УДК 539.143.43

В. С. Туманов

СПЕКТРЫ ЯМР В ОБЛАСТИ ПОЛУСРЕДНИХ СВЯЗЕЙ

Выведены общие формулы для частот в области полусредних связей с точностью до третьего приближения теории возмущений и для интенсивностей — с точностью до второго приближения. Выведена общая формула для частот в четвертом приближении для случая, когда это приближение вносит основной вклад в расщепление. Показано, что спектр от систем неэквивалентных ядер сохраняет в третьем приближении структуру, характерную для спектров первого порядка. Получены общие соотношения, определяющие последовательность линий, образующихся в результате снятия вырождения.

Введение. При анализе экспериментальных спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения наиболее трудной задачей является отнесение линий. Хотя существуют различные методы, облегчающие решение этой задачи (применение двойного резонанса, использование структурных свойств спектра, применение ЭВМ и т. д.), они не всегда дают возможность быстро прийти к окончательному результату, особенно в тех случаях, когда спектр содержит большое число линий и недостаточно хорошо разрешен. Проблема отнесения была бы простой, если бы имелись теоретические данные о последовательности расположения линий. Однако эта последовательность в общем случае зависит от значения параметров ν_i, J_{ik}, которые заранее неизвестны, а расчет в аналитической форме при произвольных параметрах возможен лишь для относительно немногих видов спектров. В то же время расчет в аналитической форме возможен в тех областях изменения параметров ν_i, J_{ik}, в которых применима теория возмущений. В этой и последующих статьях мы рассмотрим в общем виде те данные о положении и интенсивности линий, которые можно получить с помощью теории возмущений.

Области изменения параметров ν_i, J_{ik} для систем произвольного типа $A_aB_bC_cD_d$... классифицируем следующим образом. Если постоянное магнитное поле настолько велико, что все разности собственных частот ν_i (с учетом химических сдвигов) значительно превышают параметры спин-спиновой связи, то спектр рассчитывается в общем виде и имеет относительно простую структуру. Эту область назовем областью слабых связей, имея в виду, что речь идет не об абсолютной величине параметров J_{ik}, а об их отношениях к разностям собственных частот.

Если все ядра системы принадлежат к одному виду, то при уменьшении постоянного поля разности $|\nu_j-\nu_l|$ могут сравняться по порядку с величинами $|J_{ik}|$. Эту область назовем областью средних связей, и наконец, область $|\nu_j-\nu_l| \ll |J_{ik}|$ назовем областью сильных связей. Область, промежуточную между областями слабых и средних связей, назовем областью полусредних связей.

В общем виде можно рассчитать спектры в той части области полусредних связей, где применима теория возмущений. Достаточно широкий класс спектров рассчитывается в аналитической форме и в области сильных связей. Здесь тоже применима теория возмущений при движении по направлению к области средних связей. Зная начальные стадии движения линий при уменьшении постоянного магнитного поля и конечный результат (сильная связь), можно с определенной вероятностью судить о характере спектра в области средних связей, где в большинстве случаев нельзя рассчитать спектр в аналитической форме.

В настоящей работе рассматривается область полусредних связей. В отличие от предыдущих работ этого направления расчеты даются в более высоких приближениях теории возмущений. На основании этих расчетов выводятся некоторые общие закономерности в расположении линий спектров.

Частоты во втором и третьем приближениях, интенсивности во втором приближении теории возмущений. Используем следующую систему обозначений: все энергетические величины и параметры J_{ik} будем выражать в герцах, ось z направим против постоянного поля. В этом случае гамильтониан произвольной системы $A_aB_bC_cD_d$... имеет вид

$$H = \sum_i \nu_i I_{iz} + \sum_{i<k} J_{ik}\mathbf{I}_i\mathbf{I}_k, \tag{1}$$

где I_1 — суммарный спин всех ядер A, I_2 — суммарный спин ядер B, и т. д. В настоящее время эти обозначения — общепринятые (см., в частности, работы [1, 2]). Будем также использовать принцип классификации состояний и частот, принятый в работах [3, 4]: через $E(M_1, M_2, ..., M_n)$ обозначим энергию системы с произвольной величиной связей, переходящую в предельном случае слабых связей в энергию чистого состояния $E_{M_1M_2,...M_n}$.

Обозначим через $[M]$ совокупность всех M_k ($k=1, 2, ..., n$; n — число групп эквивалентных ядер), через $[M]_i$ — совокупность всех M_k, кроме M_i. Введем обозначение для некомбинационных частот:

$$(i;\ [I];\ [M]) = E([M]_i,\ M_i) - E([M]_i,\ M_i - 1), \tag{2}$$

$[I]$ — совокупность спинов $I_1, I_2, ..., I_n$, определяющих подспектр $\{I_1, I_2, ..., I_n\}$; предполагается, что энергии в правой части равенства (2) относятся к этому подспектру.

Общая формула для энергии во втором приближении теории возмущений в области полусредних связей была получена в работах [5, 6], а в третьем приближении — в работе Андерсона [6] (см. также [1], где эта формула приведена в обозначениях, принятых в настоящей статье).

С помощью формулы Андерсона можно вывести следующее выражение для частоты с точностью до третьего приближения:

$$(i;\ [I];\ [M]) = \nu_i + \sum_{j(\neq i)} J_{ij}M_j +$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{j(\neq i)} J_{ij}^2 \nu_{ij}^{-1}[I_j([_j+1) - M_j(M_j+1) + 2M_iM_j] +$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{\substack{j,k\\(j\neq k;\, j,k\neq i)}} \{J_{ij}^2(J_{jk} - J_{ik})\nu_{ij}^{-2} M_k(2M_iM_j + K_{M_j}^2) +$$

$$+ J_{jk}^2 J_{ik} \nu_{jk}^{-2} (M_j K_{M_k}^2 - M_k K_{M_j}^2) +$$

$$+ 2 J_{ij} J_{ik} J_{jk} (\nu_{ij}^{-1} \nu_{kj}^{-1} M_k K_{M_j}^2 - \nu_{ij}^{-1} \nu_{ik}^{-1} M_i M_j M_k)\} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} J_{ij}^3 \nu_{ij}^{-2} [(4M_i - M_j - 2) K_{M_j}^2 - M_j K_{M_i}^2 + 2M_i M_j (M_i - M_j)], \quad (3)$$

$$\nu_{ij} \equiv \nu_i - \nu_j,$$

$$K_{M_j}^2 \equiv I_j (I_j + 1) - M_j (M_j + 1). \quad (4)$$

В работе [6] была получена также формула для интенсивности произвольной линии (i; $[I]$; $[M]$) в первом приближении теории возмущений. Приведем выражение для интенсивности с точностью до второго приближения:

$$K_{M_i-1}^2 \Big\{ 1 - 2 \sum_{j(\neq i)} J_{ij} \nu_{ij}^{-1} M_j +$$

$$+ 3 \sum_{j(\neq i)} J_{ij}^2 \nu_{ij}^{-2} (M_j^2 - M_i M_j - \frac{1}{2} K_{M_j}^2) +$$

$$+ 2 \sum_{\substack{j,k \\ (j\neq k;\, j,k\neq i)}} \left[J_{ij} J_{jk} (\nu_{ij}^{-1} \nu_{ik}^{-1} - \nu_{ij}^{-2}) + J_{ij} J_{ik} \left(\frac{1}{2} \nu_{ij}^{-1} \nu_{ik}^{-1} + \nu_{ij}^{-2} \right) \right] M_j M_k \Big\} \quad (5)$$

(под интенсивностью подразумевается квадрат матричного элемента от оператора I_x, умноженный на 4). Вывод формулы (5) очень громоздкий и здесь не приводится.

В качестве примера рассмотрим частный случай формулы (3) для систем, все ядра которой эквивалентны, т. е. для систем вида ABC, $ABCD$, $ABCDE$ и т. д.; предполагается, что все I_k равны $1/2$ (те же выводы относятся и к подспектрам $\left\{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \ldots, \frac{1}{2}\right\}$ более сложных систем). Из формулы (3) получаем

$$\left(i;\ \left[\frac{1}{2}\right];\ [M]_i,\ M_i = \frac{1}{2}\right) = b_i + \sum_{k(\neq i)} a_{ik} M_k, \quad (6)$$

$$b_i = \nu_i + \frac{1}{4} \sum_{j(\neq i)} J_{ij}^2 \nu_{ij}^{-1}, \quad a_{ik} = J_{ik} + f_{ik},$$

$$f_{ik} = \frac{1}{4} \sum_{j(\neq i,k)} [J_{ij}^2 (J_{jk} - J_{ik}) \nu_{ij}^{-2} + J_{jk}^2 (J_{ij} - J_{ik}) \nu_{ik}^{-2} + 2 J_{ij} J_{ik} J_{jk} \nu_{ij}^{-1} \nu_{kj}^{-1}].$$

Отсюда следует, что с точностью до третьего приближения спектры данного вида сохраняют структуру, характерную для спектров первого порядка (речь идет только о положении линий, а не об их интенсивностях). При этом центры подспектров A, B, C и т. д. определяются величинами b_i, а повторяющиеся интервалы — величинами $|a_{ik}|$.

Частоты в четвертом приближении. Частоты (i; $[I]$;$[M]$) в первом приближении теории возмущений вырождены по проекции M_i и суммарным спинам I_k. Из формулы (3) следует, что во втором приближении снимается вырождение по спинам I_j ($j\neq i$), а также по M_i, если хотя бы одно M_j не равно нулю.

Если все M_j $(j \neq i)$ равны нулю, то вырождение по M_i снимается в третьем приближении. В том же приближении снимается вырождение по I_i, если хотя бы одно M_j не равно нулю. В том случае, когда все M_j равны нулю, для определения расщепления, связанного со снятием вырождения по I_i, надо учесть четвертое приближение.

Общая формула для частоты в четвертом приближении была бы очень громоздкой и неудобной для практического применения. Поэтому мы ограничимся расчетом для того случая, когда четвертое приближение дает основной вклад в расщепление линий, т. е. заранее положим $M_j=0$ для всех j, не равных i, при этом учтем ту часть энергии четвертого приближения, которая зависит одновременно от M_i и I_i.

Приведем сначала общую формулу для энергии четвертого приближения, так как эта формула обычно не выводится в монографиях по квантовой теории:

$$E_q^{(4)} = \sum_r{}' \sum_s{}' \sum_t{}' W_{qr}W_{rs}W_{st}W_{tq}/\varepsilon_{qr}\varepsilon_{qs}\varepsilon_{qt} - \sum_r{}' |W_{qr}|^2 \varepsilon_{qr}^{-2} \sum_s{}' |W_{qs}|^2 \varepsilon_{qs}^{-1} -$$
$$- W_{qq} \sum_r{}' \sum_s{}' W_{qr}W_{rs}W_{sq}\varepsilon_{qr}^{-1}\varepsilon_{qs}^{-1}(\varepsilon_{qr}^{-1} + \varepsilon_{qs}^{-1}) + W_{qq}^2 \sum_r{}' |W_{qr}|^2 \varepsilon_{qr}^{-3}. \qquad (7)$$

Здесь q обозначает состояние, к которому определяется поправка, r, s, t — остальные состояния (штрих у знака суммы означает, что при суммировании исключается состояние q); $\varepsilon_{qr} \equiv E_q^{(0)} - E_r^{(0)}$; W — оператор возмущения. В данном случае

$$W = \sum_{i<j} J_{ij}\mathbf{I}_i\mathbf{I}_j.$$

Расчет по формуле (7) даже при введенных выше упрощающих ограничениях очень громоздкий, и мы его не приводим. Перечислим лишь промежуточные состояния, которые надо учесть при вычислении тройной суммы. Пусть исходное состояние q, к энергии которого определяется поправка, задается совокупностью проекций $[M]$. В качестве r в формуле (7) надо выбрать состояния, для которых W_{qr} отличны от нуля, т. е. состояния

$$[M]_{jk},\ M_j - 1,\ M_k + 1, \qquad (8)$$

где j и k пробегают все значения, кроме $j=k$. $[M]_{jk}$ обозначает совокупность всех проекций за исключением проекций, относящихся к группам с номерами j и k; значения последних проекций записаны в выражении (8) после $[M]_{jk}$. Аналогичный смысл имеют используемые ниже символы $[M]$ с бо́льшим числом индексов.

В качестве состояний s надо учесть следующие варианты:

$$[M]_{jklu},\ M_j - 1,\ M_k + 1,\ M_l - 1,\ M_u + 1,$$

(все j, k, l, u различны)

$$[M]_{jk},\ M_j - 1,\ M_k + 1,$$
$$[M]_{lk},\ M_l - 1,\ M_k + 1 \quad (l \neq j, k),$$
$$[M]_{jl},\ M_j - 1,\ M_l + 1 \quad (l \neq j, k),$$
$$[M]_{jk},\ M_j - 2,\ M_k + 2,$$
$$[M]_{jkl},\ M_j - 2,\ M_k + 1,\ M_l + 1 \quad (l \neq j, k),$$
$$[M]_{jkl},\ M_j - 1,\ M_k + 2,\ M_l - 1 \quad (l \neq j, k).$$

Аналогичным образом для каждого из этих состояний s выбираются определенные варианты состояний t. При вычислении соответствующих вкладов в выражение (7) учитываются только те слагаемые, которые одновременно зависят от M_i и I_i. Для этого j, k, l, u последовательно полагаются равными i. При расчете все проекции, кроме M_i, сразу приравниваются нулю. Несмотря на эти ограничения, суммы, входящие в выражение (7), содержат большое число слагаемых. Однако после некоторых преобразований эти слагаемые большей частью компенсируют друг друга, и в результате получается простая формула.

Приведем окончательное выражение для содержащей I_i поправки четвертого порядка к частоте $(i;\ [I];\ [0]_i,\ M_i)$:

$$-\frac{3}{2} I_i (I_i+1) \sum_{j(\neq i)} I_j (I_j+1) J_{ij}^4 \nu_{ij}^{-3}. \tag{9}$$

Последовательность линий при полусредних связях. Расстояния между линиями мультиплета, образующегося в результате снятия вырождения во втором приближении, определяются формулой

$$(i;\ [I];\ [M]_i,\ M_i) - (i;\ [I'];\ [M]_i,\ M_i') =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} [I_j (I_j+1) - I_j' (I_j'+1) + 2 (M_i - M_i') M_j] J_{ij}^2 \nu_{ij}^{-1}. \tag{10}$$

Это выражение может быть и положительным и отрицательным в зависимости от конкретных значений чисел I_j, I_j', M_i, M_i', M_j, а также параметров $J_{ij}^2 \nu_{ij}^{-1}$. Для того чтобы в каждом конкретном случае оценить величину (10), можно воспользоваться полученными из спектра приближенными значениями параметров $|J_{ij}|$ и ν_{ij}. В некоторых случаях, когда все выражения в квадратных скобках в формуле (10) равны нулю, вырождение не снимается, и для определения расщепления между данной парой линий надо учесть следующее приближение.

Приведем два частных случая формулы (10):

$$(i;\ [I]_j,\ I_j;\ [M]) - (i;\ [I]_j,\ I_j - 1;\ [M]) = I_j J_{ij}^2 \nu_{ij}^{-1} \tag{11}$$

$$(i;\ [I];\ [M]_i,\ M_i) - (i;\ [I];\ [M]_i,\ M_i - 1) = \sum_{j(\neq i)} M_j J_{ij}^2 \nu_{ij}^{-1}. \tag{12}$$

Таким образом, частота $(i;\ [I];\ [M])$ больше частоты $(i;\ [I]_j,\ I_j - 1;\ [M])$ при $\nu_i > \nu_j$ и меньше ее при $\nu_i > \nu_j$. Из формулы (12) следует, что линии, возникающие в результате снятия вырождения по M_i, эквидистантны. Знак разности частот (12) зависит от значений величин в правой части равенства (12). Например, эта разность положительна, если все $M_j \nu_{ij} > 0$, и отрицательна, если все $M_j \nu_{ij} < 0$. В других случаях надо учесть численные значения параметров $J_{ij}^2 \nu_{ij}^{-1}$.

Величина расщеплений, возникающих в третьем приближении теории возмущений, определяется формулами

$$(i;\ [I]_i,\ I_i;\ [M]) - (i;\ [I]_i,\ I_i - 1;\ [M]) = -I_i \sum_{j(\neq i)} M_i J_{ij}^3 \nu_{ij}^{-2}, \tag{13}$$

$$(i;\ [I];\ [0]_i,\ M_i) - (i;\ [I];\ [0]_i,\ M_i - 1) = 2 \sum_{j(\neq i)} I_j (I_j+1) J_{ij}^3 \nu_{ij}^{-2}. \tag{14}$$

Разности (13) и (14) также могут иметь различные знаки в зависимости от значений M_j, I_j, $J_{ij}^3 \nu_{ij}^{-2}$. Например, если все $M_j J_{ij} > 0$, то разность (13) отрицательна; если все $J_{ij} > 0$, то разность (14) положительна, и т. д.

Наконец, из формулы (9) получаем выражение для расщепления

$$(i;\ [I]_i,\ I_i;\ [0]_i,\ M_i) - (i;\ [I]_i,\ I_i - 1;\ [0]_i,\ M_i) = -3I_i \sum_{j(\neq i)} I_j (I_j + 1) J_{ij}^4 \nu_{ij}^{-3}. \tag{15}$$

В частности, если ν_i — максимальная из всех собственных частот, величина (15) отрицательна, а для минимальной ν_i разность (15) положительна. В остальных случаях для определения последовательности этих частот надо оценить величины $J_{ij}^4 \nu_{ij}^{-3}$.

В заключение отметим, что полученные формулы могут быть использованы для точного расчета интенсивностей линий и расстояний между линиями в той части области полусредних связей, где применима теория возмущений. Данные о последовательности линий в спектре, выведенные из этих формул, можно распространить и на область, выходящую за пределы области применения теории возмущений, а именно на ту область, где поправки более высоких порядков уже не пренебрежимо малы, но в то же время еще не превышают поправок низких порядков.

В тех случаях, когда расщепление определяется уже поправкой второго порядка, поправки высших порядков можно использовать для того, чтобы определить тенденцию в движении линий при переходе к более слабым полям.

Приведем один простой пример. Рассмотрим подспектр $\left\{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\}$ спектра A_3B_2. Обозначим для краткости B-частóты этого подспектра символом $B(M_1, M_2)$. С помощью формулы (3) находим

$$B\left(\frac{1}{2}, 1\right) - B\left(\frac{1}{2}, 0\right) = -\left(\frac{1}{2}\right) J_{12}^2 \nu_{12}^{-1} + \left(\frac{27}{4}\right) J_{12}^3 \nu_{12}^{-2}.$$

Для определенности считаем, что $J_{12} > 0$, $\nu_1 > \nu_2$. Поправка третьего порядка имеет противоположный знак и входит с большим коэффициентом; поэтому можно ожидать, что при увеличении параметра $J_{12}\nu_{12}^{-1}$ последовательность линий $B\left(\frac{1}{2}, 1\right)$ и $B\left(\frac{1}{2}, 0\right)$ изменится уже при относительно малых значениях этого параметра. Это подтверждается числовым расчетом — уже при $J_{12}\nu_{12}^{-1} = 0,1$ частота $B\left(\frac{1}{2}, 1\right)$ больше частоты $B\left(\frac{1}{2}, 0\right)$ (см. [2, с. 607]).

При практической обработке спектров, близких к спектрам первого порядка, возникает проблема определения относительных знаков параметров J_{ik}. На основе выведенных выше формул можно найти закономерности, связывающие изменение спектра при переходе к полусредним связям с относительными знаками параметров J_{ik}, и получить отсюда правила для определения этих знаков. Эта задача будет рассмотрена в следующей статье. Отдельная работа будет посвящена спектрам в области сильных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попл Дж., Шнейдер В., Бернстейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М., 1962.
2. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1. М., 1968.
3. Туманов В. С. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. физ., астрон.», 1972, **13**, 271.
4. Соколов М. Ф., Туманов В. С. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. физ., астрон.», 1974, **15**, № 1, 44.
5. Bloch F. «Phys. Rev.», 1956, **102**, 104.
6. Anderson W. A. «Phys. Rev.», 1956, **102**, 151.

Поступила в редакцию
19.4 1977 г.
Кафедра
радиофизики СВЧ