

## 62. Über eine Vereinfachung der Beschreibung und Analyse von komplizierten kernmagnetischen Resonanzspektren mit Hilfe von Teilspektren

von P. Diehl

(22. II. 65)

**1. Einführung.** – Die Verfahren, welche zur Analyse von kernmagnetischen Resonanzspektren entwickelt wurden, stellen allgemein Versuche dar, eine Vereinfachung des komplizierten Spektrums durch Ausschuchen gewisser Regelmässigkeiten zu erreichen. So zum Beispiel reduziert die Theorie der «zusammengesetzten Partikel» [1] die Schwierigkeit der Analyse, indem sie zeigt, dass Spektren beliebiger Systeme von magnetisch äquivalenten Kernen als Überlagerungen von einfacheren Spektren dargestellt werden können.

Die Methode der «effektiven LARMOR-Frequenz» [2] ermöglicht die Bestimmung sämtlicher Parameter von Spektren des Typs  $AA' \dots, BB' \dots, \dots R_p^*, \dots X_q^* \dots$  durch Identifizieren und Analysieren gewisser Teilspektren.

In einer Arbeit über die «Teilspektrenanalyse» haben DIEHL *et al.* [3] gezeigt, dass die Methoden der «zusammengesetzten Partikel» sowie der «effektiven LARMOR-Frequenz» als Spezialfälle eines allgemeineren immer anwendbaren Prinzips aufgefasst werden können. Es wird dargelegt, dass die Art des Zerfalls eines komplizierten Spektrums in einfachere Teilspektren sich ohne Kenntnis der HAMILTON-Funktion, lediglich durch Benützung von Gruppentheorie und «guten Quantenzahlen», herleiten lässt.

In der vorliegenden Arbeit sollen an einigen Beispielen die Transformationen hergeleitet werden, welche die Parameter der einfacheren Teilspektren mit den Parametern des komplizierten Systems verbinden. Die Kenntnis dieser Transformationen wird es erlauben festzustellen, in welchen Teilspektren bestimmte Parameter des Problems zu suchen sind. Ferner wird es möglich sein, durch Identifizieren und Analysieren von einfachen, wohl bekannten Teilproblemen komplizierte neue Systeme zu diskutieren.

**2. Das Prinzip der Teilspektrenanalyse.** – Am einfachen Beispiel eines  $AA'XX'$ -Kernresonanzsystems [4] soll vorerst kurz die oben erwähnte Methode der Teilspektrenanalyse [3] erklärt werden.

Wir konstruieren zuerst die Wellenfunktionen entsprechend der lokalen Symmetrie der chemisch äquivalenten Kerne. Es sind dies in unserem Fall für die  $AA'$ - sowie die  $XX'$ -Kerne die symmetrischen Funktionen  $\alpha\alpha, 2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha), \beta\beta$  sowie die antisymmetrische Funktion  $2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$ . Diese werden anschliessend auf ihre Eigenschaften in bezug auf die totale Symmetrie des Kernsystems beziehungsweise Molekels geprüft. Das  $AA'XX'$ -System weist im ebenen Fall die totale Symmetrie  $C_2$  auf, folglich können die symmetrischen bzw. antisymmetrischen Funktionen der lokalen Symmetrie mit den Typen der totalen Symmetrie  $A$  bzw.  $B$  bezeichnet werden. Man bildet aus den Wellenfunktionen der chemisch äquivalenten Kerne die Produkt-

wellenfunktionen der Molekel und stellt den Symmetrietyyp der Produkte fest. Benutzt man für die Wellenfunktionen als Abkürzung waagrechte Striche mit Angabe der z-Komponente des Spins ( $\overline{F_z(XX')}$ ),

$$\begin{aligned} \alpha \alpha &= \overline{1} , \\ 2^{-1/2} (\alpha \beta + \beta \alpha) &= \overline{0} , \quad 2^{-1/2} (\alpha \beta - \beta \alpha) = \underline{0} , \\ \beta \beta &= \underline{-1} , \end{aligned}$$

so kann die Produktbildung nach Tabelle 1 dargestellt werden.

Tabelle 1. Die symmetrischen Produktwellenfunktionen  $\overline{F_z(XX'AA')}$  für die möglichen Werte von  $F_z(XX')$  im ebenen System  $AA'XX'$  mit  $C_2$ -Symmetrie

| $F_z$ | $XX'$ -Teil | $\overline{F_z(XX')}$ |          | $F_z$ | $AA'$ -Teil | $\overline{F_z(AA')}$ |          |
|-------|-------------|-----------------------|----------|-------|-------------|-----------------------|----------|
|       |             | Symmetrietyyp         |          |       |             | Symmetrietyyp         |          |
|       |             | A                     | B        |       |             | A                     | B        |
| 1     |             | <u>1</u>              |          | 1     |             | <u>1</u>              |          |
| 0     |             | <u>0</u>              | <u>0</u> | 0     |             | <u>0</u>              | <u>0</u> |
| -1    |             | <u>-1</u>             |          | -1    |             | <u>-1</u>             |          |

| $F_z(XX'AA')$ | $\overline{F_z(XX', AA')}$ |                  |                  |                  |            |            |             |             |
|---------------|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------|------------|-------------|-------------|
|               | Symmetrietyyp              |                  |                  |                  |            |            |             |             |
|               | $A \times A = A$           | $B \times B = A$ | $A \times B = B$ | $B \times A = B$ |            |            |             |             |
| 2             | <u>1,1</u>                 |                  |                  |                  |            |            |             |             |
| 1             | <u>1,0</u>                 | <u>0,1</u>       |                  |                  | <u>1,0</u> |            |             | <u>0,1</u>  |
| 0             | <u>1,-1</u>                | <u>0,0</u>       | <u>-1,1</u>      | <u>0,0</u>       |            | <u>0,0</u> |             | <u>0,0</u>  |
| -1            |                            | <u>0,-1</u>      | <u>-1,0</u>      |                  |            |            | <u>-1,0</u> | <u>0,-1</u> |
| -2            |                            |                  | <u>-1,-1</u>     |                  |            |            |             |             |
| $F_z(XX')$    | 1                          | 0                | -1               | 0                | 1          | 0          | -1          | 0           |

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Wellenfunktionen mit gleichem Symmetrietyyp und mit gleichem Wert der z-Komponente des  $XX'$ -Spins  $\overline{F_z(XX')}$  nichtverschwindende Nebendiagonalelemente in der HAMILTON-Matrix aufweisen und deshalb vermischt werden, lässt sich aus dem Diagramm der Wellenfunktionen der Tab. 1 das Diagramm der stationären Wellenfunktionen (Tab. 2) herleiten. Dieses ist identisch mit dem sogenannten Energieniveauschema. Wir können also z. B. die erlaubten A-Übergänge einzeichnen.

Tabelle 2. *Energieniveauschema und erlaubte A-Übergänge des Systems AA'XX'*

| $F_z(XX'AA')$ | Symmetriotyp     |                                   |                   |                 |                                   |                  |
|---------------|------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------------|------------------|
|               | A                |                                   |                   | B               |                                   |                  |
| 2             | $\frac{0,1}{ }$  |                                   |                   |                 |                                   |                  |
| 1             | $\frac{1,0}{ }$  | $\frac{0,1}{\triangle}$           |                   | $\frac{1,0}{ }$ | $\frac{0,1}{\triangle}$           |                  |
| 0             | $\frac{1,-1}{ }$ | $\frac{0/0 \quad 0/0}{\triangle}$ | $\frac{-1,1}{ }$  |                 | $\frac{0/0 \quad 0/0}{\triangle}$ |                  |
| -1            |                  | $\frac{0}{\nabla} -1$             | $\frac{-1}{ }$    |                 | $\frac{0}{\nabla} -1$             | $\frac{-1,0}{ }$ |
| -2            |                  |                                   | $\frac{-1,-1}{ }$ |                 |                                   |                  |
| $F_z(XX')$    | 1                | 0                                 | -1                | 1               | 0                                 | -1               |

Eine Betrachtung von Tab. 2 zeigt, dass die ursprüngliche HAMILTON-Matrix des 4-Spin-Problems von der Ordnung 16 durch Berücksichtigung von Symmetrie sowie der «guten Quantenzahl»  $F_z(XX')$ , [ $\Delta F_z(XX') = 0$ ] in 12 Teilmatrizen der Ordnung 1 sowie 2 Teilmatrizen der Ordnung 2 zerfällt. Darüber hinaus beweist das Vorhandensein von Energieniveaugruppierungen der Art (1:2:1) in den Fällen  $F_z(XX') = 0$  im A- sowie dem B-Symmetriotyp die Existenz von Teilspektren des Typs *ab*. (Kleine Buchstaben sollen zur Bezeichnung von Kernen in Teilspektren benutzt werden.) Ebenso lassen sich die Energieniveaugruppierungen (1:1:1) für  $F_z(XX') = \pm 1$  und A-Symmetriotyp zusammen mit den isolierten Zuständen des B-Symmetriotyps als  $a_2$ -Teilspektren deuten.

Die Methode der Teilspektrenanalyse erlaubt somit die Feststellung, dass der  $AA'$ -Teil des 4-Spinsystems  $AA'XX'$  als Überlagerung von 4 Teilspektren von 2-Spinsystemen ( $a_2, ab$ ) dargestellt werden kann. Es ist also im Prinzip gelungen, ein kompliziertes System auf bekannte einfachere Teilsysteme zurückzuführen.

**3. Die Teilspektrentransformationen.** – 3.1. *Das allgemeine Problem.* Da die Teilspektrenanalyse lediglich erlaubt, die Art des Zerfalls eines komplizierten Systems in einfachere Teilsysteme zu konstruieren, muss in einem weiteren Schritt der Zusammenhang zwischen den Parametern des Ausgangssystems und denjenigen der Teilsysteme in Form von Transformationen hergeleitet werden. Zu diesem Zweck werden die HAMILTON-Matrizen der beiden Systeme verglichen.

Als Beispiel sei ein Fall diskutiert, in welchem Übergänge zwischen einer Matrix erster Ordnung und einer solchen dritter Ordnung stattfinden. Dies ist bei Auftreten

1. Kompliziertes System

$$\begin{matrix} & A_{11} & & & & \\ \begin{matrix} B_{11} \\ B_{21} \\ B_{31} \end{matrix} & \begin{matrix} B_{12} \\ B_{22} \\ B_{32} \end{matrix} & \begin{matrix} B_{13} \\ B_{23} \\ B_{33} \end{matrix} & & & \end{matrix}$$

2. Teilsystem

$$\begin{matrix} & a_{11} & & & & \\ \begin{matrix} b_{11} \\ b_{21} \\ b_{31} \end{matrix} & \begin{matrix} b_{12} \\ b_{22} \\ b_{32} \end{matrix} & \begin{matrix} b_{13} \\ b_{23} \\ b_{33} \end{matrix} & & & \end{matrix}$$

eines  $abc$ -Teilspektrums möglich. Es ergibt sich der folgende Vergleich von HAMILTON-Matrizen.

Eine Möglichkeit der Parameterzuordnung ist durch Gleichsetzen jedes einzelnen Matrixelements des Systems 1 mit dem entsprechenden des Systems 2 gegeben  $A_{11} = a_{11}$ ,  $B_{11} = b_{11}$ ,  $B_{12} = b_{12}$ ... Dies führt jedoch nur ausnahmsweise zu einer Lösung des Problems. In der Tat wird von der Teilspektrenttransformation verlangt, dass sie nicht Matrixelemente sondern Übergänge, d.h. Differenzen zwischen Matrixelementen ineinander überführt. Im diskutierten Fall würden die Übergänge durch Differenzenbildung zwischen den Energien  $A_{11}$  bzw.  $a_{11}$  und den durch Diagonalisieren der Matrizen erhaltenen Energie  $X_1, X_2, X_3$  bzw.  $x_1, x_2, x_3$  berechnet werden. Da diese Energien Lösungen von Gleichungen dritten Grades sind, ist ihre Darstellung als Funktion der Molekelparameter analytisch nicht möglich. Die Lösung unseres Problems muss deshalb durch Bildung und Vergleich von Invarianten der Transformationen erreicht werden.

So z.B. ist die Summe der 3 Übergänge:

$$(A_{11} - X_1) + (A_{11} - X_2) + (A_{11} - X_3) = 3 A_{11} - (X_1 + X_2 + X_3)$$

analytisch, da sie die Spur der Matrix 1

$$X_1 + X_2 + X_3 = B_{11} + B_{22} + B_{33} = \Sigma_1$$

enthält.

Wir erhalten aus einem Vergleich von 1 und 2 eine erste Invariantenbeziehung.

$$\text{I.} \quad 3 A_{11} - \Sigma_1 = 3 a_{11} - (b_{11} + b_{22} + b_{33}) = 3 a_{11} - \sigma_1.$$

Die folgende Summe von Produkten der Übergänge ist eine weitere Invariante:

$$\begin{aligned} & (A_{11} - X_1)(A_{11} - X_2) + (A_{11} - X_1)(A_{11} - X_3) + (A_{11} - X_2)(A_{11} - X_3) = \\ & 3 A_{11}^2 - 2 A_{11}(X_1 + X_2 + X_3) + (X_1 X_2 + X_1 X_3 + X_2 X_3) = 3 A_{11}^2 - 2 A_{11} \Sigma_1 + \Sigma_2 = \\ & 3 A_{11}^2 - 2 A_{11}(B_{11} + B_{22} + B_{33}) + (B_{11} B_{22} + B_{11} B_{33} + B_{22} B_{33} - B_{12}^2 - B_{13}^2 - B_{23}^2). \end{aligned}$$

Wir erhalten daraus die Beziehung II.

$$\text{II.} \quad 3 A_{11}^2 - 2 A_{11} \Sigma_1 + \Sigma_2 = 3 a_{11}^2 - 2 a_{11} \sigma_1 + \sigma_2.$$

Eine weitere Invariante, die nicht explizit angegeben werden soll, lässt sich aus dem Produkt der 3 Übergänge

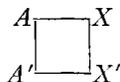
$$(A_{11} - X_1)(A_{11} - X_2)(A_{11} - X_3) = (a_{11} - x_1)(a_{11} - x_2)(a_{11} - x_3)$$

bilden.

Die Zahl der benötigten Invariantenbeziehungen ist durch die Anzahl der Parameter des Teilspektrums bedingt.

Im folgenden wird die Teilspektrenttransformation an einigen Beispielen diskutiert.

### 3.2. Das System $AA'XX'$



Die Teilspektrenttransformation soll die Beziehungen zwischen den Parametern des Problems  $AA'XX'$  [ $J_{AA'}$ ,  $J_{XX'}$ ,  $J_{AX}$ ,  $J_{AX'}$ ] und denjenigen der Teilspektren

$a_2[v_a]$  und  $ab[v_a, v_b, J_{ab}]$  angeben. Diese Beziehungen müssen, wie in Abschnitt 3.1 ausgeführt, aus einem Vergleich der HAMILTON-Matrizen der entsprechenden Systeme hergeleitet werden.

3.2.1. *Die Teilspektren  $a_2$ .* Die  $a_2$ -Teilspektren treten, wie aus Tab. 2 hervorgeht, für die  $F_z(XX')$ -Werte  $\pm 1$  auf. Der in Tab. 3 durchgeführte Vergleich der Matrixelemente [4] nach Subtraktion konstanter Beiträge führt direkt auf die Transformationen III.

Tabelle 3. *Vergleich von Matrixelementen der Systeme  $AA'XX'$  und  $a_2$*

| $AA'XX'$                                  | $a_2$  |
|---|--------|
| $v_A \pm \frac{1}{2} (J_{AX} + J_{AX'})$  | $v_a$  |
| 0   | 0      |
| $-v_A \mp \frac{1}{2} (J_{AX} + J_{AX'})$ | $-v_a$ |

$$\text{III.} \quad v_a = v_A \pm \frac{1}{2} (J_{AX} + J_{AX'}) ; \quad F_z(XX') = \pm 1 .$$

Es handelt sich hier offenbar um eine «effektive LARMOR-Frequenz»-Transformation [2].

3.2.2. *Die Teilspektren  $ab$ .* In Tabelle 4 werden entsprechende Matrizen des  $AA'XX'$ -Systems ( $A$ -Symmetriotyp) und des Teilspektrums  $ab$  verglichen

Tabelle 4. *Vergleich von Matrizen der Systeme  $AA'XX'$  und  $ab$*

| $AA'XX'$  | $ab$  |
|---|---|
| $v_A$   | $\frac{1}{2} v_a + \frac{1}{2} v_b + \frac{1}{4} J_{ab}$  |
| $\begin{pmatrix} -(J_{AA'} + J_{XX'}) & -\frac{1}{2} (J_{AX} - J_{AX'}) \\ -\frac{1}{2} (J_{AX} - J_{AX'}) & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} \left( \frac{1}{2} v_a - \frac{1}{2} v_b - \frac{1}{4} J_{ab} \right) & \frac{1}{2} J_{ab} \\ \frac{1}{2} J_{ab} & \left( -\frac{1}{2} v_a + \frac{1}{2} v_b - \frac{1}{4} J_{ab} \right) \end{pmatrix}$ |
| $-v_A$  | $-\frac{1}{2} v_a - \frac{1}{2} v_b + \frac{1}{4} J_{ab}$   |

Unter Benützung der Bezeichnungen von Abschnitt 3.1 können wir die folgenden Invariantenbeziehungen untersuchen:

$$\text{IV.} \quad 2 A_{11} - \Sigma_1 = 2 a_{11} - \sigma_1 \quad \text{und}$$

$$\text{V.} \quad A_{11}^2 - A_{11} \Sigma_1 + \Sigma_2 = 2 a_{11} - a_{11} \sigma_1 + \sigma_2 ;$$

es folgt aus IV:

$$2 v_A + J_{AA'} + J_{XX'} = v_a + v_b + J_{ab}$$

und aus V:

$$v_A^2 + v_A (J_{AA'} + J_{XX'}) - \frac{1}{4} (J_{AX} - J_{AX'})^2 = v_a v_b + \frac{1}{2} J_{ab} (v_a + v_b) .$$

Die vorerst zur Berechnung der 3 Parameter  $\nu_a$ ,  $\nu_b$  und  $J_{ab}$  ungenügende Zahl von zwei Invarianten lässt sich durch die folgende Bemerkung erweitern:

Unter der Voraussetzung dass  $J_{AX} = J_{AX'}$ , und somit die Kerne  $A$ ,  $A'$  bzw.  $X$ ,  $X'$  magnetisch äquivalent sind, ist allgemein das Prinzip der «effektiven LARMOR-Frequenz» [2] anwendbar. Der  $AA'X$ -Teil des  $AA'XX'$ -Spektrums muss dann aus einer Überlagerung von 4  $a_2$ -Spektrern bestehen, die durch die folgenden Transformationen gekennzeichnet sind:

$$\begin{array}{ll} \text{VI.} & 1. \quad \nu_a = \nu_A + J_{AX} \\ & 2. \quad \nu_a = \nu_A \qquad J_{aa} = J_{AA} \\ & 3. \quad \nu_a = \nu_A \\ & 4. \quad \nu_a = \nu_A - J_{AX} \end{array}$$

Es folgt somit, dass die LARMOR-Frequenzen von Teilspektren nur Summen von LARMOR-Frequenzen des Ausgangsspektrums sowie der Kopplungskonstanten zwischen den schwach gekoppelten Gruppen ( $J_{AX}$ ,  $J_{AX'}$ ) sein können.

Andererseits dürfen offenbar in Kopplungskonstanten der Teilspektren nur Summen von starken Kopplungskonstanten d.h. Kopplungen innerhalb der stark gekoppelten Gruppen auftreten ( $J_{AA'}$ ,  $J_{XX'}$ ). Diese Degenerationsbedingungen erlauben eine Aufspaltung der Invarianten-Beziehungen. Aus der Gleichung

$$2\nu_A + J_{AA'} + J_{XX'} = \nu_a + \nu_b + J_{ab}$$

folgt:

$$2\nu_A = \nu_a + \nu_b, \quad J_{AA'} + J_{XX'} = J_{ab},$$

während die zweite Invariantenbeziehung in die folgenden Teilgleichungen zerfällt:

$$\nu_A^2 - \frac{1}{4} (J_{AX} - J_{AX'})^2 = \nu_a \nu_b \quad \text{und} \quad \nu_A (J_{AA'} + J_{XX'}) = \frac{1}{2} J_{ab} (\nu_a + \nu_b).$$

Die endgültigen Teilspektrentransformationen lauten somit:

$$\begin{array}{ll} \text{VII.} & \nu_a = \nu_A + \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{AX'}) \\ & \nu_b = \nu_A - \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{AX'}), \\ & J_{ab} = J_{AA'} + J_{XX'}. \end{array}$$

Auf gleiche Weise lassen sich die Transformationen VIII für das  $a$   $b$ -Teilspektrum mit  $B$ -Symmetrietry herleiten:

$$\begin{array}{ll} \text{VIII.} & \nu_a = \nu_A + \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{AX'}) \\ & \nu_b = \nu_A - \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{AX'}) \\ & J_{ab} = J_{AA'} - J_{XX'}. \end{array}$$

Die Transformationen III, VII und VIII stellen eine vollständige Beschreibung des  $AA'XX'$ -Systems dar. Sie geben an, welche Parameter in welchem Teilspektrum

zu suchen sind. Die Intensitäten der 4 Teilspektren sind je 1/4 der totalen  $AA'$ - bzw.  $XX'$ -Intensität. Durch Vertauschen von  $A$  bzw.  $A'$  mit  $X$  bzw.  $X'$  erhalten wir die Transformation, welche den  $XX'$ -Teil des Spektrums bestimmen. Es zeigt sich, dass das Vertauschen nur die Transformation VIII verändert, indem das Vorzeichen von  $J_{ab}$  umgekehrt wird. Da jedoch das Vorzeichen der Kopplung ein  $ab$ -Spektrum nicht beeinflusst, folgt aus der Form der Transformationen III, VII und VIII, dass der  $AA'$ -Teil des  $AA'XX'$ -Spektrums mit dem  $XX'$ -Teil identisch ist.

In Fig. 1 wird der Zerfall eines  $AA'XX'$ -Spektrums in seine Teilspektren gezeigt.

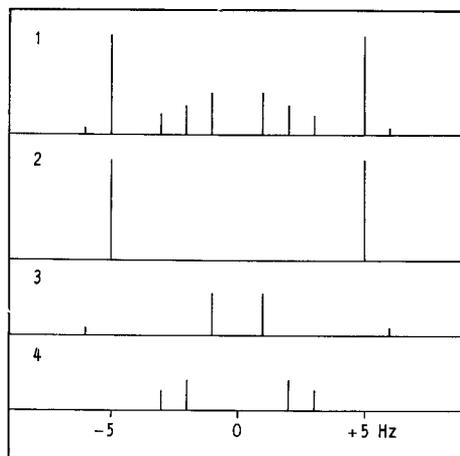


Fig. 1.  $AA'$ -Teil des  $AA'XX'$ -Spektrums und seine Teilspektren

1. Vollständiger  $AA'$ -Teil; Parameter in Hz:

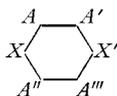
$$J_{AA'} = 3,0 \quad J_{XX'} = 2,0 \quad J_{AX} = 2,5 \quad J_{AX'} = 7,5$$

2.  $a_2$ -Teilspektren (Transformation III)

3.  $ab$ -Teilspektrum;  $A$ -Symmetrietyp (Transformation VII)

4.  $ab$ -Teilspektrum;  $B$ -Symmetrietyp (Transformation VIII)

### 3.3. Das System $AA'A''A'''XX'$



Entsprechend dem Vorgehen von Abschnitt 2 lässt sich der Teilspektrenzerfall aus dem Produkt der lokal symmetrisierten Wellenfunktionen der Gruppen  $XX'$  ( $C_2$ -Symmetrie) und  $AA'A''A'''$  ( $C_{2v}$ -Symmetrie) konstruieren. Dabei benützen wir die bekannte Darstellung für das ebene System von 4 Kernen mit  $C_{2v}$ -Symmetrie<sup>3)</sup>.

$$I' = 7 A_1 + 3 A_2 + 3 B_1 + 3 B_2.$$

Das Produkt ist in Tabelle 5 dargestellt, während Tabelle 6 das resultierende Energieniveauschema zeigt.

Eine Betrachtung von Tabelle 6 ergibt das Resultat, dass der  $AA'A''A'''$ -Teil eines  $AA'A''A'''XX'$ -Spektrums aus 4 überlagerten Teilspektren, je 2 des Typs  $a_4$

Tabelle 5. Produkt der lokal symmetrisierten Wellenfunktionen des Systems  $AA'A''A'''XX'$ 

| $F_z$ | $XX'$ -Teil  |       | $\times$ | $F_z$ | $AA'A''A'''$ -Teil |       |       |       |
|-------|--------------|-------|----------|-------|--------------------|-------|-------|-------|
|       | Symmetriotyp |       |          |       | Symmetriotyp       |       |       |       |
|       | $A_1$        | $B_1$ |          |       | $A_1$              | $A_2$ | $B_1$ | $B_2$ |
| 1     | —            |       |          | 2     | —                  |       |       |       |
| 0     | —            | —     |          | 1     | —                  | —     | —     | —     |
| -1    | —            |       |          | 0     | — — — —            | —     | —     | —     |
|       |              |       |          | -1    | —                  | —     | —     | —     |
|       |              |       |          | -2    | —                  |       |       |       |

Tabelle 6. Energieniveauschema des Systems  $AA'A''A'''XX'$ 

| $F_z(AA'A''A'''XX')$ | Symmetriotyp                            |         |    |   |     |    |   |         |    |   |     |    |
|----------------------|---|---------|----|---|-----|----|---|---------|----|---|-----|----|
|                      | $A_1 = A_1 \times A_1 + B_1 \times B_1$ |         |    | $A_2 = A_1 \times A_2 + B_1 \times B_2$ |     |    | $B_1 = A_1 \times B_1 + B_1 \times A_1$ |         |    | $B_2 = A_1 \times B_2 + B_1 \times A_2$ |     |    |
| 3                    | —                                       |         |    |   |     |    |   |         |    |   |     |    |
| 2                    | —                                       | —       |    | —                                       |     |    | —                                       | —       |    | —                                       |     |    |
| 1                    | — — —                                   | —       | —  | —                                       | — — |    | —                                       | —       | —  | —                                       | — — |    |
| 0                    | —                                       | — — — — | —  | —                                       | — — | —  | —                                       | — — — — | —  | —                                       | — — | —  |
| -1                   | —                                       | —       | —  | — — —                                   | —   | —  | —                                       | —       | —  | —                                       | — — | —  |
| -2                   |   | —       |    | —                                       |     | —  |   | —       |    | —                                       |     | —  |
| -3                   |   |         |    | —                                       |     |    |   |         |    |   |     | —  |
| $F_z(XX')$           | 1                                       | 0       | -1 | 1                                       | 0   | -1 | 1                                       | 0       | -1 | 1                                       | 0   | -1 |

und  $aa'bb'$  besteht. Die im Abschnitt 3 beschriebenen Methoden führen unter Benützung der bekannten HAMILTON-Funktion des Systems [5] sowie der Invarianten nach Tabelle 7 auf die folgenden Transformationen:

$a_4$ -Teilspektren:

$$\text{IX.} \quad \nu_a = \nu_A \pm \frac{1}{2} (J_{AX} + J_{AX'})$$

$aa'bb'$ -Teilspektrum ( $A_1$  und  $A_2$ -Symmetriotyp)

$$\text{X.} \quad \nu_a = \nu_A + \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{AX'}) ; \quad l = J_{AA'} - J_{AA''} - J_{XX'}$$

$$\nu_b = \nu_A - \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{AX'}) ; \quad m = 0$$

$$k = 2 J_{AA''} - 2 J_{XX'} ; \quad n = J_{AA'} + J_{AA''} + J_{XX'}$$

$k, l, m, n$  sind die Teilspektren-Parameter, welche den Grössen  $K, L, M, N$  in gewöhnlichen  $AA'BB'$ -Spektren entsprechen.

Tabelle 7. Die Invarianten der Teilspektrentransformationen  
A. Die Systeme  $a b_n$  und  $a b c$

| System  | Teil der HAMILTON-Matrix         | Invariante  | Invariantenteil               | Chemische Verschiebung                             | Spin-Spin-Kopplung   | Gemischte Terme             |
|---------|----------------------------------|---|-------------------------------|--|--|-----------------------------|
| $a b_n$ | $a_{11}$                         | $2a_{11} - (b_{11} + b_{22})$   | $v_a + v_b$                   | $J_{ab}(J_b + 1/2)$                                | 0  |                             |
|         | $b_{11}$<br>$b_{21}$             | $a_{11}^2 - 2a_{11}(b_{11} + b_{22}) + b_{11}b_{22} - b_{12}b_{21}$   | $v_a \cdot v_b$               | 0  |  | $J_{ab}(1/2 v_a + 1/2 v_b)$ |
|         | $a_{11}$                         | $3a_{11} - (b_{11} + b_{22} + b_{33})$  | $v_a + v_b + v_c$             | $J_{ab} + J_{ac} + J_{bc}$                         | 0  |                             |
| $a b c$ | $b_{11}$<br>$b_{21}$<br>$b_{31}$ | $3a_{11}^2 - 2a_{11}(b_{11} + b_{22} + b_{33}) + (b_{11}b_{22} + b_{11}b_{33} + b_{22}b_{33} - b_{12}^2 - b_{13}^2 - b_{23}^2)$ | $v_a v_b + v_a v_c + v_b v_c$ | $3/4 (J_{ab}J_{ac} + J_{ab}J_{bc} + J_{ac}J_{bc})$ | $1/2 \{ (v_a + v_b + v_c)(J_{ab} + J_{ac} + J_{bc}) + (J_{ab} v_c + J_{bc} v_a + J_{ac} v_b) \}$ |                             |

B. Das System  $a' b' b'$

| System     | Teil der HAMILTON-Matrix         | Invariante   | Invariantenteil | Chemische Verschiebung | Spin-Spin-Kopplung | Gemischte Terme         |
|------------|----------------------------------|--|-----------------|------------------------|--------------------|-------------------------|
| $a' b' b'$ | $a_{11}$                         | $2a_{11} - (b_{11} + b_{22})$  | 0               | $v_a \cdot v_b$        | $n/2$              | 0                       |
|            | $b_{11}$<br>$b_{21}$             | $a_{11}^2 - 2a_{11}(b_{11} + b_{22}) + b_{11}b_{22} - b_{12}b_{21}$  | $v_a \cdot v_b$ | 0                      |                    | $n/2 (v_a + v_b)$       |
|            | $b_{11}$<br>$b_{21}$             | $4(b_{11} + b_{22}) - 2(c_{11} + c_{22} + c_{33})$   | $4(v_a + v_b)$  | $2(n+k)$               | 0                  |                         |
|            | $c_{11}$<br>$c_{21}$<br>$c_{31}$ | $c_{13}$<br>$c_{23}$<br>$c_{33}$   |                 |                        |                    |                         |
|            | $d_{11}$<br>$d_{21}$             | $-(d_{11} + d_{22})(e_{11} + e_{22}) + 2\{ (d_{11}d_{22} - d_{12}d_{21}) + (e_{11}e_{22} - e_{12}e_{21}) \}$ | $v_a \cdot v_b$ | $-1/3 (l^2 + m^2)$     |                    | $(v_a - v_b) \cdot m/2$ |
|            | $e_{11}$<br>$e_{21}$             | $e_{13}$<br>$e_{23}$   |                 |                        |                    |                         |

*aa'bb'*-Teilspektrum ( $B_1$ - und  $B_2$ -Symmetriotyp)

$$\text{XI.} \quad \begin{aligned} \nu_a &= \nu_A + \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{AX'}) ; & l &= J_{AA'} - J_{AA''} + J_{XX'} \\ \nu_b &= \nu_A - \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{AX'}) ; & m &= 0 \\ k &= 2 J_{AA''} + 2 J_{XX'} ; & n &= J_{AA'} + J_{AA''} - J_{XX'} \end{aligned}$$

Die nach den Transformationen IX, X und XI berechneten Teilspektren werden in Fig. 2 zusammen mit dem Ausgangsspektrum dargestellt.

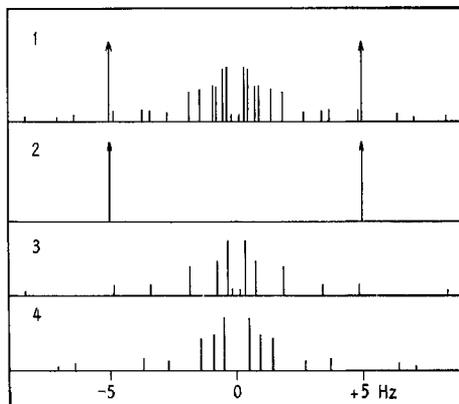


Fig. 2.  $AA'A''A'''$ -Teil des  $AA'A''A'''XX'$ -Spektrums und seine Teilspektren

1. Vollständiger  $AA'A''A'''$ -Teil; Parameter in Hz:

$$\begin{array}{ll} J_{AX} = 8,0 & J_{AA''} = 3,0 \\ J_{AX'} = 2,0 & J_{XX'} = 1,0 \\ J_{AA''} = 4,0 & J_{AA'} = 7,0 \end{array}$$

Die mit einem Pfeil versehenen Linien sind mit  $1/4$  der wahren Intensität gezeichnet.

2.  $a_4$ -Teilspektren (Transformation IX)
3.  $aa'bb'$ -Teilspektren (Transformation X),  $A_1$ - und  $A_2$ -Symmetriotyp
4.  $aa'bb'$ -Teilspektren (Transformation XI),  $B_1$ - und  $B_2$ -Symmetriotyp

Der  $XX'$ -Teil des Spektrums kann aus Tabelle 6 abgelesen werden. Innerhalb eines bestimmten Symmetriotyps sind die erlaubten Übergänge durch die Bedingungen  $\Delta F_z(XX') = \pm 1$  und  $\Delta F_z(AA'A''A'''XX') = \pm 1$  festgelegt. Wir erhalten  $2x_2$  und 10  $xy$ -Teilspektren. Dazu kommen zwei Energieniveaugruppierungen der Art (3:4:3) und (1:4:1), die keinem bekannten Teilspektrentyp zugeordnet werden können. Der  $XX'$ -Teil ist jedoch nicht von Interesse, da, wie aus den Teilspektrentransformationen hervorgeht, sämtliche Parameter des Problems aus der Analyse des  $AA'A''A'''$ -Teils erhalten werden können.

### 3.4. Das System $AA'A''XX'X''$



Da der Teilspektrenzerfall des Systems an anderer Stelle [6] beschrieben wurde, sollen direkt die dazugehörigen Transformationen angegeben werden. Der  $AA'A''$ -Teil des Spektrums zerfällt in  $2 a_3$ ,  $2 ab_2$  sowie  $2 abb'$ -Spektren.

$a_3$ -Teilspektren:

$$\text{XII.} \quad \nu_a = \nu_A \pm \frac{1}{2} (2 J_{AX} + J_{AX'})$$

$ab_2$ -Teilspektren: ( $A_1$ - und  $A_2$ -Symmetriotyp)

$$\text{XIII.} \quad \nu_a = \nu_A \pm \frac{1}{2} (2 J_{AX} - J_{AX'}) ; \quad J_{ab} = J_{AA'} + J_{XX'}$$

$$\nu_b = \nu_A \pm \frac{1}{2} J_{AX'}$$

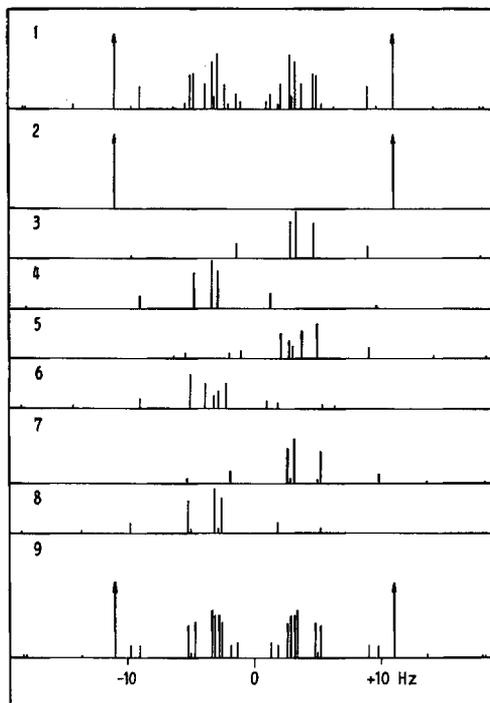


Fig. 3. Das  $AA'A''XX'X''$ -Spektrum und seine Teilspektren

1. Vollständiger  $XX'X''$ -Teil; Parameter in Hz:

$$\begin{array}{ll} J_{AX} = 10,0 & J_{AX'} = 2,0 \\ J_{AA'} = 2,0 & J_{XX'} = 8,0 \end{array}$$

Die mit einem Pfeil versehenen Linien sind mit halber Intensität gezeichnet.

- 2.  $a_3$ -Teilspektren (Transformation XII,  $A$  und  $X$  vertauscht)
- 3,4.  $xy_2$ -Teilspektren (Transformation XIII,  $A$  und  $X$  vertauscht)
- 5,6.  $xyy'$ -Teilspektren (Transformation XIV,  $A$  und  $X$  vertauscht)
- 7,8.  $abb'$ -Teilspektren (Transformation XIV)
- 9. Vollständiger  $AA'A''$ -Teil

*abb'*-Teilspektren: (*E*-Symmetrietyp)

$$\begin{aligned} \text{XIV.} \quad \nu_a &= \nu_A \pm \frac{1}{2} (2 J_{AX} - J_{AX'}) ; & J_{ab} &= J_{AA'} + \frac{1}{2} (\sqrt{3} - 1) J_{XX'} \\ \nu_b &= \nu_A \pm \frac{1}{2} J_{AX'} ; & J_{ac} &= J_{AA'} - \frac{1}{2} (\sqrt{3} + 1) J_{XX'} \\ \nu_c &= \nu_A \pm \frac{1}{2} J_{AX'} ; & J_{bc} &= J_{AA'} - \frac{1}{2} J_{XX'} . \end{aligned}$$

Eine Vertauschung von *A* mit *X* zeigt, dass die  $a_3$  und  $ab_2$  resp.  $x_3$  und  $xy_2$ -Teilspektren in den  $AA'A''$  und  $XX'X''$ -Teilen des Gesamtspektrums identisch sind. Der *abb'*- resp.  $xyy'$ -Teil hingegen erhält durch diese Vertauschung neue Kopplungskonstanten. Im Gegensatz zum  $AA'XX'$ - ist somit das  $AA'A''XX'X''$ -System für  $J_{AA'} \neq J_{XX'}$  nicht symmetrisch bezüglich einer Vertauschung von *A* mit *X*. In Fig. 3 werden gerechnete Spektren und Teilspektren des Systems dargestellt.

### 3.5. Das System $ABB'XX'$

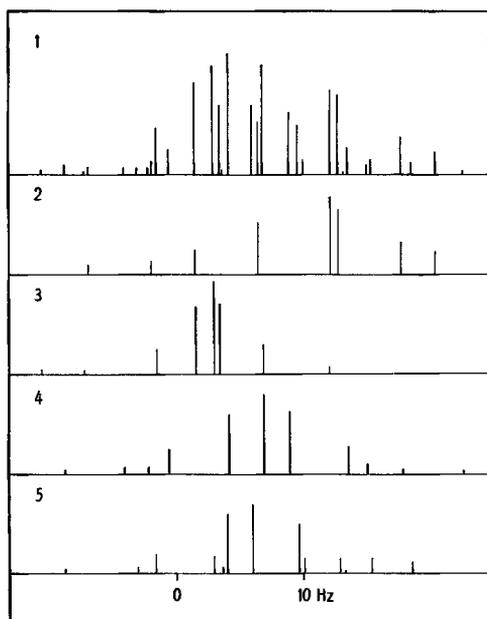
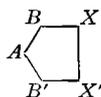


Fig. 4.  $ABB'$ -Teil des  $ABB'XX'$ -Spektrums und seine Teilspektren

1. Vollständiger  $ABB'$ -Teil; Parameter in Hz

$$\begin{array}{llll} \nu_a = 0 & J_{AB} = 7,0 & J_{AX} = 8,0 & J_{BX'} = 2,0 \\ \nu_b = 10,0 & J_{BB'} = 5,0 & J_{BX} = 3,0 & J_{XX'} = 3,0 \end{array}$$

2,3.  $ab_2$ -Teilspektren (Transformation XV)

4.  $abc$ -Teilspektrum (Transformation XVI),  $A_1$ -Symmetrietyp

5.  $abc$ -Teilspektrum (Transformation XVII),  $B_2$ -Symmetrietyp

Der Teilspektrenzerfall des Systems wurde von DIEHL *et al.* [3] untersucht. Der  $AB B'$ -Teil des Spektrums ist eine Überlagerung von  $2ab_2$ - und  $2abc$ -Teilspektren. Die Transformationen lauten:

$ab_2$ -Teilspektren:

$$\begin{aligned} \text{XV.} \quad \nu_a &= \nu_A \pm \frac{1}{2} J_{AX}; & J_{ab} &= J_{AB} \\ \nu_b &= \nu_B \pm \frac{1}{2} (J_{BX} + J_{BX'}) \end{aligned}$$

$abc$ -Teilspektrum ( $A_1$ -Symmetrie)

$$\begin{aligned} \text{XVI.} \quad \nu_a &= \nu_A; & J_{ab} &= J_{AB} \\ \nu_b &= \nu_B + \frac{1}{2} (J_{BX} - J_{BX'}); & J_{ac} &= J_{AB} \\ \nu_c &= \nu_B - \frac{1}{2} (J_{BX} - J_{BX'}); & J_{bc} &= J_{BB'} + J_{XX'} \end{aligned}$$

$abc$ -Teilspektrum ( $B_2$ -Symmetrie)

$$\begin{aligned} \nu_a &= \nu_A; & J_{ab} &= J_{AB} \\ \nu_b &= \nu_B + \frac{1}{2} (J_{BX} - J_{BX'}); & J_{ac} &= J_{AB} \\ \nu_c &= \nu_B - \frac{1}{2} (J_{BX} - J_{BX'}); & J_{bc} &= J_{BB'} - J_{XX'} \end{aligned}$$

An einem gerechneten Beispiel wird in Fig. 4 der Teilspektrenzerfall des Systems gezeigt.

Auf den  $XX'$ -Teil des Spektrums soll nicht weiter eingegangen werden, da durch die Analyse des  $AB B'$ -Teils sämtliche Parameter des Problems bestimmbar sind.

**4. Schlussfolgerungen.** – Enthält ein Spinsystem mindestens ein Paar schwach gekoppelte Kerne, so gibt es, wie oben gezeigt, einfache Teilspektren. Die einfachsten Teilspektren sind von der Kompliziertheit der stark gekoppelten Gruppen und treten für die Extremwerte der Spinkomponente  $F_z$  auf. So z. B. sind die  $ab_2$ - und die  $x_2$ -Teilspektren die einfachsten des Systems  $AB B'XX'$ . Sie entsprechen den Werten  $F_z(XX') = \pm 1$  und  $F_z(AB B') = \pm 3/2$ .

Gelingt es, diese Teilspektren zu identifizieren und zu analysieren, so ist eine direkte Bestimmung der chemischen Verschiebung innerhalb der stark gekoppelten Gruppe sowie der Summe der schwachen Kopplungskonstanten möglich. Die Methode der Teilspektrenanalyse wird deshalb von besonderem Interesse, z. B. bei Untersuchungen von Lösungsmiteleinflüssen, sein, bei welchen nur die chemische Verschiebung als Funktion der Verdünnung untersucht wird. Es ist in diesem Fall nicht nötig, für jede Verdünnung eine vollständige Analyse des Spektrums durchzuführen.

Das Identifizieren von Teilspektren kann in einfachen Fällen durch graphische Methoden [3], allgemein durch Anwendung der Doppelresonanz mit schwachem Hochfrequenzfeld [7] durchgeführt werden.

Während die Teilspektren mit extremen  $F_z$ -Werten immer eine einfache Bedeutung haben, ist es möglich, dass die restlichen Gruppierungen von Zuständen im Energieniveauschema sich keinem bekannten Teilspektrentyp zuordnen lassen. In Problemen der Form  $AA' \dots, BB' \dots, \dots, XX' \dots$  sind derartige Gruppierungen im  $XX' \dots$ -Spektrum zu erwarten. Sie sind jedoch nicht von Interesse, da sämtliche Parameter des Problems durch Analyse des  $AA' \dots, BB' \dots, \dots$ -Teils erhalten werden können. Enthält ein Spektrum jedoch zwei stark gekoppelte Gruppen chemisch nicht äquivalenter Kerne, im einfachsten Fall  $ABXY$ , so kann mit Hilfe der Teilspektrenanalyse nur eine teilweise Lösung des Problems erreicht werden. Auf die Diskussion von Spektren dieser Art soll an anderer Stelle eingegangen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Beiträge des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt. Dr. R. G. JONES (Ministry of Aviation, E.R.D.E., Waltham Abbey, England) bin ich für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

#### SUMMARY

After a short description of the principles of subspectral analysis, the method of subspectral transformations is introduced. Subspectral transformations transform parts of the Hamiltonian of complex nmr-problems into the Hamiltonian of simpler subproblems. The method is applied to spectra of the type  $AA'XX'$ ,  $AA'A''A'''XX'$ ,  $AA'A''XX'X''$  und  $ABB'XX'$  which are shown to be superpositions of simple and well known subspectra.

Physikalisches Institut der Universität Basel

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. R. WHITMAN, L. ONSAGER, M. SAUNDERS & H. T. DUBBS, *J. chem. Physics* **32**, 67 (1960).
- [2] J. A. POPLE & T. SCHAEFER, *Mol. Physics* **3**, 547 (1961); P. DIEHL & J. A. POPLE, *ibid.* **3**, 557 (1961).
- [3] P. DIEHL, R. G. JONES & H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chemistry* **43**, 81 (1965).
- [4] J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chemistry* **35**, 1060 (1957).
- [5] W. G. PATERSON & E. J. WELLS, *Mol. Spectroscopy* **14**, 101 (1964).
- [6] R. G. JONES, R. C. HIRST & H. J. BERNSTEIN, soll in *Canad. J. Chemistry* veröffentlicht werden.
- [7] W. A. ANDERSON & R. FREEMAN, *J. chem. Physics* **37**, 85 (1962).