

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

## Неравноянные реориентации в кристалле $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$ по данным ядерного квадрупольного резонанса хлора-35

И. А. Кюнцель

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

Кристалл  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$ , в котором обнаружено автономное неравноянное реориентационное движение асимметричного молекулярного фрагмента  $\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$ , является уникальным объектом, позволившим наблюдать методом ЯКР в одном соединении действие неравноянных реориентаций как на участвующие в заторможенном движении квадрупольные ядра, так и на «неподвижные» квадрупольные ядра соседних атомов, связанных с движущимся фрагментом невалентными взаимодействиями. В настоящем исследовании выполнен повторный количественный анализ измеренных методом ЯКР ранее температурных зависимостей времени  $T_1$  спин-решеточной релаксации обоих видов квадрупольных ядер. Получено экспериментальное доказательство того, что зависимость  $T_1(T)$  ядер, участвующих в неравноянных реориентациях непосредственно, дает сведения о потенциальном барьере перехода из основного положения в метастабильное в противоположность ранее принятой точке зрения. Этот факт позволил устранить противоречия в результатах интерпретации спектров ЯКР для «неподвижных» квадрупольных ядер. Получено самосогласованное адекватное описание экспериментальных данных, которые дает метод ЯКР, установлены реальные параметры всех молекулярных движений, воздействующих на релаксационное поведение квадрупольных ядер, находящихся в разных молекулярных фрагментах. С другой стороны, исследование зависимости  $T_1(T)$  реориентирующихся квадрупольных ядер позволило установить принципиальную особенность неравноянных реориентаций, заключающуюся в уменьшении эффективности реориентационного механизма, которое выражается в смещении температурной зависимости времени  $T_1$  в сторону более высоких температур. Количественно такое смещение проявляется в уменьшении предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, которое описывает реориентационный вклад в зависимость  $T_1(T)$  движущихся ядер. Это уменьшение может достигать нескольких порядков по сравнению с равномынным значением множителя ( $10^{12}$ – $10^{13}$  с<sup>-1</sup>) и позволяет судить о степени неравноянности реориентационного движения. На основе полученных данных можно предположить, что общий вид выражения для скорости квадрупольной спин-решеточной релаксации движущихся ядер должен содержать множитель, зависящий от степени неравноянности реориентаций, и множитель, зависящий от угла между направлением градиента электрического поля на квадрупольном ядре и осью реориентационного движения.

**Ключевые слова:** ядерный квадрупольный резонанс; неравноянные реориентации

*Поступила в редакцию 21.11.2018; принята к опубликованию 05.03.2019*

## The reorientations between unequal wells in $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$ crystal as studied by the $^{35}\text{Cl}$ nuclear quadrupole resonance method

## I. A. Kyuntsel

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

The crystal  $Cl_3P=NCCl(CF_3)_2$ , which discovered autonomous reorientations of the asymmetric fragment  $CCL(CF_3)_2$  between unequal potential wells, is a unique object that allowed to observe, using the NQR method, the effect of unequal-wells reorientations on quadrupole nuclei, both participating in the hindered motion and "fixed" quadrupole nuclei of neighboring atoms, which are connected with the moving fragment by nonvalent interactions. This study repeats the quantitative analysis of the temperature dependences of the spin-lattice relaxation time  $T_1$  measured in this compound earlier by the NQR method for both types of quadrupole nuclei. An experimental proof is obtained that the dependence  $T_1(T)$  of quadrupole nuclei directly involved in the unequal-wells reorientations provides information about the potential barrier of the transition from the ground state to the metastable, which is the opposite of the previously accepted point of view. This fact eliminates contradictions in the earlier interpretation of the NQR data for the "fixed" quadrupole nuclei. New analysis gives a self-consistent adequate description of the experimental results obtained by the NQR method and clarifies the real parameters of all molecular movements affecting the relaxation behavior of quadrupole nuclei in different molecular fragments. On the other hand, the dependence  $T_1(T)$  of quadrupole nuclei involved in unequal-wells reorientation directly allowed to establish the principal feature of such reorientation, which consists in reducing the efficiency of the reorientation mechanism and manifests itself in shifting the dependence  $T_1(T)$  towards higher temperatures. Quantitatively, we can observe such a shift as a decrease in the pre-exponential factor in the Arrhenius equation, which describes the reorientation contribution to the dependence  $T_1(T)$  of moving nuclei. This decrease can reach several orders in comparison with the usual value of the factor ( $10^{12}$ – $10^{13}$  s<sup>-1</sup>) and makes it possible to evaluate the difference  $\Delta$  between the energy levels of the main and metastable orientations. On the basis of the obtained data, it is assumed that the general form of the expression for the quadrupole spin-lattice relaxation rate of moving nuclei should contain a factor depending on the energy difference  $\Delta$  of the orientational positions, and a factor depending on the angle between the direction of the electric field gradient on the quadrupole nucleus and the axis of the reorientational motion.

**Keywords:** nuclear quadrupole resonance; reorientation between unequal wells

Received 21.11.2018; accepted 05.03.2019

doi: 10.17072/1994-3598-2019-1-32-40

## Введение

Ядерный квадрупольный резонанс давно и с успехом используется для исследования реориентационной подвижности молекул и их фрагментов в твердых телах. При этом практически все количественные исследования таких движений были связаны с реориентацией симметричных (или квазисимметричных) молекулярных образований. Кристалл  $Cl_3P=NCCl(CF_3)_2$  – одно из первых химических соединений, где методом ЯКР надежно продемонстрировано существование автономного заторможенного движения тригонально-пирамидальной атомной группы с асимметричным замещением ( $CClR_2$ ) [1–4]. Более того, в нем было впервые обнаружено действие такого движения на спин-решеточную релаксацию квадрупольных ядер соседних молекул (фрагмент  $Cl_3P$ ) из-за флуктуаций части градиента электрического поля (ГЭП), создаваемой на них движущейся асимметричной атомной группой. В этих же работах сде-

лана попытка на основе теоретических предпосылок получить количественное описание наблюдаемых эффектов. Однако допущенная неточность в теоретических представлениях, обнаруженная лишь в более поздних исследованиях (см. [5, 6]), привела авторов к целому ряду нереалистичных результатов, что не позволяет считать количественный анализ, выполненный в работах [1–4], приемлемым. Здесь мы рассмотрим известные экспериментальные данные для кристалла  $Cl_3P=NCCl(CF_3)_2$  с учетом ряда новых, сделанных методом ЯКР в последнее время, исследований реориентационных движений.

## Экспериментальные факты

Температурные зависимости частот квадрупольного резонанса ядер  $^{35}Cl$  в кристалле  $Cl_3P=NCCl(CF_3)_2$  подробно исследованы в работах [1, 4]. В них было показано, что атом хлора группы  $CCl(CF_3)_2$  участвует в реориентационном движе-

нии, которое имеет высокую скорость уже при температурах ниже 77 К. Движение приводит к увяданию резонансного сигнала ядер  $^{35}\text{Cl}$  этого фрагмента при температуре выше  $\sim 120$  К (рис. 1), а зависимость  $T_1(T)$  для них в координатах  $\log T_1$  vs  $1/T$  содержит только прямолинейный участок (рис. 2) и описывается законом Аррениуса

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

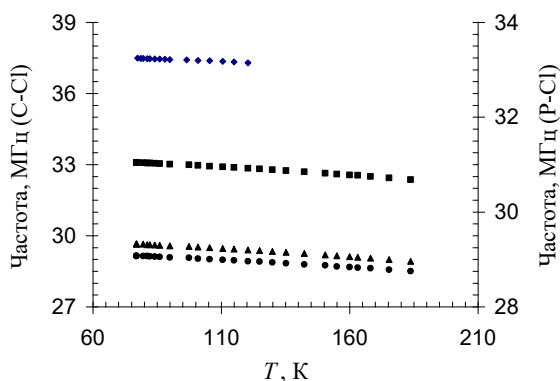


Рис. 1. Температурная зависимость спектра ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в кристалле  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$

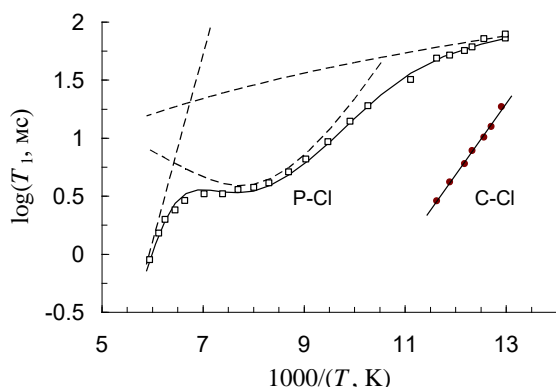


Рис. 2. Температурная зависимость времени  $T_1$  ядер  $^{35}\text{Cl}$  в кристалле  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$ . Сплошные линии проведены по уравнениям (1) и (2) с параметрами, приведенными в тексте. Пунктиром показаны отдельные вклады в зависимость  $T_1(T)$  ядер  $^{35}\text{Cl}$  группы  $\text{Cl}_3\text{P}$

Линии ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  от группы  $\text{Cl}_3\text{P}$  видны до температуры  $\sim 190$  К (температура плавления  $\sim 258$  К), также обнаруживая реориентационное увядание (рис. 1), однако поведение зависимости  $T_1(T)$  этих ядер является более сложным (температурные зависимости времени  $T_1$  для всех трех ядер хлора имеют одинаковый вид и почти совпадают, поэтому на рис. 2 приведена зависимость только для верхней по частоте линии  $^{35}\text{Cl}$ ). При низких температурах в ней явно еще присутствует влияние либрационного механизма релаксации, выше 150 К время  $T_1$  начинает определяться обычными для

трихлорфосфазосоединений вида  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{R}$  реориентациями симметричной группы  $\text{Cl}_3\text{P}$ , а в промежуточной температурной области отчетливо проявляется влияние модуляционного механизма, обусловленного, как сказано выше, флуктуациями части ГЭП, создаваемой на ядрах хлора этой группы движущимся фрагментом  $\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$  («плечо» в области 120–150 К). Таким образом, полная температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации ядер  $^{35}\text{Cl}$  связей  $\text{Cl}-\text{P}$  описывается суммой трех независимых вкладов:

$$(T_1^{-1})_{\text{набл}} = (T_1^{-1})_{\text{либр}} + (T_1^{-1})_{\text{модул}} + (T_1^{-1})_{\text{реор}}. \quad (2)$$

Поскольку из данных ЯКР ядер хлора группы  $\text{Cl}_3\text{P}$  следует, что в температурной области 77–120 К молекула  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$  как целое не испытывает каких-либо термоактивированных движений, данные ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  для фрагмента  $\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$  специфицируют обнаруженное заторможенное движение последнего как самостоятельное, не связанное с движением всей молекулы. Заторможенным движением такого асимметричного фрагмента в данном случае может быть только его реориентация между положениями равновесия с различной потенциальной энергией (неравновынные реориентации).

В этом кристалле изучен также ЯМР  $^{19}\text{F}$  [4], который показывает, что различие в глубине потенциальных ям имеет значительную величину. Качественным свидетельством этого является отсутствие изменения второго момента линии  $^{19}\text{F}$  в области низких температур, а также anomalously long time  $T_1$ .

### Проблемы известной интерпретации экспериментальных данных

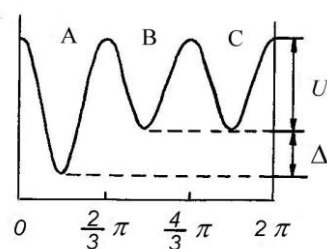


Рис. 3. Модель трехъямного ориентационного потенциала

Количественный анализ полученных экспериментальных данных, выполненный в работах [1–4], основан, прежде всего, на результатах сделанного в них теоретического рассмотрения неравновынного реориентационного движения асимметричного фрагмента, содержащего резонирующие квадрупольные ядра. Принятая модель потенциальной поверхности движения включала возможность перескоков при повороте группы на угол  $120^\circ$  между тремя положениями равновесия с двумя одинако-

выми мелкими ямами глубиной  $U$  и одной глубокой ямой глубиной  $(U+\Delta)$  (рис. 3).

Главным результатом этого рассмотрения был вывод о том, что процесс спин-решеточной релаксации таких ядер определяется одноэкспоненциальной функцией, связанной с величиной меньшего потенциального барьера  $U$ . Измеряемая экспериментально энергия активации реориентаций фрагмента  $CCl(CF_3)_2$  по температурной зависимости времени  $T_1$  ядер  $^{35}Cl$  связей  $C-Cl$  в работах [1–4] трактовалась, следовательно, как характеристика именно этого барьера.

Указанное обстоятельство, наряду с предположением о большой величине неравноянности  $\Delta$ , которое следует из результатов  $^{19}F$  ЯМР-исследования, послужило определяющим фактором при осуществлении совместного фитинга данных ЯМР (температурной зависимости второго момента и времени  $T_1$  ядер  $^{19}F$ ) и ЯКР (температурной зависимости времени  $T_1$  ядер  $^{35}Cl$  группы  $Cl_3P$ ). При этом полученные значения параметров, в ряде случаев оказавшиеся довольно нереальными (например, данные для реориентационного движения симметричной группы  $Cl_3P$ , величина модулируемой части градиента электрического поля на ядрах хлора этой группы), вообще не обсуждались. Установленный же впоследствии факт ошибочности основной посылки фитинга, выполненного в [1–4], радикально меняющий представление об измеряемом в эксперименте потенциальном барьере реориентирующегося фрагмента, обуславливает необходимость повторного анализа полученных экспериментальных результатов. Эта необходимость диктуется тем, что рассматриваемый кристалл до сих пор является уникальным объектом, позволяющим исследовать действие неравноянных реориентаций как на участвующие в реориентациях квадрупольные ядра, так и на «неподвижные» ядра соседних атомов, связанных с движущимся фрагментом невалентными взаимодействиями, и, таким образом, полностью описать неравноянное движение в рамках исключительно метода ядерного квадрупольного резонанса.

## Повторный анализ спектров ЯКР $^{35}Cl$ в кристалле $Cl_3P=NCCl(CF_3)_2$

### Реориентация фрагмента $CCl(CF_3)_2$

Рассмотрим вначале данные квадрупольного резонанса ядер  $^{35}Cl$  фрагмента  $CCl(CF_3)_2$ , совершающего реориентационное движение между тремя положениями с неодинаковой потенциальной энергией (рис. 3). Приведенная в работах [1–4] энергия активации  $E$ , найденная из уравнения (1), описывающего температурную зависимость времени  $T_1$  ядер хлора этого фрагмента и ошибочно приписанная барьеру для менее глубокой ямы, составляла 2.4 ккал/моль. Однако имеющийся набор

экспериментальных данных позволяет получить эту величину в диапазоне 2.4–3.0 ккал/моль в зависимости от количества точек, взятых в обработку. По-видимому, нижний предел этого диапазона был взят как наиболее соответствующий результатам фитинга данных ЯМР  $^{19}F$  и ЯКР  $^{35}Cl$  связей  $P-Cl$ , давшим для барьера  $U$  мелкой потенциальной ямы в первом случае 2.2 ккал/моль и во втором случае 2.3 ккал/моль. Между тем оптимальный набор данных, игнорирующий высокотемпературные точки порядка и меньше 1 мс, полученные для наиболее слабых сигналов ЯКР и имеющих, следовательно, наибольшую ошибку, дает значение  $E=2.81\pm 0.01$  ккал/моль.

Представляет интерес получаемое из уравнения (1) значение предэкспоненциального множителя  $b$ , для рассматриваемого соединения оно составляет  $4.85\cdot 10^9$  с $^{-1}$  (в работах [1–4] этот коэффициент вообще не приведен и не обсуждался), что существенно меньше, чем обычно измеряемое в случае равноянных реориентаций симметричных молекулярных фрагментов значение  $(10^{12}-10^{13})$  с $^{-1}$  [7, 8]. Рассмотрение большого количества экспериментальных результатов, полученных нами ранее в соединениях с неравноянными реориентациями (см. [9]), показало, что такой результат не случаен. Согласно этим данным значения коэффициента  $b$  для ядер хлора, принимающих участие в неравноянном движении, в исследованных соединениях лежат в диапазоне  $10^{12}-10^9$  с $^{-1}$  (а возможно и ниже, см. [5]), уменьшаясь с увеличением степени неравноянности. По существу этот эффект связан с уменьшением эффективности реориентационного механизма релаксации вследствие того, что при неравноянности  $\Delta \gg kT$  время, которое реориентирующийся фрагмент проводит в метастабильном положении, становится значительно меньше времени, проводимого в основном положении. Ниже мы рассмотрим этот факт более подробно. Таким образом, зависимость  $T_1(T)$  ядер  $^{35}Cl$  фрагмента  $CCl(CF_3)_2$  дает следующие параметры уравнения (1):  $E=2.81$  ккал/моль и  $b=4.85\cdot 10^9$  с $^{-1}$ .

Полученная зависимость  $T_1(T)$  реориентирующихся квадрупольных ядер сама по себе не дает ответа на вопрос о том, какой из двух барьеров потенциальной поверхности в ней отражается. Первая попытка решить этот вопрос теоретически [1–4], как уже говорилось, привела авторов к выводу, что это барьер выхода из метастабильного положения (т.е. глубина мелкой ямы  $U$ ), несмотря на серьезные несообразности в результатах фитинга экспериментальных данных, сделанного на основе этого вывода. Только с появлением новых исследований подобного вида движений [5] авторы пересмотрели исходные посылки первоначального теоретического рассмотрения, что привело к прямо противоположному результату [6]. Между тем возможность наблюдать в том же соединении влияние неравноянных реориентаций асимметричного

молекулярного фрагмента на спин-решеточную релаксацию квадрупольных ядер, связанных с движущимся фрагментом невалентными взаимодействиями, позволяет решить такой вопрос экспериментально. При наличии значительной неравномерности реориентаций наблюдение на этих квадрупольных ядрах полной зависимости  $T_1(T)$ , обусловленной модуляционным механизмом, в широкой области скоростей движения (включая скорость, существенно превышающую их резонансную частоту) позволяет получить сведения о потенциальных барьерах как глубокой, так и мелких ям и, следовательно, сравнить эти данные с барьером, полученным непосредственно из данных для реориентирующегося фрагмента. Именно такая ситуация имеет место в кристалле  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$ .

### Группа $\text{Cl}_3\text{P}$ : модуляционный механизм релаксации

Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  для ядер хлора группы  $\text{Cl}_3\text{P}$  в кристалле  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$ , как сказано выше, описывается трехчленным выражением (2). Вклады молекулярных либраций и равномных реориентаций тригонально-пирамидальной группы имеют обычный вид:

$$(T_1^{-1})_{\text{либр}} = aT^n, \quad (3)$$

$$(T_1^{-1})_{\text{реор}} = b_p \exp(-V/RT), \quad (4)$$

где  $V$  – потенциальный барьер равномных реориентаций группы  $\text{Cl}_3\text{P}$ . Модуляционный вклад от неравномерного движения фрагмента  $\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$ , как показано в работах [1, 3, 4], имеет вид

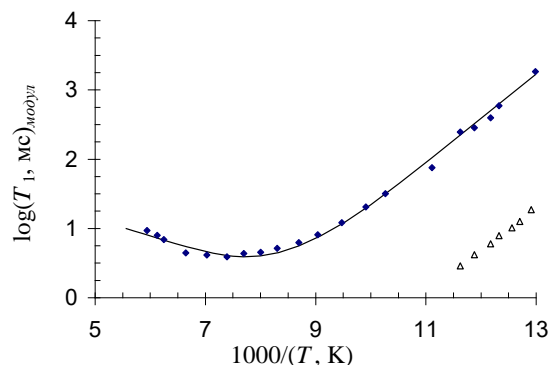
$$(T_1^{-1})_{\text{модул}} = \frac{\omega_Q(q'/q)^2}{\exp(\Delta/RT)} \left[ \frac{3\omega_Q\tau_{0,m} \exp(U/RT)}{1 + \{\omega_Q\tau_{0,m} \exp(U/RT)\}^2} + \frac{\frac{1}{3}\omega_Q\tau_{0,m} \exp(U/RT)}{1 + \{\frac{1}{3}\omega_Q\tau_{0,m} \exp(U/RT)\}^2} \right], \quad (5)$$

где  $\omega_Q = 2\pi\nu$ ,  $\nu$  – частота ЯКР,  $q'$  – доля ГЭП на ядрах хлора группы  $\text{Cl}_3\text{P}$ , создаваемая движущимся фрагментом,  $q$  – полный ГЭП на этих ядрах,  $1/\tau_{0,m}$  – частота колебаний в потенциальной яме,  $U$  – потенциальный барьер для выхода из метастабильного положения (мелкой ямы),  $\Delta$  – разность барьеров глубокой и мелких ям.

Для нахождения параметров молекулярных движений, присутствующих в кристалле  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$ , мы воспользуемся рядом упрощающих предположений. Прежде всего, можно оценить либрационный вклад (3) в релаксацию. Характер зависимости  $T_1(T)$  при низких температурах позволяет принять, что значение  $T_1$  при 77 К не содержит заметного вклада какого-либо релаксационного механизма кроме либрационного (точнее, влияние таких вкладов пренебрежимо мало по

сравнению с экспериментальной ошибкой). Кроме того, примем показатель степени  $n$  в уравнении (3) близким к 2, что справедливо для большинства молекулярных кристаллов. Тогда получим, что коэффициент  $a = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}\text{K}^{-2}$ . Заметим, что эти значения ( $n$  и  $a$ ) – единственные, которые практически совпадают с полученными в [1, 3, 4].

Для оценки параметров уравнения (4) воспользуемся результатами работ [7, 8], в которых показано, что энергия активации реориентационного движения осесимметричной группы  $\text{Cl}_3\text{P}$  в фосфазосоединениях типа  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NR}$  хорошо удовлетворяет соотношению  $V(\text{кал/моль}) = 39.2 \cdot T_{\text{ув}}$ , где  $T_{\text{ув}}$  – температура увядания сигналов ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в группе  $\text{Cl}_3\text{P}$ . Для кристалла  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$  эта температура составляет  $\sim 190 \text{ K}$ , что дает  $V \approx 7450 \text{ кал/моль}$ . Используя это значение  $V$  и уравнение (4) в самой высокотемпературной точке кривой  $T_1(T)$ , где вклад реориентаций является доминирующим (оптимальные координаты этой точки:  $T=168.5 \text{ K}$ ,  $T_1=0.95 \text{ мс}$ ), получим  $b_p \approx 4 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ . Заметим, что найденные здесь параметры  $V$  и  $b_p$  уравнения (4) значительно отличаются от совершенно нереальных параметров, приведенных для этого симметричного фрагмента в [1, 3, 4] ( $V \approx 4.8 \text{ кал/моль}$  и  $b_p \approx 1.1 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ !).



**Рис. 4.** Модуляционный вклад в температурную зависимость времени  $T_1$  ядер  $^{35}\text{Cl}$  группы  $\text{Cl}_3\text{P}$  (черные точки) и его аппроксимация уравнением (5) с параметрами, приведенными в тексте; светлые точки – экспериментальные данные для ядер  $^{35}\text{Cl}$  фрагмента  $\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$  (показаны для сравнения)

Теперь, зная вклады либраций и реориентаций в наблюдаемую скорость релаксации, можно из равенства (2) вычислить вклад модуляционного механизма. Зависимость  $T_1(T)_{\text{модул}}$  показана на рис. 4. Видно, что она имеет отчетливый минимум.

При низких температурах, когда можно считать, что  $\omega_Q\tau_m \gg 1$  ( $\tau_m$  – время корреляции модулирующего движения), выражение (5) сводится к соотношению

$$(T_1^{-1})_{\text{модул}} = 6 \cdot (q'/q)^2 \tau_{0,m}^{-1} \exp(-[U + \Delta]/RT), \quad (6)$$

где  $[U+\Delta]$  – барьер для глубокой ямы. Наличие достаточно большого прямолинейного участка в этой области температур (рис. 3) позволяет найти его наклон, а приняв  $\tau_{0m}=10^{-12}$  с, оценить и величину  $q'/q$ . Это дает величину барьера для глубокой ямы, равную 2.96 ккал/моль, и значение  $q'/q$ , равное 0.005. Значение  $q'$ , составляющее 0.5% от полного ГЭП на ядрах хлора связей P–Cl, является вполне нормальным для межмолекулярного вклада в ГЭП (и более реальным, нежели значение 5%, приведенное в [1, 3, 4]). Мы видим также, что полученная энергия активации очень близка к найденному из (1) значению  $E$  для ядер хлора реориентирующегося фрагмента. Последнее является надежным экспериментальным доказательством того, что реориентационный вклад в релаксацию этих ядер определяется именно барьером выхода из более глубокой ямы, т.е.  $E \equiv U+\Delta$ .

Со стороны высоких температур, когда  $\omega_Q\tau_m \ll 1$ , уравнение (5) имеет следующий вид:

$$(T_1^{-1})_{\text{модул}} = \omega_Q^2 (q'/q)^2 \tau_{0m} \exp([U - \Delta]/RT), \quad (7)$$

откуда видно, что модуляционная кривая (5) асимметрична. Эта асимметрия проявляется и на кривой  $T_1(T)_{\text{модул}}$ , показанной на рис. 4, из чего следует, что величина  $\Delta$  довольно велика. Из уравнения (7) можно было бы определить значение  $\Delta$ , однако очень небольшое количество экспериментальных точек (к тому же близких к минимуму) делает это определение ненадежным. Проще оценить  $\Delta$  из условия минимума  $T_1(T)_{\text{модул}}$ , который имеет место при  $\omega_Q\tau_m \approx 0.5$ . В этой точке

$$(T_{1\text{мин}}^{-1})_{\text{модул}} = \frac{1.36 \cdot \omega_Q (q'/q)^2}{\exp(\Delta/RT_{\text{мин}})}. \quad (8)$$

Оптимальные координаты минимума  $T_{1\text{мин}} \approx 3.76$  мс и  $T_{\text{мин}} \approx 133$  К дают  $\Delta = 0.9$  ккал/моль. Таким образом, реориентация асимметричного фрагмента в этом соединении действительно обладает значительной неравнояностью.

Найденные здесь параметры всех молекулярных движений, имеющие вполне реальные значения и удовлетворительно описывающие экспериментальные данные для ядер хлора группы  $Cl_3P$  в кристалле  $Cl_3P=NCCl(CF_3)_2$  (сплошные линии на рис. 2 и 4), суммированы ниже:

$$a = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1} \text{ K}^{-2}, \quad n = 2, \quad V \approx 7.45 \text{ ккал/моль},$$

$$b_p \approx 4 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1},$$

$$U+\Delta \equiv E = 2.96 \text{ ккал/моль (связь P–Cl)},$$

$$\Delta = 0.9 \text{ ккал/моль}, \quad \tau_{0m} = 10^{-12} \text{ c}, \quad q'/q = 0.005.$$

### Эффекты неравнояности в релаксации движущихся квадрупольных ядер

Остановимся теперь на специфическом поведении температурной зависимости времени  $T_1$  ядер

$^{35}Cl$  асимметричного фрагмента  $CCl(CF_3)_2$ , испытывающего неравноянные реориентации. Энергия активации реориентаций, измеренная из этой зависимости ( $\sim 2.9$  ккал/моль), имеет одно из самых малых значений, полученных методом ЯКР для реориентационного движения, однако температурный диапазон наблюдения движения кажется необычно высоким. Кроме того, предэкспоненциальный множитель  $b$  ( $4.85 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ ) уравнения (1) для ядер хлора этого фрагмента имеет величину на несколько порядков меньшую, чем его обычная величина в случае равноянных реориентаций ( $10^{12} - 10^{13} \text{ c}^{-1}$  [7, 8]). Названные особенности связаны с энергетическим различием основного и метастабильного положений, между которыми происходят реориентационные переходы, и могут быть объяснены следующим образом.

Прежде всего заметим еще раз, что общая скорость (частота) реориентаций фрагмента  $CCl(CF_3)_2$  определяется потенциальным барьером перехода из основного состояния фрагмента в метастабильное,  $E \equiv U+\Delta$ . Поскольку в данном случае частота реориентаций этого фрагмента много меньше частоты ЯКР («медленное» движение), мы наблюдаем резонирующие ядра всегда в основном положении, и все особенности неравноянной релаксации связаны с теми из этих ядер, которые вернулись из метастабильного положения. При большой степени неравнояности ( $\Delta \gg kT$ ) время нахождения квадрупольных ядер в метастабильном положении (мелкая яма) существенно уменьшается, и их состояние намагниченности за время пребывания в метастабильном положении не успевает усредниться до тех значений, которые достигаются при равноянных реориентациях («равноянных» значений). Вследствие этого величина намагниченности системы резонирующих ядер в основном состоянии, соответствующая текущей частоте реориентаций, остается больше, чем ее «равноянное» значение, а время спин-решеточной релаксации в каждой температурной точке становится длиннее «равноянного», т.е. эффективность реориентационного механизма уменьшается (гипотетически, при  $\Delta$ , стремящемся к значению  $E$ , резонирующие ядра практически остаются в глубокой яме и релаксационный механизм, связанный с неравноянной реориентацией, будет столь неэффективным, что его вклад станет меньше либрационного вклада и реориентации не будут обнаруживаться). Таким образом, при неравноянных реориентациях зависимость  $T_1(T)_{\text{реор}}$  в координатах  $\log T_1$  vs  $1/T$  смещается в сторону более высоких температур, пересекая ось ординат при меньших значениях  $\log T_1$  и давая меньшие значения коэффициента  $b$  уравнения (1). Подобное явление (увеличение релаксационных времен при неравноянных реориентациях) наблюдается и в ядерном магнитном резонансе [10–12]. Заметим, что в случае ЯКР с этим

фактом, очевидно, связано и более позднее по температуре увядание линий от движущихся ядер.

Обсуждаемый эффект в зависимости  $T_1(T)_{реор}$  проиллюстрирован на многих исследованных нами ранее соединениях, где имеют место неравномерные реориентации молекул или отдельных молекулярных фрагментов [9]. Можно думать, что отклонение коэффициента  $b$  от его «равномерного» значения ( $10^{12}$ – $10^{13}$  с<sup>-1</sup>) характеризует степень неравномерности заторможенного движения. Кроме того, в работе [9] на примере соединений, содержащих неэквивалентные квадрупольные ядра в реориентирующемся объекте, показано, что коэффициент  $b$  для таких ядер при одинаковой энергии активации также различается. Вследствие асимметрии реориентирующегося объекта последнее можно объяснить возможным различием угла  $\alpha$  между осью реориентационного движения и направлением градиента электрического поля для каждого конкретного квадрупольного ядра, участвующего в реориентационном процессе. Отсюда, более точный вид уравнения (1) для неравномерных реориентаций должен быть следующим:

$$\begin{aligned} (T_1^{-1}) &= b \cdot \exp(-E / RT) = \\ &= f(\Delta) \cdot f(\alpha) \cdot \tau_0 \exp(-E / RT). \end{aligned} \quad (9)$$

Одним из следствий сказанного выше становится принципиальная невозможность использования для оценки энергии активации неравномерного реориентационного движения выражений, содержащих характеристические температурные точки, в качестве которых в случае равномерных реориентаций симметричных и квазисимметричных объектов мы рассматривали [7, 8] температуру увядания сигналов ядерного квадрупольного резонанса ( $T_{ув}$ ) и условную температуру ( $T_{усл}$  – температура, при которой  $T_{1реор} = 1$  мс). Действительно, при неравномерных реориентациях эти температурные точки становятся функциями не только энергии активации, но и параметров, входящих в коэффициент  $b$ , которые различны как для разных химических соединений, так и для разных позиций квадрупольных ядер в движущемся объекте. Иллюстрацией сказанного может служить рассматриваемый кристалл  $Cl_3P=NCCl(CF_3)_2$ : оценка энергии активации реориентаций асимметричного фрагмента  $CCl(CF_3)_2$  по формуле  $E = 39.2 \cdot T_{ув}$  [7, 8] при  $T_{ув} = 120$  К дает значение 4700 кал/моль, тогда как измеренная экспериментально энергия активации  $E \approx 2900$  кал/моль.

## Заключение

Подводя итог данного исследования, можно отметить следующие полученные нами новые результаты.

Возможность наблюдения в одном соединении действия неравномерных реориентаций на температурную зависимость времени спин-решеточной ре-

лаксации как участвующих в движении квадрупольных ядер, так и «неподвижных» ядер соседних атомов, связанных с движущимся фрагментом невалентными взаимодействиями, позволила получить полное количественное описание неравномерного движения в рамках исключительно метода ЯКР. При этом совокупность полученных экспериментальных данных со всей определенностью показала, что зависимость  $T_1(T)$  квадрупольных ядер, участвующих в неравномерных реориентациях непосредственно, дает сведения о потенциальном барьере перехода из основного положения в метастабильное, что подтверждают и имеющиеся к настоящему времени теоретические данные. Это обстоятельство позволило оценить реальные параметры всех молекулярных движений, воздействующих на релаксационное поведение квадрупольных ядер, находящихся в разных молекулярных фрагментах, устранив противоречия в результатах более ранней интерпретации.

Зависимость  $T_1(T)$  квадрупольных ядер, участвующих в неравномерных реориентациях непосредственно, позволила установить принципиальную особенность проявления неравномерных реориентаций в ЯКР, заключающуюся в уменьшении эффективности реориентационного механизма, которое выражается в смещении температурной зависимости времени  $T_1$  в сторону более высоких температур. Показано, что количественно такое смещение проявляется в уменьшении предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, которое описывает реориентационный вклад в зависимость  $T_1(T)$  этих ядер. Степень уменьшения может достигать нескольких порядков по сравнению с равномерным значением ( $10^{12}$ – $10^{13}$  с<sup>-1</sup>, т.е. с частотой молекулярных колебаний в потенциальной яме) и, очевидно, позволяет судить о величине неравномерности реориентационного движения. Таким образом, этот факт еще раз демонстрирует важность информации, которую содержит предэкспоненциальный множитель. Для анализа молекулярной подвижности (ранее [7] нами было показано, что его значения, заметно превышающие  $10^{12}$ – $10^{13}$  с<sup>-1</sup>, могут свидетельствовать о наличии температурной зависимости энергии активации движения).

На основе данных, полученных в большом количестве соединений с неравномерными реориентациями, можно предположить, что общий вид выражения для скорости квадрупольной спин-решеточной релаксации реориентирующихся ядер должен включать функциональную зависимость от степени неравномерности реориентаций, с одной стороны, и от угла между направлением градиента электрического поля на квадрупольном ядре и осью реориентационного движения, с другой стороны. Этот факт не позволяет использовать для оценки энергии активации эмпирические соотношения, найденные для равномерных реориентаций.



## Список литературы

1. 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.
2. Айнбиндер Н. Е., Кюнцель И. А., Мокеева В. А., Соифер Г. Б. Реориентационный механизм ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации при наличии молекулярных движений между неравными потенциальными ямами в кристалле // Физика твердого тела. 1979. Т. 21, № 8. С. 2498–2500.
3. Ainbinder N. E., Kyuntsel I. A., Mokeeva V. A., Osipenko A. N., Soifer G. B., Shaposhnikov I. G. Effects of molecular reorientations between unequal potential wells in NQR // Journal of Molecular Structure. 1980. Vol. 58. P. 349–358.
4. Айнбиндер Н. Е., Волгина Г. А., Кибрик Г. Е., Кюнцель И. А., Мокеева В. А., Осипенко А. Н., Розенберг Ю. И., Соифер Г. Б. Молекулярные реориентации между неравными потенциальными ямами в твердом теле по данным ЯМР и ЯКР // Радиоспектроскопия. 1980. Вып. 13. С. 58–77.
5. 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, No. 1–2. P. 265–273.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Кюнцель И. А. Ядерный квадрупольный резонанс в кристаллах с неравномным реориентационным движением // Вестник Пермского университета. Серия: Физика. 2018. № 2 (40). С. 35–44. doi: 10.17072/1994-3598-2018-2-35-44
10. 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. P. 3437–3441. DOI: 10.1063/1.1727248

11. Anderson J. E. The effect of an asymmetric local environment upon NMR relaxation // Journal of Magnetic Resonance. 1973. Vol. 11, No. 3. P. 398–405.
12. 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. P. 3029–3039. DOI: 10.1063/1.435257

## References

1. 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.
2. Ainbinder N. E., Kyuntsel I. A., Mokeeva V. A., Soifer G. B. Reorientacionnyj mekhanizm yadernoj kvadropol'noj spin-reshetochnoj relaksacii pri nalichii molekulyarnyh dvizhenij mezhdru neravnymi potencial'nymi yamami v kristalle (The reorientational mechanism of nuclear quadrupole spin-lattice relaxation in the presence of molecular motions between unequal potential wells in a crystal). *Fizika tverdogo tela*, 1979, vol. 21, no. 8, pp. 2498–2500 (In Russian).
3. Ainbinder N. E., Kyuntsel I. A., Mokeeva V. A., Osipenko A. N., Soifer G. B., Shaposhnikov I. G. Effects of molecular reorientations between unequal potential wells in NQR. *Journal of Molecular Structure*, 1980, vol. 58, pp. 349–358.
4. Ainbinder N. E., Volgina G. A., Kibrik G. E., Kyuntsel I. A., Mokeeva V. A., Osipenko A. N., Rozenberg Yu. I., Soifer G. B. Molekulyarnye reorientacii mezhdru neravnymi potencial'nymi yamami v tverdom tele po dannym YAMR i YAKR. *Radiospektroskopiya*, no. 13. Perm, Russia: Perm State University, 1980, pp. 58–77 (In Russian).
5. 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, no. 1–2, pp. 265–273.
6. Ainbinder N. E., Osipenko A. N., Soifer G. B. Izuchenie molekuliarnogo dvizheniia mezhdru neravnymi potentials'nymi iamami v kristalle metodom IaKR (The NQR study of molecular motion between unequal potential wells in crystals). *Khimicheskaja fizika*, 1998, vol. 17, no. 4, pp. 30–35 (In Russian).
7. Kyuntsel I. A., Mokeeva V. A. Nuclear quadrupole resonance and thermally activated molecular mo-



- bility 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
8. Kyuntsel I. A., Mokeeva V. A. The activation energy of  $\text{CCl}_3$  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. Nuclear quadrupole resonance in crystals with reorientational motion between unequal potential wells. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2018, no. 2 (40), pp. 35–44 (In Russian). DOI: 10.17072/1994-3598-2018-2-35-44
10. 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
11. 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.
12. 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

**Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:**

Кюнцель И. А. Неравномерные реориентации в кристалле  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$  по данным ядерного квадрупольного резонанса хлора-35 // Вестник Пермского университета. Физика. 2019. № 1 С. 32–40. doi: 10.17072/1994-3598-2019-1-32-40

**Please cite this article in English as:**

Kyuntsel I. A. The reorientations between unequal wells in  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}(\text{CF}_3)_2$  crystal as studied by the  $^{35}\text{Cl}$  nuclear quadrupole resonance method // Bulletin of Perm University. Physics, 2019, no. 1, pp. 32–40. doi: 10.17072/1994-3598-2019-1-32-40