

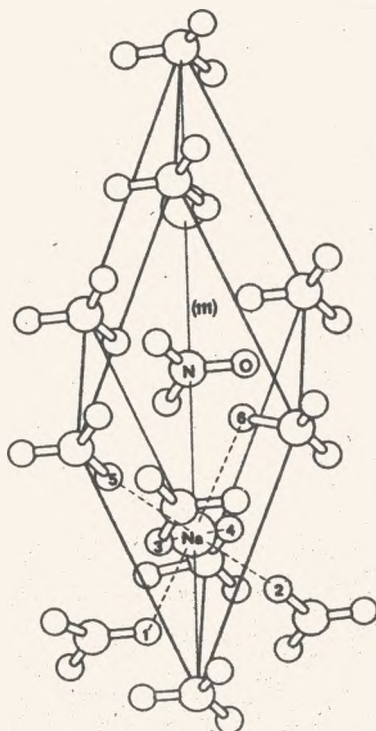
Badanie ekranowania magnetycznego jąder ^{23}Na w związkach typu NaXO_3 metodą magnetycznego rezonansu jądrowego

WSTĘP

Z dotychczasowych wyników badań nad ekranowaniem magnetycznym jąder sodu publikowanych z końcem lat siedemdziesiątych [3,4,16,17] wynika, że tensor ekranowania magnetycznego jąder ^{23}Na jest izotropowy we wszystkich badanych związkach. Fakt taki wydaje się pozostawać w zbyt jaskrawej niezgodności z ogólną prawidłowością obserwowaną dla innych jąder, dla których tensor ekranowania magnetycznego i jego symetria są odzwierciedleniem symetrii najbliższego otoczenia danego jądra [5,12]. Należałoby się spodziewać, że również w przypadku jonu Na^+ jego konfiguracja elektronowa ulega deformacji na skutek oddziaływania z najbliższymi sąsiadami w sieci krystalicznej dając zależny od symetrii otoczenia jonu (na ogół anizotropowy) wkład do części paramagnetycznej tensora ekranowania. Tymczasem wyniki doświadczalne [3,4,16,17] przeczą tym przewidywaniom, mimo że przebadano wiele związków, w których otoczenie jonu Na^+ ma symetrię różnego typu. Zachodzi zatem pytanie, dlaczego autorzy powyższych prac nie obserwowali anizotropii ekranowania jąder ^{23}Na . Przyczyną może być taka właśnie natura ekranowania tych jąder (wynikająca np. ze słabej zdolności do deformacji powłok elektronowych jonu Na^+), w wyniku czego nie otrzymuje się obserwowalnej anizotropii ekranowania przy dokładności zastosowanych przez autorów [3,4,16,17] technik eksperymentalnych. Równie dobrze przyczyną może być po prostu niefortunny dobór badanych substancji, w których jądra ^{23}Na charakteryzują się akurat izotropowym ekranowaniem. Obie te przyczyny nie muszą się wykluczać. W celu wyjaśnienia tego problemu podjęliśmy badania prezentowane w tej pracy.

Dogodnymi substancjami do badania okazały się monokryształy soli sodu: NaNO_3 , NaClO_3 i NaBrO_3 , dzięki takim własnościom jak względnie krótki czas relaksacji w temperaturze pokojowej, stosunkowo prosta struktura sieci krystalicznej z jonami sodu równoważnymi krystalograficznie, łatwość hodowania i orientacji. Najistotniejszym dla prezentowanych badań był fakt, że najbliższe otoczenie sodu we wszystkich tych związkach jest podobne, ale w różnym stopniu zdeformowane, co powinno dać stosowne różnice w anizotropii ekranowania magnetycznego jąder sodu, zarówno przy wyliczeniach teoretycznych jak i badaniach eksperymentalnych.

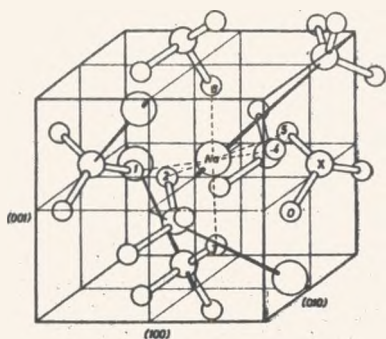
NAJBLIŻSZE OTOCZENIE JONÓW Na^+ W BADANYCH ZWIĄZKACH



Rys. 1. Komórka elementarna NaNO_3 . Najbliższe otoczenie Na^+ stanowią atomy tlenu ponumerowane od 1 do 6

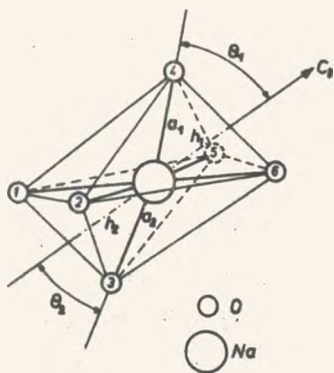
Azotan sodu [18] krystalizuje w układzie romboedrycznym (grupa przestrzenna $R\bar{3}c$). Komórka elementarna (rys. 1) zawiera dwie cząsteczki NaNO_3 . Atomy azotu znajdują się w wierzchołkach komórki elementarnej i w jej środku. Jony sodu położone są w połowie odcinków łączących atomy azotu i równoległych do osi C_3 komórki elementarnej. Reszty kwasowe NO_3^- są płaskie i tworzą trójkąty równoboczne z azotem w środku i atomami tlenu w wierzchołkach. Płaszczyzny grup NO_3^- są prostopadłe do osi C_3 .

Chloran sodu i bromian sodu [18] mają tę samą strukturę krystaliczną (grupa przestrzenna $P2_13$). Na rys. 2 przedstawiono komórkę elementarną NaXO_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Jest ona kuubiczna i zawiera cztery cząsteczki. Każda cząsteczka ma oś symetrii C_3 wzdłuż kierunku Na-X równoległego do jednej z czterech głów-



Rys. 2. Komórka elementarna NaXO_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Najbliższe otoczenie jonu Na^+ stanowią atomy tlenu ponumerowane od 1 do 6

zachodzi z zachowaniem symetrii C_3 najbliższego otoczenia sodu. W celu przejrzystego opisu ilościowego tej deformacji można utworzyć dwa ostrosłupy o podstawach trójkątnych z atomami tlenu w wierzchołkach podstaw, złączone swoimi szczytami w jądrze centralnego sodu. Wówczas okaże się, że wysokości h_1, h_2 tych ostrosłupów leżą na osi symetrii C_3 , a



Rys. 3. Najbliższe otoczenie jonu Na^+ w kryształach NaNO_3 , NaClO_3 i NaBrO_3

nych przekątnych sześciangu. Grupy XO_3^- tworzą w tym przypadku spłaszczone piramidy z atomem halogenu na szczycie i tlenami w wierzchołkach podstawy.

Zarówno w kryształach azotanu jak i chlorku i bromianu sodowego najbliższe otoczenie jonu Na^+ jest podobne. Tworzy je zawsze sześć atomów tlenu znajdujących się w wierzchołkach ośmiościanu. Ośmiościan ten jest w zasadzie regularny w NaNO_3 , natomiast lekko zdeformowany w NaClO_3 i NaBrO_3 , przy czym deformacja

zachodzi z zachowaniem symetrii C_3 najbliższego otoczenia sodu. W celu przejrzystego opisu ilościowego tej deformacji można utworzyć dwa ostrosłupy o podstawach trójkątnych z atomami tlenu w wierzchołkach podstaw, złączone swoimi szczytami w jądrze centralnego sodu. Wówczas okaże się, że wysokości h_1, h_2 tych ostrosłupów leżą na osi symetrii C_3 , a płaszczyzny podstaw są prostopadłe do C_3 . Przedstawiono to schematycznie na rys. 3. Dla każdego ostrosłupa można podać długość jego krawędzi a (odległość $\text{Na}-\text{O}$) i kąt θ zawarty między krawędzią a i wysokością h . φ jest względnym przemieszczeniem kątowym tych ostrosłupów. Dobrymi parametrami opisującymi stopień deformacji ośmiościanu są: kąt φ i stosunek wysokości ostrosłupów h_1/h_2 .

W tabeli 1 zebrano wartości wprowadzonych powyżej parametrów charakteryzujących najbliższe otoczenie sodu w badanych związkach. Wartości te wyliczono w oparciu o dane strukturalne [18]. Dla

Wartości parametrów opisujących najbliższe otoczenie jonu Na^+
w kryształach NaNO_3 , NaClO_3 i NaBrO_3

	a_1 (Å)	θ_1 (°)	a_2 (Å)	θ_2 (°)	φ (°)	h_1/h_2
ośmiościan	-	54.73	-	54.73	0	1.000
NaNO_3	2.388	54.09	2.388	54.09	0	1.000
NaClO_3	2.454	50.43	2.449	51.48	42	1,025
NaBrO_3	2.445	52.78	2.273	53.63	26	1.097

porównania podano także wartości zastosowanych parametrów dla regularnego ośmiościanu. Z tabeli widać, że otoczenie tlenowe sodu w NaNO_3 nie wykazuje istotnej deformacji w stosunku do regularnego oktaedru (pomijając znikome wydłużenie wzdłuż osi trzykrotnej $\theta_1 = \theta_2 = 54.09^\circ < 54.73^\circ$). Zatem w tym przypadku należy się spodziewać izotropowego ekranowania jąder ^{23}Na . Natomiast w NaClO_3 i NaBrO_3 ewidentna jest zarówno deformacja osiowa ($h_1/h_2 \neq 1$) jak i kątowa ($\varphi \neq 0$) otoczenia tlenowego sodu, w związku z czym ekranowanie powinno wykazać anizotropię.

TEORIA EKRALOWANIA MAGNETYCZNEGO

Rozważmy kryształ umieszczony w jednorodnym polu magnetycznym o indukcji \vec{B} . Gdyby nie istniało zjawisko ekranowania jąder, wówczas energia oddziaływania jądra o momencie magnetycznym \vec{m} z zewnętrznym polem magnetycznym miałyby postać:

$$E = - \vec{m} \cdot \vec{B} \quad (1)$$

Jednak na skutek oddziaływania elektronów z polem zewnętrznym i polem magnetycznym jądra faktyczne pole, w którym znajduje się jądro jest trochę inne niż pole \vec{B} i tym samym inna jest energia tego jądra. Tę zmianę ener-

gii można przedstawić jako

$$\Delta E = \vec{m} \hat{\sigma} \vec{B} \quad (2)$$

gdzie $\hat{\sigma}$ jest tensorem 2-go rzędu zwanym tensorem ekranowania magnetycznego. Zatem problem znalezienia wzoru na $\hat{\sigma}$ sprowadza się do wyodrębnienia z oddziaływań zmieniających energię zeemanowską jądra w polu magnetycznym tych członów, które są proporcjonalne do \vec{m} i \vec{B} .

Przyczyną ekranowania są elektrony, których hamiltonian w polu elektromagnetycznym można przedstawić jako

$$\mathcal{K} = \mathcal{K}_0 + \mathcal{K}' + \mathcal{K}'' \quad (3)$$

gdzie

$$\mathcal{K}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \Delta_j + \sum_j v_j + \sum_{k>j} \frac{e^2}{r_{jk}} \quad (4)$$

jest hamiltonianem elektronowym w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego, a

$$\mathcal{K}' = -i\hbar \frac{e}{m_e} \sum_j (\vec{A}_j \cdot \vec{\nabla}_j) \quad (5)$$

$$\mathcal{K}'' = \frac{e^2}{2m_e} \sum_j A_j^2 \quad (6)$$

są zaburzeniami, przy czym $\mathcal{K}' + \mathcal{K}''$ jest małe w porównaniu z \mathcal{K}_0 . W powyższych wzorach jak zwykle m_e , e oznaczają odpowiednio masę i wartość ładunku elektronu, $\vec{\nabla}_j$ jest operatorem gradientu działającym na współrzędne j -tego elektronu, $\Delta_j = \vec{\nabla}_j \cdot \vec{\nabla}_j$, \vec{A}_j jest potencjałem wektorowym pola magnetycznego w miejscu j -tego elektronu, v_j jest energią j -tego elektronu w polu elektrostatycznym jądra, r_{jk} oznacza odległość elektronu j -tego od k -tego. Pisząc wyrażenie (5) na \mathcal{K}' skorzystano z założenia, że $\text{div} \vec{A}_j = 0$ (dzięki czemu \vec{A}_j i $\vec{\nabla}_j$ komutują). Przyjęcie tego założenia oznacza bądź coulombowską transformację cechowania potencjału, bądź transformację lorentzowską w przypadku, gdy potencjał skalarny jest niezależny

od czasu (a tak jest w tym przypadku). Powyższe założenie poczyniono dla wygody rachunkowej, jednak można wykazać [7], że ostateczny wynik nie zależy od przyjętej transformacji cechowania.

Każdy z rozważanych elektronów znajduje się w jednorodnym zewnętrznym polu magnetycznym o indukcji \vec{B} i niewielkim polu pochodzącym od momentu magnetycznego jądra \vec{m} . Zatem potencjał wektorowy w miejscu j-tego elektronu można przedstawić w postaci sumy

$$\vec{A}_j = \vec{A}_j^1 + \vec{A}_j^2 \quad (7)$$

gdzie

$$\vec{A}_j^1 = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}_j \quad (8)$$

$$\vec{A}_j^2 = \frac{\mu}{4\pi} \frac{\vec{m} \times \vec{r}_j}{r_j^3} \quad (9)$$

\vec{r}_j jest wektorem wodzącym j-tego elektronu, μ - oznacza przenikalność magnetyczną próżni. Oczywiście nie jest to jedyna możliwa postać potencjałów wektorowych, ponieważ przyjmując inną transformację cechowania można wyznaczyć inne potencjały, które nadal będą odpowiadać tej samej sytuacji fizycznej. Jak już nadmieniono, nie ma to jednak wpływu na ostateczny wynik.

Przyjmijmy, że znamy funkcje własne ψ_k i wartości własne E_k hamiltonianu \mathcal{H}_0 oraz, że E_0 jest jego najmniejszą wartością własną, a ψ_0 opisuje stan podstawowy układu elektronów w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego. Przy pomocy rachunku zaburzeń można się łatwo przekonać, że poprawka pierwszego rzędu $E^{(1)}$ do energii E_0 nie da członu proporcjonalnego do $\vec{m}\vec{B}$. Zatem w dalszym ciągu rozpatrywana będzie tylko poprawka drugiego rzędu $E^{(2)}$. Istotne dla nas są tylko człony proporcjonalne do $\vec{m}\vec{B}$, a więc proporcjonalne do $\vec{A}_j^1 \vec{A}_j^2$, albowiem one dają poszukiwaną zmianę energii jądra ΔE . W poniższym wzorze uwzględniono już tylko te człony

$$\Delta E = \frac{e^2}{m_e} \langle \psi_0 | \sum_j \vec{A}_j \cdot \vec{A}_j | \psi_0 \rangle +$$

$$- \frac{e^2}{m_e} \sum_k \frac{1}{E_k - E_0} \left\{ \langle \psi_0 | \sum_j \vec{A}_j \cdot \vec{p}_j | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \sum_j \vec{A}_j \cdot \vec{p}_j | \psi_0 \rangle + \right.$$

$$\left. + \langle \psi_0 | \sum_j \vec{A}_j \cdot \vec{p}_j | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \sum_j \vec{A}_j \cdot \vec{p}_j | \psi_0 \rangle \right\} \quad (10)$$

Wieloelektronowe funkcje falowe ψ_k stanów wzbudzonych występujące we wzorze (10) nie są znane i ich wyznaczenie znanymi dziś metodami matematycznymi praktycznie nie jest możliwe. Trudności, jakie pojawiłyby się w numerycznym zastosowaniu wzoru (10) zwykle unika się przez wyśredniowanie wyniku po wszystkich stanach wzbudzonych układu i wprowadzenie pojęcia średniej energii wzbudzenia elektronowego ΔE , którą można wyznaczyć empirycznie. Wzór (10) przyjmuje wówczas postać:

$$\Delta E = \frac{e^2}{m_e} \langle \psi_0 | \sum_j \vec{A}_j \cdot \vec{A}_j | \psi_0 \rangle - \frac{2e^2}{m_e \Delta E} \langle \psi_0 | \sum_j \vec{A}_j \vec{p}_j \sum_k \vec{A}_k \cdot \vec{p}_k | \psi_0 \rangle$$

Po podstawieniu wzorów (8) i (9) znajdujemy, że

$$\vec{A}_j \cdot \vec{A}_j = \frac{\mu}{8\pi r_j^3} \vec{m}^T [\mathbb{1} \vec{r}_j^T \vec{r}_j - \vec{r}_j \vec{r}_j^T] \vec{B}$$

Skorzystano tu z umowy, że wektory są macierzami jednokolumnowymi; wówczas $\vec{r}_j^T \vec{r}_j = r_j^2$ jest liczbą, a $\vec{r}_j \vec{r}_j^T$ jest dyadą tzn. macierzą, której element μ_{ν} -ty określony jest równością $(\vec{r}_j \vec{r}_j^T)_{\mu\nu} = \mu_{r_j} \nu_{r_j}$, przy czym μ_{r_j} oznacza μ -tą współrzędną wektora \vec{r}_j , $\mu, \nu = 1, 2, 3$.

$\mathbb{1}$ - oznacza macierz jednostkową. Analogicznie znajdujemy, że

$$\sum_j \vec{A}_j \cdot \vec{p}_j \sum_k \vec{A}_k \cdot \vec{p}_k = \vec{m}^T \left(\frac{\mu}{8\pi} \sum_j \sum_k \frac{\vec{1}_k \vec{1}_j^T}{r_k^3} \right) \vec{B}$$

gdzie

$$\vec{1}_k = \vec{r}_k \times \vec{p}_k = -i\hbar \vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k$$

Eliminując \vec{m} i \vec{B} otrzymujemy wzór na tensor ekranowania magnetycznego $\hat{\sigma}$ jądra znany jako wzór Ramseya [13,14,20]:

$$\hat{\sigma} = \frac{\mu_0^2}{8\pi m_e} \langle \psi_0 | \sum_j \frac{r_j^2 \mathbf{1} - \vec{r}_j \vec{r}_j^T}{r_j^3} | \psi_0 \rangle - \frac{\mu_0^2}{4\pi m_e^2 \Delta \varepsilon} \langle \psi_0 | \sum_j \sum_k \frac{\vec{1}_k \vec{1}_j^T}{r_k^3} | \psi_0 \rangle$$

Pierwsza część tego wzoru nie zależy od operatorów momentu pędu elektronów, dlatego nazywamy ją częścią diamagnetyczną i oznaczamy przez $\hat{\sigma}_d$. Część drugą nazywamy częścią paramagnetyczną i oznaczamy przez $\hat{\sigma}_p$. Ekranowanie diamagnetyczne wywołane jest głównie przez elektrony z powłok wewnętrznych, natomiast ekranowanie paramagnetyczne pochodzi od elektronów walencyjnych. Anizotropia ekranowania zawiera się w przyczynku paramagnetycznym, dzięki dużej podatności elektronów walencyjnych na oddziaływanie z sąsiadami.

W dalszym ciągu zajmiemy się tylko częścią paramagnetyczną

$$\hat{\sigma}_p = - \frac{\mu_0^2}{4\pi m_e^2 \Delta \varepsilon} \langle \psi_0 | \sum_j \sum_k \frac{\vec{1}_k \vec{1}_j^T}{r_k^3} | \psi_0 \rangle \quad (11)$$

ponieważ ona powinna dać spodziewany wkład do anizotropii ekranowania jąder sodu w badanych związkach.

PRZYBLIŻENIE KONDO-YAMASHITY

W celu otrzymania wyniku liczbowego z badań teoretycznych posłużono się przybliżeniem zastosowanym po raz pierwszy przez Kondo i Yamashitę [10]. Istotą tego przybliżenia jest założenie, że przyczyną deformacji powłok elektronowych i anizotropii ekranowania jest nakładanie się zewnętrznych orbitali sąsiadujących atomów.

Wzór (11) zawiera ψ_0 , wieloelektronową funkcję falową stanu podstawowego układu, którą przy pomocy wyznacznika Slatera wyrażamy przez $2n$ spinorbitali jednoelektronowych χ_{j_s} tworzących układ ortonormalny

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \left| \chi_{1\uparrow}(1) \chi_{1\uparrow}(2) \dots \chi_{n\uparrow}(2n-1) \chi_{n\uparrow}(2n) \right| \quad (12)$$

Po podstawieniu (12) do (11) znajdujemy

$$\hat{\sigma}_p = - \frac{\mu e^2}{2\pi m_0^2 \Delta \varepsilon} \sum_j \left[\langle \chi_j | \frac{\vec{r} \vec{r}^T}{r^3} | \chi_j \rangle - \sum_{j'} \langle \chi_j | \frac{\vec{r}}{r^3} | \chi_{j'} \rangle \langle \chi_{j'} | \vec{r}^T | \chi_j \rangle \right] \quad (13)$$

χ_j są tu jednoelektronowymi ortonormalnymi orbitalami (bez części spinowej). W celu otrzymania orbitali χ_j z orbitali atomowych ψ_j Hartree-Focka posłużono się procedurą ortogonalizacji podaną przez Löwdina [11]. W dalszym ciągu zamiast jednym wskaźnikiem określającym orbital atomowy ψ_j wygodniej będzie posługiwać się dwoma ψ_j^λ , łacińskim j i greckim λ . Pierwszy z nich numeruje atomy $j = 0, 1, 2, \dots$ (0 - oznacza centralny jon sodu), drugi $\lambda = 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, \dots$ oznacza symetrię orbitala. Wówczas zgodnie z procedurą Löwdina

$$\chi_j^\lambda = \sum_{i, \mu} \left(S^{-\frac{1}{2}} \right)_{ji}^{\lambda \mu} \psi_i^\mu \quad (14)$$

gdzie $S^{-\frac{1}{2}}$ jest macierzą o tej własności, że $(S^{-\frac{1}{2}})(S^{-\frac{1}{2}})S = \mathbb{1}$, przy czym S jest macierzą na ogół dwucentrowych całek nakładania o elementach:

$$S_{ij}^{\lambda \mu} = \langle \psi_i^\lambda | \psi_j^\mu \rangle$$

Po podstawieniu (14) do (13) i pominięciu członów zawierających całki nakładania w potęgze wyższej niż 2 otrzymuje się w układzie własnym tensora ekranowania następujące wyrażenie na jego element diagonalny

$$\sigma_{pp}^{\lambda} = - \frac{\mu e^2}{2\pi m_0^2 \Delta \varepsilon} \langle p | \frac{1}{r^3} | p \rangle \sum_i \left[|S_{oi}^{\lambda s}|^2 + |S_{oi}^{\lambda p}|^2 + |S_{oi}^{\lambda \pi}|^2 - 2S_{oi}^{\lambda s} S_{oi}^{\lambda \pi} \right] \sin^2 \theta_{\lambda i} \quad (15)$$

W wyrażeniu tym uwzględniono tylko orbitale p jonu centralnego Na^+ i zewnętrzne orbitale s i p atomów z najbliższego otoczenia, albowiem istotny przyczynek do ekranowania dają całki nakładania zewnętrznych orbitali atomów. $S_{oi}^{\lambda \mu}$ we wzorze (15) są tzw. standardowymi całkami nakładania orbitala p jomu Na^+ z zewnętrznymi orbitalami s lub p atomu o numerze i . $\theta_{\lambda i}$ jest kątem między φ -tą osią główną wyznaczanego tensora a prostą łączącą jon centralny z i -tym jego sąsiadem. W obliczeniach uwzględniono najbliższych sąsiadów (sześć atomów tlenu) i następnych najbliższych są-

siadów (sześć atomów azotu, chloru lub bromu). Do obliczenia wartości średniej $\langle p | \frac{1}{r^3} | p \rangle$ na orbitalu p jonu Na^+ i wartości całek nakładania wykorzystano rozwiązania w postaci analitycznej równań Hartree-Focka metodą pola samouzgodnionego dla Na^+ , O, N, Cl, Br podane przez D.R. Hartree i W. Hartree [8,9]. Dwucentrowe całki nakładania wyliczono we współrzędnych eliptycznych w oparciu o sposób podany przez Flygare i Hafemeister [6]. Wartość średniej energii wzbudzenia elektronowego $\Delta E = 37 \text{ eV}$ została zaczerpnięta z pracy Yamagaty [19]. Obliczenia numeryczne zostały wykonane na CDC Cyber-72.

Otrzymane wyniki teoretyczne są zestawione wraz z wynikami eksperymentalnymi w tabeli 2. Niestety, można mówić tylko o co najwyżej jakościowej ich zgodności (tzn. większym wartościom eksperymentalnym odpowiadają na ogół większe wartości teoretyczne). Zgodności ilościowej nie ma natomiast żadnej. Powstaje pytanie, na ile słuszne jest zastosowane przybliżenie i jakie inne efekty należy jeszcze uwzględnić w teorii. Problem ten wymaga dalszych analiz teoretycznych.

METODA BADAWCZA

W eksperymencie magnetycznego rezonansu jądrowego przesunięcie $\Delta\nu$ linii centralnej trypletu ^{23}Na w stosunku do widma wzorcowego spowodowane jest zarówno ekranowaniem elektronowym jak i oddziaływaniem momentu kwadrupolowego jądra z gradientem lokalnego pola elektrycznego. We wszystkich badanych substancjach ze względu na symetrię C_3 otoczenia jonu Na^+ zarówno tensor ekranowania jak i tensor gradientu pola elektrycznego powinny być osiowo symetryczne z osią równoległą do C_3 . Można wykazać [2,12], że w takim przypadku zależność przesunięcia $\Delta\nu$ od kąta θ między osią symetrii tensorów (wspólną) a kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego wyraża się wzorem

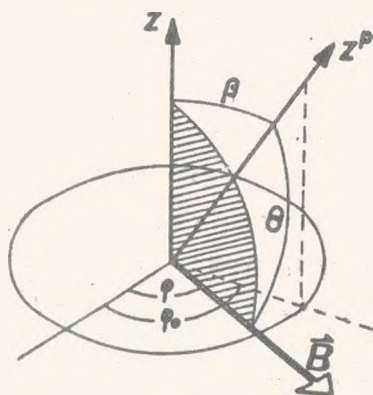
$$\Delta\nu = \nu_L (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_L - \Delta\sigma \cos^2\theta) - \frac{3}{16\nu_L} \nu_{\omega}^2 (1 - \cos^2\theta)(9\cos^2\theta - 1) \quad (16)$$

gdzie ν_L - częstość precesji Larmora, σ_{ref} jest stałą ekranowania w substancji wzorcowej, $\sigma_{\perp}, \sigma_{\parallel}$ i $\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ są odpowiednio: składowymi głównymi (tzn. w układzie własnym) i anizotropią tensora ekranowania magnetycznego ν_Q jest stałą oddziaływania kwadrupolowego.

W eksperymencie NMR wyznaczana jest zależność przesunięcia częstości rezonansowej $\Delta\nu$ od kąta φ obrotu próbki wokół osi prostopadłej do zewnętrznego pola magnetycznego. Oś ta może być na ogół różnie zorientowana względem osi głównych tensora ekranowania i gradientu pola elektrycznego. Przypuśćmy, że oś obrotu tworzy kąt β z osią symetrii tensorów Z^P . W oparciu o trygonometrię sferyczną można wówczas wykazać (rys. 4), że

$$\cos\theta = \sin\beta \cos(\varphi - \varphi_0) \quad (17)$$

gdzie φ_0 spełnia rolę fazy początkowej zależnej od ustawienia goniometru.



Rys. 4. Wzajemne położenie osi obrotu próbki Z , osi symetrii tensora ekranowania Z^P i pola magnetycznego B

Wybór osi rotacji próbki ma istotne znaczenie ze względu na pożądaną przejrzystość widma i łatwość jego interpretacji. Analiza budowy komórki elementarnej umożliwia wybór dogodnej osi rotacji.

I tak: obydwa jony sodu w komórce elementarnej NaNO_3 są równoważne, zarówno krystalograficznie jak i magnetycznie. Dzięki temu w eksperymencie NMR spodziewamy się otrzymać tylko jedną linię centralną widma ^{23}Na dla dowolnej orientacji kryształu (liniami satelitarnymi powstającymi na skutek oddziaływania kwadrupolowego I-go rzędu w ogóle się nie zajmujemy).

Najlepszą osią rotacji próbki okazuje się oś prostopadła do osi symetrii tensora ekranowania (pokrywającej się z osią C_3 kryształu), albowiem w takim przypadku podczas obrotu próbki natrafia się na największe i najmniejsze ekranowanie jąder ^{23}Na , dzięki czemu anizotropię ekranowania mo-

żna wyznaczyć z największą dokładnością. W takim razie przy $\beta = 90^\circ$ według wzoru (17) mamy:

$$\cos\theta = \cos(\varphi - \varphi_0)$$

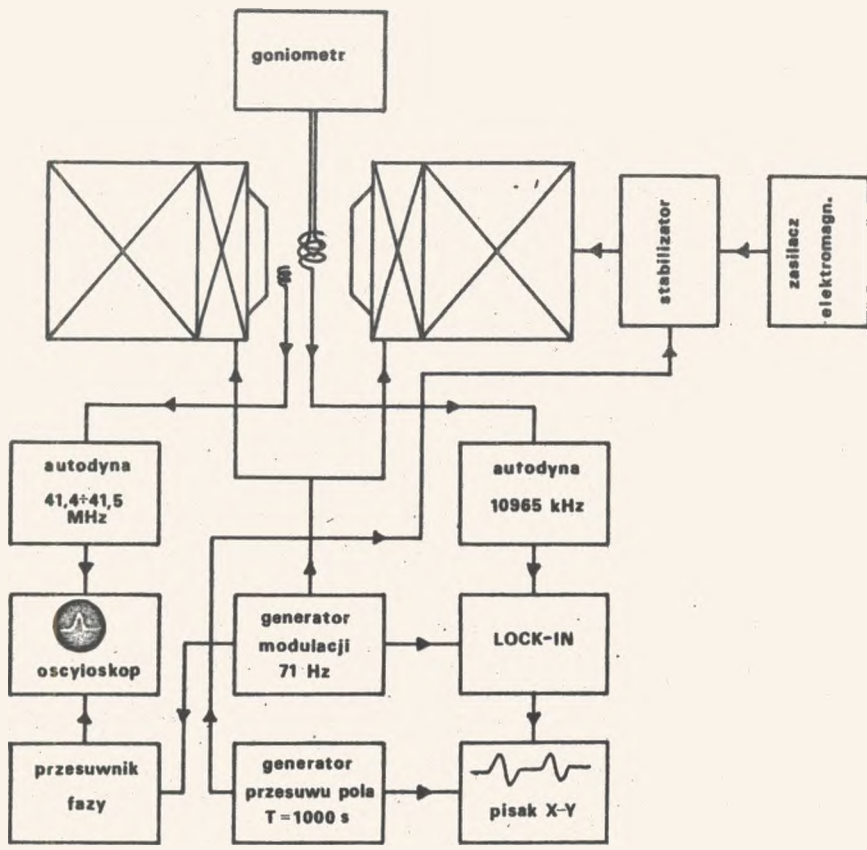
Komórka elementarna NaClO_3 i NaBrO_3 zawiera cztery równoważne krystalograficznie ale nierównoważne magnetyczne jony Na^+ . Zatem w widmie NMR przy dowolnej orientacji próbki można się spodziewać na ogół czterech linii centralnych ^{23}Na . Takie widmo nie byłoby zbyt czytelne i raczej trudne do interpretacji ze względu na możliwość różnorodnego nakładania się sygnałów. Można jednak wykorzystać warunki symetrii kryształu NaXO_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) w taki sposób, aby niektóre linie dokładnie pokrywały się dla całego zakresu kąta rotacji φ . Można to osiągnąć przez wybór osi rotacji równoległej do krawędzi komórki elementarnej. W takim przypadku jony Na^+ stają się parami magnetycznie równoważne, a widmo ^{23}Na składa się z dwóch tylko linii centralnych o jednakowym natężeniu. Wówczas

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{2}{3}} \cos(\varphi - \varphi_0)$$

Zależność $\Delta\nu(\varphi)$ można zbadać eksperymentalnie, a następnie przez dopasowanie krzywej teoretycznej (16) do punktów pomiarowych wyznaczyć poszukiwane wielkości σ_1 , $\Delta\sigma$ jako parametry najlepszego dopasowania. Jako dopasowywane parametry przyjęto także stałą oddziaływania kwadrupolowego ν_Q i (z konieczności) fazę początkową kąta rotacji φ_0 .

APARATURA

Wykorzystany w badaniach spektrometr fali ciągłej NMR został zbudowany w Zakładzie Radiospektroskopii Jądrowej Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie. Schemat blokowy aparatury przedstawia rys. 5. Badane kryształy były orientowane przy pomocy goniometru odbiciowego, a następnie przyklejane do końca pręta z pleksiglasu tak, aby wybrana oś rotacji była równoległa do osi pręta. Drugi koniec pręta montowano do goniometru w głowicy

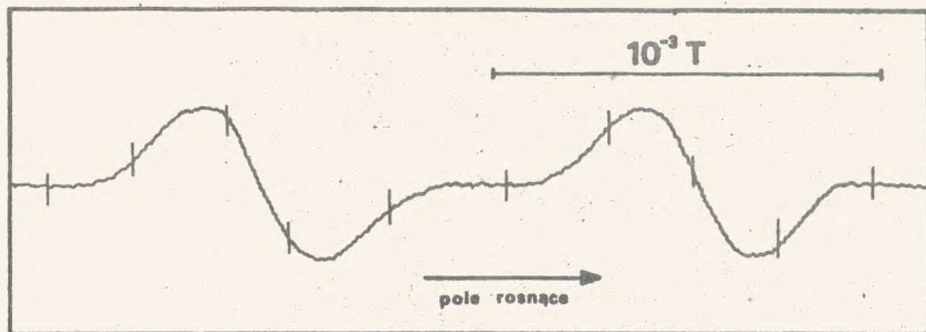


Rys. 5. Schemat blokowy aparatury. Autodyna 41,4 + 41,5 MHz służy do kalibracji pola magnetycznego

radiospektroskopu. Kryształ można było obracać wokół osi prostopadłej do pola magnetycznego, odczytując kąt obrotu z dokładnością do 0.5° .

Widma ^{23}Na były rejestrowane na pisaku X-Y przy stałej częstotliwości rezonansowej 10965 kHz z zastosowaniem podwójnej modulacji pola magnetycznego (częstotnością akustyczną 71 Hz i liniowym przesuwem $T = 1000$ s).

Jako środek linii absorpcji przyjęto punkt, w którym jej pierwsza pochodna równa się zero. Aby uniknąć błędów, jaki powstaje na skutek niewielkiego całkowania sygnału w obwodzie detektora fazoczułego LOCK-IN, rejestrowano widmo dwukrotnie dla każdej orientacji kryształu względem zewnętrznego pola magnetycznego: raz przy rosnącym polu, drugi raz przy malejącym, a następnie wyznaczano średnie położenie środka linii. Kalibracja pola magnetycznego była przeprowadzana dla każdego z rejestrowanych widm oddzielnie w oparciu o protonowy rezonans magnetyczny ^1H w H_2O , którego sygnał obserwowano na oscyloskopie. Pozwoliło to uniknąć błędów spowodowanego niestabilnością pola. Dzięki szczególnej trosce o precyzję pomiarów, położenie środka każdej linii mogło być wyznaczone z dokładnością lepszą niż 4 ppm. Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze otoczenia. Na rys.6 przedstawiono przykładowe widmo ^{23}Na w monokryształe NaBrO_3 .

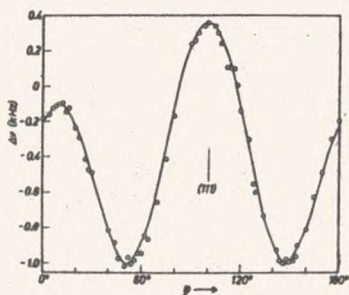


Rys. 6. Przykładowe widmo ^{23}Na w NaBrO_3 . Pionowe kreski oznaczają miejsca, w których dokonano pomiaru pola magnetycznego

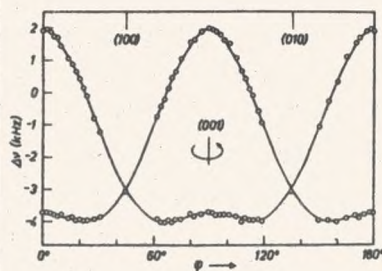
WYNIKI I DYSKUSJA

Przesunięcie sygnału NMR w badanych związkach zostało odniesione do pozycji sygnału ^{23}Na w 15-molowym roztworze wodnym NaOH. W celu odniesienia wartości składowych tensora ekranowania do swobodnego jonu Na^+ należało znaleźć przesunięcie chemiczne sodu w naszym 15-molowym roztworze NaOH w stosunku do roztworu o nieskończenie małym stężeniu. Z pomiarów zależności częstości rezonansowej ^{23}Na od stężenia roztworu NaOH wyznaczono poszukiwane przesunięcie chemiczne (1.8 ± 0.2 ppm). Wykorzystując wartość literaturową [1] stałej ekranowania sodu w roztworze o nieskończenie małym stężeniu (-60.5 ± 1 ppm) znaleziono stałą ekranowania dla próbki wzorcowej tzn. dla 15-molowego roztworu NaOH $\sigma_{\text{ref}} = -58.7 \pm 1$ ppm.

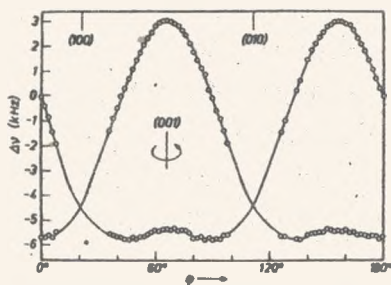
Dopasowanie zależności teoretycznej (16) do punktów pomiarowych zostało dokonane metodą najmniejszych kwadratów przy pomocy programu "MULT" [15] na maszynie CDC Cyber-72. Na rys. 7, 8, 9 przedstawiono zależności przesunięcia częstości rezonansowej od kąta obrotu φ próbki. Linie ciągłe przedstawiają zależności teoretyczne wyliczone w oparciu o wzór (16) przy najlepszych wartościach parametrów dopasowania: σ_1 , $\Delta\sigma$, φ_0 i ψ_0 . W przypadku NaClO_3 i NaBrO_3 mamy po dwie linie (przesunięte względem siebie o 90°), ponieważ dokonywano równocześnie pomiaru dla dwóch sygnałów od jąder magnetycznie nierównoważnych. Wyniki eksperymentu zebrane są w tabeli 2, wraz z odpowiednimi wartościami wyliczonymi w oparciu o teorię Ramseya



Rys. 7. Zależność $\Delta\nu(\varphi)$ dla linii centralnej ^{23}Na w monokryształe NaNO_3



Rys. 8. Zależność $\Delta\nu(\varphi)$ dla linii centralnych ^{23}Na w monokryształe NaClO_3



Rys. 9. Zależność $\Delta\nu(\psi)$ dla linii centralnych ^{23}Na w monokryształe NaBrO_3

i przybliżenie Kondo-Yamashity. Jak widać, niezgodność tych pomiarów pozostaje daleko poza granicami niepewności pomiarowej i została omówiona w części teoretycznej pracy.

Tabela 2

Teoretyczne i eksperymentalne wartości główne tensora ekranowania jąder ^{23}Na w NaNO_3 , NaClO_3 i NaBrO_3

	Przybliżenie Kondo-Yamashity			Eksperyment NMR			
	σ_{\perp} (ppm)	σ_{\parallel} (ppm)	$\Delta\sigma$ (ppm)	σ_{\perp} (ppm)	σ_{\parallel} (ppm)	$\Delta\sigma$ (ppm)	ν_Q (kHz)
NaNO_3	-10.4	-10.1	0.3	-49 ± 2	-48 ± 2	1 ± 4	332 ± 6
NaClO_3	-12.5	-10.9	1.6	-50 ± 2	-38 ± 2	12 ± 4	788 ± 8
NaBrO_3	-14.9	-13.7	1.2	-57 ± 2	-38 ± 2	19 ± 4	848 ± 8

Wyniki te są jednak zgodne z przewidywaniami jakościowymi na podstawie struktury kryształów (tabela 1). Tak więc eksperyment wykazał brak anizotropii ekranowania magnetycznego w NaNO_3 , w którym nie ma deformacji najbliższego otoczenia jonu Na^+ ($\psi = 0$, $h_1/h_2 = 1$). W NaClO_3 i NaBrO_3 zarówno deformacja kątowa jak i osiowa są ewidentne. Deformacja osiowa dla NaClO_3 jest mniejsza niż dla NaBrO_3 , natomiast kątowa jest większa dla NaClO_3 niż dla NaBrO_3 . Ponieważ stwierdzono, że anizotropia ekranowania

w NaClO_3 jest mniejsza niż w NaBrO_3 można uważać, że za anizotropię ekranowania jąder sodu w badanych związkach odpowiedzialna jest deformacja osiowa ich najbliższego otoczenia.

W prezentowanych badaniach wykazano, że ekranowanie magnetyczne jąder sodu, które dotychczas było uważane za izotropowe, wykazuje jednak w zależności od lokalnej symetrii najbliższego otoczenia jonu Na^+ większą lub mniejszą anizotropię. Dość często stosowane w obliczeniach teoretycznych przybliżenie Kondo-Yamashity nie daje w tym przypadku adekwatnych wyników. Ostatnio podjęto próby wykonania bardziej rygorystycznego rachunku niż przybliżenie Kondo-Yamashity.

Autorzy pragną podziękować Profesorowi J. Hennelewi z Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie za zasugerowanie problemu, cenne dyskusje i udostępnienie monokryształu NaNO_3 oraz Doktorowi S. Hodorowiczowi z Uniwersytetu Jagiellońskiego za wyhodowanie i udostępnienie monokryształów NaClO_3 i NaBrO_3 .

LITERATURA

1. Beckmann A., Böklen K.D., Elke D., Z. Physik 270, 173 (1974).
2. Cohen M.H., Reif F., Solid State Phys. 5, 321 (1957).
3. Gauß W., Günther S., Haase A.R., Kerber M., Kessler D., Kronenbitter J., Krüger H., Lutz O., Nolle A., Schrade R., Schüle M., Siegloch G.E., Z. Naturforsch 33a, 934 (1978).
4. Greenberg M.S., Bodner R.L., J. Phys. Chem. 77, 2249 (1973).
5. Haeberlen U., High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging, Advances in Magnetic Resonance, Suppl. 1, New York, London: Academic Press 1976.
6. Hafemeister D.W., Flygare W.H., J. Chem. Phys. 43, 795 (1965).
7. Hammett H.F., Advanced Quantum Chemistry.
8. Hartree D.R., Hartree W., Proc. Roy. Soc. (London) A156, 54 (1936).
9. Hartree D.R., Hartree W., Proc. Roy. Soc. (London) A193, 299 (1948).
10. Kondo I., Yamashita J., Phys. Chem. Solids 10, 245 (1959).
11. Löwdin P.O., Advan. Phys. 5, 1 (1956).

12. Mehring M., NMR Basic Principles and Progress, edited by P. Diehl and R. Kosfeld, vol. 11, Heidelberg, Springer 1976.
13. Ramsey N.F., Phys. Rev. 77, 567 (1950).
14. Ramsey N.F., Phys. Rev. 78, 699 (1950).
15. Rybicka M., Stachura Z., Raport No 987/PL, Cracow, Institute of Nuclear Physics 1977.
16. Sears R.E.J., J. Chem. Phys. 66, 5250 (1977).
17. West L.C., Cole T., Vaughan R.W., J. Chem. Phys. 68, 2710 (1978).
18. Wyckoff R. W. G., Crystal Structures, vol. I, New York, Interscience Publishers Inc. 1948.
19. Yamagata Y., J. Phys. Soc. Japan 19, 10 (1964).
20. Slichter C.P., Principles of Magnetic Resonance, Springer Verlag, Berlin 1978.

SUMMARY

The magnetic shielding of ^{23}Na nuclei in NaNO_3 , NaClO_3 , NaBrO_3 was investigated theoretically and experimentally. The theory of the magnetic shielding based on the perturbation theory approach of Ramsey was used. The overlapping-ion model proposed by Kondo and Yamashita to explain the magnetic shielding of nuclei is extended to derive an expression for the shielding tensor in terms of all the important one- and two-center integrals in compounds being investigated. Single crystals of NaNO_3 , NaClO_3 , NaBrO_3 were investigated experimentally by continuous wave NMR technique. From the shift of the central line of ^{23}Na triplet, which has been measured as a function of the crystal orientation, the sodium shielding tensors were found for studied compounds. The shielding appears isotropic in sodium nitrate and anisotropic in chlorate and bromate salts. The anisotropies are 12^{-1} and 17^{-1} ppm respectively. No agreement between the experiment and the Kondo and Yamashita model was obtained.

РЕЗЮМЕ

Магнитное экранирование ядер ^{23}Na в NaNO_3 , NaClO_3 и NaBrO_3 было исследовано теоретически и экспериментально. Теория магнитного экранирования Рамзея, вытекающая из исчисления возмущений была использована вместе с моделью Кондо и Ямашита. Монокристаллы нитрата, хлората и бромата натрия были исследованы экспериментально методом непрерывной вол-

ны ядерного магнитного резонанса. Из зависимости сдвига центральной компоненты триплета ^{23}Na измеряемого как функция ориентации кристалла были получены собственные значения тензоров экранирования натрия. В кристалле нитрата натрия экранирование является изотропным в то время как для хлората и бромата анизотропным с анизотропией равной соответственно $|2+1|$ м.д. и $|7+1|$ м.д. Полученные в эксперименте константы экранирования различны с теоретическими значениями, вычисленными на основании теории Рамзея и модели Кондо-Ямашита.