

Spinový moment hybnosti /magnetický moment, interakce s magnetickým polem

Velikost jednoho elektronového spinu: $|\vec{s}| = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\frac{\sqrt{3}}{2}$

Velikost jednoho jaderného spinu: $|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}$

| | | |
|-------------------|---|--|
| Sudé A Sudé Z | } | $I = 0$ Např: ${}^4\text{He}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$ |
| Sudé A Liché Z | } | $I \dots$ celočíselné Např: ${}^2\text{H}$: $I = 1$ ${}^{10}\text{B}$: $I = 3$ |
| Liché A | } | $I \dots$ poločíselné Např: ${}^1\text{H}$: $I = 1/2$ ${}^{11}\text{B}$: $I = 3/2$ ${}^{19}\text{F}$: $I = 1/2$ ${}^{13}\text{C}$: $I = 1/2$ |

Magnetický dipólový moment volného elektronu: $\vec{\mu}_s = -\frac{g_e\beta_e}{\hbar}\vec{s} = \gamma_e\vec{s}$

$g_e = 2.0023$ — Elektronový faktor

$\beta_e = \frac{|e|\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ — Elektronový Bohrov magneton

Elektronový gyromagnetický poměr

Spinový moment hybnosti / magnetický moment, interakce s magnetickým polem

Jaderný magnetický dipólový moment:

$$\vec{\mu}_N = \frac{g_N \beta_N}{\hbar} \vec{I} = \gamma_N \vec{S}$$

Jaderný gyromagnetický poměr

g_N — jaderný faktor – konstanta pro daný nuklid (tabelované hodnoty)

$\beta_N = \frac{|e\hbar|}{2m_p} = 5.051 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$ — jaderný magneton

10³x menší hodnota než β_e – projeví se v rozdílu fotonových energií které se používají V ESR (EPR) a NMR (viz dál)

Interakční energie magnetického momentu s vnějším magnetickým polem:

$$E_{\text{int}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z)$$

Zjednodušující případ: $|\vec{B}| = B_z$ — z-ová složka magnetické indukce

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\hat{\mu}_z B_z$$

$\hat{(\mu_s)}_z = -\frac{g_e \beta_e}{\hbar} \hat{S}_z \implies \hat{H} = \frac{g_e \beta_e}{\hbar} B_z \hat{S}_z \quad \text{(ESR)}$

$\hat{(\mu_N)}_z = \frac{g_N \beta_N}{\hbar} \hat{I}_z \implies \hat{H} = -\frac{g_N \beta_N}{\hbar} B_z \hat{I}_z \quad \text{(NMR)}$

Spinový moment hybnosti / magnetický moment, interakce s magnetickým polem

$$\hat{H}_{\text{int}} \Psi = E_{\text{int}} \Psi$$

$$\Psi \equiv |I, m_I\rangle$$

$$\hat{H}_{\text{int}} |I, m_I\rangle = E_{\text{int}} |I, m_I\rangle \implies -\frac{g_N \beta_N}{\hbar} B_z \hat{I}_z |I, m_I\rangle = E_{\text{int}} |I, m_I\rangle$$

Platí tento vztah (víte z předešlé přednášky o vlastních funkcích momentu hybnosti): $\hat{L}_z \Psi = \hbar m_L \Psi$

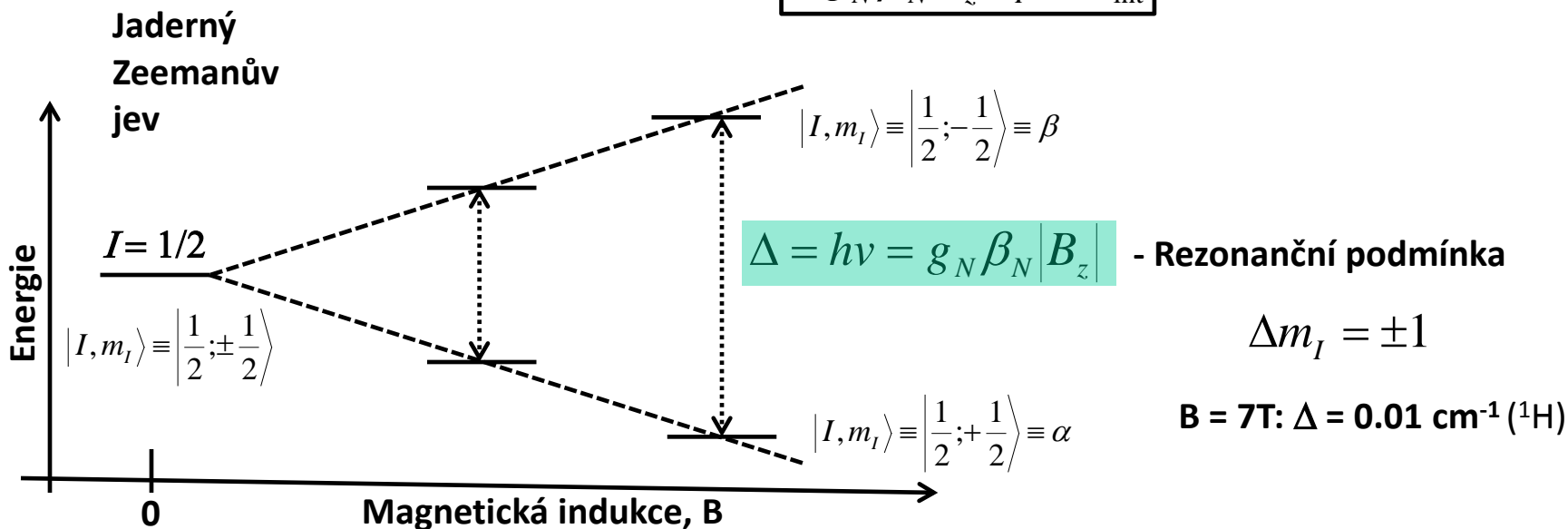


z-ová složka momentu hybnosti

Pak
$$-\frac{g_N \beta_N}{\hbar} B_z \hat{I}_z |I, m_I\rangle = -\frac{g_N \beta_N}{\hbar} B_z \hbar m_I |I, m_I\rangle = E_{\text{int}} |I, m_I\rangle$$



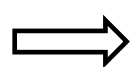
$$-g_N \beta_N B_z m_I = E_{\text{int}}$$



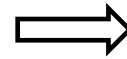
Spinový moment hybnosti / magnetický moment, interakce s magnetickým polem

$$\hat{H}_{\text{int}} \Psi = E_{\text{int}} \Psi$$

$$\Psi \equiv |s, m_s\rangle$$



$$\hat{H}_{\text{int}} |s, m_s\rangle = E_{\text{int}} |s, m_s\rangle$$



$$\frac{g_e \beta_e}{\hbar} B_z \hat{S}_z |s, m_s\rangle = E_{\text{int}} |s, m_s\rangle$$

Platí tento vztah (víte z předešlé přednášky o vlastních funkcích momentu hybnosti): $\hat{L}_z \Psi = \hbar m_L \Psi$

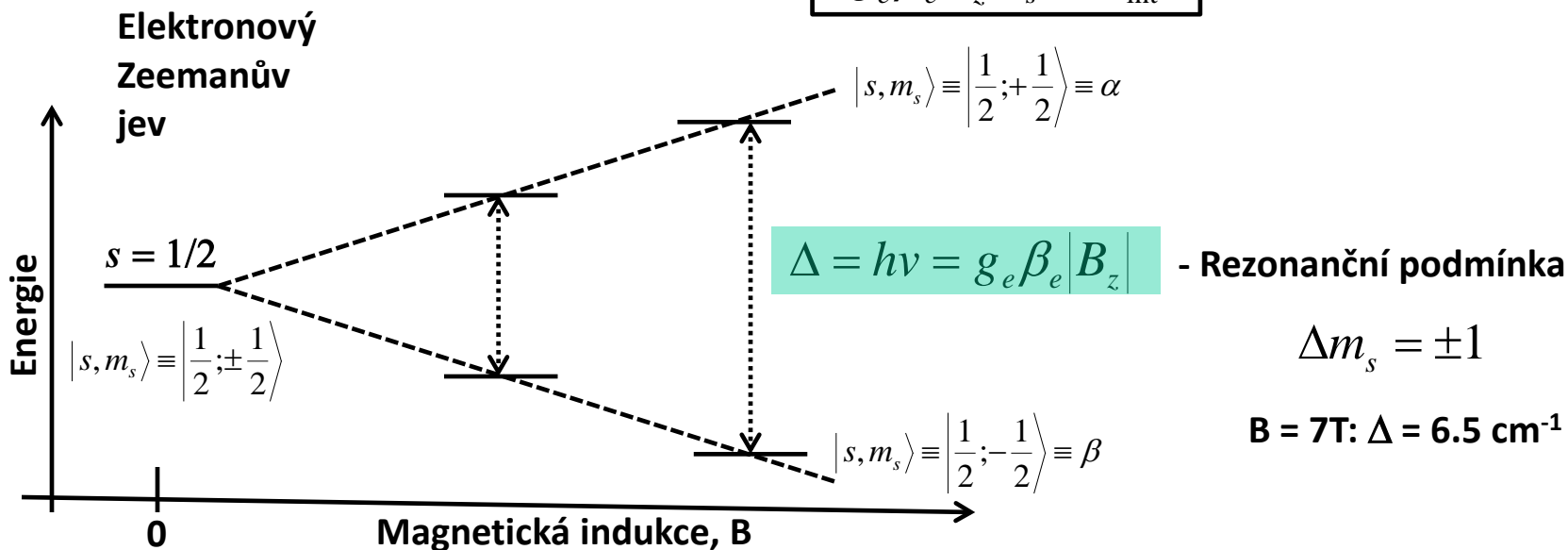


z-ová složka momentu hybnosti

Pak
$$\frac{g_e \beta_e}{\hbar} B_z \hat{S}_z |s, m_s\rangle = \frac{g_e \beta_e}{\hbar} B_z \hbar m_s |s, m_s\rangle = E_{\text{int}} |s, m_s\rangle$$



$$g_e \beta_e B_z m_s = E_{\text{int}}$$



$2l+1$ degeneracy

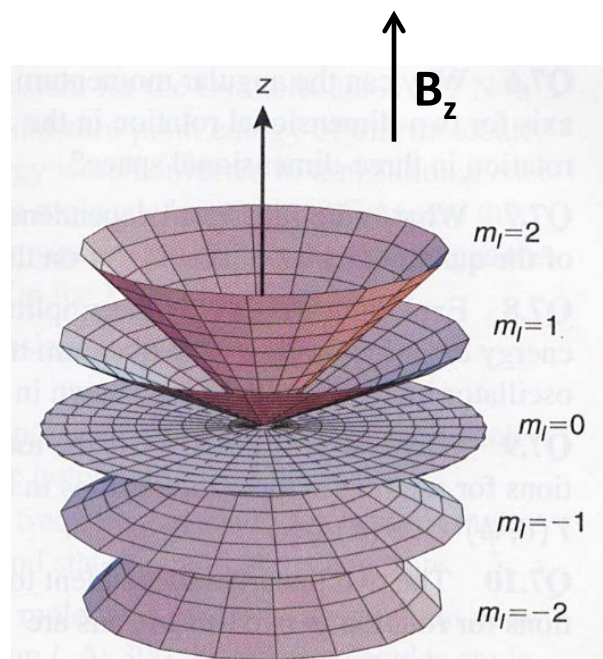
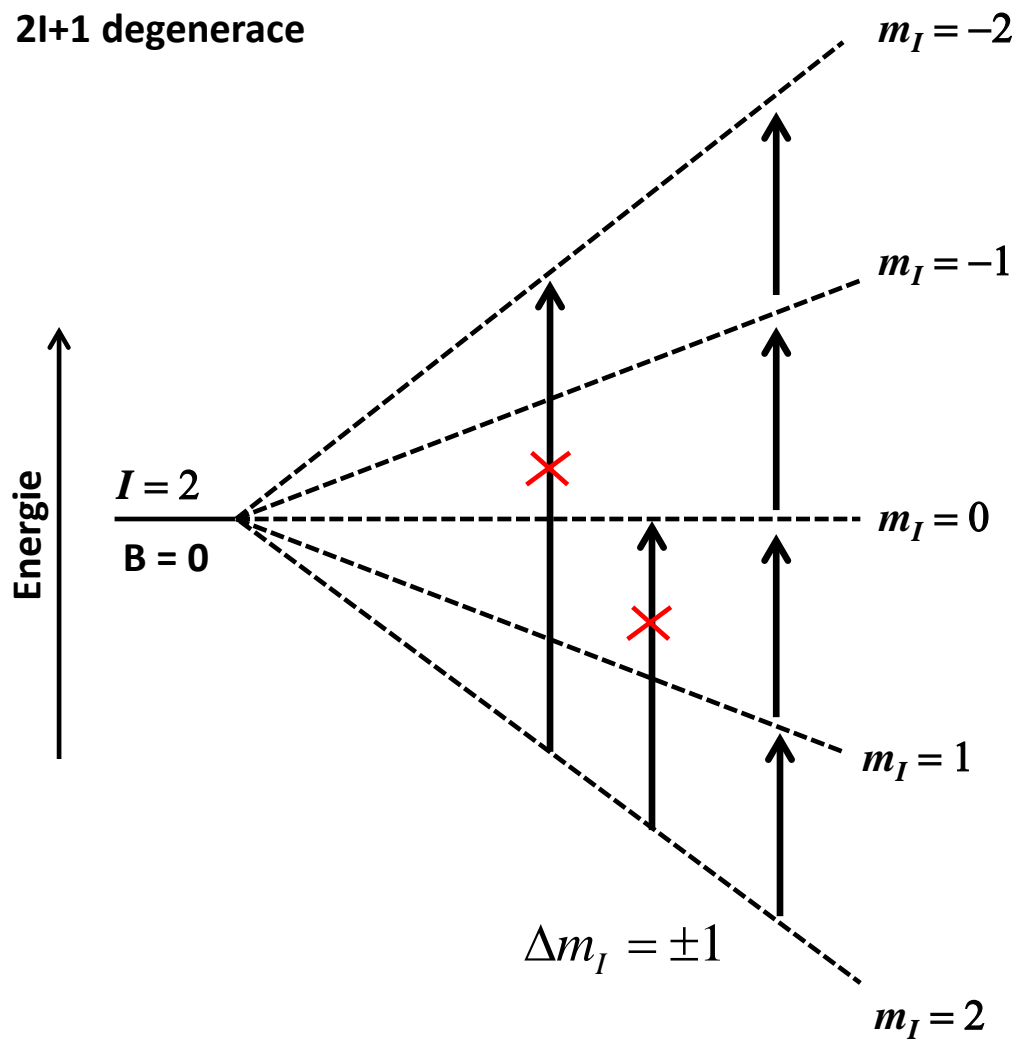


FIGURE 7.18

All possible orientations of an angular momentum vector with $l = 2$. The z component of the angular momentum is shown in units of \hbar .

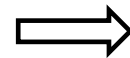
NMR / principy

Na i -té jádro působí efektivní pole: $B_{eff} = B_{externí} + B_{vnitřní} = B_0 - \sigma_i B_0 = (1 - \sigma_i) B_0$

σ_i — stínící faktor (konstanta stínění i -tého jádra)

Hamiltonián pro interakci i -tého jádra s vnějším efektivním magnetickým polem:

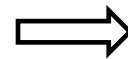
$$\hat{H}_i = -\frac{g_{N,i} \beta_N B_0}{\hbar} (1 - \sigma_i) \hat{I}_{z,i}$$



$$E_{m_{I,i}} = -g_{N,i} \beta_N B_0 (1 - \sigma_i) m_{I,i}$$

Obsahuje-li molekula více jader s nenulovým spinem:

$$\hat{H}_i = -\frac{\beta_N B_0}{\hbar} \sum_i (1 - \sigma_i) g_i \hat{I}_{z,i}$$



$$E = -\beta_N B_0 \sum_i (1 - \sigma_i) g_i m_{I,i}$$

NMR / principy

A) Stejná jádra v chemicky ekvivalentním prostředí:

CH₃ v CH₃CH₂OH: 3H – mají stejné σ_i a g_i

B) Stejná jádra v chemicky rozdílných prostředí

CH₃ a CH₂ v CH₃CH₂OH: totéž g_i ale různé σ_i

C) Různá jádra mají různé g_i

Chemický posun:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \times 10^6 = \frac{\sigma^0 - \sigma}{1 - \sigma^0} \times 10^6 \approx (\sigma^0 - \sigma) \times 10^6$$

Stínící konstanta protonu
v referenční molekule
tetrametylsilanu

NMR / principy

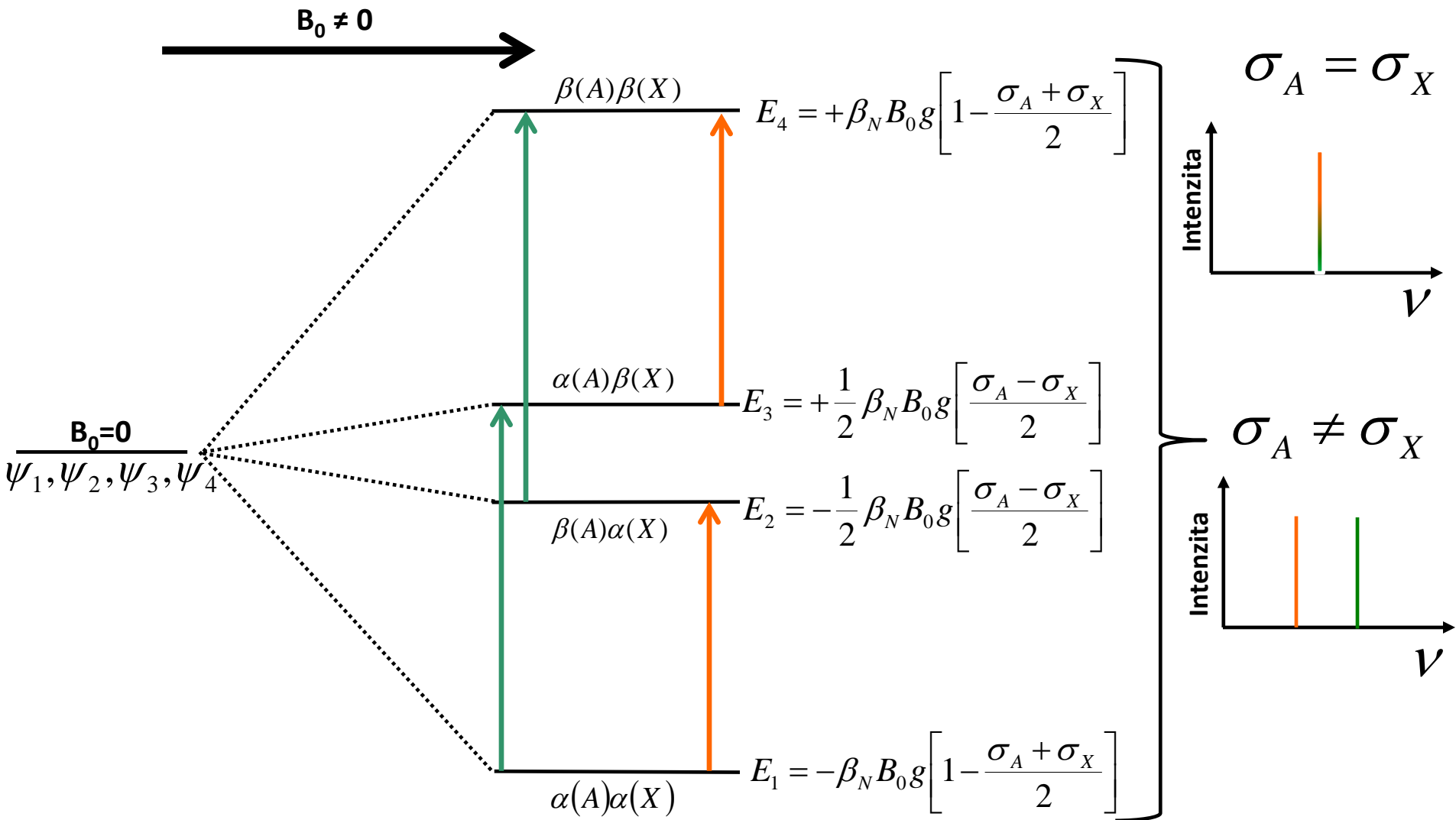
Nyní budeme uvažovat **dva rozlišitelné vzájemně neinteragující jaderné spiny AX** (*rozlišitelnost – případ B z předeslé strany*), jako jsou jádra ^1H v CH_3 a CH_2 skupinách v etanolu:

$$\begin{array}{ll} \psi_1 = \alpha(A)\alpha(X) & \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \equiv \alpha(i) \\ \psi_2 = \beta(A)\alpha(X) & \\ \psi_3 = \alpha(A)\beta(X) & \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \equiv \beta(i) \\ \psi_4 = \beta(A)\beta(X) & \end{array} \quad \hat{H} = -\frac{\beta_N B_0}{\hbar} \sum_{i=A,X} (1 - \sigma_i) g_i \hat{I}_{z,i}$$

$$\hat{H}\psi_k = -\frac{\beta_N B_0}{\hbar} \sum_{i=A,X} (1 - \sigma_i) g_i \hat{I}_{z,i} \psi_k = E_k \psi_k \quad k = 1, 2, 3, 4$$

$$E_k = -\beta_N B_0 \sum_{i=A,X} (1 - \sigma_i) g_i m_{I,i}$$

Vyběrové pravidlo: $\Delta m_I = \pm 1$



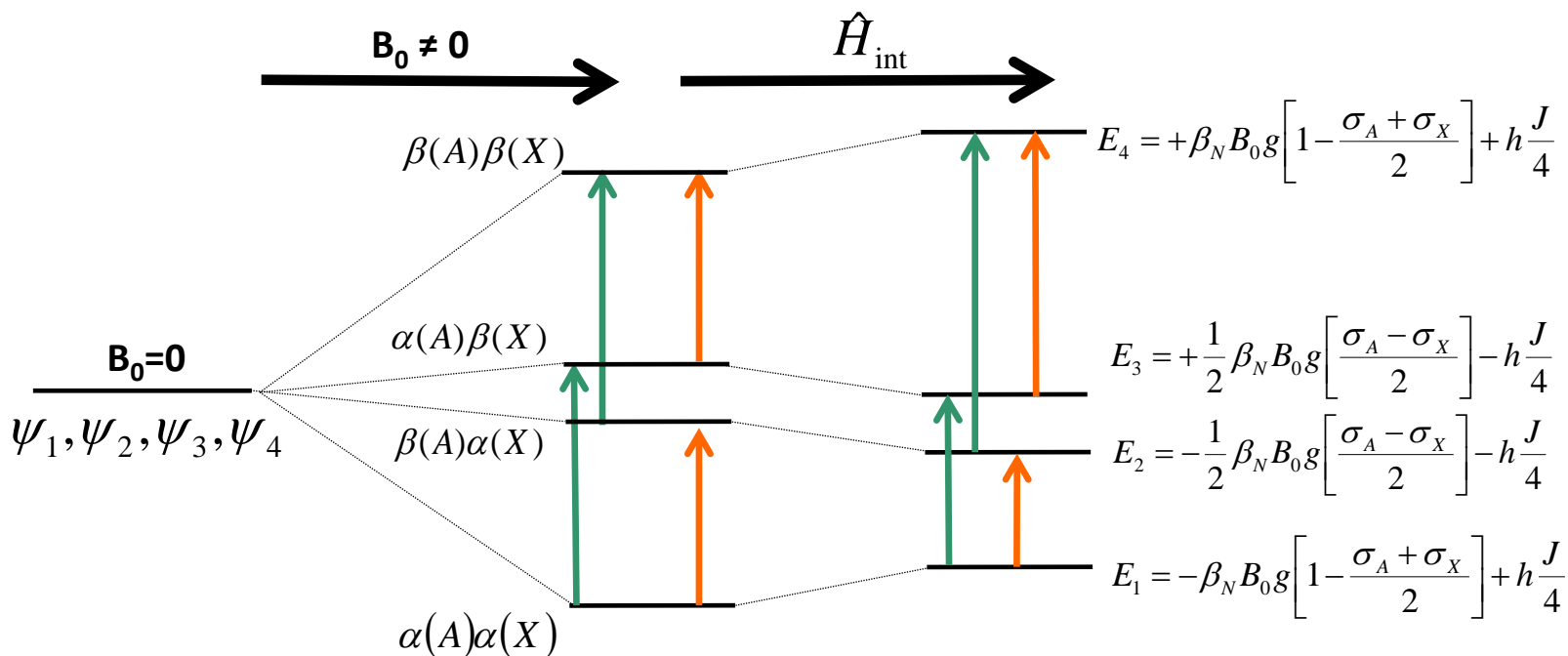
Navození Hamiltoniánu pro spin-spin interakci dvou jader s $I \neq 0$:

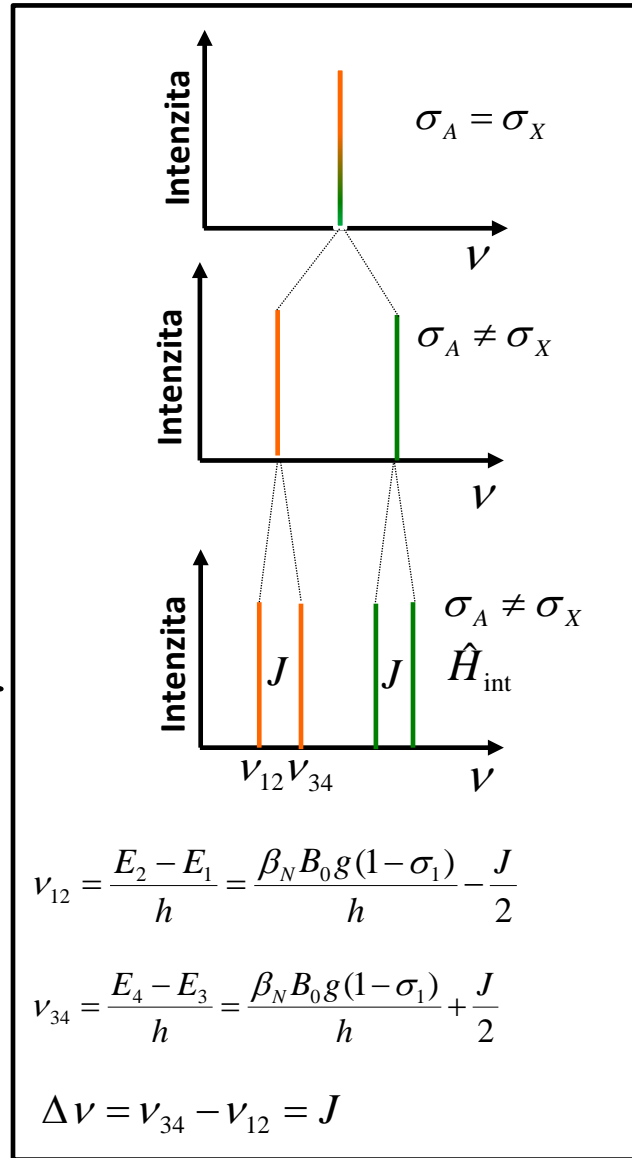
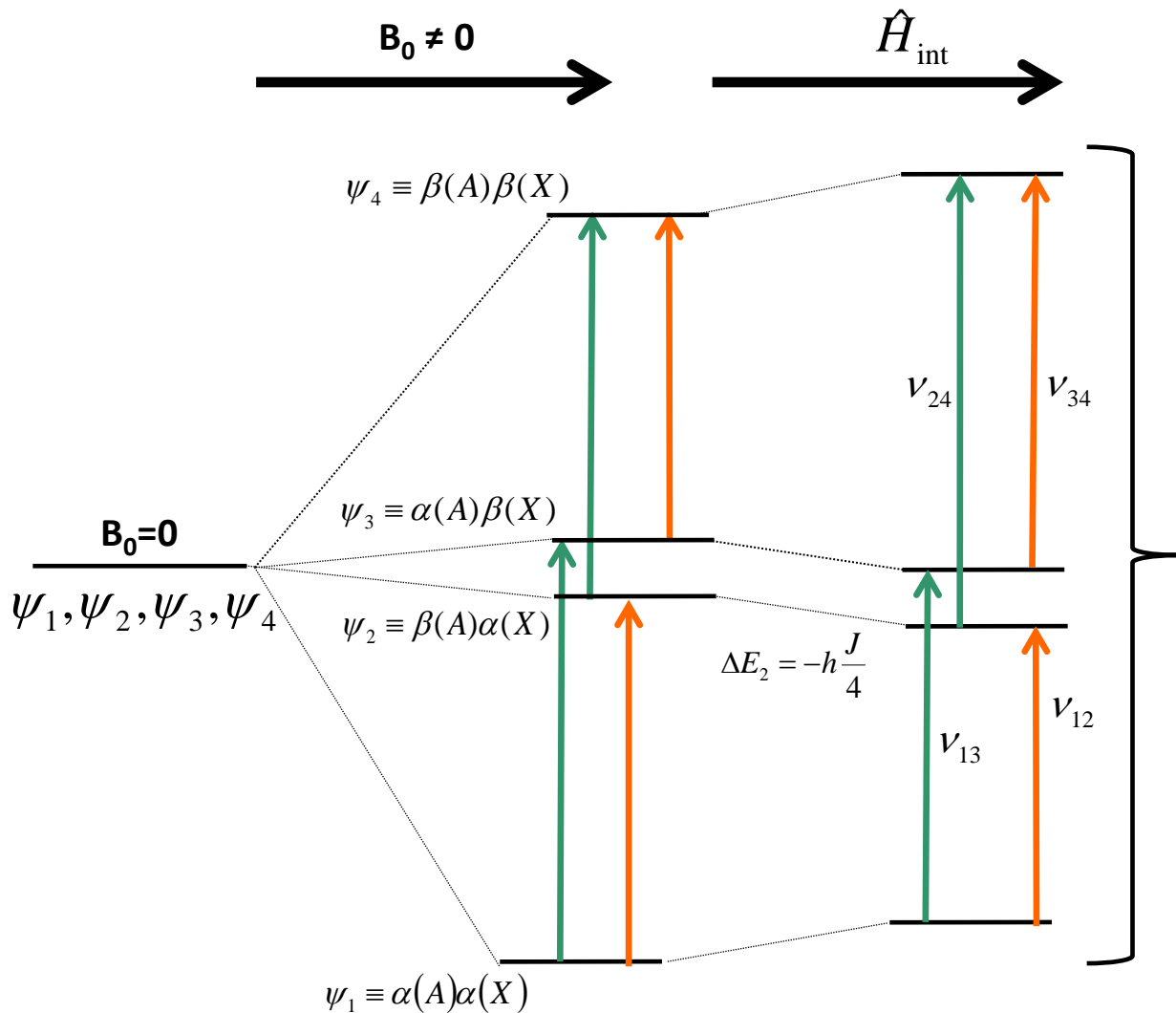
\vec{B}_A ... magnetické pole indukované magnetickým dipólovým momentem $\hat{\mu}_{N,A}$ jádra A
interaguje s magnetickým dipólovým momentem $\hat{\mu}_{N,X}$ jádra X

Lze očekávat:

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} &= -\hat{\mu}_{N,X} \cdot B_A \\ \hat{\mu}_{N,X} &\propto \hat{I}_X \\ \hat{B}_A &\propto \hat{\mu}_{N,A} \propto \hat{I}_A \end{aligned} \right\} \hat{H}_{\text{int}} \propto \hat{I}_A \cdot \hat{I}_X \longrightarrow \hat{H}_{\text{int}} = \frac{h}{\hbar^2} J_{AX} \hat{I}_A \cdot \hat{I}_X$$

2 neekvivalentní protony = AX





Cvičení:

$$\Delta E_2 = -h \frac{J}{4} ?$$

Použijte:

$$\Delta E_k = \langle \psi_k | \hat{H}_{\text{int}} | \psi_k \rangle = \frac{\hbar^2}{h} J_{12} \langle \psi_k | I_1 \cdot I_2 | \psi_k \rangle$$

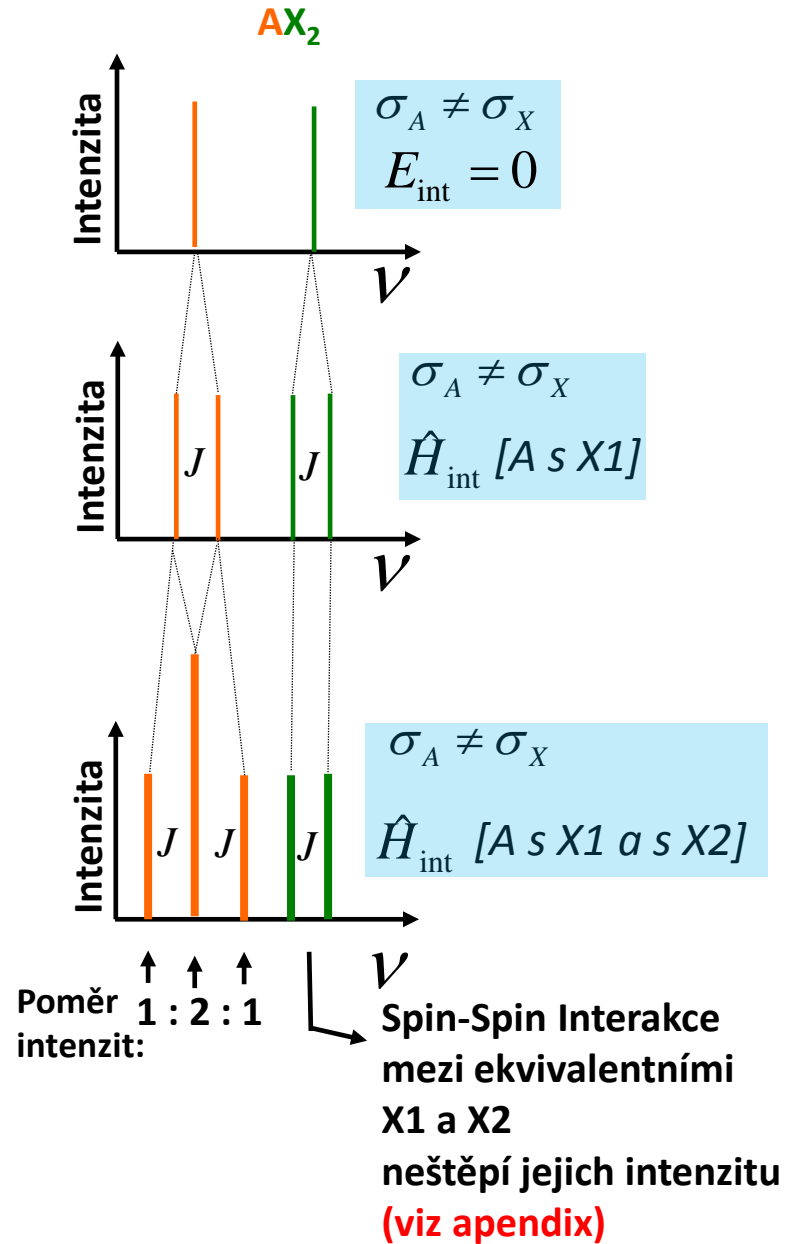
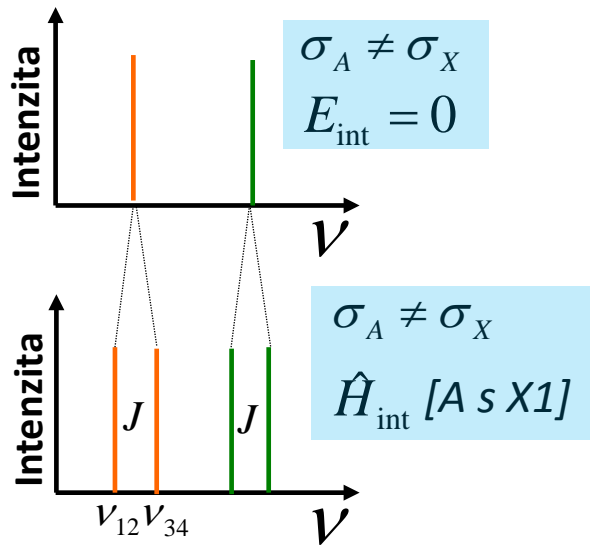
$$\hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 = \hat{I}_{1,x} \hat{I}_{2,x} + \hat{I}_{1,y} \hat{I}_{2,y} + \hat{I}_{1,z} \hat{I}_{2,z}$$

$$\hat{I}_x \alpha = \frac{\hbar}{2} \beta \quad \hat{I}_y \alpha = \frac{i\hbar}{2} \beta \quad \hat{I}_z \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha$$

$$\hat{I}_x \beta = \frac{\hbar}{2} \alpha \quad \hat{I}_y \beta = -\frac{i\hbar}{2} \alpha \quad \hat{I}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta$$

NMR / principy

2 neekvivalentní
protony = AX

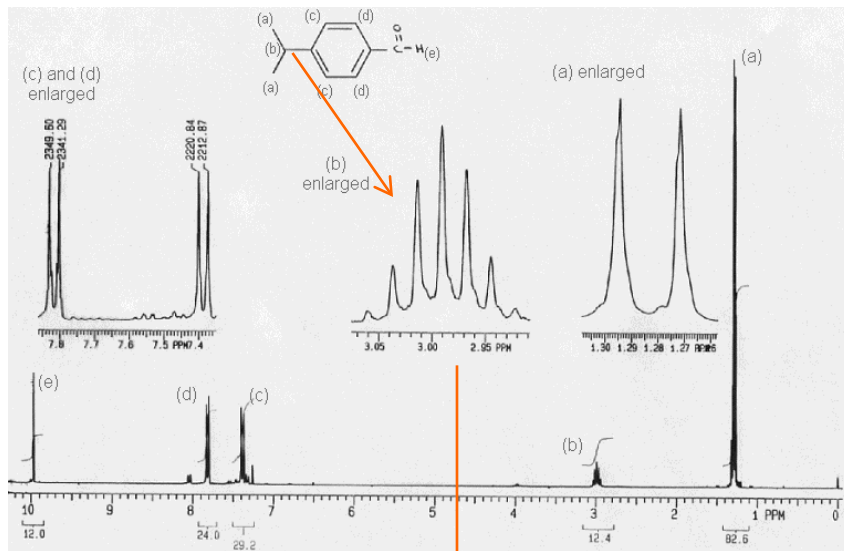


Zobecnění:

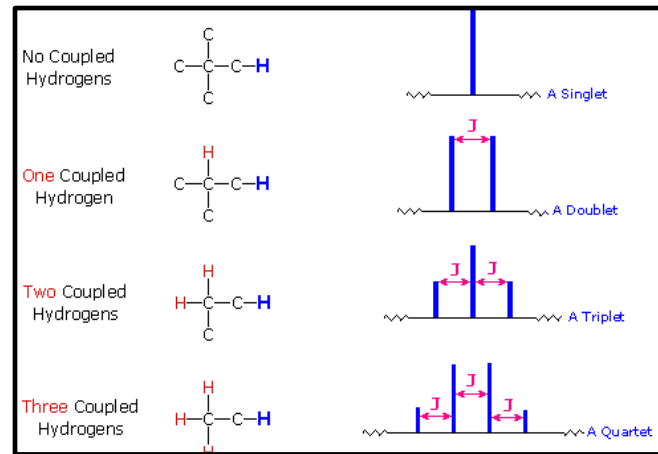


Pascalův
trojúhelník:

| | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|----|----|-----|
| | | | | $n=0$ | 1 | | | | | | |
| | | | | $n=1$ | 1 | 1 | | | | | |
| | | | $n=2$ | 1 | 2 | 1 | | | | | |
| | | $n=3$ | 1 | 3 | 3 | 1 | | | | | |
| | $n=4$ | 1 | 4 | 6 | 4 | 1 | | | | | |
| $n=5$ | 1 | 5 | 10 | 10 | 5 | 1 | | | | | |
| $n=6$ | 1 | 6 | 15 | 20 | 15 | 6 | 1 | | | | |
| $n=7$ | 1 | 7 | 21 | 35 | 35 | 21 | 7 | 1 | | | |
| $n=8$ | 1 | 8 | 28 | 56 | 70 | 56 | 28 | 8 | 1 | | |
| $n=9$ | 1 | 9 | 36 | 84 | 126 | 126 | 84 | 36 | 9 | 1 | |
| $n=10$ | 1 | 10 | 45 | 120 | 210 | 252 | 210 | 120 | 45 | 10 | 1 |
| ... | | | | | | | | | | | ... |

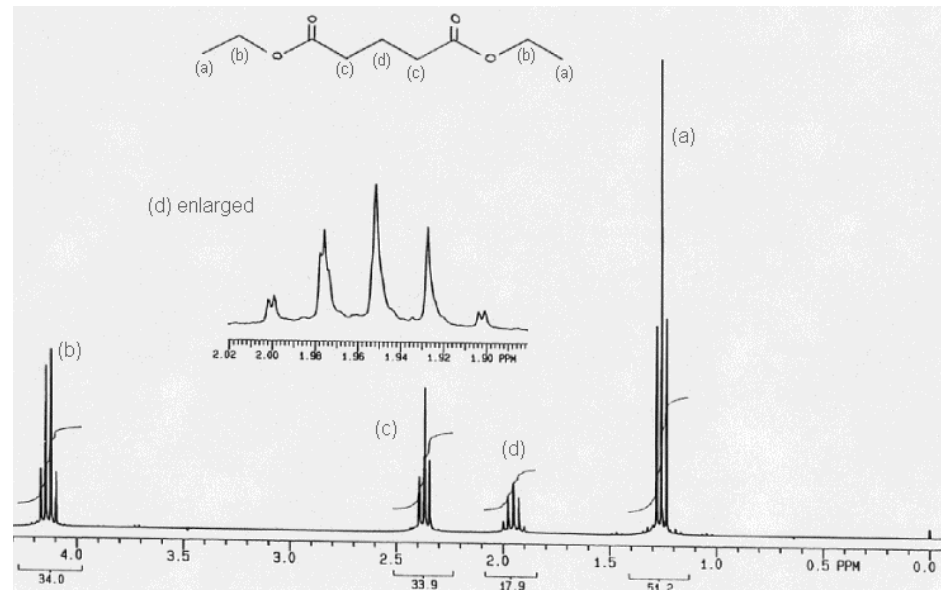


Štěpení a intenzita ^1H NMR signálu je dána Pascalovým trojúhelníkem

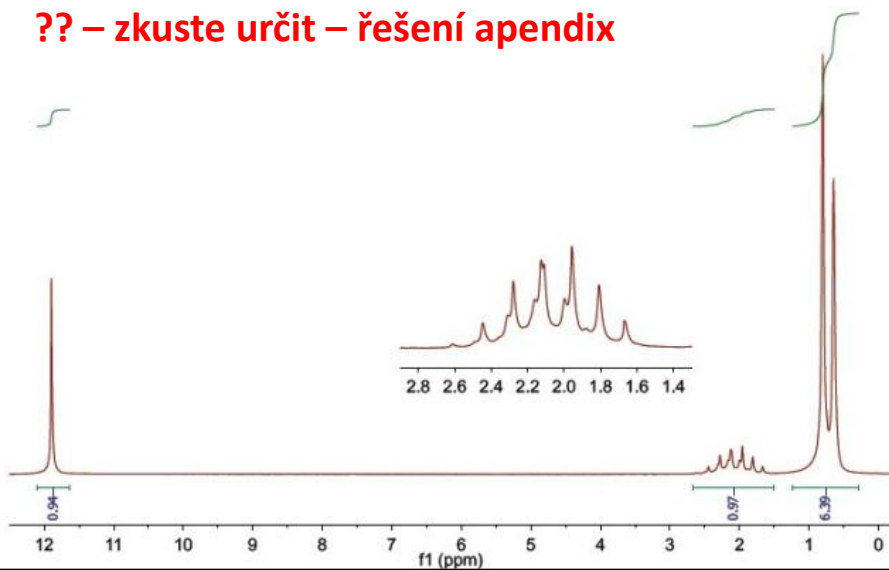


Příklady / ^1H NMR

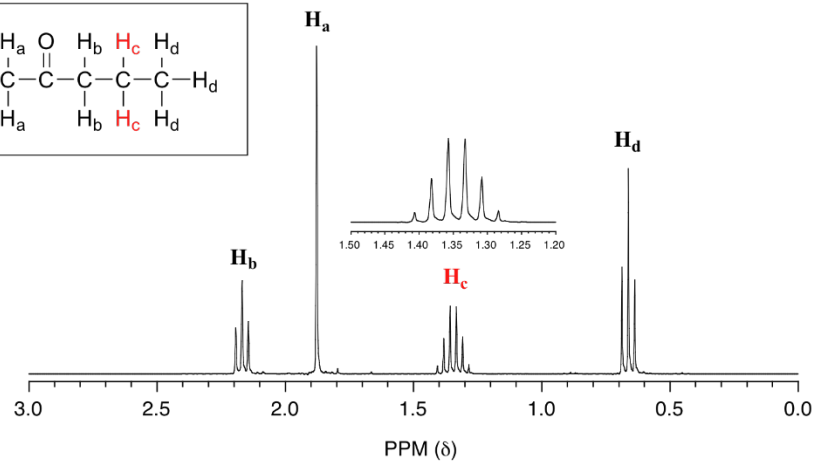
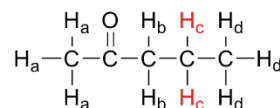
- Integrace plochy pod signálem: počet ekvivalentních protonů
- Chemický posun: charakter protonů: menší stínění \rightarrow větší δ
- Multiplety: počet sousedních (neekvivalentních) protonů



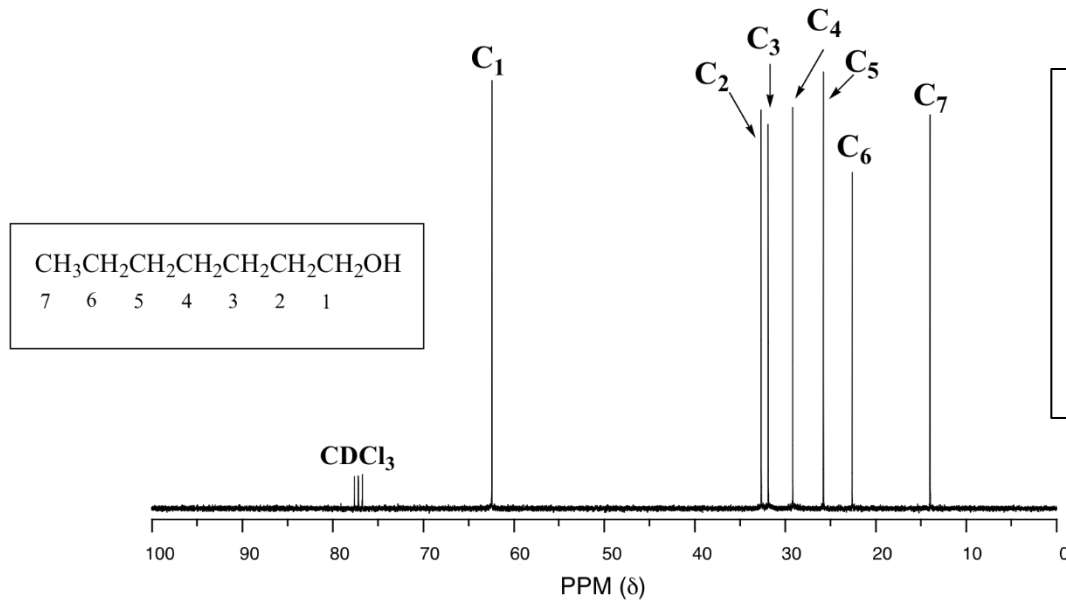
?? – zkuste určit – řešení appendix



2-pentanon

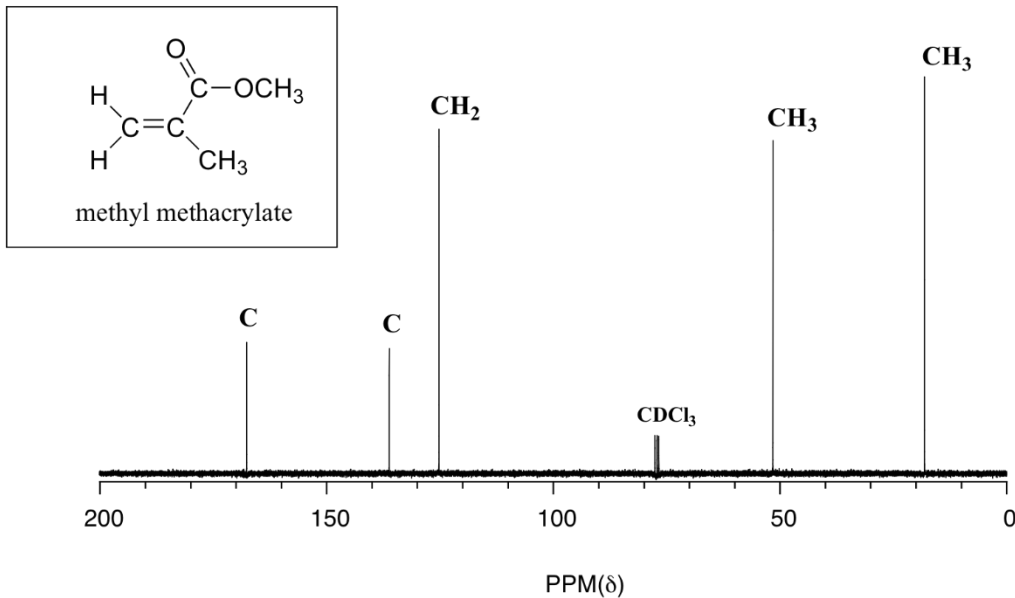


Příklady / ^{13}C NMR



Důvod proč není vidět štěpení spektrálních čar:

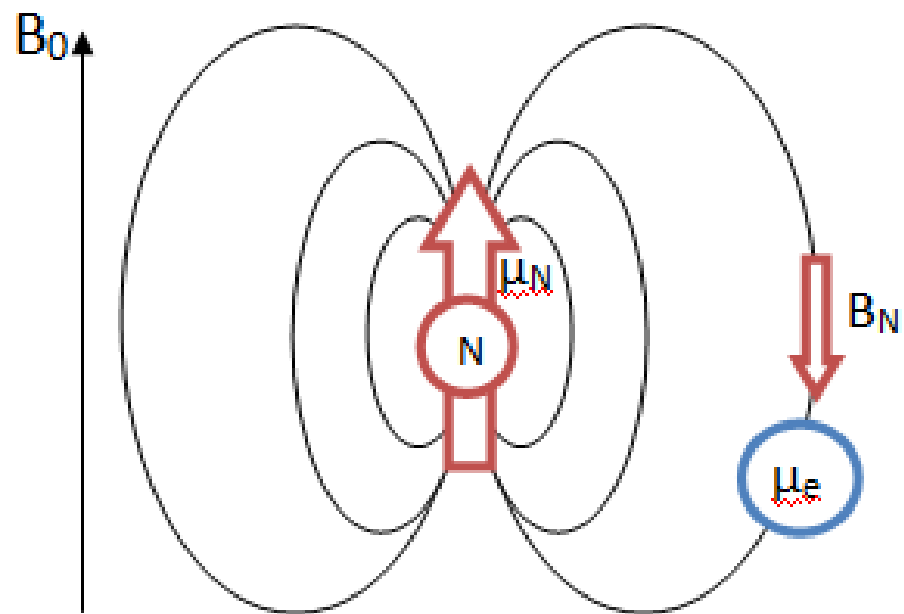
Isotop ^{13}C s $I=1/2$ je pouze zastoupen z 1.1%, proto pravděpodobnost, že dva ^{13}C se nacházejí v jedné malé molekule, je nízká a ještě nižší, že spolu sousedí, tak aby jejich spin-spin interakce byla patrná.



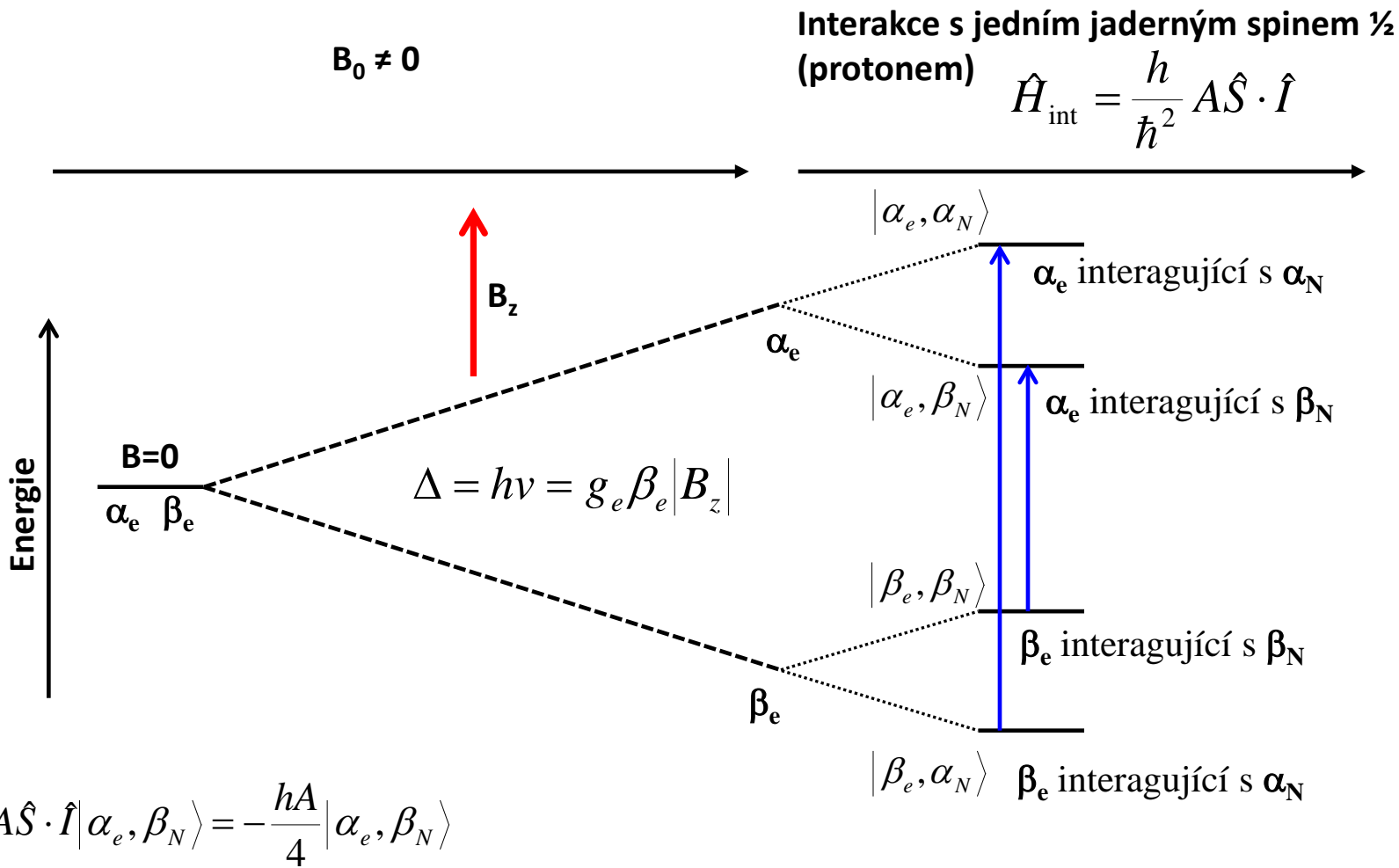
Referentní molekula: TMS

— **Doplňěk** —

Elektronová spinová resonance / Elektronová paramagnetická resonance



Elektronová spinová rezonance / Elektronová paramagnetická rezonance



Cvičení:

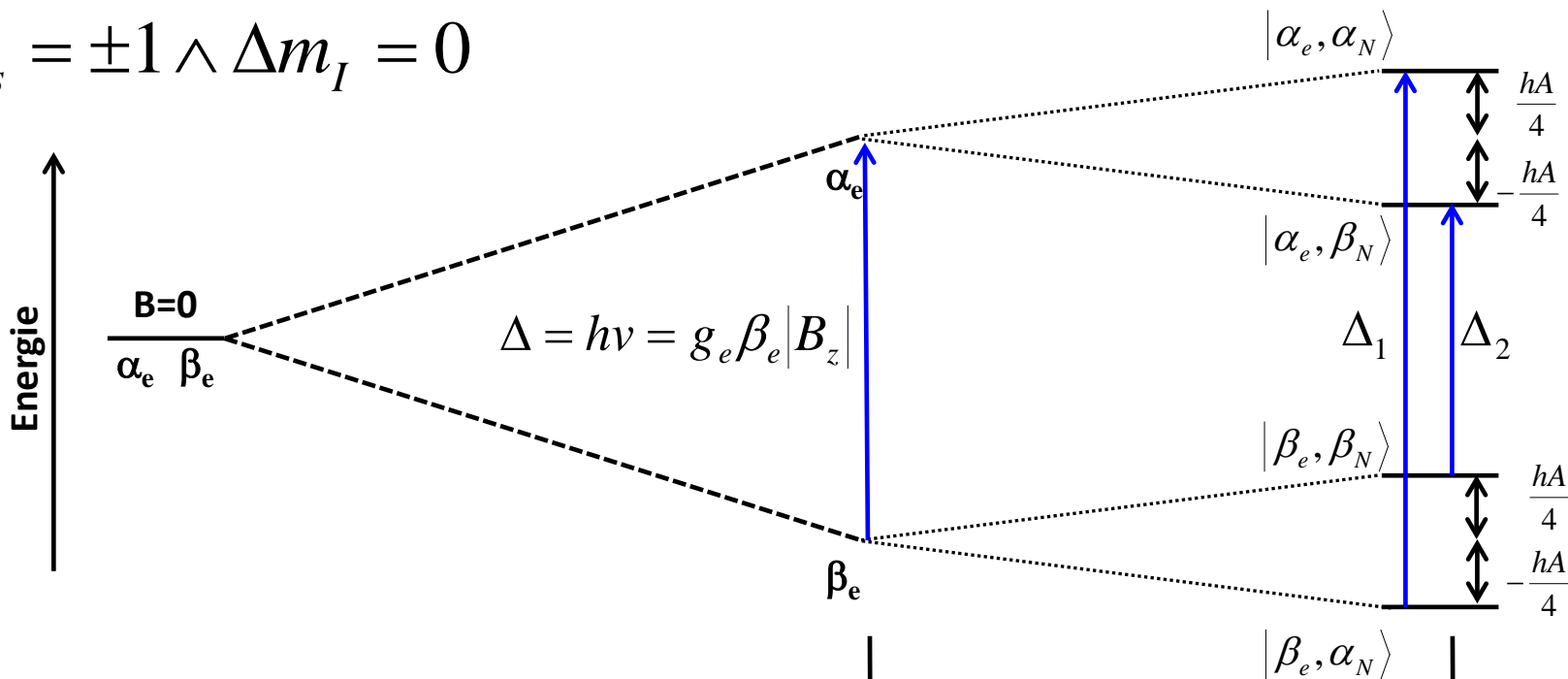
Ukažte, že $\hat{H}_{\text{int}} = \frac{h}{\hbar^2} A \hat{S} \cdot \hat{I} = \frac{h}{\hbar^2} A \hat{S}_z \cdot \hat{I}_z$

Použijte:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x \alpha &= \frac{\hbar}{2} \beta & \hat{L}_y \alpha &= \frac{i\hbar}{2} \beta & \hat{L}_z \alpha &= \frac{\hbar}{2} \alpha \\ \hat{L}_x \beta &= \frac{\hbar}{2} \alpha & \hat{L}_y \beta &= -\frac{i\hbar}{2} \alpha & \hat{L}_z \beta &= -\frac{\hbar}{2} \beta \end{aligned}$$

Výběrová pravidla

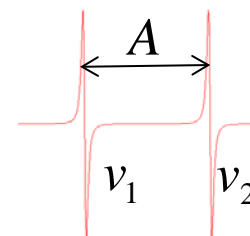
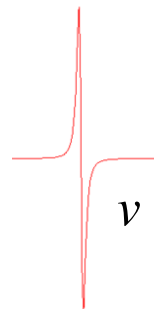
$$\Delta m_s = \pm 1 \wedge \Delta m_I = 0$$



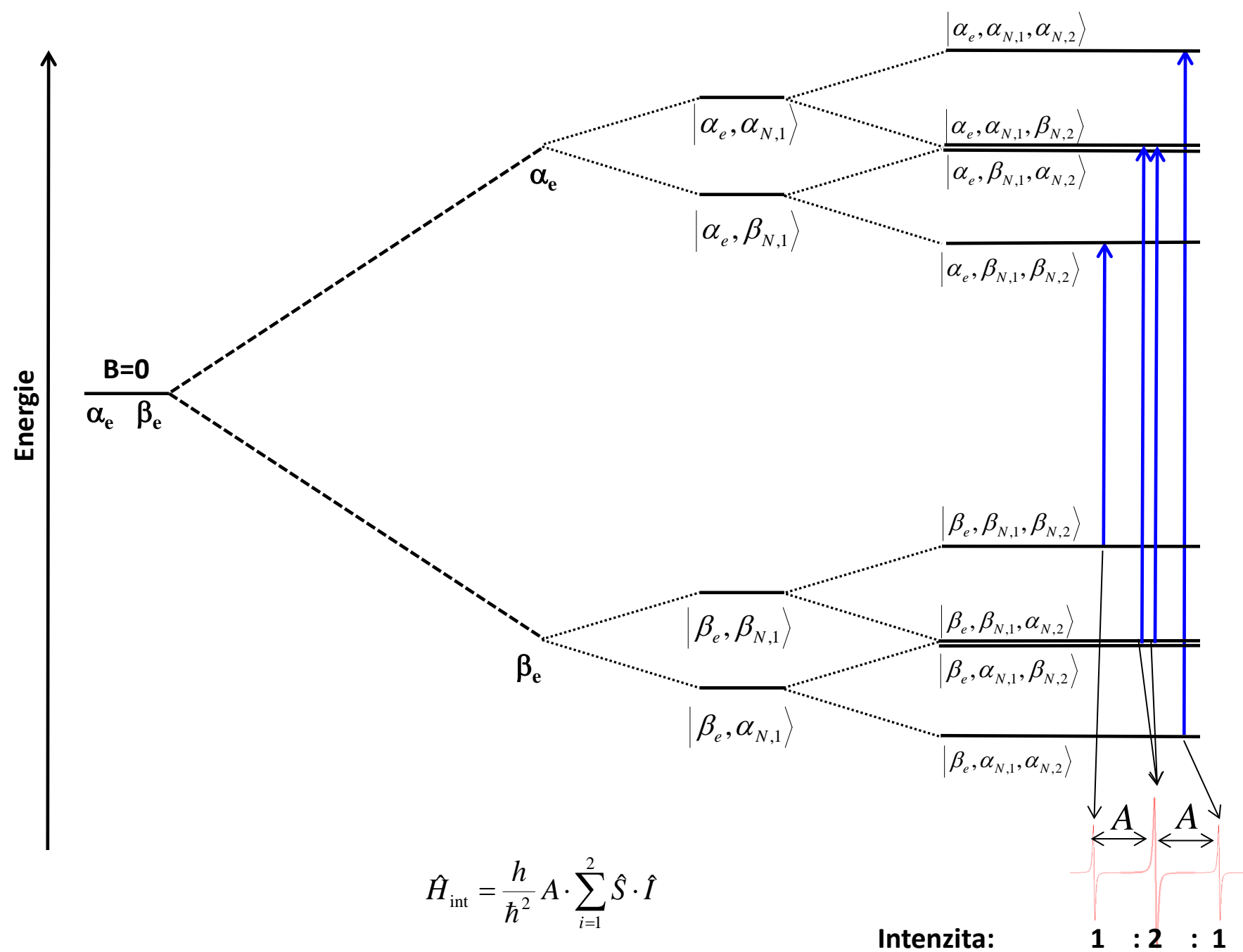
$$\Delta_1 = h\nu_1 = g_e \beta_e |B_z| + \frac{hA}{2}$$

$$\Delta_2 = h\nu_2 = g_e \beta_e |B_z| - \frac{hA}{2}$$

$$\nu_2 - \nu_1 = A$$



Případ kdy dva ekvivalentní protony interagují se magnetickým dipólovým momentem elektronu.



$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{h}{\hbar^2} A \cdot \sum_{i=1}^2 \hat{S} \cdot \hat{I}$$

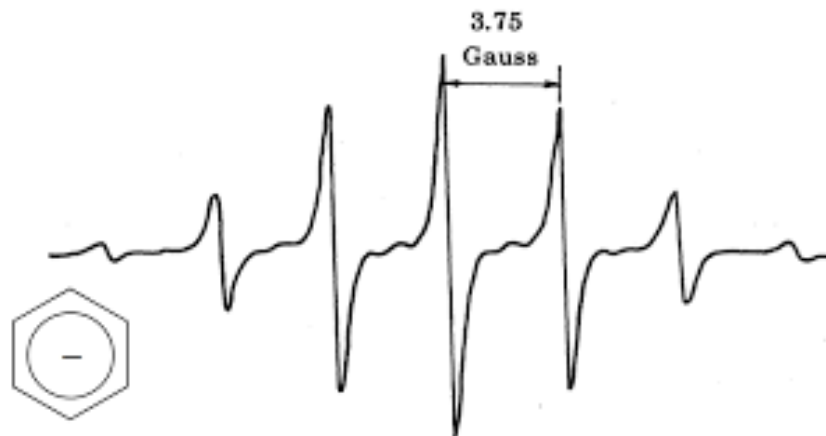
Intenzita: 1 : 2 : 1

Hyperjemné štěpení v ESR

Případ kdy n ekvivalentních protonů interaguje se magnetickým dipólovým momentem elektronu.

Paskalův trojúhelník

| | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|-----|-----|----|----|---|
| | | | | $n=0$ | 1 | | | | | | |
| | | | | $n=1$ | 1 | 1 | | | | | |
| | | | $n=2$ | 1 | 2 | 1 | | | | | |
| | | $n=3$ | 1 | 3 | 3 | 1 | | | | | |
| | $n=4$ | 1 | 4 | 6 | 4 | 1 | | | | | |
| $n=5$ | 1 | 5 | 10 | 10 | 5 | 1 | | | | | |
| $n=6$ | 1 | 6 | 15 | 20 | 15 | 6 | 1 | | | | |
| $n=7$ | 1 | 7 | 21 | 35 | 35 | 21 | 7 | 1 | | | |
| $n=8$ | 1 | 8 | 28 | 56 | 70 | 56 | 28 | 8 | 1 | | |
| $n=9$ | 1 | 9 | 36 | 84 | 126 | 126 | 84 | 36 | 9 | 1 | |
| $n=10$ | 1 | 10 | 45 | 120 | 210 | 252 | 210 | 120 | 45 | 10 | 1 |
| ⋮ | | | | | ⋮ | | | | | | ⋮ |



6 ekvivalentních protonů s $I = 1/2$

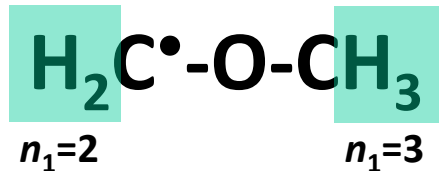
Obecně, počet pásů
v důsledku hyperjemného štěpení:

$$2 \cdot n \cdot I + 1$$

V případě radikál-aniontu benzenu: $n_H = 6$; $I_H = 1/2$ ($I_C = 0$)

$$2 \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 7$$

n_1 a n_2 ekvivalentních protonů interaguje se magnetickým dipólovým momentem elektronu.



McConnel vztah
(velikost hyperjemného
štěpení je úměrné
spinové hustotě):

$$A = Q \cdot \rho$$

$$A_1 > A_2$$

protože

$$\rho_1 > \rho_2$$

$$(2 \cdot n_2 \cdot I + 1)(2 \cdot n_1 \cdot I + 1) = 12$$

Obecně, počet pásů

v důsledku hyperjemného štěpení n_1 protony a n_2 protony:

$$(2 \cdot n_2 \cdot I + 1)(2 \cdot n_1 \cdot I + 1)$$

Appendix – NMR

Následující 3 slidy navozují vysvětlení proč se ekvivalentní protony v 1H NMR spektrech “neštěpí”

Celkovou jadernou funkci **nerozlišitelných** jaderných spinů lze napsat jako:

$$|I_{tot}, M_I\rangle$$

kde

$$I_{tot} = \sum_{i=1} I_i$$
$$M_I = -I_{tot}, -I_{tot} + 1, -I_{tot} + 2, \dots, +I_{tot}$$

$$\hat{I}_{z,tot} |I_{tot}, M_I\rangle = \hbar M_I |I_{tot}, M_I\rangle$$

$$\hat{I}_{tot} |I_{tot}, M_I\rangle = \hbar I(I+1) |I_{tot}, M_I\rangle$$

Funkce
jsou vlastními
funkcemi těchto
rovnic

Když jsou dva jaderné spiny s $I_1 = I_2 = 1/2$ **paralelně orientovány**, pak je jaderná vlnová funkce při absenci magnetického pole 3x degenerována:

$$I_{tot} = I_1 + I_2 = 1$$

$$M_I = -1, 0, 1$$

$$|I_{tot}, M_I\rangle$$

$$|1,+1\rangle \equiv \alpha\alpha$$

$$|1,-1\rangle \equiv \beta\beta$$

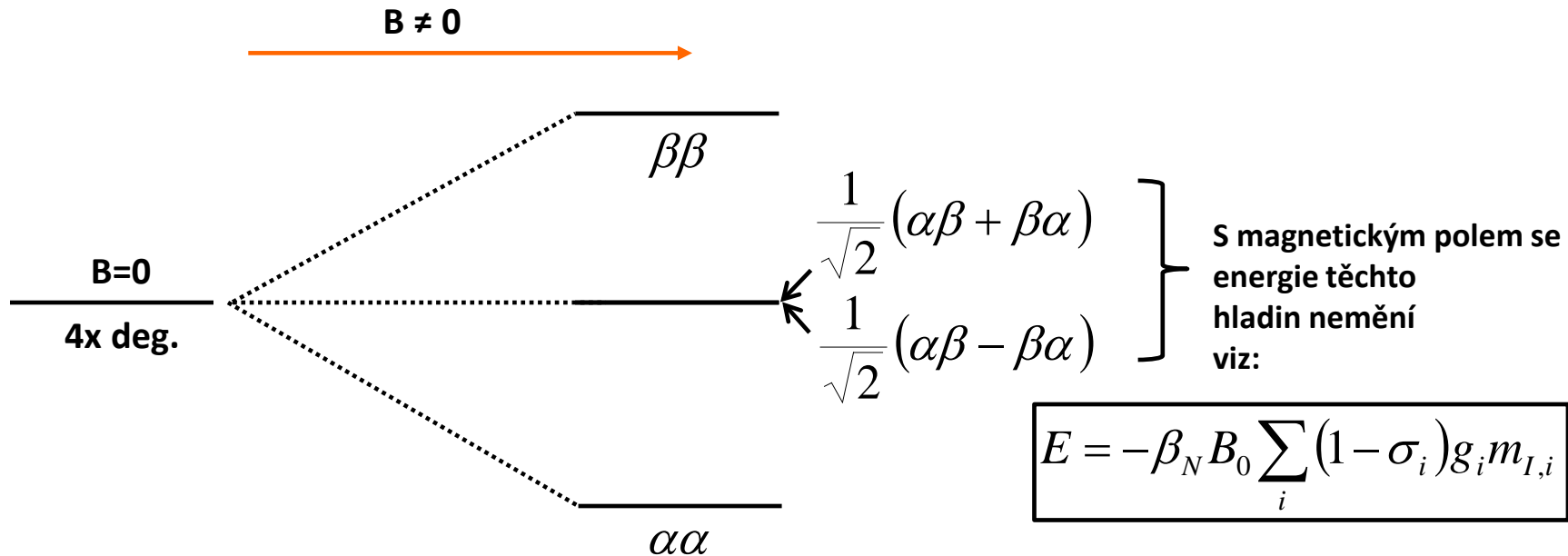
$$|1,0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$$

Když jsou dva jaderné spiny s $I_1 = I_2 = 1/2$ **antiparalelně orientovány**, pak je jaderná vlnová funkce:

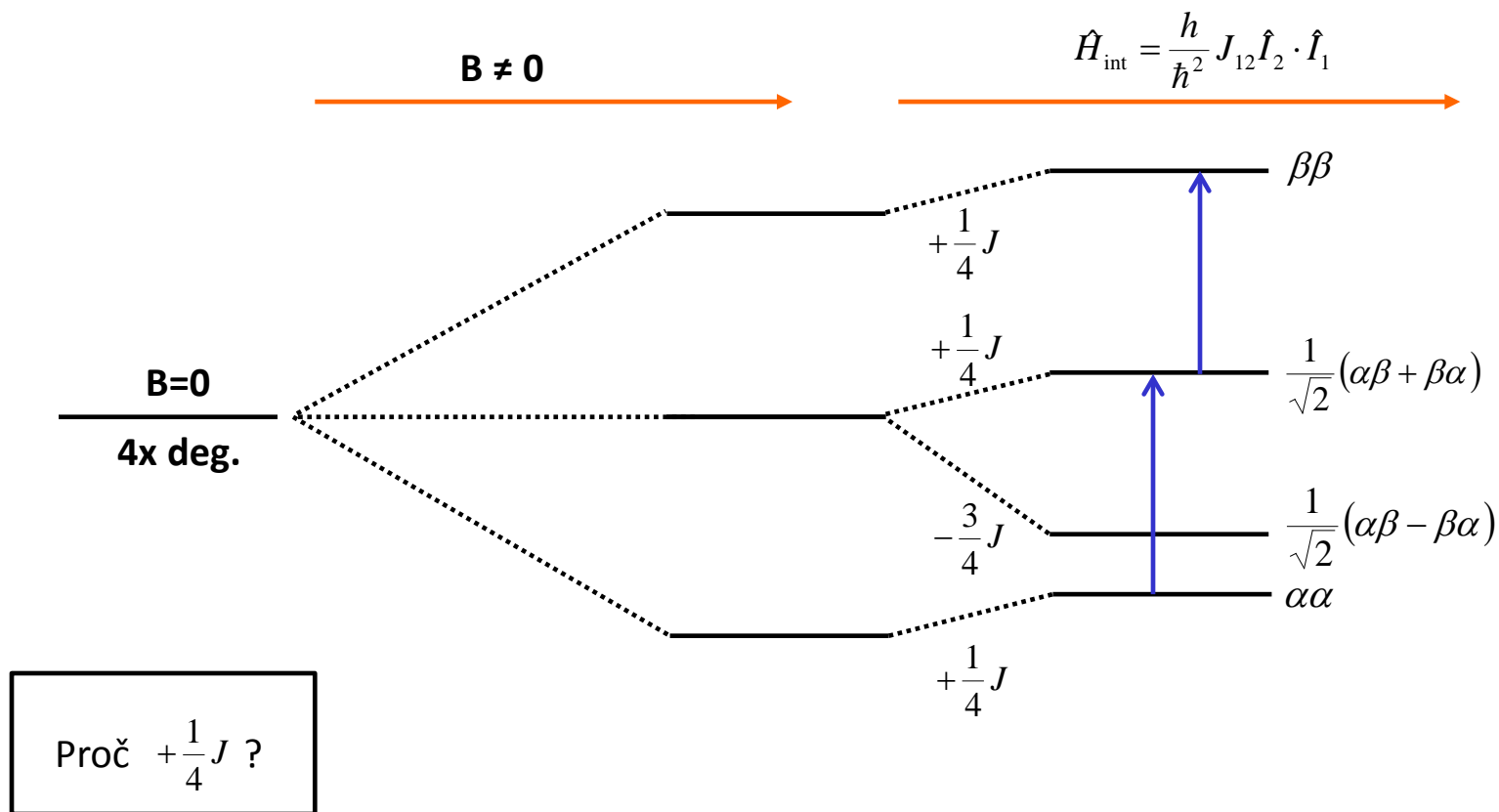
$$I_{\text{tot}} = 0 \quad |0,0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$$

$$M_I = 0$$

Spin α je v přítomnosti vnějšího magnetického pole definován jako ten, který je orientován ve směru tohoto magnetického pole a spin β proti jeho směru:



Dvě chemicky ekvivalentní jádra X_2 spolu magneticky interagující :



$$\hat{I}_{\text{tot}}^2 = (\hat{I}_1 + \hat{I}_2)(\hat{I}_1 + \hat{I}_2) = \hat{I}_1^2 + \hat{I}_2^2 + 2\hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 \quad \Longrightarrow \quad \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 = \frac{1}{2} \{ \hat{I}_{\text{tot}}^2 - \hat{I}_1^2 - \hat{I}_2^2 \}$$

$$\Longrightarrow \hat{H}_{\text{int}} |I, M_I\rangle = \frac{h}{\hbar^2} \cdot J \cdot \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 |I, M_I\rangle = \frac{h}{\hbar^2} \cdot J \frac{1}{2} \{ \hat{I}_{\text{tot}}^2 - \hat{I}_1^2 - \hat{I}_2^2 \} |I, M_I\rangle$$

$$= \frac{1}{2} \frac{h}{\hbar^2} \hbar^2 \{ I_{\text{tot}}(I_{\text{tot}} + 1) - I_1(I_1 + 1) - I_2(I_2 + 1) \} |I, M_I\rangle \xrightarrow{\alpha\alpha} \hat{H}_{\text{int}} |1,1\rangle = \frac{1}{4} Jh |1,1\rangle$$

řešení k úloze na straně 15:

<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12316>

Isobutyric acid