

УДК 541.143

ПРОТОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ ВРАЩЕНИЕ В ТВЕРДОМ БЕНЗОЛЕ

Н. К. Гайсин, К. М. Енижеев

В широком интервале температур измерено время спин-решеточной релаксации протонов в твердых смесях $C_6H_6-C_6D_6$ на резонансных частотах 90 и 250 МГц. Из концентрационной зависимости скорости релаксации определены внутри- и межмолекулярный вклады в релаксацию. Представлен теоретический анализ межмолекулярного вклада с использованием моделей некоррелированного и коррелированного вращений соседних молекул. Показано, что модель коррелированных вращений приводит к лучшему согласию вычисленного межмолекулярного вклада с экспериментальным.

В спин-решеточной релаксации протонов в органических жидкостях и твердых телах важную роль играют внутри- и межмолекулярные диполь-дипольные взаимодействия. Вклады этих взаимодействий в жидкостях поставляют сведения о вращательном и поступательном движении молекул. В твердых телах, где поступательное движение молекул сильно замедлено или вовсе отсутствует, межмолекулярный вклад, как и внутримолекулярный, обусловлен вращательным движением молекул. Однако он почти не изучался. Но, как показала наша работа [1], изучение его дает возможность установить характер и коррелированность молекулярных вращений. До появления работы [1] единственным веществом, на котором экспериментально и теоретически решалась задача о межмолекулярном вкладе, был твердый бензол. Эта задача привлекала исследователей своей простотой — вращательное движение молекул в твердом бензоле одномерно [2]. Однако результаты ее решения оказались противоречивыми.

В 1965 г. Андерсон [3] методом изотопного разбавления разделил в твердом бензоле внутри- (T_{1i}^{-1}) и межмолекулярный (T_{1e}^{-1}) вклады в протонную релаксацию. С помощью полуколичественного анализа вкладов он показал, что вращение молекул является согласованным, т. е. коррелированным. Несколько позже Хеберлен и Майер [4] изучили протонную релаксацию в чистом бензоле на разных резонансных частотах и интерпретировали ее с помощью теоретической модели некоррелированных вращений; нашли, что эта модель хорошо описывает результаты эксперимента. Применимость этой модели проверялась и на других подобных экспериментах [5-7].

Между тем последние работы не дают достаточных оснований для того, чтобы окончательно отвергнуть вывод Андерсона. Дело в том, что их авторы имели дело не с экспериментально разделенными вкладками, а с суммарной релаксацией. Кроме того, они ограничились рассмотрением результатов только для одной модели — модели некоррелированных вращений. В связи с этим мы сочли необходимым поставить повторный эксперимент и проанализировать его результаты с привлечением моделей как некоррелированного, так и коррелированного вращений молекул. С этой целью в нашей работе выполнено измерение времени спин-решеточной релаксации T_1 на двух резонансных частотах и разделение вкладов T_{1i}^{-1} и T_{1e}^{-1} для протонов в твердом C_6H_6 методом разбавления его в C_6D_6 .

1. Экспериментальная часть

Бензол марки «Для УФ спектроскопии» поставлен чехословацкой фирмой «Хемапол», C_6D_6 получен из Всесоюзной конторы «Изотоп» и имел степень дейтерозамещения 99.5%. Эти вещества использовались без дальнейшей очистки. Для разделения вкладов в протонную релаксацию были приготовлены смеси C_6H_6/C_6D_6 в соотношении 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 1:8. Образцы для измерений T_1 обезгаживались под вакуумом порядка 10^{-5} мм рт. ст. методом многократного цикла «замораживание—откачка—оттаивание» и запаивались в пирексовые ампулы диаметром 5 и 10 мм. Измерения T_1 протонов выполнялись по восстановлению инвертированного сигнала ЯМР на спектрометрах СХР-100 (диаметр ампул 10 мм) и WM-250 (диаметр ампул 5 мм) фирмы «Брукер» на резонансных частотах

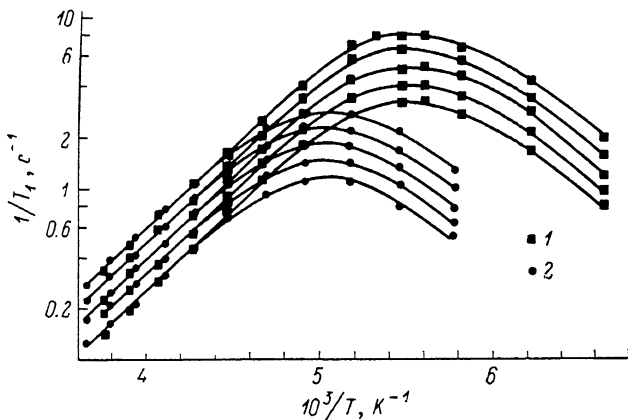


Рис. 1. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации протонов в твердых смесях $C_6H_6-C_6D_6$ на резонансных частотах 90 (1) и 250 МГц (2).

Кривые (сверху вниз) соответствуют концентрациям $C_6H_6-C_6D$ — 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, 1:8.

90 и 250 МГц соответственно. Длительности 180- и 90°-ных импульсов составляли на СХР-100 3.5 и 1.7 мкс, на WM-250 12 и 6 мкс. Временной интервал между 180- и 90°-ными импульсами изменялся от нуля до значения, примерно в 5 раз превышающего время T_1 . Восстановление поляризации протонов при всех измерениях хорошо описывалось одной экспонентой. Температурный интервал измерений на СХР-100 от 150 до 273 К, на WM-250 от 173 до 273 К. Значения T_{1i}^{-1} и T_{1e}^{-1} вычислялись с помощью метода наименьших квадратов при неравной точности измерений из концентрационной зависимости T_1^{-1} , описываемой формулой

$$T_1^{-1}(x) = T_{1i}^{-1} + xT_{1e}^{-1} + \alpha(1+x)T_{1e}^{-1}, \quad (1)$$

где x — мольная доля протонов, третий член суммы — межмолекулярный вклад от взаимодействия протонов с дейтронами, $\alpha = 16\gamma_D^2/9\gamma_H^2 = 0.042$.

2. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} в твердых смесях C_6H_6/C_6D_6 на резонансных частотах 90 и 250 МГц. На рис. 2 показаны аналогичные кривые для T_{1i}^{-1} и T_{1e}^{-1} . Видно, что разбавление дейтерием понижает в целом кривые, но не изменяет температуру, при которой достигается максимум T_1^{-1} . Как следствие этого максимумы кривых T_{1i}^{-1} и T_{1e}^{-1} при данной резонансной частоте достигаются при одинаковой температуре: $-75^\circ C$ на частоте 250 МГц и $-93^\circ C$ на частоте 90 МГц. Результаты наших измерений T_1^{-1} на чистом C_6H_6 в пределе сильного сужения близки к результатам Хеберлена и Майера [4], но несколько отличаются от результатов Андерсона [3].

Это различие, видимо, обусловлено тем, что Андерсон для измерений использовал нуль-метод Карра—Парсела, который, как правило, дает более короткие времена релаксации, чем методы прямого наблюдения восстановления вектора намагниченности образца.

3. Теоретическая часть

В работах Андерсона [3] и Хеберлена и Майера [4] принята физически реальная модель, согласно которой переориентация молекул бензола вокруг оси C_6 происходит скачками на углы, кратные $\pi/3$. Причем время самого скачка пренебрежимо мало по сравнению с временем между двумя последовательными скачками.

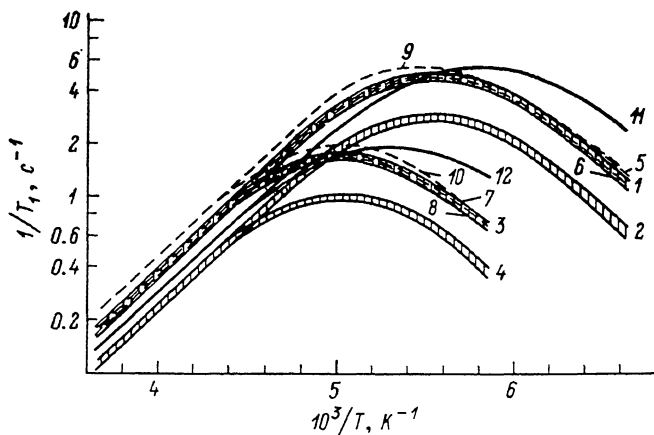


Рис. 2. Температурные зависимости внутри- (T_{1s}^{-1}) и межмолекулярного (T_{1s}^{-1}) вкладов в протонную спин-решеточную релаксацию в твердом бензоле.

Полосы 1 и 2 — T_{1s}^{-1} и T_{1s}^{-1} на резонансной частоте 90, полосы 3 и 4 — T_{1s}^{-1} и T_{1s}^{-1} на частоте 250 МГц, ширина полос указывает величину среднеквадратичной погрешности; штриховые линии 5 и 6 — значения $T_{1s}^{-1(+)}$ и $T_{1s}^{-1(-)}$ на частоте 90, сплошные линии 7 и 8 — значения T_{1s}^{-1} и T_{1s}^{-1} на частоте 250 МГц; штриховые линии 9 и 10 — значения T_{1s}^{-1} на частотах соответственно 90 и 250 МГц, рассчитанные по модели коррелированных переориентаций на произвольные углы, кратные $\pi/3$; сплошные линии 11 и 12 — аналогичные значения T_{1s}^{-1} , рассчитанные по модели некоррелированных переориентаций.

Скорость спин-решеточной релаксации для поликристаллического бензола можно представить в виде

$$\frac{1}{T_{1s}} = \frac{\pi}{5} \hbar^2 \gamma^4 \sum_k \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \int_0^\infty dt K_{0ikj}(t) (\cos \omega_0 t + 4 \cos 2\omega_0 t), \quad (2)$$

где

$$K_{0ikj}(t) = \left\langle \frac{Y_{20}[\theta_{0ikj}(t), \varphi(t)] Y_{20}[\theta_{0ikj}(0), \varphi(0)]}{r_{0ikj}^3(t) r_{0ikj}^3(0)} \right\rangle \quad (3)$$

— временная корреляционная функция (ВКФ) гармонических функций полярных компонентов межъядерного вектора \mathbf{r}_{0ikj} , соединяющего спины центральной «0» и соседней «k» молекул. Суммирование в (2) ведется по протонам центральной и соседних молекул и по соседним молекулам. Подставив гармонические функции в формулу (3), ВКФ можно представить в виде, удобном для случая одноосного вращения

$$K_{0ikj}(t) = \frac{1}{8\pi} \langle r_{0ikj}^{-3}(t) r_{0ikj}^{-3}(0) [3 \cos^2(\widehat{\mathbf{r}_{0ikj}(t) \mathbf{r}_{0ikj}(0)}) - 1] \rangle. \quad (4)$$

Угловая скобка над \mathbf{r}_{0ikj} означает угол между векторами $\mathbf{r}(t)$ и $\mathbf{r}(0)$. Введем обозначение

$$K_{0k}(t) = \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 K_{0ikj}(t) \quad (5)$$

и, следуя Хеберлену и Майеру [4], заменим суммирование по i и j суммированием по положениям n и m протонов центральной и по положениям n_k и m_k соседней молекул. Тогда с учетом переориентаций молекул получим

$$K_{0k}(t) = \frac{1}{8\pi} \sum_{m=1}^6 \sum_{n=1}^6 \sum_{m_k=1}^6 \sum_{n_k=1}^6 P(mm_k, t|nn_k) u_k(mm_k, nn_k), \quad (6)$$

где $P(mm_k, t|nn_k)$ — совместная вероятность того, что в момент времени t протон в первой молекуле будет в положении m , а в соседней молекуле — в положении m_k при условии, что в начальный момент времени они были соответственно в положениях n и n_k ,

$$u_k(mm_k, nn_k) = \frac{1}{15} \frac{1}{(r_{m m_k} r_{n n_k})^3} \left[3 \cos^2(\widehat{r_{m m_k} r_{n n_k}}) - 1 \right]. \quad (7)$$

Модели некоррелированных переориентаций на произвольные углы, кратные $\pi/3$, соответствует выражение

$$P(mm_k, t|nn_k) = \left[\frac{1}{6} + \left(\delta_{mn} - \frac{1}{6} \right) e^{-t/\tau_c} \right] \left[\frac{1}{6} + \left(\delta_{m_1 n_k} - \frac{1}{6} \right) e^{-t/\tau_c} \right], \quad (8)$$

где δ_{mn} — символ Кронекера. С помощью выражений (6)—(8) и (2) получим формулу (7) Хеберлена и Майера [4]

$$\frac{1}{T_{1e}} = \frac{9}{8} \hbar^2 \gamma^4 \left[a_1 \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + a_2 \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 (\tau_c/2)^2} + 4a_1 \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} + 4a_2 \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 (\tau_c/2)^2} \right], \quad (9)$$

где время корреляции τ_c связано с временем между двумя последовательными перескоками τ соотношением

$$\tau_c = \tau(n-1)n, \quad (10)$$

n — число равновесных ориентаций межъядерного вектора,

$$a_1 = \sum_k (\langle S_{2k} \rangle - 2\langle S_{3k} \rangle), \quad a_2 = \sum_k (\langle S_{1k} \rangle - \langle S_{2k} \rangle + \langle S_{3k} \rangle) \quad (11)$$

— параметры, выражаемые через решеточные суммы

$$\langle S_{1k} \rangle = \frac{1}{6} \sum_{n, n_k} u_k(nn_k, nn_k), \quad (12)$$

$$\langle S_{2k} \rangle = \frac{1}{36} \left[\sum_{n_k, n, m} u_k(nn_k, mn_k) + \sum_{n_k, n, m_k} u_k(nn_k, nm_k) \right], \quad (13)$$

$$\langle S_{3k} \rangle = \frac{1}{216} \sum_{m, n, m_k, n_k} u_k(nn_k, mm_k). \quad (14)$$

Рассмотрим модели коррелированных вращений. Пусть переориентации соседних молекул запускаются одновременно и осуществляются на произвольные углы, кратные $\pi/3$. Для вектора, соединяющего протоны соседних молекул, имеется 36 возможных равновесных ориентаций. Плотность вероятности сохранить или сменить за время t начальную ориентацию можно выразить одной формулой

$$P(mm_k, t|nn_k) = \frac{1}{36} + \left(\delta_{mn} - \frac{1}{36} \right) e^{-t/\tau_c}. \quad (15)$$

Тогда с помощью выражений (15), (7), (6) и (2) нетрудно получить, что

$$\frac{1}{T_{1e}} = \frac{9}{4} \hbar^2 \gamma^4 b_2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right), \quad (16)$$

где

$$b_2 = \sum_k (\langle S_{1k} \rangle - \langle S_{3k} \rangle). \quad (17)$$

Если переориентации молекул возбуждаются одновременно и происходят в одну сторону на одинаковые углы, кратные $\pi/3$, то

$$P(mm_k, t; nn_k) = \left[\frac{1}{6} + \left(\delta_{mm} - \frac{1}{6} \right) e^{-t/\tau_c} \right] \delta_{m-n, m_k-n_k}, \quad (18)$$

а при аналогичной «шестереночной» корреляции переориентаций

$$P(mm_k, t; nn_k) = \left[\frac{1}{6} + \left(\delta_{mm} - \frac{1}{6} \right) e^{-t/\tau_c} \right] \delta_{m-n, n_k-m_k}. \quad (19)$$

С использованием выражений (18), (19), (7), (6) и (2) находим

$$\frac{1}{T_{1c}^{\pm 1}} = \frac{9}{4} h^2 \gamma^4 b(\pm) \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right), \quad (20)$$

где

$$b(\pm) = \sum_k (\langle S_{1k} \rangle - \langle S_{4k}^{\pm 1} \rangle), \quad (21)$$

$$\langle S_{4k}^{\pm 1} \rangle = \frac{1}{36} \sum_{m, n, n_k} u_k [m(n_k \pm m \mp n), nn_k], \quad (22)$$

знак плюс означает корреляцию (18), знак минус — корреляцию (19).

4. Анализ экспериментальных результатов

Оценка межмолекулярной скорости релаксации по формулам (9) и (11)—(14), (16), (17) и (20)—(22) требует знания длины радиусов-векторов между протонами соседних молекул и углов между их начальной и конечной ориентациями при скачкообразных переходах молекул из одного равновесного положения в другое. Можно их определить, если знать координаты протонов каждой молекулы в какой-либо системе координат. В качестве таковой мы приняли прямоугольную систему координат, жестко связанную с элементарной ячейкой кристаллической решетки, поместив ее начало на молекулу, выбранную в качестве центральной, и направив оси вдоль ребер a , b , c ячейки. Согласно работе Кюкса с соотр. [8], кристаллическая решетка бензола имеет орторомбическую ячейку, в которой молекулы имеют четыре типа ориентаций. Местоположение и ориентация молекул трех типов могут быть получены путем отражения центральной молекулы в соответствующих плоскостях и дальнейшего переноса вдоль соответствующей оси. Координаты протонов центральной молекулы вычислялись по известным координатам атомов углерода [8]. Координаты протонов других молекул определялись с помощью указанных выше преобразований. Например, положение и ориентация молекулы II определяется отражением центральной молекулы в плоскости $x=a/4$ и последующим переносом на расстояние $y=b/2$. При этом координаты x и y протонов молекулы II определяются из выражений $x_{i,II} = -x_{i,0} + a/2$ и $y_{i,II} = y_{i,0} + b/2$, координаты $z_{i,II}$ будут такими же, как у протонов центральной молекулы.

Для вычисления решеточных сумм (12)—(14) и (22) была выбрана 21 молекула из первого октанта системы координат по соображениям их близости к центральной. Вычисления осуществлялись на ЭВМ ДЗ-28. Полные решеточные суммы, учитывающие симметрично расположенные молекулы в других октантах, рассчитывались путем умножения решеточных сумм для молекул первого октанта на число таких молекул. Исходными данными для расчетов служили значение внутримолекулярного межпротонного расстояния (или расстояние протонов от центра моле-

кулы), равное 2.495 \AA , и параметры решетки, определенные в [8] при температуре $-3 \text{ }^\circ\text{C}$: $a=7.460$, $b=9.666$ и $c=7.034 \text{ \AA}$. Решеточные суммы вычислялись при трех температурах: $-3 \text{ }^\circ\text{C}$ и при температурах максимумов кривых T_1^{-1} -75 и $-93 \text{ }^\circ\text{C}$. Размеры элементарной ячейки при -75 и $-93 \text{ }^\circ\text{C}$ определялись с применением коэффициентов линейного расширения в направлениях ее ребер $\alpha(a)=72 \cdot 10^{-6}$, $\alpha(b)=168 \cdot 10^{-6}$ и $\alpha(c)=204 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, взятых из работы Бэкона и др. [9].

Одним из решающих факторов в установлении коррелированности вращений молекул является условие достижения максимума скоростей межмолекулярной и внутримолекулярной релаксации. Из формулы (9) следует, что значение постоянной в условии $\omega_0 \tau_c = \text{const}$ достижения максимума T_{1i}^{-1} зависит от параметров a_1 и a_2 . По значениям $a_1=0.75 \cdot 10^{-3}$ и $a_2=0.96 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, вычисленным с помощью параметров решетки, предложенных Коксом в 1932 г. [10], Хеберлен и Майер нашли условие $\omega_0 \tau_c = 0.86$. Наши значения a_1 и a_2 (табл. 1) приводят к условию $\omega_0 \tau_c = 0.97$ как при температуре -75 , так и при $-93 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 1

Значения параметров a_1 , a_2 , b_2 , b^\pm при разных температурах

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$10^3 \cdot a_1$	$10^3 \cdot a_2$	$10^3 \cdot b_2$	$10^3 \cdot b^{(+)}$	$10^3 \cdot b^{(-)}$
	 \AA^{-6}				
-3	0.583	0.972	1.511	1.240	1.311
-75	0.639	1.098	1.687	1.384	1.465
-93	0.652	1.133	1.720	1.414	1.496

Внутримолекулярный вклад независимо от модели переориентаций определяется выражением

$$\frac{1}{T_{1i}} = \frac{9}{4} \hbar^2 \gamma^4 b_1 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right), \quad (23)$$

где

$$b_1 = \sum_{i \neq j} r_{ij}^{-6} = 0.867 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-6}.$$

Из значений τ_c на максимуме T_{1i}^{-1} и температурной зависимости последнего в области сильного сужения определялись параметры температурной зависимости

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E/RT) \quad (24)$$

$\tau_0 = 8.7 \cdot 10^{-15} \text{ с}$ и $E = 17.7 \text{ кДж/кмоль}$. Эти данные неплохо согласуются с найденными Хеберленом и Майером [4].

Максимум выражения (23) определяется известным условием $\omega_0 \tau_c = 0.616$. Отсюда следует, что если модель некоррелированных переориентаций справедлива, то максимумы кривых T_{1i}^{-1} и T_{1e}^{-1} должны достигаться при разных температурах. Из условий максимума $\omega_0 \tau_c = 0.616$ для T_{1i}^{-1} и $\omega_0 \tau_c = 0.97$ для T_{1e}^{-1} и выражения (24) следует, что на частоте 90 МГц максимум T_{1e}^{-1} должен быть смещен по отношению к максимуму T_{1i}^{-1} на 7 К в сторону более низких температур. Это противоречит опытному факту совпадения температур и условий максимумов T_{1i}^{-1} и T_{1e}^{-1} .

Модели коррелированных вращений в отличие от модели некоррелированных приводят для T_{1e}^{-1} к выражениям типа БПП [11], условие максимума которых совпадает с условием максимума внутримолекулярного вклада.

На рис. 2 представлены зависимости $T_{1e}^{-1} = f(1/T)$, построенные по уравнениям (9), (16), (20) с применением значений τ_c и параметров a_1 , a_2 , b_2 и $b^{(\pm)}$. Видно, что кривые, относящиеся к модели коррелированных переориентаций на произвольные углы, расходятся с ними в высокотем-

пературной области. Кривые, относящиеся к модели некоррелированных вращений, расходятся с экспериментальными, и особенно в низкотемпературной области. В то же время кривые для коррелированных вращений на одинаковые углы согласуются с ними во всей области температур.

5. Обсуждение и заключение

Из приведенных выше расчетов явствует, что совместный анализ внутри- и межмолекулярного диполь-дипольного вкладов в протонную спин-решеточную релаксацию дает возможность установить характер и коррелированность молекулярных вращений. Чувствительным к этим признакам движения является межмолекулярный вклад. Пригодность моделей для описания переориентации молекул в твердом бензоле определялась сравнением теоретических кривых T_{1c}^{-1} с экспериментальными. Результат теоретической оценки T_{1c}^{-1} зависит от значений параметров a_1 , a_2 , b_2 и $b^{(2)}$, вычисляемых с использованием геометрических параметров молекулы и решетки. Эти параметры взяты из последней, уточненной, работы Кокса с сотр. 1958 г. [8]. Найден способ вычисления решеточных сумм для сложной решетки, в которой плоскости молекул расположены под неодинаковыми углами. При вычислениях не сделано никаких приближений и допущений. Для увеличения корректности оценок T_{1c}^{-1} учитывалось взаимодействие протонов центральной молекулы с протонами молекул, расположенных и на значительно удаленных, чем первая, координационных сферах.

Судить о характере молекулярных вращений можно не только по совпадению теоретической кривой T_{1c}^{-1} с экспериментальной, но и по совпадению их максимумов в области дисперсии T_{1c}^{-1} . Время корреляции на максимуме T_{1c}^{-1} определяется жестким условием $\omega_0 \tau_c = \text{const}$, в котором постоянная зависит от модели движения.

Согласно (10) для выражений (9), (20), (23) $\tau_c = 5/6 \tau$, а для (16) $\tau_c = 35/36 \tau$. Как следствие этого максимум кривой T_{1c}^{-1} , описываемой уравнением (16), смещается по отношению к максимуму кривой T_{1c}^{-1} в сторону более высоких температур.

Расхождение максимума кривой T_{1c}^{-1} , описываемой выражением (9), и экспериментальной в области дисперсии T_1 обусловлено присутствием в нем слагаемых, содержащих более короткие времена корреляции $\tau_c/2$: они вызывают смещение максимума T_{1c}^{-1} в сторону более низких температур. Эти слагаемые дают широкий максимум T_{1c}^{-1} , характерный для распределения времен корреляции. В самом деле, выражение (9) — это простейший пример распределения времен корреляции, спектр которого состоит из двух дискретных значений τ_c и $\tau_c/2$, и вклады, связанные с ними, определяются весовыми множителями a_1 и a_2 . Смещение максимума кривой T_{1c}^{-1} по температуре в зависимости от модели переориентации рассматривалось также в работе [12].

Между тем модель коррелированных скачкообразных вращений на одинаковые углы приводит к неплохому согласию расчетных и экспериментальных межмолекулярных вкладов (табл. 2). Что касается двух

Таблица 2

Экспериментальные и вычисленные максимальные значения T_{1c}^{-1} и T_{1c}^{-1} для модели коррелированных переориентаций на одинаковые углы при разных резонансных частотах $\nu_{\text{рез}}$

$t, ^\circ\text{C}$	$\nu_{\text{рез}}, \text{МГц}$	$T_{1c}^{-1}, \text{с}^{-1}$		$T_{1c}^{-1}, \text{с}^{-1}$ эксп.	$T_{1c}^{-1(+)}, \text{с}^{-1}$ вычисл.	$T_{1c}^{-1(-)}, \text{с}^{-1}$ вычисл.
		эксп.	вычисл.			
-75	250	1.04 ± 0.1	1.01	1.8 ± 0.2	1.67	1.76
-93	90	2.8 ± 0.3	2.8	5.0 ± 0.6	4.75	5.00

моделей такого вращения, трудно отдать предпочтение какой-либо из них. Тем не менее, на наш взгляд, физически более реальной является «шестереночная» модель. В пользу этой модели говорит, например, схема зацеплений молекул, описанная в работе Кокса с сотр. [8].

Очевидно, предложенные модели молекулярных вращений соответствуют разной степени межмолекулярных взаимодействий. Модель некоррелированных переориентаций соответствует слабой межмолекулярной связи: вращение каждой молекулы возбуждается независимо от остальных. Последняя модель коррелированных вращений соответствует случаю сильной межмолекулярной связи, когда возможны лишь одновременные переориентации молекул на равные углы.

В то же время понятие коррелированности вращений молекул не предполагает одновременности вращений всех молекул в кристалле. Такое вращение требовало бы очень высокой энергии. Согласно [8], в непосредственном зацеплении друг с другом могут находиться только молекулы типа I и II (или III и IV). Молекулы типа I, II и III, IV образуют складчатые слои, перпендикулярные оси с кристалла. Вращение молекул первого слоя не может влиять на вращение молекул второго слоя. Поэтому можно полагать, что коррелированность вращений не простирается далеко по решетке, а ограничивается небольшим числом соседних молекул типа I, II (или III, IV), т. е. рамками небольшого кластера молекул. В наших расчетах полагалось, что коррелированность переориентаций молекул имеет место только в пределах первой координационной сферы.

В связи со сказанным выше представляется интересным применить к нашей проблеме феноменологический подход, учитывающий кооперативную динамику частиц [13, 14], объединенных в кластеры или изинговские системы близкодествующими силами взаимодействия. Подобными силами в твердом бензоле являются силы, возникающие при зацеплении молекул. Такой подход широко используется при объяснении релаксационных процессов в молекулярных кристаллах и, в особенности, сегнетоэлектриках типа порядок—беспорядок. В [15] показано, что он может быть успешно использован для идентификации динамики ядер дейтерия в кристаллах типа KDP по их квадрупольной релаксации. Что касается применения такого подхода к протонной релаксации в твердом бензоле, то анализ его межмолекулярной части становится значительно более сложным, чем анализ, использованный в настоящей работе.

В заключение заметим, что коррелированность переориентаций молекул присуща также твердому циклогексану. В нашей работе [1] показано, что в пластическом циклогексане модель коррелированных диффузионных переориентаций приводит к лучшему согласию вычисленных и экспериментальных межмолекулярных вкладов. Такой вывод для циклогексана не является новым. Модель обмена ориентациями между соседними молекулами, использованная Эгелстафом [16] для объяснения результатов исследования некогерентного рассеяния медленных нейтронов и светорассеяния в пластической фазе циклогексана и названная им кооперативным вращением, напоминает собой не что иное, как модель коррелированных вращений «шестереночного» типа.

Авторы признательны Т. Н. Хазановичу за участие в теоретическом анализе и А. В. Ильясову — за участие в обсуждении результатов работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Гайсин Н. К., Еникеев К. М., Хазанович Т. Н. Хим. физика, 1986, т. 5, № 8, с. 1061—1069.
- [2] Andrew E. R., Eades R. G., Proc. Roy. Soc. (London), 1953, vol. 218A, N 1135, p. 537—552.
- [3] Anderson J. E. J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, N 10, p. 3575—3579.
- [4] Haberland U., Maier G. Z. Naturforsch., 1967, vol. 22A, N 8, p. 1236—1241.
- [5] Wendt J., Noack F. Z. Naturforsch., 1974, vol. 29A, N 11, p. 1660—1670.
- [6] Noack F. NMR Basic Principles and Progress, 1971, vol. 3, N 12, p. 84—144.
- [7] Noack F., Weithase M., von Schutz J. Z. Naturforsch., 1975, vol. 30A, p. 1707—1714.

- [8] *Cox E. G., Cruickshank D. W. J., Smith J. A. S.* Proc. Roy Soc. (London), 1958, vol. 274A, N 1248, p. 1—24.
- [9] *Bacon G. E., Curry N. A., Wilson S. A.* Proc. Roy. Soc. (London), 1964, vol. 279A, N 1376, p. 98—110.
- [10] *Cox E. G.* Proc. Roy. Soc. (London), 1932, vol. 135A, p. 491—498.
- [11] *Bløembergen N., Purcell E. M., Pound R. V.* Phys. Rev., 1948, vol. 73, N 7, p. 679—712.
- [12] *Гельман А. Б., Кригер Ю. Г.* ФТТ, 1979, т. 21, № 6, с. 1844—1846.
- [13] *Michel K. H.* J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, N 1, p. 142—152.
- [14] *Joshimitsu K., Matsubara T.* Progr. Theor. Phys., Suppl. Extra Number, 1968, p. 109—136.
- [15] *Вишняк В. С., Гордон А. Я.* ФТТ, 1975, т. 17, № 7, с. 2167—2169.
- [16] *Egelstaf P. A.* J. Chem. Phys., 1970, vol. 53, N 7, p. 2590—2598.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова
Казань

Поступило в Редакцию
20 июля 1987 г.
В окончательной редакции
19 мая 1988 г.