

Э. ЛИПМАА, М. АЛЛА

О ЗАВИСИМОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ЭФФЕКТОВ ОВЕРХАУЗЕРА ОТ ВРЕМЕН КОРРЕЛЯЦИИ

E. LIPPMAA, M. ALLA. MOLEKULISISESE JA MOLEKULIDEVAHELISE TUUMSE
 OVERHAUSERI EFEKTI SOLTUVUS KORRELATSIOONIAEGADEST

E. LIPPMAA, M. ALLA. CORRELATION TIME DEPENDENCE OF INTRAMOLECULAR AND
 INTERMOLECULAR NUCLEAR OVERHAUSER EFFECTS

При изучении молекулярного движения в жидкостях релаксационными методами успешно применяется ядерный эффект Оверхаузера [1, 2]. Однако во всех работах, посвященных экспериментальному изучению как внутримолекулярного [2-10], так и межмолекулярного [4, 11, 12] эффектов Оверхаузера, рассматривались жидкости в условиях сильного сужения ($\omega\tau_c \ll 1$). При этом в работах [2-5, 11-13] изучались истинные эффекты Оверхаузера, обусловленные только релаксационными процессами, а в остальных [6-10] были исследованы процессы перераспределения населенностей энергетических уравнений одной спиновой системы в условиях двойного резонанса. При сильном сужении и преобладании диполь-дипольной релаксации в первом случае возможен только рост интенсивностей спектральных линий, во втором случае возможно как увеличение, так и уменьшение интенсивностей. В настоящей работе исследуются только истинные эффекты Оверхаузера [14] для случаев, когда не выполняется условие сильного сужения. В вязких жидкостях время корреляции растет, и вместо увеличения часто наблюдается уменьшение интенсивности линий (отрицательный эффект Оверхаузера) даже в отсутствие спин-спиновой связи.

Поведение продольных намагниченностей системы из двух спинов I и S описывается уравнением [1, 2]

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\rho \{ \langle I_z \rangle - I_0 \} - \sigma \{ \langle S_z \rangle - S_0 \}. \quad (1)$$

В случае релаксации только за счет внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия спинов I и S

$$\rho = \frac{S(S+1)\delta}{15} \left[\frac{12}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} + \frac{6}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} + \frac{2}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} \right] \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{I(I+1)\delta}{15} \left[\frac{12}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} - \frac{2}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} \right], \quad (3)$$

где $\delta = \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \tau_c}{b^6}$; τ_c — время корреляции для случайного вращения моле-

кулы; b — расстояние между взаимодействующими ядрами; γ, ω — гиромагнитные отношения и резонансные частоты соответствующих ядер.

Если $I = S$, $\omega_I \cong \omega_S$, $\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = 0$ и $\langle S_z \rangle = 0$, то эффект Оверхаузера выражается как

$$\frac{\langle I_z \rangle - I_0}{I_0} = \frac{\sigma}{q}. \quad (4)$$

В условиях сильного сужения ($\omega_I \tau_c \ll 1$), $\frac{\sigma}{q} = \frac{1}{2}$, а в случае длинных времен корреляции ($\omega_I \tau_c \gg 1$), $\frac{\sigma}{q} = -1$. Если же $\omega_I^2 \tau_c^2 = 1,25$, то при сделанных выше предположениях эффект Оверхаузера равен нулю.

Отметим, что как только к диполь-дипольному взаимодействию спинов I и S прибавляется какой-нибудь другой механизм релаксации, к выражениям (2) и (3) необходимо прибавить соответствующий член и ядерный эффект Оверхаузера оказывается зависящим от межъядерного расстояния [4]. Под влиянием дополнительных механизмов релаксации увеличивается q (2) и меняется наклон кривой зависимости σ/q от $\omega_I \tau_c$. В случае релаксации за счет скалярного взаимодействия спинов I и S (что возможно лишь в случае химического обмена протонов) изменяется также σ (3) и нулевому значению эффекта Оверхаузера соответствует меньшее значение $\omega_I^2 \tau_c^2$.

С экспериментальной точки зрения наиболее подходящим методом для измерения зависимостей малых эффектов Оверхаузера от температуры является ИНДОР, особенно тогда, когда времена релаксации малы, а ширины линий сравнимы с расстояниями между насыщаемой и измеряемой линиями. Для развязки генераторов от приемника применяется схема разделения времени с частотой повторения импульсов высокочастотного поля 7 кгц [13].

Очень простые молекулы не образуют вязких жидких фаз, поэтому экспериментально исследовались более сложные соединения и вышеизложенная теория для двух спинов является лишь приближением. Все результаты измерений собраны в таблице. Во всех случаях, когда при охлаждении образовывалась очень вязкая жидкая фаза без кристаллизации образца, наблюдались положительные эффекты Оверхаузера при более высоких и отрицательные эффекты при более низких температурах. При переходе через нуль величина эффекта весьма резко зависит от температуры. Для протонов ароматического кольца условию $\omega_I^2 \tau_c^2 = 1,25$ соответствует температура -68°C в *n*-трет-бутилтолуоле, -45° в *n*-трет-бутилтиофеноле и -11° в 2,3,4-триметоксиацетофеноне (чистые жидкости). Как внутри-, так и межмолекулярные отрицательные эффекты могут достигать значительной величины, не менее 30%, и явно обусловлены диполь-дипольной релаксацией, так как во многих случаях наблюдаются между группами протонов, которые совсем не обмениваются. В сложных молекулах нулевому значению эффекта на разных спектральных линиях соответствуют разные температуры. При $+4^\circ$ в системе ацетамид + глицерин все внутримолекулярные эффекты положительны, а межмолекулярные отрицательны. По-видимому, последние связаны с движением молекулы как целого, и соответствующее τ_c длиннее. Как и при комнатной температуре, влияние протонов боковых цепей на релаксацию кольцевых протонов всегда значительно сильнее, чем обратный эффект, но знаки обоих эффектов всегда одинаковы. При измере-

№	Соединение	Молярное соотношение компонентов	Температура, °C	Насыщаемая группа протонов S	Измеряемая группа протонов I	Степень насыщения $\langle Sz \rangle / S_0$	Эффект Оверхаузера $(\langle Iz \rangle - I_0) / I_0$
1.	<i>n</i> -трет-Бутилтиофенол	Чистое вещество	+28	C(CH ₃) ₃	CH	0	+0,17
	..	То же	-42	C(CH ₃) ₃	CH	0	+0,04
	-48	C(CH ₃) ₃	CH	0	-0,05
	-53	C(CH ₃) ₃	CH	0	-0,28
2.	<i>n</i> -трет-Бутилтолуол	..	-59	C(CH ₃) ₃	CH	0	+0,08
	-59	CH ₃	CH	0	+0,04
	-68	C(CH ₃) ₃	CH	0	0
	-68	CH ₃	CH	0	+0,02
	-75	C(CH ₃) ₃	CH	1/3	-0,30
	-75	CH ₃	CH	1/3	> -0,10
3.	2,3,4-Триметокси-ацетофенон	..	+ 4	OCH ₃	CH *	0	+0,20
	+ 4	OCH ₃	CH **	0	+0,13
	+ 4	OCH ₃	COCH ₃	0	+0,04
	+ 4	COCH ₃	OCH ₃	0	> 0
	+ 4	CH	OCH ₃	0	+0,02
	-13	OCH ₃	CH ***	0	-0,04
	-13	OCH ₃	COCH ₃	0	-0,07
	-13	COCH ₃	OCH ₃	0	0
	-13	CH	OCH ₃	0	-0,02
4.	Глицерин	..	+10	CH ₂ +CH	OH	1/3	-0,05
	+10	OH	CH ₂ +CH	1/3	-0,02
5.	Бензол + 2,3,4-триметоксиацетофенон	1:1	-40	OCH ₃	Бензол	0	-0,12
	То же	1:1	-48	OCH ₃	Бензол	0	-0,30
6.	Ацетамид + глицерин	2:3	+ 4	CH + CH	OH		+0,04
	То же	2:3	+ 4	OH	CH ₂ +CH		+0,01
	..	2:3	+ 4	CH + CH	CH ₃		-0,05
	..	2:3	+ 4	OH	CH ₃		0
	..	2:3	+ 4	CH ₃	CH + CH		-0,01
	..	2:3	- 1	CH + CH	OH		-0,01
	..	2:3	- 1	OH	CH + CH		-0,01
	..	2:3	- 1	CH + CH	CH ₃		-0,05
	..	2:3	- 1	OH	CH ₃		-0,01
	..	2:3	- 1	CH ₃	CH + CH		-0,01
	..	2:3	- 1	CH ₃	OH		-0,01

* Протон кольца в положении 5.

** Протон кольца в положении 6.

*** Оба протона кольца в положениях 5 и 6.

нии величины эффекта Оверхаузера ошибка не превышает $\pm 0,005$ для малых эффектов (порядка 1%) и $\pm 0,01$ для больших эффектов. Знак эффекта определен во всех случаях правильно.

Из изложенных данных следует, что в специальных случаях уменьшение интенсивности спектральных линий, кроме скалярной релаксации, может быть обусловлено еще и диполь-дипольной релаксацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А., Ядерный магнетизм, ИЛ, М., 1963.
2. Solomon J., Phys. Rev., **99**, 559 (1955).
3. Anet F. A. L., Brown A. I. R., J. Am. Chem. Soc., **87**, 5250 (1965).
4. Липпмаа Э., Алла М., Сюгис А., Изв. АН ЭССР. Физика. Математика, **16**, № 3, 385 (1967).
5. Woods M. C., Miura I., Nakadaira Y., Terahara A., Maquyama M., Nakanishi K., Tetrahedron Lett., 321 (1967).
6. Maskor E. L., Mac Lean C., J. Chem. Phys., **42**, 4254 (1965).
7. Noggle J., J. Chem. Phys., **43**, 3404 (1965).
8. Kuhlmann K. F., Baldeschwieler J. D., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1010 (1963).

9. Kaiser R., J. Chem. Phys., **42**, 1838 (1965).
10. Kuhlmann K. F., Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **43**, 572 (1965).
11. Kaiser R., J. Chem. Phys., **39**, 2435 (1963).
12. Липпмаа Э., Алла М., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 4, 473 (1966).
13. Липпмаа Э., Паст Я., Пускар Ю., Алла М., Сьугис А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 1, 51 (1966).
14. Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H., Progress in Nuclear Magnetic Resonance, Vol. 1., Pergamon Press, 1966.

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/XI 1967

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÕIDE
FÜSIKA * МАТЕМАТИКА. 1968, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII
ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА. 1968, № 1

Л. РЕБАНЕ, Р. АВАРМАА

ЗАВИСИМОСТЬ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦЕНТРОВ NO_2^- В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ ОТ ЧАСТОТЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА

L. REBANE, R. AVARMAA. MOLEKULIDEGA NO_2^- AKTIVEERITUD KAALIUMHALOGENIID-
KRISTALLIDE LUMINESTSENTSI KVANTSAAGISE SÕLTUVUS ERGUTAVA VALGUSE
SAGEDUSEST

L. REBANE, R. AVARMAA. DEPENDENCE OF LUMINESCENCE YIELD OF NO_2^- CENTRES IN
POTASSIUM HALIDES ON THE FREQUENCY OF EXCITING LIGHT

Нами обнаружена и исследована зависимость выхода люминесценции примесных молекул NO_2^- в кристаллах KCl, KBr и KJ от длины волны возбуждающего света. Выход люминесценции в этих системах падает в пределах одной электронноколебательной полосы поглощения при переходе к более коротковолновому возбуждению.

Центры, образованные примесными молекулами NO_2^- , дают при низких температурах отчетливую вибронную структуру как в спектре люминесценции, так и в спектре поглощения [1, 2]. Это говорит о наличии у центра NO_2^- хорошо локализованных основного и возбужденного электронных состояний. При 90°K колебательная структура спектров обязана взаимодействию электронного перехода с деформационным (ν_2) колебанием молекулы NO_2^- с частотой 800 см^{-1} в основном и 600 см^{-1} в возбужденном электронных состояниях [2].

Монокристаллы KCl, KBr и KJ были выращены из солей марки ос. ч. и х. ч. по методу Киропулоса с добавлением в шихту от 1 до 2 мол.% соли KNO_2 марки х. ч. Все измерения проведены при температуре 90°K. Спектры поглощения измерены на спектрофотометре СФД-2. Для измерений спектров возбуждения брались образцы толщиной около 10 мм, обеспечивающие полное поглощение возбуждающего света в максимуме полосы поглощения. Возбуждение осуществлялось ксеноновой лампой ДКсШ-200