

Zur Theorie der NMR-Spektren von symmetrischen Spinsystemen mit $I=\frac{1}{2}$

Heinz Kleindienst

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. **28a**, 911–914 [1973]; eingegangen am 19. Januar 1973)

On the Theory of NMR-Spectra of Symmetrical Spin Systems with $I=\frac{1}{2}$

In this paper a group theoretical method for the determination of the optimal factorization of the Hamiltonian matrix is presented.

A. Allgemeine Theorie

1. Problemstellung

Gegeben sei ein Spinsystem aus N Kernen mit jeweiligem Spin $\frac{1}{2}$. Ferner sei \mathcal{H} der dem System zugeordnete Hamilton-Operator mit

$$\mathcal{H} = - \left\{ \sum_{j=1}^N \omega_j I_{zj} + \sum_{j < k} \sum J_{jk} I_j I_k \right\} \quad *$$

und G_H die Symmetriegruppe von \mathcal{H} sowie Π_H die zu G_H isomorphe Gruppe von Kern-Permutationen P_R , die \mathcal{H} invariant lassen. Der Definitionsbereich D_H des Operators \mathcal{H} ist ein 2^N -dimensionaler Vektorraum V über dem Körper der komplexen Zahlen, der durch 2^N Basisvektoren der Form $s_1 s_2 \dots s_N$ ($s_i = \alpha$ oder β) aufgespannt wird. Auf diese Produktbasis $\{\Phi_i\}$ bezogen, wird der Operator \mathcal{H} durch eine hermitesche Matrix dargestellt, die i. allg. nicht optimal faktorisiert ist. Da aber sowohl \mathcal{H} als auch I_z mit jedem Element $R \in G_H$ vertauschbar ist² und außerdem \mathcal{H} mit I_z kommutiert, gibt es ein gemeinsames System von Eigenfunktionen $\{\chi_i\}$ von \mathcal{H} und I_z , das sich nach den IR's (irreduziblen Darstellungen) der Symmetriegruppe G_H transformiert. Jedes χ_i lässt sich somit durch einen Eigenwert m_i von I_z und eine IR Γ_i von G_H charakterisieren, kurz durch das Paar (m_i, Γ_i) . Da alle Matrixelemente $(\chi_i | \mathcal{H} | \chi_i) = 0$ sind, wenn $(m_i, \Gamma_i) \neq (m_j, \Gamma_j)$ ist, weist die Matrixdarstellung von \mathcal{H} bez. der Basis $\{\chi_i\}$ die optimale Zerlegung in Submatrizen auf. Bislang erfolgte letztere durch Bestimmung der symmetrieadaptierten Basis $\{\chi_i\}$ mit Hilfe der Projektionsoperatorenmethode aus der obigen Produktbasis $\{\Phi_i\}$ ³. Wie im folgenden gezeigt wird, benötigt man die Basis $\{\chi_i\}$ aber gar nicht, sondern kann die ge-

wünschte Information direkt aus der Produktbasis $\{\Phi_i\}$ erhalten.

2. Konstruktion der Darstellungen $\Gamma^{(k)}$

Ordnet man die Produktbasis $\{\Phi_i\}$ in der Weise, daß in jeder Zeile des nachstehenden Schemas

$$\begin{array}{c} \alpha\alpha\dots\alpha\alpha \\ \alpha\alpha\dots\alpha\beta, \dots, \beta\alpha\dots\alpha\alpha \\ \alpha\alpha\dots\beta\beta, \dots, \dots, \dots, \beta\beta\dots\alpha\alpha \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \beta\beta\dots\beta\beta \end{array}$$

jeweils nur Basisfunktionen mit gleichem m , $-N/2 \leq m \leq N/2$, d. h. mit gleich vielen α 's und β 's stehen, so enthält die k -te Zeile des insgesamt aus $N+1$ Zeilen bestehenden Schemas $\binom{N}{k}$ Basisfunktionen $\Phi_i^{(k)}$ zum Eigenwert $m^{(k)} = N/2 - k$ von I_z , wenn die Numerierung der Zeilen durch $k = 0, \dots, N$ erfolgt, wobei k die Anzahl der in $\Phi_i^{(k)}$ vorkommenden β 's ist. Die Summe $\sum_{k=0}^N \binom{N}{k} = 2^N$ liefert in der Tat die Gesamtanzahl der Basisfunktionen Φ_i .

Das Entscheidende ist nun, daß bereits die Basisfunktionen der k -ten Zeile einen $\binom{N}{k}$ -dimensionalen Darstellungsraum $V^{(k)}$ einer i. allg. reduziblen Darstellung von G_H liefern, denn ist $R \in G_H$ eine beliebige Symmetriegeration und P_R die zugehörige Permutation der Kerne, so ist $P_R \Phi_{\nu}^{(k)}$ für jedes $\nu = 1, \dots, \binom{N}{k}$ wieder eine Basisfunktion der k -ten Zeile, wenn $\Phi_{\nu}^{(k)} \in V^{(k)}$ ist. Die Permutation P_R vertauscht nämlich nur die Plätze der α und β , ändert aber nicht deren Zahl. Ferner überzeugt man sich leicht, daß die Homomorphiebedingung

$$P_R P_{R'} = P_{RR'}$$

tatsächlich erfüllt ist. Somit induziert die Basis $\{\Phi_{\nu}^{(k)}\}$ eine Matrixdarstellung $\Gamma^{(k)}$ der Permutationsgruppe Π_H . Diese Darstellung $\Gamma^{(k)}$ ist aber gleichzeitig eine Darstellung von G_H , da G_H zu Π_H

Sonderdruckanforderungen an Dr. Heinz Kleindienst, Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, D-4000 Düsseldorf.

* Bezüglich der Bezeichnungen vgl. ¹.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

isomorph ist. Offensichtlich wird die optimale Faktorisierung erreicht, wenn es gelingt, die i. allg. reduzible Darstellung $\Gamma^{(k)}$ von G_H auszureduzieren, da dann nämlich jeder Vektorunerraum $V^{(k)}$ von V als direkte orthogonale Summe von Vektorräumen $V_i^{(k)}$ dargestellt ist, die ihrerseits eindeutig durch ein Paar $(m^{(k)}, \Gamma_i^{(k)})$ charakterisiert sind.

3. Bestimmung der IR's in $\Gamma^{(k)}$

Die Ausreduktion verlangt die Bestimmung der Charaktere $\chi^{(k)}(R)$ von $P_R \in \Pi_H$ in der Darstellung $\Gamma^{(k)}$. Dazu wird die Permutation P_R in elementfremde Zyklen zerlegt mit der Zyklenslänge

$$\lambda_1 = \mu_1, \quad \lambda_2 = \mu_2 - \mu_1, \dots, \quad \lambda_r = \mu_r - \mu_{r-1},$$

d. h., P_R besitzt eine Zyklenstruktur der Gestalt

$$P_R = (s_1 \dots s_{\mu_1}) (s_{\mu_1+1} \dots s_{\mu_2}) \dots (s_{\mu_{r-1}+1} \dots s_{\mu_r}),$$

wobei die $s_j \in \{1, 2, \dots, N\}$ sind und paarweise verschieden sind. In der Matrixdarstellung $\Gamma^{(k)}(R)$ von P_R liefern nur die von Null verschiedenen Diagonalelemente einen Beitrag zu $\chi^{(k)}(R)$, und zwar jeweils den Betrag 1, da die Matrixelemente von $\Gamma^{(k)}(R)$ nach Konstruktion nur Null oder Eins sein können. Anders ausgedrückt, nur Basisfunktionen, die von P_R invariant gelassen werden, für die also gilt

$$P_R \Phi_{\nu}^{(k)} = \Phi_{\nu}^{(k)},$$

liefern einen Beitrag zu $\chi^{(k)}(R)$ von jeweils 1. Somit ergibt sich der Charakter $\chi^{(k)}(R)$ als die Anzahl der Basisfunktionen $\Phi_{\nu}^{(k)}$, die von P_R invariant gelassen werden. Damit eine Basisfunktion invariant bleibt, muß sie eine entsprechende Zyklenstruktur wie P_R besitzen, d. h. von der Gestalt

$$\Phi_{\nu}^{(k)} = (s_1 s_2 \dots s_{\mu_1}) \dots (s_{\mu_{r-1}+1} \dots s_{\mu_r})$$

mit $s_j = \alpha$ oder β sein, wobei aber zusätzlich jeder einzelne Zyklus nur α 's oder β 's enthalten darf. Nun ist aber $\Phi_{\nu}^{(k)}$ schon völlig durch seine β -Zyklenstruktur bestimmt, d. h., es gibt eine umkehrbar eindeutige Zuordnung dergestalt, daß

$$\Phi_{\nu}^{(k)} \longleftrightarrow (\underbrace{\beta \dots \beta}_{\lambda_1\text{-Faktoren}})^{\varepsilon_1} \dots (\underbrace{\beta \dots \beta}_{\lambda_r\text{-Faktoren}})^{\varepsilon_r}$$

mit $\varepsilon_j = 0$ oder 1 und

$$\varepsilon_1 \lambda_1 + \dots + \varepsilon_r \lambda_r = k$$

ist, da k die Anzahl der in $\Phi_{\nu}^{(k)}$ vorkommenden β 's ist. Somit ergibt sich die Anzahl der invariant bleibenden $\Phi_{\nu}^{(k)}$ als die Zahl der möglichen Zerlegungen

von k in der Form

$$\varepsilon_1 \lambda_1 + \dots + \varepsilon_r \lambda_r = k \quad (1)$$

mit $\varepsilon_j = 0$ oder 1.

Satz 1: Die Zahl der möglichen Zerlegungen von k gemäß (1) und damit der Charakter $\chi^{(k)}(R)$ ist gleich dem Koeffizienten von x^k in dem Polynom

$$\begin{aligned} P_N(x; R) &= \sum_{k=0}^N \chi^{(k)}(R) x^k \\ &= (1 + x^{\lambda_1}) (1 + x^{\lambda_2}) \dots (1 + x^{\lambda_r}) \\ \text{mit} \quad &\sum_{i=1}^r \lambda_i = N. \end{aligned}$$

Beweis: Der Koeffizient von x^k ist gerade gleich der Anzahl der Möglichkeiten, mit der k durch Addition aus den Exponenten der x gebildet werden kann, wenn das Produkt ausmultipliziert wird.

4. Berechnung der Charaktere in $\Gamma^{(k)}$

Die in der NMR-Spektroskopie vorkommenden Symmetriegruppen G_H sind endliche Untergruppen der Punktgruppen, solange man nur starre Kernkonfigurationen berücksichtigt. Somit kommen als Symmetrieroberungen nur Spiegelungen σ und Drehungen C_n und daraus zusammengesetzte Operationen (Inversion i , Drehsymmetrie S_n) in Frage, wobei n in Praxis auf Werte ≤ 6 beschränkt ist. Die entsprechenden Permutationen P_R zeichnen sich durch einfache Zyklensstrukturen aus. Ist nämlich $R^n = E$ mit $R \in G_H$, so ist P_R das Produkt aus Einerzyklen und Zyklen der Länge $\leq n$, wobei die Anzahl der Einerzyklen gleich der Anzahl der Kerne ist, die bei R fix bleiben. Bis auf wenige Ausnahmen ist P_R sogar nur das Produkt aus Einerzyklen und Zyklen der Länge n . Für diesen dominierenden Fall sei der Charakter $\chi^{(k)}(R)$ explizit angegeben.

Es sei $R^n = E$. Ferner sei p die Anzahl der Einerzyklen, q die der Zyklen der Länge $n > 1$, dann ist

$$\begin{aligned} P_N(x; R) &= \sum_{k=0}^N \chi^{(k)}(R) x^k \\ &= (1 + x^n)^q (1 + x)^p; \quad n q + p = N. \quad (2) \end{aligned}$$

Satz 2: Es gilt

$$\chi^{(k)}(R) = \sum_{\mu=0}^{[k/n]} \binom{k}{\mu} \binom{p}{k-n\mu} * \quad (3)$$

* $[y]$ bedeutet die größte ganze Zahl $\leq y$.

Beweis:

$$(1+x^n)^q = \sum_{\mu=0}^q \binom{q}{\mu} x^{n\mu},$$

$$(1+x)^p = \sum_{\nu=0}^p \binom{p}{\nu} x^\nu.$$

Daraus folgt

$$(1+x^n)^q (1+x)^p = \sum_{\mu=0}^q \sum_{\nu=0}^p \binom{q}{\mu} \binom{p}{\nu} x^{n\mu+p\nu}.$$

Ordnen nach Potenzen x^k mit $k=n\mu+p\nu$ und $[(k-p)/n] \leq \mu \leq [k/n]$ wegen $0 \leq \nu \leq p$ ergibt

$$\chi^{(k)}(R) = \sum_{\mu=[(k-p)/n]}^{[k/n]} \sum_{\nu=0}^{[k/n]} \binom{q}{\mu} \binom{p}{k-n\mu} = \sum_{\mu=0}^{[k/n]} \binom{q}{\mu} \binom{p}{k-n\mu}.$$

Es ist erlaubt, die Summation bei $\mu=0$ zu beginnen, da $\binom{p}{k-n\mu}=0$ ist für $0 \leq \mu < [(k-p)/n]$, wenn $[(k-p)/n] > 0$ ist.

Bemerkung: Die Formel (2) bleibt auch für $p=0$ oder $q=0$ richtig, wenn man berücksichtigt, daß

$$\binom{0}{j} = \begin{cases} 1 & \text{für } j=0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}.$$

Im allgemeinen, d. h., wenn N nicht allzu groß ist, ist es günstiger, durch Ausrechnen des Polynoms $P_N(x; R)$ den Charakter $\chi^{(k)}(R)$ direkt aus dessen Koeffizienten zu entnehmen, als dafür die Formel (3) zu benutzen.

Da alle Permutationen mit der gleichen Zyklenstruktur eine Klasse konjugierter Elemente bilden (siehe Lit. ⁴), ist der Charakter $\chi^{(k)}$ für diese der selbe. Die Bestimmung der in $\Gamma^{(k)}$ vorkommenden IR's lässt sich jetzt leicht mit Hilfe der Formel

$$a_i^{(k)} = \frac{1}{\text{ord } G_H} \sum_{C_j} g_{C_j} \chi^{(k)}(C_j) \chi^{(\Gamma_i)}(C_j) \quad (4)$$

vornehmen, wobei $a_i^{(k)}$ angibt, wie oft die IR Γ_i in der Darstellung $\Gamma^{(k)}$ vorkommt. Dabei ist $\text{ord } G_H$

die Gruppenordnung, g_{C_j} die Anzahl der Permutationen P_R in der Klasse C_j , $\chi^{(k)}(C_j)$ der Charakter von P_R mit $R \in C_j$ und $\chi^{(\Gamma_i)}(C_j)$ der Charakter von C_j in der IR Γ_i , wie man ihn aus den Charakterentafeln der Punktgruppen entnimmt.

B. Anwendungen

1. Spinsysteme mit symmetrisch äquivalenten Kernen

Die effektive Ausreduktion von $\Gamma^{(k)}$ für ein Spinsystem AA'...BB'... kann nach zwei Methoden vorgenommen werden, wie in ⁵ ausgeführt. Die erste benutzt das Spinsystem als Ganzes, bei der zweiten zerlegt man das System in die Anteile AA'..., BB'..., ..., reduziert diese einzeln aus und erhält mit Hilfe der direkten Produkte die IR's. In der X-Approximation erhält man *nur* mit der zweiten Methode die maximale Faktorisierung der Säkular-determinante.

Nach der ersten Methode sei als Beispiel ein Spinsystem vom Typ [AB]₃ (D_3) * behandelt, wie es etwa im sym-Trifluorbenzol vorläge, wenn dort die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten von vergleichbarer Größenordnung wären.

Die Gruppe D_3 hat drei Klassen konjugierter Elemente $\{E\}$, $\{2 C_3\}$, $\{3 C_2'\}$, wie man aus der Charakterentafel

D_3	E	$2 C_3$	$3 C_2'$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

entnimmt. Es genügt somit, drei Polynome $P_6(x; R)$ zu berechnen mit $R = E$, C_3 oder C_2' als jeweils einen Repräsentanten einer der Klassen. Aus (2) ergibt sich mit $N = 6$

$$\begin{aligned} (i) \quad R = E: \quad p = 6, \quad q = 0, \quad n = 1, \quad P_6(x; E) &= (1+x)^6 = 1 + 6x + 15x^2 + 20x^3 + 15x^4 + 6x^5 + x^6; \\ (ii) \quad R = C_3: \quad p = 0, \quad q = 2, \quad n = 3, \quad P_6(x; C_3) &= (1+x^3)^2 = 1 + 2x^3 + x^6; \\ (iii) \quad R = C_2': \quad p = 2, \quad q = 2, \quad n = 3, \quad P_6(x; C_2') &= (1+x^2)^2 (1+x)^2 = 1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + 3x^4 + 2x^5 + x^6. \end{aligned}$$

Damit lassen sich die Charaktere $\chi^{(k)}(R)$ aus den Koeffizienten sofort ablesen und unter Berücksichtigung von $m^{(k)} = N/2 - k$, d. h. $m^{(k)} = 3 - k$, lassen sich die Paare $(m^{(k)}, \Gamma^{(k)})$ mit Hilfe von (4) direkt

berechnen. Ferner genügt es, sich auf nicht negativen Totalspin m_T , d. h. auf $k = 0, 1, 2, 3$ zu beschränken, da m_T und $-m_T$ dieselben Darstellungen liefern.

* Bezüglich der Bezeichnung vgl. man ⁶.

Zusammengefaßt erhält man Tabelle 1.

Tab. 1. Anzahl und Typ der in einem $[AB]_3(D_3)$ -System vorkommenden IR's.

m_T/Γ_i	A ₁	A ₂	E
3	1		
2	1	1	2
1	4	1	5
0	6	2	6
-1	4	1	5
-2	1	1	2
-3	1		

2. Die X-Approximation

Ist für ein symmetrisches Spinsystem

$$AA' \dots BB' \dots XX' \dots$$

die X-Approximation zulässig, so tritt eine zusätzliche Faktorisierung der Säkulardeterminante ein. Der Hamilton-Operator \mathcal{H} kommutiert nämlich nicht nur mit der z -Komponente des Gesamtspindrehimpulses, sondern auch mit den Teilkomponenten $I_z(AA' \dots BB' \dots) = I_{Az} + I_{A'z} + \dots + I_{Bz} + I_{B'z} + \dots$ und $I_z(XX' \dots) = I_{Xz} + I_{X'z} + \dots$,

wie in ⁷ bewiesen. Da aber sowohl \mathcal{H} , I_z , $I_z(AA' \dots)$ wie $I_z(XX' \dots)$ mit jedem Element $R \in G_H$ vertauschbar ist, gibt es ein gemeinsames System von Eigenfunktionen $\{\chi_i\}$, das sich nach den IR's der Symmetriegruppe G_H transformiert. Jedes χ_i läßt sich somit durch eine IR Γ_i und Eigenwerte m_i , $m_j(AA' \dots)$, $m_k(XX' \dots)$ der jeweiligen z -Komponente der Spindrehimpulse charakterisieren, wobei für die z -Komponente m_i des Totalspindrehimpulses gilt

$$m_i = m_j(AA' \dots) + m_k(XX' \dots).$$

m_T	$m(AA' \dots)$	$m(XX' \dots)$	$\Gamma(AA' \dots) \times \Gamma(XX' \dots)$	A ₁	A ₂	E
3	3/2	3/2	A ₁ × A ₁	1		
2	3/2	1/2	A ₁ × (A ₁ + E)	1		1
	1/2	3/2	(A ₁ + E) × A ₁	1		1
1	3/2	-1/2	A ₁ × (A ₁ + E)	1		1
	1/2	1/2	(A ₁ + E) × (A ₁ + E)	2	1	3
	-1/2	3/2	(A ₁ + E) × A ₁	1		1
0	3/2	-3/2	A ₁ × A ₁	1		
	1/2	-1/2	(A ₁ + E) × (A ₁ + E)	2	1	3
	-1/2	1/2	(A ₁ + E) × (A ₁ + E)	2	1	3
	-3/2	3/2	A ₁ × A ₁	1		

¹ P. L. Corio, Structure of High-Resolution NMR-Spectra, p. 147, Academic Press, New York 1966.

² Loc. cit. ¹, S. 347.

³ Loc. cit. ¹, S. 361 ff.

⁴ E. P. Wigner, Group Theory, p. 125, Academic Press, New York 1959.

An dem Spinsystem $[AX]_3(D_3)$ ^{8,9} (Bsp. sym-
C₆H₃F₃) sei die optimale Faktorisierung der Hamilton-Matrix demonstriert. Man betrachtet das A- bzw. X-System für sich und reduziert das so erhaltene $[A_3](D_3)$ - bzw. $[X]_3(D_3)$ -System nach dem unter Abschn. B 1 beschriebenen Verfahren aus. Das Ergebnis, dargestellt in Tab. 2, ist für das A- bzw. X-System dasselbe, wenn man für m einmal $m(AA' \dots)$ das andere Mal $m(XX' \dots)$ einsetzt. Nach der in ⁵ beschriebenen Methode erhält man das in Tab. 3 angegebene Resultat, wenn man berücksichtigt, daß für die Gruppe D_3 E × E reduzibel ist und die Ausreduktion liefert

$$E \times E = A_1 + A_2 + E.$$

Für negatives m_T sind Anzahl und Typ der vorkommenden IR's dieselben wie für die entsprechenden positiven m -Werte. Wie man durch Vergleich der Tab. 1 und 3 direkt ersieht, stimmt die Anzahl der zu ein und demselben m_T gehörenden IR's A₁, A₂ bzw. E in beiden Fällen überein, die X-Approximation liefert aber in der Tat eine weitere Faktorisierung der durch gleiches m_T und gleiches Γ_i charakterisierten Submatrix eines AA'...BB'...-Systems, wie es die Theorie verlangt.

Tab. 2. Anzahl und Typ der in einem $[A]_3$ bzw. $[X]_3$ -System vorkommenden IR's.

m/Γ	A ₁	A ₂	E
3/2	1		
1/2	1		1
-1/2	1		1
-2/2	1		

Tab. 3. Anzahl und Typ der in einem $[AX]_3(D_3)$ -System vorkommenden IR's mit $m_T \geq 0$.

⁵ Loc. cit. ¹, S. 373 ff.

⁶ C. W. Haigh, J. Chem. Soc. (A) 1970, 1682.

⁷ Loc. cit. ¹, S. 284 ff.

⁸ R. G. Jones, NMR-Basic Principles and Progress, Vol. 1, p. 136–139, Springer-Verlag, Berlin 1969.

⁹ Loc. cit. ¹, S. 403.