

اندازه‌گیری ثابت جفت شدگی چهار قطبی دوترون استیلنی توسط روشهای نظری و تجربی

محمدرضا عسجدی
مرکز تحقیقات طیف نگاری
سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

ثابت جفت شدگی چهار قطبی دوترون استیلنی در ۱-۳-D-۳-دی متیل-۱- بوتاین در محلول خالص و در محلول ۲۰٪ یک حلال بی‌اثر (C_6H_{12}) با استفاده هم‌زمان از نتایج به دست آمده توسط روشهای واهلش اسپینی - شبکه‌ای تشدید مغناطیسی هسته‌ای (NMR) و تحلیل طیف رامان برای مد کاملاً متقارن A_1 در 1983cm^{-1} تعیین شده است. مقدار این ثابت در حلال بی‌اثر $4 \pm 233\text{kHz}$ است که بسیار بیشتر از مقادیر به دست آمده قبلی برای دوترون استیلنی در استیلن و نونان است، ولی با نتیجه حاصل از محاسبات از آغاز (abinitio) که در آن از توابع پایه دابل زتا+ قطبش استفاده شده در توافق و سازگاری بسیار عالی و نزدیک است.

مقدمه

و دیگران مقدار Q_D مولکول $CDCl_3$ را در کمپلکسهای جامدی از مزیتیلن، استن و اثر تعیین کردند و نشان دادند که پایین آمدن Q_D از $166/9\text{kHz}$ (برای $CDCl_3$ خالص) به ترتیب به $162/0$ ، $151/4$ و $149/1$ کیلوهرتز می‌تواند به علت قطبی شدن پیوند C-D در اثر حلال و نتیجتاً تاثیر بارز آن بر گرایان میدان الکتریکی (EFG) اطراف هسته دوتریوم باشد. در آزمایشهای ترکیبی رامان و NMR این اثر حلال در مقدار Q_D به دست آمده برای محلول ۲۰٪ از $CDCl_3$ در سیکلوهگزان بار دیگر مورد تایید قرار گرفت [۹]. مقدار Q_D در این حلال بی‌اثر $4 \pm 186\text{kHz}$ است که بالاترین مقدار گزارش شده می‌باشد و این در حالی است که مقادیر Q_D گزارش شده در سه نوع حلال نماتیک در محدوده $157/8$ تا $170/5$ کیلوهرتز تغییر می‌کند. بنابراین، این امر بیش از پیش عیان می‌شود که برای دست یابی به یک تعبیر روشن از مطالعه واهلشهای دوترون در

تبدیل سرعت واهلش اسپینی - شبکه‌ای 2H مولکولهای آلی به پارامترهای حرکات مولکولی مستلزم معلوم بودن مقدار دقیق ثابت جفت شدگی چهار قطبی دوترون (Q_D)، در پیوند C-D مولکولهای دوتره شده مختلف است [۱-۳]. متداولترین روش برای تعیین Q_D روشی است که در آن از اطلاعات طیفی به دست آمده توسط NMR برای مولکولهای دوتره شده در حلالهای بلورمایع (نوع نماتیک) استفاده می‌شود [۴]. اگر این روش با بهینه‌سازیهای ریاضی، شامل میانگین‌گیری نوسانی برای فواصل بین هسته‌ای و محاسبات اربیتال مولکولی برای اندازه‌گیری پارامتر عدم تقارن (η)، در صورت انحراف پیوند C-D از تقارن استوانه‌ای، همراه باشد در آن صورت می‌توان مقدار دقیق Q_D را محاسبه کرد. با وجود این در بسیاری اوقات دیده شده است که مقدار Q_D در مولکولهای قطبی بستگی زیادی با نوع حلال نماتیک^۱ دارد [۵-۷]. ریگل

«GAMES» استفاده شده و گرادیان میدان الکتریکی با استفاده از سیستم برنامه‌های «چند اتمی» (نوع II) محاسبه شده است. مقدار Q_D برحسب kHz از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$Q_D \text{ (kHz)} = \text{efg (a.u.)} \times 672.0 \text{ kHz/a.u} \quad (1)$$

که مبتنی بر مقدار گشتاور چهار قطبی $Q = 2/86 \times 10^{-26} b$ در مقاله رید و وایدا [۱۴] است. دو مجموعه از توابع پایه قطبش مورد استفاده قرار گرفته است. مجموعه ۱ شامل یک تابع قطبش P در پروتون ($\alpha = 1/0.8$) و یک تابع قطبش d در کربن ($\alpha = 0/14$) است که با مقادیر استفاده شده توسط اشنایدر برای مولکول متیل فلوراید [۱۵] یکسان است. مجموعه ۲ شامل یک تابع قطبش p و یک تابع قطبش d در پروتون است ($\alpha_p = 0/88$, $\alpha_d = 1/8$) که از آنها اشنایدر برای مولکول هیدروژن [۱۶] استفاده کرده است، و نیز دو تابع قطبش d در کربن ($\alpha_{d1} = 1/5$ و $\alpha_{d2} = 0/5$) که توسط نیومان و موسکوویتز [۱۷] برای مولکولهای کربن منواکساید و فرم آلدئید به کار رفته است. در جدول ۱ نتایج Q_D برای دوترون استیلنی در مولکولهای استیلن و متیل استیلن آمده است.

با توجه به جدول معلوم می‌شود که بر اثر استفاده از توابع قطبش مقدار Q_D کاهش می‌یابد. اشنایدر [۱۰] هنگام بحث در مورد اثر توابع قطبش خاطر نشان کرد که اضافه کردن توابع قطبش p و d به دوترون، در مقایسه با اضافه کردن فقط توابع قطبش p به آن، منجر به توافق و نزدیکی بیشتر نتایج نظری و تجربی می‌شود. بنابراین استفاده از مجموعه ۲ باید نتایج بهتری را به دست دهد. با وجود این، صرف نظر از آن که کدام مجموعه مورد استفاده قرار گرفته است، اثر استخلاف هیدروژن توسط یک متیل در مولکول استن فقط باعث افزایش کمی در مقدار Q_D می‌شود. محاسبات از آغاز با استفاده از توابع پایه دابل

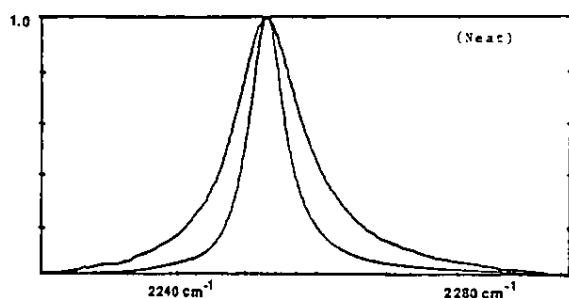
محلونها باید از محیط و یا حلالهای بی‌اثر استفاده کرد به طوری که هیچگونه برهم‌کنشی بین حلال و پیوند C-D مورد مطالعه وجود نداشته و یا این اثر حداقل باشد. روش مناسب و کارای دیگر جهت تعیین Q_D مربوط به انواع متفاوت پیوندها، محاسبات از آغاز بر روی مولکولهای کوچک است که بعداً می‌توان این مقادیر را در ارتباط با مولکولهای بزرگتر نیز مورد بررسی قرار داد. هدف این مقاله مدلل ساختن این نکته است که می‌توان با در نظر گرفتن توضیحات فوق مقدار Q_D را هم به طریق تجربی و هم به طریق نظری محاسبه کرد.

ثابتهای جفت شدگی چهار قطبی دوترون به طریق نظری

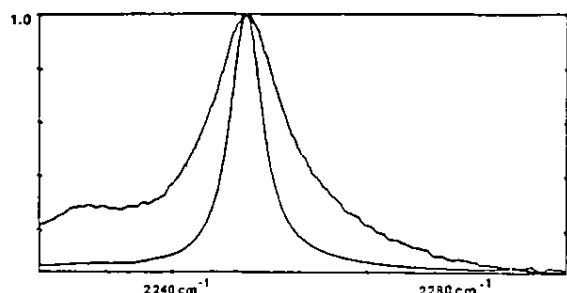
محاسبات Q_D در انواع مولکولهای کوچک با استفاده از توابع موج از آغاز در یک پایه «دابل زتا» توسط اشنایدر انجام شده است. به نظر اشنایدر مقادیر Q_D به دست آمده در حدود ۲۰٪ بیشتر از مقادیر شناخته شده تجربی است که با استفاده از تابع قطبش در بعضی مولکولها نتایج به دست آمده با نتایج تجربی سازگاری دارد. با وجود این در مورد دوترونهای استیلنی مقدار Q_D گزارش شده (به طریق نظری بدون استفاده از تابع قطبش) برای مولکول C_2D_2 توسط اشنایدر به مقدار ۲۵٪ بالاتر از مقادیر متناظر تجربی برای استیلن [۱۲ و ۱۱] و نونین در بلورهای مایع است [۱۳]. با توجه به مطالب اخیر در این تحقیق نتیجه محاسبات از آغاز بر روی استیلن و متیل استیلن با استفاده از توابع پایه دابل زتا به اضافه قطبش و نیز جهت مقایسه نتیجه همین محاسبات بدون استفاده از توابع پایه قطبش هم گزارش می‌شود. همگام با محاسبات فوق آزمایشهای لازم رامن و NMR برای تعیین مقدار Q_D استیلنی نیز انجام شده است. چون از همین طریق مقدار تجربی Q_D در مولکول $CDCl_3$ در حلال بی‌اثر نیز تعیین شده بود [۹] بنابراین، یک محاسبه نظری برای Q_D نیز بر روی این مولکول انجام شد. در این محاسبه از برنامه

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \pi^2 Q_D^2 \tau_{0,1} \quad (3)$$

مقدار $\tau_{0,1}$ با استفاده از شدت توزیع نسبی جزء واقطیبه یک نوارنوسانی - دورانی کاملاً متقارن رامان قابل محاسبه است (شکل‌های ۱ و ۲).



شکل ۱- طیف‌های واقطیبه و قطیبه کاملاً متقارن رامان برای محلول خالص $CDCl_3$ در ناحیه $2252 cm^{-1}$



شکل ۲- طیف‌های قطیبه و واقطیبه کاملاً متقارن رامان برای ملکول $CDCl_3$ (۲۰ درصد مولی) در حلال بی‌اثر C_6H_{12}

بنابراین، با اندازه‌گیری زمانهای واهلش اسپینی - شبکه‌ای (T_1) در دما و غلظت یکسان (دمای آزمایش رامان) برای مولکولی که در شرایط فوق‌الذکر صدق کند می‌توان با استفاده از معادله (۲) مقدار Q_D را محاسبه کرد.

زنا در مورد کربن و پروتون و مجموعه توابع پایه بر روی کله، مقاله وایلارد [۱۹]، انجام شده است. اضافه کردن هر مجموعه از توابع قطبش فوق به کلروفورم نتایج واگرایی به دست می‌دهد. اضافه کردن یک تابع قطبش p به پروتون ($\alpha=0/88$) (مجموعه شماره ۳) موجب همگرایی در محاسبات می‌شود که نتیجه در جدول ۲ آمده است.

در این حالت اضافه کردن تابع قطبش موجب کاهش مقدار Q_D می‌شود که در مقایسه با حالت استیلنی مقدار کاهش بسیار کم‌تر است. مقدار $Q_D = 187 kHz$ دارای نزدیکی و سازگاری بسیار زیاد و حائز اهمیتی با نتیجه به دست آمده تجربی $186 \pm 4 kHz$ حاصل در حلال بی‌اثر است. محاسبات نظری گوردون [۲۱] مدل ساخته بود که برای مولکولهای (درفاز گازی و یا مایع) حاوی یک هسته چهار قطبی واقع در یک محور تقارنی سه‌گانه C_{3v} (و یا بالاتر از سه‌گانه)، اطلاعات به دست آمده درباره‌دینامیک تجدید سم‌گیری مولکولی از طریق نوارهای قطیبه و واقطیبه رامان با نتایج حاصل از واهلش‌های هسته‌ای چهار قطبی ارتباط مستقیم دارد. در مورد هر هسته اتم دوتریومی که در شرایط فوق صدق کند (در حالت‌های حد باریک شدگی فرین^۱ برای مولکولهای کوچک در محلولها $\omega \tau \ll 1$ است) زمان واهلش اسپینی - شبکه‌ای (T_1) به طور معکوس با زمان همبستگی زاویه‌ای $\tau_{0,1}$ برای سم‌گیری محوراصلی تقارنی که دوترون در آن قرار دارد متناسب است.

این رابطه با معادله زیر بیان می‌شود.

$$\frac{1}{T_1} = [12\pi^2(2I+3)/40I^2(2I-1)] Q_D^2 \tau_{0,1} \quad (2)$$

که پس از ساده کردن برای هسته دوتریوم ($I=1$) به این صورت ساده در می‌آید.

۱- Extreme Narrowing Limit

محمدرضا عسجدی. اندازه‌گیری ثابت جفت شدگی چهار قطبی دوترون استیلنی توسط روشهای نظری و تجربی

جدول ۱- ثابت جفت شدگی چهار قطبی دوترون استیلنی به طریق نظری

kHz	ثابت جفت شدگی چهارقطبی Q_D		مولکول
	DZ+Set No.2	DZ+Set No.1	
۲۳۱	۲۴۵	۲۵۹	$CH^{(الف)} \equiv CD$
۲۳۴	۲۴۷	۲۶۱	$CH_3^{(ب)}-C \equiv CD$

(الف) طول پیوندها در مرجع [۱۰]

(ب) طول پیوندها در مرجع [۱۸]

جدول ۲- ثابت جفت شدگی چهارقطبی دوترون در دوتروکلروفرم به طریق نظری

DZ+Set No.3	DZ	مولکول
۱۸۷	۱۹۳	$CDCl_3^{(الف)}$

(الف) طول پیوندها در مرجع [۲۰]

که در آن c سرعت نور و ω_{teor} تفاوت بین طیفهای قطبیده و واقطبیده نیم عرض در نیم ارتفاع است. مقدار Q_D گزارش شده توسط این مولفان دارای عدم قطعتهای نسبتاً زیادی است. تحقیق حاضر مدلل می‌دارد که اضافه کردن روشها در هر اندازه‌گیری طیفی موجب کاهش آماری انحراف استاندارد می‌شود و عدم قطعتهای فوق به مقدار زیادی کاهش می‌یابد [۹]. علاوه بر این در این تحقیق روشن شد که استفاده از روش فوریه معکوس نتایج دقیقتری به دست

این رابطه بین Q_D ، $\tau_{\theta 1}$ به طور تجربی توسط رایت [۲۲] و راجرز برای محاسبه Q_D مولکولهای $CDCl_3$ و $CDBr_3$ (محلولهای خالص) نیز مورد استفاده قرار گرفته است. آنها در تحقیق خود شکل خطوط طیفی رامان را از نوع لورنتس فرض کردند که به عبارت دیگر می‌توان توابع همبستگی را نمائی دانسته و بنابراین $\tau_{\theta 1}$ از رابطه زیر قابل استخراج خواهد بود.

$$\tau_{\theta 1} = \frac{1}{2\pi c \omega_{\text{teor}}} \quad (۴)$$

۱- Half Width at Half Height

تبدیل معکوس فوریه (F^{-1}) یک به هم پیچیدگی منجر به یک حاصل ضرب ساده از تبدیلیهای معکوس در طرف راست معادله [۹] خواهد شد.

$$[F^{-1}(\langle V \rangle \langle R \rangle \langle S \rangle)] = F^{-1}[F(\langle V \rangle \langle S \rangle)] F^{-1}[F(\langle R \rangle)] \quad (10)$$

از ترکیب معادله فوق با معادلات (۵) و (۶) خواهیم داشت.

$$\langle R \rangle = F^{-1} I_{\text{aniso}} / F^{-1} I_{\text{iso}} \quad (11)$$

در معادله (۱۱) هیچ فرضی مبنی بر نوع و چگونگی شکل خط طیفی و یا تابعیت منحنی‌های به دست آمده نشده است و فقط انتگرال‌گیری عددی از سطح زیرمنحنی‌ها مقدار زمان $\tau_{\theta 1}$ را به دست می‌دهد. مشکلات عملی همراه با این روش و روش حل آنها در مرجع [۹] آمده است. یک ترکیب دیگر که برای مطالعه و تحقیق انتخاب شده است ترکیب $\text{CD} \equiv (\text{CH}_3)_2\text{CC}$ و یا Dimethyl-1-butyn ۱-D,۳,۳ است. این مولکول به این دلیل برای تخمین Q_D انتخاب شده است که حائز شرایط لازم است و نیز فرض شده است که گروههای متیل دارای قابلیت چرخش آزاد هستند. مولکول دوتره نشده یک قله جذبی قوی رامان کاملاً متقارن A_1 را در 2109 cm^{-1} را نشان می‌دهد [۲۳]. با جایگزینی ^2H به جای ^1H قله جذبی به 1983 cm^{-1} منتقل می‌شود که درعین حال یک ناحیه کاملاً صاف در کل طیف است. همان طوری که گفته شد این قله کاملاً متقارن بوده و از نظر طیفی قابل تجزیه و تحلیل است. (شکل‌های ۳ و ۴).

می‌دهد. در این روش هیچگونه تابعیت خاص ریاضی، از قبیل شکل لورنتسی خطوط طیفی و یا هر نوع دیگر، به تابع همبستگی جهت‌گیری مجدد و یا $\langle R \rangle$ نسبت داده نشده است. نظریه رامان در این مورد را می‌توان به طور خلاصه به صورت زیر بیان کرد. جزء یا قسمت واقطبیده یک نوار قویاً ققطیده رامان یک به هم پیچیدگی یا پیچش ناشی از مشارکت یک قسمت همسانگرد و مشارکت قسمت ناهمسانگرد در کل نوار است [۲۶]. با فرض عدم وجود هرگونه جفت شدگی نوسانی - دورانی می‌توان هریک از اجزا را به صورت ریاضی زیر بیان کرد.

$$I_{\text{iso}} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle V \rangle \langle S \rangle \quad (5)$$

$$I_{\text{aniso}} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle V \rangle \langle R \rangle \langle S \rangle \quad (6)$$

که در معادله اخیر $\langle V \rangle$ و $\langle R \rangle$ و $\langle S \rangle$ توابع همبستگی نوسانی، دورانی و شکاف می‌باشند. می‌توان روابط اخیر را به صورت تبدیلات فوریه به صورت زیر بنویسی کرد.

$$I_{\text{iso}} = F(\langle V \rangle \langle S \rangle) \quad (7)$$

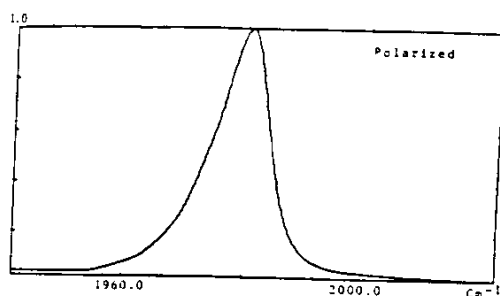
$$I_{\text{aniso}} = F(\langle V \rangle \langle R \rangle \langle S \rangle) \quad (8)$$

قسمت همسانگرد^۱ نوار رامان و I_{aniso} قسمت ناهمسانگرد^۲ نوار رامان هستند. چون کل این نوار مشکل از به هم پیچیدگی قسمتهای همسانگرد و ناهمسانگرد است، بنابراین:

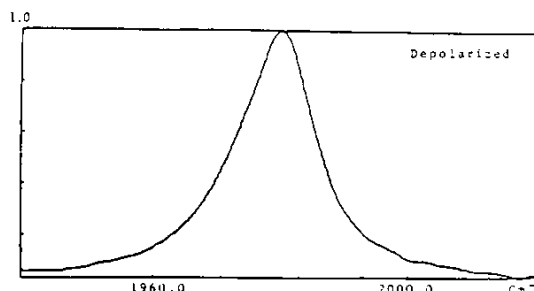
$$F(\langle V \rangle \langle R \rangle \langle S \rangle) = F(\langle V \rangle \langle S \rangle) F(\langle R \rangle) \quad (9)$$

۱- isotrope

۲- anisotrope



شکل ۴- طیف رامان قطبیده

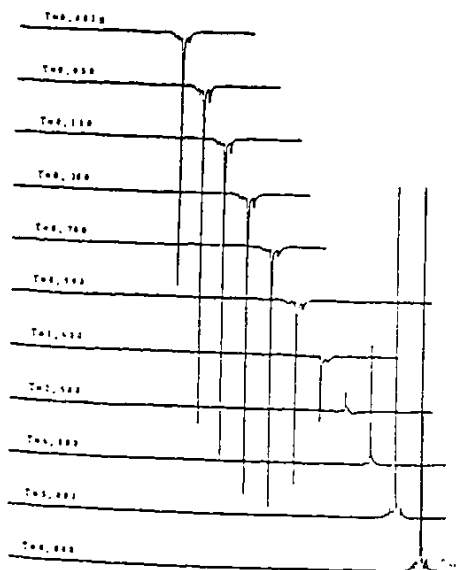


شکل ۳- طیف رامان واقطبیده

تجربیات و آزمایشها

الف- تهیه $(CH_2)_7CC \equiv CD$: ماده اولیه جهت سنتز $(CH_2)_7CC \equiv CD$ ترکیب دوتره نشده آن است که از شرکت آلدريج خریداری شده است. سنتز ترکیب دوتره شده در دمای ازت مایع و با استفاده از آمونیاک، سدیم و D_2O انجام شد [۲۴ و ۲۵]. محصول به صورت جزء به جزء تقطیر و خلوص آن توسط روش گاز کروماتوگرافی بیشتر از ۹۹٪ تعیین شد.

ب- NMR: محلولهایی از $(CH_2)_7CC \equiv CD$ خالص و ۲۰٪ مولی از $(CH_2)_7CC \equiv CD/C_6H_{14}$ تهیه و پس از ریختن در ظروف شبه استوانه‌ای مخصوص آزمایش‌های T_1 و تخلیه هوای آنها بسته شدند. دما در حین مدت آزمایش‌های تحت کنترل دقیق بود. اندازه‌گیریهای T_1 (توسط روش توالی بازیافت معکوس تپ $90^\circ - \tau - 180^\circ$) با دستگاه طیف



شکل ۵- یک نمونه از طیفهای به دست آمده در آزمایش اندازه‌گیری زمان واهلش اسپینی - شبکه‌ای T_1

سنج تشدید مغناطیسی هسته‌ای Jeol Fx ۹۰ Q که با فرکانس ۱۳/۶۹ مگاهرتز در مد FT عمل می‌کرد انجام شد. برای هر نمونه ۱۱ مقدار متفاوت τ با ۲۰ روبرو برای هر یک انتخاب و ۲۰ اندازه‌گیری مجزا انجام شد. به این ترتیب محدوده آماری آزمایش به حداقل کاهش داده شد. در شکل (۵) یک نمونه از طیفهای به دست آمده برای یک بار محاسبه T_1 نشان داده شده است.

ج - رامان: نمونه‌ها از همان نوع به کاررفته در آزمایشهای NMR بود که در لوله‌های بسیار باریک (مویین) تزریق و بسته شدند. این لوله‌ها به صورت افقی در یک محفظه مکعب مستطیلی کوارتز گذاشته شدند و با سازوکاری که برای ثابت نگاهداشتن دمای

برای بررسی اثرهای تغییرات دما، یک تابع همبستگی ناهمسانگرد (که تحت تاثیر دما قرار می‌گیرد) برای هر نمونه مورد نظر در توانهای متفاوتی از لیزر بین ۲۵۰ تا ۹۰۰ میلی‌وات تولید می‌کنیم. تغییرات در سطوح زیر منحنی‌های این توابع پس از مطالعه و محاسبه حداکثر بیش از ۲ درصد نبود. تمام طیفها در یک شکاف طیفی $1/64 \text{ cm}^{-1}$ به دست آمده‌اند. دقت در انتخاب صحیح عرض شکاف موجب حذف خطای دستگامی از طیفهای به دست آمده می‌شود. تعداد دفعات رویش برای نوارهای قطیبه ۵ بار و برای نوارهای واقطیبه ۱۵ بار برای محلول خالص و ۲۰ بار برای محلول رقیق شده توسط حلال بوده است.

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده در مورد زمانهای سمت‌گیری مجدد و واهلش دوترون برای محلول خالص ۱-D-۳,۳ Dimethyl-۱-Butyne و نیز محلول ۲۰٪ مولی آن در سیکلوهگزان در جدول ۳ آمده است.

مورد نظر تعبیه شده بود تحت تابش خط آبی 4880 \AA یک لیزر یونی آرگن (مدل ۱۶۵ ساخت اسپکتروفیزیک) قرار گرفتند. نور پراکنده شده توسط قطعات اپتیکی لازم جمع‌آوری و توسط شکاف ورودی یک طیف‌سنج^۱ با مشخصه توری تمام نگاری g/mm ۱۸۰۰ کانونی شدند. تابش پراکنده شده در محل شکاف ورودی از نقطه‌نظر خاصیت قطیبت آزمایش شد و سپس قبل از ورود به تکفام‌ساز تحت عمل scrambling قرار گرفت. تکفام‌ساز مجهز به یک لامپ افزونگر فوتونی (RCA ۳۱۰۳۴۰۲) است که در مد شمارش فوتونها کار می‌کند. این لامپ همراه با یک تقویت کننده جداساز است که خروجی آن به یک نورسنج رقمی (SPEXDPC-۲) هدایت و تغذیه می‌شود. یک سیستم کامپیوتری داده‌های زمان حقیقی را از نورسنج رقمی دریافت می‌کند و بنابراین هر طیف به صورت مجزا ذخیره می‌شود. سیستم دارای قابلیت چند رویشی^۲ است که نسبت سیگنال به نویز را افزایش می‌دهد. در این حالت به دست آوردن طیف واقطیبه که دارای شدت کمتری است بسیار کارا است.

جدول ۳- زمانهای $\tau_{\theta \perp}$ (سمت‌گیری مجدد) و زمانهای واهلش اسپینی - شبکه‌ای دوترون، T_1 و ثابت جفت شدگی چهار قطبی در 26°C

حالت	$\tau_{\theta \perp}$ (p.s)	T_1 (s)	Q_D (kHz)
خالص	$1/45 \pm 0/030$	$0/94 \pm 0/01$	223 ± 3
۲۰٪ مولی در سیکلوهگزان	$1/70 \pm 0/040$	$0/73 \pm 0/01$	223 ± 4

۱- Double Monochromator Spex 1403

۲- Multiscan

پایه مجموعه ۲) کاملاً سازگارند. به طور مشابه همان طوری که قبلاً هم متذکر شدیم نتایج تجربی و نظری به دست آمده برای Q_D در مورد کلروفورم در حلال بی‌اثر نیز بسیار نزدیک به یکدیگرند. می‌توان چنین گفت که با دستیابی به روشهای محاسبات نظری دقیقتر از طرفی و درعین حال حذف اثرهای حلال در تعیین مقدار تجربی Q_D از طرف دیگر، نتایج نظری و تجربی منطبق می‌شوند [۳۴]. محاسبات و تجربیات در تعیین مقدار Q_D از طرف دیگر نقش مهم خویش را در مطالعه دینامیک غشاهای بیولوژیکی به طریق NMR، آشکار می‌سازند [۲۸ و ۳۳]. با استفاده از استخلاف 1H به جای پروتونهای موجود در زنجیره هیدروکربنی غشاهای بیولوژیکی حرکات دیواره‌های سلولی و به عبارتی دینامیک ارگانیزمهای حیات قابل مطالعه و بررسی خواهند بود. امروزه NMR به صورت یکی از مهمترین روشها در مطالعه سیستمهای بیولوژیکی درآمده است. در صورت توفیق مقالات بعدی را به این زمینه مهم تحقیقاتی اختصاص خواهیم داد.

هر T_1 حاصل میانگین ۱۸ اندازه‌گیری و هر $\tau_{\theta 1}$ حاصل میانگین حداقل ۱۹ اندازه‌گیری مجزا است. مقدار Q_D محاسبه شده از نتایج T_1 و $\tau_{\theta 1}$ در جدول ۳ نیز آمده است. مشابه با نتایج حاصل برای کلروفورم، مقدار Q_D استیلنی (پیوند sp) به دست آمده برای محلول خالص کمتر از همان مقدار در محلول ۲۰٪ مولی آن است. مقدار به دست آمده در سیکلوهگزان بین ۱۰٪ تا ۱۵٪ بیشتر از مقدار متناظر حاصل برای استیلن و نوناین در حلالهای بلور مایع است. مقایسه مقادیر Q_D برای استیلن [۱۲]، نوناین [۱۳] در یک بلور مایع حاکی از آن است که استخلاف هیدروکربنی در استیلن تاثیر چندانی در گرادیان میدان الکتریکی اطراف دوترون نداشته است. نتایج محاسبات نظری بر روی استیلن و پروپاین می‌تواند نمایانگر مقادیر Q_D به طور کلی در تمام هیدروکربنهای استخلاف نشده استیلنی و مخصوصاً "dimethyl-۱-butyne ۳-۳" باشد. نتیجه تجربی به دست آمده 4 ± 233 kHz برای مولکول فوق با نتیجه حاصل از محاسبات نظری (با استفاده از توابع

Reference

1. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford, New York, 1961).
2. D. E. Woessner, *J. Chem. Phys.* 37, 647 (1962).
3. W. T. Huntress, Jr., *J. Chem. Phys.* 48, 3524 (1968).
4. J. M. Emsley and J. C. Lindon, *NMR Spectroscopy Using Liquid Crystal Solvents* (Pergamon, New York, 1975).
5. G. C. Lickfield, J. F. Mckenna, A. L. Beyerlein, and G. B. Savitsky, *J. Magn. Reson.* 51, 301 (1983).
6. G. C. Lickfield, S. E. Emery, R. V. Gregory, T. C. Chen, A. L. Beyerlein, and G. B. Savitsky, *J. Magn. Reson.* 54, 305 (1983).
7. J. Jokisaari, P. Diehl, J. Amrein, and E. Ijas, *J. Magn. Reson.* 52, 193 (1983).
8. G. L. Ragle, G. Minott, and M. Mokarram, *J. Chem. Phys.* 60, 3184 (1974).
9. R. V. Gregory, M. R. Asdjodi, H. G. Spencer, A. L. Beyerlein, and G. B. Savitsky, *J. Chem. Phys.* 81, 4790 (1984).
10. L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.* 68, 291 (1978).
11. F. S. Millet and B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* 56, 3249 (1972).
12. E. Emery, G. C. Lickfield, A. L. Beyerlein, and G. B. Savitsky, *J. Magn. Reson.* 56, 323 (1984).
13. J. F. Mckenna, K. Seidman, A. L. Beyerlein, and G. B. Savitsky, *J. Magn. Reson.* 29, 181 (1980).
14. R. V. Reid, Jr. and M. L. Vaida, *Phys. Rev. A* 7, 1841 (1973).
15. L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.* 68, 340 (1978).
16. L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.* 61, 5032 (1974).
17. D. B. Neumann and J. W. Moskowits, *J. Chem. Phys.* 50, 2216 (1969).
18. C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* 29, 864 (1958).
19. A. Veillard, *Theoret. Chim. Acta* (Berlin) 12, 405 (1968).
20. M. Jen and D. R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.* 36, 2525 (1962).
21. R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* 42, 3658 (1965).
22. A. Wright and M. T. Rogers, *J. Chem. Phys.* 63, 909 (1975).
23. F. F. Cleveland and M. J. Murray, *Research Publications, Illinois Institute of Technology, Molecular Spectra II*, 6 (No. 1), 34 (1984).
24. A. Murray III and D. L. Williams, *Organic Synthesis with Isotopes, Part II* (Interscience, New York, 1958), P. 1434.
25. B. S. Rabinovitch and F. Slooney, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2652 (1953).
26. F. J. Bartoli and T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.* 56, 404 (1972).
27. I. Laulicht and S. Meirman, *J. Chem. Phys.* 59, 2521 (1973).

28. Molecular Motions of Phospholipid Bilayers from ^2H NMR: Influence of Cholesterol on the Angular Anisotropy of Spectral Densities. Theodore P. Trouard, Todd M. Alam, Jaroslav Zajicek, M. Reza Asdjodi, and Michael F. Brown; *Biophysical Journal*, American Society for Biochemistry and Molecular Biology in press.
29. Deuterium NMR Spin Relaxation in Phospholipid Bilayers: A Theoretical Interpretation. Jaroslav Zajicek, Todd M. Alam, Theodore P. Trouard, Robin L. Thurmond, M. Reza Asdjodi, Constantin Job, and Michael F. Brown; *Biophysical Journal*. in Press.
30. Rotating Frame Spin-Lattice relaxation of Deuterium. Study of Intermediate Molecular Motions in Lipid Membranes. M.R. Asdjodi, M.F. Brown, (1992).
31. Advances in High Power, Solid State Deuterium NMR Probes, Design and Construction. M. Reza Asdjodi, Constantin Job, unpublished work (1992).
32. Advances in High Power, Solid State Phosphorus- Deuterium Double tuned NMR Probes, M. Reza, Asdjodi, Philip Settle, Constantin Job; *Journal of Magnetic Resonance*, in Preparation.
33. Deuterium NMR Spectroscopy as a Tool for Investigation of Liquid Crystalline Materials, M.F. Brown, M.I. Altbach, M.R. Asdjodi, J.A. Barri, M. Jansson, K. Rajamoorthi, R.L. Thurmond, and T.P. Trouard; Submitted for Materials Characterization Symposium, Department of Chemistry, University of Arizona, March (1990).
34. Theoretical and Experimental Estimates of the Acetylenic Deuteron Quadrupole Coupling Constant, M.R. Asdjodi, R.V. Gregory. G.C. Lickfield, H.G. Spencer, J.W. Huffman, and G.B. Savitsky; *Journal of Chemical Physics*, 86(4), 15 February (1987).

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE AND RAMAN SPECTROSCOPIES IN
MOLECULAR DYNAMICS. DETERMINATION OF
²H QUADRUPOLE COUPLING CONSTANT

M.R. Asdjodi
Spectroscopy Research Center
Atomic Energy Organization of Iran

Abstract

The Acetylenic deuteron quadrupole coupling constant in 1-D-3,3-dimethyl-1-butyne was determined in neat liquid and in 20% mol solution in an inert solvent (C₆H₁₂), by combining NMR relaxation data with raman line shape analysis of the totally symmetric A₁ mode at 1983Cm⁻¹. The value in the inert solvent was found to be 233 ± 4 kHz, which is significantly higher than previously found value for acetylenic deuteron in acetylene and nonyne, but is in excellent agreement with *ab initio* calculation which was performed using " double zeta plus polarization " basis function on smaller model molecules.

