

## Kernmagneta Resona Spektro de Linia Tri-Ŝpina Sistemo

De

Shin-ichi MATSUOKA\*

(Received March 10, 1957)

Ni kalkulis la poziciojn kaj intensecojn de kernmagneta resona spektro de linia tri-ŝpina sistemo kun ŝpinoj  $\frac{1}{2}$ . Niaj rezultoj konformiĝas kun la rezultoj de Waugh, Humphrey, kaj Yost, escepte de intenseco de hidrogena spektro en la okazo de jono de bifluorido.

### I. Antaŭparolo

Ni ne povas determini precizan pozicion de hidrogena kerno per X-radio-analizo, kaj eminenta rimedo por tiu determino estas la kernmagneta resono. Pake<sup>1)</sup> unue aplikis la kernmagnetan resonan metodon al analizo de kristala strukturo, kaj teoriaj<sup>2)</sup> kaj eksperimentaj<sup>3)</sup> raportoj pri tri-ŝpinaj problemoj aperis nun.

Pri la problemo kie ekzistas hidrogena kerno en jono de bifluorido,  $[\text{HF}_2]^-$ , kiu estas linia tri-ŝpina sistemo, sur F-F akso, multaj esplorantoj studis per diversaj metodoj.<sup>4)</sup>

Ankaŭ ni interesiĝis pri tiu problemo de la vidpunkto de la kernmagneta resono, kaj teorie kalkulis la spektran linion sed ni ne povas fari eksperimenton por konstati la teorion. Tamen, Waugh, Humphrey, kaj Yost<sup>5)</sup> provis klarigi la problemon per la kernmagneta resona eksperimento kaj ili atingis la rezulton ke la hidrogena kerno ekzistas inter  $\pm 0.06 \text{ \AA}$  de jono centro en jono de bifluorido.

Tial ni mallonge priskribas nur la proceson de la teoria kalkulo kaj ĝian rezulton, preterlasante detalajn diskutadojn.

### II. Hamiltoniano de la Linia Tri-Ŝpina Sistemo

Je la komence, supozu izolitan linian tri-ŝpinan sistemon  $A_1$ -B- $A_2$  ĉiu kerno de kiu havas ŝpino  $\frac{1}{2}$ , kaj hipotezu ke ĝi estas rigida kaj  $A_1$ -,  $A_2$ -kernoj havas saman  $g$ -faktoron.

La Hamiltoniano por tiu ĉi sistemo povas esti kalkulita per Van Vleck'a ekvacio.<sup>6)</sup> Jen la kalkulo :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & Hg_A\beta(I_{zA1} + I_{zA2}) + Hg_B\beta I_{zB} \\ & + \frac{I}{4} g_A (I_{A1}^+ I_{A2}^- + I_{A1}^- I_{A2}^+) D_{12} \\ & - g_A I_{zA1} I_{zA2} D_{12} - g_B (I_{zA1} I_{zB} D_{13} + I_{zA2} I_{zB} D_{23}), \end{aligned} \quad (1)$$

\*Department of Physics, Kanazawa University.

kondiĉe ke

$$D_{12} = g_A \beta^2 r_{12}^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$$D_{23} = g_A \beta^2 r_{23}^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$$D_{13} = g_A \beta^2 r_{13}^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

kaj  $H$  estas aldonita magneta kampo ;  $g_A, g_B$  :  $g$ -faktoro de la A-, B-kerno respektive ;  $\beta$  : kerna magnetono ;  $I_z$  :  $z$ -komponento de ŝpino ;  $r_{12}, r_{23}, r_{13}$  : distanco de la  $A_1$ - $A_2$ ,  $A_2$ - $B$ ,  $A_1$ - $B$  respektive ;  $\theta$  : angulo inter  $H$  kaj  $A_1$ - $B$ - $A_2$  akso ; kaj  $I_{A1}^+, I_{A1}^-$ , ktp. estas

$$I_{A1}^+ = I_{A1x} + iI_{A1y},$$

$$I_{A1}^- = I_{A1x} - iI_{A1y}, \text{ ktp.} \quad (2)$$

En la Hamiltoniano, dupolusa parto  $\mathfrak{H}_D$  estas

$$\mathfrak{H}_D = \frac{1}{4} g_A (I_{A1}^+ I_{A2}^- + I_{A1}^- I_{A2}^+) D_{12} - g_A I_{zA1} I_{zA2} D_{12} - g_B (I_{zA1} I_{zB} D_{13} + I_{zA2} I_{zB} D_{23}). \quad (3)$$

Por kalkuli matoricajn elementojn de operacianto de la dupolusa interagado  $\mathfrak{H}_D$ , ni elektis jenajn ondfunkciojn, laŭ Andrew-Bersohn,<sup>2)</sup> jen tiel

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1 &= (a\alpha\alpha), & \Phi'_1 &= (a\alpha\beta), \\ \Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a\beta\alpha + \beta a\alpha), & \Phi'_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a\beta\beta + \beta a\beta), \\ \Phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a\beta\alpha - \beta a\alpha), & \Phi'_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a\beta\beta - \beta a\beta), \\ \Phi_4 &= (\beta\beta\alpha), & \Phi'_4 &= (\beta\beta\beta). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Kaj tiam ni povas akiri jenan matricon. En tio kompreneble estas supozite ke la Zeeman'a splito estas tre granda kompare kun perturbado.

$$\mathfrak{H}_D = \begin{pmatrix} -x-b & & & & & \\ & 2x & a & & & \\ & a & 0 & & & \\ & & & -x+b & & \\ & & & & -x+b & \\ & & & & & 2x-a \\ & & & & & -a & 0 \\ & & & & & & & -x-b \end{pmatrix} \quad (5)$$

kaj tie ĉi,

$$x = \frac{1}{4} g_A D_{12} ;$$

$$a = -\frac{1}{4} g_B (D_{13} - D_{23}), \quad b = +\frac{1}{4} g_B (D_{13} + D_{23}).$$

III. Energiaj Nivelejoj, Selektoreguloj, kaj Relativaj Intensecoj

Dupolusa interagada energio  $\epsilon$  povas esti facile kalkulita per diagonaligo,

$$\epsilon = x \pm y,$$

sub la kondiĉo ke  $y = (x^2 + a^2)^{\frac{1}{2}}$ .

Kaj nun, por scii transiĝan probablecon de la neperturbita sistemo, ni kalkulas  $\langle \Phi | I_x | \Phi \rangle$ .  $I_x$  estas  $x$ -komponento de ŝpino,

$$g(I_x) = g_A(I_{A1x} + I_{A2x}) + g_B(I_{Bx}).$$

Estas evidente per la ekvacio (2) ke

$$I_{A1x} = -\frac{1}{2}(I_{A1}^+ + I_{A1}^-), \text{ ktp.}$$

Per la ondfunkcioj (4), matricoj  $[I_x]$  estas

$$[I_x] = \begin{pmatrix} & \frac{g_A}{\sqrt{2}} & & & & & \frac{g_B}{2} \\ \frac{g_A}{\sqrt{2}} & & \frac{g_A}{\sqrt{2}} & & & & \frac{g_B}{2} \\ & & & & \frac{g_B}{2} & & \\ & \frac{g_A}{\sqrt{2}} & & \frac{g_B}{2} & & & \\ & & & \frac{g_B}{2} & & \frac{g_A}{\sqrt{2}} & \\ & & \frac{g_B}{2} & & & & \\ & \frac{g_B}{2} & & \frac{g_A}{\sqrt{2}} & & & \frac{g_A}{\sqrt{2}} \\ \frac{g_B}{2} & & & & & \frac{g_A}{\sqrt{2}} & \end{pmatrix} \tag{6}$$

Nu, ni elektis jenajn novajn funkciojn, kiuj estas nulorda spina ondjunkcio de la interaganta sistemo, kaj kalkulinte matricajn elementojn  $\langle \Psi | I_x | \Psi \rangle$  koncerne la novan ondfunkcion, ni povas akiri selektoregulon,

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1 &= \Phi_1 \\ \Psi_2 &= \frac{x+y}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} \Phi_2 + \frac{a}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} \Phi_3 \\ \Psi_3 &= -\frac{a}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} \Phi_2 + \frac{x+y}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} \Phi_3 \\ \Psi_4 &= \Phi_4 \\ \Psi'_1 &= \Phi'_1 \\ \Psi'_2 &= \frac{x+y}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} \Phi'_2 - \frac{a}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} \Phi'_3 \\ \Psi'_3 &= \frac{a}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} \Phi'_2 + \frac{x+y}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} \Phi'_3 \\ \Psi'_4 &= \Phi'_4 \end{aligned} \right\} \tag{7}$$

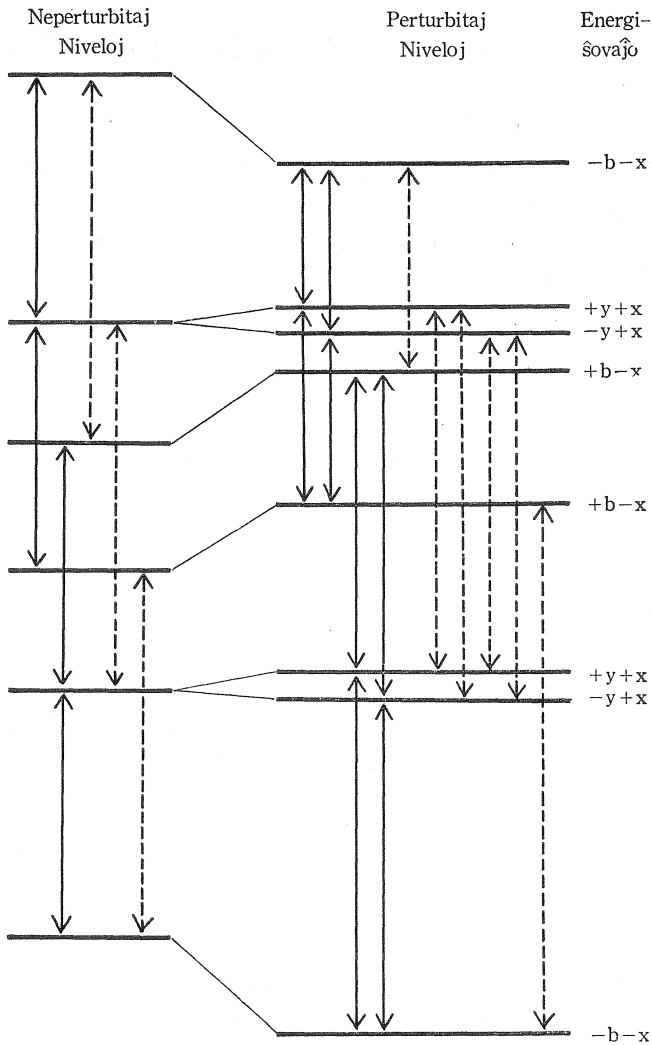


Fig. I. Diagramo de energiaj niveloj.

Matricoj de  $I_x$ , kies bazo estas la supre skribita nova ondfunkcio (7), rezultas ekvacio (8).

De tiu ĉi  $[I_x]$ , aŭ la ekvacio (8), ni povas havi la selektoregulojn kaj relativajn intensecojn de permesitaj transiĝoj. La rezultoj estas montritaj kune en la tablo I, kaj diagrame en la figuro 1.

$$[I_x] = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x+y}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & & & & & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x+y}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x+y}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & & \frac{1}{2} \frac{2a(x+y)}{a^2+(x+y)^2} & \frac{1}{2} \frac{(x+y)^2-a^2}{a^2+(x+y)^2} & \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & & -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & & \frac{1}{2} \frac{(x+y)^2-a^2}{a^2+(x+y)^2} & -\frac{1}{2} \frac{2a(x+y)}{a^2+(x+y)^2} & \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x+y}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & & \frac{1}{2} & & \\ & & & \frac{1}{2} & & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x+y}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & \\ & \frac{1}{2} \frac{2a(x+y)}{a^2+(x+y)^2} & \frac{1}{2} \frac{(x+y)^2-a^2}{a^2+(x+y)^2} & & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & \\ & \frac{1}{2} \frac{(x+y)^2-a^2}{a^2+(x+y)^2} & -\frac{1}{2} \frac{2a(x+y)}{a^2+(x+y)^2} & & & & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x+y}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & \\ \frac{1}{2} & & & & & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x+y}{\sqrt{a^2+(x+y)^2}} & \end{pmatrix} \quad (8)$$

Tablo I. Pozicioj kaj intensecoj de permesitaj transiĝoj.

Resonita kerno	Permesita transiĝo	Pozicio	Relativa intenseco
A	$\Psi_1 \longleftrightarrow \Psi_2$	$E_0^A - b + 2x - y$	$\frac{1}{8} (I+S^2)^{-1}$
	$\Psi_2 \longleftrightarrow \Psi_4$	$E_0^A - b + 2x + y$	$\frac{1}{8} (I+S^2)^{-1}$
	$\Psi'_2 \longleftrightarrow \Psi'_4$	$E_0^A + b + 2x + y$	$\frac{1}{8} (I+S^2)^{-1}$
	$\Psi'_1 \longleftrightarrow \Psi'_2$	$E_0^A + b - 2x - y$	$\frac{1}{8} (I+S^2)^{-1}$
	$\Psi_1 \longleftrightarrow \Psi_3$	$E_0^A - b - 2x + y$	$\frac{1}{8} S^2 (I+S^2)^{-1}$
	$\Psi_3 \longleftrightarrow \Psi_4$	$E_0^A - b + 2x - y$	$\frac{1}{8} S^2 (I+S^2)^{-1}$
	$\Psi'_3 \longleftrightarrow \Psi'_4$	$E_0^A + b + 2x - y$	$\frac{1}{8} S^2 (I+S^2)^{-1}$
	$\Psi'_1 \longleftrightarrow \Psi'_3$	$E_0^A + b - 2x + y$	$\frac{1}{8} S^2 (I+S^2)^{-1}$
B	$\Psi_4 \longleftrightarrow \Psi'_4$	$E_0^B + 2b$	$\frac{1}{8}$
	$\Psi_1 \longleftrightarrow \Psi_1$	$E_0^B - 2b$	$\frac{1}{8}$
	$\Psi_2 \longleftrightarrow \Psi'_3$	$E_0^B + 2y$	$\frac{4}{8} S^2 (I+S^2)^{-2}$
	$\Psi'_2 \longleftrightarrow \Psi_3$	$E_0^B - 2y$	$\frac{4}{8} S^2 (I+S^2)^{-2}$
	$\Psi_3 \longleftrightarrow \Psi'_3$	$E_0^B$	$\frac{1}{8} (I-S^2)(I+S^2)^{-2}$
	$\Psi_2 \longleftrightarrow \Psi'_2$	$E_0^B$	$\frac{1}{8} (I-S^2)(I+S^2)^{-2}$

$$E_0^A = \frac{1}{2} g_A \beta H, \quad E_0^B = \frac{1}{2} g_B \beta H ; \quad S = a(x+y)^{-1}.$$

Tiuj ĉi rezultoj de la kalkulo konformiĝas kun la rezultoj de Waugh, Humphrey, kaj Yost, escepte de intenseco de la hidrogena spektro en la okazo de jono de bifluorido.

Ankaŭ en la okazo de pulvorea kristalo, oni povas akiri la formon de spektra linio, se oni meznombros laŭ la tuta spaco la supre akiritaj formon de unukristalo, konsiderante la kaprican orientiĝon. En tiu ĉi okazo, ĉiuj termoj dependas de  $(3 \cos^2\theta - 1)$ , kaj tial la afero estas kompare facila.

Mi multe dankas al D-ro Ŝ. Hattori pro liaj sugestoj kaj voloraj interdiskutoj pri la problemoj kaj ankaŭ al P-ro K. Senda kaj D-ro S. Taĉimori pro ilia kuraĝigo. Mi dankas al P-ro R. Hasegawa de JEI pro lia servo.

#### Referencoj

- (1) G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **16**, 327 (1948).
- (2) E. R. Andrew kaj R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **18**, 159 (1950).
- (3) H. S. Gutowsky, G. B. Kistiakowsky, G. E. Pake, kaj E. M. Purcell, *J. Chem. Phys.*, **17**, 972 (1949).  
H. S. Gutowsky kaj G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, **18**, 162 (1950).  
R. E. Richards kaj J. A. S. Smiths, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1261 (1951).  
Y. Kakiuchi, S. Shono, H. Komatsu, kaj K. Kigoshi, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1069 (1951) ; *J. Phys. Soc. Japan*, **7**, 108 (1952).
- (4) J. A. A. Ketelaar, *J. Chem. Phys.*, **9**, 775 (1941).  
G. Glockler kaj G. E. Evans, *J. Chem. Phys.*, **10**, 607 (1942).  
D. Polder, *Nature*, **160**, 870 (1947).  
E. F. Westrum, Jr. kaj K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1940 (1949).  
J. A. A. Ketelaar kaj W. Vedder, *J. Chem. Phys.*, **19**, 654 (1951).  
R. Newman kaj R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1207 (1951).  
S. W. Peterson kaj H. Levy, *J. Chem. Phys.*, **20**, 704 (1952).
- (5) J. S. Waugh, F. B. Humphrey, kaj D. M. Yost, *J. Phys. Chem.*, **57**, 486 (1953).
- (6) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, **74**, 1168 (1948).