

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

Ядерный квадрупольный резонанс в кристаллах с неравным реориентационным движением

И. А. Кюнцель

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

Рассмотрено влияние реориентационного движения молекул и отдельных молекулярных фрагментов, происходящего между положениями равновесия с различной потенциальной энергией, на частоту ЯКР и время T_1 спин-решеточной релаксации химически и кристаллографически неэквивалентных резонирующих ядер, участвующих в реориентационном движении непосредственно. В температурных зависимостях этих параметров наблюдаются следующие характерные особенности: температуры реориентационного увядания резонансных сигналов неэквивалентных ядер могут значительно различаться; экспоненциальные (реориентационные) участки зависимостей $\log T_1$ vs $1/T$ этих ядер параллельны; времена спин-решеточной релаксации, обусловленные реориентационным механизмом, становятся существенно длиннее. Обсуждается качественная связь названных особенностей с энергетической разностью ориентационных положений, с одной стороны, и с углом между осью вращения и направлением градиента электрического поля для неэквивалентных квадрупольных ядер, с другой стороны.

Ключевые слова: ядерный квадрупольный резонанс; неравные реориентации; неэквивалентные квадрупольные ядра

Поступила в редакцию 26.03.2018; принята к опубликованию 05.04.2018

Nuclear quadrupole resonance in crystals with reorientational motion between unequal potential wells

I. A. Kyuntsel'

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

Effect of the reorientation motion of molecules and separate molecular fragments occurring between the positions with unequal potential energy, on the NQR frequency and the time T_1 of the spin-lattice relaxation of chemically and crystallographically nonequivalent resonant nuclei directly participating in the reorientational motion are considered. In the temperature dependences of these parameters, the following characteristic features are observed: the reorientational fade out temperatures of the resonant signals for nonequivalent nuclei can vary significantly; exponential (reorientational) parts of dependencies $\log T_1$ vs $1/T$ of these nuclei are parallel; the spin-lattice relaxation times caused by the reorientation mechanism become substantially longer. We discuss a qualitative relation of these features with the potential energy difference between the orientation positions on the one hand and

with the angle between the rotation axis and the direction of the electric field gradient for nonequivalent quadrupole nuclei on the other hand.

Keywords: nuclear quadrupole resonance; reorientation between unequal wells; nonequivalent quadrupole nuclei

Received 26.03.2018; accepted 05.04.2018

doi: 10.17072/1994-3598-2018-2-35-44

Введение

Известно, что в кристаллических твердых телах термически активированные реориентационные движения могут испытывать не только осесимметричные молекулярные фрагменты, но и асимметричные молекулярные агрегаты, например, целые молекулы. В последнем случае реориентации происходят между неэквивалентными положениями равновесия, имеющими различную потенциальную энергию и разделенными различными потенциальными барьерами. Такие неравномерные движения, как показали исследования, проводившиеся методами ЯМР [1-4], имеют ряд существенных особенностей по сравнению с заторможенными движениями относительно оси симметрии. Метод ЯКР, хорошо зарекомендовавший себя при изучении равновесных реориентаций осесимметричных групп типа CCl_3 , практически не использовался для детального анализа неравномерных движений. Хотя такие движения обнаружены методом ЯКР во многих кристаллах (в основном это реориентации целых молекул), известные исследования ограничивались констатацией факта их обнаружения.

Между тем специфика метода ЯКР делает его уникальным инструментом для исследования неравномерных реориентаций. В отличие от ЯМР, спектр квадрупольного резонанса обусловлен взаимодействием ядер, обладающих электрическим квадрупольным моментом, с внутрискристаллическим электрическим полем, которое создается окружающими ядро электронами, образующими валентные и невалентные связи соответствующего атома, т.е. формируется внутренними для исследуемого кристалла факторами. Вследствие этого спектр ЯКР индивидуален для каждого химического соединения и может служить идентификатором последнего. Более того, резонансные частоты квадрупольных ядер, находящихся в разных химических связях и даже в разных кристаллографически неэквивалентных положениях атомов или молекул, имеют разные значения, вследствие чего ЯКР называют методом высокого разрешения для твердых тел. Эта специфика давно используется для анализа кристаллического и молекулярного строения. Наличие нескольких резонирующих ядер, различным образом ориентированных по отношению к оси вращения, представляет интерес и

для анализа молекулярной динамики. Однако до настоящего времени присутствие в молекуле квадрупольных ядер, расположенных в разных частях молекулы, использовалось лишь для констатации автономности (или неавтономности) заторможенных движений отдельных атомных групп (например, CCl_3). Здесь, на примере исследовавшихся нами ранее химических соединений, мы покажем, что наличие нескольких квадрупольных ядер в реориентирующейся молекуле может дать качественно новую информацию для исследования неравномерных реориентаций.

ЯКР в соединениях с неравномерными движениями

Яркий пример соединения, молекулы которого испытывают неравномерное реориентационное движение, демонстрирует кристалл трихлорфосфазоперхлорэтана $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CCl}_3$ [5], содержащий резонирующие ядра хлора в трех разных молекулярных фрагментах. На рис. 1 и 2 показаны температурные зависимости резонансных частот и времен квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl в этом соединении. Из рис. 1 видно, что линии ЯКР всех ядер хлора различаются по частоте даже для химически одинаковых ядер в каждом фрагменте, что свидетельствует об отсутствии элементов симметрии молекулы в этом кристалле. Сигналы от всех ядер хлора увядают задолго до температуры плавления образца ($T_{\text{пл}} \approx 295$ К), причем температуры увядания значительно различаются для разных ядер, в том числе для ядер химически эквивалентных атомов хлора в группах Cl_3P и Cl_3C . Температурные зависимости времен T_1 (рис. 2) обнаруживают для всех линий экспоненциальный участок при приближении к температурам увядания. При этом характерной особенностью является практически параллельный ход экспоненциальных участков. Все это, как указывалось в работе [5], свидетельствует о развитии в кристалле $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CCl}_3$ реориентационного движения целых молекул относительно некоторой оси, не совпадающей с элементами молекулярной симметрии. Такое движение может осуществляться только между энергетически неэквивалентными положениями в решетке и является типично неравномерным.

Количественный анализ экспериментальных зависимостей $T_1(T)$ выполнен по соотношению, включающему независимые вклады либрационно-го и реориентационного механизмов:

$$(T_1^{-1})_{набл} = (T_1^{-1})_{либр} + (T_1^{-1})_{реор}, \quad (1)$$

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

$$(T_1^{-1})_{реор} = k \cdot \tau_c = k \cdot \tau_0 \cdot \exp(-E/RT) = b \cdot \exp(-E/RT). \quad (3)$$

В выражении (3) τ_c – время корреляции реориентаций, $1/\tau_0$ – частота колебаний молекул в потенциальной яме, равная $10^{12}-10^{13} \text{ с}^{-1}$, $k \cdot \tau_0 = b$ – измеряемый экспериментально предэкспоненциальный множитель.

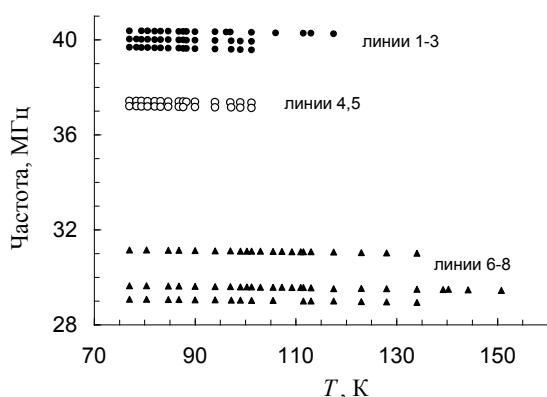


Рис. 1. Температурная зависимость частот ЯКР ^{35}Cl в кристалле $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CCl}_3$ (обозначения линий: 1,2,3 – фрагмент CCl_3 , 4,5 – CCl_2 , 6,7,8 – Cl_3P)

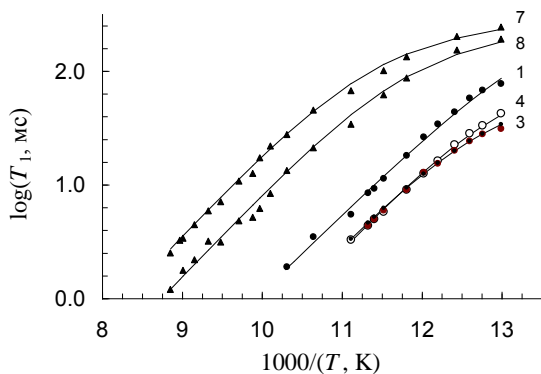


Рис. 2. Температурная зависимость времени T_1 ядер ^{35}Cl в кристалле $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CCl}_3$

Обработка экспоненциальных участков зависимостей $T_1(T)$, найденных в предположении, что вклад либрационных колебаний имеет форму $1/T_1 = a \cdot T^2$, дает для всех ядер ^{35}Cl практически одинаковые значения энергии активации E , которая в среднем составляет 3.4 ± 0.2 ккал/моль [5], что подтверждает участие всех ядер хлора в одном движении. В то же время параллельность реориентационных (экспоненциальных) участков зависимостей

$T_1(T)$ обуславливает неодинаковость предэкспоненциальных коэффициентов b уравнения (3). Найденные параметры реориентационного движения в кристалле $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CCl}_3$ приведены в таблице.

Подобная ситуация, обнаруживающая присутствие неравномного реориентационного движения, наблюдается для родственного кристалла $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CF}_3$ [6]. В этом соединении спектр ЯКР ^{35}Cl отражает существование двух кристаллографически неэквивалентных молекул в кристаллической решетке (показанное в таблице разделение спектра выполнено на основании температурного поведения резонансных линий [6]). Как и в случае $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CCl}_3$, в кристалле $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CF}_3$ линии ЯКР, принадлежащие одной функциональной группе, так же как и линии разных групп, в каждой молекуле увядают при разных температурах, температурные зависимости времен релаксации $T_1(T)$, описываемые выражениями (1–3), имеют параллельные участки экспоненциального изменения T_1 вблизи температур увядания, в соответствии с чем обработка их по уравнению (3) дает одинаковые значения энергии активации реориентаций для каждой из неэквивалентных молекул, но разные значения предэкспоненциальных множителей b для каждого резонирующего ядра (см. таблицу). Из таблицы следует, что энергия активации реориентаций неэквивалентных молекул почти одинакова; по-видимому, это свидетельствует о кооперативном характере их развития. Видно также, что реориентационные (экспоненциальные) участки кривых $T_1(T)$ ядер хлора для каждой неэквивалентной молекулы группируются в разных областях температур, следствием чего является различие диапазонов изменения коэффициентов b для каждой неэквивалентной молекулы. Последнее, несомненно, является важным обстоятельством для понимания общих особенностей неравномного движения.

Таким образом, совокупность экспериментальных фактов со всей очевидностью показывает, что наблюдаемое заторможенное движение в кристаллах $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CCl}_3$ и $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CF}_3$ есть не что иное, как реориентационное движение асимметричных молекул как целого относительно произвольной оси, происходящее между положениями равновесия с неодинаковой потенциальной энергией. Потенциальную поверхность реориентаций для каждой молекулы в этих кристаллах качественно можно представить двухъямной кривой, причем глубокая яма соответствует основному положению молекулы с потенциальной энергией E , а мелкая – метастабильному положению с энергией $E-\Delta$, где Δ – показатель (степень) неравномности движения.

Рассмотренные примеры неравномных реориентаций показывают, что особенностью асимметричных движений является одинаковость энерге-

тических барьеров, определяемых из данных для всех квадрупольных ядер, участвующих в движении. Однако в отличие от равномерных осесимметричных реориентаций, когда одинаковость барьеров приводит к слиянию зависимостей $T_1(T)$ в один пучок при росте температуры, в описанных случаях это выражается в параллельности кривых $T_1(T)$ в координатах $\log T_1$ vs $(1/T)$, что, в свою очередь, приводит к различию значений коэффициентов b , получаемых для разных ядер из реориентационного вклада (3) в скорость релаксации. Таким обра-

зом, в случае неравномерных реориентаций множитель b в уравнении (3) не является определенной величиной для разных ядер молекулы, реориентирующейся как одно целое, а зависит некоторым образом от специфических параметров неравномерного движения. Можно предположить, что такими параметрами являются угол между осью вращения и направлением индивидуального градиента электрического поля (ГЭП) для каждого квадрупольного ядра, а также степень неравномерности Δ .

Спектр ЯКР ^{35}Cl и динамические параметры молекул в кристаллах $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CCl}_3$ и $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CF}_3$

Фрагмент	ν , МГц (77 К)	№ линии	$T_{\text{ув}}$, К	Параметры либрационного движения		Параметры реориентационного движения	
				a , $\text{с}^{-1}\text{К}^{-n}$	n	b , с^{-1}	E , ккал/моль
<i>Кристалл $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CCl}_3$</i>							
CCl_3	40.372	1	118	$6.22 \cdot 10^{-4}$	2	$6.08 \cdot 10^9$	3.15
	40.019	2	101	—	—	—	—
	39.676	3	101	$3.05 \cdot 10^{-3}$	2	$4.44 \cdot 10^{10}$	3.40
CCl_2	37.424	4	101	$2.15 \cdot 10^{-3}$	2	$7.06 \cdot 10^{10}$	3.47
	37.195	5	101	—	—	—	—
PCl_3	31.152	6	134	$8.01 \cdot 10^{-4}$	2	$2.82 \cdot 10^9$	3.40
	29.645	7	151	$6.68 \cdot 10^{-4}$	2	$1.30 \cdot 10^9$	3.41
	29.075	8	134	—	—	—	—
<i>Кристалл $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CF}_3$</i>							
$\text{CCl}_2\text{-I}$	37.896	1	155	$9.2 \cdot 10^{-2}$	1.5	$4.3 \cdot 10^{10}$	4.6
	37.644	2	150	$4.5 \cdot 10^{-2}$	1.8	$2.0 \cdot 10^{11}$	5.0
$\text{PCl}_3\text{-I}$	30.875	5	180	$4.6 \cdot 10^{-1}$	1.0	$7.2 \cdot 10^9$	4.2
	29.500	7	180	$4.6 \cdot 10^{-1}$	1.0	$8.2 \cdot 10^9$	4.2
	29.090	8	180	$4.6 \cdot 10^{-1}$	1.0	$3.0 \cdot 10^{10}$	4.0
$\text{CCl}_2\text{-II}$	37.284	3	125	$1.5 \cdot 10^{-3}$	2.5	$1.4 \cdot 10^{12}$	4.6
	37.248	4	125	$1.5 \cdot 10^{-3}$	2.5	$4.9 \cdot 10^{12}$	4.9
$\text{PCl}_3\text{-II}$	30.875	6	110	—	—	—	—
	29.055	9	115	$8.1 \cdot 10^{-4}$	2.8	$1.4 \cdot 10^{12}$	4.4
	28.840	10	115	$4.8 \cdot 10^{-3}$	2.5	$2.0 \cdot 10^{12}$	4.4
<i>Кристалл $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$</i>							
P-Cl-экв	30.540		295	$3.6 \cdot 10^{-4}$	2.01	$1.3 \cdot 10^{12}$	10.3
P-Cl-акс	30.504		295				
C-Cl	26.312		295	$6.7 \cdot 10^{-5}$	2.22	$2.5 \cdot 10^{12}$	10.8
C-Cl	34.645		260	$2.15 \cdot 10^{-3}$	1.99	$1.4 \cdot 10^{13}$	10.7
<i>Кристалл $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{COCH}_3)$</i>							
C-Cl	39.321		270	$1.50 \cdot 10^{-3}$	1.86	$3.15 \cdot 10^{11}$	32.2
	38.871		270	$1.86 \cdot 10^{-3}$	1.87	$3.58 \cdot 10^{10}$	30.9
	38.663		270	$1.46 \cdot 10^{-3}$	1.90	$4.19 \cdot 10^{11}$	32.4
<i>Кристалл $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-p}$</i>							
P-Cl	30.824		155	$1.23 \cdot 10^{-3}$	1.937	$1.07 \cdot 10^{12}$	5.276
	29.816		155	$1.32 \cdot 10^{-3}$	1.907	$1.29 \cdot 10^{12}$	5.380
	29.680		155	$1.36 \cdot 10^{-3}$	1.793	$5.47 \cdot 10^{11}$	5.434
<i>Кристалл $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSO}_2\text{Cl}$</i>							
SO_2Cl	32.712		150	$2.46 \cdot 10^{-2}$	1.7	$1.84 \cdot 10^{11}$	5.9
<i>Кристалл $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$</i>							
$\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$	37.482		115			$1.5 \cdot 10^{10}$	2.95

Представляет интерес сравнительная оценка отмеченных особенностей в химических соединениях различных типов, где нами обнаружены признаки неравномерных движений. Здесь даны краткие результаты такого рассмотрения, а количественные данные оригинальных исследований собраны в вышеприведенной таблице.

Кристалл $(Cl_3PNCH_2CH_2Cl)_2$. Молекулярное строение этого соединения подобно строению других димерных трихлорфосфоранов типа $(Cl_3PNR)_2$, в которых нами обнаружено заторможенное движение атомов хлора в связях P–Cl (так называемое псевдовращение). Оно обычно приводит к одновременному увяданию резонансных сигналов от ядер хлора в аксиальных и экваториальных связях пентакоординированного атома фосфора и слиянию кривых $T_1(T)$ этих ядер на экспоненциальном участке, что делает это движение подобным реориентациям квазисимметричных тригонально-пирамидальных молекулярных фрагментов в равновыгодном энергетическом потенциале. В рассматриваемом кристалле [7] также происходит увядание названных выше сигналов приблизительно в одной области температур (около 295 К), однако выравнивания времен спин-решеточной релаксации аксиальных и экваториальных ядер хлора вблизи температуры увядания их линий ЯКР не происходит, они идут практически параллельно в системе координат $\log T_1$ vs $1/T$. Кроме того, линия ЯКР хлора от связей C–Cl также увядает, причем раньше, чем от связей P–Cl ($T_{yb} \sim 260$ К). Энергии активации, полученные для разных ядер хлора в молекуле, равны в пределах экспериментальных ошибок их измерения. Эти факты показывают, что наблюдаемым заторможенным движением является движение молекулы как целого между положениями равновесия с неодинаковыми потенциальными энергиями. Особенность этого соединения – относительно высокие значения измеренных предэкспоненциальных множителей b (таблица).

Кристалл $CCl_3CH=CH(COCH_3)$. Спектр ЯКР ^{35}Cl этого кристалла состоит из трех одинаковых линий с частотами, приведенными в таблице. Температурные зависимости частот и времени спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl измерены в работе [8].

Линии ядер хлора увядают при температуре ~ 270 К, обнаруживая перед этим экспоненциальное поведение времени T_1 . Эти факты указывают на развитие в кристалле реориентационного движения с параметрами, приведенными в таблице. Особенностью кривых $T_1(T)$ в этом соединении является отсутствие слияния линий, принадлежащих отдельным ядрам хлора, обычного для реориентаций группы CCl_3 около оси квазисимметрии 3-го порядка. Кривые практически параллельны друг другу в области высоких температур, следствием чего является одинаковость найденных по каждой кри-

вой значений энергии активации реориентаций, но различие значений коэффициента b . Это обстоятельство показывает, как и ранее, что наблюдаемые реориентации происходят в неравномерном потенциале. Судя по близости значений коэффициента b к обычному для равновыгодного случая значению 10^{12} с^{-1} , можно предположить, что эта неравномерность здесь невелика. Скорее всего, в данном случае мы имеем дело с движением молекулы как целого, однако, как мы увидим далее, возможность отсутствия осевой симметрии вращения не исключена и для тригонально-пирамидальных групп AX_3 с одинаковыми заместителями X.

Кристалл $Cl_3P=NSO_2C_6H_4Cl-p$. Результаты исследования этого соединения [9] показывают, что в нем наблюдается реориентационное движение группы PCl_3 , которое модулирует ГЭП на ядрах хлора в бензольном кольце. Особенностью рассматриваемого кристалла является отдельный ход зависимостей $T_1(T)$ ядер ^{35}Cl связей P–Cl на высокотемпературных участках, свидетельствующий о неравномерности реориентационного движения атомов хлора этой группы. Увядание сигналов ^{35}Cl связей P–Cl происходит около 155 К, т.е. задолго до температуры плавления кристалла ($T_{пл} = 358$ К), тогда как линия ядер хлора от связей C–Cl видна вплоть до этой температуры, не обнаруживая реориентаций своего фрагмента. Этот факт полностью исключает предположение о реориентации молекулы как целого. Таким образом, наблюдаемое в кристалле $Cl_3P=NSO_2C_6H_4Cl-p$ неравномерное реориентационное движение необходимо отнести к самостоятельному движению группы PCl_3 . Тем самым кристалл $Cl_3P=NSO_2C_6H_4Cl-p$ достоверно демонстрирует возможность неравномерности реориентаций таких квазисимметричных групп.

Кристалл $Cl_3P=NSO_2Cl$. Этот кристалл интересен тем, что неравномерное реориентационное движение обнаруживает «химически» асимметричный молекулярный фрагмент SO_2Cl [10]. Его сигнал ЯКР ^{35}Cl увядает около 150 К, тогда как сигнал ядер хлора группы PCl_3 наблюдается до температуры 225 К. Выше этой температуры линии ^{35}Cl группы PCl_3 также увядают вследствие равномерной реориентации этой группы; найденная для нее из зависимости $T_1(T)$ энергия активации 7.28 ккал/моль заметно больше, чем для SO_2Cl , и хорошо согласуется с результатами, полученными для других родственных фосфазосоединений. Таким образом, в рассматриваемом кристалле ядра хлора группы PCl_3 являются контрольными, показывая, что в температурной области увядания сигналов группы SO_2Cl они обнаруживают лишь действие молекулярных либраций. Это обстоятельство служит доказательством отсутствия движения молекулы $Cl_3P=NSO_2Cl$ как целого и, следовательно, автономности заторможенного движения группы SO_2Cl . Вследствие асимметрии этого фрагмента его

движением могут быть только реориентации между неэквивалентными положениями в молекуле. Параметры движения приведены в таблице.

Кристалл $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$. Яркий пример реориентационного движения асимметричного фрагмента молекулы дает кристалл $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$ [11]. В этом соединении наблюдается ситуация, аналогичная описанной выше: сигнал ЯКР ^{35}Cl в группе $\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$ демонстрирует развитие ее реориентаций уже при температуре жидкого азота, увядая около 115 К, тогда как сигнал в группе Cl_3P виден до температуры 185 К, что доказывает автономность заторможенного движения фрагмента $\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$. Уникальной особенностью данного кристалла является существование невалентного взаимодействия между реориентирующейся группой $\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$ и группой Cl_3P , создающего отчетливый модуляционный эффект на ядрах хлора последней. Не вдаваясь здесь в подробности анализа экспериментальных данных, отметим, что наблюдение этого эффекта позволило оценить величину неравномерности ориентационного потенциала, описывающего заторможенное движение асимметричной группы $\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$. По нашим данным величина барьера, характеризующего глубокую потенциальную яму, определяемая непосредственно из зависимости $T_1(T)$ ядер ^{35}Cl этой группы, составляет около 3 ккал/моль (см. таблицу), тогда как глубина потенциальной ямы, характеризующей метастабильное положение реориентирующейся группы, меньше приблизительно на 1 ккал/моль.

Закономерности неравномерного реориентационного движения

Подводя итоги вышеприведенного рассмотрения проявлений неравномерных реориентаций в изменениях спектральных и релаксационных параметров квадрупольного резонанса структурно неэквивалентных ядер хлора, являющихся частью реориентирующегося молекулярного фрагмента или целой молекулы, можно отметить следующее.

Основная особенность изученных здесь соединений состоит в том, что прямолинейные участки экспериментальных температурных зависимостей времени T_1 для всех участвующих в движении квадрупольных ядер в координатах $\log(T_1)$ против обратной температуры, отражающие реориентационный вклад в зависимость $T_1(T)$, идут параллельно в отличие от осесимметричных равновесных случаев, когда связанные осевой симметрией ядра демонстрируют слияние таких участков при приближении к температуре увядания сигналов ЯКР. Одинаковый наклон зависимостей $T_1(T)_{\text{реор}}$ отражает величину реориентационного барьера общего движения всех квадрупольных ядер. Однако следствием параллельности реориентационных участков является получение разных предэкспоненци-

альных множителей b для реориентационного вклада (3) каждого резонирующего ядра. При этом наблюдается естественная закономерность: при фиксированной температуре для ядер с большим значением времени T_1 на реориентационном (высокотемпературном) участке кривых $T_1(T)$ величина коэффициента b меньше. Обращает на себя внимание также сама величина предэкспоненциального коэффициента b для реориентационного вклада $T_1(T)_{\text{реор}}$ в изученных соединениях. В отличие от случая равновесных реориентаций, например, осесимметричных групп CCl_3 и PCl_3 , когда значения b имеют порядок $10^{12}-10^{13} \text{ c}^{-1}$, в рассмотренных выше кристаллах он всегда меньше и лежит в диапазоне $10^{12}-10^9 \text{ c}^{-1}$.

Результатом такого поведения релаксации неэквивалентных квадрупольных ядер является еще один экспериментальный факт, который можно рассматривать как самостоятельную особенность проявления неравномерных реориентаций в ЯКР. Температурные зависимости резонансных частот неэквивалентных квадрупольных ядер в реориентирующихся молекулах обнаруживают различную температуру увядания резонансных линий для ядер разных молекулярных фрагментов и даже для разных ядер одного молекулярного фрагмента, тогда как при осесимметричных равновесных реориентациях температуры увядания химически эквивалентных ядер всегда одинаковы.

Качественное объяснение наблюдаемых фактов можно изложить следующим образом. Неравномерное реориентационное движение осуществляется между основным и метастабильным положениями молекул в кристаллической решетке и происходит при повороте молекулы на фиксированный угол относительно некоторой оси, составляющей определенные углы с направлением градиента электрического поля для каждого неэквивалентного квадрупольного ядра этой молекулы. Условие больцмановского равновесия предполагает, что разность заселенностей основного и метастабильного положений при температуре T равна $\exp(\Delta/RT)$, где Δ – разность потенциальных энергий молекул в этих положениях. При величине неравномерности $\Delta \gg kT$ наблюдение сигналов ЯКР происходит всегда в наиболее глубокой яме, соответствующей основному (равновесному) положению молекулы, в котором квадрупольное ядро имеет строго определенную частоту (в указанном случае в менее заселенном, метастабильном, положении число молекул недостаточно для наблюдения ЯКР). В этой же яме мы наблюдаем и результат всех воздействий на данное резонирующее квадрупольное ядро. Поэтому при наличии неравномерных реориентаций эффекты релаксации могут наблюдаться только для тех ядер, которые, уже побывав в метастабильном положении, вернулись в глубокую яму. Это обстоятельство определяет большинство

наблюдавшихся в эксперименте эффектов. Если $\Delta = 0$ (равномный случай), энергия активации реориентационных скачков определяется, как обычно, барьером E , а время релаксации – числом этих скачков в единицу времени. Вследствие большой погрешности измерения времени спин-решеточной релаксации (10%) эффекты неравности могут проявиться в эксперименте, по-видимому, лишь при достаточно высоких значениях Δ ($\Delta \gg kT$). В этом случае общий реориентационный процесс (частота перескоков между ямами) должен определяться потенциальным барьером более глубокой ямы E , что, действительно, подтверждается теоретическим рассмотрением основ неравного движения [12, 13]. Главным же эффектом неравности является сокращение времени пребывания молекул в мелкой яме, что ведет к меньшей степени реориентационного усреднения ГЭП на квадрупольных ядрах молекул в основном положении, т.е. к эквивалентному сокращению числа скачков и, следовательно, к увеличению времени релаксации. При значениях Δ , стремящихся к E , все молекулы эффективно находятся в глубокой яме и реориентационный релаксационный механизм отсутствует. Таким образом, при величине неравности $\Delta \gg kT$ экспериментально измеряемая из зависимостей $T_1(T)$ ядер ^{35}Cl энергия активации неравного реориентационного движения отражает потенциальный барьер, преодолеваемый при переходе из более глубокой ямы в более мелкую, а сама зависимость $T_1(T)$ становится менее эффективной, формально сдвигаясь в сторону более высоких температур. Последнее ведет к уменьшению коэффициента b в выражении (3) для реориентационного вклада в зависимость $T_1(T)$.

Можно предположить, что реориентационный процесс в рассмотренных кристаллах определяется двумя факторами: с одной стороны, разницей потенциальных энергий двух обменивающихся положений, т.е. величиной неравности Δ , а с другой – углом между осью реориентаций и направлением градиента электрического поля для каждого квадрупольного ядра. Действительно, степень неравности Δ отражает энергетическое различие неэквивалентных положений, т.е. характеризует все движущиеся ядра в равной мере, и, следовательно, не может быть причиной различия в значениях b для отдельных неэквивалентных ядер. С другой стороны, такое различие, обычно не превышающее один порядок величины для ядер реориентирующейся группы, по-видимому, можно описать угловой функцией. Последнее предположение качественно подтверждается тем, что в приведенных в таблице соединениях для полностью хлорированных тригонально-пирамидальных групп обычно наблюдается одна линия с меньшим b и две линии с почти одинаковыми значениями этого коэффициента, что предполагает расположение оси

реориентаций приблизительно симметрично по отношению к двум из трех атомов хлора в плоскости, содержащей третий атом. Таким образом, можно полагать, что различие в поведении зависимостей $T_1(T)$ неэквивалентных квадрупольных ядер при реориентациях асимметричных молекул или молекулярных фрагментов обусловлено разницей угловой части множителя b на фоне общего смещения этих зависимостей вследствие неравности.

Представляет интерес различие параметров реориентаций двух неэквивалентных молекул в кристалле $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CF}_3$: при довольно близких энергиях активации молекул значения коэффициентов b для них группируются в отчетливо различных температурных областях. При этом значения b для более «низкотемпературной» молекулы имеют порядок 10^{12} c^{-1} , т.е. близки к значениям для равномного движения. Если принять, что средняя величина измеряемого коэффициента b характеризует величину неравности Δ в движущемся объекте, то можно думать, что среди рассмотренных кристаллов соединения $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CF}_3$, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CCl}_3$ обладают довольно большой, а соединения $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{COCH}_3)$, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -*p*, $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ незначительной неравностью.

Интересно также отметить, что кристалл $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$, в котором возможно движение псевдповращения (как и в других подобных хлорфосфоранах), проявляет неравное движение молекулы как целого с очень высокой степенью симметрии по отношению ко всем атомам хлора. По-видимому, энергия активации псевдповращения в этом кристалле имеет обычную для фосфоранов величину, заметно превышающую 10 ккал/моль [14], что должно привести к его проявлению в ЯКР при значительно более высоких температурах.

Параллельный ход высокотемпературных участков кривых $T_1(T)$ для неэквивалентных ядер ^{35}Cl приводит к тому, что определенные значения времени T_1 , например, значения, обуславливающие реориентационное увядание сигналов ЯКР, достигаются при разных температурах для разных квадрупольных ядер в движущейся группе или молекуле. Эксперимент показывает, что это различие может достигать многих градусов даже в пределах одной функциональной группы (см., например, соединение $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CF}_3$). Следовательно, понятие особых температурных точек, которое можно ввести для характеристики динамических свойств симметричных атомных групп или молекул при их равном движении в конкретном кристалле (температура увядания резонансных сигналов, «условная» температура [14–16]), для неравности реориентаций в принципе не имеет смысла. Действительно, значения энергии активации, вычисленные по соотношению $E=39.2 \cdot T_{\text{ув}}$ [14–16], для кристалла $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$ (реориентация суще-

ственно асимметричного фрагмента $\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$ составляет 4.5 ккал/моль, тогда как непосредственно измеренная из зависимости $T_1(T)$ она не превышает 3 ккал/моль (таблица). В то же время для кристалла $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-p$ (реориентация группы Cl_3P) соответствующие значения равны ~ 6 и 5.4 ккал/моль, т.е. довольно близки. Такие различные цифры для двух приведенных кристаллов согласуются с различием значений предэкспоненциальных множителей b , характеризующих эти кристаллы как, соответственно, соединения с большой и незначительной степенью неравномерности.

Все вышеизложенное еще раз показывает важность информации, содержащейся в предэкспоненциальном множителе b уравнения (3), которым обычно пользуются для получения количественных результатов при анализе заторможенной молекулярной подвижности. До недавнего времени его рассмотрению практически не уделялось внимания. Первыми систематическими исследованиями этого множителя стали наши работы по ЯКР в соединениях с молекулярными фрагментами, требующими для своего движения большого свободного объема [14–16]. В таких соединениях измеряемые значения коэффициента b часто существенно превышают частоту ω_0 молекулярных колебаний в потенциальной яме (10^{12} – 10^{13} с $^{-1}$), достигая 10^{17} с $^{-1}$. На основании рассмотрения большого количества экспериментальных данных установлено, что подобные высокие значения коэффициента b свидетельствуют о существовании температурной зависимости энергии активации заторможенных движений. Проведенное здесь исследование неравномерных реориентаций показывает, что значения коэффициента b , отличающиеся от величины ω_0 в меньшую сторону, также поддаются интерпретации и представляют не меньший интерес.

Заключение

Рассмотренные примеры неравномерных реориентационных движений молекул и молекулярных фрагментов, содержащих неэквивалентные квадрупольные ядра, показали, что основной особенностью, определяющей внешнее проявление этих движений в ЯКР, являются величина и различие предэкспоненциальных множителей b в выражении, описывающем реориентационный вклад в температурную зависимость времени спинрешеточной релаксации неэквивалентных ядер. Проведенный анализ показывает, что этот множитель должен содержать параметр неравномерности движения Δ , обеспечивающий меньшую эффективность реориентаций в конкретном кристалле по сравнению с равномерным случаем. Этот параметр может входить в коэффициент b , например, в составе экспоненциальной функции. Кроме того, коэффициент b должен содержать угловую функцию,

связывающую направление оси реориентаций с направлениями осей градиента электрического поля для каждого неэквивалентного квадрупольного ядра.

Известные к настоящему времени исследования теории неравномерных процессов в ЯКР содержат лишь вывод о том, что при наличии значительной неравномерности релаксационный процесс описывается одной экспонентой, определяемой энергией более глубокой потенциальной ямы [12, 13]. Можно надеяться, что последовательный учет рассмотренных выше особенностей поведения спектров ЯКР позволит получить их более адекватное теоретическое описание, пригодное для количественного анализа экспериментальных данных.

Список литературы

1. Look D. C., Lowe I. J. Effect of hindered molecular rotation between unequal potential wells upon nuclear magnetic resonance spin-lattice relaxation times and second moments // *Journal of Chemical Physics*. 1966. Vol. 44. N. 9. P. 3437–3441. DOI: 10.1063/1.1727248
2. Look D. C., Lowe I. J., Northby J. A. Nuclear magnetic resonance study of molecular motions in solid hydrogen sulfide // *Journal of Chemical Physics*. 1966. Vol. 44. N. 9. P. 3441–3452. DOI: 10.1063/1.1727249
3. Anderson J. E. The effect of an asymmetric local environment upon NMR relaxation // *Journal of Magnetic Resonance*. 1973. Vol. 11. N. 3. P. 398–405.
4. Polak M., Ailion D. C. NMR relaxation study of molecular motions between unequal potential wells in solid *trans,trans*-muconodinitrile // *Journal of Chemical Physics*. 1977. Vol. 67. N. 7. P. 3029–3039. DOI: 10.1063/1.435257
5. Мокеева В. А., Кюнцель И. А., Соифер Г. Б. Молекулярная динамика трихлорфосфазоперхлорэтана по данным ЯКР // *Журнал физической химии*. 1975. Т. 49. № 4. С. 1020–1022.
6. Мокеева В. А., Кюнцель И. А., Соифер Г. Б. Реориентации молекул в кристалле $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CF}_3$ по данным ЯКР // *Журнал структурной химии*. 1987. Т. 28. № 6. С. 50–53.
7. Кибрик Г. Е., Кюнцель И. А., Мокеева В. А., Поляков А. Ю., Соифер Г. Б. Ядерная спинрешеточная релаксация и молекулярная подвижность в кристаллическом $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ // *Известия вузов. Физика*. 1989. № 11. С. 96–99.
8. Гордеев А. Д., Кюнцель И. А., Мокеева В. А., Соифер Г. Б., Щепин В. В. Исследование методом ЯКР ^{35}Cl реориентационного движения группы CCl_3 в карбонилсодержащих производных 3,3,3-трихлорпропена // *Журнал структурной химии*. 1994. Т. 35. № 2. С. 54–60.

9. Мокеева В. А., Кюнцель И. А., Соифер Г. Б. Квадрупольная природа модуляционного механизма ядерной спин-решеточной релаксации в молекулярном кристалле // Физика твердого тела. 1976. Т. 18. № 10. С. 3120–3122.
10. Мокеева В. А., Кюнцель И. А., Соифер Г. Б. Исследование методом ЯКР внутрикристаллических реориентаций групп SO_2Cl между неравными потенциальными ямами // Химическая физика. 1986. Т. 5. № 9. С. 1205–1209.
11. Айнбиндер Н. Е., Волгина Г. А., Кюнцель И. А., Мокеева В. А., Осипенко А. Н., Соифер Г. Б. Модуляционный механизм ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации, обусловленный реориентацией молекулярных фрагментов между неравными потенциальными ямами в кристалле // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1979. Т. 77. № 8. С. 692–699.
12. Wigand S., Asaji T., Ikeda R., Nakamura D. Reorientational motion of trihalogenomethyl groups in organic compounds as studied by ^{35}Cl NQR and ^{19}F NMR spectroscopy // Zeitschrift fur Naturforschung. 1992. Vol. 47a. N 1–2. P. 265–273.
13. Айнбиндер Н. Е., Осипенко А. Н., Соифер Г. Б. Изучение молекулярного движения между неравными потенциальными ямами в кристалле методом ЯКР // Химическая физика. 1998. Т. 17. № 4. С. 30–35.
14. Кюнцель И. А., Мокеева В. А. Ядерный квадрупольный резонанс и термически активированная молекулярная подвижность в твердых телах: реориентации симметричных молекулярных образований и псевдovращение в тригонально-бипирамидальных молекулах // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 7. С. 1249–1254.
15. Кюнцель И. А., Мокеева В. А. Об оценке энергии активации реориентаций атомных групп в молекулярных кристаллах из данных ЯКР // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2006. Вып. 1. С. 54–59.
16. Кюнцель И. А., Мокеева В. А. Оценка энергии активации реориентационного движения группы CCl_3 в кристаллах по данным ЯКР-спектроскопии // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 6. С. 1064–1069.
- hydrogen sulfide. *Journal of Chemical Physics*, 1966, vol. 44, no. 9, pp. 3441–3452. DOI: 10.1063/1.1727249
2. Anderson J. E. The effect of an asymmetric local environment upon NMR relaxation. *Journal of Magnetic Resonance*, 1973, vol. 11, no. 3, pp. 398–405.
3. Polak M., Ailion D. C. NMR relaxation study of molecular motions between unequal potential wells in solid *trans,trans*-muconodinitrile. *Journal of Chemical Physics*, 1977, vol. 67, no. 7, pp. 3029–3039. DOI: 10.1063/1.435257
4. Mokeeva V. A., Kyuntsel' I. A., Soifer G. B. Molekuliarnaia dinamika trikhlorofosfazoperkhloretana po dannym IaKR (Molecular dynamics of trichlorophosphazoperchloroethane from the NQR data). *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1975, vol. 49, no. 4, pp. 1020–1022 (In Russian).
5. Mokeeva V. A., Kyuntsel' I. A., Soifer G. B. Reorientation of molecules in a $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_2\text{CF}_3$ crystal according to NQR data. *Journal of Structural Chemistry*, 1987, vol. 28, no. 6, pp. 854–857.
6. Kibrik G. E., Kyuntsel' I. A., Mokeeva V. A., Poljakov A. Yu., Soifer G. B. Iadernaia spin-reshetochnaia relaksatsiia i molekuliarnaia podvizhnost' v kristallicheskom $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (Nuclear spin-lattice relaxation and molecular motion in solid $(\text{Cl}_3\text{PNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$). *Izvestiia vuzov. Fizika*, 1989, no. 11, pp. 96–99 (In Russian).
7. Gordeev A. D., Kyuntsel' I. A., Mokeeva V. A., Soifer G. B., Shchepin V. V. ^{35}Cl NQR study of CCl_3 reorientations in the carbonyl-containing derivatives of 3,3,3-trichloropropene. *Journal of Structural Chemistry*, 1994, vol. 35, no. 2, pp. 195–200. DOI: 10.1007/BF02578308
8. Mokeeva V. A., Kyuntsel' I. A., Soifer G. B. Kvadrupol'naia priroda moduliatcionnogo mekhanizma iadernoi spin-reshetochnoi relaksatsii v molekuliarnom kristalle (Quadrupolar origin of nuclear spin-lattice relaxation in a molecular crystal). *Fizika tverdogo tela*, 1976, vol. 18, no. 10, pp. 3120–3122 (In Russian).
9. Mokeeva V. A., Kyuntsel' I. A., Soifer G. B. Issledovanie metodom IaKR vnutrikristallicheskih reorientatsii grupp SO_2Cl mezhdu neravnymi potential'nymi iamami (The NQR study of intracrystalline reorientations of the SO_2Cl group between unequal potential wells). *Khimicheskaja fizika*, 1986, vol. 5, no. 9, pp. 1205–1209 (In Russian).
10. Ainbinder N. E., Volgina G. A., Kyuntsel' I. A., Mokeeva V. A., Osipenko A. N., Soifer G. B. Nuclear quadrupole spin-lattice relaxation mechanism due to reorientation of the molecular fragments between unequal potential wells in a crystal. *Soviet Physics JETP*, 1979, vol. 50, no. 2, pp. 348–352.
11. Wigand S., Asaji T., Ikeda R., Nakamura D. Reorientational motion of trihalogenomethyl groups in

References

1. Look D. C., Lowe I. J. Effect of hindered molecular rotation between unequal potential wells upon nuclear magnetic resonance spin-lattice relaxation times and second moments. *Journal of Chemical Physics*, 1966, vol. 44, no. 9, pp. 3437–3441. DOI: 10.1063/1.1727248
- Look D. C., Lowe I. J., Northby J. A. Nuclear magnetic resonance study of molecular motions in solid

- organic compounds as studied by ^{35}Cl NQR and ^{19}F NMR spectroscopy. *Zeitschrift fur Naturforschung*, 1992, vol. 47a, no. 1–2, pp. 265–273.
12. Ainbinder N. E., Osipenko A. N., Soifer G. B. Izuchenie molekuliarnogo dvizheniia mezhdue neravnymi potentsial'nymi iamami v kristalle metodom IaKR (The NQR study of molecular motion between potential wells in crystals). *Khimicheskaiia fizika*, 1998, vol. 17, no. 4, pp. 30–35 (In Russian).
13. 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
14. Kyuntsel' I. A., Mokeeva V. A. Ob otsenke energii aktivatsii reorientatsii atomnykh grupp v molekuliarnykh kristallakh iz dannykh IaKR (On the evaluation of the activation energy for the reorientational motion of atomic groups in molecular crystals from the NQR data). *Bulletin of Perm University. Series: Physics*, 2006, no. 1, pp. 54–59 (In Russian).
15. 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

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Кюнцель И. А. Ядерный квадрупольный резонанс в кристаллах с неравным реориентационным движением // Вестник Пермского университета. Физика. 2018. № 2 (40). С. 35–44. doi: 10.17072/1994-3598-2018-2-35-44

Please cite this article in English as:

Kyuntsel' I. A. Nuclear quadrupole resonance in crystals with reorientational motion between unequal potential wells // Bulletin of Perm University. Physics, 2018, no. 2 (40), pp. 35–44. doi: 10.17072/1994-3598-2018-2-35-44