Zur Theorie der NMR-Spektren von symmetrischen Spinsystemen mit beliebigem Spin I

Heinz Kleindienst

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

(Z. Naturforsch. **28 a**, 915—918 [1973]; eingegangen am 1. Februar 1973)

On the Theory of NMR-Spectra of Symmetrical Spin System with Arbitrary Spin I

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 I, wobei I halb- oder ganzzahlig sein kann. Ferner sei $\mathcal{H}$ der dem System zugeordnete Hamilton-Operator mit

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

und G_H die Symmetriegruppe von $\mathcal{H}$, sowie Π_H die zu G_H isomorphe Gruppe von Kernpermutationen P_R, die $\mathcal{H}$ invariant lassen. Der Definitionsbereich D_H des Operators $\mathcal{H}$ ist ein $(2I+1)^N$-dimensionaler Vektorraum V über dem Körper der komplexen Zahlen, der durch $(2I+1)^N$ Basisvektoren der Form

$$s_{m_1} s_{m_2} \dots s_{m_N} \tag{1}$$

mit $m_j \in \{-I, -I+1, \dots, I-1, I\}$ 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. Analog der in [1] für Spinsysteme mit $I = 1/2$ geführten Argumentation besteht das Problem der optimalen Faktorisierung der Hamilton-Matrix in der Ausreduktion der durch den Totalspin m_T charakterisierten Darstellungen $\Gamma^{(m_T)}$.

2. Konstruktion und Ausreduktion der Darstellungen $\Gamma^{(m_T)}$

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

$$\begin{array}{c} s_I s_I \dots s_I \\ s_I s_I \dots s_I s_{I-1}, \dots, s_{I-1} s_I \dots s_I s_I \\ \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ s_{-I} s_{-I} \dots s_{-I} \end{array} \tag{2}$$

jeweils nur Basisfunktionen mit gleichem m_T $(-NI \leqq m_T \leqq NI)$ stehen, so liefern die in einer Zeile stehenden Basisfunktionen $\Phi_\nu^{(m_T)}$ einen Darstellungsraum $V^{(m_T)}$ einer i. allg. reduziblen Darstellung $\Gamma^{(m_T)}$ von G_H, was man genauso beweist, wie in [1].

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

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

d. h., P_R besitzt eine Zyklenstruktur der Gestalt

$$P_R = (t_1, \dots, t_{\mu_1})\,(t_{\mu_1+1}, \dots, t_{\mu_2}) \dots (t_{\mu_{r-1}+1}, \dots, t_{\mu_r}),$$

wobei die $t_j \in \{1, 2, \dots, N\}$ sind.

Kurze Schreibweise:

$$P_R = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r), \quad \sum_{i=1}^{r} \lambda_i = N.$$

Wie in [1] ausgeführt, liefern nur Basisfunktionen, die eine entsprechende Zyklenstruktur wie P_R besitzen, d. h. von der Gestalt

$$\Phi_\nu^{(m_T)} = \underbrace{(s_{m_1} \dots s_{m_1})}_{\lambda_1\text{-Faktoren}} \dots \underbrace{(s_{m_r} \dots s_{m_r})}_{\lambda_2\text{-Faktoren}}$$

mit $m_j \in \{-I, \dots, I\}$ sind, einen Beitrag zu $\chi^{(m_T)}(R)$, und zwar jeweils von 1. Die Bestimmung der Anzahl dieser gegenüber P_R invariant bleibenden Basisfunktionen ist äquivalent mit einem kombinatorischen Problem, nämlich der Bestimmung der Anzahl der verschiedenen N-Tupel aus nicht notwendigerweise verschiedenen Zahlen $m_j \in \{-I, \dots, I\}$ zu vorgege-

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

bener Quersumme $m_T = \sum_{j=1}^{N} m_j$, wobei die N-Tupel noch die zusätzliche Bedingung erfüllen, daß sie invariant gegenüber der Permutation P_R sind.

Die Lösung dieses Problems erfolgt durch Konstruktion der erzeugenden Funktionen; bez. dieses Begriffes in der additiven Zahlentheorie vgl. man [2]. Faßt man die s_{m_j} als reelle Variable auf, so liefert der folgende Satz die Anzahl der invariant bleibenden Basisfunktionen.

Satz 1: Der Charakter $\chi^{(m_T)}(R)$ von $P_R = (\lambda_1, \ldots, \lambda_r)$ in der Darstellung $\Gamma^{(m_T)}$ ist gleich der Summe der Koeffizienten von $s_{m_1} \ldots s_{m_N}$ mit $\sum_{j=1}^{N} m_j = m_T$ in dem Polynom

$$P_N^*(s_{-I}, \ldots, s_I; R) = \prod_{\nu=1}^{r} \left(\sum_{j=-I}^{I} s_j^{\lambda_\nu} \right). \tag{3}$$

Auf den einfachen *Beweis*, der durch Ausmultiplizieren der rechten Seite von (3) und Vergleich mit dem Schema (2) erfolgt, sei verzichtet.

Die Bestimmung des Charakters $\chi^{(m_T)}(R)$ aus Formel (3) hat den Nachteil, daß man erst das Polynom direkt ausrechnen muß und dann alle Koeffizienten aufzusummieren hat, die zu Produkten $s_{m_1} \ldots s_{m_N}$ mit gleichem $m_T = \sum m_j$ gehören. Das folgende Verfahren liefert eine weitaus einfachere Berechnungsmöglichkeit von $\chi^{(m_T)}(R)$.

Die Abbildung τ mit $\tau(s_j) = x^j$ ist bijektiv und hat außerdem die Eigenschaft, daß

$$\tau(s_j)\, \tau(s_k) = \tau(s_{j+k}) \tag{4}$$

ist. Durch Ersetzen von s_j durch x^j geht das Polynom P_N^* der $2I+1$ Veränderlichen s_j in eine Funktion $F(x; R)$ von nur einer Veränderlichen über mit

$$\begin{aligned} F(x; R) &= \prod_{\nu=1}^{r} \left(\sum_{j=-I}^{I} x^{j\lambda_\nu} \right) \\ &= (x^{-I\lambda_1} + \ldots + x^{I\lambda_1}) \ldots (x^{-I\lambda_r} + \ldots + x^{I\lambda_r}) \\ &= x^{-(\lambda_1+\lambda_2+\ldots+\lambda_r)I}\, (1 + x^{\lambda_1} + \ldots + x^{2I\lambda_1}) \\ &\qquad \ldots (1 + x^{\lambda_r} + \ldots + x^{2I\lambda_r}) \\ &= x^{-NI} P_N(x; R). \end{aligned}$$

Satz 2: Der Charakter $\chi^{(m_T)}(R)$ von $P_R = (\lambda_1, \ldots, \lambda_r)$ in der Darstellung $\Gamma^{(m_T)}$ ist gleich dem Koeffizienten von x^k mit $k = NI - m_T$ * in dem Polynom

$$P_N(x; R) = \prod_{\nu=1}^{r} \left(\sum_{j=0}^{2I} x^{j\lambda_\nu} \right). \tag{5}$$

* Aus Symmetriegründen haben x^k mit $k = NI + m_T$ und $k = NI - m_T$ denselben Koeffizienten.

Beweis: Durch die Eigenschaft (4) wird gewährleistet, daß alle Produkte $s_{m_1} \ldots s_{m_N}$ mit gleichem $m_T = \sum_{j=1}^{N} m_j$ durch die Abbildung τ auf dieselbe Potenz von x, nämlich x^{m_T} abgebildet werden.

3. Berechnung der Charaktere $\chi^{(m_T)}(R)$ in $\Gamma^{(m_T)}$

(i) $R = E$: Der Charakter $\chi^{(m_T)}(E)$ liefert offensichtlich die Dimension des Darstellungsraumes $V^{(m_T)}$, da alle Funktionen aus $V^{(m_T)}$ bezügl. der Permutation P_E invariant bleiben. Wegen $P_E = (1, \ldots, 1)$, d. h.

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \ldots \lambda_N = 1$$

folgt

$$P_N(x; E) = \prod_{\nu=1}^{N} \left(\sum_{l=0}^{2I} x^j \right) = \left(\sum_{=0}^{2I} x^j \right)^N = \left(\frac{1 - x^{2I+1}}{1 - x} \right)^N.$$

Potenzreihenentwicklung von

$$\frac{1}{(1-x)^N} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \binom{N-1+\nu}{\nu} x^\nu = \sum_{\nu=0}^{\infty} \binom{N-1+\nu}{N-1} x^\nu$$

und der Binomische Lehrsatz für

$$(1 - x^{2I+1})^N = \sum_{\mu=0}^{N} (-1)^\mu \binom{N}{\mu} x^{(2I+1)\mu}$$

liefern analog zu der Beweisführung in [1]

$$\chi^{(m_T)}(E) = \sum_{\mu=0}^{N} (-1)^\mu \binom{N}{\mu} \binom{N-1+k-(2I+1)\mu}{N-1}$$

mit $k = NI - m_T$. Man beachte: Ist $\mu > k/(2I+1)$, so ist der zweite Faktor Null!

Damit ist zugleich ein Beweis einer in [3] angegebenen Formel zur Berechnung der Intensität von Hyperfeinstrukturlinien geführt.

(ii) Es sei $R^n = E$ mit $R \in G_H$. Ferner sei p die Anzahl der Einerzyklen, d. h. die Anzahl der Kerne, die gegenüber R fix bleiben, q die Anzahl der Zyklen der Länge $n > 1$, dann ist mit $p + nq = N$

$$\begin{aligned} P_N(x; R) &= \left(\sum_{j=0}^{2I} x^j \right)^p \left(\sum_{l=0}^{2I} x^{nl} \right)^q \\ &= \left(\frac{1 - x^{2I+1}}{1 - x} \right)^p \left(\frac{1 - x^{2nI+1}}{1 - x^n} \right)^q. \end{aligned} \tag{6}$$

Mit Hilfe von Reihenentwicklung und obiger Schlußweise könnte man auch in diesem Fall einen expliziten Ausdruck für $\chi^{(m_T)}(R)$ herleiten. Für nicht zu große N und I ist es aber zweckmäßiger, das Polynom $P_N(x; R)$ direkt auszurechnen und den Charakter $\chi^{(m_T)}(R)$ aus den Koeffizienten zu entnehmen.

Da alle Permutationen mit der gleichen Zyklenstruktur eine Klasse konjugierter Elemente bilden, ist der Charakter für diese derselbe. Die Bestimmung der in $\Gamma^{(m_T)}$ vorkommenden IR's (irreduzible Darstellungen) läßt sich jetzt leicht mit Hilfe der Formel

$$a_{\Gamma_i}^{(m_T)} = \left(\frac{1}{\text{ord } G_H}\right) \sum_{C_j} g_{C_j} \, \chi^{(m_T)}(C_j) \; \chi^{\Gamma_i}(C_j) \qquad (7)$$

vornehmen; bezügl. der Bezeichnungen siehe [1].

B. Anwendungen

1. Spinsysteme mit symmetrisch äquivalenten Kernen und beliebigem Spin I

An dem Spinsystem $[[A]_2 X]_2$ (C_{2v}), wie es z. B. in Cyclobuten-d_6 vorliegt, sei die optimale Faktorisierung der Hamilton-Matrix demonstriert. Man betrachtet zunächst das A- bzw. X-System für sich und reduziert das so erhaltene $[A]_4$- bzw. $[X]_2$-System bezügl. der Gruppe C_{2v} aus. Mit Hilfe der direkten Produkte erhält man dann Anzahl der Typ der gesuchten IR's, wie in [4] bewiesen. Die Gruppe C_{2v} hat vier Klassen konjugierter Elemente, wie man aus der Charakterentafel

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	−1
B_2	1	−1	−1	1

entnimmt.

a) Reduktion des $[A]_4$-Systems: Es genügt nur zwei Polynome zu berechnen, da alle zweizähligen Symmetrieoperationen C_2, σ_v, σ_v' wegen gleicher Zyklenstruktur – die Anzahl der fix bleibenden Kerne ist Null – denselben Charakter liefern. Ferner kann man sich auf $m_T = N I - k = 4 - k \geqq 0$, d. h. auf $0 \leqq k \leqq 4$ beschränken, da m_T und $-m_T$ dieselben Darstellungen liefern. Aus (6) ergibt sich mit $N = 4$ und $I = 1$

(i) $R = E$; $p = 4$, $q = 0$, $n = 1$,
$P_4(x; E) = (1 + x + x^2)^4$
$= 1 + 4x + 10x^2 + 16x^3 + 19x^4 + \ldots$;

(ii) $R = C_2$, σ_v oder σ_v'; $p = 0$, $q = 2$, $n = 2$,
$P_4(x; C_2) = (1 + x^2 + x^4)^2 = 1 + 2x^2 + 3x^4 + \ldots$.

Damit lassen sich die Charaktere aus den Koeffizienten sofort ablesen und unter Berücksichtigung von $m_T = N I - k$ erhält man mit Hilfe von (7) die in Tab. 1 dargestellten IR's. Für negatives m_T ist die Tabelle symmetrisch zu $m_T = 0$ zu ergänzen.

Tab. 1. Anzahl und Typ, der in einem $[A]_4$-System mit Spin I = 1 vorkommenden IR's.

Γ/m_T	4	3	2	1	0
A_1	1	1	4	4	7
A_2		1	2	4	4
B_1		1	2	4	4
B_2		1	2	4	4

b) Reduktion des $[X]_2$-Systems: Aus (6) ergibt sich mit $N = 2$ und $I = 1$

(i) $R = E$ oder σ_v,
$P_2(x; E) = (1 + x + x^2)^2 = 1 + 2x + 3x^2 + \ldots$;

(ii) $R = C_2$ oder σ_v',
$P_2(x; C_2) = 1 + x^2 + x^4$.

Mit Hilfe von (7) erhält man sofort Tabelle 2.

Tab. 2. Anzahl und Typ, der in einem $[X]_2$-System mit Spin $I = 1$ vorkommenden IR's.

Γ/m_T	2	1	0
A_1	1	1	2
A_2			
B_1		1	1
B_2			

Unter Berücksichtigung der Regeln für direkte Produkte, wie $A_1 \times A_1 = A_1$ usw., die man für die Gruppe C_{2v} sofort aus der Charakterentafel entnimmt, kann die Ausreduktion für das $[[A]_2 X]_2$ (C_{2v})-System leicht vorgenommen werden. Das Ergebnis ist in Tab. 3 dargestellt, wobei für negatives m_T die Tabelle symmetrisch zu $m_T = 0$ zu ergänzen ist.

2. Spinsysteme mit symmetrisch äquivalenten Gruppen

Enthält ein Spinsystem symmetrisch äquivalente Gruppe von Kernen, so tritt eine zusätzliche Faktorisierung der Säkulardeterminante ein. Der Hamilton-Operator $\mathcal{H}$ kommutiert nicht nur mit der z-Komponente I_z des Gesamtspindrehimpulses, sondern auch mit dem Quadrat I_S^2 des Spindrehimpulses, wobei S eine Gruppe magn. äquivalenter Kerne ist [5]. Da sowohl H, I_z wie I_S^2 mit jedem Element $R \in G_H$ vertauschbar ist [6], gibt es ein gemeinsames System von Eigenfunktionen, das sich nach den IR's der Symmetriegruppe G_H transformiert.

Um in diesem Fall die maximale Faktorisierung zu erhalten, zerlegt man das Spinsystem in irredu-

Tab. 3. Anzahl und Typ, der in einem $[[A]_2X]_2$-System vorkommenden IR's, für Kerne mit $I=1$.

m_T	6	5		4			3				2					1					0				
$m_{AA'}\dots$	4	4	3	4	3	2	4	3	2	1	4	3	2	1	0	3	2	1	0	−1	2	1	0	−1	−2
$m_{XX'}\dots$	2	1	2	0	1	2	−1	0	1	2	−2	−1	0	1	2	−2	−1	0	1	2	−2	−1	0	1	2
A_1	1	1	1	2	2	4	1	3	6	4	1	2	10	8	7	1	6	12	11	4	4	8	18	8	4
A_2			1		2	2		3	4	4		2	6	8	4	1	4	12	8	4	2	8	12	8	2
B_1		1	1	1	2	2	1	3	6	4		2	8	8	4	1	6	12	11	4	2	8	15	8	2
B_2			1		2	2		3	4	4		2	6	8	4	1	4	12	8	4	2	8	12	8	2

zible Komponenten, wie es in [7] beschrieben ist, und reduziert diese Komponenten einzeln nach dem unter B1 exerzierten Verfahren aus. Selbst bei Spinsystemen, die nur Kernen mit Spin $I=1/2$ besitzen, ist die Behandlung von irreduziblen Komponenten mit Spin $I>1/2$ nicht zu vermeiden, wie schon eines der einfachsten Beispiele eines Spinsystems mit symmetrisch äquivalenten Gruppen von Kernen zeigt, man vgl. auch [7].

Beispiel: $[A_2X]_2$-System

$$A_2A_2'XX' = A_1A_1'X_{1/2}X_{1/2}' + 2\,A_1A_0'X_{1/2}X_{1/2}' + A_0A_0'X_{1/2}X_{1/2}'.$$

3. Spinsysteme mit nicht starrer Kernkonfiguration

Das in Teil A beschriebene Verfahren ist auch für nicht starre Systeme anwendbar, da in die Berechnung der Charaktere nach (5) nur die Zyklenstruktur der entsprechenden Permutation eingeht. Da aber jede Gruppe und damit auch jede Symmetriegruppe G_H zu einer Gruppe von Permutationen Π_H isomorph ist, ist die Zyklenstruktur bekannt und erst recht dann, wenn man die Symmetriegruppe G_H geradezu als eine Gruppe von Kernpermutationen definiert, die den Hamilton-Operator $\mathcal{H}$ invariant läßt [8].

[1] H. Kleindienst, Z. Naturforsch. **28 a**, 911 [1973].
[2] G. H. Hardy u. E. M. Wright, Einführung in die Zahlentheorie, p. 310 ff., R. Oldenburg, München 1958.
[3] E. Kuss u. U. Brehm, Org. Magn. Resonance **3**, 325 [1971].
[4] P. L. Corio, Structure of High-Resolution NMR-Spectra, p. 391 ff., Academic Press, New York 1966.
[5] Loc. cit. [4], S. 178.
[6] Loc. cit. [4], S. 347.
[7] Loc. cit. [4], S. 385 ff.
[8] R. G. Jones, NMR-Basic Principles and Progress, Vol. 1, p. 106–108, Springer-Verlag, Berlin 1969.