

УДК 543.429.24; 544.223.42
PACS 76.60.Gv; 83.10.Mj

ЯКР ^{35}Cl и заторможенная подвижность в молекулярном комплексе $\text{Cl}_2 \cdot \text{бензол}$

А. Д. Гордеев, И. А. Кюнцель

Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15
email: kyuntsel@psu.ru

В эквимолекулярном комплексном соединении хлора с бензолом выполнен полный анализ температурных зависимостей частоты квадрупольного резонанса и времени спин-решеточной релаксации ядер хлора, измеренных в диапазоне температур $77-T_{\text{пл}}$. Экспериментальные данные обнаруживают сложную картину термически активированной молекулярной подвижности, включающей оба компонента комплекса. В области $77-130$ К квадрупольная релаксация определяется действием трех видов молекулярных движений: 1– фоновыми молекулярными либрациями, 2– реориентационным движением бензольных колец, модулирующим градиент электрического поля на ядрах хлора, создаваемый донорно-акцепторным взаимодействием молекул-партнеров, и 3– реориентационным движением молекулы хлора со скоростью меньше частоты ЯКР, вызывающим уширение линии и увядание сигнала ЯКР ^{35}Cl при 130 К. В этой температурной области выполнено последовательное разделение соответствующих вкладов в релаксацию, определены количественные параметры движений. При дальнейшем росте температуры развитие заторможенного вращения молекулы хлора приводит к появлению резонансного сигнала вновь при 150 К на ~ 4 МГц ниже по частоте, а время релаксации ядер хлора увеличивается при повышении температуры. Оба эти факта свидетельствуют о том, что скорость реориентации молекулы хлора становится значительно больше частоты ЯКР. Сходство с известными данными ЯКР в 1,2-дихлорэтаноле позволяет заключить, что «быстрые» реориентации молекулы хлора происходят около оси, составляющей угол $\sim 14^\circ$ с молекулярной осью. Время спин-решеточной релаксации ядер хлора, измеренное как в области низких, так и высоких скоростей реориентаций молекулы Cl_2 , показывает, что энергия активации движения в этих областях значительно различается (~ 22.5 кДж/моль и ~ 6.2 кДж/моль соответственно). Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что в области температур $130-150$ К в образце, по-видимому, происходят структурные изменения, приводящие к резкому изменению подвижности молекул хлора.

Ключевые слова: ядерный квадрупольный резонанс; молекулярная динамика; «быстрые» реориентации

Поступила в редакцию 07.06.2016; принята к опубликованию 23.06.2016

^{35}Cl NQR and hindered motions in the addition compound $\text{Cl}_2 \cdot \text{benzene}$

A. D. Gordeev, I. A. Kyuntsel

Perm State University
Bukireva St. 15, 614990, Perm
email: kyuntsel@psu.ru

Temperature dependences of the resonance frequency and the spin-lattice relaxation time of the chlorine nuclei are investigated in the equimolecular addition compound of chlorine with benzene in the temperature range between 77 K and the melting point. The experimental data reveal a complex

picture of thermally activated molecular motion involving both components of this compound. At temperatures 77–130 K the quadrupole relaxation is determined by the action of three types of molecular motions: 1– background molecular librations, 2– reorientational movement of the benzene rings, modulating the electric field gradient at the chlorine nuclei, created by donor-acceptor interaction of the partner molecules, and 3– reorientational movement of the chlorine molecules at a rate less than the NQR frequency, causing the broadening of the ^{35}Cl spectral line and its fading out at 130 K. In this temperature region consistent separation of the respective contributions to the chlorine relaxation rate is made and the quantitative parameters of the movements defined. At higher temperatures, the development of hindered rotation of the chlorine molecules leads to the appearance of the resonance signal again at 150 K to ~4 MHz lower in frequency, and the relaxation time of the chlorine nuclei increases with increasing temperature. Both these facts indicate that the reorientation rate of the chlorine molecules becomes much higher than the nuclear quadrupole resonance frequency. By analogy with the known NQR data for 1,2-dichloroethane these results show that the “fast” reorientation of the chlorine molecule occurs about the axis that forms the angle $\sim 14^\circ$ with the Cl–Cl direction. The spin-lattice relaxation time of the chlorine nuclei, as measured in the field of both “slow” and “fast” reorientations, revealed that the activation energy of motion in these areas varies considerably (~ 22.5 kJ/mol and ~ 6.2 kJ/mol, respectively). The set of obtained data allows to conclude that at the temperatures 130–150 K in the sample, apparently, there are structural changes, leading to a sharp change in the mobility of the chlorine molecules.

Keywords: nuclear quadrupole resonance; molecular dynamics; “fast” reorientations of quadrupole nuclei

Received 07.06.2016; accepted 23.06.2016

doi: 10.17072/1994-3598-2016-2-5-13

1. Введение

Реориентационное движение (иначе – заторможенное вращение, *hindered rotation*) молекул и отдельных молекулярных фрагментов, содержащих квадрупольные ядра, между равновесными положениями, разделенными потенциальным барьером, является наиболее распространенным видом термически активированных движений (ТАД), исследовавшихся методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) в кристаллах. Как известно, действие таких движений на спектры ЯКР определяется их скоростью (частотой) ω_c по отношению к частоте резонанса ω_Q . При $\omega_c \ll \omega_Q$ («медленные» реориентации) градиент электрического поля (ГЭП) на квадрупольном ядре, а значит, и спектр ЯКР соответствуют «стационарной» молекуле, т.е. не «чувствуют» движения; однако при достижении частот реориентаций, сравнимых с шириной линии, последняя начинает быстро уширяться вследствие релаксационных процессов и сигнал ЯКР исчезает. Температура, выше которой сигнал ЯКР не виден, носит название температуры увядания. При $\omega_c \gg \omega_Q$ («быстрые» реориентации) ГЭП на движущемся ядре усредняется до нового «квазистационарного» среднего значения, и сигнал ЯКР должен появиться вновь на более низкой частоте. В промежуточной области температур, когда $\omega_Q \sim \omega_c$, сигнал ЯКР отсутствует вследствие большого разброса значений ГЭП на ядрах.

Практически все ЯКР-исследования реориентационных движений, в которых квадрупольные ядра принимают непосредственное участие, относятся

к случаю «медленных» реориентаций. Поскольку энергии активации ТАД в твердых телах довольно велики, достижение нового, усредненного «быстрым» движением, «квазистационарного» ГЭП, который бы обеспечил достаточно узкую линию ЯКР, становится нереальным до плавления кристалла. В литературе известно лишь одно соединение, в котором «быстрое» реориентационное движение достоверно наблюдалось с помощью метода ЯКР – 1,2-дихлорэтан [1]. В этом соединении молекулы дихлорэтана реориентируются вокруг оси Cl–Cl, которая составляет с осью ГЭП на ядрах хлора угол $\sim 19^\circ 16'$. Скачок частоты ЯКР ^{35}Cl в результате высокотемпературного усреднения ГЭП в этом соединении невелик и должен составлять ~ 3.5 МГц, что неплохо согласуется с экспериментом. По-видимому, подобное поведение спектра ЯКР наблюдается и для аналогичного соединения – 1,2-дибромэтана [2], однако это соединение изучено очень поверхностно. Нам удалось наблюдать еще один случай «быстрого» реориентационного движения в процессе изучения ЯКР в одном из комплексных соединений хлора – эквимолекулярном соединении хлора с бензолом, $\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. В работе [3] были опубликованы предварительные результаты этого исследования, которые ограничивались, фактически, только констатацией общего поведения спектра ЯКР. Из количественных параметров движения в статье [3] приведены лишь оценки энергии активации существующих в кристалле движений; анализ наблюдавшихся эффектов не проводился. Особенно это относится к температурной области «быстрых» движений, в

которой нами впервые получены данные о спин-решеточной релаксации движущихся ядер (в 1,2-дихлорэтано в этой области измерена лишь ширина линии). В этой статье мы представляем полный анализ результатов, полученных в соединении $\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ методом ЯКР.

2. Эксперимент

Соединение $\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ представляет собой слабый эквимолекулярный комплекс с переносом заряда, в котором молекула хлора является акцептором π -электронов бензольных колец. Кристаллическая структура комплекса изучена при температуре -90°C с помощью дифракции рентгеновских лучей в работе [4]. По данным авторов в моноклинном кристалле (пространственная группа C2/m) молекула Cl_2 расположена симметрично между параллельными слоями молекул бензола, причем направление $\text{Cl}-\text{Cl}$ почти перпендикулярно плоскости бензольных колец.

Образец соединения Cl_2 -бензол приготовлен по методике, описанной в работе [4] и имел температуру плавления вблизи 233 К в согласии с [4]. Спектр квадрупольного резонанса ядер ^{35}Cl комплекса состоял из одной интенсивной линии с частотой 53.502 МГц при температуре жидкого азота. В спектре присутствовал слабый примесный сигнал чистого хлора, далеко отстоящий по частоте (54.243 МГц) и не влияющий на измерения. Спектр ЯКР ^{35}Cl исследован в температурном диапазоне $77-T_{\text{пл}}$ (последнее измерение сигнала соответствовало $T = 230$ К).

Сигнал ЯКР ^{35}Cl наблюдался на импульсном спектрометре, описанном в работе [5], измерение

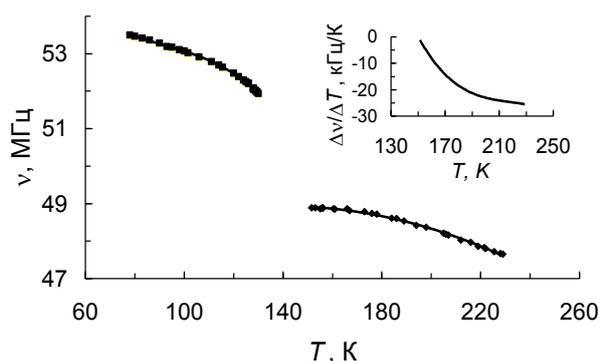


Рис. 1. Температурная зависимость резонансной частоты ядер ^{35}Cl в кристалле Cl_2 -бензол. На вкладке показана температурная зависимость температурного коэффициента частоты квадрупольного резонанса в области «быстрых» реориентаций молекулы Cl_2

резонансной частоты ν производилось гетеродинамическим частотомером по нулевым биениям с сигналами эха или индукции. Времена спин-решеточной релаксации T_1 измерены методом стимулированного эха. Температурные зависимости обоих параметров получены с помощью обдувки образца потоком паров жидкого азота, температура образца регулировалась интенсивностью испарения. Выше 150 К наблюдение сигнала ЯКР и его частота контролировались с помощью сверхрегенеративного спектрометра, а значения времени T_1 – методом прогрессивного насыщения сигнала эха. Погрешность измерения частоты ЯКР составляла около 5 кГц, времени T_1 – 10%, температуры – 0.5 К.

3. Результаты эксперимента

В соединении Cl_2 -бензол нами получены температурные зависимости резонансной частоты (рис. 1) и времени спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl (рис. 2) от 77 К до точки плавления комплекса. Изменение резонансной частоты единственной линии спектра ЯКР ^{35}Cl комплекса при изменении температуры, показанное на рис. 1, очень похоже на картину, наблюдавшуюся в 1,2-дихлорэтано [1]. При нагревании кристалла сигнал ЯКР ^{35}Cl в нем быстро увядал при приближении к температуре 130 К, но затем вновь появлялся на значительно более низкой частоте выше ~ 150 К и далее наблюдался вплоть до температуры плавления образца. Поскольку эти две области наблюдения сигнала ЯКР характеризуются существенно разной молекулярной подвижностью, мы будем рассматривать их по отдельности.

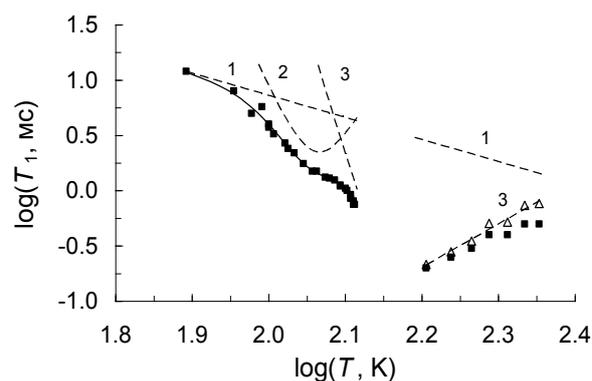


Рис. 2. Температурная зависимость времени T_1 спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl в кристалле Cl_2 -бензол. Темные точки – экспериментальные данные, штриховые линии – вклады в релаксацию: 1 – либрационный, 2 – модуляционный, 3 – реориентационный. Треугольники – время $T_{1\text{реор}}$ в области «быстрых» реориентаций молекулы Cl_2 (см. текст)

3.1. Температурный диапазон 77–130 К

В низкотемпературной области (77–130 К) показанная на рис. 2 температурная зависимость времени T_1 спин-решеточной релаксации ^{35}Cl в этом комплексе отчетливо демонстрирует наличие двух видов заторможенных движений. Первое из них проявляется в температурном диапазоне 90–120 К. Характерная форма кривой $T_1(T)$ (наличие в ней отчетливого «кармана») и отсутствие видимых изменений ширины линии в этом диапазоне позиционируют данное движение как движение соседних по отношению к ядрам хлора частей комплексной молекулы, приводящее к модуляционным эффектам в спин-решеточной релаксации резонирующих ядер. Естественно предположить, что этим движением является реориентация бензольных колец вокруг их оси симметрии 6-го порядка, наличие которой обнаружено в данном комплексе методом ЯМР [3]. Второе движение, связанное с экспоненциальным уменьшением времени T_1 и приводящее к уширению резонансной линии ядер ^{35}Cl и ее увяданию выше ~130 К, очевидно, представляет собой термоактивированное движение непосредственно квадрупольных ядер, т.е. молекулы хлора как целого, со скоростью (частотой), меньшей частоты ЯКР («медленные» реориентации). Можно предположить, что молекула хлора, расположенная под углом меньшим 90° по отношению к бензольным кольцам, совершает дискретные движения с большой угловой амплитудой около оси, перпендикулярной кольцам.

Температурная зависимость резонансной частоты дает, главным образом, качественное представление о динамических процессах в данном веществе. Основные количественные характеристики молекулярных движений в рассматриваемом температурном диапазоне могут быть получены из температурной зависимости времени T_1 спин-решеточной релаксации резонирующих ядер.

Полное температурное изменение скорости релаксации в области температур между 77 и 130 К описывается суммой независимых вкладов от трех релаксационных механизмов: либрационного, модуляционного и реориентационного:

$$T_1^{-1}(T)_{\text{набл}} = T_1^{-1}(T)_{\text{либр}} + T_1^{-1}(T)_{\text{мод}} + T_1^{-1}(T)_{\text{реор}}. \quad (1)$$

Первый из них всегда присутствует в кристаллах, является фоновым для других вкладов, а его слабое изменение с температурой обычно аппроксимируется законом

$$T_1^{-1}(T)_{\text{либр}} = aT^n, \quad (2)$$

где a и n – эмпирические параметры.

Температурная зависимость модуляционного вклада имеет вид [6]

$$T_1^{-1}(T)_{\text{мод}} = C \frac{\tau_{\text{cm}}}{1 + \omega_Q^2 \tau_{\text{cm}}^2} = C \frac{\tau_{0m} \exp(E_m / RT)}{1 + \omega_Q^2 \tau_{0m}^2 \exp(2E_m / RT)}, \quad (3)$$

где коэффициент C характеризует степень невалентных взаимодействий ядер хлора с окружением, $\tau_{\text{cm}} = 1/\omega_{\text{cm}}$ – время корреляции реориентаций молекулы бензола, коэффициент $1/\tau_{0m}$ имеет порядок частоты колебаний молекулы бензола на дне потенциальной ямы, $\omega_Q = 2\pi\nu$, ν – частота ЯКР, E_m – энергия активации реориентаций бензольных колец, R – газовая постоянная. В данном случае невалентным взаимодействием является донорно-акцепторное взаимодействие атомов хлора с молекулами бензола, создающее определенную часть (q') полного ГЭП (q) на ядрах хлора, и для коэффициента C справедливо выражение [6]

$$C = \frac{\omega_Q^2}{3} \left(\frac{q'}{q} \right)^2. \quad (4)$$

Наконец, вклад реориентационного механизма для «медленных» реориентаций, в которых участвуют квадрупольные ядра, аппроксимируется соотношением [7]

$$T_1^{-1}(T)_{\text{реор}} = k\tau_{\text{cr}}^{-1} = k\omega_{0r} \exp(-E_r / RT) = b \exp(-E_r / RT), \quad (5)$$

где k – эмпирический параметр, определяемый геометрией движения и имеющий величину порядка 1, $\tau_{\text{cr}} = 1/\omega_{\text{cr}}$ – время корреляции реориентаций молекулы хлора, ω_{0r} – коэффициент, имеющий порядок частоты либрационных колебаний молекулы хлора, E_r – энергия активации ее реориентационного движения.

Для нахождения параметров заторможенных молекулярных движений необходимо из наблюдаемой кривой $T_1(T)$ вычесть вклад либрационного механизма. Однако в этом соединении реориентация бензольных колец начинает проявляться в зависимости $T_1(T)$ ядер хлора уже при температурах, незначительно превышающих температуру жидкого азота, поэтому фоновое либрационное движение не наблюдается в чистом виде и может быть учтено лишь приблизительно. Примем, что температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации, обусловленная либрациями, подчиняется обычному степенному закону (2) с показателем степени $n = 2$, который часто удовлетворительно описывает это движение в молекулярных кристаллах (такой показатель степени в либрационном слагаемом получен нами, например, в родственном комплексе хлора с диоксаном [3]).

Параметры молекулярных движений в области температур 77–130 К

Либрационный вклад	Модуляционный вклад	Реориентационный вклад
$a = 1.37 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-n}$ $n = 2$	$T_{\text{мин}} = 117 \text{ К}, \quad T_{1\text{мин}} = 2.24 \text{ мс}$ $C = 2.95 \times 10^{11} \text{ с}^{-2}$ $q'/q = 0.28\%$ $\omega_{0\text{м}} = 8.77 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ $E_{\text{м}} = 12.09 \text{ кДж/моль}$	$b = 1.02 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ $E_{\text{r}} = 22.53 \text{ кДж/моль}$

Примем далее, что экспериментальная точка для температуры 77 К еще не содержит заметного вклада модуляционного механизма, что дает возможность оценить величину коэффициента a . Полученные таким образом параметры либрационного вклада (2) приведены в таблице.

После вычитания найденного либрационного вклада из полной кривой $T_1(T)$ получим результирующую кривую, содержащую модуляционный и реориентационный вклады, которые неплохо разделяются визуально, а температурная точка минимума модуляционного вклада определяется достаточно надежно. В этой точке выполняется равенство $\omega_Q \tau_{\text{см}} = 1$, а соотношение (3) дает

$$(T_{1\text{мод}}^{-1})_{\text{мин}} = \frac{C}{2\omega_Q}, \quad (6)$$

откуда можно определить коэффициент C . Низкотемпературная часть этой суммарной кривой, где модуляционный вклад как минимум на порядок больше реориентационного, позволяет затем оценить параметры модуляционного вклада (таблица). Наконец, оставшийся вклад «медленных» реориентаций молекулы хлора находим из уравнения (1), зная параметры уже найденных двух вкладов. Параметры реориентационного вклада также приведены в таблице.

Аппроксимирующая кривая, рассчитанная с найденными параметрами и показанная на рис. 2 сплошной линией, удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость $T_1(T)$ в рассмотренном температурном диапазоне. На этом же рисунке пунктиром показаны отдельные вклады в полную зависимость $T_1(T)$.

Полученные здесь значения энергий активации $E_{\text{м}}$ и E_{r} мало отличаются от приведенных нами в работе [3]. Остальные количественные данные приводятся впервые. Отметим, что значение коэффициента b для реориентаций молекулы хлора имеет порядок обычной частоты молекулярных колебаний. При этом энергия активации E_{r} хорошо удовлетворяет полученным ранее для реориентирующихся групп CCl_3 эмпирическим соотношениям, связывающим энергию активации с такими характеристическими температурными точками, как температура увядания сигнала ЯКР $T_{\text{ув}}$ и условная температура $T_{\text{усл}}$ (температура, при которой время

спин-решеточной релаксации для реориентационного вклада $T_{1\text{реор}}$ равно 1 мс [8, 9]).

Действительно, из формул $E_{\text{r}}(\text{Дж/моль}) = 164 \cdot T_{\text{ув}}$ и $E_{\text{r}}(\text{Дж/моль}) = 186 \cdot T_{\text{усл}}$, найденных по данным для реориентаций группы CCl_3 , энергия активации реориентаций молекулы хлора должна составлять ~21300 Дж/моль и 24100 Дж/моль соответственно. Хорошее согласие с этими зависимостями отмечалось ранее для реориентаций групп PCl_3 в фосфозосоединениях [8, 9], наблюдается оно и для реориентаций высокосимметричных молекул CCl_3PCl_4 [9, 10] и 1,2,3- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3$ [11, 12]. Такое согласие укладывается в представление о том, что энергия активации «медленных» реориентаций молекулы Cl_2 не подвержена заметным температурным изменениям. Этого можно было ожидать для компактной молекулы хлора, обладающей, очевидно, незначительным активационным объемом.

3.2. Температурный диапазон 150 К – Тпл

Главной особенностью реориентационного движения молекул хлора в соединении Cl_2 -бензол является его проявление в области скоростей, значительно превышающих частоту квадрупольного резонанса. Как и в кристалле 1,2-дихлорэтана, в этом соединении сигнал ЯКР хлора, исчезнувший при ~130 К, не наблюдается в довольно широком интервале температур, где скорости движения сопоставимы с частотой ЯКР, а затем появляется вновь на частоте значительно ниже первоначальной. При этом молекулы хлора должны реориентироваться с частотой много большей, чем частота ЯКР. Это представление согласуется с результатами исследования кристаллической структуры [4], сделанного при температуре 183 К (т.е. в области «быстрого» движения), где авторы отмечают присутствие анизотропных колебаний атомов хлора, наиболее ярко выраженных в плоскости, перпендикулярной связи $\text{Cl}-\text{Cl}$, и не зависящих от направления в этой плоскости.

По аналогии с кристаллом 1,2-дихлорэтана скачок частоты ЯКР в результате усреднения градиента электрического поля таким движением, найденный в комплексе хлора с бензолом, позволяет оценить прецессионный угол между осью вращения и направлением связи $\text{Cl}-\text{Cl}$ по формуле Рэгла [1]

$$\nu = \frac{\nu_0}{2}(3\cos^2 \vartheta - 1), \quad (7)$$

где ν_0 – частота ядерного квадрупольного резонанса в отсутствие движения, ν – эта частота при новом, усредненном быстрыми реориентациями до квазистационарного значения, высокотемпературном ГЭП, ϑ – угол между осью вращения и осью ГЭП на квадрупольном ядре (осью молекулы Cl_2). Приняв, что $\nu_0 \approx 52$ МГц и $\nu \approx 47.5$ МГц, получим, что угол ϑ составляет $\sim 14^\circ$.

Температурную зависимость времени спин-решеточной релаксации T_1 в рассматриваемой температурной области можно аппроксимировать общей формулой Бломбергера, Пурселла, Паунда [13] в высокотемпературном пределе (т.е. при условии, что отношение $\omega_r/\omega_Q \gg 1$), когда в квадрупольном Гамильтониане можно выделить постоянную и флуктуирующую составляющие и использовать теорию возмущений. Следуя работе Токухиро [14], где впервые рассмотрено «быстрое» реориентационное движение квадрупольных ядер, скорость релаксации в этом случае можно записать в виде

$$T_1^{-1}(T) = 3\omega_Q^2 \cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta / \omega_{0r} \exp(-E_r/RT). \quad (8)$$

Не имея данных по спин-решеточной релаксации для 1,2-дихлорэтана, Токухиро вместо скорости релаксации $1/T_1$ использовал значение ширины линии ЯКР, поскольку последняя полностью определяется временем T_1 при температурах нового появления сигнала. Приняв, что ω_{0r} есть известная торсионная частота молекулы, Токухиро нашел энергию активации «быстрых» реориентаций 1,2-дихлорэтана, которая оказалась равной 1.5 ккал/моль, что вдвое ниже, чем для «медленных» реориентаций этой молекулы.

Нам удалось измерить температурную зависимость времени T_1 в области температур «быстрого» движения. Для оценки параметров последнего с использованием формулы (8) необходимо учесть присутствие либрационного вклада в релаксацию (модуляционный вклад от реориентаций молекул бензола здесь уже не играет роли). Характер либраций в этой области, по-видимому, не претерпевает значительных изменений в сторону их усиления. По крайней мере, либрационный вклад в наблюдаемую температурную зависимость времени релаксации T_1 еще не настолько велик, чтобы заметно определять поведение этой зависимости даже вблизи температуры плавления (рис. 2). Поэтому мы примем для простоты, что закон изменения либрационного вклада остается тем же, что и в области низких температур (пунктир 1 на рис. 2). Вычитая его из экспериментальной зависимости $T_1(T)$, получим чистый вклад реориентационного механизма релаксации $T_{1\text{реор}}$ (треугольники на рис. 2). Математическая обработка полученных

данных дает в этом случае следующие параметры движения: $E_r = 6.2$ кДж/моль, $\omega_{0r} = 3.2 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Оценки показывают, что любые другие возможные варианты либрационного поведения в рассматриваемой области не могут существенно повлиять на результаты. Так, энергия активации E_r при увеличении веса либрационного вклада может увеличиться до 8 кДж/моль, что не влияет на качественные выводы.

4. Обсуждение результатов

Из двух видов ГАД, обнаруженных в кристалле Cl_2 -бензол, наибольший интерес представляет заторможенное движение, в котором участвуют атомы хлора.

Судя по нашим данным и принимая во внимание результаты исследований кристаллической структуры [4] комплекса, это движение представляет собой случайные перескоки реориентационного типа между равновесными положениями молекулы, разделенные потенциальным барьером. Движение имеет место, по-видимому, вокруг оси, перпендикулярной бензольным кольцам и образующей некоторый угол с осью молекулы хлора. Как показали наши данные, особенностью этих реориентаций является их переход в область скоростей, превышающих частоту квадрупольного резонанса. Только с этих позиций можно объяснить появление вновь сигнала ЯКР на более низкой частоте и рост времени спин-решеточной релаксации в температурной области выше 150 К. В этом отношении прослеживается аналогия с поведением спектральных и релаксационных параметров ЯКР в 1,2-дихлорэтано, хорошо изученном многими физическими методами. Однако количественное описание движения наталкивается на определенные трудности.

Скорости реориентационного движения молекулы хлора, вычисленные по данным, приведенным в таблице, не могут обеспечить усреднение ГЭП и образование нового квазистационарного его значения, необходимое для сужения линии и наблюдения нового сигнала ЯКР. Даже условие $\omega_Q/\omega_r = 1$ формально выполняется лишь при температуре 336 К, т.е. значительно выше температуры плавления. В то же время, исходя из рассмотренной ранее модели движения, появление линии ЯКР выше 150 К обеспечивается частотами реориентаций молекулы хлора не менее $10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Подобная ситуация характерна и для реориентаций молекулы 1,2-дихлорэтана.

Еще одна особенность, свидетельствующая об отсутствии непрерывности реориентационного процесса в комплексе Cl_2 -бензол – значительное различие энергии активации реориентаций молекулы хлора в высоко- и низкотемпературной областях (6.2 и 22.5 кДж/моль соответственно). Сход-

ство с 1,2-дихлорэтаном наблюдается и в этом отношении. Найденная в высокотемпературной области энергия активации реориентаций молекулы 1,2-дихлорэтана (~ 1.5 ккал/моль [14]) как минимум вдвое ниже, чем в низкотемпературной области (3–4 ккал/моль, см. [14]).

Наблюдаемые факты можно объяснить, предполагая развитие в переходной области структурных изменений, затрагивающих взаимное положение молекул-партнеров. Действительно, в случае 1,2-дихлорэтана в этой области температур наблюдается непрерывный фазовый переход, связанный с аномалией теплоемкости вблизи 177 К [14], а в случае 1,2-дибромэтана в переходной области происходят структурные изменения, в результате которых меняется мультиплетность спектра ЯКР брома [2]. С этими процессами авторы связывают переход молекулы углеводорода в состояние 360-градусного вращения [1]. По-видимому, развитие реориентационного процесса в комплексном соединении Cl_2 -бензол в большой мере аналогично его развитию в 1,2-дихлорэтаноле: так же, как и в последнем скорость и характер реориентаций молекулы хлора могут быть обусловлены только структурными изменениями в области 130–150 К.

Рассмотрим еще одно интересное обстоятельство, имеющее место в соединении $\text{Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_6$. Скорости реориентационного движения молекул хлора и молекул бензола в высокотемпературной области по нашим данным довольно близки: при $T=160$ К частоты реориентаций составляют $\sim 10^{12}$ и 10^{10} с $^{-1}$ соответственно, близки также коэффициенты ω_{0r} и ω_{0m} для этих движений. Принимая во внимание большую экспериментальную ошибку в определении релаксационных параметров, можно думать, что скорости этих движений в области высоких температур вообще одинаковы и молекулы комплекса движутся как одно целое.

Такие высокие скорости реориентаций могут, подобно либрациям, воздействовать на частоту ЯКР, всё более усредняя ГЭП по мере роста температуры и скорости движения. Реориентации молекул бензола в комплексе Cl_2 -бензол, согласно выражению (4), могли бы воздействовать на изменение довольно большой части q' градиента электрического поля, которую они создают на квадрупольных ядрах (таблица). Однако эта часть ГЭП обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием молекул-партнеров, которое, не обладая строгой направленностью, вряд ли может заметно измениться. Тем более она не будет меняться, если молекулы-партнеры реориентируются практически синхронно, т.е. без изменения взаимного положения.

Скорее всего, источником плавного изменения ГЭП может являться рост частоты «быстрых» реориентаций самих молекул Cl_2 , поскольку ось их вращения не совпадает с направлением градиента на ядрах хлора. Возможное влияние «быстрого»

движения на изменение частоты ЯКР, в принципе, могло бы быть изучено с помощью анализа стандартного отклонения экспериментальных точек [15, 16]). Однако в рассматриваемом кристалле необходимый для такого анализа базовый участок температурной зависимости резонансной частоты, обусловленный чисто байеровским механизмом, отсутствует из-за невозможности наблюдать сигнал в промежуточной области температур. Тем не менее качественно о присутствии такого эффекта свидетельствует анализ температурного коэффициента частоты ЯКР. На рис. 1 видно, что его величина выше 150 К растет по мере роста скорости вращения, стремясь к постоянной величине, соответствующей линейной зависимости частоты от температуры и обусловленной близостью предельного значения скорости вращения ω_{0r} .

5. Заключение

Таким образом, комплексное соединение Cl_2 -бензол дает интересный пример проявления сложного термически активированного движения, в которое вовлечены обе молекулы, составляющие комплекс. Основной интерес представляет обнаружение реориентационного движения молекулы хлора, особенностью которого является возможность его наблюдения методом ЯКР в области реориентационных частот, значительно превышающих частоту ЯКР. В результате чего изученное соединение дает второй отчетливый пример наблюдения высокочастотного («быстрого») реориентационного движения, в котором участвуют квадрупольные ядра (после 1,2-дихлорэтана).

Реориентационное движение молекулы Cl_2 изучено во всем температурном диапазоне его развития по отношению к частоте ЯКР путем измерения температурных зависимостей как резонансной частоты, так и времени спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl . Найдено, что «быстрые» реориентации происходят около оси, направленной под углом $\sim 14^\circ$ по отношению к оси Cl-Cl . Обнаружено, что энергия активации реориентаций молекулы уменьшается более чем в 2 раза при переходе в область «быстрых» реориентаций, что связано, по-видимому, со структурными изменениями в решетке комплекса, подобными происходящим в 1,2-дихлорэтаноле.

Установлено, что существующее в соединении Cl_2 -бензол заторможенное движение бензольных колец модулирует часть градиента электрического поля на ядрах хлора, обусловленную донорно-акцепторным взаимодействием составляющих комплекс молекул. По-видимому, это один из первых примеров, когда модуляционный механизм спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер создается таким видом невалентных взаимодействий квадрупольного ядра с движущимся соседом. Найдена энергия активации реориентаций

молекул бензола, согласующаяся с данными ЯМР, установлен диапазон их скоростей в кристалле.

Рассмотрена проблема обнаружения «быстрых» заторможенных движений молекул-партнеров комплекса Cl₂-бензол в температурной зависимости частоты ЯКР хлора.

Список литературы

1. Ragle J. L. On the temperature dependence of the pure quadrupole spectrum of solid 1,2-dichloroethane // *Journal of Physical Chemistry*. 1959. Vol. 63. N. 9. P. 1395–1397. DOI: 10.1021/j150579a013
2. Dodgen H. W., Anderson R. E. Nuclear quadrupole resonance in solid 1,2-dibromoethane // *Journal of Chemical Physics*. 1959. Vol. 31. N 3. P. 851–852. DOI: 10.1063/1.1730481
3. Гордеев А. Д., Гречишкин В. С., Кюнцель И. А., Розенберг Ю. И. Ядерный резонанс и молекулярная подвижность в кристаллических комплексах хлора // *Журнал структурной химии*. 1970. Т. 11. № 4. С. 773–776.
4. Hassel O., Strømme K. O. Crystal structure of the addition compound benzene-chlorine (1:1) // *Acta Chemica Scandinavica*. 1959. Vol. 13. P. 1781–1786. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.13-1781
5. Гордеев А. Д., Гречишкин В. С. Универсальная установка для наблюдения спинового эхо // *Труды Естественнонаучного института при Пермском университете*. 1966. Т. 11. № 4. С. 65–69.
6. Woessner D. E., Gutowsky H. S. Nuclear pure quadrupole relaxation and its temperature dependence in solids // *Journal of Chemical Physics*. 1963. Vol. 39. N. 2. P. 440–456. DOI: 10.1063/1.1734268
7. Alexander S., Tzalmona A. Relaxation by slow motional processes. Effect of molecular rotations in pure quadrupole resonance // *Physical. Review*. 1965. Vol. 138. N. 3A. P. 845–855.
8. Кюнцель И. А., Мокеева В. А. Оценка энергии активации реориентационного движения группы CCl₃ в кристаллах по данным ЯКР-спектроскопии // *Журнал физической химии*. 2007. Т. 81. № 6. С. 1064–1069.
9. Кюнцель И. А., Мокеева В. А. Ядерный квадрупольный резонанс и термически активированная молекулярная подвижность в твердых телах: реориентации симметричных молекулярных образований и псевдовращение в тригонально-бипирамидальных молекулах // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53. №. 7. С. 1249–1254.
10. Мокеева В. А., Изместьев И. В., Кюнцель И. А., Соифер Г. Б. ЯКР-спектроскопия и динамика молекул с тригонально-бипирамидальным остовом // *Физика твердого тела*. 1974. Т. 16. № 6. С. 1714–1719.

11. Wigand S., Weiden N., Weiss A. On the nature of the “bleaching out” process of the ³⁵Cl NQR signals in 1,2,3-trichlorobenzene. // *Zeitschrift für Naturforschung*. 1990. Vol. 45a. N. 3–4. P. 490–502.
12. Sharma S., Weiden N., Weiss A. Order-disorder in solid 1,2,3-trichlorobenzene. A single crystal ³⁵Cl NQR study // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1986. Bd. 90. N 8. S. 725–730.
13. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption // *Physical Review*. 1948. Vol. 73. N 7. P. 679–712.
14. Tokuhiko T. Effect of hindered rotation on the nuclear quadrupole resonance frequency and the linewidth in trans-1,2-dichloroethane // *Journal of Chemical Physics*. 1964. Vol. 41. N 2. P. 438–444. DOI: 10.1063/1.1725885
15. Кюнцель И. А., Мокеева В. А. Температурная зависимость частоты ЯКР при реориентациях атомных групп, внешних по отношению к квадрупольным ядрам // *Журнал физической химии*. 1999. Т. 73. № 8. С. 1416–1421.
16. Кюнцель И. А. Реориентационное движение метильной группы в комплексном соединении трихлорида сурьмы с этилбензолом (1:1) по данным ЯКР // *Журнал физической химии*. 2002. Т. 76. № 8. С. 1431–1435.

References

1. Ragle J. L. On the temperature dependence of the pure quadrupole spectrum of solid 1,2-dichloroethane. *Journal of Physical Chemistry*. 1959, vol. 63, no. 9, pp. 1395–1397. DOI: 10.1021/j150579a013
2. Dodgen H. W., Anderson R. E. Nuclear quadrupole resonance in solid 1,2-dibromoethane. *Journal of Chemical Physics*. 1959, vol. 31, no. 3, pp. 851–852. DOI: 10.1063/1.1730481
3. Gordeev A. D., Grechishkin V. S., Kyuntsel I. A., Rosenberg Yu. I. Nuclear resonance and molecular mobility in crystalline chlorine complexes. *Journal of Structural Chemistry*, 1971, vol. 11, no. 4, pp. 717–719. DOI: 10.1007/BF00743454
4. Hassel O., Strømme K. O. Crystal structure of the addition compound benzene-chlorine (1:1). *Acta Chemica Scandinavica*, 1959, vol. 13, pp. 1781–1786. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.13-1781
5. Gordeev A. D., Grechishkin V. S. Universalnaya ustanovka dlya nablyudeniya spinovogo echo (Universal device for the observation of spin-echo signals). *Trudy Estestvennonauchnogo instituta pri Permskom universitete*, 1966, vol. 11, no. 4, pp. 65–69 (In Russian).
6. Woessner D. E., Gutowsky H. S. Nuclear pure quadrupole relaxation and its temperature dependence in solids. *Journal of Chemical Physics*, 1963,

- vol. 39, no. 2, pp. 440–456. DOI: 10.1063/1.1734268
7. Alexander S., Tzalmona A. Relaxation by slow motional processes. Effect of molecular rotations in pure quadrupole resonance. *Physical Review*, 1965, vol. 138, no. 3A, pp. 845–855.
 8. Kyuntsel I. A., Mokeeva V. A. The Activation Energy of CCl_3 Group Reorientation Motion in Crystals Estimated from the NQR Data. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2007, vol. 81, no. 6, pp. 929–934. DOI: 10.1134/S0036024407060167
 9. Kyuntsel I. A., Mokeeva V. A. Nuclear quadrupole resonance and thermally activated molecular mobility in solids: reorientations of symmetric molecular species and pseudorotation in trigonal-bipyramidal molecules. *Physics of the Solid State*, 2011, vol. 53, no. 7, pp. 1315–1321. DOI: 10.1134/S1063783411070195
 10. Mokeeva V. A., Izmestev I. V., Kyuntsel I. A., Soifer G. B. YaKR-spektroskopiya i dinamika molekul s trigonalno-bipiramidalnyim ostovom (NQR spectroscopy and dynamics of molecules with trigonal-bipyramidal structure). *Fizika tverdogo tela*, 1974, vol. 16, no. 6, pp. 1714–1719 (In Russian).
 11. Wigand S., Weiden N., Weiss A. On the nature of the “bleaching out” process of the ^{35}Cl NQR signals in 1,2,3-trichlorobenzene. *Zeitschrift für Naturforschung*, 1990, vol. 45a, no. 3–4, pp. 490–502.
 12. Sharma S., Weiden N., Weiss A. Order-disorder in solid 1,2,3-trichlorobenzene. A single crystal ^{35}Cl NQR study. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1986, Bd. 90, N 8, S. 725–730.
 13. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Physical Review*, 1948, vol. 73, no. 7, pp. 679–712
 14. Tokuhiko T. Effect of hindered rotation on the nuclear quadrupole resonance frequency and the linewidth in trans-1,2-dichloroethane. *Journal of Chemical Physics*, 1964, vol. 41, no. 2, pp. 438–444. DOI: 10.1063/1.1725885
 15. Kyuntsel I. A., Mokeeva V. A. The temperature dependence of the NQR frequency in reorientations of atomic groups external with respect to quadrupole nuclei. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1999, vol. 73, no. 8, pp. 1266–1270.
 16. Kyuntsel I. A. Reorientation motion of methyl group in a 1 : 1 complex between antimony trichloride and ethylbenzene: a NQR study. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2002, vol. 76, no. 8, pp. 1290–1294.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Гордеев А. Д., Кюнцель И. А. ЯКР ^{35}Cl и заторможенная подвижность в молекулярном комплексе Cl_2 -бензол // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2016. № 2 (33). С. 5–13. doi: 10.17072/1994-3598-2016-2-5-13

Please cite this article in English as:

Gordeev A. D., Kyuntsel I. A. ^{35}Cl NQR and hindered motions in the addition compound Cl_2 -benzene. Bulletin of Perm University. Series: Physics, 2016, no. 2 (33), pp. 5–13. doi: 10.17072/1994-3598-2016-2-5-13