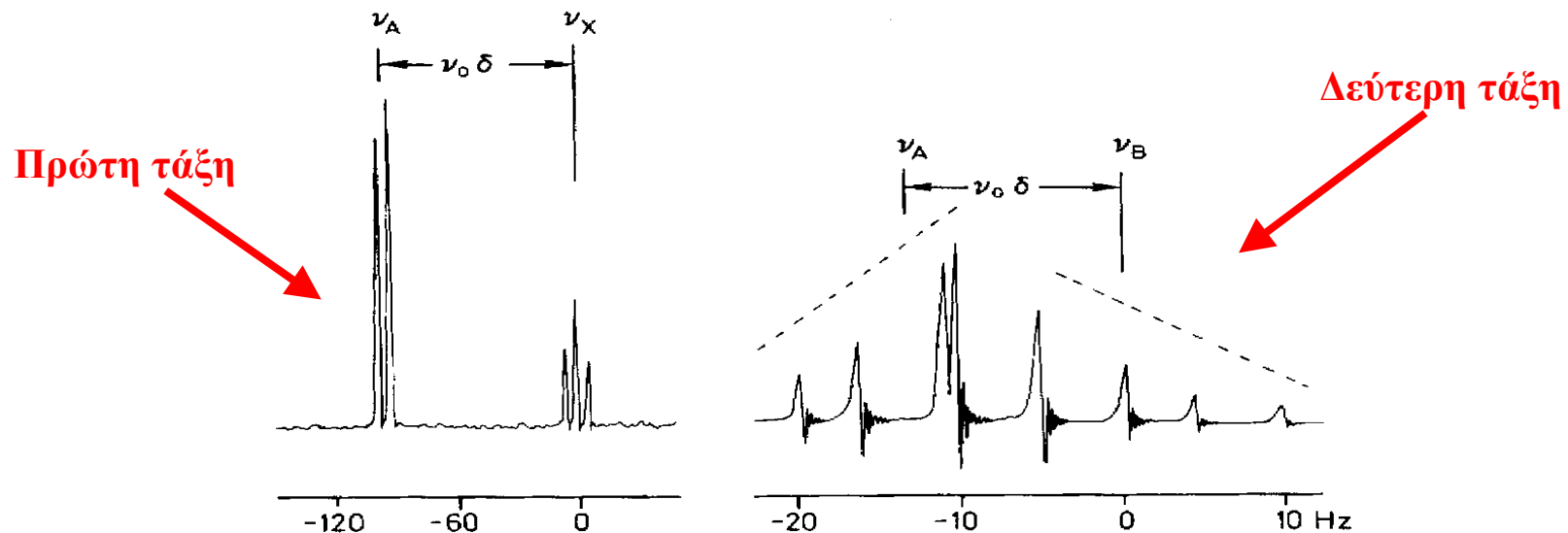


Ανάλυση φασμάτων

Στα προηγούμενα μαθήματα συζητήσαμε τη σύζευξη πρώτης τάξης και την εφαρμογή του κανόνα $N + 1$ για την ανάλυσή των αντιστοιχών φασμάτων πρώτης τάξης.

Στα φάσματα πρώτης τάξης η σύζευξη σπιν-σπιν είναι ασθενής και η σταθερά σύζευξης πολύ μικρότερη σε μέγεθος από τη χημική μετατόπιση, δηλαδή $\Delta\nu / J \gg 1$.

Στα φάσματα δεύτερης τάξης η σύζευξη σπιν-σπιν είναι ισχυρή και η σταθερά σύζευξης πολύ μεγαλύτερη σε μέγεθος από τη χημική μετατόπιση, δηλαδή $\Delta\nu / J \ll 1$. Τα φάσματα δεύτερης τάξης δεν μπορούν να αναλυθούν με τον απλό κανόνα $N + 1$.



Ανάλυση φασμάτων (συνέχεια)

Ανάλυση ενός οποιουδήποτε φάσματος σημαίνει ο προσδιορισμός των φασματικών παραμέτρων (χημικές μετατοπίσεις, σταθερές σύζευξης και εντάσεις κορυφών) απ' ευθείας από το φάσμα. **Σύνθεση** ενός φάσματος σημαίνει ο σχεδιασμός ενός φάσματος, εφόσον γνωρίζουμε ή μαντεύουμε τις φασματικές παραμέτρους. Αυτό το τελευταίο προϋποθέτει τον υπολογισμό της ενέργειας των διαφόρων ενεργειακών σταθμών του συστήματος των σπιν.

Κβαντομηχανικός υπολογισμός φασμάτων:

1. Καταστρώνουμε τη Χαμιλτωνιανή, η οποία περιγράφει (α) την αλληλεπίδραση πυρήνων-πεδίου B_0 (χημική μετατόπιση) και (β) τη σύζευξη σπιν-σπιν.

$$H = H^0 + H^1 = -\sum_i \nu_i I_{iz} + \sum_j \sum_i J_{ij} I_i I_j$$

ν_i = συχνότητα συντονισμού του πυρήνα $I = (\gamma_i/2\pi)(1 - \sigma_i)B_0$.

J_{ij} = σταθερά σύζευξης των πυρήνων I και j

I = τελεστές των σπιν i και j

Κβαντομηχανική περιγραφή ανάλυσης φασμάτων NMR

2. Κατασκευάζουμε μια βάση κυματοσυναρτήσεων, οι οποίες χαρακτηρίζουν τις ενεργειακές στάθμες των πυρήνων.

$$\text{Σύστημα AB: } \Psi_1 = \alpha(A)\alpha(B), \Psi_2 = \alpha(A)\beta(B), \Psi_3 = \beta(A)\alpha(B), \Psi_4 = \beta(A)\beta(B)$$

3. Υπολογίζουμε τα στοιχεία της Χαμιλτωνιανής μήτρας και κατασκευάζουμε την χαρακτηριστική ορίζουσα από την εξίσωση του Schrodinger για τον υπολογισμό των ενεργειών.

$$\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = E \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = E \delta_{ij}$$

$$\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = H_{ij}$$

$$|H_{ij} - E \delta_{ij}| = 0$$

4. Βρίσκουμε τις επιτρεπτές μεταπτώσεις.

$$\Delta m_T = \pm 1 \quad \text{όπου} \quad m_T = \sum_i^n m_i$$

6. Υπολογίζουμε τις σχετικές εντάσεις των κορυφών από την πιθανότητα, P_{ij} .

$$P_{ij} = \left\langle \Psi_j \left| \sum_i I_{ix} \right| \Psi_i \right\rangle$$

Ανάλυση φασμάτων πρώτης τάξης

Μια απλούστερη μορφή της γενικής εξίσωσης υπολογισμού της ενέργειας για τα φάσματα πρώτης τάξης είναι:

$$\frac{E}{h} = -\sum_i \nu_j m_j + \sum_{i < k} J_{jk} m_i m_k \quad (\text{Hz})$$

Χημική μετατόπιση
(φαινόμενο Zeeman)

Σύζευξη

$$\nu_j = (\gamma_j / 2\pi) B_0 (1 - \sigma_j)$$

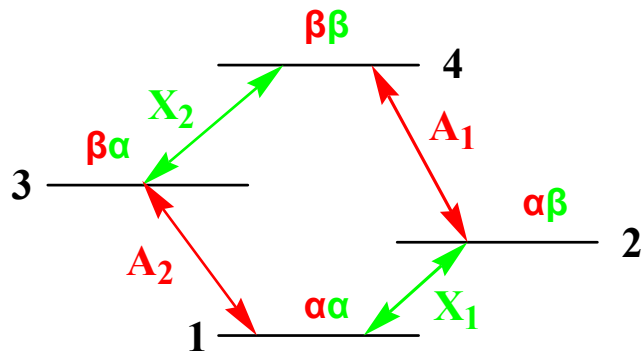
m είναι ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του σπιν.

Υπενθύμιση: Για $I = 1/2$ τότε $m = \pm 1/2$

Ανάλυση φασμάτων πρώτης τάξης (συνέχεια)

Για δύο Πυρήνες **A** και **X** με $J_{AX} > 0$ και $\nu_A > \nu_X$ οι ενεργειακές στάθμες είναι:

$$J_{AX} > 0$$



Έτσι, οι μεταπτώσεις θα είναι:

$$A_1 = E_4 - E_2 = \nu_A + \frac{1}{2} J_{AX}$$

$$A_2 = E_3 - E_1 = \nu_A - \frac{1}{2} J_{AX}$$

$$X_1 = E_2 - E_1 = \nu_X - \frac{1}{2} J_{AX}$$

$$X_2 = E_4 - E_3 = \nu_X + \frac{1}{2} J_{AX}$$

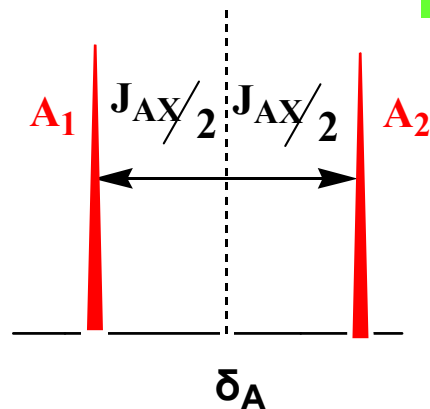
$$\frac{E}{h} = -\nu_A m_A - \nu_X m_X + J_{AX} m_A m_X$$

$$E_4 = \frac{1}{2} \nu_A + \frac{1}{2} \nu_X + \frac{1}{4} J_{AX}$$

$$E_3 = \frac{1}{2} \nu_A - \frac{1}{2} \nu_X - \frac{1}{4} J_{AX}$$

$$E_2 = -\frac{1}{2} \nu_A + \frac{1}{2} \nu_X - \frac{1}{4} J_{AX}$$

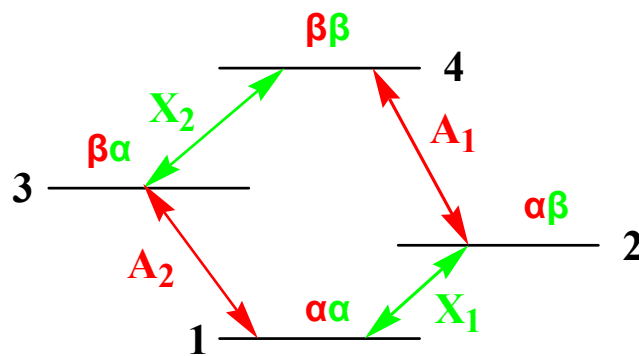
$$E_1 = -\frac{1}{2} \nu_A - \frac{1}{2} \nu_X + \frac{1}{4} J_{AX}$$



Ανάλυση φασμάτων πρώτης τάξης (...)

Οι κανόνες επιλογής που διέπουν τις μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών σε συστήματα δύο ή περισσότερων πυρήνων με ασθενή σύζευξη (φάσματα πρώτης τάξης), ορίζουν ότι έχουμε επιτρεπτές μεταπτώσεις όταν υπάρχει μεταβολή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού του σπιν του ενός πυρήνα κατά μία μονάδα, ενώ δεν έχουμε μεταβολή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού των υπολοίπων πυρήνων.

$$J_{AX} > 0$$



Γενική περίπτωση με πολλούς πυρήνες:

$$\Delta m_T = \pm 1 \quad \text{όπου} \quad m_T = \sum_i^n m_i$$

$$1. \quad \Delta m_A = \pm 1 \quad \text{και} \quad \Delta m_X = 0$$

Επιτρεπτές μεταπτώσεις

$$\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha \quad \text{και} \quad \alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta$$

$$2. \quad \Delta m_X = \pm 1 \quad \text{και} \quad \Delta m_A = 0$$

Επιτρεπτές μεταπτώσεις

$$\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta \quad \text{και} \quad \beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta$$

Φάσματα δεύτερης τάξης

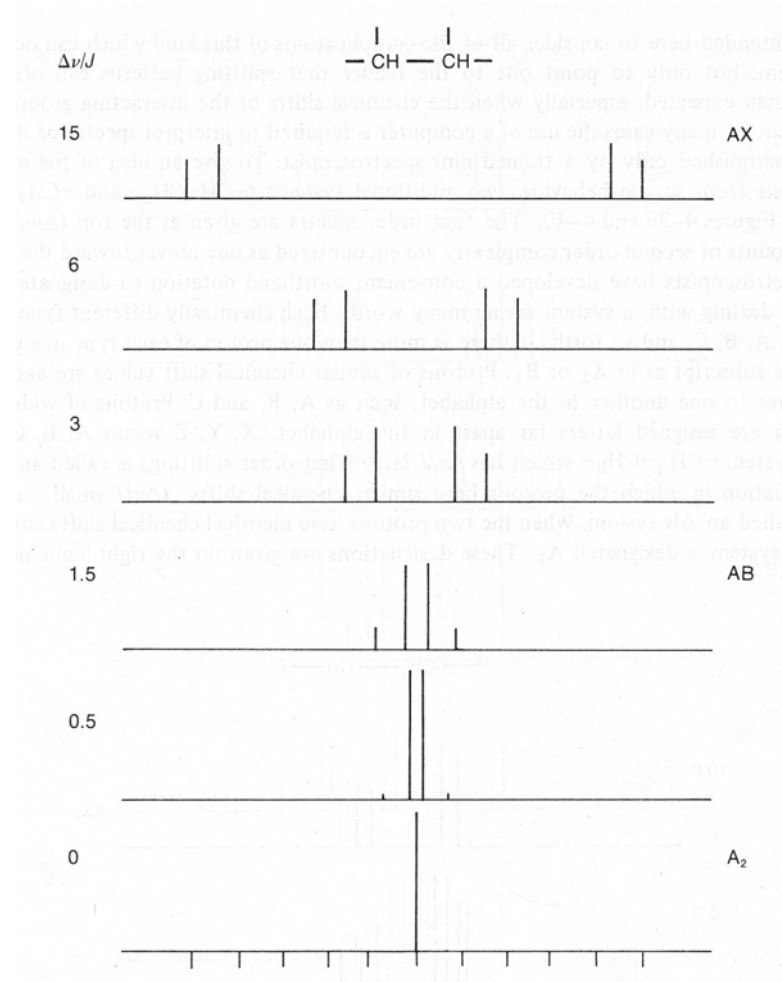
Όπως είπαμε στα φάσματα δεύτερης τάξης η σύζευξη σπιν-σπιν είναι ασθενής και πολύ μικρότερη σε μέγεθος από τη χημική μετατόπιση, δηλαδή $\Delta\nu / J \gg 1$.

Το επόμενο διάγραμμα παρουσιάζει τη μεταβολή του φάσματος καθώς η $\Delta\nu$ πλησιάζει τη J . Πειραματικά αυτό μπορεί να γίνει, εάν ελαττώσουμε σταδιακά το πεδίο B_0 (θυμηθείτε ότι η J να παραμένει σταθερή).

Ξεκινούμε με ένα φάσμα AX και καθώς η $\Delta\nu$ πλησιάζει τη J , η ένταση των δύο εξωτερικών κορυφών ελαττώνεται προοδευτικά, ενώ η ένταση των δύο εσωτερικών κορυφών αυξάνεται.

Για $\Delta\nu / J \sim 1$, παίρνουμε το φάσμα δεύτερης τάξης AB.

Για $\Delta\nu = 0$, το φάσμα εκφυλίζεται σε μία απλή κορυφή (φάσμα A_2 ή X_2)



Ανάλυση φασμάτων δεύτερης τάξης (σύστημα AB)

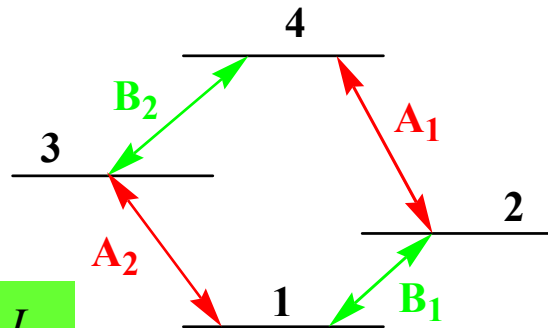
Η ανάλυση ενός φάσματος **AB** δεν μπορεί να γίνει με τον απλό κανόνα $N + 1$. Χρειάζονται μαθηματικά και η κβαντομηχανική. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί οδηγούν στις παρακάτω εξισώσεις για τις ενέργειες των δύο σπιν **A** και **B**.

$$E_4 = \frac{1}{2}v_A + \frac{1}{2}v_B + \frac{1}{4}J_{AB}$$

$$E_3 = C - \frac{1}{4}J_{AB}$$

$$E_2 = -C - \frac{1}{4}J_{AB}$$

$$E_1 = -\frac{1}{2}v_A - \frac{1}{2}v_B + \frac{1}{4}J_{AB}$$



Κυματοσυναρτήσεις

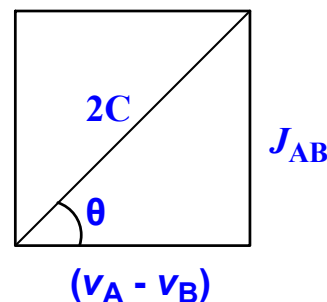
1. $\alpha\alpha$
2. $\text{συν}\theta(\alpha\beta) + \eta\mu\theta(\beta\alpha)$
3. $-\eta\mu\theta(\alpha\beta) + \text{συν}\theta(\beta\alpha)$
4. $\beta\beta$

όπου

$$(2C)^2 = (v_A - v_B)^2 + J^2$$

Υποθέτουμε ότι

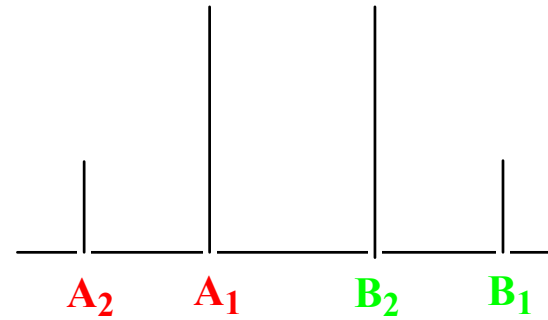
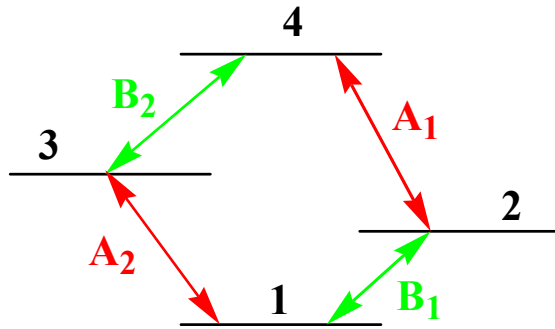
$$v_A > v_B$$



$$\eta\mu\theta = J_{AB}/2C$$

$$\text{συν}\theta = (v_A - v_B) / 2C$$

Σύστημα AB (συνέχεια)



Συχνότητες κορυφών

$$A_2 = E_4 - E_2 = \frac{1}{2}(v_A + v_B) + \frac{1}{2}J + C$$

$$A_1 = E_3 - E_1 = \frac{1}{2}(v_A + v_B) - \frac{1}{2}J + C$$

$$B_2 = E_4 - E_3 = \frac{1}{2}(v_A + v_B) + \frac{1}{2}J - C$$

$$B_1 = E_2 - E_1 = \frac{1}{2}(v_A + v_B) - \frac{1}{2}J - C$$

Σχετική ένταση κορυφών

$1 - \frac{J}{2C}$	$1 - \eta\mu\theta$
$1 + \frac{J}{2C}$	$1 + \eta\mu\theta$
$1 + \frac{J}{2C}$	$1 + \eta\mu\theta$
$1 - \frac{J}{2C}$	$1 - \eta\mu\theta$

Σύστημα AB (...)

Από τις πειραματικές τιμές των συχνοτήτων A_1 , A_2 , B_1 και B_2 μπορούμε να υπολογίσουμε όλες τις φασματικές παραμέτρους (σταθερά σύζευξης, χημικές μετατοπίσεις και εντάσεις κορυφών) με βάση τις παρακάτω σχέσεις:

$$J_{AB} = A_2 - A_1 = B_2 - B_1$$

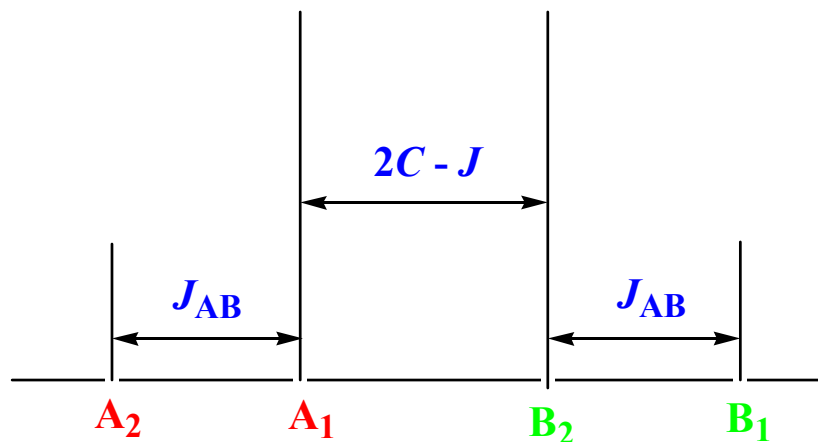
$$2C + J = A_2 - B_1$$

$$\nu_A - \nu_B = \sqrt{(2C - J)(2C + J)}$$

$$2C - J = A_1 - B_2$$

$$\nu_A + \nu_B = A_1 + B_2 = A_2 + B_1$$

$$\frac{I_{A_1}}{I_{A_2}} = \frac{I_{B_2}}{I_{B_1}} = \frac{1 + J/2C}{1 - J/2C} = \frac{2C + J}{2C - J} = \frac{A_2 - B_1}{A_1 - B_2}$$



Η χημική μετατόπιση, π.χ. του πυρήνα A δεν βρίσκεται στο μέσον της διπλής κορυφής, όπως στα φάσματα πρώτης τάξης.

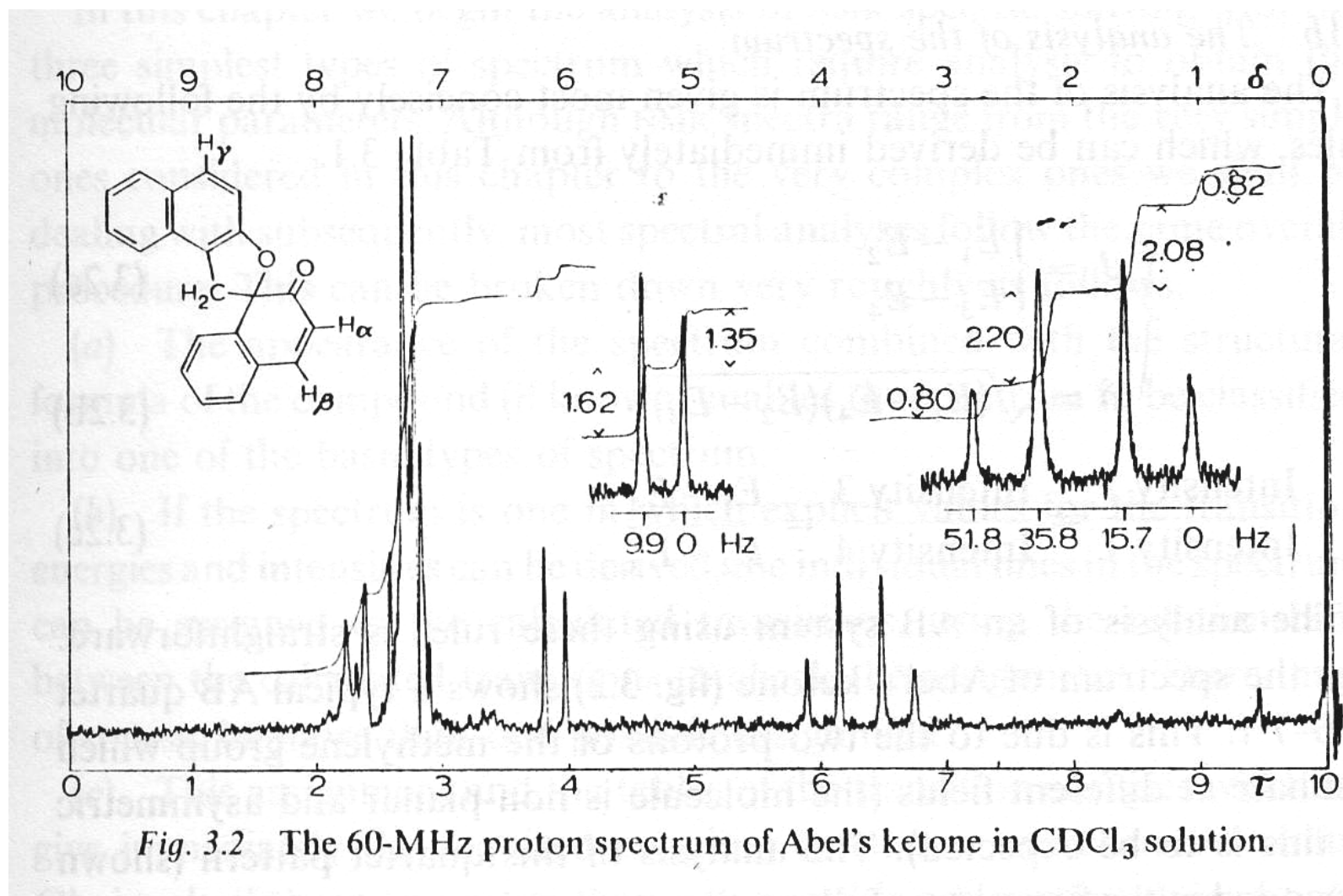


Fig. 3.2 The 60-MHz proton spectrum of Abel's ketone in CDCl₃ solution.