

УДК 539.19  
ББК 22.36

**Гайсин Н. К.**

Ядерная магнитная релаксация и молекулярное движение в жидкостях : монография / Н. К. Гайсин; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2015. – 140 с.  
ISBN 978-5-7882-1882-3

Рассмотрены основные положения теории ядерной магнитной релаксации, экспериментальные методы ядерной магнитной релаксации, а также применение их для изучения вращательного и поступательного движения молекул в жидкостях.

Предназначена для студентов старших курсов и аспирантов физических, химических, биологических, геологических и других специальностей университетов и других вузов, для научных работников, интересующихся исследованием молекулярной структуры и молекулярного движения в жидкостях.

Подготовлена на кафедре физики Казанского национального исследовательского технологического университета

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук, проф. кафедры общей физики Казанского федерального университета *Ф. И. Баширов*  
зав. лаб. высокоорганизованных сред ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, д-р хим. наук, проф. *Л. Я. Захарова*

ISBN 978-5-7882-1882-3

© Гайсин Н. К., 2015

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |           |
|---|-----------|
| ПРЕДИСЛОВИЕ .....   | 3         |
| ВВЕДЕНИЕ .....  | 5         |
| <b>Глава 1. РЕЛАКСАЦИОННАЯ ДИНАМИКА ЯДЕРНОЙ СПИНОВОЙ СИСТЕМЫ В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ .....</b>   | <b>9</b>  |
| 1.1. Уравнение движения макроскопической ядерной намагниченности.....   | 9         |
| 1.2. Ядерная спин-решеточная релаксация в многоспиновой системе.....  | 12        |
| 1.2.1. Оператор плотности .....   | 12        |
| 1.2.2. Уравнение движения оператора плотности.....  | 14        |
| 1.2.3. Классификация взаимодействий, приводящих к спин-решеточной релаксации.....   | 17        |
| 1.2.4. Матричное представление релаксационного супероператора.<br>Уравнение Редфилда.....   | 20        |
| 1.2.5. Вычисление угловых функций корреляции, определяющих<br>внутримолекулярный валад в релаксацию .....   | 21        |
| 1.3. Модель вращательной диффузии и ее применение в ядерной магнитной<br>релаксации .....   | 22        |
| 1.3.1. Уравнение вращательной диффузии и его решение.....   | 22        |
| 1.3.2. Спектральные плотности внутримолекулярных релаксационных<br>взаимодействий для модели вращательной диффузии.....   | 25        |
| 1.4. Внутримолекулярная магнитная релаксация ядер в молекулах жидкости<br>с внутренним вращением .....  | 27        |
| 1.5. Методика релаксационных и диффузионных измерений .....   | 27        |
| 1.6. Разделение внутри- и межмолекулярных вкладов магнитных взаимодействий<br>в спин-решеточную релаксацию ядер.....  | 31        |
| 1.7. Спин-решеточная релаксация в системе ядер двух различных сортов.<br>Безводная ортофосфорная кислота .....  | 33        |
| <b>Глава 2. ЭФФЕКТЫ КРОССКОРРЕЛЯЦИИ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ<br/>В СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЯДРА <sup>13</sup>C.....</b>  | <b>39</b> |
| 2.1. Эффекты авто- и кросскорреляции диполь-дипольных взаимодействий<br>в спин-решеточной релаксации ядра <sup>13</sup> C .....   | 39        |
| 2.1.1. Связь времен корреляции диполь-дипольных взаимодействий ядер<br>и коэффициентов вращательной диффузии молекулы. Спин-решеточная<br>релаксация ядра <sup>13</sup> C и протонов в жидком бромистом этиле ..... | 40        |
| 2.1.2. Эксперимент и его результаты.....  | 42        |
| 2.1.3. Времена авто- и кросскорреляции диполь-дипольных взаимодействий<br>ядер <sup>13</sup> C и <sup>1</sup> H в бромистом этиле .....   | 44        |
| 2.1.4. Определение элементов тензора вращательной диффузии молекулы<br>бромистого этила.....  | 46        |
| 2.1.5. Сравнение элементов тензора вращательной диффузии, вычисленных<br>для различных моделей движения.....  | 47        |
| 2.2. Эффекты кросскорреляции диполь-дипольного взаимодействия с анизотропным<br>химическим экранированием в спин-решеточной релаксации ядра <sup>13</sup> C.....  | 50        |
| 2.2.1. Кросскорреляционные эффекты в спин-решеточной релаксации метилового<br><sup>13</sup> C этанола .....   | 52        |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.2.2. Эксперимент и его результаты.....   | 52        |
| 2.2.3. Релаксационная матрица. ....  | 54        |
| 2.2.4. Определение времен авто- и кросскорреляции магнитных взаимодействий<br><sup>13</sup> C метиленовой группы этанола.....  | 58        |
| 2.3.. Кросскорреляция магнитных взаимодействий в спин-решеточной релаксации<br>углерода-13 и внутреннее вращение в жидком метаноле.....  | 60        |
| 2.3.1. Эксперимент и его результаты.....   | 60        |
| 2.3.2. Начальные скорости восстановления линий метильного квартета ядра <sup>13</sup> C.....   | 62        |
| 2.3.3. Времена корреляции и параметры внутреннего вращения метильной группы<br>метанола .....  | 63        |
| 2.4. Кросскорреляционный эффект в спин-решеточной релаксации ядра <sup>13</sup> C<br>жидкого бензола.....  | 66        |
| 2.4.1 Об определении времен анизотропной переориентации молекулы бензола .....   | 66        |
| 2.4.2 Эксперимент и его результаты .....   | 68        |
| 2.4.3. Начальные скорости восстановления линий спектра ядра <sup>13</sup> C бензола.....   | 69        |
| 2.4.4 Времена корреляции и времена анизотропной переориентации<br>молекулы бензола.....  | 71        |
| <b>Глава 3. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ<br/>В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ РАЗДЕЛЕНИЯ<br/>ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВКЛАДОВ<br/>В ЯДЕРНУЮ СПИН-РЕШЕТОЧНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ .....</b> | <b>75</b> |
| 3.1 Критерии оценки характера вращательного движения молекул в жидкости. ....  | 75        |
| 3.1.1. Разделение вкладов диполь-дипольных взаимодействий протонов<br>в спин-решеточную релаксацию в ацетоне .....   | 77        |
| 3.1.2 Времена корреляции магнитных взаимодействий, эффективных<br>в спин-релаксации протонов в жидком ацетоне .....  | 79        |
| 3.1.3 . Спин-вращательный вклад в релаксацию метильных протонов в жидком ацетоне .   | 83        |
| 3.1.4. Межмолекулярный вклад в спин-решеточную релаксацию протонов<br>в жидком ацетоне .....   | 85        |
| 3.2. Протонная спин-решеточная релаксация в жидком метаноле. Эффекты<br>ассоциации молекул.....  | 88        |
| 3.2.1.Эксперимент и его результаты.....  | 89        |
| 3.2.2. Времена корреляции вращательного движения молекул в метаноле .....  | 91        |
| 3.3. Ядерная спин-решеточная релаксация в жидком этаноле. Внутреннее движение<br>отдельных групп атомов молекулы.....  | 96        |
| 3.3.1 Эксперимент и его результаты.....  | 97        |
| 3.3.2. Спин-решеточная релаксация протона гидроксильной группы этанола.....  | 100       |
| 3.3.3. Внутримолекулярная спин-решеточная релаксация ядер <sup>13</sup> C метиленовой<br>группы этанола .....  | 104       |
| 3.3.4. Спин-решеточная релаксация, вызванная диполь-дипольным взаимодействием<br>метиленовых и гидроксильных протонов этанола.....   | 106       |
| 3.3.5. Внутримолекулярная спин-решеточная релаксация ядер метильной группы<br>этанола.....   | 107       |
| 3.3.6. Восстановление линий мультиплетного спектра ядер <sup>13</sup> C метильной<br>группы этанола.....   | 108       |

|  |     |
|--|-----|
| 3.3.7. Межмолекулярная спин-решеточная релаксация протонов метиленовой<br>и метильной групп этанола .....  | 109 |
| Литература.....  | 115 |
| Приложение А. Применение метода наименьших квадратов к разделению<br>внутри- и межмолекулярного вкладов в протонную спин-решеточную<br>релаксацию разбавлением вещества в его дейтероаналоге ..... | 127 |
| Приложение Б. О параболической аппроксимации кривых<br>восстановления мультиплетного спектра ядра $^{13}\text{C}$ групп $\text{CH}_i$ .....  | 129 |
| Приложение В. Расчет среднеквадратичного расстояния между центрами масс<br>молекул, соседних с данной, в цепи ассоциата метанола .....   | 130 |
| Приложение Г. О внутреннем вращении метильной группы в молекуле .....  | 132 |