

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 1 — 1974

УДК 539.143.43

М. Ф. СОКОЛОВ, В. С. ТУМАНОВ

СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ЯМР $A_i B_k C_l D_n \dots$

В общем виде классифицированы состояния систем $A_i B_k C_l$ и рассмотрены свойства симметрии спектров этих систем. Обсуждается методика отнесения линий спектров общего типа $A_i B_k C_l D_n \dots$, при этом используются многомерные энергетические диаграммы. В частности показано, что в случае спектров $A_i B_k C_l$ (за исключением ABC) возможно однозначное отнесение спектральных линий только с помощью правила повторяющихся частотных интервалов.

Данная работа является продолжением работы [1], в которой подробно говорится о постановке задачи, терминологии и обозначениях. Большинство выводов настоящей статьи относится к спектрам $A_i B_k C_l$, но ряд результатов относится и к спектрам произвольного типа $A_i B_k C_l D_n \dots$. Помимо вывода структурных свойств в статье даются некоторые практические рекомендации для отнесения линий экспериментальных спектров.

Спектры $A_i B_k C_l$

Спектр $A_i B_k C_l$ распадается по известному правилу на подспектры $\{I_1, I_2, I_3\}$, где I_1, I_2, I_3 — суммарные спины групп A_i, B_k, C_l соответственно. Проекции этих спинов обозначим m_1, m_2, m_3 ; суммарная z -проекция спина всей системы равна $M = m_1 + m_2 + m_3$. Количество состояний r_M для заданного M и шпур R_M по этим состояниям можно рассчитать в общем виде, после чего можно найти сумму всех частот слоя M , т. е. для переходов $M-1 \rightarrow M$:

$$r_{M-1} R_M - r_M R_{M-1}. \quad (1)$$

Для определения r_M и R_M надо выяснить, в каких пределах меняются m_1, m_2, m_3 . Вся область изменения M ($I_1 + I_2 + I_3 \geq M \geq -I_1 - I_2 - I_3$) делится на области, каждая из которых характеризуется своей закономерностью изменения m_1, m_2, m_3 . Для вывода этих закономерностей удобно воспользоваться диаграммами, изображенными на рис. 1; для определенности предполагается, что $I_1 \leq I_2 \leq I_3$. Рассмотрим подробнее диаграмму 1,а, изображенную в более крупном масштабе. Прямоугольник слева является диаграммой спектра $\{I_1, I_2\}$ (подробнее о структуре этих диаграмм см. [1]), для простоты на диаграмме отмечены лишь отдельные состояния, суммарное значение $m = m_1 + m_2$ уменьшается по вертикали сверху вниз; точки, расположенные на одной горизонтали, соответствуют определенному m . Нас интересуют состояния, принадле-

жашке определенному значению M , поэтому m_3 однозначно определяется значениями m_1 и m_2 : $m_3 = M - m_1 - m_2$. Эти значения m_3 отложены справа на вертикальной черте снизу вверх, нижняя точка соответствует максимальному m_3 , равному I_3 . Диаграмма 1, а соответствует тому случаю, когда эта точка лежит не ниже правого угла прямоугольной диаграммы, т. е. при $I_1 + I_2 + I_3 \geq M \geq -I_1 + I_2 + I_3$. Из диаграммы видно, что m_1 и m_2 меняются в следующих пределах: $I_1 \geq m_1 \geq M - I_2 - I_3$, $I_2 \geq m_2 \geq M - m_1 - I_3$. Области $-I_1 + I_2 + I_3 \geq M \geq I_1 - I_2 + I_3$ соответствует диаграмма 1, б с другими пределами изменения m_1 и m_2 и т. д. Существует семь различных областей; рис. 1, г соответствует случаю $I_1 + I_2 \leq I_3$, при $I_1 + I_2 \geq I_3$ диаграмма имеет другой вид (рис. 1, з).

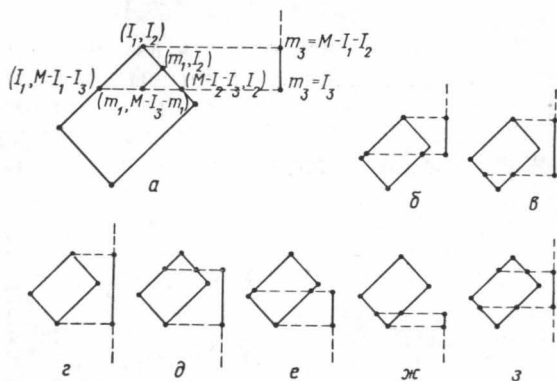


Рис. 1. Диаграммы для классификации состояний системы $A_i B_k C_l$

Ниже перечислены правила изменения m_1 и m_2 для всех областей, область IV' соответствует диаграмме 1, з.

I. $I_1 + I_2 + I_3 \geq M \geq -I_1 + I_2 + I_3$,

$$I_1 \geq m_1 \geq M - I_2 - I_3, \quad I_2 \geq m_2 \geq M - m_1 - I_3.$$

II. $-I_1 + I_2 + I_3 \geq M \geq I_1 - I_2 + I_3$,

$$I_1 \geq m_1 \geq -I_1, \quad I_2 \geq m_2 \geq M - m_1 - I_3.$$

III. $I_1 - I_2 + I_3 \geq M \geq -I_1 - I_2 + I_3$ ($I_1 + I_2 \leq I_3$),

$$I_1 - I_2 + I_3 \geq M \geq I_1 + I_2 - I_3 \quad (I_1 + I_2 \geq I_3),$$

$$I_1 \geq m_1 \geq M + I_2 - I_3, \quad I_2 \geq m_2 \geq -I_2;$$

$$M + I_2 - I_3 \geq m_1 \geq -I_1, \quad I_2 \geq m_2 \geq M - m_1 - I_3.$$

IV. $-I_1 - I_2 + I_3 \geq M \geq I_1 + I_2 - I_3$ ($I_1 + I_2 \leq I_3$),

$$I_1 \geq m_1 \geq -I_1, \quad I_2 \geq m_2 \geq -I_2,$$

V. $I_1 + I_2 - I_3 \geq M \geq -I_1 + I_2 - I_3$ ($I_1 + I_2 \leq I_3$),

$$-I_1 - I_2 + I_3 \geq M \geq -I_1 + I_2 - I_3 \quad (I_1 + I_2 \geq I_3),$$

$$I_1 \geq m_1 \geq M - I_2 + I_3, \quad M - m_1 + I_3 \geq m_2 \geq -I_2;$$

$$M - I_2 + I_3 \geq m_1 \geq -I_1, \quad I_2 \geq m_2 \geq -I_2.$$

VI. $-I_1 + I_2 - I_3 \geq M \geq I_1 - I_2 - I_3$,

$$I_1 \geq m_1 \geq -I_1, \quad M - m_1 + I_3 \geq m_2 \geq -I_2,$$

VII. $I_1 - I_2 - I_3 \geq M \geq -I_1 - I_2 - I_3$,

$$M + I_2 + I_3 \geq m_1 \geq -I_1, \quad M - m_1 + I_3 \geq m_2 \geq -I_2.$$

IV'. $I_1 + I_2 - I_3 \geq M \geq -I_1 - I_2 + I_3$, ($I_1 + I_2 \geq I_3$).

$$\begin{aligned}
I_1 &\geq m_1 \geq M - I_2 + I_3, & M - m_1 + I_3 &\geq m_2 \geq -I_2; \\
M - I_2 + I_3 &\geq m_1 \geq M + I_2 - I_3, & I_2 &\geq m_2 \geq -I_2; \\
M + I_2 - I_3 &\geq m_1 \geq -I_1, & I_2 &\geq m_2 \geq M - m_1 - I_3.
\end{aligned}$$

В случае III вся область изменения m_1 ($I_1 \geq m_1 \geq -I_1$) делится на две части, для каждой из которых характерна своя закономерность изменения m_2 при фиксированном m_1 . Аналогичное замечание справедливо для случаев V и IV'. Зная пределы изменения m_1 и m_2 , можно для каждой области рассчитать входящие в выражение (1) величины

$$r_M = \sum 1, \quad (2)$$

$$R_M = \sigma_1 \nu_1 + \sigma_2 \nu_2 + \sigma_3 \nu_3 + \sigma_{12} J_{12} + \sigma_{13} J_{13} + \sigma_{23} J_{23}, \quad (3)$$

где $\sigma_i = \sum m_i$, $\sigma_{ik} = \sum m_i m_k$; ν_i — собственные частоты с учетом химического сдвига, J_{ik} — константы спин-спиновой связи (номера 1, 2, 3 относятся соответственно к ядрам A, B, C). Суммирование производится по всем наборам m_i , соответствующим заданному M . При расче $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_{12}$ надо просуммировать по m_1 и m_2 , сумму σ_3 можно представить в виде

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} (M - m_1 - m_2) = M r_M - \sigma_1 - \sigma_2;$$

аналогично,

$$\sigma_{13} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} m_1 (M - m_1 - m_2), \quad \sigma_{23} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} m_2 (M - m_1 - m_2).$$

Ниже приводятся результаты расчета сумм для всех областей.

$$\text{I. } r_M = \frac{1}{2} a(a+1), \quad \sigma_i = \frac{1}{3} r_M (3I_i + 1 - a),$$

$$\sigma_{ik} = \frac{1}{12} r_M [(a-1)(a-2) - 4(a-1)(I_i + I_k) + 12I_i I_k] \quad (i \neq k),$$

$$a = I_1 + I_2 + I_3 - M + 1, \quad i, k = 1, 2, 3.$$

$$\text{II. } r_M = (2I_1 + 1)(I_2 + I_3 - M + 1) \quad \sigma_1 = \frac{1}{3} I_1(I_1 + 1)(2I_1 + 1),$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{2} (I_2 - I_3 + M) r_M - \frac{1}{2} \sigma_1, \quad \sigma_3 = \frac{1}{2} (I_3 - I_2 + M) r_M - \frac{1}{2} \sigma_1,$$

$$\sigma_{1k} = -\frac{1}{3} I_1(I_1 + 1) r_M + \frac{1}{2} (2I_k + 1) \sigma_1, \quad (k = 2, 3),$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{23} = \frac{1}{6} r_M [M^2 + M(I_2 + I_3 + 1) + I_1^2 + I_1 - 2I_2^2 - 2I_3^2 + \\
+ 2I_2 I_3 - I_2 - I_3] - \frac{1}{2} (I_2 + I_3 + 1) \sigma_1.
\end{aligned}$$

$$\text{III. } r_M = (2I_1 + 1)(2I_2 + 1) - \frac{1}{2} b(b+1),$$

$$\sigma_k = \frac{1}{6} b(b+1)(3I_k - b + 1) \quad (k = 1, 2)$$

$$\sigma_3 = -\frac{1}{6} b(b+1)(b+3I_3+2) + M(2I_1+1)(2I_2+1);$$

$$\sigma_{12} = -\frac{1}{24} b(b+1)[(b-1)(b-2) - 4(I_1+I_2)(b-1) + 12I_1I_2],$$

$$\sigma_{k3} = -\frac{1}{24} b(b+1)[b^2 - (4I_k - 4I_3 - 1)b - 12I_kI_3 - 8I_k - 4I_3 - 2] - \\ - \frac{1}{3} I_k(I_k+1)(2I_1+1)(2I_2+1), \quad (k=1, 2),$$

$$b = I_1 + I_2 - I_3 + M.$$

$$\text{IV. } r_M = (2I_1+1)(2I_2+1), \quad \sigma_1 = 0, \quad \sigma_2 = 0, \quad \sigma_3 = Mr_M,$$

$$\sigma_{12} = 0, \quad \sigma_{k3} = -\frac{1}{3} I_k(I_k+1)r_M, \quad (k=1, 2),$$

$$\text{IV'. } r_M = -\frac{1}{2} b(b+1) + \{M \rightarrow -M\} + (2I_1+1)(2I_2+1),$$

$$\sigma_k = \frac{1}{6} b(b+1)(3I_k - b + 1) - \{M \rightarrow -M\}, \quad (k=1, 2),$$

$$\sigma_3 = -\frac{1}{6} b(b+1)(3I_3 + b + 2) - \{M \rightarrow -M\} + M(2I_1+1)(2I_2+1),$$

$$\sigma_{12} = -\frac{1}{24} b(b+1)[(b-1)(b-2) - 4(I_1+I_2)(b-1) + 12I_1I_2] + \\ + \{M \rightarrow -M\},$$

$$\sigma_{k3} = -\frac{1}{24} b(b+1)[b^2 - (4I_k - 4I_3 - 1)b - 12I_kI_3 - 8I_k - 4I_3 - 2] + \\ + \{M \rightarrow -M\} - \frac{1}{3} I_k(I_k+1)(2I_1+1)(2I_2+1), \quad (k=1, 2).$$

Здесь $\{M \rightarrow -M\}$ обозначает предшествующее выражение, в котором произведена замена M на $-M$.

Для областей V, VI, VII нет необходимости делать специальный расчет, так как состояния для отрицательных M' могут быть получены из состояний для $M = |M'|$ изменением всех знаков у m_i . Поэтому все суммы для состояний с $M' < 0$ можно сразу получить из соответствующих сумм для $M > 0$ ($M = |M'|$) заменой M на $-M'$ и изменением знаков всех σ_i .

С помощью вычисленных сумм нетрудно рассчитать выражение (1), поделив которое на $r_M r_{M-1}$, можно найти формулы для центра частот слоя M . Эти формулы имеют относительно простой вид лишь для областей I, II, IV, VI, VII, и мы их приводить не будем. При расчете частных случаев удобно сначала вычислить по выведенным формулам числовые значения сумм, а затем уже рассчитать выражения (1). Расчет шпуров для отдельного частного случая, т. е. для конкретных I_1, I_2, I_3 , можно осуществить, и не используя результатов общего анализа. Для этого надо сначала перечислить все энергетические состояния системы, комбинируя различные m_i и классифицируя эти комбинации по значениям M , после чего можно рассчитать соответствующие частные значения сумм. Что касается приведенного выше общего анализа, то его

целесообразность обусловлена не только возможностью частных приложений.

Следует стремиться механизировать процедуру анализа спектров, программируя ее либо целиком, либо в деталях, на ЭВМ. Поэтому необходимо было выяснить, в какой мере возможно получение результатов в аналитической форме, так как зависимости такого типа наиболее просты для программирования. Проведенный анализ показывает, что не существует единой формулы для шпуров и уже в случае трех групп ядер число областей, каждая из которых характеризуется своими формулами, достаточно велико. При переходе к большему числу групп количество таких областей увеличивается, а формулы станут более громоздкими. Поэтому программировать расчет шпуров для большего числа групп ядер следует не в аналитической форме, а в форме последовательного числового расчета, включающего на первом этапе классификацию всех энергетических состояний для конкретных $I_1, I_2, I_3, I_4, \dots$. Такая программа по вычислению сумм, входящих в формулы (2), (3), для систем с произвольным числом групп ядер составлена нами для ЭВМ «ЖРА».

Другим результатом проведенного анализа является вывод об условиях, необходимых для возникновения области IV. Особенность ее состоит в том, что для ее слоев можно фиксировать не только центр всех частот определенного слоя, но и лишь одних C -частот, их центр лежит в точке ν_3 .

При определении суммарной интенсивности слоя M для сильно связанной системы достаточно произвести соответствующий расчет для слабо связанной системы [1]. При этом, например, в сумме для A -линий $4\sum | \langle m_1 | I_{1x} | m_1 - 1 \rangle |^2$ суммирование можно распространить на все m_1 , включая $m_1 = -I_1$ (хотя состояния с $m_1 = -I_1 - 1$ не существует, но матричный элемент автоматически обращается в нуль). В результате для суммарной относительной интенсивности слоя M можно получить выражение

$$\sum Int = \left[\sum_{q=1}^3 I_q (I_q + 1) - M(M-1) \right] r_M + 2(\sigma_{12} + \sigma_{23} + \sigma_{13}). \quad (4)$$

Более детальным является соотношение [2]:

$$\sum_k Int_{jk} - \sum_i Int_{ij} = 2M, \quad (5)$$

где Int_{jk} — относительная интенсивность перехода $j \rightarrow k$; индексами i, j, k обозначены состояния, принадлежащие соответственно $M+1, M, M-1$. Менее известно правило

$$\sum_j \sum_k \nu_{jk} Int_{jk} - \sum_j \sum_i \nu_{ij} Int_{ij} = 2 \sum_q \sum_q \nu_q m_q, \quad (6)$$

где $\nu_{jk} = E_j - E_k$; первая сумма в правой части обозначает суммирование по всем наборам m_1, m_2, m_3, \dots , удовлетворяющим условию

$$\sum_q m_q = M. \quad \text{Формула (6) выводится из равенства [3] } [[\mathcal{H}, I_+], I_-] = \\ = 2 \sum_q \nu_q I_{qz}, \quad \text{в данном случае она применена к отдельному подспектру}$$

$\{I_1, I_2, I_3, I_4, \dots\}$ произвольного спектра $A_i B_k C_l D_n \dots$

Формулы, выражающие правило повторяющихся частотных интервалов для произвольного спектра $A_i B_k C_l D_n \dots$, нетрудно записать по аналогии с формулами (5) работы [1]. Приведем также рекуррентные формулы, позволяющие последовательно выразить комбинационные частоты через некобинационные:

$$\begin{aligned}
 & [m_1 m_2 m_3, m'_1 - 1 m'_2 m'_3] - [m_1 m_2 m_3, m'_1 m'_2 - 1 m'_3] = \\
 & = [m'_1 m'_2 m'_3, m'_1 - 1 m'_2 m'_3] - [m'_1 m'_2 m'_3, m'_1 m'_2 - 1 m'_3]; \\
 & [m_1 m_2 m_3, m'_1 - 1 m'_2 m'_3] - [m_1 m_2 m_3, m'_1 m'_2 m'_3 - 1] = \\
 & = [m'_1 m'_2 m'_3, m'_1 - 1 m'_2 m'_3] - [m'_1 m'_2 m'_3, m'_1 m'_2 m'_3 - 1]; \quad (7) \\
 & [m_1 m_2 m_3, m'_1 m'_2 - 1 m'_3] - [m_1 m_2 m_3, m'_1 m'_2 m'_3 - 1] = \\
 & = [m'_1 m'_2 m'_3, m'_1 m'_2 - 1 m'_3] - [m'_1 m'_2 m'_3, m'_1 m'_2 m'_3 - 1].
 \end{aligned}$$

Здесь введено обозначение частот

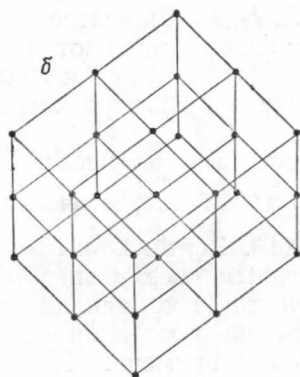
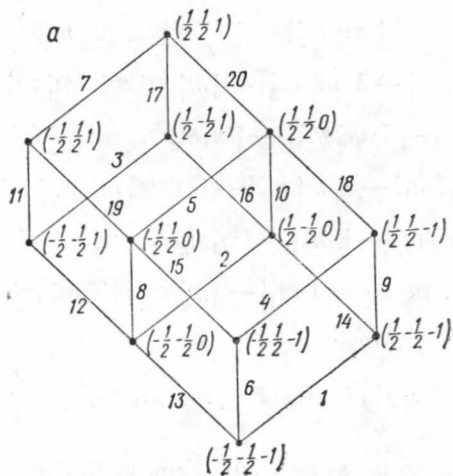
$$[m_1 m_2 m_3, m'_1 m'_2 m'_3] = E_{(m_1 m_2 m_3)} - E_{(m'_1 m'_2 m'_3)}.$$

Отнесение линий спектров $A_i B_k C_l D_n \dots$

При отнесении линий экспериментального спектра для каждого ожидаемого подспектра $\{I_1, I_2, I_3, I_4, \dots\}$ целесообразно построить энергетическую диаграмму. Эти диаграммы являются естественным обобщением двумерных диаграмм [1], относящихся к системам из двух групп ядер, и для объяснения принципа их построения достаточно привести несколько примеров.

На рис. 2,а изображена энергетическая диаграмма спектра $\left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \right\}$; точкам соответствуют энергетические состояния, обозначения которых выписаны рядом. Вертикальным линиям соответствуют V -частоты; линиям, направленным сверху вниз налево, — A -частоты, а сверху вниз направо — C -частоты; комбинационные частоты не изображены; приведенная на чертеже нумерация частот относится к рассматриваемому ниже частному примеру. На рис. 2,б изображена диаграмма $\{111\}$; для того чтобы не загромождать чертеж, обозначения состояний вынесены вниз от диаграммы. Диаграммы можно рассматривать как плоскостные. При этом на одной горизонтали расположены состояния, относящиеся к определенному значению M . С другой стороны, при отнесении линий спектра эти диаграммы удобно рассматривать как объемные, построенные из квадратов. Обобщение на случай четырех групп ядер является очевидным.

Диаграмма для простейшего варианта $ABCD \left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\}$ — проекция четырехмерного гиперкуба на трехмерное пространство — уже приводилась в литературе [4]; мы приведем другой пример — $\left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \frac{1}{2} \right\}$ (рис. 3, а). Эта диаграмма состоит из двух диаграмм (2, а), соответствующих $m_4 = \frac{1}{2}$ и $m_4 = -\frac{1}{2}$, с попарно соединенными вершинами. На рис. 3,б показана диаграмма для спектра $ABCDE$ (нумерация состояний не выписана, поскольку она достаточно очевидна). Эта пятимерная диаграмма на первый взгляд



- | | | | | |
|----------------|-----------------|---------|--------|---------|
| | (011) | (111) | | |
| (-111) | (001) | (101) | (110) | (11-1) |
| (-101) (-110) | (0-11) | (1-11) | (100) | (10-1) |
| (-1-11) (-100) | (-11-1) (010) | (01-1) | (1-10) | (1-1-1) |
| (-1-10) | (-10-1) (000) | (00-1) | | |
| | (-1-1-1) (0-10) | (0-1-1) | | |

Рис. 2. Трехмерные энергетические диаграммы

$$a - \left\{ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 1 \right\}, \quad b - \{111\}$$

может показаться сложной, однако ее структура проста — это четыре куба с попарно соединенными соответственными вершинами; линии, соответствующие *D*- и *E*-частотам, удлинены для большей ясности чертежа. Если удалить левый и нижний кубы, то получится диаграмма *ABCD*.

Процедура отнесения частот наблюдаемого спектра сводится к размещению этих частот на построенных энергетических диаграммах. В работах некоторых авторов [3, 5, 6] при анализе спектров существенным образом использовались свойства, связанные с интенсивностями линий. Однако применение этих свойств может привести к однозначным результатам лишь в отдельных случаях, когда спектр относительно прост и хорошо разрешен. В большинстве же случаев использование интенсивностей затрудняется в связи с тем, что они не могут быть измерены точно, например, из-за наложения линий или малой величины интенсивностей. Кроме того, разные варианты отнесения могут очень мало различаться по их свойствам, связанным с интенсивностями. Предельный случай хорошо известен — спектр первого порядка для систем с числом групп ядер более двух вообще нельзя однозначно отнести с помощью одночастотного эксперимента. В связи с этим свойства симметрии, содержащие интенсивности (4)–(6), желательнее использовать в качестве контрольных, а не на первом этапе отнесения.

Основным свойством симметрии, используемым при отнесении спектров, должно быть правило повторяющихся частотных интервалов. Рассмотрим в качестве примера подспектры $\{I_1, I_2, I_3\}$, содержащиеся в спектре $A_i B_k C_l$. Повторяемость частотного интервала — двукратная, за исключением особого случая $\left\{ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\}$ (спектр *ABC*) и спектров первого порядка (со слабо связанными группами ядер). Отнесение линий в спектре *ABC* обсуждалось в литературе достаточно подробно (см., например, [3, 7, 8]), в этом случае для однозначности удобно использовать методы двойного резонанса. О спектрах первого порядка подробнее говорится в дальнейшем.

Будем считать, что спектр достаточно сильно связан и I_1, I_2, I_3 не равны одновременно $1/2$. Правило повторяющихся интервалов связывает частоты, которые являются сторонами квадратов объемной энергетической диаграммы. Например, на рис. 2,а $\nu_4 - \nu_1 = \nu_9 - \nu_6$, $\nu_2 - \nu_1 = \nu_{14} - \nu_{13}$ и т. д. Квадраты ориентированы так, что одна вершина находится выше, а другая ниже двух остающихся. Поэтому частоты, входящие в квадрат, можно записать следующим образом:

$$\begin{array}{cc} 4 & 9 & 2 & 14 \\ 6 & 1, & 13 & 1 \end{array}$$

Если в спектре найдены два повторяющихся интервала, то этим определяются четыре частоты, образующие квадрат. При этом возможны несколько вариантов, например, наряду с $\begin{array}{cc} 4 & 9 \\ 6 & 1 \end{array}$ возможны варианты

$$\begin{array}{ccc} 9 & 4 & 6 & 1 & 1 & 6 \\ 1 & 6, & 4 & 9, & 9 & 4 \end{array};$$

эти варианты — результат поворота исходного квадрата, как целого, на 180° относительно осей, соединяющих противоположные вершины. Возможен также другой вариант, существенно отличающийся от исходного:

$$\begin{array}{cc} 6 & 9 \\ 4 & 1 \end{array}$$

Если группы частот, относящиеся к *A*-, *B*- и *C*-частям спектра, не сильно перекрываются, то последний вариант можно заранее исключить (то же самое относится и к остальным квадратам). В этом случае построение диаграммы является особенно

простым; можно показать, что процедура последовательной укладки квадратов в диаграмму является однозначной. Однако и в том случае, когда нельзя заранее отбросить варианты последнего типа, результат укладки квадратов однозначен. Не приводя доказательства, отметим только, что процесс связан с выбором исходной тройки частот, входящих в одну вершину, например, ν_6, ν_{13}, ν_1 . Говоря об однозначности, мы не принимаем во внимание известную несущественную неоднозначность, связанную с переобозначением *A*-, *B*- и *C*-частей и с изменением знаков всех констант спин-спинового взаимодействия, чему соответствует переворот диаграммы.

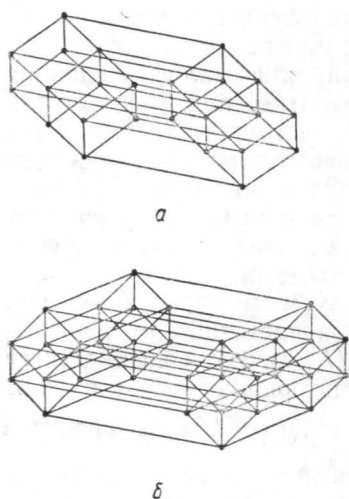


Рис. 3. Четырехмерная и пятимерная энергетические диаграммы:

$$a - \left\{ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 1 \quad \frac{1}{2} \right\},$$

$$b - \left\{ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right\}$$

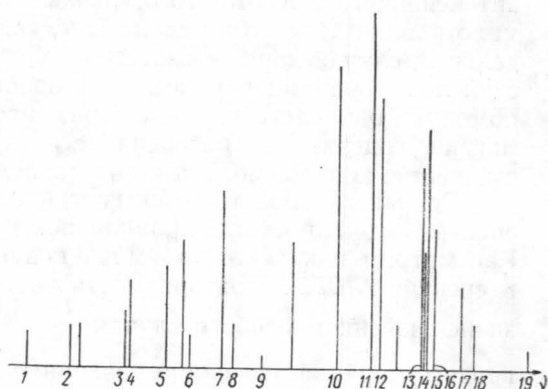


Рис. 4. Спектр ABC_2

На рис. 2,а приведен результат отнесения линий подспектра $\left\{ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 1 \right\}$ для спектра ABC_2 , изображенного на рис. 4. Этот спектр является теоретическим и рассчитан на ЭВМ для следующих значений констант: $\nu_2 - \nu_1 = 15$, $\nu_3 - \nu_1 = 22$; $J_{12} = 8,3$; $J_{13} = 3,8$; $J_{23} = 6,4$. Редукция на подспектры $\left\{ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 1 \right\}$, $\left\{ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right\}$ получается автоматически, если выделены все повторяющиеся разности. Частоты подспектра $\left\{ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right\}$, образующие симметричный квартет, приведены без нумерации. Комбинационные линии на спектре не обозначены.

Изложенная процедура относится к идеальному спектру. В реальных спектрах могут возникнуть существенные трудности — линии могут сливаться, интервалы могут повторяться более двух раз, комбинационные линии иногда нельзя отличить от некомбинационных по их интенсивностям и т. д. Во всех этих случаях для фиксирования связи между частотами следует использовать дополнительные методы, напри-

мер методы двойного резонанса. При этом все остальные свойства симметрии, обсуждавшиеся в первом разделе, также должны быть использованы для выбора правильного варианта отнесения.

Особую роль ввиду их простоты играют спектры первого порядка. Можно ожидать, что разработка спектроскопической аппаратуры с сильными полями приведет к тому, что большинство спектров будут спектрами первого порядка или близки к ним. В этом случае основной задачей становится определение относительных знаков констант взаимодействия. Методику с применением энергетических диаграмм можно использовать при выводе алгоритмов для определения относительных знаков методами двойного резонанса (простейший алгоритм такого типа — для спектра ANX — приведен в работе [9]). В частности, нами получены алгоритмы для спектров $A_{2i+1} N_{2k+1} X_{2l+1}$, $A_{2i+1} N_{2k+1} X_{2l}$, $A_{2i+1} N_{2k} X_{2l}$, $A_{2i+1} K_{2k+1} R_{2l+1} X_{2n+1}$. Ввиду ограниченного размера статьи эти алгоритмы не могут быть здесь изложены и будут опубликованы в дальнейшем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов В. С. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астроном., **13**, № 3, 1972.
2. Gioumonsis G., Swalen J. D. J. chem. Phys., **36**, 2077, 1962.
3. Kummer H. Beitrag zur Analyse komplizierter Protonenresonanzspektren. Zürich, 1963.
4. Baker E. B. J. Chem. Phys., **45**, 609, 1966.
5. Whitman D. R. J. Chem. Phys., **36**, 2085, 1962.
6. Keller W. D., Lusebrink T. R., Sederholm C. H. J. Chem. Phys., **44**, 782, 1966.
7. Cavanaugh J. R. J. Chem. Phys., **39**, 2378, 1963.
8. Салум В. «Изв. АН ЭССР», физика, **16**, 497, 1967.
9. Friedman E. F., Gutowsky H. S. J. Chem. Phys., **45**, 3158, 1966.

Поступила в редакцию
17.3 1972 г.

Кафедра
радиотехники