EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVI KÖIDE
FÜÜSIKA * MATEMAATIKA. 1967, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVI
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1967, № 4

https://doi.org/10.3176/phys.math.1967.4.13

LÜHIUURIMUSI * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. САЛУМ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ КОНСТАНТ ЯМР ПРИ ПОМОЩИ ЭЦВМ

V. SALUM. TMR SPEKTRI KONSTANTIDE MÄÄRAMINE ELEKTRONARVUTIL

V. SALUM. COMPUTER TECHNIQUE IN THE ASSIGNMENT OF NMR SPECTRA

Объем расчетов, связанных с определением из экспериментальных спектров ЯМР констант спин-спинового взаимодействия и химической связи — спектральных констант — требует применения ЭЦВМ. Труднее всего программируется индексация (assignment) спектральных линий, т. е. отнесение линий к энергетическим уровням системы. В основном для этой цели пользуются не расчетами, а экспериментальным методом двойного резонанса [4–6, 8–11], связанным со значительной затратой времени для анализа спектров. Имеются попытки непосредственной индексации линий расчетным путем [1, 3, 7, 12], причем лишь некоторые авторы [3, 7] используют для этого ЭЦВМ. Программы, предложенные ими, реализуемы лишь на мощных ЭЦВМ, например IBM—7090, и не гарантируют однозначности результатов.

Индексация спектральных линий основывается на двух правилах для сумм частот и интенсивностей

$$\nu_{ii} + \nu_{jk} + \nu_{ke} + \ldots\ldots \nu_{pq} = E_i - E_q \tag{1}$$

$$\sum_i I_{ij} - \sum I_{jk} = 2m, \tag{2}$$

где

ν_{ij} — частоты перехода между уровнями энергии E_i и E_j,
I_{ij} — интенсивность перехода между уровнями i и j,
m — магнитное квантовое число.

Учитывая правило отбора $\Delta m = \pm 1$, можно систему (1) привести к виду

$$\nu_{ij} + \nu_{jm} = \nu_{ik} + \nu_{km}$$

или

$$\nu_{ij} - \nu_{ik} = \nu_{km} - \nu_{jm}. \tag{3}$$

Среди последних равенств имеется

$$\binom{2n}{n-1} - 2^n + 1$$ независимых,

где n — количество ядер в системе.

Энергетические уровни с одинаковыми квантовыми числами являются неразличимыми по признаку (3). Из полученного множества систем индексации, удовлетворяющих (3), истинная система определяется при помощи правила (2), доказательство которого приводится рядом авторов [2, 3, 12].

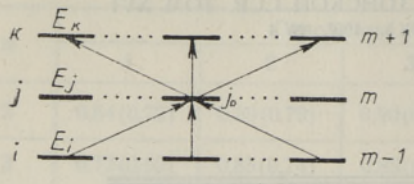

Рис. 1.

В работах [3, 7] все возможные системы индексов, удовлетворяющие равенствам (3), строились непосредственно, исходя из экспериментальных спектров; верная система выбиралась на основе правил (2).

Разрешающая способность и чувствительность спектрометров, а также погрешность измерений влияют на вид экспериментальных спектров. Вследствие этого невозможно построить и проверить все системы индексации.

Публикуемый в настоящей работе алгоритм для индексации спектральных линий основывается на зависимостях, вытекающих из теории графов * [12], которые позволяют по одному известному варианту индексации построить все остальные. Этот алгоритм делится на две части:

1. Нахождение из экспериментальных данных одного возможного варианта индексации, называемого начальным графом.

2. Образование всех возможных графов индексации и выделение из них верного при помощи правил (2).

Для системы ABC, таким образом, при нахождении начального графа вычисляют все возможные разности между частотами спектральных линий, которые затем группируются, исходя из их равенства с задаваемой точностью. За первую выбирается любая группа из четырех равных разностей

$$a - b = c - d = e - f = g - h,$$

которую располагают на графе (рис. 2); зависимости (3) обеспечиваются приписыванием дугам следующих порядковых номеров:

$$a \to 1 \quad c \to 7 \quad e \to 8 \quad g \to 9$$
$$b \to 2 \quad d \to 4 \quad f \to 5 \quad h \to 6.$$

Затем на основании зависимости, полученной в работе [12],

$$1 - 7 = 2 - 4 = 11 - 15 = 12 - 14$$

из равных разностей выбирается группа, содержащая разности $a - c$ и $b - d$. В этой группе

$$a - c = b - d = m - n = o - p = k.$$

Остальные четыре линии последнего равенства наносятся на граф следующим образом:

$$m \to 11, \quad n \to 15, \quad o \to 12, \quad p \to 14.$$

* Любое конечное множество, состоящее из попарно соединяемых элементов, можно реализовать при помощи графа в трехмерном пространстве. Для этого каждому элементу ставится в соответствие одна точка пространства, называемая вершиной. Вершины, соответствующие связанным друг с другом элементам, соединяются так называемыми дугами. В ЯМР вершинам графа соответствуют энергетические уровни, а дугам — переходы между ними.

Если отсутствует группа, содержащая линии a, b, c и d одновременно, или для них не выполнено условие

$$a - c = b - d,$$

то предшествующий процесс повторяют, начиная со следующей четырехчленной группы.

Остальные три спектральные линии определяются расчетным путем, исходя из равенств (3)

$$\begin{aligned} 3 &= 2 + 8 - 11 \\ 13 &= 5 + 14 - 4 \\ 10 &= 1 + 4 - 3. \end{aligned}$$

Для образования всех возможных графов на начальном графе выделяются два четырехэлементных непересекающихся кольца *. Кольцо, двум вершинам p_1 и p_2 которого соответствуют энергетические уровни со спиновым квантовым числом $m = -\frac{1}{2}$, обозначается C_1, а кольцо, двум вершинам q_1 и q_2 которого соответствуют энергетические уровни со спиновым квантовым числом $+\frac{1}{2} - C_2$ (рис. 2). Кольцо, в которое входит последовательность p_1, q_1, p_2, q_2, обозначается через C_{12}.

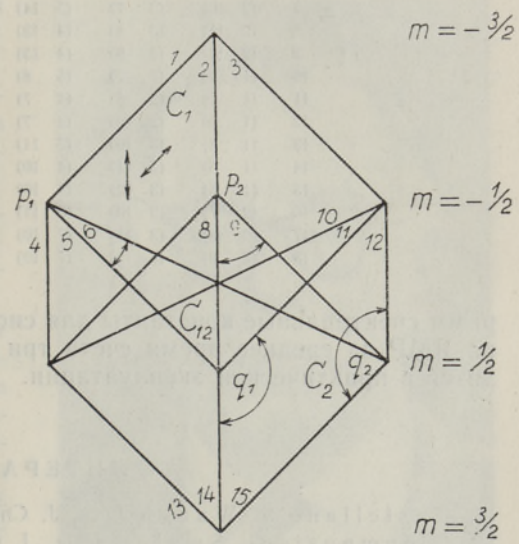

Рис. 2.

Инвариантные относительно равенства (1) преобразования графа получаются путем одновременного применения трех следующих правил:

I Меняются местами противолежащие дуги в кольце C_1.

II Меняются местами сходящиеся к вершине p_1 дуги кольца C_{12} и дуги, сходящиеся к вершине p_2.

III Меняются местами сходящиеся к вершине q_1 дуги кольца C_2 и дуги, сходящиеся к вершине q_2.

Приведенные выше преобразования показаны на рис. 2, где приведен случай, когда для C_1 выбрана последовательность дуг 1, 2, 4, 7, а для C_2 — последовательность дуг 11, 12, 15, 14. Располагая кольца C_1 и C_2 на графе всеми возможными способами, для системы ABC получают девять вариантов размещения линий спектра на графе. После этого в правилах I—III меняются местами кольца C_1 и C_2 и соответственно вершины q_i и p_i. В результате применения этих преобразованных правил получаются еще девять вариантов. Правила получения всех 18 вариантов приведены в таблице ** в виде строк из шести попарных перестановок дуг начального графа.

Публикуемый алгоритм запрограммирован для ЭЦВМ Минск-2 на алгоритмическом языке МАЛГОЛ [13] и используется вместе с переведенными на язык МАЛГОЛ и приспособленными для Минск-2 программами NMREN и NMRLT [4]. В результате совместной работы указанных прог-

* Кольцом называется замкнутая последовательность дуг.

** Таблица взята из [12] с исправлением замеченных там опечаток.

№ п. п.	Правила перестановок дуг начального графа					
1	(1 7)	(2 4)	(5 6)	(8 9)	(11 14)	(12 15)
2	(1 8)	(2 5)	(4 6)	(7 9)	(10 13)	(12 15)
3	(1 9)	(2 6)	(4 5)	(7 8)	(10 13)	(11 14)
4	(1 10)	(3 4)	(5 6)	(8 14)	(9 15)	(11 12)
5	(1 11)	(3 5)	(4 6)	(7 13)	(9 15)	(10 12)
6	(1 12)	(3 6)	(4 5)	(7 13)	(8 14)	(10 11)
7	(2 10)	(3 7)	(5 14)	(6 15)	(8 9)	(11 12)
8	(2 11)	(3 8)	(4 13)	(6 15)	(7 9)	(10 12)
9	(2 12)	(3 9)	(4 13)	(5 14)	(7 8)	(10 11)
10	(1 4)	(2 7)	(5 8)	(6 9)	(11 15)	(12 14)
11	(1 5)	(2 8)	(4 7)	(6 9)	(10 15)	(12 13)
12	(1 6)	(2 9)	(4 7)	(5 8)	(10 14)	(11 13)
13	(1 4)	(3 10)	(5 11)	(6 12)	(9 14)	(8 15)
14	(1 5)	(3 11)	(4 10)	(6 12)	(7 15)	(9 13)
15	(1 6)	(3 12)	(4 10)	(5 11)	(8 13)	(7 14)
16	(2 7)	(3 10)	(8 11)	(9 12)	(6 14)	(5 15)
17	(2 8)	(3 11)	(7 10)	(9 12)	(6 13)	(4 15)
18	(2 9)	(3 12)	(7 10)	(8 11)	(5 13)	(4 14)

рамм спектральные константы для системы ABC определяются из спектра ЯМР за среднее время счета три минуты. Система программ находится в практической эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Castellano S., Waugh J. S., J. Chem. Phys., **34**, 295 (1961).
2. Gioumousis G., Swalen J. D., J. Chem. Phys., **36**, 2077 (1962).
3. Whitman D. R., J. Chem. Phys., **36**, 2085 (1962).
4. Swalen J. D., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **37**, 21 (1962).
5. Ferquson R. C., Marquart D. W., J. Chem. Phys., **41**, 2087 (1964).
6. Castellano S., Bothner'-By A. A., J. Chem. Phys., **41**, 3863 (1964).
7. Keller W. D., Lusebrink T. R., J. Chem. Phys., **44**, 783 (1966).
8. Ferretti J. A., Freeman R., J. Chem. Phys., **44**, 2054 (1966).
9. Arata Y., J. Chem. Phys., **36**, 1951 (1962).
10. Castellano S., Sun C., Kostelnik R., J. Chem. Phys., **46**, 327 (1967).
11. Iamomoto T., Fuijwara S., Bull. Soc., Jap., **39**, 333 (1966).
12. Kummer H., Beitrag zur Analyse komplizierter Protonresonanzspektren, Juris-Verlag, Zürich, 1963.
13. Академия наук ЭССР. Институт кибернетики, ЭЦВМ «Минск-2», Выпуск 4 (1966). Выпуск 5 (1966).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
22/IV 1967