

М. Р. ЗАРИШОВ, М. М. БИЛЬДАНОВ, Г. М. КАДИЕВСКИЙ, Г. Р. ЕНИКЕЕВА

**ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОВОРОТНОГО ДВИЖЕНИЯ НА СКОРОСТЬ МАГНИТНОЙ
РЕЛАКСАЦИИ ПРОТОНОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

(Представлено академиком Е. К. Завойским 16 III 1970)

В зависимости от конкретного физического состояния вещества и структуры молекулы поворотное движение различных групп атомов может осуществляться в виде крутильных колебаний около положения равновесия, вращательной диффузии, броуновского поворотного блуждания и случайных переориентаций между различными положениями равновесия в кристаллической решетке.

Нами выполнено сравнительное экспериментальное и теоретическое исследование спин-решеточной релаксации (T_1) протонов, обусловленной поворотным движением различных групп атомов в твердых телах. В работе (¹) приведены результаты исследования температурных зависимостей T_1 для ряда кристаллических *L*, *D*-аминокислот на частоте 27,5 Мгц. Экспериментальные значения времен $T_{1, \text{мин}}$ для «изолированных» CH_3 - и NH_3^+ -групп в структуре аминокислот равны 13 мсек. и 10 мсек. соответственно. Если учесть, что межпротонные расстояния (r) в CH_3 -группах равны 1,78 Å, в NH_3^+ -группах — 1,41 Å, а время спин-решеточной релаксации пропорционально r^6 , то оказывается, что вращение метильных групп вызывает в 4 раза более быструю релаксацию, чем случайные переориентации NH_3^+ -групп в решетке.

Целью настоящей работы было изучение влияния более сложных видов движений различных фрагментов молекулы на скорость ядерной магнитной релаксации. Нами исследованы два случая: а) метильная группа участвует одновременно в поворотном движении вокруг оси С—С и переориентации вместе с осью вращения с соответствующими временами корреляции τ_{c1} и τ_{c2} ; б) NH_3^+ -группа совершает случайные переориентации, преодолевая несимметричные потенциальные барьеры.

Когда случайные скачкообразные переориентации группы атомов происходят одновременно вокруг двух осей, в спектре частот корреляции возможно возникновение комбинационных частот, являющихся линейной комбинацией частот корреляции $\nu_{c1} = 1/\tau_{c1}$ и $\nu_{c2} = 1/\tau_{c2}$. Следовательно, на графике температурной зависимости T_1 , кроме двух минимумов, соответствующих частотам корреляции ν_{c1} и ν_{c2} , при определенных условиях должны появиться дополнительные минимумы, соответствующие комбинационным частотам.

Кривая температурной зависимости $\lg T_1 = f(T^{-1})$ *L*-норвалина (кривая *I*, рис. 1) обнаруживает три глубоких четко выраженных минимума. Минимум при -140°C обусловлен броуновским вращением метильной группы, минимум при -60° — движением метильной группы в составе группы CH_2CH_3 как целой и высокотемпературный минимум при 80° обусловлен случайными переориентациями NH_3^+ -группы вокруг оси симметрии третьего порядка С—N. Кроме того, в области низкотемпературного минимума кривая имеет волнистый вид. На наш взгляд, такой вид результирующей кривой может быть объяснен появлением нескольких дополнительных минимумов, соответствующих комбинационным частотам. Еще более от-

четливо такая волнистость наблюдается на кривой оптически активной формы метионина (рис. 2, 1).

Встречное расположение молекул *L*- и *D*-антиподов в *L*, *D*-формах аминокислот препятствует переориентациям CH_2CH_3 -групп в норваллине и CH_3 -групп в метионине как целого на большие углы, что согласуется с менее выраженной волнистостью кривых (рис. 1, 2 и рис. 2, 2). Графики T_1 от T^{-1} в области температур, где релаксация обусловлена движением NH_3^+ -групп в *L*-метионине (рис. 2, 1) и *L*-цистеине (рис. 3, 3), обнаруживают по два минимума. Этот факт мы связываем со сложным характером случайных переориентаций NH_3^+ -групп из-за несимметричности потенциальных барьеров.

Однако в *L*, *D*-метионине и *L*- и *L*, *D*-цистеине раздвоения минимума не наблюдается. В цистине два атома серы связаны между собой и их движение затруднено. Очевидно, степень подвижности атомов серы и определяет степень несимметричности потенциальных барьеров, препятствующих переориентации NH_3^+ -группы.

Интерпретация экспериментальных результатов проводилась с помощью формул, полученных на основе уточненного решения одномерной проблемы броуновского поворотного движения в твердых телах. В случае поворотного блуждания молекулы или группы атомов вокруг одной фиксированной оси T_1 вычисляется по формуле

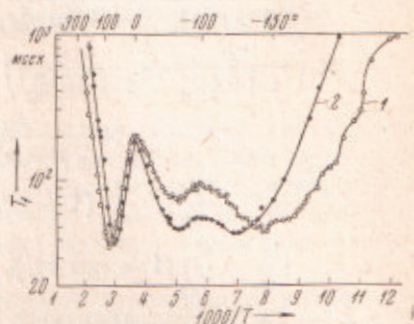


Рис. 1. Зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры для *L*-норваллина (1) и *L*,*D*-норваллина (2)

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6}{25} \frac{k}{n_x} \gamma^4 \hbar^2 \sum_j r_{ij}^{-6} \left\{ |P_2^2(\cos \theta'_{ij})|^2 \left[\frac{\tau_2}{1 + \omega_0^2 \tau_2^2} + \frac{4\tau_2}{1 + 4\omega_0^2 \tau_2^2} \right] + |P_2^1(\cos \theta'_{ij})|^2 \left[\frac{\tau_1}{1 + \omega_0^2 \tau_1^2} + \frac{4\tau_1}{1 + 4\omega_0^2 \tau_1^2} \right] \right\}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_c} (1 - \cos 2\chi) \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_c} (1 - \cos \chi),$$

где k — число эквивалентных положений для пары ядер, n_x — целое число, равное порядку одномерной точечной группы вращения, $\chi = 2\pi/n_x$ — минимальный угол поворота, который допускает симметрия молекулы или группы атомов, r_{ij} — межпротонное расстояние, θ'_{ij} — угол между радиус-вектором r_{ij} и осью поворотов, τ_2 — среднее время между двумя последовательными скачками, $P_2^n(\cos \theta'_{ij})$ — нормированные присоединенные функции Лежандра.

Экспериментальное значение $T_{1, \text{мин(экс)}} = 13$ мсек для CH_3 -группы близко к вычисленному по формуле (1) на основе модели броуновского вращения ($k/n_x = 1$) вокруг одной оси (15,3 мсек) и в три раза короче вычисленного на основе модели случайных переориентаций вокруг оси симметрии третьего порядка ($k/n_x = 1/2$). Значение $T_{1, \text{мин(экс)}} = 10$ мсек для NH_3^+ -группы хорошо согласуется со значением 11,3 мсек, вычисленным на основе модели случайных переориентаций вокруг оси симметрии третьего порядка, и сильно отличается от времени (3,77 мсек) для случая ($k/n_x = 1$).

В случае переориентаций одновременно вокруг двух осей, составляющих угол θ , время T_1 описывается выражением:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9}{40} \frac{kk'}{n_x n_{x'}} \gamma^4 \hbar^2 \sum_j r_{ij}^{-6} \left[|P_{2,2}^{(2)}(\cos \theta)|^2 \left(\frac{\tau_{20}}{1 + \omega_0^2 \tau_{20}^2} + \frac{4\tau_{20}}{1 + 4\omega_0^2 \tau_{20}^2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} P_{1,0}^{(2)}(\cos \theta)^2 \left(\frac{\tau_{02}}{1 + \omega_0^2 \tau_{02}^2} + \frac{4\tau_{02}}{1 + 4\omega_0^2 \tau_{02}^2} \right) + \frac{2}{3} |P_{2,0}^{(2)}(\cos \theta)|^2 \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{\tau_{04}}{1 + \omega_0^2 \tau_{04}^2} + \frac{4\tau_{04}}{1 + 4\omega_0^2 \tau_{04}^2} \right) + (|P_{1,-2}^{(2)}(\cos \theta)|^2 + |P_{1,2}^{(2)}(\cos \theta)|^2) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{\tau_{22}}{1 + \omega_0^2 \tau_{22}^2} + \frac{4\tau_{22}}{1 + 4\omega_0^2 \tau_{22}^2} \right) + (|P_{2,-2}^{(2)}(\cos \theta)|^2 + |P_{2,2}^{(2)}(\cos \theta)|^2) \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{\tau_{24}}{1 + \omega_0^2 \tau_{24}^2} + \frac{4\tau_{24}}{1 + 4\omega_0^2 \tau_{24}^2} \right) \right], \quad (2)$$

$$\frac{1}{\tau_{20}} = \frac{1}{\tau_{c1}} (1 - \cos 2\chi), \quad \frac{1}{\tau_{02}} = \frac{2}{\tau_{c2}} (1 - \cos 2\chi'),$$

$$\frac{1}{\tau_{04}} = \frac{2}{\tau_{c2}} (1 - \cos 4\chi'), \quad \frac{1}{\tau_{22}} = \frac{1}{\tau_{20}} + \frac{1}{\tau_{02}}, \quad \frac{1}{\tau_{24}} = \frac{1}{\tau_{20}} + \frac{1}{\tau_{04}},$$

где k' — число эквивалентных положений для пары ядер при поворотах вокруг второй оси, $n_{x'}$ — число положений равновесия, $P_{mn}^{(2)}(\cos \theta)$ — полиномы Лежандра.

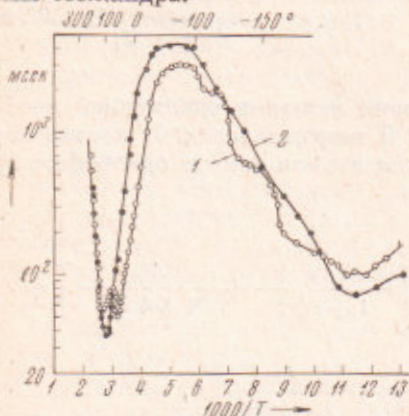


Рис. 2. Зависимость T_1 от температуры для L -метионина (1) и L,D -метионина (2)

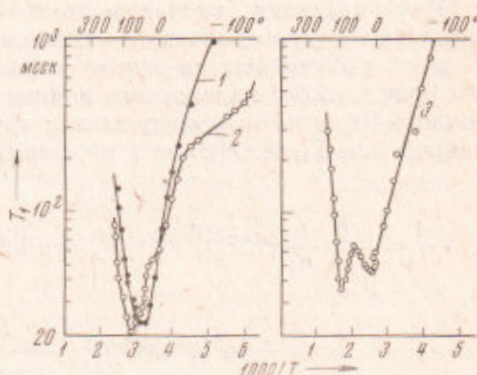


Рис. 3. Зависимость T_1 от температуры для L -цистина (1) и L,D -цистина (2) и L -цистеина (3)

Как видно из (2), график температурной зависимости T_1 должен представлять собой суперпозицию нескольких кривых с минимумами, соответствующими частотам корреляции $\nu_{20}, \nu_{02}, \nu_{04}, \nu_{22}, \nu_{24}$.

Анализ температурных зависимостей T_1 с учетом дискретности спектра частот корреляции молекулярного движения может дать дополнительную информацию о веществе.

Авторы выражают свою благодарность А. И. Ривкинду за предложенную тему экспериментального исследования, а также А. Абрагаму, А. Леше, Н. Пфайферу и Г. В. Скродкому за обсуждение результатов работы.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
10 III 1970

Казанский государственный педагогический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Р. Зарипов, М. М. Бильданов, Г. М. Кадиевский, ДАН, 184, № 6 (1969).