

УДК 539.143.43

В. С. Туманов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ЗНАКОВ ПАРАМЕТРОВ СПИН- СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СПЕКТРАХ ЯМР С ПОЛУСРЕДНИМИ СВЯЗЯМИ

Рассматривается взаимосвязь между положением линий в спектрах ЯМР с полусредними связями и относительными знаками параметров спин-спинового взаимодействия. На примере спектров от произвольных систем из трех групп эквивалентных ядер изложены общие правила для определения этих знаков. Специально рассмотрены спектры АВС. Обсуждается обобщение методики на случай систем с большим числом групп эквивалентных ядер.

Настоящая статья является продолжением статьи [1], в которой, в частности, рассматриваются общая постановка задачи, классификация областей по величине связи, терминология и обозначения.

При переходе от слабых к полусредним связям изменения в спектре зависят от относительных знаков параметров спин-спинового взаимодействия J_{ik} , что дает возможность определить эти знаки, исходя из положения линий. Вывод общих правил для определения знаков и является темой данной работы. При выводе используются формулы статьи [1].

Область полусредних связей удобна для анализа спектров. С одной стороны, из такого спектра можно получить полную информацию о параметрах ν_i , J_{ik} , включая относительные знаки величин J_{ik} , чего нельзя сделать одночастотными методами в случае спектров первого порядка. С другой стороны, ввиду того что спектр близок к спектру первого порядка, имеется возможность без каких-либо вычислений сразу оценить, хотя бы приближенно, величины ν_i и $|J_{ik}|$. Дальнейшее уточнение этих параметров можно произвести различными способами. Часто используется метод итераций с применением ЭВМ (см., например, [2—4]). При этом надо предварительно произвести отнесение линий, для чего необходимо знать относительные знаки величин J_{ik} . Таким образом, изложенная ниже методика определения знаков будет полезной в качестве предварительного этапа при использовании машинных методов.

Во многих случаях уточнение параметров ν_i , J_{ik} можно сделать и без применения метода итераций, но и здесь надо сначала произвести отнесение линий и информация об относительных знаках тоже необходима.

Спектры $A_a B_b C_c$ ($a \geq 1$; $b, c > 1$). Рассмотрим сначала случай $a > 1$. Влияние знаков параметров J_{ik} скажется уже во втором приближении теории возмущений. Обозначим частоты подспектра А символом $A(M_1, M_2, M_3)$. Для анализа удобно выбрать четыре группы линий, соответствующие проекциям $M_2 = \pm I_2^*$, $M_3 = \pm I_3^*$, (I_2^* и I_3^* — максимальные суммарные спины всех ядер В и всех ядер С соответственно). Эти проекции существуют только у спинов I_2^* и I_3^* , поэтому расщепле-

ние линий в каждом из четырех выбранных вариантов возникает только за счет снятия вырождения по M_1 ($M_1 = I_1^*, I_1^* - 1, \dots, -I_1^* + 1$). Образующиеся при этом линии эквидистантны во втором приближении и разделены интервалами

$$|M_2 J_{12}^2 v_{12}^{-1} + M_3 J_{13}^2 v_{13}^{-1}|$$

(см., например, формулу (12) работы [1]).

Так как можно определить только относительные знаки, будем условно считать, что $J_{12} > 0$. Из формулы первого приближения следует, что при $J_{12} > 0, J_{13} > 0$ частоты четырех выбранных групп линий подчиняются соотношениям:

$$A(\dots, I_2^*, I_3^*) > A(\dots, I_2^*, -I_3^*), A(\dots, -I_2^*, I_3^*) > A(\dots, -I_2^*, -I_3^*), \quad (1)$$

а при $J_{12} > 0, J_{13} < 0$:

$$A(\dots, I_2^*, -I_3^*) > A(\dots, I_2^*, I_3^*), A(\dots, -I_2^*, -I_3^*) > A(\dots, -I_2^*, I_3^*). \quad (2)$$

Здесь вместо многогочия могут стоять любые значения M_1 . Из неравенств (1) следует, что при $J_{12} > 0, J_{13} > 0$ расщепление в двух крайних группах равно

$$|I_2^* J_{12}^2 v_{12}^{-1} + I_3^* J_{13}^2 v_{13}^{-1}|, \quad (3)$$

а в двух средних:

$$|I_2^* J_{12}^2 v_{12}^{-1} - I_3^* J_{13}^2 v_{13}^{-1}|. \quad (4)$$

При $J_{12} > 0, J_{13} < 0$ крайние группы имеют расщепление (4), а средние — (3).

Пусть v_{12} и v_{13} имеют одинаковый знак. Тогда большему расщеплению в крайних группах соответствуют одинаковые знаки параметров J_{12} и J_{13} , а большему расщеплению в средних группах — разные знаки J_{12} и J_{13} . При разных знаках величин v_{12} и v_{13} соответствие противоположное. Полученное правило справедливо в той части области полусредних связей, где применима теория возмущений и поправки высших порядков не меняют соотношения между величинами интервалов.

Аналогичным образом из сравнения расщеплений в подспектре B определяется относительный знак параметров J_{12} и J_{23} . Если $a=1, b>1, c>1$, то все относительные знаки определяются из подспектров B и C .

Спектры ABC_c ($c>1$). В данном случае тем же, что и в предыдущем разделе, методом можно определить лишь относительный знак параметров J_{13} и J_{23} . Влияние на спектр относительного знака параметра J_{12} проявляется в третьем приближении теории возмущений. Покажем, что этот знак можно найти, сравнивая интервалы (порядка $|J_{13}|$) между линиями в A — и C -частях спектра.

В соответствии с правилом повторяющихся частотных интервалов

$$A(M_1, M_2, M_3) - A(M_1, M_2, M_3 - 1) = C(M_1, M_2, M_3) - C(M_1 - 1, M_2, M_3). \quad (5)$$

С помощью общей формулы статьи [1] можно показать, что в рассматриваемом случае $(I_1 = I_2 = \frac{1}{2}, M_1 = \frac{1}{2})$ интервал (5) зависит в третьем приближении от M_2 , если $M_3 \neq \frac{1}{2}$.

Для сравнения лучше всего выбрать интервалы

$$A\left(\frac{1}{2}, M_2, I_3^*\right) - A\left(\frac{1}{2}, M_2, I_3^* - 1\right) \\ (M_2 = \pm \frac{1}{2}). \quad (6)$$

Если положить $J_{13} > 0$, то частоты, образующие интервал (6), можно зафиксировать в спектре — они являются максимальными в мультиплетах первого приближения, образуемых линиями с интервалами порядка $|J_{13}|$. Частоты $A\left(\frac{1}{2}, M_2, I_3^*\right)$ не вырождены и не расщепляются в высших приближениях теории возмущений. Частоты $A\left(\frac{1}{2}, M_2, I_3^* - 1\right)$ двукратно вырождены, так как проекция $M_3 = I_3^* - 1$ может принадлежать спином I_3^* и $I_3^* - 1$. Поскольку в соотношение (5) входят частоты, принадлежащие одному значению I_3 , надо выделить частоты $A\left(\frac{1}{2}, M_2, I_3^* - 1\right)$, соответствующие спину $I_3 = I_3^*$. Можно, например, воспользоваться формулой (11) статьи [1]. Кроме того, интенсивность линии для $I_3 = I_3^*$ меньше, чем для $I_3 = I_3^* - 1$, так как спин $I_3^* - 1$ входит с весом больше единицы.

После измерения в подспектре двух интервалов (6) надо найти равные им интервалы в подспектре C :

$$C\left(\frac{1}{2}, M_2, I_3^*\right) - C\left(-\frac{1}{2}, M_2, I_3^*\right). \quad (7)$$

Согласно формуле (12) статьи [1] линия $C(M_1, M_2, I_3^*)$ находится на краю группы линий, образовавшихся в результате снятия вырождения по M_3 . Эта линия будет либо крайней левой, либо крайней правой в группе в зависимости от знака величины $M_1 J_{31}^2 v_{31}^{-1} + M_2 J_{32}^2 v_{32}^{-1}$. Таким образом облегчается отыскивание в спектре интервалов (7), равных измеренным интервалам (6).

В результате получается один из двух вариантов взаимного расположения интервалов, изображенных на рисунке, где показаны только линии, образующие интервалы (6) и (7). Величины интервалов обозначены буквами l и l' , для интервала l $M_2 J_{12} > 0$. Если интервал l в подспектре C расположен левее интервала l' , то это означает, что $M_2 J_{23} > 0$ и, следовательно, $J_{12} J_{23} > 0$. Второму варианту взаимного расположения l и l' в подспектре C соответствует условие $J_{12} J_{23} < 0$.

Это правило можно кратко сформулировать следующим образом: при соответственном расположении одинаковых интервалов знаки J_{12} и J_{23} одинаковы, а при зеркальном — различные. Правило применимо в том случае, когда разность $l - l'$, возникающая в третьем приближении, является измеримой величиной. Это правило имеет общий характер, оно применимо и в том случае, когда спектр значительно отличается от спектра первого порядка. Близость спектра к спектру первого по-

рядка облегчает лишь отыскивание равных интервалов, о чем говорилось выше.

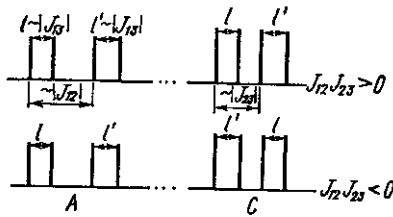


Схема определения относительного знака параметров J_{12} и J_{23} в спектре ABC . ($c > 1$)

Нетрудно провести параллель между данным правилом и правилом определения знаков с помощью двойного резонанса [5], и в том и другом случае речь идет о выделении частот, образующих квадрат энергетической диаграммы. Если спектр отличается от спектра первого порядка, то можно использовать и двойной резонанс и правило соответствия в расположении равных интервалов. Причем второй метод может быть применен для

проверки результатов, полученных первым методом.

Спектр ABC. В случае спектра ABC методика предыдущего раздела неприменима, так как интервалы l и l' равны в любом приближении. В третьем приближении теории возмущений некомбинационные частоты спектра ABC определяются формулой (6) статьи [1], причем непосредственной проверкой можно установить тождество

$$f_{12} + f_{13} + f_{23} = 0. \quad (8)$$

Это соотношение обобщается на случай спектров ABC с произвольной величиной связей. Частоты такого спектра могут быть представлены формулой

$$\left(i; \left[\frac{1}{2} \right]; [M]_i, \frac{1}{2} \right) = b_i + \sum_{k(\neq i)} a_{ik} M_k, \quad (9)$$

аналогичной формуле (6) статьи [1]; в данном случае величины b_i и a_{ik} имеют другие значения и переходят в выражения статьи [1] в третьем приближении, если применима теория возмущений. Введем обозначение

$$a_{ik} = J_{ik} + F_{ik}. \quad (10)$$

Можно показать, что b_i и a_{ik} в общем случае подчиняются тождествам

$$\begin{aligned} b_1 + b_2 + b_3 &= \nu_1 + \nu_2 + \nu_3, \\ a_{12} + a_{13} + a_{23} &= J_{12} + J_{13} + J_{23}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$F_{12} + F_{13} + F_{23} = 0. \quad (11)$$

Тождество (11) можно использовать для определения относительных знаков параметров J_{ik} , если имеются спектры от исследуемого вещества, снятые на двух различных частотах. Пусть при первой рабочей частоте измерены интервалы $|a_{ik}|$, а при второй — интервалы $|a'_{ik}| = |J_{ik} + F'_{ik}|$. Если все J_{ik} одного знака: $J_{12} > 0$, $J_{13} > 0$, $J_{23} > 0$ и

$$|J_{ik}| > |F_{ik}|, \quad (12)$$

то разности $\Delta_{ik} = |a_{ik}| - |a'_{ik}|$ равны $F_{ik} - F'_{ik}$. В этом случае из (11) и аналогичного соотношения для F'_{ik} следует $\Delta_{12} + \Delta_{13} + \Delta_{23} = 0$. Если

же, например, $J_{12} > 0, J_{13} > 0, J_{23} < 0$, то $\Delta_{12} = F_{12} - F'_{12}$, $\Delta_{13} = F_{13} - F'_{13}$, $\Delta_{23} = -F_{23} + F'_{23}$; тогда $\Delta_{12} + \Delta_{13} - \Delta_{23} = 0$. Добавляя еще два варианта, получаем таблицу:

$$J_{12} > 0, J_{13} > 0, J_{23} > 0 \quad \Delta_{12} + \Delta_{13} + \Delta_{23} = 0$$

$$J_{12} > 0, J_{13} > 0, J_{23} < 0 \quad \Delta_{12} + \Delta_{13} - \Delta_{23} = 0$$

$$J_{12} > 0, J_{13} < 0, J_{23} > 0 \quad \Delta_{12} - \Delta_{13} + \Delta_{23} = 0$$

$$J_{12} > 0, J_{13} < 0, J_{23} < 0 \quad \Delta_{12} - \Delta_{13} - \Delta_{23} = 0$$

Таким образом, составив четыре алгебраические суммы величин Δ_{ik} и установив, какая из этих сумм обращается в нуль, можно определить относительные знаки. Разумеется, этот способ дает однозначную информацию, если измерение является настолько точным, что три из четырех алгебраических сумм получаются явно ненулевыми. В области применимости теории возмущений неравенства (12) всегда выполняются, но методика применима и за пределами этой области при условии, что неравенства (12) остаются справедливыми.

Если спектр снят только на одной частоте, то можно определить относительные знаки по измеренным интенсивностям линий. Обозначим интенсивности линий подспектра A (в порядке убывания частот) символами $P_{11}, P_{12}, P_{13}, P_{14}$, подспектра $B - P_{21}, P_{22}, P_{23}, P_{24}$ и подспектра $C - P_{31}, P_{32}, P_{33}, P_{34}$. Выпишем интенсивности в виде таблицы и выделим в ней интенсивности линий, принадлежащих в предельном случае слабой связи верхнему и нижнему слоям энергетической диаграммы. Это соответствие сохранится и при переходе к более сильным связям, если эти связи не настолько сильны, чтобы изменить очередность линий. В зависимости от относительных знаков параметров J_{ik} возможны четыре варианта:

$$\begin{array}{cccc} P_{11} & P_{12} & P_{13} & P_{14} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} & P_{24} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & P_{34} \end{array} \quad (J_{12} > 0, J_{13} > 0, J_{23} > 0)$$

$$\begin{array}{cccc} P_{11} & P_{13} & P_{12} & P_{14} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} & P_{24} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & P_{34} \end{array} \quad (J_{12} > 0, J_{13} > 0, J_{23} < 0)$$

$$\begin{array}{cccc} P_{11} & P_{12} & P_{13} & P_{14} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} & P_{24} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & P_{34} \end{array} \quad (J_{12} > 0, J_{13} < 0, J_{23} > 0)$$

$$\begin{array}{cccc} P_{11} & P_{12} & P_{13} & P_{14} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} & P_{24} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & P_{34} \end{array} \quad (J_{12} > 0, J_{13} < 0, J_{23} < 0)$$

Сумма интенсивностей линий, принадлежащих верхнему и нижнему слоям энергетической диаграммы спектра ABC , точно равна половине суммарной интенсивности всего спектра. Таким образом, просуммировав в таблице, составленной из измеренных значений интенсивностей, шесть интенсивностей четырьмя различными способами (выделенные значения) и получив только в одном варианте половинную интенсивность спектра, можно установить истинный вариант относительных знаков.

Этот способ пригоден только в том случае, когда спектр существенно отличается от спектра первого порядка и точность измерения

интенсивностей достаточно высока. С помощью общей формулы (5) статьи [1] можно показать, что в первом приближении теории возмущений сумма интенсивностей средних линий равна сумме интенсивностей крайних линий, и различить между собой четыре перечисленных варианта нельзя. Это различие возникает лишь во втором приближении.

Обобщение на системы с большим числом групп эквивалентных ядер. Метод определения знаков, рассмотренный в первом разделе, можно обобщить на системы с большим числом групп эквивалентных ядер. Например, в случае спектра $A_a B_b C_c D_d$ ($a, b, c, d > 1$) в подспектре A удобно выделить для анализа частоты, имеющие приближенные значения $\nu_1 + J_{12}^* J_2^* + J_{13}^* M_3 + J_{14}^* M_4$ ($M_3 = \pm I_3$, $M_4 = \pm I_4$; для определенности предполагаем, что $J_{12} > 0$). Расщепления этих линий во втором приближении имеют значения $|I_2^* J_{12}^* \nu_{12}^{-1} + M_3^* J_{13}^* \nu_{13}^{-1} + M_4^* J_{14}^* \nu_{14}^{-1}|$. Предположим, что эти расщепления измерены и из них выбрано наибольшее: $|I_2^* J_{12}^* \nu_{12}^{-1} + I_3^* J_{13}^* \nu_{13}^{-1} + I_4^* J_{14}^* \nu_{14}^{-1}|$ (для конкретности считаем, что $\nu_1 > \nu_2, \nu_3, \nu_4$). Пусть частоты на спектре уменьшаются слева направо. Тогда линия, имеющая наибольшие расщепления, будет первой слева среди четверки линий с $M_3 = \pm I_3$, $M_4 = \pm I_4$, если $J_{13} > 0$, $J_{14} > 0$; четвертой — если $J_{13} < 0$, $J_{14} < 0$; второй (при $|J_{13}| > |J_{14}|$) или третьей (при $|J_{13}| < |J_{14}|$) — если $J_{13} > 0$, $J_{14} < 0$; и соответственно третьей или второй, если $J_{13} < 0$, $J_{14} > 0$. В последних двух случаях для определения относительного знака надо предварительно установить, какая из двух величин $|J_{13}|$, $|J_{14}|$ больше.

Правило второго раздела, представленное схемой на рисунке, тоже может быть обобщено. В этом случае под индексами 1, 2, 3 надо подразумевать номера групп ядер, выбранные в произвольном порядке. Разумеется, при переходе к большему числу групп ядер задача усложняется. Например, подспектр A спектра $ABC_c D_d$ ($c, d > 1$) имеет уже не два интервала l и l' порядка $|J_{13}|$, а $2(2I_4^* + 1)$. Для определения знака величины $J_{12} J_{23}$ удобно выбрать линии, соответствующие $M_4 = \pm I_4^*$; тогда число интервалов, которые надо сравнивать в подспектрах A и C , сокращается до четырех. Отметим, что правило раздела 2 применимо и к спектрам $ABCD$ ($d > 1$), $ABCD$. В последнем случае симметрия спектра в соответствии с формулой (6) статьи [1] сохраняется до третьего приближения включительно, но в отличие от спектра ABC нарушается в высших приближениях.

В тех случаях, когда при анализе сложных спектров возникают трудности, связанные с большим числом линий, их перекрытием и т. д., перечисленные методы можно комбинировать с методами двойного резонанса. В частности, методы, изложенные в статье [5] в применении к спектрам первого порядка, могут быть обобщены и на спектры от систем с полусредними связями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов В. С. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. физ., астрон.», 1978, 19, № 1.
2. Swallen J. D., Reilly C. A. «J. Chem. Phys.», 1962, 37, 21.
3. Fergusson R. C., Marquardt D. W. «J. Chem. Phys.», 1964, 41, 2087.
4. Фомичев А. А. «Журн. структ. химии», 1968, 9, 700.
5. Туманов В. С. «Журн. структ. химии», 1974, 15, 561.

Поступила в редакцию
30.9 1977 г.
Кафедра
радиофизики