Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 5 — 1973

УДК 539.143.43

С. С. КОЛЕСНИКОВ, В. С. ТУМАНОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СПЕКТРОВ ЯМР $A_{2a+1}B_{2b+1}C_{2c+1}D_{2d}E_{2e}\ldots$

Предлагается новый метод определения констант спектров ядерного магнитного резонанса вида ABC. Рассматривается решение аналогичной задачи для спектров $A_{2a+1}\,B_{2b}\,C_{2c}\;\ldots\;\;A_{2a+1}\,B_{2b+1}\,C_{2c}\,D_{2d}\;\ldots,\;A_{2a+1}\,B_{2b+1}\,C_{2c+1}\,D_{2d}\,E_{2e}\;\ldots$

Введение

Обратная задача спектроскопии ЯМР высокого разрешения — определение химических сдвигов и параметров спин-спинового взаимодействия — распадается на два этапа: отнесение линий спектра и непосредственный расчет констант. В данной статье речь будет идти о второй проблеме. В настоящее время для расчета констант используется метод итераций, были составлены программы расчетов на ЭВМ для спектров произвольного вида [1, 2]. Достоинство итерационного метода в его общности; в то же время он имеет недостаток — его эффективность зависит от того, насколько удачно выбраны начальные значения констант. Если эти значения далеки от реальных, то ряд итераций может не сойтись или будет сходиться очень медленно, кроме того, возможно получение сходящегося решения, не совпадающего с истинным решением. Даже при однозначном отнесении линий спектра математическая задача расчета констант часто имеет несколько решений. В связи с этим желательна разработка методов, которые могли бы дать все решения. Окончательный выбор решения можно осуществить, оценивая порядок констант или используя данные об интенсивности линий.

Известный метод Кастеллано и Уо [3] дает возможность получить все решения для спектра ABC. В первом разделе настоящей статьи излагается другой метод, обладающий рядом преимуществ по сравнению с методом Кастеллано—Уо. Во втором разделе показано, что решение задачи для спектров $A_{2a+1}\,B_{2b+1}\,C_{2c+1}\,D_{2d}\,E_{2e}\;\ldots$ (a, b, c, d, e, ... — целые числа) практически сводится к решению задачи для спектра ABC. Кроме того, рассмотрены более простые варианты $A_{2a+1}\,B_{2b}\,C_{2c}\;\ldots$, $A_{2a+1}\,B_{2b+1}\,C_{2c}\,D_{2d}\;\ldots$ Те обозначения статьи, которые специально не оговариваются, являются общепринятыми (см., например, [4]).

Спектр ABC

Система уравнений для определения констант ν_i, $J_i (i=1, 2, 3)$ имеет следующий вид:

$$\sum_i \nu_i = 0, \qquad (1) \qquad\qquad \sum_i J_i = 4\varepsilon, \qquad (2)$$

$$\sum_i \nu_i J_i = a, \qquad (3) \qquad\qquad 4\sum_i \nu_i^2 + 3\sum_i J_i^2 = b, \qquad (4)$$

$$\nu_1\nu_2\nu_3 = c, \qquad (5) \qquad\qquad \sum_i \nu_i^2 J_i = d, \qquad (6)$$

$$a = -\frac{1}{2}(W_+ - W_-), \quad b = 2(W_+ + W_-) + 4\varepsilon^2$$

$$c = \frac{1}{2}(\varepsilon a - R_+ + R_-), \quad d = R_+ + R_- - 6\varepsilon^3 + \frac{1}{4}\varepsilon b$$

$$\varepsilon = -(E_2 + E_3 + E_4) = -(E_5 + E_6 + E_7),$$

$$W_+ = E_2^2 + E_3^2 + E_4^2, \quad W_- = E_5^2 + E_6^2 + E_7^2,$$

$$R_+ = E_2E_3E_4, \quad R_- = E_5E_6E_7,$$

ν_1, ν_2, ν_3 — собственные частоты ядер A, B, C соответственно; $J_1 = J_{BC}$, $J_2 = J_{AC}$, $J_3 = J_{AB}$; E_2, E_3, E_4 — значения энергий, соответствующих $M = {}^1/_2$; E_5, E_6, E_7 — значения энергий для $M = -{}^1/_2$ (M—z-компонент суммарного спина). Как обычно, используется система отсчета частот с нулем в точке $\frac{1}{3}(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$, энергии тоже выражены в этой системе, при этом $E_2 + E_3 + E_4 = E_5 + E_6 + E_7 = -E_1 = -E_8$ (E_1 и E_8 — энергии состояний с $M = {}^3/_2$ и $M = -{}^3/_2$). Разрешая систему уравнений (2), (3) и (6) относительно J_i, получаем

$$\begin{aligned} J_1 &= (4\varepsilon\nu_2\nu_3 + a\nu_1 + d)/(\nu_1 - \nu_2)(\nu_1 - \nu_3), \\ J_2 &= (4\varepsilon\nu_3\nu_1 + a\nu_2 + d)/(\nu_2 - \nu_3)(\nu_2 - \nu_1), \\ J_3 &= (4\varepsilon\nu_1\nu_2 + a\nu_3 + d)/(\nu_3 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2). \end{aligned} \qquad (7)$$

Уравнения (1)—(7) впервые были выведены в работе [5], в которой был изложен графический метод расчета констант. (1) и (2) являются разностью и суммой равенств, выражающих инвариантность шпуров матриц гамильтониана для $M = {}^1/_2$ и $M = -{}^1/_2$ относительно преобразований, диагонализирующих эти матрицы; (5) и (6) являются разностью и суммой равенств, выражающих инвариантность детерминантов этих матриц. В отличие от [5], уравнения (3), (4) удобно получить, используя инвариантность шпуров квадратов матриц.

Преобразуем систему (1)—(6) таким образом, чтобы она давала возможность найти все ее решения.

Вводя обозначение

$$u = \sum_i \nu_i^2, \qquad (8)$$

получаем из соотношения (1) равенство $\nu_1\nu_2 + \nu_2\nu_3 + \nu_3\nu_1 = -\frac{1}{2}u$.

Отсюда и из равенств (1) и (5) следует, что ν_1, ν_2, ν_3 являются корнями уравнения

$$\nu^3 - \frac{1}{2} u \nu - c = 0. \tag{9}$$

Сумма квадратов выражений (7) приводит к следующему соотношению:

$$\begin{aligned} J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 = [16\varepsilon^2 (\sigma_{42} - \sigma_{33}) + a^2 (\sigma_{22} - \sigma_{211}) + \\ + (8ac\,\varepsilon + d^2)(2\sigma_2 - \sigma_{11}) + 8\varepsilon\, d (\sigma_{31} - \sigma_{22}) + \\ + 2ad (\sigma_{21} - \sigma_{111})]/(\sigma_{42} + 2\sigma_{321} - \sigma_{33} - \sigma_{222} - \sigma_{411}), \end{aligned} \tag{10}$$

где введены обозначения

$$\sigma_m = \sum_i \nu_i^m, \quad \sigma_{mn} = {\sum_{i,k}}' \nu_i^m \nu_k^n, \quad \sigma_{mnp} = {\sum_{i,j,k}}'' \nu_i^m \nu_j^n \nu_k^p,$$

штрихи в обозначениях сумм означают, что $i \neq k$, $i \neq j$, $j \neq k$. Нетрудно доказать тождество $\sigma_{mn} + \sigma_{m+n} = \sigma_m \sigma_n$; в частности:

$$\begin{aligned} &\sigma_{11} + \sigma_2 = \sigma_1^2, \quad \sigma_{21} + \sigma_3 = \sigma_2\sigma_1, \quad \sigma_{22} + \sigma_4 = \sigma_2^2, \\ &\sigma_{31} + \sigma_4 = \sigma_3\sigma_1, \quad \sigma_{42} + \sigma_6 = \sigma_4\sigma_2, \quad \sigma_{33} + \sigma_6 = \sigma_3^2. \end{aligned} \tag{11}$$

Кроме того, справедливы соотношения

$$\begin{aligned} &\sigma_{11}^2 = 2\sigma_{22} + 4\sigma_{211}, \quad \sigma_2\sigma_{22} = 2\sigma_{42} + \sigma_{222}, \quad \sigma_1\sigma_{11} = 2\sigma_{21} + \sigma_{111}, \\ &\sigma_{mmm} = 6(\nu_1\nu_2\nu_3)^m = 6c^m, \\ &\sigma_{mnp} = c\sigma_{m-1,\, n-1,\, p-1} \quad (m, n, p > 1), \\ &\sigma_{mn1} = c\sigma_{m-1,\, n-1} \quad (m, n > 1), \\ &\sigma_{m11} = 2c\sigma_{m-1} \quad (m > 1). \end{aligned} \tag{12}$$

Используя тождества (11) и (12) и значения сумм $\sigma_1 = 0$, $\sigma_2 = u$, нетрудно последовательно получить суммы

$$\begin{aligned} &\sigma_{11} = -u, \ \sigma_{211} = 0, \ \sigma_{22} = \frac{1}{2}u^2, \ \sigma_4 = \frac{1}{2}u^2, \quad \sigma_{31} = -\frac{1}{2}u^2, \\ &\sigma_{222} = 6c^2, \ \sigma_{111} = 6c, \ \sigma_{42} = \frac{1}{4}u^3 - 3c^2, \ \sigma_{21} = -3c, \ \sigma_3 = 3c, \\ &\sigma_6 = \frac{1}{4}u^3 + 3c^2, \ \sigma_{33} = 6c^2 - \frac{1}{4}u^3, \ \sigma_{411} = 6c^2, \ \sigma_{321} = -3c^2. \end{aligned} \tag{13}$$

В результате правая часть равенства (10) выражается через переменную u. Подставляя это выражение в (4), получаем уравнение

$$u^4 + a_1 u^3 + a_2 u^2 + a_3 u + a_4 = 0, \tag{14}$$

$$a_1 = 12\,\varepsilon^2 - \frac{1}{4}b, \quad a_2 = \frac{3}{4}a^2 - 12\,\varepsilon d,$$

$$a_3 = \left(\frac{9}{2}\right)(8ac\varepsilon + d^2 - 12c^2),$$

$$a_4 = \left(\frac{27}{2}\right) c\,(bc - 2ad - 16\,\varepsilon^2 c).$$

Таким образом, определение констант ν_i, J_i сводится к решению уравнения (14), количество различных вариантов решений определяется числом действительных положительных корней этого уравнения. Для каждого найденного u из уравнения (9) определяются ν_1, ν_2, ν_3, а затем из равенств (7) — значения J_1, J_2, J_3.

Предложенный метод имеет ряд преимуществ перед методом Кастеллано—Уо [3]. Вывод уравнения (14) является простым в отличие от очень громоздкого вывода уравнения четвертого порядка работы [3]. Коэффициенты уравнения (14) имеют более простую структуру, чем коэффициенты уравнения Кастеллано—Уо; в частности, они не содержат квадратных корней. Наконец, в данном методе не требуется вычисления тригонометрических и обратных тригонометрических функций.

Изложенную процедуру расчета констант ν_i, J_i можно запрограммировать для электронно-вычислительной машины. Такая программа составлена для ЭВМ «JRA» с использованием языка «ассемблер» и стандартной программы решения алгебраических уравнений.

Спектры $A_{2a+1}B_{2b}C_{2c}\ldots$, $A_{2a+1}B_{2b+1}C_{2c}D_{2d}\ldots$, $A_{2a+1}B_{2b+1}C_{2c+1}D_{2d}E_{2e}\ldots$

С увеличением числа неэквивалентных ядер анализ спектра, вообще говоря, усложняется, так как наличие большого числа линий затрудняет задачу их отнесения, тем более что эти линии могут перекрываться. Предположим, что спектр достаточно хорошо разрешен и удалось произвести однозначное отнесение линий, например с помощью тиклинга. Сложность второй части задачи — расчета констант — уже не определяется числом ядер, а зависит от того, четным или нечетным является число ядер в каждой группе эквивалентных ядер (имеются в виду ядра со спином $^1/_2$).

Рассмотрим систему $A_{2a+1}B_{2b}C_{2c}\ldots$, содержащую произвольное число групп с четным числом ядер и только одну группу — с нечетным. Обозначим подспектры символом $\{I_A, I_B, I_C, I_D, \ldots\}$, где I_A, I_B, I_C, I_D, ... — суммарные спины соответствующей группы ядер. Рассматриваемая система содержит подспектр $\{^1/_2, 0, 0, \ldots\}$, состоящий из одной линии, которая определяет частоту ν_A. Из другого подспектра $\{^1/_2, 1, 0, 0, \ldots\}$, если произведено отнесение линий, нетрудно найти ν_B и J_{AB}; аналогично, из $\{^1/_2, 0, 1, 0, 0, \ldots\}$ определяются ν_C и J_{AC} и т. д. Для того чтобы найти J_{BC}, достаточно рассмотреть подспектр $\{^1/_2, 1, 1, 0, 0, \ldots\}$. Сумма частот, соответствующих переходам из состояний $M={}^3/_2$ в состояние $M={}^5/_2$, согласно условию инвариантности шпура гамильтониана равна

$$\nu_A+\nu_B+\nu_C+\frac{3}{2}(J_{AB}+J_{AC})+2J_{BC}.$$

Отсюда можно найти J_{BC}. Аналогичным образом определяются все остальные константы связи J_{BD}, J_{CD} и т. д.

Рассмотрим более сложный пример — спектры $A_{2a+1}B_{2b+1}C_{2c}D_{2d}\ldots$. Сначала можно определить ν_A, ν_B, J_{AB} из подспектра $\{^1/_2, {}^1/_2\}$ (в этом обозначении опущены нулевые спины). Рассмотрим далее подспектр $\{^1/_2, {}^1/_2, 1\}$. Сумма частот переходов $(M=1)\to(M=2)$ равна

$$\nu_A+\nu_B+\nu_C+J_{AB}+\frac{2}{3}(J_{AC}+J_{BC});$$

сумма частот переходов $(M=-2)\to(M=-1)$ равна

$$\nu_A + \nu_B + \nu_C - J_{AB} - \frac{2}{3}(J_{AC} + J_{BC}).$$

Следовательно, можно определить ν_C и $J_{AC}+J_{BC}$. Дополнительную информацию о J_{AC} и J_{BC} из линейных соотношений, связанных с инвариантностью шпура, получить нельзя. Воспользуемся инвариантностью шпуров квадратов матриц гамильтониана для $M=1$ и $M=-1$. Энергии E_2, E_3, E_4 ($M=1$) и E_9, E_{10}, E_{11} ($M=-1$) определить можно, так как частоты заданы, а энергии E_1 ($M=2$) и E_{12} ($M=-2$) определяются уже найденными значениями констант. Разность шпуров квадратов матриц для $M=1$ и $M=-1$ равна

$$2\left[(\nu_A - \nu_B)(J_{AC} - J_{BC}) - \nu_C J_{AB} + \frac{1}{4}(\nu_A + \nu_B) J_{AB}\right] =$$

$$= E_2^2 + E_3^2 + E_4^2 - E_9^2 - E_{10}^2 - E_{11}^2.$$

Таким образом, J_{AC} и J_{BC} определены. Из других подспектров аналогично определяются ν_D, J_{AD}, J_{BD}; ν_ε, J_{AE}, J_{BE} и т. д. J_{CD} определяется из значения суммы частот переходов $(M=2)\to(M=3)$ в подспектре $\{{}^1/_2, {}^1/_2, 1, 1\}$, эта сумма равна

$$\nu_A + \nu_B + \nu_C + \nu_D + J_{AB} + \frac{2}{3}(J_{AC} + J_{AD} + J_{BC} + J_{BD}) + 2J_{CD}.$$

Тем же способом определяются оставшиеся константы J_{CE}, J_{DE} и т. д.

Перейдем к системе $A_{2a+1}B_{2b+1}C_{2c+1}D_{2d}E_{2e}\ldots$, содержащей произвольное количество групп с четным числом ядер и три группы — с нечетным. Из подспектра $\{{}^1/_2, {}^1/_2, {}^1/_2\}$ можно определить ν_A, ν_B, ν_C, J_{AB}, J_{AC}, J_{BC}, например, с помощью метода, изложенного в первом разделе. Рассмотрим далее подспектр $\{{}^1/_2, {}^1/_2, {}^1/_2, 1\}$. Сумма частот переходов $(M={}^3/_2)\to(M={}^5/_2)$ равна

$$\nu_A + \nu_B + \nu_C + \nu_D + J_{AB} + J_{AC} + J_{BC} + \frac{2}{3}(J_{AD} + J_{BD} + J_{CD}).$$

Аналогично, для $\left(M = -5/2\right)\to\left(M = -\frac{2}{3}\right)$:

$$\nu_A + \nu_B + \nu_C + \nu_D - J_{AB} - J_{AC} - J_{BC} - \frac{3}{2}(J_{AD} + J_{BD} + J_{CD}).$$

Отсюда можно найти ν_D и $q \equiv J_{AD} + J_{BD} + J_{CD}$. Условие инвариантности шпуров квадратов матриц для $M={}^3/_2$ и $M=-{}^3/_2$ приводит к следующим соотношениям:

$$(f_A - J_{AD})^2 + (f_B - J_{BD})^2 + (f_C - J_{CD})^2 + f_D^2 +$$
$$+ p + J_{AD}^2 + J_{BD}^2 + J_{CD}^2 = \sum_{k=2}^{5} E_k^2. \qquad (15)$$

$$(g_A - J_{AD})^2 + (g_B - J_{BD})^2 + (g_C - J_{CD})^2 + g_D^2 +$$
$$+ p + J_{AD}^2 + J_{BD}^2 + J_{CD}^2 = \sum_{k=20}^{23} E_k^2, \qquad (16)$$

где

$$p = \frac{1}{2}(J_{AB}^2 + J_{AC}^2 + J_{BC}^2);$$

E_2, E_3, E_4, E_5 — энергии состояний с $M = 3/2$; E_{20}, E_{21}, E_{22}, E_{23} — энергии состояний с $M = -3/2$.

$$f_A = \frac{1}{2}(-\nu_A + \nu_B + \nu_C) + \nu_D + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC}) + \frac{1}{2}q,$$

$$f_B = \frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B + \nu_C) + \nu_D + \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC}) + \frac{1}{2}q,$$

$$f_C = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B - \nu_C) + \nu_D + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC}) + \frac{1}{2}q,$$

$$f_D = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B + \nu_C) + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC}),$$

$$q = J_{AD} + J_{BD} + J_{CD}. \tag{17}$$

Формулы для функций g можно получить из формул для f, изменив в них знаки при всех ν. Система уравнений (15)—(17) определяет константы J_{AD}, J_{BD}, J_{CD}. Задача сводится к решению квадратного уравнения для одной переменной, так как из уравнения (17) и разности уравнений (15) и (16) две переменные линейно выражаются через третью. Тем же способом из подспектра $\{^1/_2, ^1/_2, ^1/_2, 0, 1\}$ можно найти ν_E, J_{AE}, J_{BE}, J_{CE} и т. д. Наконец, константу J_{DE} нетрудно получить из значения суммы частот для переходов $(M = ^5/_2) \to (M = ^7/_2)$ подспектра $\{^1/_2, ^1/_2, ^1/_2, 1, 1\}$. Эта сумма равна

$$\nu_A + \nu_B + \nu_C + \nu_D + \nu_E + J_{AB} + J_{AC} + J_{BC} +$$
$$+ \frac{3}{2}(J_{AD} + J_{AE} + J_{BD} + J_{BE} + J_{CD} + J_{CE}) + 2J_{DE}.$$

Остающиеся константы (J_{DF}, J_{EF} и т. д.) определяются аналогичным образом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ferguson R. C., Marquardt D. W. J. Chem. Phys., **41**, 2087, 1964.
2. Фомичев А. А. ЖСХ, **9**, 700, 1968.
3. Castellano S., Waugh J. C. J. Chem. Phys., **34**, 295, 1961.
4. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М., 1968.
5. Liang Xiao-tian. Scientia Sinica, **13**, 589, 1964.

Поступила в редакцию
18.1 1972 г.

Кафедра
радиотехники