

Т. САЛУБЕРЕ, Э. ЛИППМАА

## О КВАДРУПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР $^{14}\text{N}$ . II. АНИЗОТРОПНАЯ РЕОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ В ЖИДКИХ ЦИАНПИРИДИНАХ

В ряде теоретических работ [1-5] рассмотрено влияние анизотропной реориентации молекул в жидкостях на спин-решеточное время релаксации  $T_1$ . При этом молекулы рассматривались как твердые эллипсоиды, реориентация которых описывается уравнением диффузии [6]. Для экспериментального исследования анизотропной реориентации молекул удобно пользоваться данными спин-решеточных времен релаксации ядер с квадрупольным моментом (спин  $I \geq 1$ ). В таком случае преобладает квадрупольная релаксация, которая является в хорошем приближении только внутримолекулярным механизмом, превышая при этом почти всегда на два—три порядка другие конкурирующие механизмы релаксации [7-11]. Особенно целесообразно применение для этой цели ядер  $^{14}\text{N}$ , для которых из ЯКР и из микроволновой спектроскопии известны коэффициенты квадрупольной связи  $e^2Qq\bar{n}^{-1}$  и параметры асимметрии  $\varepsilon$  для многих молекул (в настоящее время авторам известны литературные данные о  $e^2Qq\bar{n}^{-1}$  ядер  $^{14}\text{N}$  примерно в 160 простых молекулах).

Как показал В. Хантрис [5], для определения положения главных осей и диагональных элементов тензора диффузии полностью асимметричной плоской молекулы необходимо знать времена релаксации четырех гесметрически неэквивалентных ядер с известными коэффициентами квадрупольной связи, при том хотя бы одно из этих ядер в изучаемой молекуле должно иметь отличный от нуля параметр асимметрии. Для более симметричной молекулы или при известном положении главных осей тензора диффузии число необходимых геометрически неэквивалентных ядер уменьшается.

В приближении эллипсоида с главными осями  $a = b \neq c$  диагональные члены тензора диффузии определены для дейтеро-ацетонитрила [9, 10], дейтеро-метилацетилену [11] и дейтеро-хлороформа [12]. В настоящей работе обсуждается возможность диагонализации и приближенной оценки диагональных элементов тензора диффузии для жидких цианпиридинов. Молекулы цианпиридинов можно рассматривать как асимметричные плоские роторы, для которых время квадрупольной релаксации  $T_1$  определяется выражением [5]

$$T_1^{-1} = \frac{(e^2Qq)^2}{32\bar{n}^{-1}} (D_x D_y + D_x D_z + D_y D_z)^{-1} \times \\
 \times \left\{ [4D_x + (\varepsilon - 1)^2 D_y + (\varepsilon + 1)^2 D_z] \cos^2 \varphi + \right. \\
 \left. + [4D_y + (\varepsilon - 1)^2 D_x + (\varepsilon + 1)^2 D_z] \sin^2 \varphi - \frac{(\varepsilon - 3)^2 (D_x - D_y)^2 \sin^2 \varphi \cdot \cos^2 \varphi}{4D_z + D_x + D_y} \right\}. \quad (1)$$

Здесь  $D_x, D_y, D_z$  — элементы диагонализированного тензора вращательной диффузии,  $\varepsilon = (q_y - q_z)q_x^{-1}$  — параметр асимметрии,  $\varphi$  — угол между системами координат, диагонализующих соответственно тензор градиента электрического поля у ядер с квадрупольным моментом (в данном случае у ядер  $^{14}\text{N}$ ) и тензор вращательной диффузии молекулы. Ось  $z$  в обеих системах координат направлена перпендикулярно плоскости молекулы.

Если в приближении сферы в выражении для  $T_1$  параметром асимметрии можно пренебречь, не сделав при этом ошибки более 6% [8], то при асимметричной переориентации молекул с пренебрежением  $\varepsilon$  надо быть осторожнее, так как при некоторых комбинациях элементов тензора диффузии и угла  $\varphi$  такое пренебрежение  $\varepsilon$  может привести к более значительным ошибкам. При обсуждении переориентации цианпиридинов использованы измеренные нами ширины линии  $^{14}\text{N}$  в жидких цианпиридинах при  $t = 185^\circ\text{C}$  [13] и данные ЯКР о коэффициентах квадрупольной связи и о параметрах асимметрии ядер  $^{14}\text{N}$  [14, 15] (таблица).

Коэффициенты квадрупольной связи, параметры асимметрии и ширины ЯМР-линии ядер  $^{14}\text{N}$  в цианпиридинах

	2-цианпиридин		3-цианпиридин		4-цианпиридин	
	азот циано-группы	азот цикла	азот циано-группы	азот цикла	азот циано-группы	азот цикла
$e^2Qq\eta^{-1}$ , Мгц	3,96	4,72	3,89	4,63	3,89	4,77
$\varepsilon$	0,07	0,35	0,10	0,37	0,014	0,44
Ширина линии $^{14}\text{N}$ , гц при $185^\circ\text{C}$	198	174	210	161	202	270

### Анализ опытных данных

4-цианпиридин. Ввиду молекулярной симметрии относительно оси N—CN ( $x$ -ось) главные оси тензора диффузии (тензора момента инерции молекулы) совпадают с главными осями тензоров градиента электрического поля у обоих ядер  $^{14}\text{N}$ . Это позволяет в условиях сильного сужения, когда  $T_1 = T_2 = (\pi\Delta\nu)^{-1}$  [7], получить на основе формулы (1) простое соотношение между шириной линии  $^{14}\text{N}$  на полувысоте  $\Delta\nu$  и диагональными элементами тензора диффузии  $D_x, D_y, D_z$ :

$$\frac{8\hbar^2\Delta\nu}{\pi(e^2Qq_x)^2} (D_x D_y + D_x D_z + D_y D_z) = 4D_x + (\varepsilon - 1)^2 D_y + (\varepsilon + 1)^2 D_z. \quad (2)$$

Получим систему из двух уравнений (2) для неэквивалентных ядер  $^{14}\text{N}$  с тремя неизвестными  $D_x, D_y, D_z$ . Решение этой системы для  $D_x, D_y$  как функции от  $D_z$  в интервале, где  $D_x, D_y, D_z > 0$  (отрицательные  $D_x, D_y, D_z$  не имеют физического смысла) и имеют близкие значения, показано на рис. 1 [кривые  $D_x$  (4) и  $D_y$  (4)].

2-цианпиридин и 3-цианпиридин. Пренебрегая третьим членом в фигурных скобках выражения (1), получим

$$\begin{aligned} & \frac{8\hbar^2\Delta\nu}{\pi(e^2Qq_x)^2} (D_x D_y + D_x D_z + D_y D_z) = \\ & = [4D_x + (\varepsilon - 1)^2 D_y + (\varepsilon + 1)^2 D_z] \cos^2(\varphi' - \varphi'') + \\ & + [4D_y + (\varepsilon - 1)^2 D_x + (\varepsilon + 1)^2 D_z] \sin^2(\varphi' - \varphi''). \end{aligned} \quad (3)$$

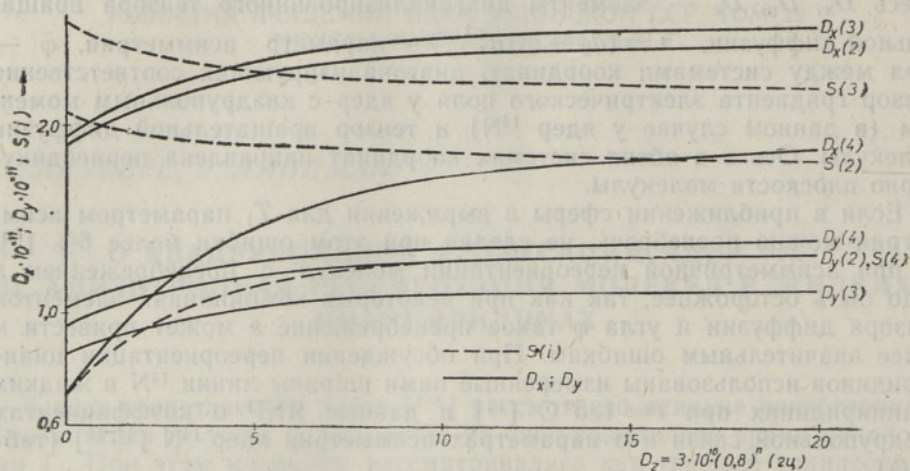


Рис. 1. Компоненты тензора диффузии  $D_x$ ,  $D_y$  как функции от  $D_z$  в цианпиридинах при  $185^\circ\text{C}$ .

$D_x(2)$ ,  $D_y(2)$  — для 2-цианпиридина ( $\varphi'' = -22^\circ$ );  $D_x(3)$ ,  $D_y(3)$  — для 3-цианпиридина ( $\varphi'' = 22^\circ$ );  $D_x(4)$ ,  $D_y(4)$  — для 4-цианпиридина ( $\varphi'' = 0^\circ$ );  $S(i) = D_x(i) \cdot D_y(i)^{-1}$  ( $i = 2, 3, 4$ ).

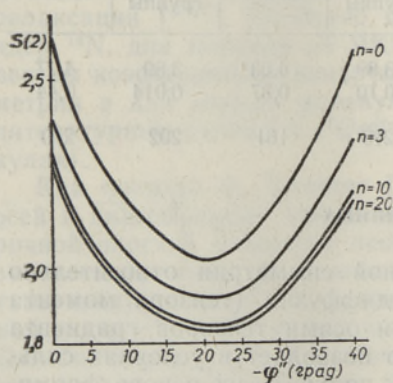


Рис. 2. Зависимость отношения  $S(2) = D_x(2) \cdot D_y(2)^{-1}$  от угла  $\varphi''$  при разных  $D_z(2) = 3 \cdot (0,8)^n \cdot 10^{10}$  гц у 2-цианпиридина при  $185^\circ\text{C}$ .

относительно  $D_x$ ,  $D_y$  как функций от  $D_z$  и  $\varphi''$ , оказывается, что при  $D_x$ ,  $D_y$ ,  $D_z > 0$  величина  $D_x D_y^{-1} = S(2)$  имеет минимум независимо от  $D_z$  при  $\varphi'' = -22 \pm 3^\circ$  (рис. 2). Аналогичный минимум имеется у 3-цианпиридина при  $\varphi'' = 22 \pm 3^\circ$ , а у 4-цианпиридина при  $\varphi'' = 0$ . Естественно предположить, что поворот главных осей тензора градиента электрического поля цианогруппы на вышеуказанные значения угла  $\varphi''$  вокруг оси  $z$  диагонализует тензор диффузии для данных цианпиридинов. На рис. 1 показана зависимость решения системы (3) для 2-цианпиридина [ $D_x(2)$ ,  $D_y(2)$ ] и 3-цианпиридина [ $D_x(3)$ ,  $D_y(3)$ ] от  $D_z$  при вышеуказанных значениях угла  $\varphi''$ . При этом отброшены отрицательные значения  $D_x$ ,  $D_y$ ,  $D_z$ , как не имеющие физического смысла, хотя они и являются решениями системы уравнений.

Здесь  $\varphi'$  — угол между системами координат, диагонализующих тензоры градиента электрического поля у ядер  $^{14}\text{N}$  цианогруппы и цикла. Для 2-цианпиридина можно взять  $\varphi' = 60^\circ$ , для 3-цианпиридина  $\varphi' = 120^\circ$  [16].  $\varphi''$  — угол между системами координат, диагонализующих тензор градиента электрического поля цианогруппы и тензор диффузии молекулы. Направление счета угла  $\varphi''$  совпадает с направлением счета  $\varphi'$  (от цианогруппы к азоту цикла по кратчайшему пути).

Для неэквивалентных ядер  $^{14}\text{N}$  2-цианпиридина и 3-цианпиридина получим системы из двух уравнений (3) с четырьмя неизвестными  $D_x$ ,  $D_y$ ,  $D_z$ ,  $\varphi''$ . Решая систему уравнений (3) для 2-цианпиридина

## Обсуждение результатов

Для 4-цианпиридина приближенные значения моментов инерции  $I_x = 1,5 \cdot 10^{-38} \text{ г/см}^2$  и  $I_y = 5,5 \cdot 10^{-38} \text{ г/см}^2$ . Длина молекулы в направлении оси  $x$  примерно в 1,25 раз превышает ее размер по оси  $y$ . Ввиду этого [3, 5, 6] можно предположить, что  $D_x > D_y$ . В случае 2-цианпиридина и 3-цианпиридина это условие выполняется для всех  $D_x, D_y > 0$  (рис. 1).

Моменты инерции относительно главных осей инерции (главных осей тензора диффузии) и соотношения между размерами молекул вдоль этих осей для всех рассмотренных цианпиридинов в грубом приближении можно считать равными. При одной и той же температуре (в данном случае при  $185^\circ\text{C}$ ) для чистых цианпиридинов в приближении сферы времена корреляции соответствующих функциональных групп тоже друг от друга мало отличаются [13]. Это дает основание считать, что  $D_x D_y^{-1}$  для всех рассмотренных цианпиридинов [кривые  $S(2)$ ,  $S(3)$ ,  $S(4)$  на рис. 1] при одинаковой температуре должны иметь близкие значения. Отсюда следует, что при  $185^\circ$  в цианпиридинах  $D_z \leq 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ ,  $D_x D_y^{-1} = 1,7 \pm 0,5$ . При этом  $D_x$  и  $D_y$  превышают примерно на один порядок  $D_z$ .

Предположение, что  $S(2) = S(3) = S(4) = 1$ , на основе которого выполнены предыдущие экспериментальные работы по исследованию анизотропной реориентации молекул в жидкостях [9-12], ведет в случае 2-цианпиридина и 3-цианпиридина к отрицательным диагональным элементам тензора диффузии.

При проверке влияния ошибок эксперимента на величины коэффициентов диффузии выяснилось, что ошибки одного знака около 7% для ширины линий обоих ядер  $^{14}\text{N}$  в цианпиридине ведут к изменениям в элементах тензора диффузии того же порядка, что не влияет на сделанные выводы. Более чувствительны  $D_x$  и  $D_y$  к ошибкам разного знака при измерении ширины линий ядер  $^{14}\text{N}$  цианогруппы и цикла. Но при определении  $\Delta\nu$  по описанной методике [13] более вероятными являются систематические и аппаратные ошибки одного знака для обоих сигналов  $^{14}\text{N}$  в цианпиридинах.

Ошибки в определении  $\Delta\nu$  любого знака заметно не влияют на положение минимума  $S(2)$ ,  $S(3)$ ,  $S(4)$ , по которым определены  $\varphi''$ .

Легко убедиться, что в данном случае при разумных, с физической точки зрения, значениях  $D_x$ ,  $D_y$ ,  $D_z$  приближение, сделанное в выражении (3), не ведет к ошибке более 3-4%. Кроме того, это пренебрежение третьим членом в фигурных скобках выражения (1) можно рассматривать как ошибку одного знака в измеренных ширинах линий обоих ядер  $^{14}\text{N}$  в молекулах цианпиридинов, что, как было указано выше, заметно не влияет на результаты расчета.

Результаты оценок  $D_x$ ,  $D_y$ ,  $D_z$  и  $\varphi''$  по  $\Delta\nu$ , измеренных при других температурах [13], подтвердили выводы, сделанные по опытным данным при  $t = 185^\circ$ . Расчеты были выполнены на ЭВЦМ типа «Минск-22».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Валиев К. А., Зарипов М. М. ЖЭТФ, 42, 503 (1962).
2. Shimizu H., J. Chem. Phys., 37, 765 (1962).
3. Shimizu H., J. Chem. Phys., 40, 754 (1964).
4. Woessner D. E., J. Chem. Phys., 37, 647 (1962).
5. Huntress W. T., J. Chem. Phys., 48, 3524 (1968).
6. Favro L. D., Phys. Rev., 119, 53 (1960).

7. Абрагам А., Ядерный магнетизм, М., 1963.
8. Moniz W. B., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., 38, 1155 (1963).
9. Ворт Т. Т., J. Chem. Phys., 47, 3621 (1967).
10. Woessner D. E., Snowden B. S., Strom E. T., Mol. Phys., 14, 265 (1968).
11. Jonas J., DiGennaro T. M., J. Chem. Phys., 50, 2392 (1969).
12. Huntress W. T., J. Phys. Chem., 73, 103 (1969).
13. Салувере Т., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, 445 (1969).
14. Guibe L., Lucken E. A. C., Mol. Phys., 14, 79 (1968).
15. Colligiani A., Guibe L., Haigh P. J., Lucken E. A. C., Mol. Phys., 14, 89 (1968).
16. Таунс Ч., Шавлов А., Радиоспектроскопия, М., 1959.

Институт кибернетики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
17/XI 1969

T. SALUVERE, E. LIPPMAA

#### <sup>14</sup>N KVADRUPOLRELAKSATSIOONIST. II. MOLEKULIDE ANISOTROOPNE REORIENTATSIOON VEDELATES TSÜAANPÜRIDIINIDES

<sup>14</sup>N tuumade relaksatsiooniaegade põhjal hinnati molekulide reorientatsiooni anisotroopiat vedelates tsüaanpüridiinides.

T. SALUVERE, E. LIPPMAA

#### ON QUADRUPOLE RELAXATION OF <sup>14</sup>N. II. ANISOTROPIC MOLECULAR REORIENTATION IN LIQUID CYANOPYRIDINES

The use of <sup>14</sup>N relaxation time for the study of anisotropic molecular reorientation in liquid cyanopyridines has been discussed.