

## 20. Über die Eigenschaften des $X_p$ -Teils von $A_nBX_p$ -Kernresonanzspektren

von P. Diehl und P. Weisenhorn

(22. XI. 66)

**1. Einführung.** – Obschon die Formeln für Frequenzen und Intensitäten der Übergänge des  $X_p$ -Teils von  $A_nBX_p$ -Spektren hergeleitet und tabelliert wurden [1], fehlt bis heute eine allgemeine Diskussion dieses Spektren-Typs. In der vorliegenden Arbeit soll deshalb auf die Teilspektrenanalyse, auf Symmetrieeigenschaften, auf die Bestimmung relativer Vorzeichen der Kopplungskonstanten sowie auf die Bedingungen für scheinbare Einfachheit des  $X_p$ -Teils für beliebige  $n$  und  $p$  eingegangen werden.

**2. Die Teilspektrenanalyse des  $X_p$ -Teils.** – 2.1. *Der Teilspektrenzerfall.* Wie am Beispiel eines  $A_2BX_2$ -Spektrums (Tabelle 1) gezeigt wird, lässt sich die Teilspektrenanalyse [2] des  $X_p$ -Teils direkt aus dem Wellenfunktionsdiagramm des  $A_nB$ -Teils ablesen, wobei an Stelle der Bedingungen  $\Delta F_z(A_nB) = \pm 1$ ,  $\Delta F_z(X_p) = 0$ , für erlaubte Übergänge die Bedingungen  $\Delta F_z(X_p) = \pm 1$  und  $\Delta F_z(A_nB) = 0$  verwendet werden müssen.

Tabelle 1. Herleitung des Teilspektrenzerfalls des  $X_2$ -Teils aus dem Wellenfunktionsdiagramm des  $A_2B$ -Teils

Die Zahlen bedeuten die Dimension der Hamiltonmatrix [2] [3]

Totalspin											
$I_A$	1	0				$I_A$	1	0			
$F_z(A_2BX_2)$						$F_z(X_2)$					
$5/2$	1					$\rightarrow$	1	2	2	1	1
$3/2$	2	1	1				0	1	2	2	1
$1/2$	2	2	1	1	1		-1	1	2	2	1
$-1/2$	1	2	2		1					1	1
$-3/2$		1	2		1						
$-5/2$			1								
$F_z(X_2)$	1	0	-1	1	0	-1	$F_z(A_2B)$	$3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
								$1/2$			$-1/2$

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass im  $X_p$ -Teil von  $A_nBX_p$ -Spektren nur zwei Typen von Energieniveauschemas in verschiedenen Zusammensetzungen auftreten können. Es sind dies:

$$(1:1) = \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} \quad \text{und} \quad (2:2) = \begin{array}{|c|} \hline \square \times \square \\ \hline \end{array}.$$

Der erste ist trivial und führt auf Singlett-Übergänge, die sich als effektive LARMOR-Frequenzen beschreiben lassen, sowie auf ganzzahlige Intensitäten  $[(p/4)(p+2)$  bzw.  $(1/4)(p+1)^2$  für  $p$  gerade oder ungerade]. In unserem Beispiel des  $A_2BX_2$ -Spektrums ergeben sich je 2 Übergänge der Intensität 1 an den Stellen

$$\omega_X \pm 1/2 (2 J_{AX} + J_{BX}) \quad \text{und} \quad \omega_X \pm 1/2 (J_{BX}).$$

Allgemein findet man Übergänge der Frequenzen

$$\omega_X \pm (I_A J_{AX} + 1/2 J_{BX}) . \quad \text{I}$$

Das Energieniveauschema (2:2), das im obigen Beispiel viermal vorkommt (je zweimal im Schema (2:2:2)), hat komplizierte Eigenschaften, da es von allen Parametern  $\delta_{AB}$ ,  $J_{AB}$ ,  $J_{AX}$  und  $J_{BX}$  abhängt. Die verschiedenen (2:2)-Teilspektren unterscheiden sich durch verschiedene Werte der Parameter  $I_A$ ,  $m_A$  und  $m_X$ . Die Zahl der Teilspektren eines  $X_p$ -Teils von  $A_n B X_p$ -Spektren ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2. Zahl der Teilspektren des  $X_p$ -Teils von  $A_n B X_p$ -Spektren

Parameter $n$	Parameter $p$	Zahl der verschiedenen Singlette	Zahl der Quartette
gerade	ungerade	$(n+2)$	$n(n+2)(p+1)^2/16$
gerade	gerade	$(n+2)$	$n(n+2)p(p+2)/16$
ungerade	gerade	$(n+1)$	$(n+1)^2 p(p+2)/16$
ungerade	ungerade	$(n+1)$	$(n+1)^2 (p+1)^2/16$

In Figur 1 wird eine Zusammenstellung von  $X_p$ -Teilen für verschiedene Werte von  $n$  und  $p$  gezeigt.

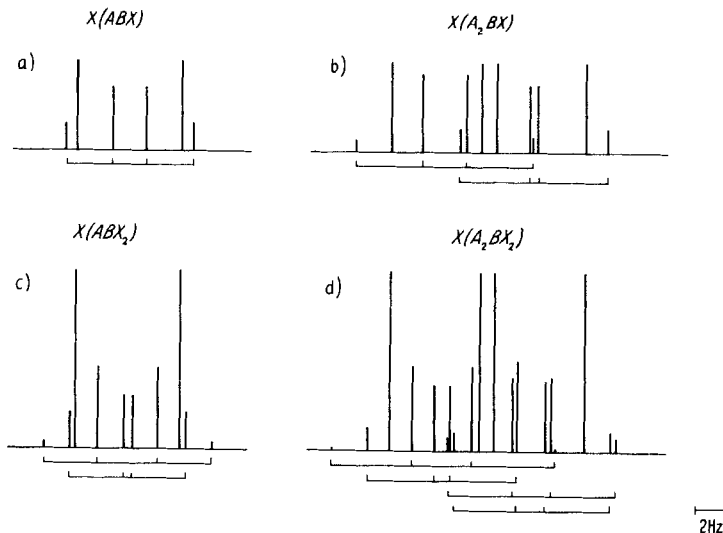


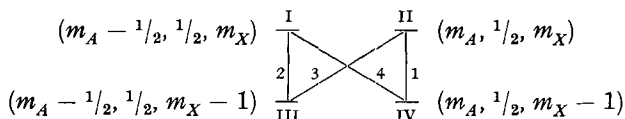
Fig. 1.  $X$ -Teile von  $A_n B X_p$ -Spektren und ihre Teilspektren (angedeutet als Quartette  $\llcorner \llcorner \llcorner \llcorner$ )

Parameter in Hz:  $\delta_{AB} = 2,0$ ;  $J_{AB} = 3,0$ ;  $J_{AX} = 6,0$ ;  $J_{BX} = 1,0$

a)  $ABX$ ; b)  $A_2BX$ ; c)  $ABX_2$ ; d)  $A_2BX_2$

Die Eigenschaften des (2:2)-Teilspektrums, das sich nicht auf ein einfacheres, schon bekanntes System transformieren lässt, werden im Abschnitt 2.2 diskutiert.

2.2. Die Eigenschaften des Teilspektrums (2:2). – 2.2.1. Allgemeine Aussagen über die Symmetrie des Teilspektrums. Zwei wichtige Eigenschaften des Energieniveauschemas:



lassen sich ohne Betrachtung der HAMILTON-Funktion herleiten. Es sind dies erstens die Symmetrie der Intensität. Da an den Stellen I und II dieselbe Intensität in das Diagramm «fließt» und auch an den Stellen III und IV gleichviel Intensität das Diagramm «verlässt», müssen die Amplituden der Linien 1 und 2 sowie 3 und 4 je gleich gross sein. Zweitens finden wir Symmetrie der Lage. Da die 4 Übergänge im Energieniveaudiagramm auf geschlossenem Weg durchlaufen werden können (2, 3, 1, 4), haben die Übergangsfrequenzen die gleiche Symmetrieeigenschaft wie diejenigen eines  $AB$ -Spektrums, d. h. die Übergänge 1 und 2 sowie 3 und 4 liegen je symmetrisch zum gemeinsamen Schwerpunkt.

2.2.2. Die Übergangsfrequenzen und Intensitäten. Die weiteren Eigenschaften des (2:2)-Teilspektrums müssen der HAMILTON-Funktion entnommen werden. In Tabelle 3 sind Frequenzen und Intensitäten zusammengestellt.

Tabelle 3. Frequenzen und Intensitäten von Übergängen im (2:2)-Teilspektrum des  $X_p$ -Teils von  $A_nBX_p$ -Spektralen [1]

Übergang	Frequenz	Intensität $\cdot \frac{(1+Q^2)(1+Q'^2)}{F_X^2 g(I_A) g(I_X)}$
1	$\omega_X + a J_{AX} + 1/2 (R - R')$	$(1 + Q Q')^2$
2	$\omega_X + a J_{AX} - 1/2 (R - R')$	$(1 + Q Q')^2$
3	$\omega_X + a J_{AX} + 1/2 (R + R')$	$(Q' - Q)^2$
4	$\omega_X + a J_{AX} - 1/2 (R + R')$	$(Q' - Q)^2$

$$\begin{aligned}
 R &= \sqrt{S^2 + F^2 J^2}; & S &= \delta - a J + \Delta J m_X \\
 R' &= \sqrt{S'^2 + F^2 J^2}; & S' &= \delta - a J + \Delta J (m_X - 1) \\
 \delta &= \delta_{AB}; & J &= J_{AB}; & \Delta J &= J_{AX} - J_{BX}; & a &= m_A + 1/2 \\
 F^2 &= F_A^2 = (I - m_A)(I + m_A + 1) = (I + 1/2)^2 - a^2; & I &= I_A \\
 Q &= J F / (S + R); & Q' &= J F / (S' + R')
 \end{aligned}$$

Tabelle 3 zeigt, dass das (2:2)-Teilspektrum ein Quartett von Linien mit Schwerpunkt an der Stelle  $\omega_X + a J_{AX}$  darstellt. Die Aufspaltung des Quartetts hängt über die Grösse  $S$  vom Wert von  $a$  ab, so dass die im  $X_p$ -Spektrum mit den Schwerpunkten  $\omega_X + a J_{AX}$  und  $\omega_X - a J_{AX}$  auftretenden Quartette verschiedene Aufspaltung aufweisen ( $a$  läuft im  $A_nBX_p$ -Spektrum von  $(n - 1)/2$ ,  $(n - 3)/2$  bis  $-(n - 1)/2$ ). Der  $X_p$ -Teil von  $A_nBX_p$ -Spektralen ist somit im Gegensatz zu der verschiedentlich in der Literatur vertretenen Ansicht [1] im allgemeinen nicht symmetrisch bezüglich  $\omega_X$ . Eine Ausnahme stellen die Spektren  $ABX_p$  dar, für welche  $n = 1$  und  $a = 0$  gilt und die Quartette somit den Schwerpunkt  $\omega_X$  aufweisen. Unter gewissen Bedingungen (siehe Abschnitt 3) kann auch für  $A_nBX_p$ -Spektralen mit  $n > 1$  die Asymmetrie verschwinden.

Die Frequenzunterschiede der Übergänge 1 und 2 bzw. 3 und 4 sind gegeben durch die Beträge  $|R - R'|$  bzw.  $|R + R'|$ . Je nachdem, ob  $R > R'$  oder  $R < R'$ , sind folglich die Linienlagen 1 und 2 vertauscht. Es folgen die Beziehungen:

$$\text{Für sign} \{ \Delta J [2(\delta - aJ) + \Delta J(2m_x - 1)] \} = \begin{cases} + \text{ gilt: } R > R' \\ - \text{ gilt: } R < R' \end{cases} \quad \text{II}$$

Aus den Angaben der Tabelle 3 lässt sich das folgende Verhalten der Teilspektren für extreme Werte der Parameter  $\Delta J$ ,  $J$  und  $\delta$  herleiten.

1. Geht  $\Delta J \rightarrow 0$ , so degeneriert das Quartett in ein Singlett an der Stelle  $\omega_x + aJ_{AX}$ . Der Abstand der intensiven Linien beträgt  $\Delta J(\delta - aJ)/\sqrt{\delta^2 + J^2(I + 1/2)^2 - 2\delta aJ}$ , während gleichzeitig die Kombinationslinien verschwinden.

2. Für  $J \rightarrow 0$  degeneriert das Quartett in ein Dublett mit der Aufspaltung  $\Delta J$ . Diese Degeneration entspricht dem Übergang:  $A_nBX_p \rightarrow A_nRX_p$ .

3. Ist  $\delta \approx 0$  ( $A_nBX_p \rightarrow A_nA'X_p$ ), so weisen die intensiven Übergänge den Abstand

$$\sqrt{J^2(I + 1/2)^2 + \Delta J^2 m_x^2 - 2aJ\Delta J m_x} - \sqrt{J^2(I + 1/2)^2 + \Delta J^2(m_x - 1)^2 - 2aJ\Delta J(m_x - 1)}$$

auf. Die Kombinationslinien haben eine endliche Intensität.

4. Falls gleichzeitig  $\Delta J$  und  $J$  gegen Null streben oder  $\delta$  viel grösser als  $J$  und  $\Delta J$  ist, degeneriert das Quartett in ein Singlett, wobei die Aufspaltung proportional  $\Delta J$  verschwindet. Die Kombinationslinienintensität strebt proportional der Grösse  $(F^2/4)(J^2 \cdot \Delta J^2/\delta^4)$  gegen Null.

5. Falls gleichzeitig  $\Delta J$  und  $\delta$  gegen Null streben oder  $J$  sehr gross wird, degeneriert das Quartett in ein Singlett. Die verschwindende Aufspaltung beträgt  $[a/(I + 1/2)] \cdot \Delta J$  und die Intensität der Kombinationslinien strebt proportional zur Grösse

$$[(I + 1/2 + a)(I + 1/2 - a)/(2I + 1)^4] [\Delta J/J]^2$$

gegen Null.

6. Gehen schliesslich  $\delta \rightarrow 0$  und  $J \rightarrow 0$  oder wird  $\Delta J$  sehr gross, so entsteht ein Dublett mit Aufspaltung  $\Delta J$ . Die Kombinationslinien verschwinden proportional zu  $[F^2/4 m_x^2 (m_x - 1)^2] [J^2/\Delta J^2]$ . Für die Werte  $m_x = 0$  und  $m_x = 1$  treten spezielle Verhältnisse ein. Es kann eine Intensitätsinversion auftreten, die im Abschnitt 2.2.3 behandelt werden soll.

Die Fälle 1 und 5 sind von besonderem Interesse, da sie auf scheinbar einfache Spektren führen. Diese Art von Degeneration wird in Abschnitt 4 behandelt.

2.2.3. *Die Intensitätsinversion.* In vielen praktisch vorkommenden Fällen von (2:2)-Teilspektren ist die Intensität der Übergänge 1 und 2 grösser als diejenige von 3 und 4 (3 und 4 werden Kombinationslinien genannt). Es lassen sich aber Bedingungen herleiten, unter welchen eine Intensitätsinversion auftritt:

Aus

$$\text{Int (1)}/\text{Int (3)} = (1 + QQ')^2/(Q - Q')^2 \leq 1 \quad \text{III}$$

folgt

$$[a/(I + 1/2)^2] [1 + (b\Delta J/2\delta)] - W \leq J/\delta \leq [a/(I + 1/2)^2] \dots [1 + (b\Delta J/2\delta)] + W \quad \text{IV}$$

als Wertebereich für  $J/\delta$ , für welchen die «äusseren» Linien von grösserer Intensität sind als die Zentrallinien. Der Wert von  $W$  ist wie folgt definiert:

$$W^2 = \{(\Delta J/2 \delta - \Delta J_1/2 \delta) (\Delta J/2 \delta - \Delta J_2/2 \delta)\} \{(I + 1/2)^2 - b^2 F^2\} / \{(I + 1/2)^4\},$$

wobei  $b = 2 m_X - 1$ ,  $\Delta J_1/2 \delta = F/(I + 1/2 - bF)$ ,  $\Delta J_2/2 \delta = -F/(I + 1/2 + bF)$ .

Dazu kommt die Nebenbedingung, dass  $\Delta J/\delta$  innerhalb des Bereichs  $\Delta J_1/\delta$  bis  $\Delta J_2/\delta$  liegen muss für Minimum [ $\text{sign}(I + 1/2 - bF)$ ;  $\text{sign}(I + 1/2 + bF) < 0$ ], oder  $\Delta J/\delta$  ausserhalb des Bereichs  $\Delta J_1/\delta$  bis  $\Delta J_2/\delta$  liegen muss für Minimum [ $\text{sign}(I + 1/2 - bF)$ ;  $\text{sign}(I + 1/2 + bF) > 0$ ].

Diese relativ komplizierten Bedingungen werden für den  $ABX$ -Fall besonders einfach. Man findet, da  $a = 0$  und  $b = 0$  sind, die folgende Ungleichung:

$$-\sqrt{(\Delta J/2 \delta)^2 - 1} \leq J/\delta \leq +\sqrt{(\Delta J/2 \delta)^2 - 1} \quad \text{V}$$

mit den Nebenbedingungen:

$$\Delta J/\delta < -2 \dots + 2 < \Delta J/\delta. \quad \text{VI}$$

Eine Intensitätsinversion des Quartetts kommt also im  $ABX$ -Fall nur für grosse  $\Delta J$  und kleine  $\delta$  in Frage. Die relativen Vorzeichen der Kopplungen  $J_{AX}$  und  $J_{BX}$  spielen insofern eine Rolle, als  $\Delta J$  für verschiedene Vorzeichen allgemein grösser wird als für gleiche Vorzeichen. In Fig. 2 wird die Intensitätsinversion an Beispielen dargestellt.

**3. Die Asymmetrie des  $X_p$ -Teils.** – Wie bereits in Abschnitt 2 erwähnt, ist die Asymmetrie bezüglich der Frequenz  $\omega_X$  des  $X_p$ -Teils von  $A_nBX_p$ -Spektren dadurch bedingt, dass die mit Schwerpunkten  $\omega_X + aJ_{AX}$  und  $\omega_X - aJ_{AX}$  auftretenden Quartette nicht die gleiche Aufspaltung aufweisen. Ein Mass für die Asymmetrie ist

$$A = |R(a) - R'(a)| - |R(-a) - R'(-a)|. \quad \text{VII}$$

Aus Tabelle 3 ist zu ersehen, dass  $A$  für  $\Delta J = 0$  und  $J = 0$  allgemein gleich null ist. Für  $\delta = 0$  hat  $A$  einen endlichen Wert, der aber dadurch kompensiert wird, dass gleichzeitig eine Asymmetrie der Grösse  $-A$  auftritt. Das Spektrum wird dadurch ebenfalls symmetrisch. In welchem Mass die Asymmetrie des Spektrums bei einer Annäherung der Parameter  $\Delta J$ ,  $J$  und  $\delta$  an den Wert null noch feststellbar ist, hängt davon ab, mit welcher Genauigkeit ein Abstand zweier Linien gemessen werden kann. Sind diese zwei Linien voneinander getrennt, so stellt ein bestimmter Bruchteil der Linienbreite z. B.  $(1/10) \Delta_{1/2} = \Delta_{1/2}'$  ein Mass dieser Präzision dar. Wenn hingegen die Linien beim Verschwinden der Asymmetrie überlappen, so ist die Linienbreite  $\Delta_{1/2}$  selber ein Mass der Genauigkeit. Im Folgenden werden die Bedingungen hergeleitet, die für das Verschwinden der Asymmetrie genügen. Es sind dies für getrennte Linien  $A \leq \Delta_{1/2}'$  und für überlappende Linien  $A \leq \Delta_{1/2}$ .

3.1. *Das Verschwinden der Asymmetrie für  $\Delta J \rightarrow 0$ .* Durch Entwickeln der Wurzeln für  $\Delta J \ll J$  und  $\delta$  in Beziehung VII folgt für das Verschwinden der Asymmetrie

$$\left| \frac{[\Delta J (\delta - aJ)] / [\sqrt{\delta^2 + J^2 (I + 1/2)^2 - 2 \delta aJ}]}{[\Delta J (\delta + aJ)]} \right| \leq \Delta_{1/2}, \quad \text{VIII}$$

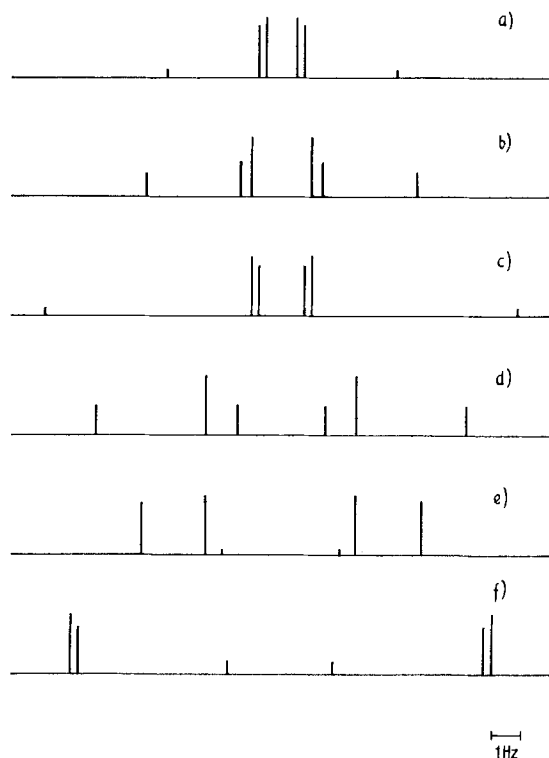


Fig. 2. Die Intensitätsinversion im X-Teil eines ABX-Spektrums

Parameter in Hz; Bedingung erfüllt = e Bedingung nicht erfüllt = n

	Parameter in Hz	Bedingung	
		V	VI
a)	$\delta_{AB} = 2,0; J_{AB} = 3,0; J_{AX} = 2,0; J_{BX} = -1,0$	n	n
b)	$\delta_{AB} = 2,0; J_{AB} = 3,0; J_{AX} = 2,0; J_{BX} = -4,0$	n	e
c)	$\delta_{AB} = 2,0; J_{AB} = 7,0; J_{AX} = 2,0; J_{BX} = -4,0$	n	e
d)	$\delta_{AB} = 2,0; J_{AB} = 4,0; J_{AX} = 2,0; J_{BX} = -7,0$	n, e	e
e)	$\delta_{AB} = 2,0; J_{AB} = 1,0; J_{AX} = 2,0; J_{BX} = -7,0$	e	e
f)	$\delta_{AB} = 2,0; J_{AB} = 3,0; J_{AX} = 13,0; J_{BX} = 1,0$	e	e

wobei die Vorzeichenwahl (- oder +) davon abhängt, ob  $P(a)$  und  $P(-a)$  gleiche oder verschiedene Vorzeichen haben.

$$P(a) = \Delta J [2(\delta - aJ) + \Delta J (2m_X - 1)]. \quad \text{IX}$$

Streben gleichzeitig  $\Delta J$  und  $\delta$  gegen den Wert null, so lautet die Bedingung

$$| [F^2 \Delta J / J (I + 1/2)^3] [2\delta + \Delta J (2m_X - 1)] | \leq \Delta_{1/2}. \quad \text{X}$$

3.2. Das Verschwinden der Asymmetrie für  $J \rightarrow 0$ . Das gleiche Verfahren wie in Abschnitt 3.1 führt zur Bedingung:

$$| a F^2 J^3 \Delta J [2\delta + \Delta J (2m_X - 1)] / (\delta + \Delta J m_X)^2 [\delta + \Delta J (m_X - 1)]^2 | \leq \Delta_{1/2}'. \quad \text{XI}$$

Geht gleichzeitig mit  $J \rightarrow 0$  auch  $\Delta J \rightarrow 0$ , so erhalten wir die Bedingung

$$|\{4 a J \Delta J / \delta^3\} \{a^2 J^2 + \Delta J^2 [1 + 3 m_x (m_x - 1)]\}| \leq \Delta_{1/2}. \quad \text{XII}$$

3.3. *Das Verhalten der Asymmetrie für  $\delta \rightarrow 0$ .* Wie bereits erwähnt, verschwindet allgemein die Asymmetrie im Fall  $\delta \rightarrow 0$ , weil der für die Übergänge  $[m_x \rightarrow (m_x - 1)]$  auftretende Wert  $A$  durch den Wert  $-A$  der Übergänge  $[(-m_x + 1) \rightarrow (-m_x)]$  kompensiert wird.

Die Bedingung für das Verschwinden der Asymmetrie lautet:

$$|2 \delta [\Delta J m_x - a] / \sqrt{J^2 (I + 1/2)^2 + \Delta J^2 m_x^2 - 2 a J \Delta J m_x}| \leq \Delta_{1/2}', \quad \text{XIII}$$

falls  $\text{sign}[P(a)] \neq \text{sign}[P(-a)]$ . Ist  $\text{sign}[P(a)] = \text{sign}[P(-a)]$ , so muss in Bedingung XIII  $m_x$  durch  $(m_x - 1)$  ersetzt werden.

Streben gleichzeitig  $\delta$  und  $J$  gegen den Wert Null, so folgt die Bedingung:

$$|a J \{J^2 F^2 - J^2 a^2 - 3 \delta^2\} / \{2 \Delta J^2 m_x^2 (m_x - 1)^2\}| \leq \Delta_{1/2}'. \quad \text{XIV}$$

Ist  $m_x = 0$  oder  $m_x = -1$ , so entsteht, da gewisse Wurzeln nicht entwickelt werden können, eine unübersichtliche Bedingung, die nicht angegeben werden soll.

Bedingungen XI, XIII und XIV zeigen, dass wegen der Kleinheit von  $\Delta_{1/2}'$  die Asymmetrie des  $X_p$ -Spektrums bis nahe an die verschwindenden Werte von  $\Delta J$ ,  $J$  und eventuell  $\delta$  verfolgt und nachgewiesen werden kann. In Fig. 3 ist das Verschwinden der Asymmetrie für verschiedene Bedingungen dargestellt.

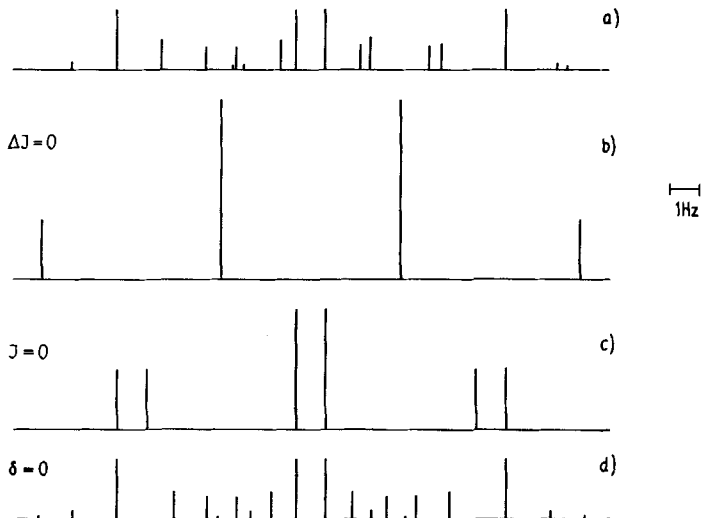


Fig. 3. *Das Verschwinden der Asymmetrie im X-Teil eines  $A_2 B X_2$ -Spektrums*

- Parameter in Hz: a)  $\delta_{AB} = 2,0$ ;  $J_{AB} = 3,0$ ;  $J_{AX} = 6,0$ ;  $J_{BX} = 1,0$   
 b) Wie a) aber  $J_{BX} = 6,0$ , d.h.  $\Delta J = 0$   
 c) Wie a) aber  $J_{AB} = 0$   
 d) Wie a) aber  $\delta_{AB} = 0$

**4. Scheinbar einfache Spektren des Typs  $X_p(A_nBX_p)$ .** – Der Begriff «scheinbar einfach» wird für Spektren verwendet, deren Teilspektren einzeln oder alle gleichzeitig in je eine einzige Linie degeneriert sind [4].

Ein scheinbar einfaches Spektrum des Typs  $X_p(A_nBX_p)$  weist also ausser den Übergängen der Frequenzen

$$\omega_X \pm (I_A J_{AX} + 1/2 J_{BX}) \quad (\text{Singlette}) \quad \text{XV}$$

noch solche der Frequenzen

$$\omega_X + a J_{AX}; \quad a = (n-1)/2 \dots - (n-1)/2 \quad \text{XVI}$$

auf.

In eine einzige Linie degenerierte Quartette treten unter den in Abschnitt 2.2.2 als Fälle 1, 4 und 5 beschriebenen Bedingungen auf.

4.1. *Scheinbare Einfachheit unter der Bedingung  $\Delta J \rightarrow 0$ .* Für den Fall, dass die scheinbare Einfachheit des  $X_p$ -Spektrums durch ungenügendes Auflösungsvermögen der Apparatur bedingt ist, folgt:

$$\left| \Delta J (\delta - aJ) / \sqrt{\delta^2 + J^2 (I + 1/2)^2 - 2 a \delta J} \right| \leq \Delta_{1/2}. \quad \text{XVII}$$

Ist die scheinbare Einfachheit des Spektrums durch ungenügende Empfindlichkeit des Spektrometers bedingt, so heisst die entsprechende Bedingung

$$\Delta J^2 J^2 F^2 \left[ 1 + (\delta - aJ) / \sqrt{\delta^2 + J^2 (I + 1/2)^2 - 2 a \delta J} \right]^2 / \left[ J^2 F^2 + (\delta - aJ + \sqrt{\delta^2 + J^2 (I + 1/2)^2 - 2 a \delta J})^2 \right]^2 < i. \quad \text{XVIII}$$

4.2. *Scheinbare Einfachheit für  $J \gg \delta$  und  $J \gg \Delta J$ .* Entsprechend der Bedingung XVII folgt:

$$\left| -2 a \Delta J / (2 I + 1) + \{ \Delta J [2 \delta + \Delta J (2 m_X - 1)] / J \} \{ 1 / (2 I + 1) - 4 a^2 / (2 I + 1)^3 \} \right| \leq \Delta_{1/2}. \quad \text{XIX}$$

Aus Beziehung XIX erhalten wir für  $ABX_p$ -Spektren ( $a = 0$ )

$$\left| \Delta J [2 \delta + \Delta J (2 m_X - 1)] / J (2 I + 1) \right| \leq \Delta_{1/2} \quad \text{XX}$$

und für  $a \neq 0$

$$\left| -2 a \Delta J / (2 I + 1) \right| \leq \Delta_{1/2}. \quad \text{XXI}$$

Es zeigt sich auch im  $X_p$ -Teil die bereits im  $A_n B$ -Teil [4] festgestellte Tatsache, dass  $ABX_p$ -Spektren leichter degenerieren als Spektren mit  $n > 1$ .

Ist die scheinbare Einfachheit des  $X_p$ -Spektrums durch ungenügende Empfindlichkeit der Apparatur bedingt, so heisst die entsprechende Amplitudenbedingung:

$$[4 (I + 1/2 + a) (I + 1/2 - a) / (2 I + 1)^4] [\Delta J / J]^2 \leq i. \quad \text{XXII}$$

Bedingung XXII ist allgemein kritischer als Bedingung XXI, weil sich die Grösse von  $i$  durch Verwendung von grossen Hochfrequenz-Amplituden stark verkleinern lässt. Fig. 4 zeigt einige gerechnete Beispiele.



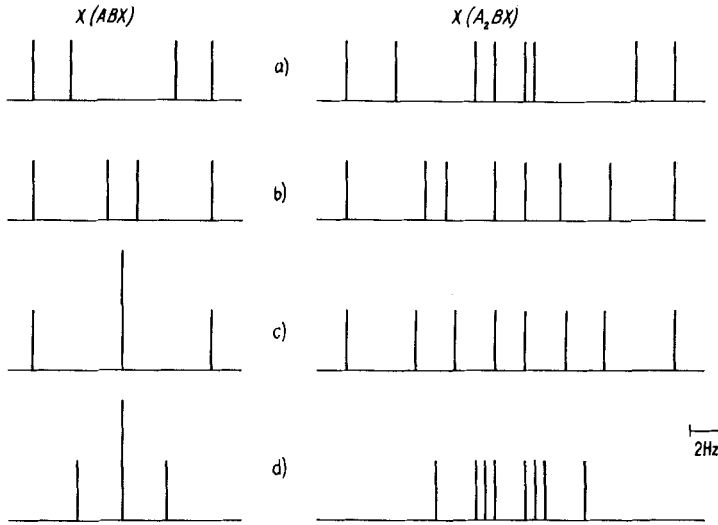


Fig. 4. X-Teil von ABX und  $A_2BX$ -Spektren; das Auftreten von scheinbar einfachen Spektren

Parameter in Hz:

a)	$\delta_{AB} = 28,0$ ;	$J_{AB} = 16,0$ ;	$J_{AX} = 10,0$ ;	$J_{BX} = 2,0$
b)	$\delta_{AB} = 4,0$ ;	$J_{AB} = 16,0$ ;	$J_{AX} = 10,0$ ;	$J_{BX} = 2,0$
c)	$\delta_{AB} = 0,0$ ;	$J_{AB} = 16,0$ ;	$J_{AX} = 10,0$ ;	$J_{BX} = 2,0$
d)	$\delta_{AB} = 0,0$ ;	$J_{AB} = 16,0$ ;	$J_{AX} = 4,0$ ;	$J_{BX} = 2,0$

**5. Die Bestimmung relativer Vorzeichen von Kopplungskonstanten aus dem  $X_p$ -Spektrum.** – Der  $X_p$ -Teil von  $A_nBX_p$ -Spektren ist schlecht geeignet für die Bestimmung der absoluten Werte der Parameter  $\Delta J$ ,  $J$  und  $\delta$ . So z. B. lassen sich die verschiedenen Singlettabstände  $|2 I_A J_{AX} + J_{BX}|$  (z. B.  $|2 J_{AX} + J_{BX}|$  und  $|J_{BX}|$  für  $A_2BX$ ) nicht voneinander unterscheiden. Dazu kommt, dass für unbestimmtes Vorzeichen von  $J_{AX}$  nicht feststellbar ist, welches Quartett an welchem Schwerpunkt  $(\omega_X + aJ_{AX})$  liegt.

Andererseits erlaubt der  $X_p$ -Teil eine rasche Bestimmung der relativen Vorzeichen aller Parameter, falls ihre Beträge bereits aus dem  $A_nB$ -Teil bekannt sind.

Wie im Abschnitt 2.2.2 erwähnt, treten die Linien der Quartette mit Abständen von  $m = |R - R'|$  und  $M = |R + R'|$  auf. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass das Produkt dieser Abstände den folgenden Wert hat:

$$Mm = |\Delta J [2\delta - 2aJ + \Delta J (2m_X - 1)]|. \quad \text{XXIII}$$

Für den speziellen Fall eines  $A_2BX$ -Spektrums weisen die aus dem Quartett mit Schwerpunkt an der Stelle  $\omega_X + 1/2|J_{AX}|$  bestimmten möglichen Produkte von  $(M \cdot m)$  als Funktion der relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten die in Tabelle 4 zusammengestellten Werte auf.

Tabelle 4 lässt sich sinngemäss auf beliebige  $n$  und  $p$  des  $A_nBX_p$ -Spektrums sowie auf negative  $\delta$  ausdehnen.

Tabelle 4. Bestimmung der relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten im  $X$ -Teil eines  $A_2BX$ -Spektrums ( $\delta$  sei positiv)

Relative Vorzeichen			Wert des Produktes $M \cdot m$ (Beziehung XXIII) für ein Quartett mit Schwerpunkt an der Stelle $w_X + 1/2  J_{AX} $
$J_{AB} = J$	$J_{AX}$	$J_{BX}$	
+	+	+	$ 2 [ J_{AX}  -  J_{BX} ] [\delta - 1/2  J ] $
+	-	+	$ 2 [ J_{AX}  +  J_{BX} ] [\delta - 1/2  J ] $
-	-	+	$ 2 [ J_{AX}  +  J_{BX} ] [\delta + 1/2  J ] $
-	+	+	$ 2 [ J_{AX}  -  J_{BX} ] [\delta + 1/2  J ] $

Die Messung des Produktes  $M \cdot m$  erlaubt, wie Tabelle 4 zeigt, eine eindeutige Bestimmung der relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten.

Aus Beziehung XXIII folgt ferner, dass in  $ABX_p$ -Spektren ( $a = 0$ ) das relative Vorzeichen von  $J$  nicht gemessen werden kann.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Beiträge des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt. Wir danken der Firma SANDOZ AG. für die uns am Computer Univac 1107 zur Verfügung gestellte Rechenzeit und Frau Dr. SEILER für die Programmierung der Rechnungen.

## SUMMARY

The subspectral breakdown of the  $X$ -part in  $A_nBX_p$ -spectra is derived and the general properties of the subspectra are discussed. The nature of the asymmetry of  $X_p$ -spectra for  $n > 1$  is explained and conditions for its disappearance are given. The degeneration of the  $X_p$ -part into deceptively simple spectra is described and degeneration conditions are derived. The determination of relative signs of coupling constants is discussed.

Physikalisches Institut  
der Universität Basel

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. W. EMSLEY, J. FEENEY & L. H. SUTCLIFFE, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», Vol. 1, S. 365, Pergamon Press, London 1965.
- [2] P. DIEHL, R. G. JONES & H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chemistry* **43**, 81 (1965); P. DIEHL, *Helv.* **48**, 567 (1965).
- [3] R. G. JONES & S. M. WALTER, *Mol. Physics* **10**, 363 (1966).
- [4] P. DIEHL, *Helv.* **47**, 1 (1964).