimo za končen čas trajanja τ . Tedaj govorimo o radiofrekvenčnem pulzu.

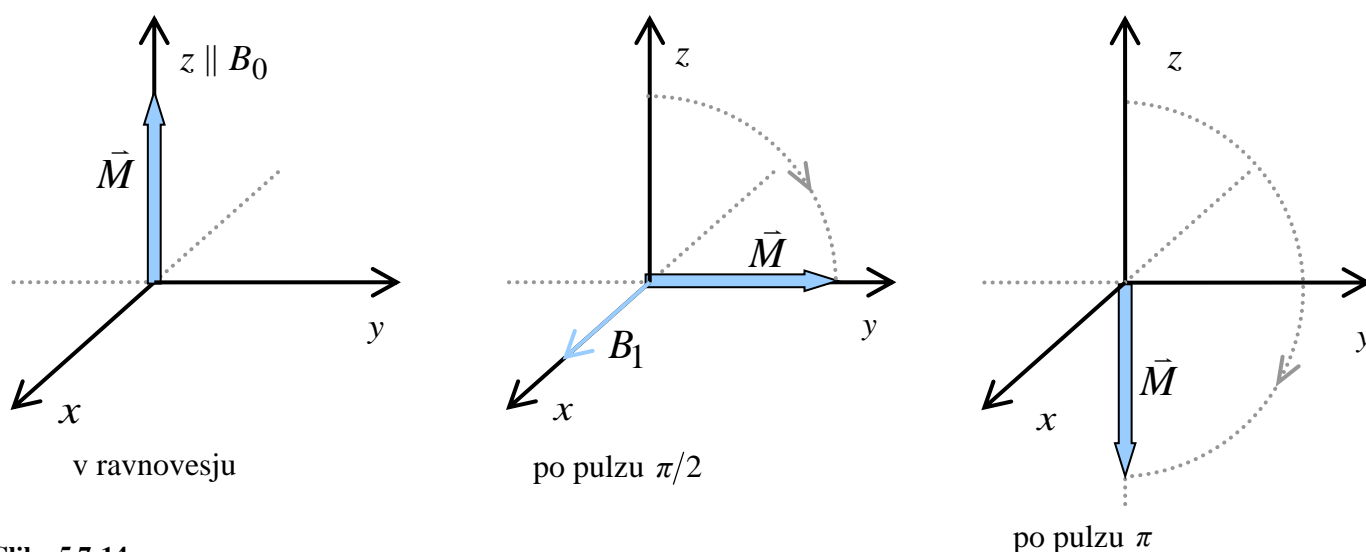
- pred pričetkom pulza so magnetni momenti v ravnovesni legi vzdolž zunanjega polja
- v času trajanja pulza se momenti izmaknejo iz ravnovesne lege in precesirajo okrog $B_1 \vec{i}'$; v času τ je precesijski kot $\theta = \gamma B_1 \tau$

• **pulz $\pi/2$:** τ je izbran tako, da je precesijski kot okrog $B_1 \vec{i}'$ enak 90°

$$\omega_1 = \frac{d\theta}{dt} = \gamma B_1 \Rightarrow \theta = \gamma B_1 \tau = \frac{\pi}{2}$$

- po koncu pulza $\pi/2$ se magnetni momenti nahajajo v ravnini pravokotni na statično zunanje polje in pričnejo okrog njega precesirati z $\omega_0 = \gamma B_0$
- tudi jedrska magnetizacija je v tej ravnini

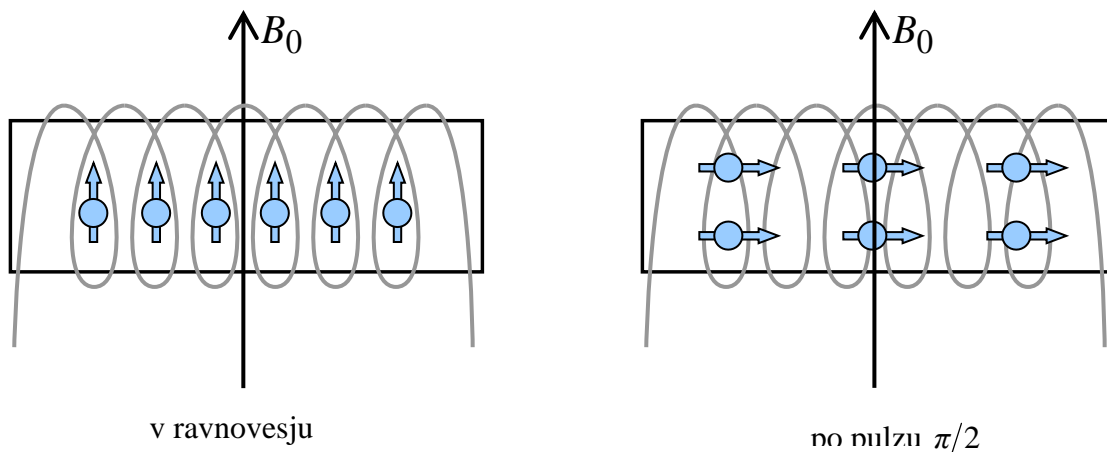
pulz π : τ je izbran tako, da je precesijski kot okrog $B_1 \vec{i}'$ enak π (ali 180°). Po koncu pulza π je jedrska magnetizacija antiparalelna zunanjemu polju in okrog njega ne precesira.



Slika 5.7-14

5.8 Opazovanje signala jedrske indukcije (NMR signala)

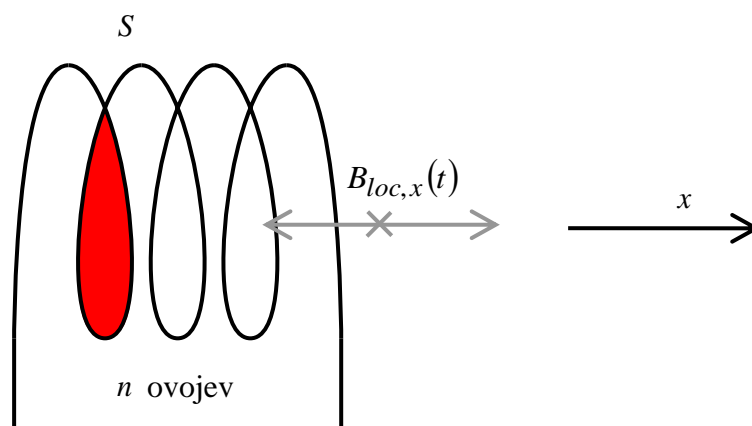
- vzorec (snov) vtaknemo v tuljavo, ki jo postavimo v statično magnetno polje
- os tuljave je pravokotna na smer zunanjega polja
- v ravnovesju se magnetni momenti jeder poravnajo v smer zunanjega polja



Slika 5.8-1

- Pulz $\pi/2$ jedrsko magnetizacijo prevrže v ravnino pravokotno na statično magnetno polje. Po koncu pulza magnetizacija precesira okrog zunanjega polja.
- jedrska magnetizacija ustvari lokalno magnetno polje $\vec{B}_{loc}(t) \propto \vec{M}(t)$
 $(\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M})$
- komponenta $\vec{B}_{loc}(t)$ pravokotna na ravnino ovojev tuljave ($B_{loc,x}(t)$) se spreminja kot $\cos \omega_0 t$:

$$B_{loc,x}(t) = B_{loc,0} \cos \omega_0 t$$



Slika 5.8-2

- skozi ovoje tuljave se spreminja magnetni pretok, inducira se električna napetost

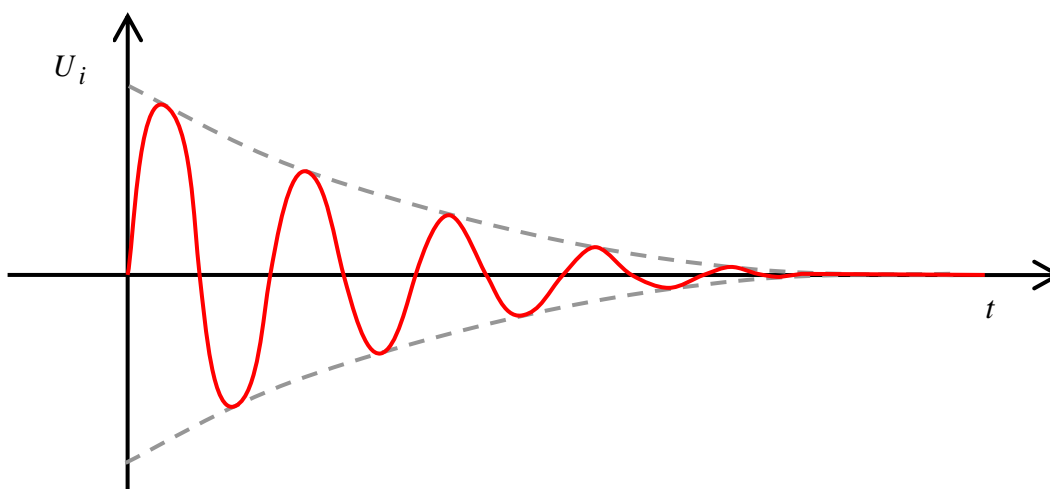
$$U_i = -\frac{d\Phi_m}{dt} = -\frac{d(n B_{loc,0} S \cos \omega_0 t)}{dt} =$$

$$= n B_{loc,0} S \omega_0 \sin \omega_0 t = U_{i,0} \sin \omega_0 t$$

$U_{i,0} = n B_{loc,0} S \omega_0$... amplituda inducirane napetosti (= NMR signala)

$$M \propto B_{loc,0} \propto B_0 \propto \omega_0 \Rightarrow U_{i,0} \propto \omega_0^2 \propto B_0^2$$

FID: free induction decay (signal proste precesije)



Slika 5.8-3

signal je v splošnem dušen zaradi spinske relaksacije

- velikostni red U_i ... μV

5.9 Spinska relaksacija

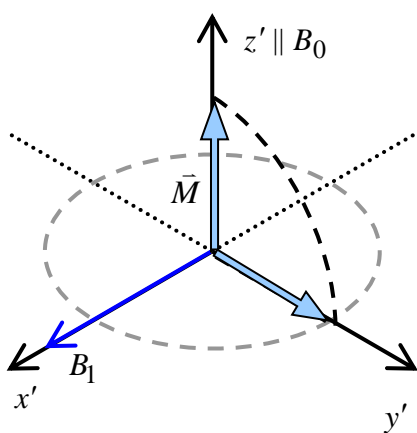
- v resonančnem eksperimentu s pomočjo RF pulzov ustvarimo transverzalno jedrsko magnetizacijo, ki precesira okrog zunanjega magnetnega polja
- precesija se s časom zaduši zaradi transverzalne (spinsko-spinske) relaksacije s karakterističnim časom T_2
- magnetizacija se tudi vrača v termično ravnovesno lego vzdolž polja. Proces se imenuje spin-mrežna relaksacija in poteka s karakterističnim časom T_1

5.9.1 Transverzalna (spin-spinska) relaksacija

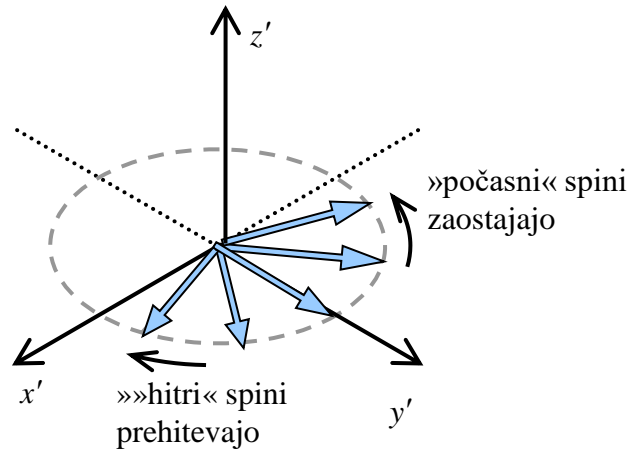
- statično zunanje magnetno polje preko volumna vzorca ni idealno homogeno. Zaradi prostorske nehomogenosti polja se precesijska frekvenca jeder preko vzorca spreminja

$$\omega_0(\vec{r}) = \gamma B_0(\vec{r})$$

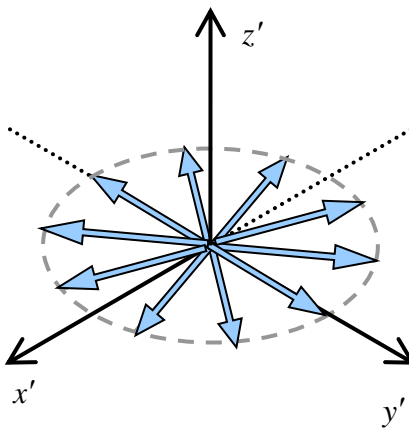
opis v rotirajočem koordinatnem sistemu, ki se vrti s povprečno kotno frekvenco ω_0 :



pulz $\frac{\pi}{2}$ prevrže magnetizacijo v precesijsko ravnino



po času t po koncu pulza



po dolgem času: »spini« so izotropno porazdeljeni, vektorska vsota magnetnih momentov je nič

Slika 5.9-1

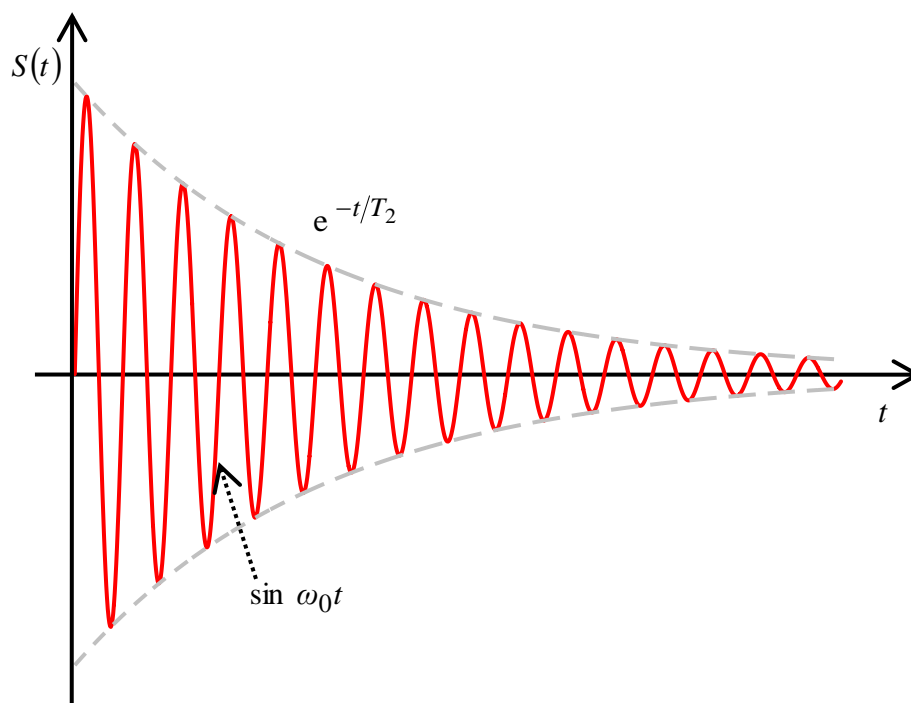
Razpad transverzalne magnetizacije:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2}$$

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0)e^{-t/T_2}$$

$M_{x,y}(0) = M_0$... ravnovesna magnetizacija

- T_2 ... spin-spinski relaksacijski čas
- razpad transverzalne magnetizacije ne zahteva izmenjave energije med spinskim sistemom in »mrežo«
- do razpada transverzalne magnetizacije pride tudi zaradi električnih in magnetnih interakcij med jedri ter jedri in mrežo, ki lokalno spremenijo precesijske frekvence jeder



Slika 5.9-2

5.9.2 Longitudinalna (spin-mrežna) relaksacija

- ko s pulzom jedrske dipole izmaknemo iz ravnovesne lege vzdolž statičnega polja, se njihova Zeemanska energija $E_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$ poveča;
- po koncu pulza se magnetizacija prične vračati v ravnovesno lego. Pri tem procesu se spreminja longitudinalna komponenta magnetizacije, spinski sistem izmenjava energijo z mrežo.
- Procesu pravimo longitudinalna (spin-mrežna) relaksacija in poteka s karakterističnim časom T_1 (= spin-mrežni relaksacijski čas)

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

$$M_z(t) = M_0 + (M_z(0) - M_0)e^{-t/T_1}$$

$M_z(0)$... vrednost takoj po pulzu

pulz 90° : $M_z(0) = 0$; pulz 180° : $M_z(0) = -M_0$

$T_1 \geq T_2$... longitudinalna relaksacija je počasnejša od transverzalne

5.10 NMR spekter – princip Fourierove transformacije

Signal proste precesije:

$$S(t) = A e^{-t/T_2} \cos \omega_0 t$$

(lahko zapišemo v kompleksni obliki)

$$S(t) = A e^{-t/T_2} e^{i\omega_0 t}$$

Spekter po frekvencah dobimo s Fourierovo transformacijo:

$$I(\omega) = \int_0^\infty S(t) e^{-i\omega t} dt$$

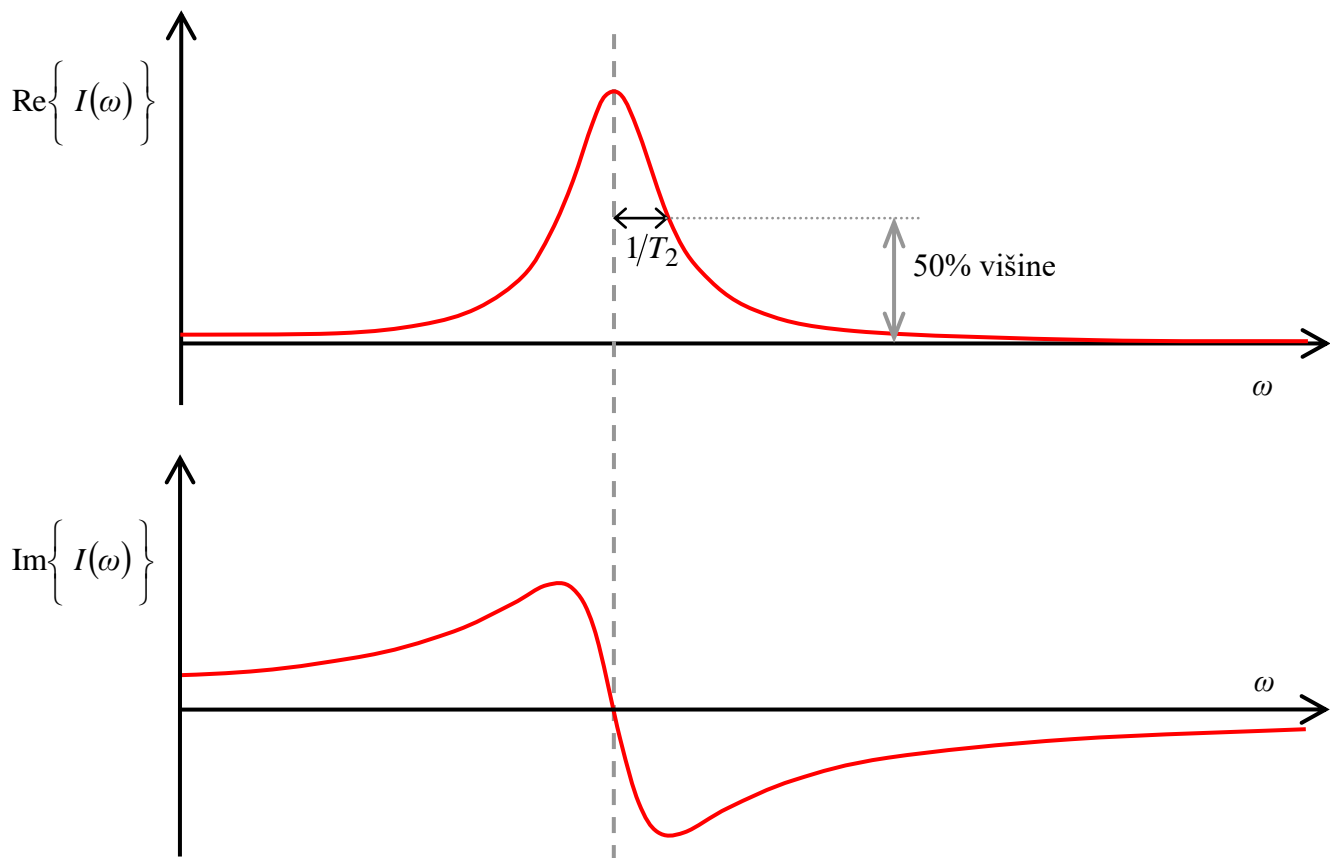
$$I(\omega) = A \int_0^\infty e^{-t/T_2} e^{i(\omega_0 - \omega)t} dt = A \int_0^\infty e^{-t \left(\frac{1}{T_2} - i(\omega_0 - \omega) \right)} dt =$$

$$= \frac{A}{\frac{1}{T_2} - i(\omega_0 - \omega)} \underbrace{\int_0^\infty e^{-x} dx}_{=1} = \frac{A}{\frac{1}{T_2} - i(\omega_0 - \omega)}$$

$$I(\omega) = A \frac{\frac{1}{T_2} + i(\omega_0 - \omega)}{\left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2}$$

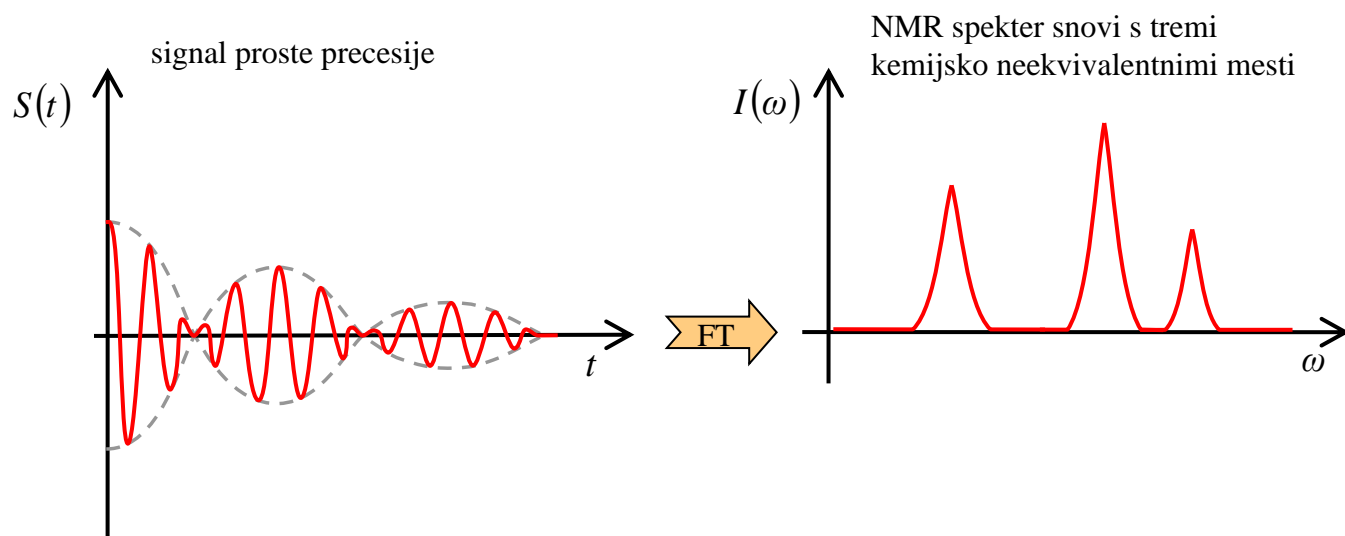
$$\operatorname{Re}\left\{ I(\omega) \right\} = A \frac{\frac{1}{T_2}}{\left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \dots \text{Lorentzova krivulja (absorpcija)}$$

$$\operatorname{Im}\left\{ I(\omega) \right\} = A \frac{\omega_0 - \omega}{\left(\frac{1}{T_2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \dots \text{disperzija}$$



Slika 5.10-1

- kadar je v snovi (kristal, molekule) več neekvivalentnih mest za jedra istega izotopa (različne kemijske okolice → različna razporeditev ionov in elektronov), jedra čutijo lokalna magnetna in električna polja, ki premaknejo njihovo Zeemansko frekvenco ⇒ v spektru dobimo različne črte



Slika 5.10-2: npr. ^1H resonanca $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

5.11 Uporaba NMR spektroskopije

- struktura molekul, kristalov
- interakcije med atomi in molekulami v snovi
- fazni prehodi (atomi se premaknejo, molekule postanejo magnetne ali dobijo električne dipole)
- dinamika gibanja atomov in molekul (oženje spektra, relaksacija)
- lastna difuzija molekul
- študij kemijskih reakcij

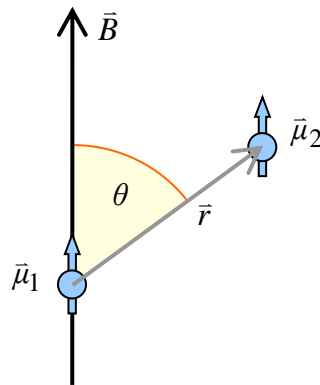
5.12 Interakcije med jedri in okolico v snovi

5.12.1 Magnetna dipolna interakcija med jedrskimi dipolnimi momenti sosednjih jeder

$$H_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right]$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \quad \dots \text{ permeabilnost vakuumu}$$

$$\vec{\mu}_i = \gamma_i \hbar \vec{I}_i$$



Slika 5.12-1

jedra so lahko enake vrste (isti izotop) ali različna

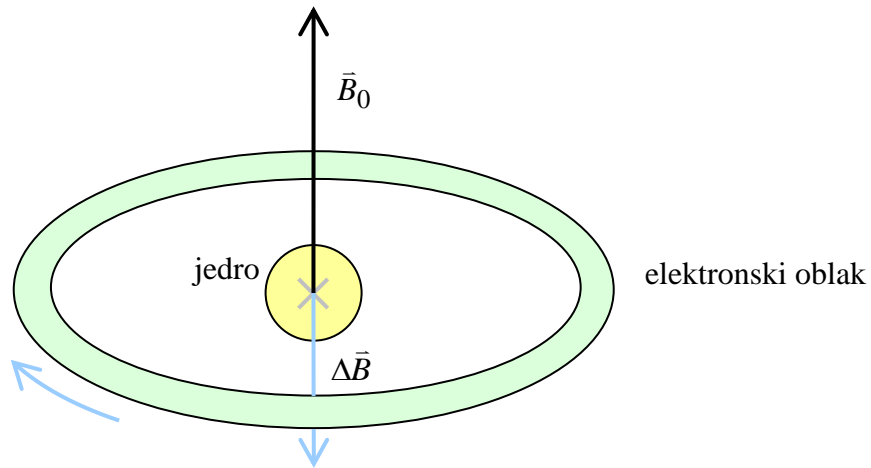
- če je v snovi N »spinov«:

$$H_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^N \left[\frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_k \cdot \vec{r})}{r_{jk}^5} \right]$$

- dipolarna interakcija povzroči širitev absorpcijske črte in spinsko relaksacijo, v monokristalih tudi premik črte
- izvor je dipolarno magnetno polje sosedov

5.12.2 Kemijski premik

Kemijski premik je magnetna interakcija med jedrskim magnetnim dipolnim momentom in lokalnim magnetnim poljem zaradi vrtenja elektronskih orbital (na atomih ali molekulah) v magnetnem polju



Slika 5.12-2

- V magnetnem polju se zapolnjene orbitale zavrtijo diamagnetno. Inducirani tok $j \propto B_0$ ustvari na mestu jedra dodatno magnetno polje

$$\Delta B \propto B_0$$

sorazmernostna konstanta $\Delta B = -\sigma B_0$ se imenuje kemijski premik (v različnih kemijskih spojinah ima različno vrednost za isti kemijski element)

- resonančna frekvenca se premakne:

$$\omega = \gamma B_0 + \gamma \Delta B = \gamma B_0 (1 - \sigma)$$

- premik je reda $\frac{\Delta \omega}{\omega_0} = \frac{\Delta B}{B_0} \sim 10^{-4}$

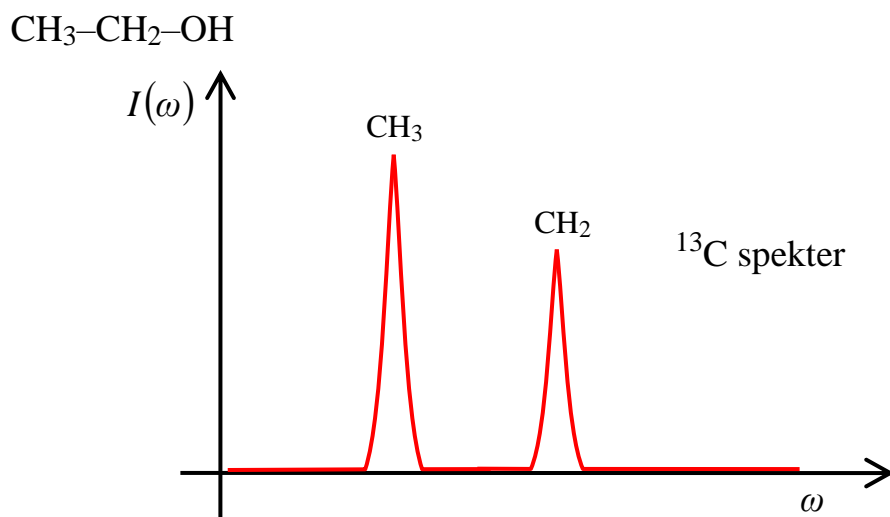
- v paramagnetnih snoveh je kemijski premik pozitiven:

$$\omega = \gamma B_0 (1 + \sigma)$$

Hamiltonova funkcija:

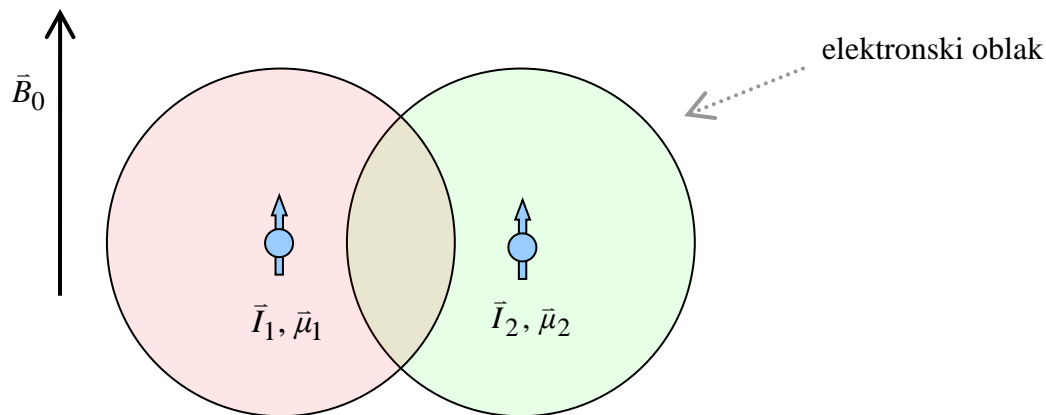
$$H_{\sigma} = -\gamma \hbar B_0 (1 - \sigma) I_z$$

- različna mesta v molekuli imajo različne kemijske premike \Rightarrow absorpcijske črte so ločene, premik je specifičen za dano kemijsko vezavo



Slika 5.12-3

5.12.3 Indirektna (pseudo-dipolarna) magnetna sklopitev med jedrskimi dipolnimi momenti



Slika 5.12-4

- jedro \vec{I}_1 polarizira elektronske spine v svojem oblaku elektronov
- polariziran oblak polarizira elektronski oblak sosednjega atoma
- ta oblak povzroči dodatno lokalno magnetno polje na mestu jedra \vec{I}_2

- najvažnejša je polarizacije najbolj notranje s orbitale
- s orbitale so krogelno simetrične \Rightarrow indirektna sklopitev je skalarna:

$$H_J = J_{12} \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 \dots J\text{-sklopitev}$$

diagonalni del sklopitve (v 1. redu perturbacije):

$$H_J = J_{12} I_{z1} I_{z2}$$

razcep energijskih nivojev zaradi J -sklopitve:

$$E_{m_1, m_2} = \langle m_1, m_2 | H_J | m_1, m_2 \rangle = J_{12} m_1 m_2$$

Primer: NMR spekter (multiplet) dveh enakih spinov 1/2 v magnetnem polju

$$I_1 = \frac{1}{2} \Rightarrow m_1 = \pm \frac{1}{2}$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow m_2 = \pm \frac{1}{2}$$

Hamiltonova funkcija:

$$H = H_{Zeeman} + H_J = -\gamma \hbar B_0 \sum_{j=1}^2 I_{zj} + J_{12} I_{z1} I_{z2}$$

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

$$\begin{aligned} E_{m_1, m_2} &= \langle m_1, m_2 | H | m_1, m_2 \rangle = \\ &= -\hbar \omega_0 m_1 - \hbar \omega_0 m_2 + J_{12} m_1 m_2 \end{aligned}$$

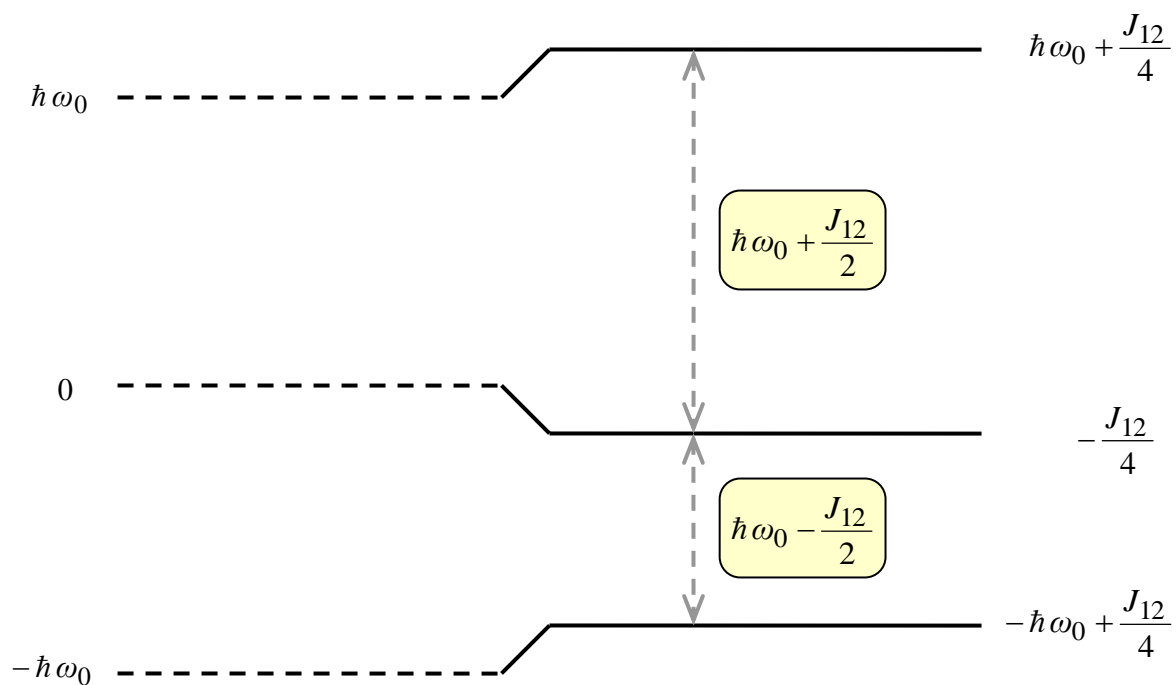
Energijski nivoji:

$$E_{1/2, 1/2} = -\hbar \omega_0 + \frac{J_{12}}{4}$$

$$E_{1/2, -1/2} = E_{-1/2, 1/2} = -\frac{J_{12}}{4}$$

$$E_{-1/2, -1/2} = \hbar \omega_0 + \frac{J_{12}}{4}$$

Dovoljeni prehodi so $\Delta m_1 = \pm 1$ ali $\Delta m_2 = \pm 1$ (magnetno kvantno število posameznega spina se spremeni iz $1/2$ v $-1/2$ ali obratno)



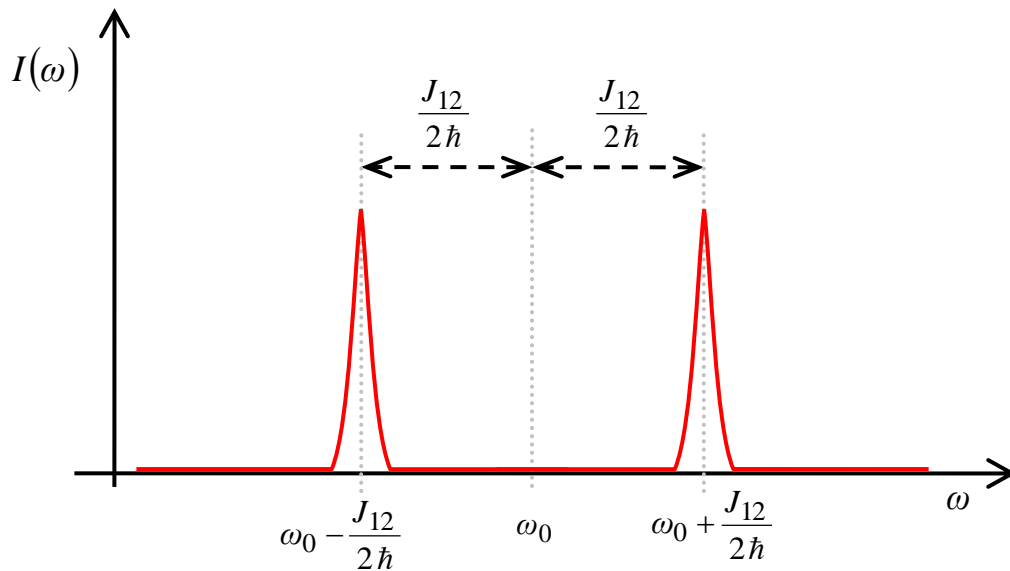
Slika 5.12-5

Možna sta dva prehoda pri frekvencah:

$$\omega_0 - \frac{J_{12}}{2\hbar} \quad \text{in} \quad \omega_0 + \frac{J_{12}}{2\hbar}$$

Spekter je dublet dveh črt enakih intenzitet.

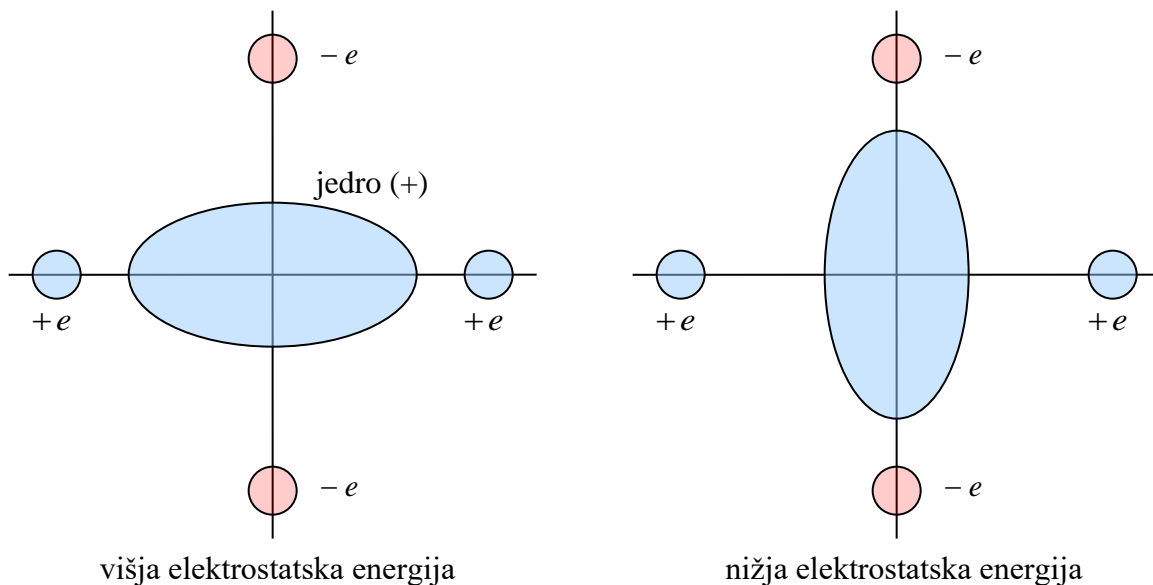
- Iz J -multipletov določimo lokalno strukturo molekul



Slika 5.12-6

5.13 Električna kvadrupolna interakcija

- ali so energijski nivoji jedra v kristalu odvisni tudi od elektrostatske energije?
- ali se elektrostatska energija spremeni, če se jedro reorientira?
- da, če jedro ni krogelno simetrično
 - spin $I = 1/2$... krogelno simetrično
 - spin $I > 1/2$... rotacijsko simetričen elipsoid



Slika 5.13-1

- elektrostatska energija se spreminja z orientacijo jedra
- obrat jedra za 180° ne spremeni elektrostatske energije

Kvadrupolni Hamiltonijan

jedro opišemo s porazdelitvijo električnega naboja $\rho(\vec{r})$ (klasičen opis)

- energija naboja v električnem potencialu $V(\vec{r})$:

$$E = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r}$$

$V(\vec{r})$ razvijemo v Taylorjevo vrsto okrog $\vec{r} = 0$:

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left. \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right|_{\vec{r}=0} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha} x_{\beta} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right|_{\vec{r}=0} + \dots$$

$$x_{\alpha} (\alpha = 1, 2, 3) = x, y, z$$

Definiramo:

$$V_{\alpha} = \left. \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right|_{\vec{r}=0}$$

$$V_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right|_{\vec{r}=0}$$

$$E = V(0) \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{\alpha} V_{\alpha} \int x_{\alpha} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

$\vec{r} = 0$: v masnem centru jedra

$V(0) \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = V(0) e$... elektrostatska energija jedra kot točkastega naboja

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha} \underbrace{\int x_{\alpha} \rho(\vec{r}) d\vec{r}}_{\text{el. dipolni moment jedra}} = 0$$

električni dipolni moment jedra:

- je nič, ker center mase in center naboja sovpadata
- $V_{\alpha} = \left. \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right|_{\vec{r}=0} = E_{\alpha}$... električno polje na mestu jedra. V ravnovesnem kristalu je

jedro vedno na mestu, kjer je $E_{\alpha} = 0 \Rightarrow$ dipolni člen je neopazljiv

$$\frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \dots \text{električna kvadrupolna energija}$$

$V_{\alpha\beta}$... tenzor gradienta električnega polja

- vedno lahko najdemo koordinatni sistem glavnih osi, kjer je tenzor diagonalen

$$V_{\alpha\beta} = 0, \quad \alpha \neq \beta$$

V zadošča Laplaceovi enačbi:

$$\nabla^2 V = 0 \Rightarrow \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0; \quad V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

za jedro na mestu kristala s kubično simetrijo velja $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0 \Rightarrow$ ni električne kvadrupolne interakcije

Definiramo količino $Q_{\alpha\beta}$:

$$Q_{\alpha\beta} = \int (3x_{\alpha}x_{\beta} - r^2\delta_{\alpha\beta})\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

$$\int x_{\alpha}x_{\beta}\rho(\vec{r})d\vec{r} = \frac{1}{3}(Q_{\alpha\beta} + \int \delta_{\alpha\beta}r^2\rho(\vec{r})d\vec{r})$$

kvadupolna energija postane:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} \int x_{\alpha}x_{\beta}\rho(\vec{r})d\vec{r} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} (V_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta} + \underbrace{V_{\alpha\beta}\delta_{\alpha\beta} \int r^2\rho(\vec{r})d\vec{r}}_{=0 \text{ zaradi Laplaceove enačbe}})$$

$$E^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}$$

Kvantnomehanska slika

klasično gostoto naboja $\rho(\vec{r})$ zamenjamo z operatorjem gostote:

$$\rho^{(op)}(\vec{r}) = \sum_k q_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k)$$

q_k ... naboj delcev v jedru

protoni: $q_k = e$

$$\rho^{(op)}(\vec{r}) = e \sum_{\text{protoni}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_k)$$

kvadupolni operator:

$$\begin{aligned} Q_{\alpha\beta}^{(op)} &= \int (3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2)\rho^{(op)}(\vec{r})d\vec{r} = \\ &= e \sum_{\text{protoni}} \int (3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2)\delta(\vec{r} - \vec{r}_k)d\vec{r} = \end{aligned}$$

$$= e \sum_{\text{protoni}} (3 x_{k\alpha} x_{k\beta} - \delta_{\alpha\beta} r_k^2)$$

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}^{(op)}$$

Pri NMR eksperimentu je jedro v osnovnem stanju s celotno vrtilno količino I , $2I+1$ vrednostmi z -komponente celotne vrtilne količine, ostala kvantna števila označimo z η

Pri NMR prehodih se bo spremenil le m

matrični elementi bodo oblike

$$\langle I m \eta | Q_{\alpha\beta}^{(op)} | I m' \eta \rangle$$

Wigner-Eckartov teorem pove:

$$\langle I m \eta | Q_{\alpha\beta}^{(op)} | I m' \eta \rangle = C \langle I m \eta | \frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 | I m' \eta \rangle$$

C ... povezan s Clebsch-Gordanovimi koeficienti

- gornji izraz je izpeljan z uporabo Clebsch-Gordanovih koeficientov, ireducibilnih tenzorskih operatorjev in Wigner-Eckartovega teorema

Kvadrupolni moment jedra Q je definiran z enačbo:

$$eQ = \left\langle I I \eta \left| e \sum_k^{\text{protoni}} (3z_k^2 - r_k^2) \right| I I \eta \right\rangle$$

Konstanta C je definirana kot

$$C = \frac{eQ}{I(2I-1)}$$

Kvadrupolni Hamiltonijan se potem zapiše kot:

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} \left[\frac{3}{2} (I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} I^2 \right] \quad \text{za } \alpha, \beta = x, y, z$$

Tenzor $Q_{\alpha\beta}^{(op)}$ ima 9 komponent, vendar potrebujemo le eno konstanto eQ , ki vpliva na energijske nivoje:

klasična razlaga: jedro ima cilindrično simetrijo (je rotacijski elipsoid). Vzamemo z koordinatno os kot simetrijsko os. Kvadrupolna energija za reorientacijo jedra je potem razlika med energijo za porazdelitev jedrskega naboja vzdolž in pravokotno na os z :

$$\int z^2 \rho d\bar{r} \quad \text{in} \quad \int x^2 \rho d\bar{r}$$

$$\Delta E = \int (z^2 - x^2) \rho d\bar{r} = \frac{1}{2} \int (2z^2 - x^2 - y^2) \rho d\bar{r} =$$

$$= \frac{1}{2} \int (3z^2 - r^2) \rho d\bar{r} \dots \text{integral je klasični ekvivalent } eQ$$

H_Q lahko zapišemo v koordinatnem sistemu lastnih osi EFG tenzorja $V_{\alpha\beta}$, kjer je tenzor diagonalen, $V_{\alpha\beta} = 0$ za $\alpha \neq \beta$.

V tem koordinatnem sistemu se H_Q zapiše kot:

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[V_{xx}(3I_x^2 - I^2) + V_{yy}(3I_y^2 - I^2) + V_{zz}(3I_z^2 - I^2) \right]$$

Z uporabo Laplaceove enačbe $\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0$ se zapiše

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2) \right]$$

potrebujemo le dva parametra, ki opišeta EFG:

$$V_{zz} \text{ in } V_{xx} - V_{yy}$$

Definiramo:

$e q = V_{zz}$... gradient električnega polja

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \dots \text{asimetrijski parameter, } |V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$$

osno simetričen EFG: $\eta = 0$

Kvadrupolno perturbirani Zeemanski nivoji v visokem magnetnem polju

- spekter ima strukturo (multiplete črt) \Rightarrow lahko določimo EFG tenzor
- EFG tenzor \Rightarrow struktura molekul, kristalov (EFG tenzor opiše porazdelitev nabojev v okolici resonančnega jedra)

6 Dvodimenzionalna NMR spektroskopija

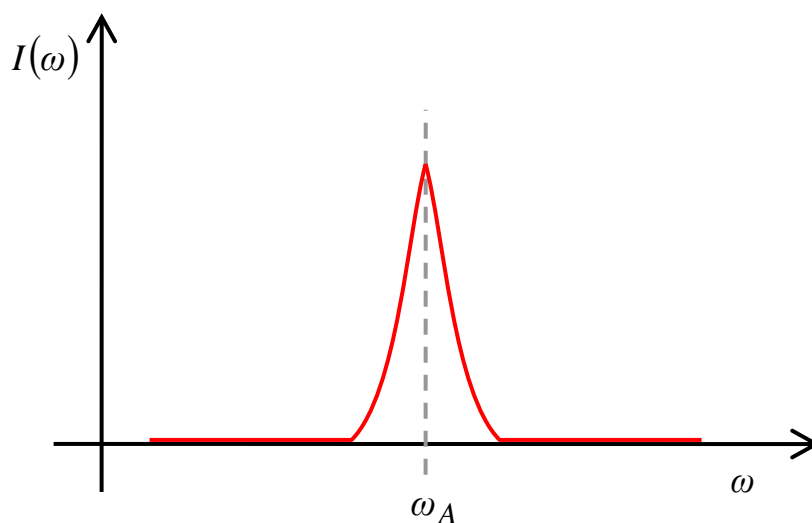
6.1 Enodimenzionalna NMR spektroskopija:

- Hamiltonova funkcija spinskega sistema: H_A
- resonančna frekvenca: ω_A
- NMR signal:

$$S(t) = A e^{-t/T_2} e^{i\omega_A t} \dots \text{funkcija ene časovne spremenljivke } t$$

- NMR spekter

$$I(\omega) = \int_0^{\infty} S(t) e^{-i\omega t} dt \dots \text{funkcija ene frekvenčne spremenljivke } \omega$$



Slika 6.1-1

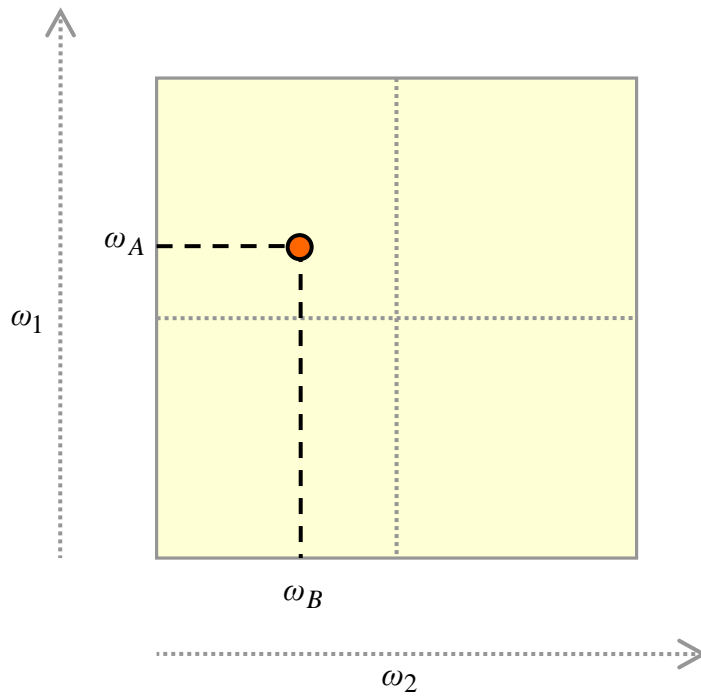
6.2 Dvodimenzionalna NMR spektroskopija

- spinski sistem ima v različnih časovnih domenah različno Hamiltonovo funkcijo
- v času t_1 ima Hamiltonjan H_A in resonančno frekvenco ω_A
- v času t_2 ima Hamiltonjan H_B in resonančno frekvenco ω_B
- razvoj v časovnih domenah t_1 in t_2 je neodvisen
- NMR signal je funkcija dveh časovnih spremenljivk t_1 in t_2

$$S(t_1, t_2) = A e^{-\frac{(t_1+t_2)}{T_2}} e^{i\omega_A t_1} e^{i\omega_B t_2}$$

2D spekter:

$$I(\omega_1, \omega_2) = \int_0^\infty \int_0^\infty S(t_1, t_2) e^{-i\omega_1 t_1} e^{-i\omega_2 t_2} dt_1 dt_2$$



Slika 6.2-1

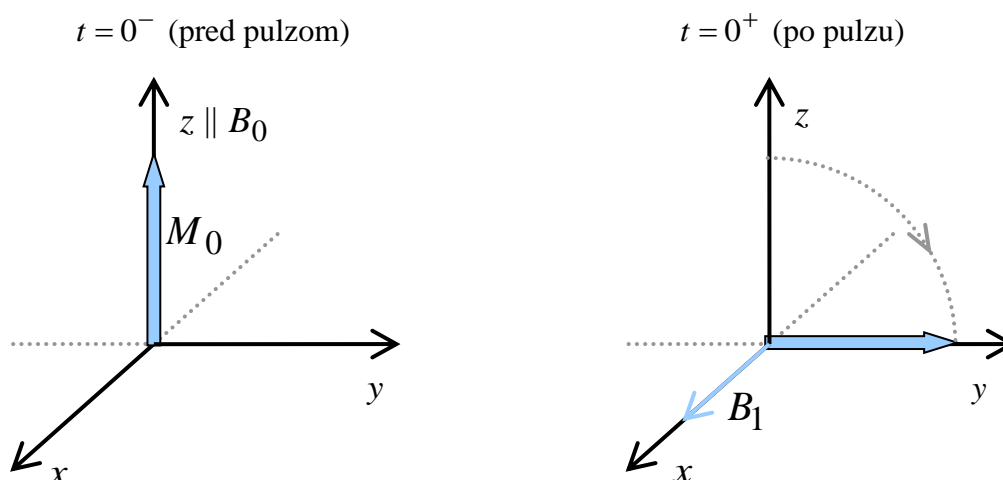
- v frekvenčni domeni ω_1 (ki je konjugirana času t_1) dobimo informacijo o H_A
- v frekvenčni domeni ω_2 (ki je konjugirana času t_2) dobimo informacijo o H_B
- NMR signal $S(t_1, t_2)$ moramo poznati kot funkcijo dveh časovnih spremenljivk t_1 in t_2 za $0 \leq t_1, t_2 < \infty$

6.3 Splošna shema 2D NMR eksperimenta

| | | | |
|-------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| preparacija | evolucijska perioda t_1 | mešalna perioda t_m | detekcijska perioda t_2 |
|-------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|

- Preparacija: v začetnem trenutku je jedrska spinska magnetizacija v termični ravnovesni legi. Z rf pulzom $\pi/2$ jo prevržemo v precesijsko ravnino.

npr. pulz $\pi/2$ v smeri x rotirajočega koordinatnega sistema



Slika 6.3-1

- Evolucijska perioda: sistem spinov precesira v precesijski ravnini z resonančno frekvenco ω_A (pod Hamiltonjanom H_A) v času t_1

t_1 ... evolucijski čas,

$H^{(e)} = H_A$... evolucijski Hamiltonjan

- Mešalna perioda: ne obstaja pri 2D eksperimentih tipa "separacija interakcij";
- pri 2D eksperimentih tipa "izmenjalna (exchange) spektroskopija" se v mešalni periodi izvrši sprememba Hamiltonjana iz H_A v H_B
- npr. atom skoči z mesta v molekuli s Hamiltonko H_A na mesto s Hamiltonko H_B (= proces kemijske izmenjave)
- Detekcijska perioda: sistem spinov precesira v precesijski ravnini z resonančno frekvenco ω_B (pod Hamiltonjanom H_B) v času t_2

t_2 ... detekcijski čas;

$H^{(d)}$... detekcijski Hamiltonjan

6.4 Tipi interakcij glede na spinske spremenljivke

a) Interakcije linearne v spinskih spremenljivkah

- Zeemanska interakcija v prisotnosti kemijskega premika

$$H_{Zeeman} + H_{\sigma} = - \sum_{k=1}^N \gamma_k \hbar \bar{I}_k (1 - \underline{\sigma}_k) \bar{B}_0$$

$\underline{\sigma}_k$... tenzor kemijskega premika k -tega jedra

$$\bar{B}_0 = (0, 0, B_0); \quad \bar{I}_k = (I_{xk}, I_{yk}, I_{zk})$$

$$H_{Zeeman} + H_{\sigma} = - \sum_{k=1}^N \gamma_k \hbar B_0 (1 - \sigma_{zz}^k) I_{zk}$$

$$H_{Zeeman} + H_{\sigma} = \sum_{k=1}^N \left(\underbrace{-\gamma_k \hbar B_0}_{-\hbar \omega_{0k}} + \underbrace{\gamma_k \hbar B_0 \sigma_{zz}^k}_{\hbar \Omega_k} \right) I_{zk} =$$

$$H_{\sigma} = \sum_{k=1}^N \hbar \Omega_k I_{zk}$$

Ω_k ... frekvenčni premik resonančne frekvence k -tega jedra glede na Larmorjevo frekvenco (zaradi kemijskega premika)

b) Interakcije bilinearne v spinskih spremenljivkah

- indirektna sklopitev med jedri preko polarizacije elektronskih oblakov

$$H_J = \sum_{k < l} J_{kl} \bar{I}_k \cdot \bar{I}_l$$

J_{kl} ... skalarna sklopitvena konstanta

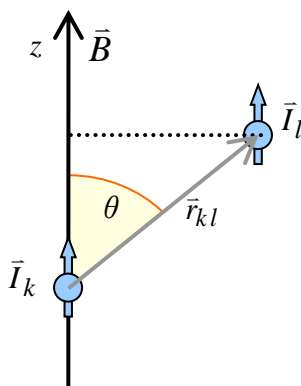
Za šibko sklopitev obdržimo le diagonalni člen

$$H_J = \sum_{k < l} J_{kl} I_{zk} \cdot I_{zl}$$

- dipolarna sklopitev

$$H_D = \sum_{k < l} b_{kl} \left\{ \vec{I}_k \cdot \vec{I}_l - \frac{3 (\vec{I}_k \cdot \vec{r}_{kl}) (\vec{I}_l \cdot \vec{r}_{kl})}{r_{kl}^2} \right\}$$

$$b_{kl} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_k \gamma_l \hbar^2}{r_{kl}^3}$$



Slika 6.4-1

diagonalni del dipolarne sklopitve ima obliko

$$H_D^0 = \sum_{k < l} b_{kl} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{kl}}{2} [3 I_{zk} I_{zl} - \vec{I}_k \cdot \vec{I}_l] \dots \text{ za enake spine } (\vec{I})$$

$$H_D^{IS} = \sum_{k < l} b_{kl} (1 - 3 \cos^2 \theta_{kl}) I_{zk} S_{zl} \dots \text{ za različne vrste spinov } (\vec{I} \text{ in } \vec{S})$$

c) interakcije kvadratične v spinskih spremenljivkah
električna kvadrupolna interakcija

$$H_Q = \sum_{k=1}^N \vec{I}_k \cdot \underline{Q}_k \cdot \vec{I}_k$$

$$\underline{Q}_k = \frac{e Q_k}{2 I_k (2 I_k - 1)} V_k \dots \text{ kvadrupolni sklopitveni tenzor}$$

V_k ... EFG tenzor

- uvedemo kvadrupolno frekvenco

$$\omega_{Qk} = \frac{3 e^2 q_k Q_k}{4 I_k (2 I_k - 1) \hbar}; \quad e q_k = V_{zz,k}$$

in asimetrijski parameter

$$\eta_k = \frac{V_{xx,k} - V_{yy,k}}{V_{zz,k}}; \quad |V_{xx,k}| \leq |V_{yy,k}| \leq |V_{zz,k}|$$

Hamiltonjan potem zapišemo v sistemu lastnih osi:

$$H_{Qk} = \hbar \omega_k \left\{ \left(I_{zk}^2 - \frac{1}{2} \bar{I}_k^2 \right) + \frac{\eta}{3} (I_{xk}^2 - I_{yk}^2) \right\}$$

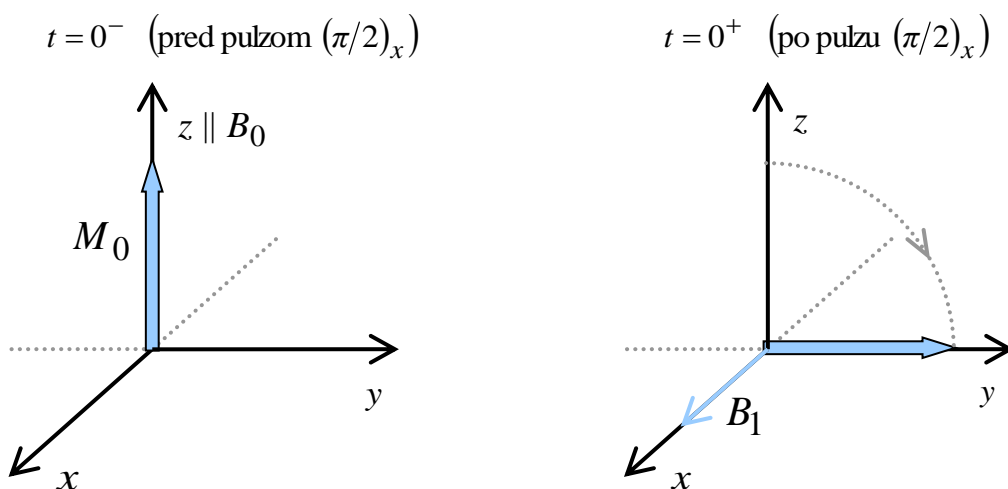
- različna jedra v kristalu imajo različne sisteme lastnih osi.

6.5 Spinski odmev

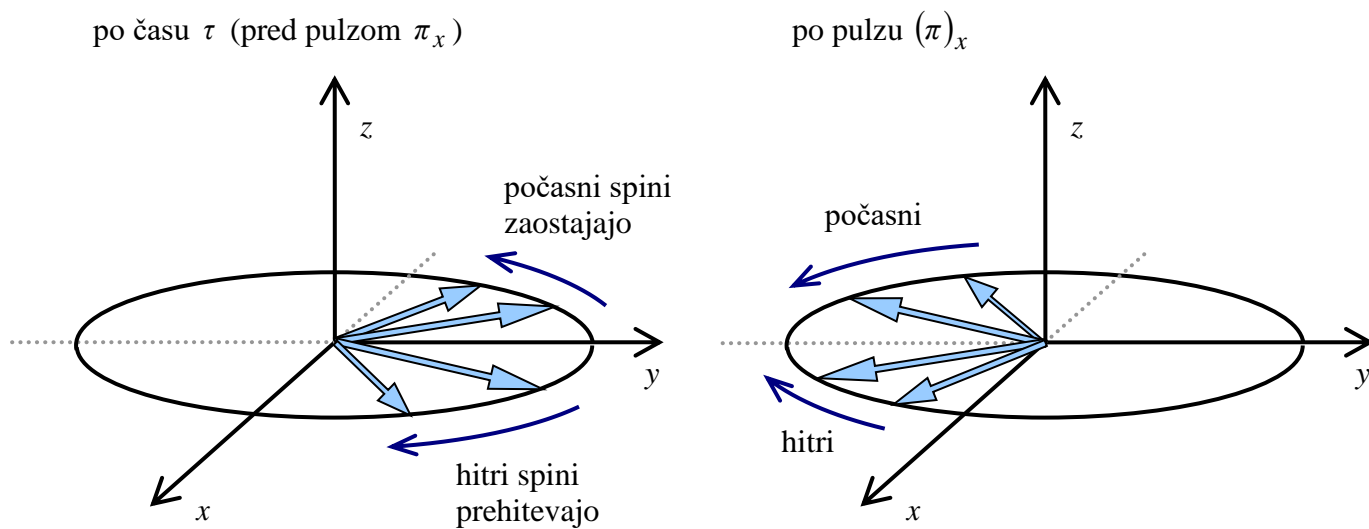
- obravnavamo v rotirajočem koordinatnem sistemu, ki se vrti s povprečno kotno frekvenco ω_0
- spini imajo v različnih delih vzorca malo različne precesijske frekvence, npr. zaradi nehomogenega magnetnega polja preko volumna vzorca ali zaradi različnih kemijskih premikov

precesijske frekvence nekaterih jeder so višje kot ω_0 , druge so nižje

- pulzna sekvenca $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x \rightarrow \tau \rightarrow (\pi)_x \rightarrow \tau$

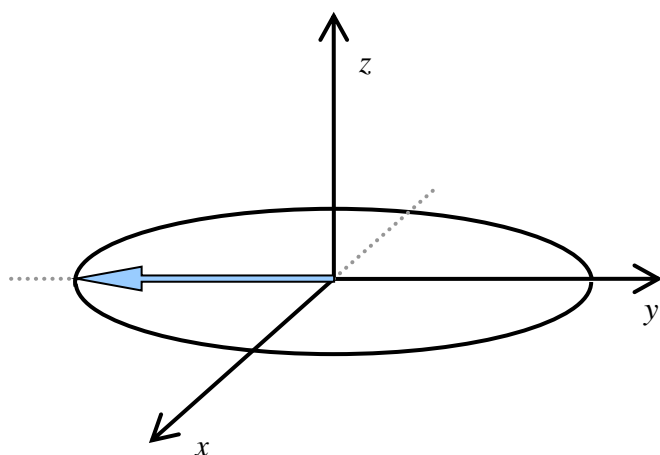


Slika 6.5-1



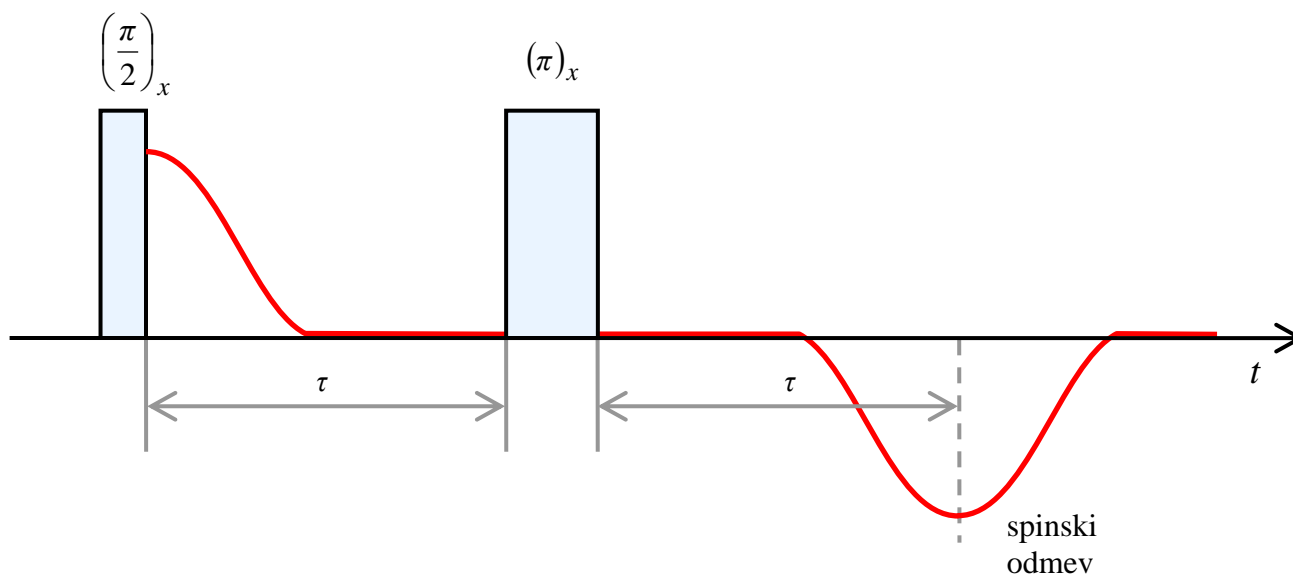
Slika 6.5-2

po času τ po pulzu $(\pi)_x$



spini so spet združeni
vzdolž $-y$

Slika 6.5-3



Slika 6.5-4

- v najvišji točki odmeva (pri $t = 2\tau$) je vsa precesija refokusirana
- ne moremo ločiti med primeroma, ko je precesija obstajala in bila refokusirana in ko precesije sploh ne bi bilo
- izgleda, kot da magnetno polje ne bi bilo nehomogeno in/ali ne bi bilo kemijskih premikov
- s primernimi pulznimi sekvencami lahko refokusiramo precesijo pod Hamiltonjanom, ki je linearen ali kvadratičen v spinskih spremenljivkah
- ne moremo refokusirati precesije pod Hamiltonjanom, ki je bilinearen v spinskih spremenljivkah

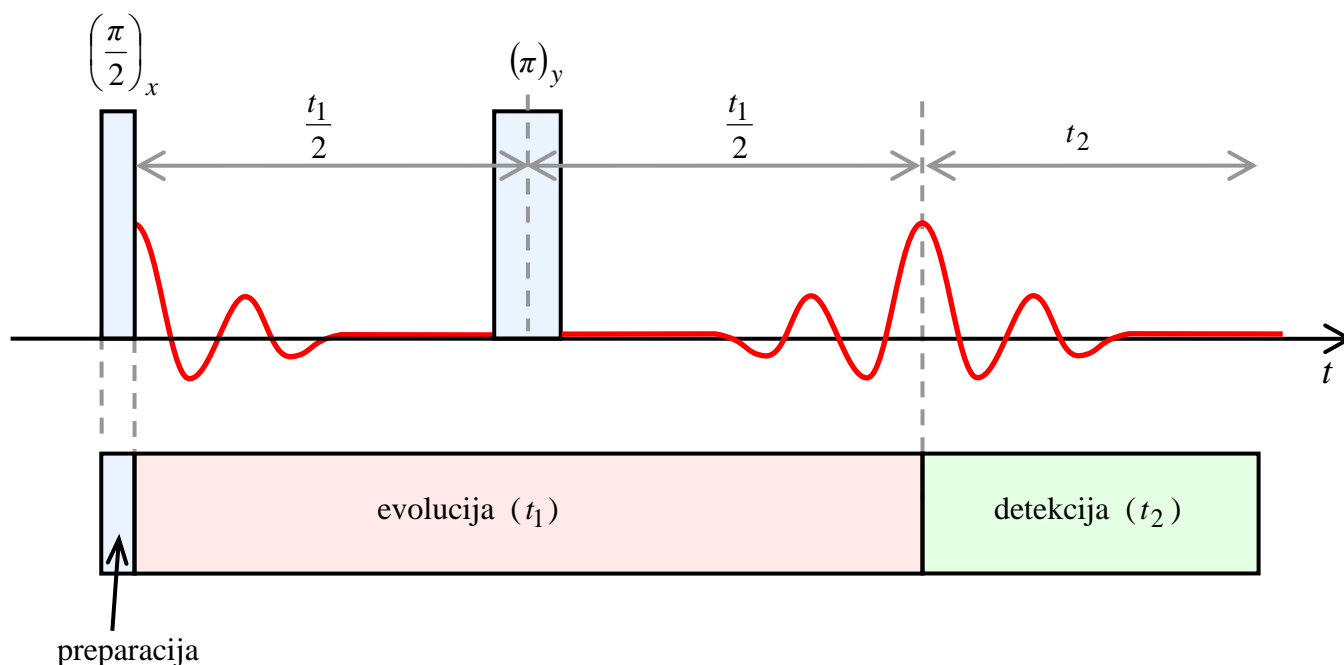
6.6 2D separacija interakcij

- NMR spekter v 1D je mnogokrat sestavljen iz večjega števila resonančnih črt, ki se lahko delno ali popolnoma prekrivajo. Multipleri črt izvirajo iz različnih spinskih interakcij (kemijski premik, dipolarna sklopitev, indirektna sklopitev med jedri preko polarizacije elektronskih oblakov)
- možno je separirati interakcije v neodvisnih frekvenčnih domenah (jih spektroskopsko razločiti v dveh ortogonalnih frekvenčnih domenah)
- število črt v spektru se ohrani, le razporejene so v dveh domenah ω_1 in ω_2 (prekrivajoče resonančne črte postanejo razločene)

Separacija kemijskega premika in indirektne sklopitve

$$H_{\text{int}} = \sum_{k=1}^N \hbar \Omega_k I_{zk} + \sum_{k < l} J_{kl} I_{zk} I_{zl} \dots \text{interakcijski Hamiltonjan}$$

N ... število jeder



Slika 6.6-1

pulzna frekvenca: $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x \rightarrow \frac{t_1}{2} \rightarrow (\pi)_y \rightarrow \frac{t_1}{2} \rightarrow t_2$

- s to sekvenco v času t_1 refokusiramo kemijski premik, ne moremo pa refokusirati indirektne sklopitve

Hamiltonjan v evolucijski periodi (t_1):

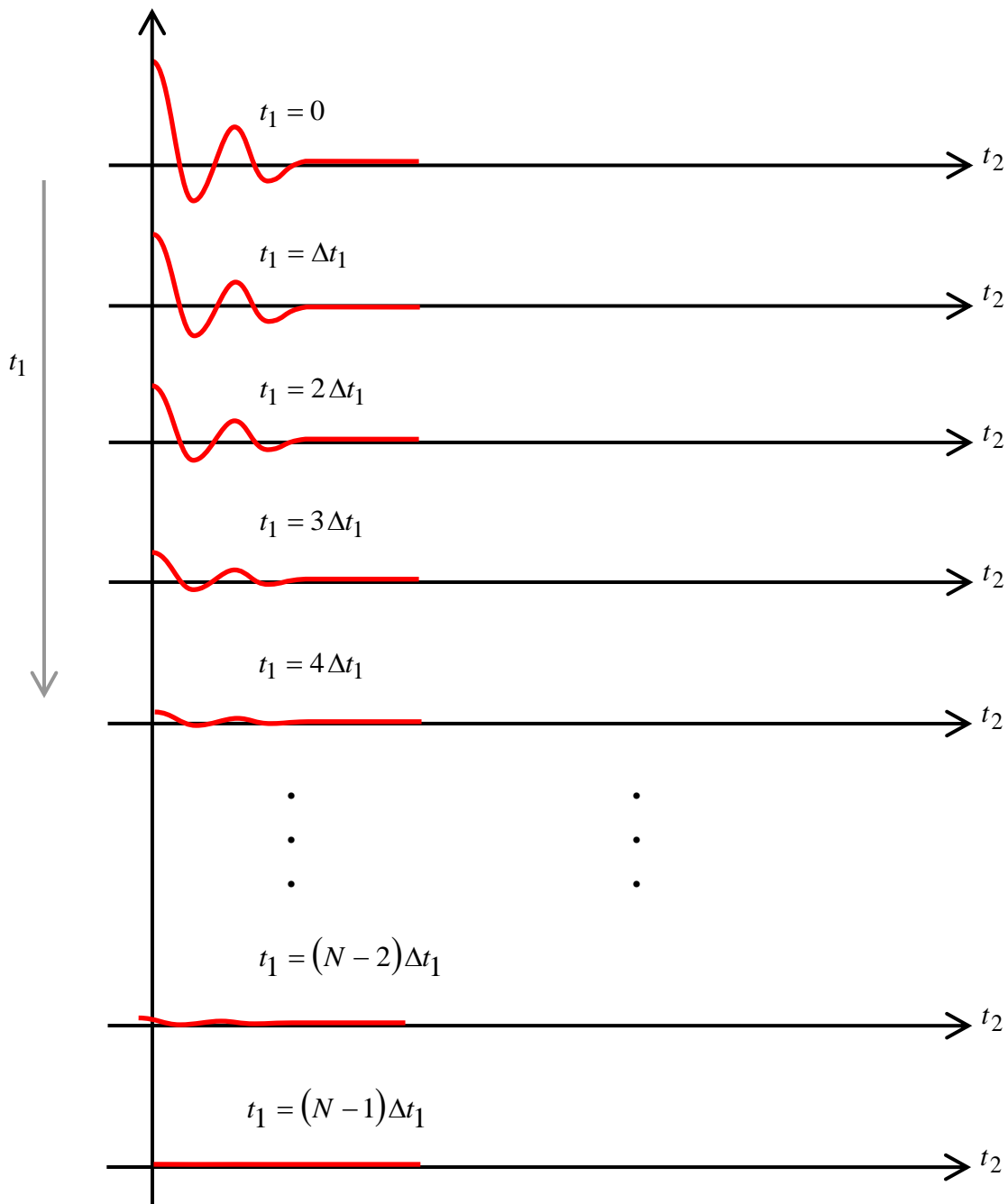
$$H^{(e)} = \sum_{\substack{k,l=1 \\ k < l}}^N J_{kl} I_{zk} I_{zl} \dots \text{le indirektna sklopitev}$$

- Hamiltonjan v detekcijski periodi (t_2):

$$H^{(d)} = \sum_{k=1}^N \hbar \Omega_k I_{zk} + \sum_{\substack{k,l=1 \\ k < l}}^N J_{kl} I_{zk} I_{zl} \dots \text{kemijski premik + indirektna sklopitev}$$

- detektiramo v času $t_2 \Rightarrow$ poznamo NMR signal $S(t_1, t_2)$ kot funkcijo (kvazi-)zvezne časovne spremenljivke t_2
- $S(t_1, t_2)$ poznamo kot funkcijo ene same vrednosti evolucijskega časa t_1
- $S(t_1, t_2)$ moramo poznati tudi kot funkcijo zvezne spremenljivke $t_1 \Rightarrow$ naredimo množico eksperimentov z inkrementiranim časom $t_1 = n \Delta t_1$; $\Delta t_1 \dots$ časovni inkrement za t_1 , $n = 0, 1, 2, \dots, N-1$ (tipično $N = 256$)
- sedaj poznamo t_1 tudi kot (kvazi-)zvezno funkcijo evolucijskega časa t_1

detekcijo pričemo na vrhu spinskega odmeva



Slika 6.6-2

Imamo 2D matriko podatkov:

vrstice: t_2

stolpci: t_1

Primer: 2D NMR spekter separacije interakcij dveh spinov \bar{I}_1 in \bar{I}_2 , ki sta sklopljena z indirektno sklopitvijo (sklopitvena konstanta J_{12})

- oba sta protona (^1H); $I_1 = I_2 = 1/2$
- vsak od njiju ima drugačen kemijski premik

a) Frekvenčna domena ω_1 (konjugirana evolucijskemu času t_1):

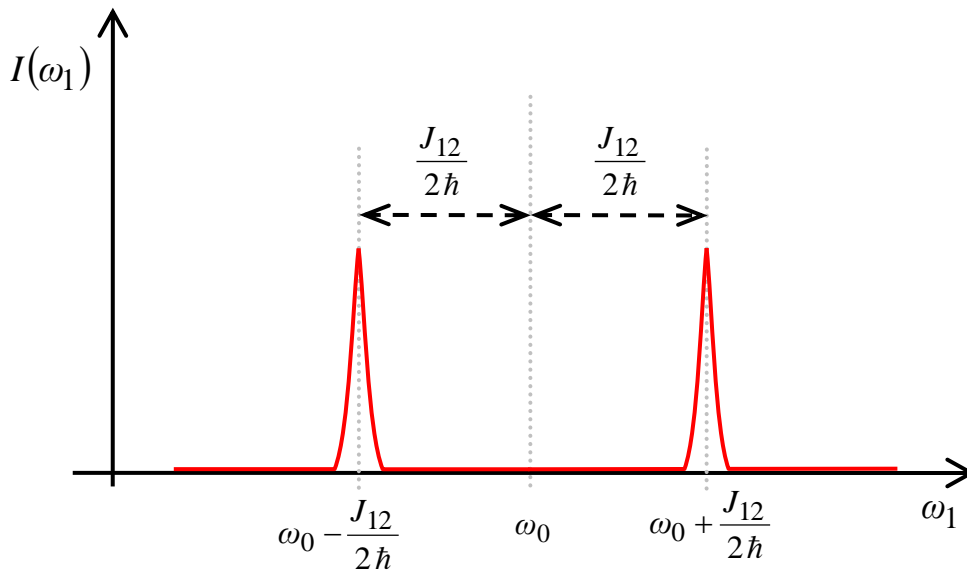
$$H = H_{Zeeman} + H_J = -\gamma \hbar B_0 \sum_{j=1}^2 I_{zj} + J_{12} I_{z1} I_{z2}$$

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

- Kemijski premik je bil v času t_1 refokusiran

$$E_{m_1, m_2} = -\hbar \omega_0 m_1 - \hbar \omega_0 m_2 + J_{12} m_1 m_2$$

Dobimo dublet črt pri frekvencah $\omega_0 - \frac{J_{12}}{2\hbar}$, $\omega_0 + \frac{J_{12}}{2\hbar}$ z intenzitetama v razmerju 1 : 1



Slika 6.6-3

b) Frekvenčna domena ω_2 (konjugirana detekcijskemu času t_2):

Hamiltonova funkcija:

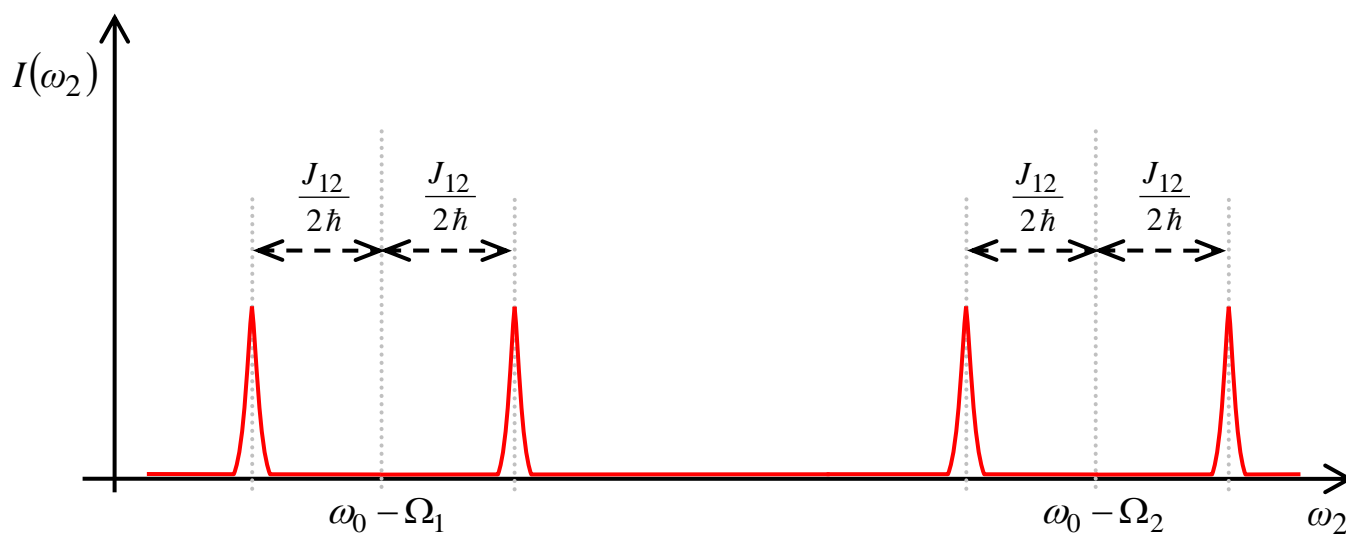
$$\begin{aligned} H &= H_{Zeeman} + H_{\sigma} + H_J = \\ &= -\hbar \omega_0 (I_{z1} + I_{z2}) + \hbar \Omega_1 I_{z1} + \hbar \Omega_2 I_{z2} + J_{12} I_{z1} I_{z2} \end{aligned}$$

Dobimo dva ločena dubleta črt:

$$\omega_0 - \Omega_1 - \frac{J_{12}}{2\hbar}, \quad \omega_0 - \Omega_1 + \frac{J_{12}}{2\hbar},$$

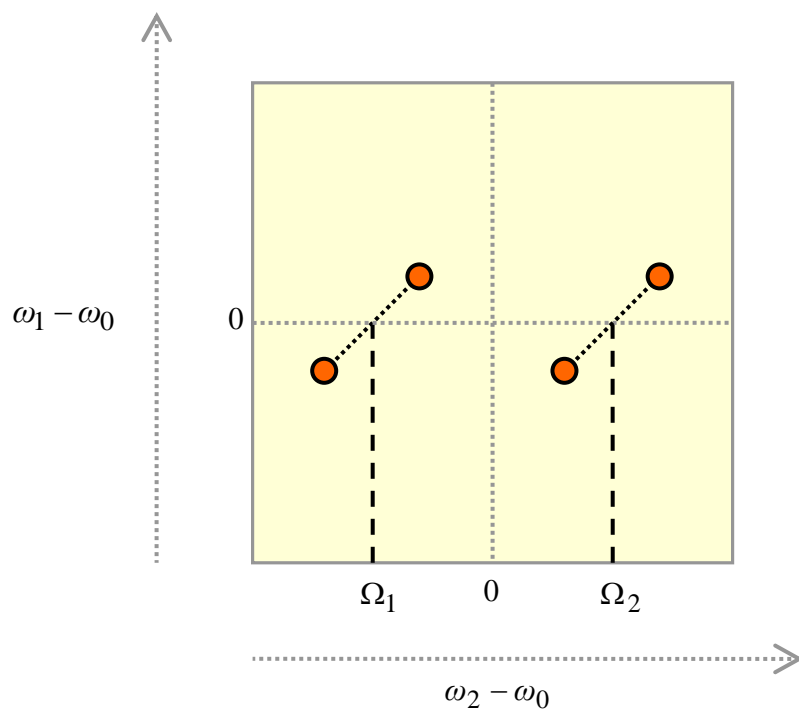
$$\omega_0 - \Omega_2 - \frac{J_{12}}{2\hbar}, \quad \omega_0 - \Omega_2 + \frac{J_{12}}{2\hbar}$$

- dva J - dubleta sta ločena na kemijskih premikih Ω_1 in Ω_2



Slika 6.6-4

2D NMR spekter (frekvenčni osi prikazujeta $\omega_1 - \omega_0$ in $\omega_2 - \omega_0$)



Slika 6.6-5