

В. С. ТУМАНОВ

СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЯМР- A_iB_k КЛАССА

Выведены структурные свойства спектров ядерного магнитного резонанса класса A_iB_k (i и k произвольны). Структурные свойства включают правило повторяющихся интервалов, связь комбинационных линий с некомбинационными, соотношения между частотами, являющиеся следствием инвариантности шпура гамилтониана, и связи между относительными интенсивностями определенных групп линий.

Наиболее сложной задачей анализа спектров ЯМР высокого разрешения является проблема отнесения линий, т. е. сопоставление линий наблюдаемого спектра определенным квантовым переходам. Для отнесения линий необходимо знание структуры спектра. Под структурой спектра мы подразумеваем те его свойства, которые характерны для данного вида спектра независимо от численных значений констант, характеризующих спектр.

Например, спектры двух различных веществ могут относиться к одному и тому же виду ABC , но сильно отличаться друг от друга, поскольку константы веществ различны. Тем не менее у этих спектров есть общие черты: определенное количество линий, некоторые связи между положениями отдельных линий, связи между интенсивностями линий. Таким образом, структура спектра и символическое обозначение его вида однозначно соответствуют друг другу. В частности, к структурным свойствам можно отнести определенную связь между положениями центров отдельных подспектров и линейными комбинациями констант спектра, хотя сами эти константы могут иметь различные значения.

Знание структуры спектров может помочь и в определении вида спектра. Структурные свойства могут быть также включены в программы отнесения линий с помощью электронно-вычислительных машин. Структура многих видов спектров хорошо известна, например, A_iX_k [1], ABC [2], $AA'BB'$ и т. д. Структурная теория спектров дает возможность изучать возможно большее количество видов (в идеальном случае — все виды). Поэтому желательно изучение структурных свойств не отдельных видов, а целых классов спектров. В частности, в данной работе рассматриваются спектры класса A_iB_k (i и k — произвольны).

Состояния системы A_iB_k будем, как обычно, характеризовать суммарными спинами I_A, I_B . Система энергетических уровней распадается на подсистемы $\{I_A, I_B\}$, спектр частот также распадается на подспектры $\{I_A, I_B\}$. Отметим, что экспериментальный спектр в прин-

ципе можно разбить на подспектры с помощью последовательного тиклинга. В дальнейшем будем рассматривать подсистему уровней $\{I_A, I_B\}$. Через m_A и m_B обозначим z -проекции спинов I_A и I_B , суммарную проекцию $m_A + m_B$ обозначим M . Как известно, энергетические состояния системы характеризуются определенным значением M , при этом в случае сильной спин-спиновой связи между ядрами каждое из состояний для заданного M является суперпозицией чистых состояний m_A и m_B , для которых $m_A + m_B = M$. Состояния же слабо связанной системы совпадают с чистыми состояниями m_A и m_B . При этом количество энергетических состояний сильно связанной системы равно количеству состояний слабо связанной системы. Поэтому вместо того чтобы вводить для энергий сильно связанной системы отдельную нумерацию, удобно обозначить их $E_{(m_A, m_B)}$. ($E_{(m_A, m_B)}$ и есть энергия состояния, которое в пределе слабой связи переходит в чистое состояние с той же энергией).

Переход от сильно связанной системы к слабо связанной в принципе можно осуществить и экспериментально, наблюдая соответствующий спектр в более сильном постоянном магнитном поле. Удобство обозначения $E_{(m_A, m_B)}$ состоит в том, что можно сразу перечислить все состояния сильно связанной системы, так как пределы изменения m_A и m_B известны. Кроме того, это обозначение дает возможность установить соответствие между структурными свойствами спектров сильно связанных и слабо связанных систем. Обозначим частоты следующим образом:

$$A_{(m_A, m_B)} = E_{(m_A, m_B)} - E_{(m_A-1, m_B)}, \quad (1)$$

$$B_{(m_A, m_B)} = E_{(m_A, m_B)} - E_{(m_A, m_B-1)};$$

$$A_{(m_A, m_B)}^{(n)} = E_{(m_A, m_B)} - E_{(m_A-n-1, m_B+n)}, \quad (2)$$

$$B_{(m_A, m_B)}^{(n)} = E_{(m_A, m_B)} - E_{(m_A+n, m_B-n-1)},$$

$$(n = 1, 2, 3, \dots)$$

Энергетические величины выражены в единицах частоты. Введенные определения соответствуют часто используемому в ЯМР-спектроскопии делению спектра на A -, B -линии и т. д. и комбинационные линии. При этом надо иметь в виду, что обозначение линии, например, буквой A в случае сильной связи не означает, что переход связан только с изменением состояния ядер A . Линии (2) можно назвать комбинационными линиями n -го порядка.

Остается выяснить, насколько однозначным является введенное определение энергетических уровней. Если энергетические кривые, как функции постоянного магнитного поля, не пересекаются, то определение однозначно. Предположим, что две энергетические кривые пересекаются (возможность такого пересечения, вообще говоря, не очевидна), тогда двум состояниям сильно связанной системы в пределе слабой связи (т. е. в случае сильных полей) соответствуют два состояния E_{m_A, m_B} и E_{m_A, m_B} . В этом случае обозначение каждого из этих сильно связанных состояний можно выбрать произвольно.

Можно, однако, задать правило выбора таким образом, чтобы соответствие осуществлялось однозначно состоянием E_{m_A, m_B} .

Состоянием E_{m_A, m_B} будем называть то состояние, которое при увеличении магнитного поля переходит в E_{m_A, m_B} гладко, т. е. без скачка первой производной. Если же в точке совпадения энергетических кривых совпадают и первые производные, то ветви кривых отнесем к со-

стояниям $E_{(m_A, m_B)}$ и $E_{(m'_A, m'_B)}$ таким образом, чтобы энергетические кривые пересекались, а не только касались. Изложенная классификация состояний и частот непосредственно обобщается и на более общий класс спектров $A_i B_k C_n D_p \dots$.

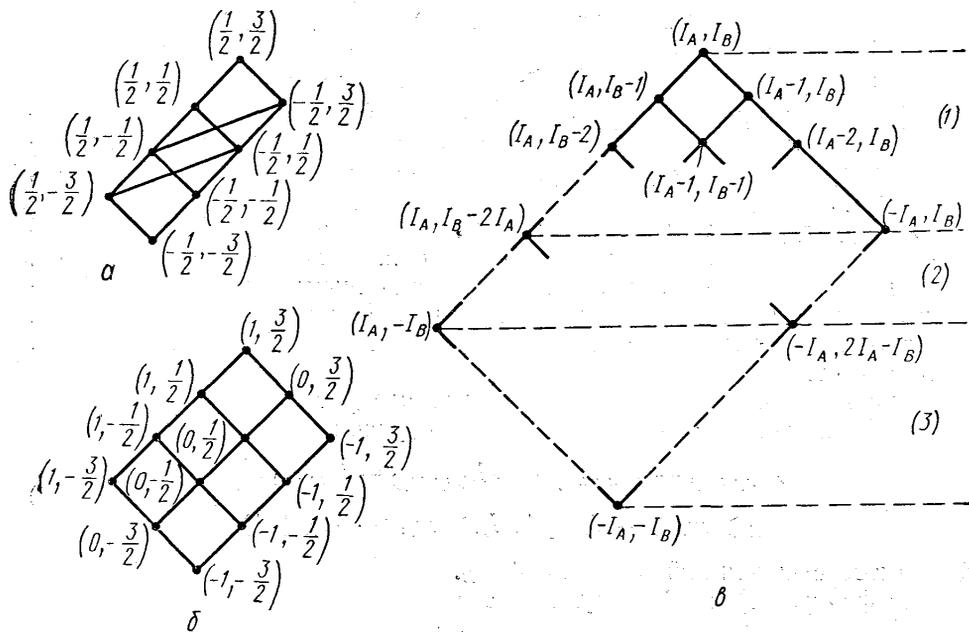


Рис. 1. Диаграммы энергетических уровней

При анализе спектров удобно пользоваться схемами энергетических уровней. Рис. 1, *a* соответствует варианту $\{1/2, 3/2\}$, рис. 1, *б* — варианту $\{1, 3/2\}$. Уровни энергии изображены точками, рядом с которыми указаны обозначения состояний (m_A, m_B) . Состояния, относящиеся к одному и тому же значению $M = m_A + m_B$, расположены на одной горизонтали. Линии, соединяющие точки, соответствуют частотам переходов между данными состояниями. Расположение состояний в горизонтальном ряду таково, что все *A*-линии имеют одинаковый наклон сверху вниз направо, а *B*-линии — сверху вниз налево. На рис. 1, *a* изображены также комбинационные переходы, на рис. 1, *б* комбинационные переходы не обозначены. Наконец, на рис. 1, *в* изображена общая схема для произвольных I_A, I_B ($I_A \leq I_B$), на которой отмечена лишь часть состояний и переходов.

Вариант $I_A > I_B$ можно не рассматривать, так как спектр $\{I, I'\}$ зеркально симметричен спектру $\{I', I\}$ относительно точки $\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B)$

(ν_A и ν_B — собственные частоты ядер *A* и *B* с учетом химического сдвига). Можно установить детальную связь между частотами (1) и (2) для спектров $\{I, I'\}$ и $\{I', I\}$. Обозначим энергии и частоты второго спектра значком \sim . Сравнение систем уравнений для определения энергий и коэффициентов суперпозиций $c_{m,m}$ приводит к соотношениям

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{(m', m)} &= E_{(-m, -m')} + (m + m')(\nu_A + \nu_B), \\ \tilde{c}_{(m', m)} &= c_{(-m, -m')}. \end{aligned} \quad (3)$$

(m и m' — проекции спинов I и I'). Отсюда следуют тождества, связывающие попарно симметричные частоты

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\tilde{A}_{(m', m)}^{(n)} + B_{(-m-n, -m'+n+1)}^{(n)}) &= \frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B), \\ \frac{1}{2} (\tilde{B}_{(m', m)}^{(n)} + A_{(-m+n+1, -m'-n)}^{(n)}) &= \frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B) \end{aligned} \quad (4)$$

($n=0, 1, 2, \dots$; $n=0$ соответствует частотам (1)). В силу равенства коэффициентов суперпозиций симметрия распространяется и на интенсивности. В случае $I'=I$ формулы (4) дают соответствие между линиями симметричного спектра $\{I, I\}$. В дальнейшем всюду предполагается, что $I_A \leq I_B$.

В структурной теории для произвольного спектра должны быть учтены следующие свойства: правило повторяющихся интервалов частот, связи комбинационных линий с некомбинационными, соотношения между частотами, являющиеся следствием инвариантности шпура матриц гамильтониана; тождества, связывающие интенсивности определенных групп частот.

Правило повторяющихся интервалов следует непосредственно из определения частот (1) и имеет в данном случае вид

$$\begin{aligned} A_{(m_A, m_B)} - A_{(m_A, m_B-1)} &= B_{(m_A, m_B)} - B_{(m_A-1, m_B)} \\ (I_A \geq m_A \geq -I_A + 1, I_B \geq m_B \geq -I_B + 1). \end{aligned} \quad (5)$$

Количество соотношений (5) равно $4I_A I_B$.

Из формул (1) и (2) следуют равенства

$$B_{(m_A, m_B)} + B_{(m_A-n, m_B+n)} = A_{(m_A, m_B)}^{(n-1)} + B_{(m_A-n, m_B+n)}^{(n)}, \quad (6)$$

$$A_{(m_A, m_B)} + A_{(m_A-n, m_B+n)} = B_{(m_A-n, m_B+n)}^{(n-1)} + A_{(m_A, m_B)}^{(n)}, \quad (7)$$

последовательно выражающие комбинационные линии высших порядков через линии низших порядков (под частотами нулевого порядка $A_{(m_A, m_B)}^{(0)}$, $B_{(m_A, m_B)}^{(0)}$ подразумеваются частоты (1)). Таким образом, положение всех комбинационных линий определяется положением линий (1). Интервалы изменения индексов m_A , m_B , n в формулах (6) и (7) определяются энергетической диаграммой спектра.

Суммарные значения энергий для определенной величины z -проекции полного спина M равны шпурам матриц гамильтониана. Эти шпуры имеют значения

$$\begin{aligned} R_M &= \frac{1}{2} (I_A + I_B - M + 1) [(M + I_A - I_B) \nu_A + (M - I_A + I_B) \nu_B] + \\ &+ \frac{1}{6} (I_A + I_B - M + 1) [M^2 + M(I_A + I_B + 1) - \\ &- 2(I_A^2 + I_B^2 - I_A I_B) - I_A - I_B] J \\ &(I_A + I_B \geq M \geq -I_A + I_B), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} R_M &= (2I_A + 1) M \nu_B - \frac{1}{3} I_A (I_A + 1) (2I_A + 1) J \\ &(-I_A + I_B \geq M \geq I_A - I_B), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
 R_M = & \frac{1}{2} (I_A + I_B + M + 1) [(M - I_A + I_B) \nu_A + (M + I_A - I_B) \nu_B] + \\
 & + \frac{1}{6} (I_A + I_B + M + 1) [M^2 - M(I_A + I_B + 1) - \\
 & - 2(I_A^2 + I_B^2 - I_A I_B) - I_A - I_B] J \\
 & (I_A - I_B \geq M \geq -I_A - I_B),
 \end{aligned} \quad (10)$$

J — константа спин-спиновой связи между ядрами A и B . Здесь, так же как и при выводе последующих формул, мы опускаем подробности расчетов, приводя лишь окончательные результаты.

Частоты, соответствующие переходам между состояниями $M - 1$ и M , назовем частотами слоя M . Из энергетической диаграммы 1, σ видно, что для слоя области 2 ($-I_A + I_B \geq M > I_A - I_B$ слой существует при $I_A \neq I_B$) сумма всех B -частот равна разности $R_M - R_{M-1}$.

Используя (9), запишем соотношение

$$\begin{aligned}
 (2I_A + 1)^{-1} \sum_{i=0}^{2I_A} B_{(I_A-i, M-I_A+i)} = \nu_B \\
 (-I_A + I_B \geq M > I_A - I_B).
 \end{aligned} \quad (11)$$

Количество этих равенств равно 2 ($I_B - I_A$). Равенство (11) означает, что центр подспектра B -частот любого слоя области 2 лежит в точке ν_B .

Сумма всех частот слоя M области 1 равна $(r+1)R_M - rR_{M-1}$, r — число уровней для данного M . Используя (8), получаем следующее выражение для центра частот слоя M области 1:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{r(r+1)} \sum_{p=0}^{r-1} \left(\sum_{i=1}^{r-p} A_{(I_A+1-i, M-I_A+i-1)}^{(p)} + \sum_{i=p+1}^r B_{(I_A+1-i, M-I_A+1+i)}^{(p)} \right) = \\
 = \frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{6} (I_A + I_B + 2M) J \\
 (r = I_A + I_B - M + 1, I_A + I_B \geq M > -I_A + I_B).
 \end{aligned} \quad (12)$$

В двойной сумме левой части равенства (12) перечисляются все частоты данного слоя. Перечень этих частот был получен с помощью энергетической диаграммы 1, σ .

Аналогичным образом для слоя $M+1$ области 3 можно вывести соотношение

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{r(r+1)} \sum_{p=0}^{r-1} \left(\sum_{i=1}^{r-p} A_{(M+I_B+2-i, -I_B-1+i)}^{(p)} + \sum_{i=p+1}^r B_{(M+I_B+1-i, -I_B+i)}^{(p)} \right) = \\
 = \frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B) - \frac{1}{6} (I_A + I_B - 2M) J \\
 (r = I_A + I_B + M + 1, I_A - I_B > M \geq -I_A - I_B).
 \end{aligned} \quad (13)$$

Из (12) и (13) видно, что слой M области 1 и слой $M'+1$ ($M' = -M$) области 3 имеют центры, симметрично расположенные относительно точки $\frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B)$.

Сумму интенсивностей линий, принадлежащих слою M , будем сокращенно называть интенсивностью слоя M . Под относительной интенсивностью будем подразумевать величину $4|\langle a|I_x|b\rangle|^2$ (I_x — оператор x -проекции суммарного спина, a и b — начальное и конечное состояния). Относительная интенсивность слоя $4\sum_{a,b}|\langle a|I_x|b\rangle|^2$ равна

$$4\sum_{i,k}|\langle i|I_x|k\rangle|^2, \text{ где } |i\rangle \text{ и } |k\rangle \text{ — базисные векторы для } M-1 \text{ и } M \text{ со-}$$

ответственно. Это равенство является следствием полноты и ортонормированности как системы базисных векторов, так и системы векторов состояния, принадлежащих определенному значению M . В частном случае это равенство использовалось в работе [2]. Таким образом, интенсивность слоя всегда может быть рассчитана в общем виде. Расчет дает для относительной интенсивности слоя M области 2 следующее выражение:

$$(2I_A + 1) \left[I_B(I_B + 1) + \frac{1}{3} I_A(I_A + 1) - M(M - 1) \right] \\ (-I_A + I_B \geq M > I_A - I_B). \quad (14)$$

Интенсивность слоя области 1 ($I_A + I_B \geq M > -I_A + I_B$) равна интенсивности слоя $M'+1$ области 3 ($I_A - I_B > M' \geq -I_A - I_B$) при $M' = -M$ и имеет значение

$$\frac{1}{3} (I_A + I_B - M + 1) [(I_A + I_B)(I_A + I_B + 2) + M(I_A + I_B + 4) - 2M^2]. \quad (15)$$

Кроме того, можно использовать еще одно свойство интенсивности — суммарная интенсивность всех переходов из состояния с заданным значением M отличается от суммарной интенсивности переходов в это состояние на величину $2M$ (см., например, [4]).

Совокупность формул (5—7) и (11—15) дает описание структурных свойств спектра $A_i B_k$.

В частном случае $I_A = 1/2$ комбинационные линии имеют только первый порядок $B_{(-1/2, m_B+1)}^{(1)}$ ($I_B - 1 \geq m_B \geq -I_B + 1$). При этом вследствие равенства (11) формула (6) приобретает вид

$$\frac{1}{2} (A_{(1/2, m_B)} + B_{(-1/2, m_B+1)}^{(1)}) = \nu_B, \quad (16)$$

т. е. комбинационные линии зеркально симметричны линиям A относительно точки ν_B .

Из выведенных общих формул нетрудно получить любой частный вариант. Ограничимся в качестве примера вариантом $\{1/2, 3/2\}$ (подспектр спектра AB_3). Энергетическая диаграмма приведена на рис. 1а. Частоты распределены по слоям следующим образом: $A_{(1/2, 3/2)}$, $B_{(1/2, 3/2)}$ (слой 2); $A_{(1/2, 1/2)}$, $B_{(1/2, 1/2)}$, $B_{(-1/2, 3/2)}$, $B_{(-1/2, 1/2)}$ (слой 1); $A_{(1/2, -1/2)}$, $B_{(1/2, -1/2)}$, $B_{(-1/2, 1/2)}$, $B_{(-1/2, -1/2)}$ (слой 0); $A_{(1/2, -3/2)}$, $B_{(-1/2, -1/2)}$ (слой 1).

Формулы (5), (11), (12), (13), (16) имеют в данном случае следующий вид:

$$A_{(1/2, 3/2)} - A_{(1/2, 1/2)} = B_{(1/2, 3/2)} - B_{(-1/2, 3/2)}, \\ A_{(1/2, 1/2)} - A_{(1/2, -1/2)} = B_{(1/2, 1/2)} - B_{(-1/2, 1/2)}, \\ A_{(1/2, -1/2)} - A_{(1/2, -3/2)} = B_{(1/2, -1/2)} - B_{(-1/2, -1/2)}; \quad (17)$$

$$\frac{1}{2} (B_{(1/2, 1/2)} + B_{(-1/2, 3/2)}) = \frac{1}{2} (B_{(1/2, -1/2)} + B_{(-1/2, 1/2)}) = \nu_B; \quad (18)$$

$$\frac{1}{2} (A_{(1/2, 1/2)} + B_{(-1/2, 3/2)}^{(1)}) = \frac{1}{2} (A_{(1/2, -1/2)} + B_{(-1/2, 1/2)}^{(1)}) = \nu_B; \quad (19)$$

$$\frac{1}{2} (A_{(1/2, 3/2)} + B_{(1/2, 3/2)}) = \frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B) + J, \quad (20)$$

$$\frac{1}{2} (A_{(1/2, -3/2)} + B_{(-1/2, -1/2)}) = \frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B) - J.$$

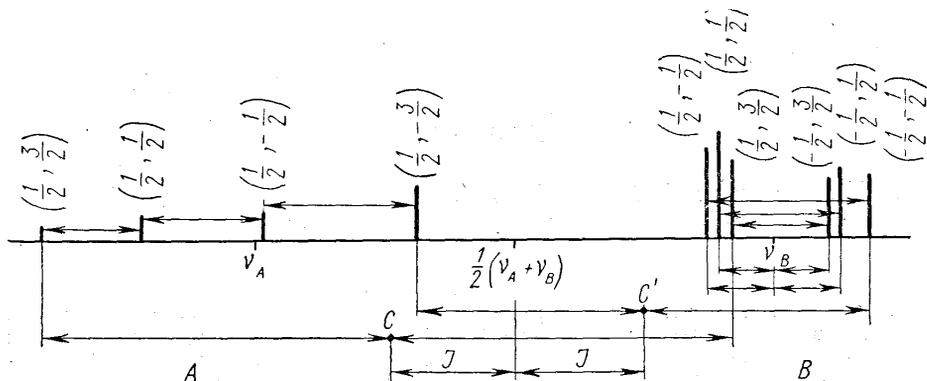


Рис. 2. Подспектр $\left\{ \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\}$ спектра AB_3

Относительные интенсивности слоев равны 4, 8, 8, 4. На рис. 2 для $J/(\nu_A - \nu_B) = 1/4$ ($\nu_A > \nu_B$) частота на спектре увеличивается влево. Числовые данные для положения частот и их интенсивностей взяты из таблиц Корио [3]. Комбинационные линии, положение которых определяется равенствами (19), имеют здесь малые интенсивности и на спектре не обозначены. Свойства симметрии (17, 18, 20) отмечены на спектре, одинаковые расстояния обозначены стрелками, расположенными на одной высоте. Буквами c и c' обозначены центры пар линий, расположенные симметрично относительно точки $\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B)$. Около линий указаны индексы (m_A, m_B) частот $A_{(m_A, m_B)}$ и $B_{(m_A, m_B)}$.

Изложенная методика может быть распространена и на другие классы спектров.

Автор благодарит Ю. С. Константинова за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1. М., «Мир», 1968.
2. Castellano S., Waugh J. Chem. Phys., 34, 295, 1961.
3. Corio P. L. Chem. Rev., 60, 363, 1960.
4. Gioumousis G., Swalen J. D. J. Chem. Phys., 36, 2077, 1962.

Поступила в редакцию
1.9 1970 г.

Кафедра
радиотехники