

ВЛИЯНИЕ ВРАЩЕНИЯ И СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛ НА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВКЛАД В СКОРОСТИ СПИНОВОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОСТЯХ

EFFECT OF THE ROTATION AND THE SYMMETRY OF MOLECULES ON THE INTERMOLECULAR CONTRIBUTION OF THE SPIN MAGNETIC RELAXATION RATES IN LIQUIDS

Р. М. Юльметьев

Кафедра теоретической физики, физико-математический факультет, Казанский педагогический институт*

(Поступила в редакцию 15-го февраля 1980 г.)

We have found on the basis of the fundamental N. N. Bogolubov's idea about the hierarchy of relaxation times that the effect of the rotation and the symmetry of molecules are very important for the intermolecular contribution of the spin relaxation rates in liquids under the noncentral location of the spins in molecules.

PACS numbers: 76.20.+q, 61.20.Lc

1. Введение

Наличие у молекул вращательных степеней свободы и их принадлежность к различным точечным группам симметрии, безусловно, должно отражаться на временных корреляциях частиц. Нецентральность расположения спинов в молекуле [1] приводит к дополнительному вкладу в полную скорость магнитной релаксации ядерных спинов в жидкостях (так называемая поправка Хаббарда). Выполненные до сих пор оценки показывают малость этой поправки. Однако в теории Хаббарда использован ряд необоснованных приближений, и она ограничена диффузионной моделью. В настоящей работе на основе фундаментальной идеи Н. Н. Боголюбова об иерархии времен релаксации [2, 3] рассматриваются эффекты вращения и симметрии молекул в межмолекулярном вкладе в магнитную релаксацию ядерных спинов в жидкостях.

* Address: Department of Theoretical Physics, Kazan State Pedagogical Institute, Medglauk Street 1, 420021, Kazan, USSR.

Если ориентацию молекул задать эйлеровыми углами $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$, то для потенциальной энергии взаимодействия двух молекул i и j и их парной корреляционной функции $g(r_i, r_j)$, согласно [4, 5], можно записать

$$u(r_i, r_j) = 8\pi^2 \sum_{N_1 N_2} u_{N_1 N_2}(r_{ij}) T_{N_1}(\Omega_{ij}^i) T_{N_2}(\Omega_{ij}^j),$$

$$g(r_i, r_j) = 8\pi^2 \sum_{N_1 N_2} g_{N_1 N_2}(r_{ij}) T_{N_1}(\Omega_{ij}^i) T_{N_2}(\Omega_{ij}^j), \quad (1.1)$$

где T — обобщенные сферические функции, а углы Ω_{ij}^i описывают ориентацию молекулы i . Коэффициенты $u_{N_1 N_2}$ и $g_{N_1 N_2}$ устанавливаются из соображений симметрии и могут быть найдены для различных групп симметрии (см. таблицы в [5]). Общие требования к разложениям типа (1.1) легко формулируются: они должны быть инвариантны относительно преобразований точечной группы симметрии взаимодействующих молекул, сохранять пространственную и временную чётность и обладать свойствами скалярных функций. Примеры таких разложений приведены в [5].

2. Учет вращений молекул во времени корреляции для межмолекулярного вклада в скорости спиновой релаксации

Для межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий ядерных спинов нахождение скоростей ядерной релаксации T_1^{-1} и T_2^{-1} сводится [3, 6] к вычислению временной корреляционной функции (ВКФ): $f(t) = \langle \mathcal{F}_n^*(1, 2) \exp \{i\hat{\mathcal{L}}_F t\} \mathcal{F}_n(1, 2) \rangle$

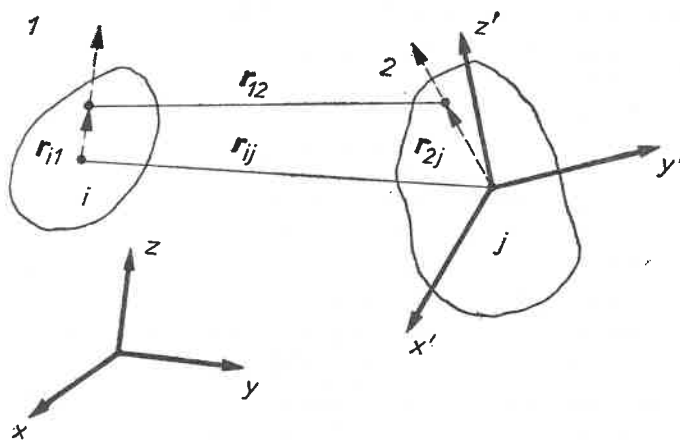


Рис. 1. Межмолекулярное взаимодействие релаксирующих спинов (r_{12} и r_{ij} — расстояние между спинами и центрами молекул, орты $n_{i1}(\alpha_{i1}, \beta_{i1}, \gamma_{i1})$ и $n_{i2}(\alpha_{j2}, \beta_{j2}, \gamma_{j2})$ определяются ориентацией i -й и j -й молекул в пространстве. Эйлеровы углы $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$ определяют положение молекул в лабораторной системе координат (ЛСК). Система координат, жёстко связанная с молекулой, ориентирована так, чтобы ось z' этой системы (x', y', z') совпадала с молекулярной осью симметрии высшего порядка)

$\langle |\mathcal{F}_n(1, 2)|^2 \rangle$. Здесь $\hat{\mathcal{L}}_F$ — полный лиувиллиан жидкости с учетом вращательных степеней свободы молекул, решеточная функция имеет вид $\mathcal{F}_n(1, 2) = r_{12}^{-3} Y_2^n(\vartheta_{12}, \varphi_{12})$, где $Y_2^n(\vartheta, \varphi)$ — гармонические сферические функции, радиус-вектор $r_{12}(r_{12}, \vartheta_{12}, \varphi_{12})$ соединяет ядерные спины 1 и 2 в молекулах i и j (подробнее обозначения см. рис. 1).

Для ВКФ $f(t)$ согласно [3] можно получить кинетическое уравнение с памятью

$$\frac{df(t)}{dt} = - \int_0^t d\tau \Phi(\tau) f(t-\tau), \quad \Phi(\tau) = \frac{\langle \{ \hat{\mathcal{L}}_F \mathcal{F}_n^* \} \exp(i\mathcal{L}_{22}\tau) \{ \hat{\mathcal{L}}_F \mathcal{F}_n \} \rangle}{\langle |\mathcal{F}_n|^2 \rangle}, \quad (2.1)$$

$$\mathcal{L}_{22} = (1 - \Pi) \hat{\mathcal{L}}_F (1 - \Pi), \quad \Pi = \frac{|\mathcal{F}_n\rangle \langle \mathcal{F}_n^*|}{\langle |\mathcal{F}_n|^2 \rangle},$$

где Π — проекционный оператор. Принимая во внимание, что для вращающегося твердого тела [7] $\frac{dr}{dt} = v + [\omega, \varrho]$, где v — линейная, а ω — угловая скорость точки на поверхности твердого тела, с радиус-вектором ϱ , получаем (см. рис. 1)

$$\hat{\mathcal{L}}_F \mathcal{F}_n = \frac{d}{dt} \mathcal{F}_n(r_{12}) = \nabla_{r_{12}} \mathcal{F}_n(r_{12}) \frac{dr_{12}}{dt},$$

$$\frac{dr_{12}}{dt} = v_i(t) - v_j(t) + [\omega_{1i}(t), \varrho_{1i}(t)] - [\omega_{2j}(t), \varrho_{2j}(t)]. \quad (2.2)$$

Следуя [3] и применяя (2.1), (2.2), для задач ЭПР и ЯМР функцию памяти в кинетическом уравнении (2.1) можно представить в виде суммы

$$\Phi(\tau) = \frac{\langle |\nabla_{12} \mathcal{F}_n(r_{12})|^2 \rangle}{\langle |\mathcal{F}_n(r_{12})|^2 \rangle} \left\{ \frac{K_B T}{m_1} \varphi_1(\tau) + \frac{K_B T}{m_2} \varphi_2(\tau) + \frac{1}{9} \langle \omega_{1i}(0) \omega_{1i}(\tau) \rangle \langle \varrho_{1i}(0) \varrho_{1i}(\tau) \rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{9} \langle \omega_{2j}(0) \omega_{2j}(\tau) \rangle \langle \varrho_{2j}(0) \varrho_{2j}(\tau) \rangle \right\},$$

$$\varphi_1(\tau) = \frac{\langle v_i(0) v_i(\tau) \rangle}{\langle |v_i(0)|^2 \rangle}, \quad \varphi_2(\tau) = \frac{\langle v_j(0) v_j(\tau) \rangle}{\langle |v_j(0)|^2 \rangle}, \quad (2.3)$$

где введены ВКФ линейной и угловой скорости молекул, ВКФ ориентации, а временные корреляции различных молекул считались статистически независимыми. Предположено также, что для времён корреляции выполняется условие $\tau_\omega \ll \tau_c, \tau_\varrho$;

$\tau_\varphi = \tau_p \ll \tau_c, \tau_\varrho$, где $\tau_\varphi = \frac{\int_0^\infty dt \langle \varrho(0) \varrho(t) \rangle}{\langle |\varrho(0)|^2 \rangle}$ — время корреляции ориентации, τ_ω —

угловой и $\tau_\varphi = \tau_p$ — линейной скорости движения молекул. Это означает, что времена корреляции (релаксации) линейной и угловой скорости образуют самые

короткие временные масштабы (импульсное приближение [3]). Для образа Лапласа решеточной ВКФ $\tilde{f}(s) = \int_0^\infty dt \exp(-st)f(t)$ получаем

$$\tilde{f}(s) = \left\{ s + \frac{\langle |\nabla_{12} \mathcal{F}_n(1, 2)|^2 \rangle}{\langle |\mathcal{F}_n(1, 2)|^2 \rangle} \left[\frac{K_B T}{m_1} \tilde{\varphi}_1(s) + \frac{K_B T}{m_2} \tilde{\varphi}_2(s) + \frac{1}{9} \langle \omega_{1i}^2 \rangle \langle \varrho_{1i}^2 \rangle \tilde{\omega}_{1i}(s) + \frac{1}{9} \langle \omega_{2j}^2 \rangle \langle \varrho_{2j}^2 \rangle \tilde{\omega}_{2j}(s) \right] \right\}^{-1}, \quad \tilde{\omega}_{1i}(s) = \int_0^\infty dt e^{-st} \omega_{1i}(t),$$

$$\omega_{1i}(t) = \langle \omega_{1i}(0) \omega_{1i}(t) \rangle / \langle |\omega_{1i}(0)|^2 \rangle. \quad (2.4)$$

Полученные выражения одновременно учитывают вклад вращательных и трансляционных степеней свободы и справедливы для произвольной формы и симметрии молекул, содержащих релаксирующие спины.

3. Вклад вращения молекул в скорости ядерной спиновой релаксации для межмолекулярных механизмов

В качестве примера рассмотрим межмолекулярный механизм релаксации ядерных спинов посредством диполь-дипольных магнитных взаимодействий. Проанализируем сначала *случай сферических* (по отношению к вращательному движению) молекул. Тогда имеем

$$\tilde{\varphi}_1(0) = m_1 D_{s1} / K_B T, \quad \tilde{\varphi}_2(0) = m_2 D_{s2} / K_B T, \quad \langle \omega_1^2 \rangle = 3 K_B T / J_1,$$

$$\langle \omega_2^2 \rangle = \frac{3 K_B T}{J_2},$$

где D_{si} — коэффициенты самодиффузии молекул, а J_1 и J_2 — их моменты инерции. Считая вновь, что $\tau_\omega \ll \tau_e$ (это означает, что случайные изменения во времени угловой скорости молекул происходят намного быстрее изменений их ориентаций) из (2.1)—(2.4) находим

$$\tilde{f}(s) = \left\{ s + R_c^{-2} \left[\frac{K_B T}{m_1} \tilde{\varphi}_1(s) + \frac{K_B T}{m_2} \tilde{\varphi}_2(s) + \frac{1}{3} \frac{K_B T}{J_1} \langle \varrho_{1i}^2 \rangle \tilde{\omega}_{1i}(s) + \frac{1}{3} \frac{K_B T}{J_2} \langle \varrho_{2j}^2 \rangle \tilde{\omega}_{2j}(s) \right] \right\}^{-1},$$

$$R_c^{-2} = \langle |\nabla_{12} \mathcal{F}_n(1, 2)|^2 \rangle / \langle |\mathcal{F}_n(1, 2)|^2 \rangle, \quad (3.1)$$

где R_c — пространственный размер корреляций. Для времени корреляции, согласно (3.1), получаем

$$\tau_c = R_c^2 \{ D_{s1} + D_{s2} + (K_B T / 3 J_1) \langle \varrho_{1i}^2 \rangle \tau_\omega^{(1)} + (K_B T / 3 J_2) \langle \varrho_{2j}^2 \rangle \tau_\omega^{(2)} \}^{-1},$$

$$\tau_\omega^{(1)} = \lim_{s \rightarrow 0} \tilde{\omega}_{1i}(s), \quad \tau_\omega^{(2)} = \lim_{s \rightarrow 0} \tilde{\omega}_{2j}(s). \quad (3.2)$$

Для скоростей релаксации в пределе быстрого теплового движения для межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий одинаковых спинов в разных молекулах с помощью [3, 6] и формулы (3.2) получаем

$$T_1^{-1} = T_2^{-1} = 8\pi\gamma^4\hbar^2 I(I+1)n_I G(n) D_{\text{нп}}^{-3} R_c^2 \left\{ D_{s1} + D_{s2} + \frac{K_B T}{3J_1} \langle \varrho_{1i}^2 \rangle \tau_\omega^{(1)} + \frac{K_B T}{3J_2} \langle \varrho_{2j}^2 \rangle \tau_\omega^{(2)} \right\}^{-1}. \quad (3.3)$$

В (3.3) введены обозначения

$$R_c^2 = \frac{\langle |\mathcal{F}_n(1, 2)|^2 \rangle}{\langle |\nabla_{12} \mathcal{F}_n(1, 2)|^2 \rangle} = \frac{\int dr_i dr_j d\Omega_{ij}^{(1i)} d\Omega_{ij}^{(2j)} |r_{12}^{-3} Y_2^n(\vartheta_{12}, \varphi_{12})|^2 g(r_i, r_j)}{\int dr_i dr_j d\Omega_{ij}^{(1i)} d\Omega_{ij}^{(2j)} |\nabla_{12} \{r_{12}^{-3} Y_2^n(\vartheta_{12}, \varphi_{12})\}|^2 g(r_i, r_j)},$$

$$G(n) D_{\text{нп}}^{-3} = n_I^{-1} \sum_{j(\neq i)} \langle |r_{12}^{-3} Y_2^n(\vartheta_{12}, \varphi_{12})|^2 \rangle$$

$$= \int dr_i dr_j d\Omega_{ij}^{(1i)} d\Omega_{ij}^{(2j)} |r_{12}^{-3} Y_2^n(\vartheta_{12}, \varphi_{12})|^2 g(r_i, \Omega_{ij}^{(1i)}, \Omega_{ij}^{(2j)}). \quad (3.4)$$

Здесь величина $D_{\text{пр}}$ представляет собой расстояние наибольшего сближения релаксирующих протонов, усредненное с учетом свойств структуры и симметрии молекул, а также равновесной структуры жидкости. Длина R_c есть усредненный по всем ориентациям молекул пространственный масштаб корреляций. Отметим, что вычисление $D_{\text{пр}}$ затруднительно, и величину $D_{\text{пр}}$ можно найти из сравнения теории с экспериментом.

Для броуновских частиц сферической формы радиуса a в жидкости с коэффициентом вязкости η известна связь между τ_ω и временем корреляции τ_2 тензора второго ранга [1] (так называемое соотношение Хаббарда)

$$\tau_2 \tau_\omega = \frac{J}{6K_B T}, \quad \tau_2 = \frac{4}{3} \frac{\pi \eta a^3}{K_B T} \kappa, \quad D_s = \frac{K_B T}{6\pi \eta a}, \quad (3.5)$$

где численный коэффициент κ (порядка единицы) введен для учета эффекта растворителя [8]. С учетом (3.2), (3.5) для броуновских частиц находим

$$\tau_c = R_c^2 \left\{ D_{s1} + D_{s2} + \frac{1}{4} \frac{\langle \varrho_{1i}^2 \rangle}{a_1^2} D_{s1} + \frac{1}{4} \frac{\langle \varrho_{2j}^2 \rangle}{a_2^2} D_{s2} \right\}^{-1}. \quad (3.6)$$

Для сравнения приведем известный результат Хаббарда [1] для броуновских частиц сферической формы ($\varrho_{1i} = \varrho_{2j} = b$)

$$\tau_c = \tau_c^{(0)} \left[1 + 0,233 \left(\frac{b}{a} \right)^2 + 0,15 \left(\frac{b}{a} \right)^4 + \dots \right], \quad (3.7)$$

где $\tau_c^{(0)}$ — время корреляции при центральном расположении спинов в молекуле (при $b \rightarrow 0$). При $b = \frac{a}{2}$ из нашей формулы (3.6) получается $\tau_c = \tau_c^{(0)} (1 + \frac{1}{16})^{-1} = 0,9411 \tau_c^{(0)}$, где $\tau_c^{(0)} = R_c^2 / (D_{s1} + D_{s2})$. Формула Хаббарда (3.7) дает при $b = \frac{1}{2} a$ величину $\tau_c = 1,0676 \tau_c^{(0)}$. Численное различие между этими величинами составляет 12,6%, что заметно превышает погрешность ЯМР-эксперимента (3—5%). Для

удаленных ядер с $b = a$ согласно (3.6) получаем минимальное значение $\tau_c = 0,8 \tau_c^{(0)}$. Формула Хаббарда (3.7), применимость которой вообще сильно ухудшается в пределе $b \rightarrow a$, дает $\tau_c > 1,35 \tau_c^{(0)}$, так что различие составляет теперь более 55%.

С физической точки зрения теория Хаббарда [1] и ее конечный результат (3.7) являются необоснованными. Дело в том, что при нецентральной расположении спинов вращение молекул приводит к *дополнительному вкладу в полную скорость корреляций* решеточных переменных, тогда как по Хаббарду время τ_c увеличивается. Благодаря вращениям молекул возникает дополнительный канал корреляций, из-за чего общее время корреляций τ_c уменьшается. В теории Хаббарда [1] необоснованно получено увеличение τ_c (см. (3.7)). Причина этого состоит в необоснованном применении в [1] разложений решеточных функций по отношению b/a , сходимость которых сильно ухудшается с ростом $b \rightarrow a$. С другой стороны, теория Хаббарда ограничена изотропной диффузионной моделью вращений частиц и их трансляций. Она неприменима непосредственно к случаю твердого тела, когда поступательное движение молекул заморожено, а вращения еще возможны. Наша теория позволяет описать и этот случай. Тогда в (3.1)–(3.3) нужно положить $\tilde{\varphi}_1(s) = \tilde{\varphi}_2(s) = 0$ (или $D_{s1} = D_{s2} = 0$), и мы получим *случай твердого тела*

$$\tau_c = 3R_c^2 \left\{ \frac{K_B T}{J_1} \tau_\omega^{(1)} \langle \varrho_{1i}^2 \rangle + \frac{K_B T}{J_2} \tau_\omega^{(2)} \langle \varrho_{2j}^2 \rangle \right\}^{-1}, \quad (3.8)$$

где корреляционная длина R_c и времена корреляции $\tau_\omega^{(i)}$ ($i = 1, 2$) устанавливаются, в соответствии с (3.4), для конкретной модели кристалла.

Вернемся к случаю сферических молекул в жидкостях. При диффузионных вращениях жестких непроницаемых сфер для скоростей релаксации с помощью формул нашей работы [3] и (3.6) окончательно получаем ($\omega_0 \tau_c \ll 1$, одинаковые спины) $\left(\xi = \frac{\pi n D^3}{6} \right)$

$$T_1^{-1} = T_2^{-1} = \frac{4\pi}{3} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) n_I \frac{(1-\xi)^2}{1+\frac{1}{2}\xi} \{G(n)\}^2 D_{\text{нп}}^{-1} \times \left\{ D_{s1} \left[1 + \frac{\langle \varrho_{1i}^2 \rangle}{4a_1^2} \right] + D_{s2} \left[1 + \frac{\langle \varrho_{2j}^2 \rangle}{4a_2^2} \right] \right\}^{-1}, \quad (3.9)$$

где n_I — плотность спинов данного сорта в единице объема, а другие обозначения взяты из (3.2), (3.3). Формула (3.9) записана в виде, удобном для сравнения с экспериментом. Отметим, что радиусы a_1 и a_2 характеризуют гидродинамическое вращение молекул. Для спинов разных сортов, согласно [3, 6] и (3.7), (3.9), получаем

$$T_{1i}^{-1} = T_{2i}^{-1} = \frac{8\pi}{9} \gamma_i^2 \gamma_f^2 \hbar^2 I_f(I_f+1) n_f \frac{(1-\xi_f)^2}{1+\frac{1}{2}\xi_f} [G_f(n)]^2 [D_{\text{нп}}^{(f)}]^{-1} \times \left\{ D_{s1} \left[1 + \frac{1}{4} \frac{\langle \varrho_{1i}^2 \rangle}{a_1^2} \right] + D_{s2} \left[1 + \frac{1}{4} \frac{\langle \varrho_{2j}^2 \rangle}{a_2^2} \right] \right\}^{-1}, \quad \xi_f = \frac{\pi n D_f^3}{6}, \quad (3.10)$$

где индексом f помечены спины и молекулы другого сорта.

Эффект вращения несферической молекулы в жидкости удобно рассматривать с помощью [8, 9]. Для несферической частицы, подверженной действию анизотропных межмолекулярных сил, в [8, 9] найдены времена корреляций угловой скорости

$$\tau_{\alpha,\omega}^{-1} = \frac{8\pi\eta a^3}{J_\alpha} + \Delta_\alpha^2(\tau_{\beta,\omega}^{-1} + \tau_{\gamma,\omega}^{-1}), \quad \Delta_\alpha^2 = \frac{(J_\beta - J_\gamma)^2}{J_\beta J_\alpha J_\gamma} K_B T. \quad (3.11)$$

Здесь α, β, γ — главные оси молекулы, взятые в циклическом порядке, а $J_\alpha, J_\beta, J_\gamma$ — соответствующие моменты инерции; a, b, c — трансляционные гидродинамические радиусы избранной молекулы вдоль осей α, β, γ . Величины $\Delta_\alpha, \Delta_\beta, \Delta_\gamma$ характеризуют отклонение формы молекулы от сферической и представляют собой [8] средние классические частоты прецессии α, β и γ — компонент вектора угловой скорости свободной молекулы (в отсутствие моментов внешних сил). С помощью (3.2), (3.11) для несферических молекул получаем время корреляции

$$\tau_c = R_c^2 \left\{ D_{s1} + D_{s2} + \frac{1}{9} K_B T \left[\frac{\langle q_{1i,\alpha}^2 \rangle}{J_{1,\alpha}} \tau_{\alpha,\omega}^{(1)} + \frac{\langle q_{1i,\beta}^2 \rangle}{J_{1,\beta}} \tau_{\beta,\omega}^{(1)} + \frac{\langle q_{1i,\gamma}^2 \rangle}{J_{1,\gamma}} \tau_{\gamma,\omega}^{(1)} + \frac{\langle q_{2j,\alpha}^2 \rangle}{J_{2,\alpha}} \tau_{\alpha,\omega}^{(2)} + \frac{\langle q_{2j,\beta}^2 \rangle}{J_{2,\beta}} \tau_{\beta,\omega}^{(2)} + \frac{\langle q_{2j,\gamma}^2 \rangle}{J_{2,\gamma}} \tau_{\gamma,\omega}^{(2)} \right] \right\}^{-1}. \quad (3.12)$$

4. Сравнение с экспериментом и обсуждение полученных результатов

Сравнение развитой теории с экспериментальными данными проведем на примере двух жидкостей: йодистого метилена и бромистого метилена (CH_2I_2 и CH_2Br_2). Численные оценки для скоростей релаксации протонов для указанных жидкостей без учета нецентральности расположения спинов в молекуле и их вращения проведены автором в [10]. Релаксационные и корреляционные параметры для CH_2I_2 , полученные с учетом вышеуказанных факторов, сведены в таблицу I (параметр $D_{\text{пр.}} = 2,1 \text{ \AA}$, $q = 1,1 \text{ \AA}$). Выполненные нами оценки показывают, что при учете вращения молекул пространственный масштаб корреляций R_c изменяется на 27 %, время корреляции τ_c — на 38 %, отношение d/R_c на 21,3 % (где d — диаметр молекул, находимый из условия гексагональной плотной упаковки). Расчеты в таблицах I, II выполнены с учетом вклада в релаксацию спинов разных сортов (ядерных спинов йода и брома).

Для жидкого бромистого метилена результаты вычислений представлены в таблице II. При численных расчетах также учтен вклад в ядерную релаксацию протонов от межмолекулярных взаимодействий с ядрами брома. Учет вращения молекул изменяет величину скорости релаксации протонов на 21,3 %, время корреляции τ_c — на 38,02 %. В этом случае для временных молекулярных масштабов выполняются соотношения $\tau_c > \omega_f^{-1} > \tau_p$, что оправдывает применение импульсного приближения (подробнее см. [3]). Как и выше, характерный для межмолекулярных механизмов релаксации параметр R_c меньше величины d (характерный пространственный масштаб в диффузионной теории [6]) в 6 раз (отношение d/R_c составляет 5,7—5,92).

ТАБЛИЦА I

Релаксационные параметры ЯМР для жидкого йодистого метилена (CH_2I_2) ($D_{\text{нп.}} = 2,1 \text{ \AA}$) в модели твердых непроницаемых сфер с учетом нецентральности расположения релаксирующих протонов в молекулах

$t, ^\circ\text{C}$	Плотность n 10^{22} см^{-3}	$\tau_c,$ 10^{-11} сек	$R_c,$ $\text{\AA}$	$\frac{d}{R_c}$	$T_{1, \text{H-N}}^{-1}, \text{сек}^{-1}$	
					наша теория	эксперимент [11]
10	0,752	1,076	0,951	6,0217	0,0547	0,0548
30	0,7405	0,7859	0,9516	6,046	0,03925	0,03952
60	0,7232	0,477	0,9525	6,0885	0,0233	0,02394
80	0,7136	0,3787	0,9537	6,1106	0,01871	0,0188
90	0,706	0,326	0,9562	6,1175	0,0155	0,01596

Дополнительные данные [11] о структуре молекулы CH_2I_2 : длина С-Н связи — $1,093 \text{ \AA}$, длина С-И связи — $2,12 \text{ \AA}$, угол НСН-связей — $109,5^\circ$, угол между осью симметрии молекулы и вектором Н-Н — 90° , $\gamma_1 = 5,353 \times 10^3 \text{ гаусс}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Из таблицы II следует хорошее согласие развитой теории с экспериментом.

В заключение укажем еще на одну особенность настоящей теории, связанную с температурной зависимостью параметров. Как показывают экспериментальные данные (см., например, [12]) в случае некоторых жидкостей энергия активации самодиффузии ($E_{\text{тр.}}$) и вязкости (E_η) не совпадают друг с другом и $\Delta E_a = E_{\text{тр.}} - E_\eta > 0$. Если в (3.5), (3.6) принять $\kappa = \exp \{ \Delta E_a / K_B T \}$, то это даст дополнительную зависимость от температуры для времени корреляции и скоростей релаксации

$$\tau_c = R_c^2 \left\{ D_{s1} \left[1 + \frac{\langle \varrho_{1i}^2 \rangle}{4a_1^2} e^{\frac{\Delta E_a^{(1)}}{K_B T}} \right] + D_{s2} \left[1 + \frac{\langle \varrho_{2j}^2 \rangle}{4a_2^2} e^{\frac{\Delta E_a^{(2)}}{K_B T}} \right] \right\}^{-1},$$

$$T_1^{-1} = T_2^{-1} = \frac{4\pi}{3} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) n_I \frac{(1-\xi)^1}{1+\frac{1}{2}\xi} \{G(n)\}^2 \left\{ D_{s1} \left[1 + \frac{\langle \varrho_{1i}^2 \rangle}{4a_1^2} e^{\frac{\Delta E_a^{(1)}}{K_B T}} \right] + D_{s2} \left[1 + \frac{\langle \varrho_{2j}^2 \rangle}{4a_2^2} e^{\frac{\Delta E_a^{(2)}}{K_B T}} \right] \right\}^{-1}. \quad (4.1)$$

Появление этой дополнительной зависимости, согласно (4.1), приводит к тому, что температурный ход времен релаксации T_1 и T_2 не совпадает с ходом коэффициента самодиффузии D_s .

Из вышесказанного, в противоположность выводам теории Хаббарда [1], следует, что вращение молекул оказывает существенное влияние на межмолекулярный вклад в скорости магнитной релаксации ядерных спинов в жидкостях. Вклад вращения определяется характером и взаимоотношением вращательного и поступательного движения частиц, а также симметрией и геометрической структурой молекул.

ТАБЛИЦА II
Релаксационные параметры ЯМР для протонов жидкого бромистого метилена (CH_2Br_2) ($D_{\text{пл.}} = 2,02 \text{ \AA}$, $\varrho = l_{\text{H-C}} = 1,05 \text{ \AA}$) в модели твердых непроницаемых шаров с учетом нецентральности расположения релаксирующих спинов в молекуле

t , $^{\circ}\text{C}$	Плотность n , 10^{23} см^{-3} [12]	Коэффициент самодиффузии D_s , $10^{-5} \frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$ [13]	τ_p , 10^{-13} сек	τ_c , 10^{-11} сек	R_c , $\text{ \AA}$	d/R_c	ω_t , 10^{12} сек^{-1}	ω_f^{-1} , 10^{-12} сек	Скорость релаксации протонов $T_{\text{H-H}}^{-1}$, 10^{-3} сек^{-1}	
									теория	эксперимент [12]
15	0,8693	1,27	0,944	0,3615	0,958	5,696	1,732	0,577	25,96	25,46
30	0,855	1,59	1,123	0,278	0,933	5,8812	1,824	0,548	20,34	20,73
50	0,8374	2,012	1,345	0,206	0,9334	5,920	1,883	0,531	15,74	16,1

Дополнительные данные [12] о структуре молекулы CH_2Br_2 : длина Br-C связи — $1,91 \text{ \AA}$, угол HCH связей — $109,5^{\circ}$, угол Br C Br связей — 112° , $\gamma_{\text{Br}} = 6,7 \times 10^3 \text{ гаусс. сек}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] P. S. Hubbard, *Phys. Rev.* **131**, 275 (1963).
- [2] Н. Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике*, ОГИЗ, М.-Л. 1946.
- [3] Р. М. Юльметьев, *ТМФ* **30**, 264 (1977).
- [4] W. A. Steele, *J. Chem. Phys.* **39**, 3197 (1963).
- [5] В. Д. Борман, А. С. Бруев и др. *ТМФ* **13**, 241 (1972); *ЖЭТФ* **72**, 2100 (1977).
- [6] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford 1961.
- [7] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, Наука, М. 1973.
- [8] E. D. McClung, D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* **49**, 3380 (1968); D. Kivelson, M. G. Kivelson, I. Oppenheim, *J. Chem. Phys.* **52**, 1810 (1970).
- [9] P. S. Hubbard, *Phys. Rev.* **A15**, 329 (1977); M. Evans, *Mol. Phys.* **34**, 963 (1977).
- [10] Р. М. Юльметьев, in *Magnetic Resonance and Related Phenomena*, Proc. XXth Congress Ampere, Tallinn 1978, Springer Verlag, p. 476.
- [11] H. S. Sandhu, *J. Chem. Phys.* **51**, 2452 (1969); H. S. Sandhu, H. Peemoeller, *J. Magn. Res.* **21**, 349 (1976).
- [12] H. S. Sandhu, *J. Magn. Res.* **26**, 7 (1977).
- [13] H. S. Sandhu, *Can. J. Phys.* **49**, 1069 (1971).