УДК 530.145

А. И. Иванов, А. А. Талатай, А. Т. Халиков

РАСЧЕТ СПЕКТРА ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА ДЕЙТЕРОЗАМЕЩЕННОЙ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Определены квадрупольные уровни энергии молекулы CD_3. *Стационарные состояния этой системы кроме энергии характеризуются проекцией M полного спина на ось симметрии молекулы. Правило отбора для радиационных переходов имеет вид* $\Delta M = \pm 1$. *Вычислены частоты разрешенных радиационных переходов и показано, что спектр имеет характерную дублетную и триплетную структуру.*

Values for quadrupole energy levels of CD_3 *molecule are obtained. Besides the energy values stationary states of this system is marked by total spin projection on the molecular symmetry axis. Nuclear selection rule for radiative transitions is* $\Delta M = \pm 1$. *The radiative transition frequencies are calculated and it is obtained, that spectrum have a dublet and triplet structure.*

Ключевые слова: ядерный квадрупольный резонанс, мультиплетность.

Key words: nuclear quadrupole resonance, multiplicity.

Ядерный квадрупольный резонанс — один из наиболее информативных методов исследования твердых тел. В связи с этим весьма актуальным представляется совершенствование теоретических методов расчета спектров ядерного квадрупольного резонанса и параметров, определяющих этот спектр. Данная работа посвящена расчету спектра ядерного квадрупольного резонанса дейтерозамещенной метильной группы CD_3. Эта молекула обладает симметрией C_{3v}. Ядра дейтерия имеют спин $I = 1$. Ось симметрии является осью квантования спина. Гамильтониан ядерного квадрупольного взаимодействия в этой группе запишем в следующем виде:

$$\hat{\aleph}_Q = \hat{H}_Q(1)\otimes\hat{I}(2)\otimes\hat{I}(3)+\hat{I}(1)\otimes\hat{H}_Q(2)\otimes\hat{I}(3)+\hat{I}(1)\otimes\hat{I}(2)\otimes\hat{H}_Q(3), \qquad (1)$$

где $\hat{H}_Q = \dfrac{eqQ}{4J(2J-1)}\left[3\hat{J}_Z^2-\hat{J}^2\right]$ — оператор квадрупольного взаимодействия одного отдельно взятого ядра дейтерия; $\hat{I}$ — единичный оператор размерности 3×3.

Система из трех ядер дейтерия может находиться в состоянии со спином $j^{tot} = 3, 2, 1$. В соответствии с принципами квантовой теории углового момента [1] построим собственные функции операторов квадрата полного спина, проекции полного спина на ось квантования, квадратов операторов спина каждого ядра дейтерия и квадрата суммарного спина первого и второго ядер дейтерия.

В частности, для $j^{tot}=3$ получаем следующие выражения:

$$|3,3\rangle = |+++\rangle,$$

$$|3,2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|+0+\rangle + |0++\rangle + |++0\rangle),$$

$$|3,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{15}}(2|00+\rangle + 2|0+0\rangle + 2|+00\rangle + |-++\rangle + |++-\rangle + |+-+\rangle),$$

$$|3,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}}(|-0+\rangle + |0-+\rangle + |-+0\rangle + |0+-\rangle + |+-0\rangle + |+0-\rangle + 2|000\rangle),$$

$$|3,-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{15}}(2|00-\rangle + 2|0-0\rangle + 2|-00\rangle + |+--\rangle + |--+\rangle + |-+-\rangle),$$

$$|3,-2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|-0-\rangle + |0--\rangle + |--0\rangle),$$

$$|3,-3\rangle = |---\rangle.$$

Для $j^{tot}=2$ спиновые функции примут вид

$$|2,2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+0+\rangle - |0++\rangle),$$

$$|2,1\rangle = \frac{1}{2}(|+00\rangle - |0+0\rangle + |+-+\rangle - |-++\rangle),$$

$$|2,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}}(|+0-\rangle - |0+-\rangle + |-0+\rangle - |0-+\rangle + \sqrt{2}|+-0\rangle - \sqrt{2}|-+0\rangle),$$

$$|2,-1\rangle = \frac{1}{2}(|-00\rangle - |0-0\rangle + |+--\rangle - |-+-\rangle),$$

$$|2,-2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-0-\rangle - |0--\rangle).$$

Для $j^{tot}=1$ получаются три набора (три триплета):

$$|1,1\rangle_I = \frac{1}{\sqrt{60}}(6|++-\rangle - 3|+00\rangle - 3|0+0\rangle + |+-+\rangle + |-++\rangle + 2|00+\rangle),$$

$$|1,0\rangle_I = \frac{1}{\sqrt{60}}(3|+0-\rangle + 3|0+-\rangle + 3|-0+\rangle + 3|0-+\rangle - 2|+-0\rangle - 2|-+0\rangle - 4|000\rangle),$$

$$|1,-1\rangle_I = \frac{1}{\sqrt{60}}(6|--+\rangle - 3|-00\rangle - 3|0-0\rangle + |+--\rangle + |-+-\rangle + 2|00-\rangle),$$

$$|1,1\rangle_{II} = \frac{1}{2}(|+00\rangle - |0+0\rangle - |+-+\rangle + |-++\rangle),$$

$$|1,0\rangle_{II} = \frac{1}{2}(|+0-\rangle - |0+-\rangle - |-0+\rangle + |0-+\rangle),$$

$$|1,-1\rangle_{II} = \frac{1}{2}(|+--\rangle - |-+-\rangle - |-00\rangle + |0-0\rangle),$$

$$|1,1\rangle_{III} = \frac{1}{\sqrt{3}}(|+-+\rangle - |00+\rangle + |-++\rangle),$$

$$|1,0\rangle_{III} = \frac{1}{\sqrt{3}}(|+-0\rangle - |000\rangle + |-+0\rangle),$$

$$|1,-1\rangle_{III} = \frac{1}{\sqrt{3}}(|+--\rangle - |00-\rangle + |-+-\rangle).$$

В вышеприведенных выражениях приняты следующие сокращенные обозначения для одночастичных спиновых состояний ядер дейтерия:

$$\hat{j}_z|+\rangle = |+\rangle,\ \ \hat{j}_z|-\rangle = -|-\rangle,\ \ \hat{j}_z|0\rangle = |0\rangle.$$

Далее удобно определить обезразмеренные гамильтониан и энергию $\hat{\tilde{H}} = \frac{\hat{\aleph}_Q}{A}$, $\varepsilon = \frac{E}{A}$, где $A = \frac{eqQ}{4}$, тогда уравнение Шредингера можно записать в следующем виде:

$$\hat{\tilde{H}}\Psi = \varepsilon\Psi. \qquad (2)$$

Важно отметить, что гамильтониан (1) коммутирует с оператором проекции полного спина, но не коммутирует с оператором квадрата полного спина. Отсюда следует вывод, что стационарные состояния можно характеризовать значением проекции полного спина на ось квантования. В силу принципа суперпозиции допустимым состоянием с $M = 1$ для рассматриваемой системы является также линейная комбинация вида

$$\Psi_+ = C_1|1,1\rangle_I + C_2|1,1\rangle_{II} + C_3|1,1\rangle_{III} + C_4|2,1\rangle + C_5|3,1\rangle.$$

Потребуем, чтобы функция Ψ_+ удовлетворяла уравнению Шредингера (2), и запишем это уравнение в матричной форме $HC = \varepsilon C$, где матрица гамильтониана $\hat{\tilde{H}}$ имеет вид

$\tilde{H}_{ij}$	$\tilde{H}_{i1}$	$\tilde{H}_{i2}$	$\tilde{H}_{i3}$	$\tilde{H}_{i4}$	$\tilde{H}_{i5}$
$\tilde{H}_{1j}$	$\frac{4}{5}$	0	$\frac{2}{\sqrt{5}}$	0	$\frac{8}{5}$
$\tilde{H}_{2j}$	0	0	0	–3	0
$\tilde{H}_{3j}$	$\frac{2}{\sqrt{5}}$	0	1	0	$\frac{4}{\sqrt{5}}$
$\tilde{H}_{4j}$	0	–3	0	0	0
$\tilde{H}_{5j}$	$\frac{8}{5}$	0	$\frac{4}{\sqrt{5}}$	0	$-\frac{9}{5}$

В развернутой матричной форме уравнение Шредингера примет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} \frac{4}{\sqrt{5}} & 0 & \frac{2}{\sqrt{5}} & 0 & \frac{8}{5} \\ 0 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ \frac{2}{\sqrt{5}} & 0 & 1 & 0 & \frac{4}{\sqrt{5}} \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{8}{5} & 0 & \frac{4}{\sqrt{5}} & 0 & -\frac{9}{5} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \end{pmatrix}.$$

Условием существования нетривиальных решений этой системы уравнений выступает равенство нулю определителя:

$$\begin{vmatrix} \frac{4}{\sqrt{5}}-\varepsilon & 0 & \frac{2}{\sqrt{5}} & 0 & \frac{8}{5} \\ 0 & -\varepsilon & 0 & -3 & 0 \\ \frac{2}{\sqrt{5}} & 0 & 1-\varepsilon & 0 & \frac{4}{\sqrt{5}} \\ 0 & -3 & 0 & -\varepsilon & 0 \\ \frac{8}{5} & 0 & \frac{4}{\sqrt{5}} & 0 & -\frac{9}{5}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрыв определитель и приравняв его к нулю, получим кубическое уравнение $\varepsilon^2 - 9\varepsilon + \frac{64}{25} = 0$, которое имеет три корня:

$$\varepsilon_+^{(1)} = 2,8634, \quad \varepsilon_+^{(2)} = -0,2868, \quad \varepsilon_+^{(3)} = 3,1331$$

и квадратное уравнение $\varepsilon^2 - 9 = 0$ с корнями

$$\varepsilon_+^{(4)} = 3,0, \quad \varepsilon_+^{(5)} = -3,0.$$

Допустимым состоянием с $M = -1$ для рассматриваемой системы является линейная комбинация вида

$$\Psi_- = C_1 |1,-1\rangle_I + C_2 |1,-1\rangle_{II} + C_3 |1,-1\rangle_{III} + C_4 |2,-1\rangle + C_5 |3,-1\rangle.$$

Эта функция дает те же уровни энергии, что и в предыдущем случае. Допустимым состоянием с $M = 0$ для рассматриваемой системы является линейная комбинация вида

$$\Psi_0 = C_1 |1,0\rangle_I + C_2 |1,0\rangle_{III} + C_3 |3,0\rangle.$$

Потребуем, чтобы функция Ψ_0 удовлетворяла уравнению Шредингера (2) и запишем это уравнение в матричной форме $HC = \varepsilon C$, где матрица гамильтониана $\hat{\tilde{H}}$ имеет вид

$\tilde{H}_{ij}$	$\tilde{H}_{i1}$	$\tilde{H}_{i2}$	$\tilde{H}_{i3}$
$\tilde{H}_{1j}$	$-\frac{8}{5}$	$-\frac{4}{\sqrt{5}}$	$\frac{4\sqrt{6}}{5}$
$\tilde{H}_{2j}$	$-\frac{4}{\sqrt{5}}$	-2	$2\sqrt{\frac{6}{5}}$
$\tilde{H}_{3j}$	$\frac{4\sqrt{6}}{5}$	$2\sqrt{\frac{6}{5}}$	$\frac{12}{5}$

В явной форме матричное уравнение записывается следующим образом:

$$\begin{pmatrix} -\frac{8}{5} & -\frac{4}{\sqrt{5}} & \frac{4\sqrt{6}}{5} \\ -\frac{4}{\sqrt{5}} & -2 & 2\sqrt{\frac{6}{5}} \\ \frac{4\sqrt{6}}{5} & 2\sqrt{\frac{6}{5}} & \frac{12}{5} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix}.$$

Условием существования решений системы уравнений является равенство нулю определителя:

$$\begin{vmatrix} -\frac{8}{5}-\varepsilon & -\frac{4}{\sqrt{5}} & \frac{4\sqrt{6}}{5} \\ -\frac{4}{\sqrt{5}} & -2-\varepsilon & 2\sqrt{\frac{6}{5}} \\ \frac{4\sqrt{6}}{5} & 2\sqrt{\frac{6}{5}} & \frac{12}{5}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая определитель и приравнивая его к нулю, получим кубическое уравнение, корнями которого являются

$$\varepsilon_0^{(1)} = 0,\ \ \varepsilon_0^{(2)} = 5{,}0884,\ \ \varepsilon_0^{(3)} = -2{,}6884.$$

Таким образом, определены энергетические уровни рассматриваемой системы (рис.). Как мы уже отмечали выше, стационарные состояния этой системы кроме энергии характеризуются проекцией M полного спина на ось симметрии молекулы. Значение M в виде нижнего индекса приведено около каждого вычисленного значения энергии.

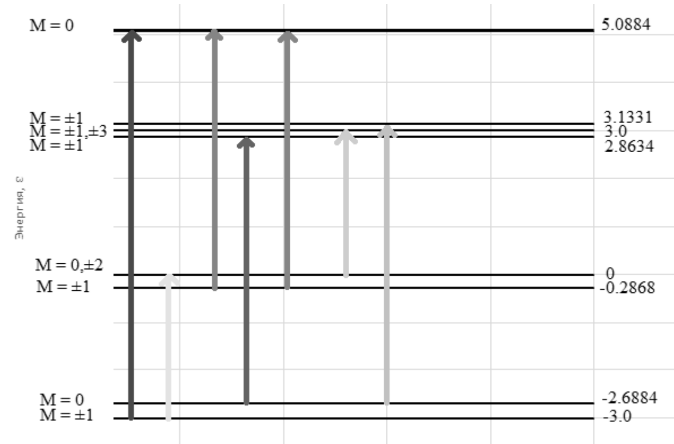

Рис. Квадрупольные уровни энергии
дейтерозамещенной метильной группы

Правило отбора для радиационных переходов уже обсуждалось нами ранее [2], оно имеет вид $\Delta M = \pm 1$. В соответствии с этим можно вычислить частоты разрешенных радиационных переходов. Часть таких переходов приведена на рисунке, где видно, что спектр имеет характерную дублетную и триплетную структуру.

Список литературы

1. *Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К.* Квантовая теория углового момента. Л., 1975.

2. *Иванов А. А., Иванов А. И.* К расчету спектров ядерного магнитного резонанса // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2015. Вып. 4. Калининград. 2015. С. 7—11.

Об авторах

Алексей Иванович Иванов — д-р физ.-мат. наук, проф., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E- mail: AIvanov@kantiana.ru

Анастасия Алексеевна Талатай — ассист., Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E- mail: ALebedkina@kantiana.ru

Александр Тохирович Халиков — магистрант, Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград.

E- mail: A Khalikov@kantiana.ru

About the authors

Prof. Alexey Ivanov, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.

E- mail: AIvanov@kantiana.ru

Anastasyja Talatay, lecturer, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.
E- mail: ALebedkina@kantiana.ru

Alexander Khalikov, student, I. Kant Baltic Federal University, Kaliningrad.
E- mail: A Khalikov@kantiana.ru