

# Ядерный квадрупольный резонанс и термически активированная молекулярная подвижность в твердых телах: реориентации симметричных молекулярных образований и псевдovращение в тригонально-бипирамидальных молекулах

© И.А. Кюнцель, В.А. Мокеева

Пермский государственный университет,

Пермь, Россия

E-mail: kyuntsel@psu.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2010 г.)

Особенности поведения температурных зависимостей времени  $t_1$  спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер, принимающих участие в различных видах термоактивированных движений в кристаллах, анализируются в предположении существования температурной зависимости энергии активации движения. Получено выражение для скорости спин-решеточной релаксации, включающее рассмотренный эффект и позволяющее объяснить многочисленные аномалии в поведении экспериментальных зависимостей  $t_1(T)$ , обнаруженные в случае движения молекулярных фрагментов, имеющих относительно большой объем. Предложен нетрадиционный способ оценки энергии активации движения в этих условиях.

Как показывают многочисленные эксперименты, проведенные различными методами, термически активированные движения молекул или их фрагментов между равновесными положениями в твердых телах распространены очень широко. Скорость (частота) таких движений, происходящих скачкообразно и имеющих большие угловые амплитуды, обычно растет с температурой по закону Аррениуса и может достигать значений, способных оказывать существенное влияние на свойства твердых тел.

Прямыми методами изучения термоактивируемых движений в твердых телах являются методы магнитного резонанса ядер, обладающих квадрупольными моментами. Накопленные к настоящему времени данные в этой области позволяют обобщать результаты, проводить сравнительный анализ особенностей различных видов движений, получать их интегральные характеристики. Здесь мы рассмотрим имеющиеся результаты исследования методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) хлора-35 термоактивированных движений двух качественно различных видов: реориентационного движения симметричных молекулярных фрагментов (на примере группы  $CCl_3$  с осью симметрии третьего порядка) и синхронного нереориентационного движения нескольких фрагментов в тригонально-бипирамидальных молекулах (псевдovращения) (на примере хлорфосфоранов и комплексных соединений трихлорида сурьмы).

Как известно, для ядер, имеющих квадрупольный момент и принимающих участие в термоактивированном движении в составе молекулы или ее фрагмента, это движение создает эффективный механизм спин-решеточной релаксации. В простейшем случае наблюдаемую температурную зависимость скорости релаксации для таких ядер можно записать следующим образом:

$$t_1^{-1}(T)_{\text{obs}} = t_1^{-1}(T)_{\text{libr}} + t_1^{-1}(T)_{\text{act}}. \quad (1)$$

Первый член в (1) имеет вид

$$t_1^{-1}(T)_{\text{libr}} = aT^n \quad (2)$$

и отражает действие постоянно существующего в кристаллах либрационного механизма релаксации; в молекулярных кристаллах показатель степени  $n$  обычно близок к 2, что обеспечивает изменение времени релаксации  $t_1$ , незначительное по сравнению со вторым членом, который отражает действие термически активируемого движения и имеет вид

$$\begin{aligned} t_1^{-1}(T)_{\text{act}} &= k\tau_c^{-1} = k\omega_0 \exp(-E/RT) \\ &= b \exp(-E/RT). \end{aligned} \quad (3)$$

В уравнении (3)  $\tau_c$  — время корреляции, а  $E$  — энергия активации движения,  $R$  — газовая постоянная, коэффициент  $k$  определяется геометрией движущейся группы и имеет порядок единицы [1,2], множитель  $\omega_0$  ограничивается частотой молекулярных колебаний. Механизм (3) по мере развития движения быстро становится доминирующим в релаксации, а при достижении скоростей, сравнимых с шириной линии ЯКР, он приводит к уширению линий вплоть до их увядания (выше некоторой температуры, называемой температурой увядания  $T_f$ , сигналы ЯКР не видны). В случае ядер  $^{35}\text{Cl}$ , для которых доминирующий при низких температурах либрационный механизм обеспечивает обычно время  $t_1$  порядка 1 с при 77 К, зависимость  $t_1(T)$  позволяет наблюдать развитие движения в диапазоне частот от десятков до  $10^5$  Hz. Изучение температурной зависимости времени релаксации (1) дает один из наиболее точных способов измерения энергии активации и скорости термически активированных движений в твердых телах.

Рассмотрим сначала реориентационное движение симметричных молекулярных образований на примере хорошо изученной методом ЯКР трихлорметильной группы  $\text{CCl}_3$ . Полная температурная зависимость (1) времени  $t_1$  ядер  $^{35}\text{Cl}$  измерена для нескольких десятков химических соединений, содержащих в общей сложности не менее 70 реориентирующихся групп  $\text{CCl}_3$  (см. [3]). Известные параметры  $b$  и  $E$  термоактивационного (реориентационного) вклада (3), являющиеся результатом обработки экспериментальных данных, позволяют, с одной стороны, вычислить активационный вклад в этих соединениях в любой температурной точке или, с другой стороны, найти температуру, при которой этот вклад имеет определенное значение. Для анализа движения мы будем использовать данные, полученные в каждом соединении в искусственно выбранной температурной точке, которую мы назовем условной температурой  $T_{\text{conv}}$ . По нашему определению это та температура, при которой время  $(t_1)_{\text{act}}$  во всех исследованных соединениях имеет одно и то же выбранное нами значение  $(t_1)_{\text{conv}}$ . Как будет ясно далее, в качестве  $(t_1)_{\text{conv}}$  удобно взять значение  $(t_1)_{\text{act}} = 0.001 \text{ s} \equiv (t_1)_{\text{conv}}$ . Для такой температурной точки активационный вклад в скорость спинрешеточной релаксации можно записать

$$(t_{1\text{act}}^{-1})_{\text{conv}} = 0.001^{-1} = b \exp(-E/RT_{\text{conv}}). \quad (4)$$

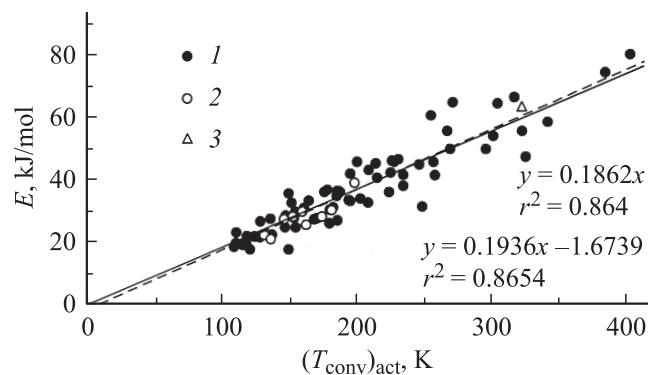
Логарифмируя (4), получим

$$E = A T_{\text{conv}}, \quad (5)$$

где  $A = R \ln(b/1000) = R \ln(k\omega_0/1000)$ . Для конкретного вида термоактивированного движения конкретного молекулярного фрагмента коэффициент  $A$  можно считать константой. В частности, для группы  $\text{CCl}_3$   $k = 4/3$  [1], а величина  $\omega_0$  имеет смысл характеристической частоты вращательных качаний группы (возможное варьирование этой частоты, например вследствие кристаллических эффектов или изменения характера связи  $M-\text{CCl}_3$ , невелико, а после логарифмирования им вообще можно пренебречь).

Таким образом, для группы  $\text{CCl}_3$  должно выполняться простое линейной соотношение (5), связывающее энергию активации с условной температурой. Действительно, соотношение (5) в случае этой группы хорошо выполняется (рис. 1); найденный для 70 автономно реориентирующихся групп  $\text{CCl}_3$  методом наименьших квадратов коэффициент  $A$  равен  $186 \pm 3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  [3].

Рассмотренный подход для группы  $\text{CCl}_3$  детально описан в работе [3], здесь же важно отметить, что хорошая степень аппроксимации экспериментальных результатов формулой (5) в случае реориентаций группы  $\text{CCl}_3$  оправдывает предположение о практической одинаковости коэффициента  $b$  для этой группы в разных соединениях, причем определяемое им статистически усредненное значение  $\omega_0 = 4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$  согласуется с значением частоты вращательных качаний трихлорметильной группы,



**Рис. 1.** Соотношение между экспериментальными значениями энергии активации реориентаций и температурой  $T_{\text{conv}}$ , при которой  $(t_1)_{\text{act}} (^{35}\text{Cl}) = 1 \text{ ms}$ , для 70 групп  $\text{CCl}_3$ . Сплошная линия получена с помощью уравнения (5), штриховая линия — наилучшая линейная зависимость со свободным членом (показаны коэффициенты корреляции для обеих аппроксимаций). 1 — группы  $\text{CCl}_3$ , 2 — группы  $\text{PCl}_3$  в фосфазосоединениях [3], 3 — молекула  $\text{CCl}_3\text{PCl}_4$  [4].

вычисленным из выражения для классического ротатора

$$\omega_0 = m(V_0/2I_r)^{1/2},$$

где  $V_0$  — потенциальный барьер реориентаций,  $I_r$  — момент инерции группы,  $m = 3$  — порядок оси вращения. Для средней величины барьера  $40 \text{ kJ/mol}$  и средней длины связи  $\text{C}-\text{Cl}$   $1.77 \text{ \AA}$  эта формула дает  $\omega_0 = 7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

Подобный вывод, по-видимому, справедлив и для других симметричных молекулярных образований (небольших молекул или их фрагментов), реориентирующихся между химически эквивалентными положениями в молекуле или кристалле. Действительно, формулой (5) с коэффициентом  $A$ , найденным для группы  $\text{CCl}_3$ , хорошо описываются, например, довольно многочисленные данные для реориентирующейся группы  $\text{PCl}_3$  в трихлорфосфазосоединениях [3], данные для реориентирующейся симметричной молекулы  $\text{CCl}_3\text{PCl}_4$  [4] (рис. 1). Однако для более сложных термически активированных движений, к которым можно отнести реориентации асимметричных молекул или их фрагментов между неэквивалентными положениями (неравнозначные реориентации), реориентации громоздких фрагментов или молекул, требующие достаточно большого свободного объема в решетке кристалла, коррелированное движение нескольких молекулярных фрагментов (например, псевдовращение в тригонально-бипирамидальных молекулах), применимость простой формулы (5) не очевидна. Нами сделана попытка проанализировать результаты, полученные для псевдовращательного движения экваториальных и аксиальных атомов хлора в кристаллических комплексных соединениях трихлорида сурьмы с бензолом и его производными [5] и в хлорфосфоранах [6], молекулы которых имеют форму тригональной бипирамиды. Температурное поведение зависимостей

Экспериментальные данные и их интерпретация для комплексных соединений трихлорида сурьмы и хлорфосфоранов

Соединение	$b_0, a \text{ s}^{-1}$	$E_0, a \text{ kJ/mol}$	$T_{\text{conv}}, \text{K}$	$T_f, \text{K}$	$C, \text{kJ/mol} \cdot \text{K}$	$E_f, \text{kJ/mol}$
$\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	$3.01 \cdot 10^{17}$	96.1	346.7	—	0.105	—
$\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	$2.55 \cdot 10^{16}$	81.5	317.5	—	0.084	—
$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6^b \text{ I}$	$8.47 \cdot 10^{16}$	79.5	298.1	320	0.094	49.3
II	$3.22 \cdot 10^{16}$	75.5	292.0	311	0.086	48.7
$2\text{SbCl}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	$8.41 \cdot 10^{15}$	74.7	301.9	330	0.075	49.9
$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{2-p}$	$5.58 \cdot 10^{14}$	64.4	286.4	310	0.053	48.1
$\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_{2-p}$	$3.98 \cdot 10^{15}$	56.1	232.6	280	0.069	36.8
$2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8$	$6.76 \cdot 10^{14}$	54.5	240.6	275	0.054	39.6
$\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_{2-m}$	$3.65 \cdot 10^{14}$	50.0	225.9	245	0.049	38.0
$(\text{Cl}_3\text{PNC}_6\text{H}_5)_2$	$1.04 \cdot 10^{17}$	105.0	391.3	395	0.0960	67.1
$\text{Cl}_4\text{PCCl}_3$	$4.52 \cdot 10^{16}$	94.0	359.6	385	0.0891	59.7
$(\text{Cl}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{Cl-4})_2$	$5.05 \cdot 10^{15}$	87.9	361.4	380	0.0709	61.0
$\text{Cl}_4\text{PC}_6\text{H}_5$	$4.12 \cdot 10^{14}$	53.5	240.6	270	0.0501	40.0
$(\text{Cl}_3\text{PNC}_6\text{H}_5)_2$	$2.16 \cdot 10^{14}$	65.3	300.9	325	0.0447	50.8
$\text{Cl}_4\text{PC}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$	$3.85 \cdot 10^{13}$	50.9	251.2	275	0.0304	42.6
$\text{Cl}_3\text{PO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	$3.20 \cdot 10^{13}$	46.5	231.2	255	0.0288	39.2
$\text{Cl}_4\text{POC}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{-2,6-Cl-4}^c$	$9.61 \cdot 10^{12}$	68.2	356.9	380	0.0188	61.1
	$1.39 \cdot 10^{12}$	41.4	236.5	270	0.0027	40.7
$(\text{Cl}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{Cl-3})_2$	$6.78 \cdot 10^{12}$	59.0	313.5	320	0.0159	53.9
$(\text{Cl}_3\text{PNC}_6\text{H}_4\text{Cl-2})_2$	$4.98 \cdot 10^{10}$	46.9	318.3	335	-0.0249	55.3

<sup>a</sup> Наблюдаемые (эффективные) значения  $b$  и  $E$ , полученные из обработки экспериментальных данных по (1) в случае псевдovращения (см. текст).

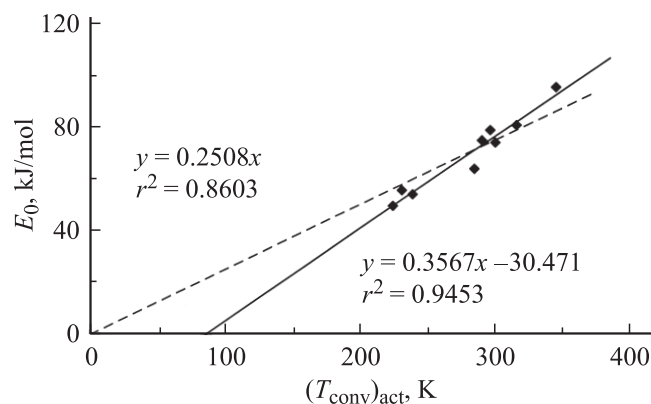
<sup>b</sup> Данные для двух неэквивалентных фрагментов  $\text{SbCl}_3$  (I и II).

<sup>c</sup> Данные для двух последовательных движений, существующих в разных температурных областях.

$t_1(T)_{\text{obs}}$  ядер  $^{35}\text{Cl}$  в каждом из этих соединений также описывается формулой (1), но получаемые из эксперимента значения коэффициента  $b$  термоактивационного вклада (3) значительно превышают величину, характерную для внутримолекулярных колебательных движений ( $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ), причем отчетливо заметна тенденция роста этого коэффициента при росте энергии активации (см. таблицу). Последнее обстоятельство обуславливает тот факт, что наилучшая прямолинейная зависимость  $E(T_{\text{conv}})$  для этих соединений проходит далеко от начала координат в противоположность такой зависимости для  $\text{CCl}_3$ -групп. На рис. 2 в качестве примера приведены данные для комплексных соединений  $\text{SbCl}_3$ ; аналогичная картина наблюдается в случае хлорфосфоранов (на рис. 2 показаны коэффициенты корреляции  $r^2$  для различных видов аппроксимации, которые можно сравнить с такими же коэффициентами на рис. 1). Такая зависимость является свидетельством того, что в случае псевдovращения коэффициент  $b$  нельзя считать одинаковым в родственных соединениях. В связи с этим, чтобы отличить этот вид движения от реориентаций  $\text{CCl}_3$ -групп, в дальнейшем для измеренных экспериментально значений  $b$  и  $E$  в соединениях с псевдovращением нами приняты обозначения  $b_0$  и  $E_0$  (в том числе в таблице и на рис. 2), которые мы будем называть эффективными значениями.

Несомненно, что эти факты, а именно большие значения коэффициентов  $b$  в выражении (3) (до  $10^{17} \text{ s}^{-1}$ ) и несправедливость простой линейной аппроксимации имеющихся данных формулой (5), являются взаимосвя-

занными. Можно предположить, что в рассматриваемых соединениях получаемый из эксперимента предэкспоненциальный множитель  $b_0$  содержит кроме  $\omega_0$  дополнительную переменную величину, характеризующую конкретное соединение. Как показано в работе [7], наиболее простой и естественной возможной причиной такого поведения данных, описываемых уравнением Аррениуса, может быть наличие температурной зависимости энер-



**Рис. 2.** Соотношение между экспериментальными (эффективными) значениями энергии активации псевдovращения и температурой  $T_{\text{conv}}$ , при которой  $(t_1)_{\text{act}}(^{35}\text{Cl}) = 1 \text{ ms}$ , для комплексных соединений  $\text{SbCl}_3$ . Штриховая линия получена с помощью уравнения (5), сплошная линия — наилучшая линейная зависимость со свободным членом (показаны коэффициенты корреляции для обеих аппроксимаций).

гии активации. Действительно, в твердых телах энергия активации термически активируемого движения в большой мере определяется межмолекулярным вкладом, что, в частности, хорошо видно из сравнения данных, полученных методом ЯКР и квантово-химическими расчетами для свободной молекулы (см., например, [8]). В свою очередь межмолекулярный вклад может оказывать чувствительным к изменению объема образца при его нагревании вследствие изменения межмолекулярных невалентных взаимодействий. В работе [7] отмечено, что наличие температурной зависимости энергии активации может объяснить многочисленные подобные аномалии в поведении молекулярной динамики и скорости химических реакций в твердых веществах. Заметим, что в случае ЯКР эта причина рассматривалась ранее [9] для объяснения больших значений коэффициента  $b$  в комплексных соединениях  $MAI_2Br_7$ .

Примем, что энергия активации  $E$  движения зависит от температуры, т. е.  $E = E(T)$ . Тогда термоактивационная часть скорости спин-решеточной релаксации в (1) будет иметь вид

$$R_{\text{act}} \equiv t_1^{-1}(T)_{\text{act}} = k\omega_0 \exp[-E(T)/RT]. \quad (6)$$

В то же время эта величина, измеряемая экспериментально в соединениях с псевдотворщением в доступном нам температурном диапазоне, как отмечено выше, описывается выражением (3)

$$R_{\text{act}} = b_0 \exp(-E_0/RT), \quad (7)$$

в котором  $b_0$  и  $E_0$  — эффективные значения. После логарифмирования и последующего дифференцирования по температуре выражений (6) и (7) легко получить следующие соотношения:

$$E_0 = E(T) - \frac{\partial E}{\partial T} T, \quad (8)$$

$$\ln b_0 = \ln(k\omega_0) - \frac{\partial E}{\partial T} \frac{1}{R}. \quad (9)$$

Поскольку обычно при нагревании кристалл расширяется, следует ожидать, что энергия активации будет при этом уменьшаться ( $\partial E/\partial T < 0$ ), а экспериментально измеряемые (эффективные или кажущиеся) параметры функции (7) Аррениуса  $E_0$  и  $b_0$  больше, чем действительные значения величин  $E$  и  $\omega_0$ .

Таким образом, вклад термоактивированного движения в скорость релаксации  $(t_1^{-1})_{\text{act}}$  (7), описывающий экспериментальные данные, можно теперь записать в общем виде

$$(t_1^{-1})_{\text{act}} = k\omega_0 \exp\left(-\frac{\partial E}{\partial T} \frac{1}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (10)$$

где энергия активации  $E_0$  имеет смысл энергии активации при  $T = 0$  К (8),  $\partial E/\partial T$  — температурный коэффициент энергии активации, а  $\omega_0$  — обычное значение частоты колебательных движений ( $10^{12}$ – $10^{13}$  с $^{-1}$ ). В случае отсутствия температурной зависимости энергии активации ( $\partial E/\partial T = 0$ ) формула (10) переходит в (3).

В простейшем случае линейной зависимости  $E(T)$  вида

$$E = E_0 - CT \quad (11)$$

можно произвести оценку температурного изменения энергии активации из выражения

$$b_0 = k\omega_0 \exp(C/R). \quad (12)$$

Для приведенных в таблице соединений коэффициенты  $C$  оценены в предположении, что  $\omega_0 = 10^{12}$  с $^{-1}$  и  $k = 1$ . Получаемые значения этих коэффициентов таковы, что при температурах увядания сигналов ЯКР  $T_f$  они обеспечивают изменение величины энергии активации псевдотворщения не более чем на  $\sim 35\%$  от соответствующей  $E_0$  (см. таблицу). Подобные изменения энергии активации термоактивированных движений наблюдались в области структурных фазовых переходов второго рода или близких к ним (см., например, [10,11]).

При изучении температурной зависимости времени  $t_1$  в узком температурном интервале  $\Delta T_{\text{act}}$ , доступном для наблюдения термоактивационного участка кривой, соответствующие довольно небольшие изменения энергии активации невозможно заметить. Действительно, в случае линейной зависимости  $E(T)$  вида (11) поведение  $t_1^{-1}(T)_{\text{act}}$  остается по-прежнему точно экспоненциальным (уравнения (7) и (12)). Оценки показывают, что и для более общего случая в обычном для подобных экспериментов диапазоне температур  $\Delta T_{\text{act}}$ , не превышающем  $\sim 50$  К, отклонения от закона Аррениуса меньше экспериментальной погрешности [7].

С учетом температурной зависимости энергии активации можно видеть, что в температурной точке  $T_{\text{conv}}$  (когда  $(t_1)_{\text{act}} = 0.001$  с)

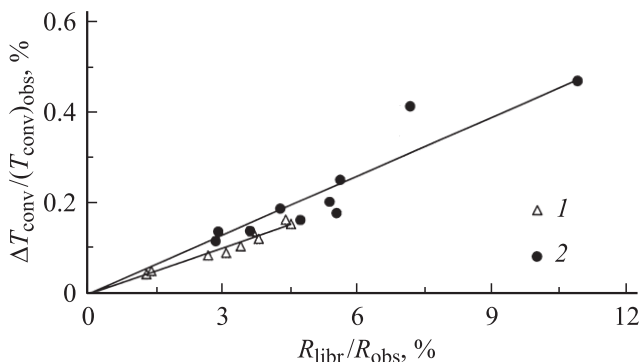
$$(t_1^{-1})_{\text{conv}} = 0.001^{-1} = k\omega_0 \exp(-E_{\text{conv}}/RT_{\text{conv}}) \quad (13)$$

и

$$E_{\text{conv}} = A T_{\text{conv}}, \quad (14)$$

где  $A = R \ln(k\omega_0/1000) \cong \text{const}$  для родственных соединений. Это выражение является общим для всех видов термически активированных движений и имеет такую же форму, как и (5), с той разницей, что в данном случае  $E_{\text{conv}}$  есть конкретное значение *температурно-зависимой* энергии активации в точке  $T_{\text{conv}}$ . Коэффициент  $A$  в (14) определяется величиной  $\omega_0$ , которая в общем случае неизвестна. Если принять ее равной частоте колебательных движений в молекуле  $10^{12}$ – $10^{13}$  с $^{-1}$  и считать, что  $k \approx 1$ , то этот коэффициент будет находиться в диапазоне 172.3–191.4 Дж/моль·К.

Остановимся на вопросе о выборе условного значения  $(t_1)_{\text{act}} = 0.001$  с. Формула (14), связывающая условную температуру с энергией активации, могла бы использоваться для оценки последней при изучении новых соединений с псевдотворщением. Однако условная температура  $(T_{\text{conv}})_{\text{act}}$  входящая в (14), не может быть измерена непосредственно, так как всегда присутствующий



**Рис. 3.** Влияние либрационного вклада  $R_{\text{libr}}$  в наблюдаемую скорость квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер  $^{35}\text{Cl}$  на относительное значение разности условных температур, определенных по формулам (1) и (3). 1 — комплексные соединения  $\text{SbCl}_3$ , 2 — хлорфосфораны.

в кристаллах либрационный механизм дает определенный вклад в скорость спин-решеточной релаксации (1). Выбранное нами время  $(t_1)_{\text{act}} = 0.001$  s удобно тем, что для ядер хлора оно соответствует обычно температурной области с доминирующим термоактивационным механизмом релаксации. Если ввести для измеряемого экспериментально времени релаксации  $(t_1)_{\text{obs}} = 0.001$  s обозначение температурной точки как  $(T_{\text{conv}})_{\text{obs}}$ , то можно показать, что в этой области различие температур  $(T_{\text{conv}})_{\text{act}}$  и  $(T_{\text{conv}})_{\text{obs}}$ , найденных по формулам (3) и (1) соответственно, пренебрежимо мало. Для изученных комплексов  $\text{SbCl}_3$ , где в области  $(t_1)_{\text{obs}} = 0.001$  s вклад либрационного механизма не превышает 5% (рис. 3), относительная разность  $\Delta T_{\text{conv}}$  значительно меньше 1%, что по абсолютной величине составляет менее 1 K (среднее значение  $\Delta T_{\text{conv}} = 0.26$  K). Почти такая же ситуация наблюдается в хлорфосфоранах, где эта разность не превышает 0.5% даже при  $\sim 10\%$  либрационном вкладе в релаксацию (рис. 3). Таким образом, формула (14) с коэффициентом  $A$  равным  $172.3\text{--}191.4$  J/mol · K дает возможность производить грубую оценку значения  $E_{\text{conv}}$  в найденной экспериментально точке  $(T_{\text{conv}})_{\text{obs}}$  с точностью  $\sim 10\text{--}15\%$ . (Заметим, что точно так же для группы  $\text{CCl}_3$  в аналогичной ситуации справедлива формула (5) с  $T_{\text{conv}} = (T_{\text{conv}})_{\text{obs}}$  и  $A = 186 \pm 3$  J/mol · K, предполагающая независимость энергии активации от температуры и позволяющая получать довольно точную ее оценку [3]).

Итак, предположение о существовании температурной зависимости энергии активации вполне может объяснить получаемые экспериментально необычно высокие значения аррениусовских предэкспонент, описывающих температурное поведение термоактивационной части скорости спин-решеточной релаксации в случае такого сложного движения, как псевдобрращение, в котором участвуют одновременно несколько лигандов, не связанных между собой жестко, как это имеет место в случае реориентаций отдельных молекулярных фрагментов. Вместе с тем это предположение объясняет упоминавшуюся ранее необычную тенденцию роста предэкспо-

нциального множителя в уравнении Аррениуса с ростом энергии активации. Как отмечено в работах [7,12], подобное явление характерно для твердых тел и носит название компенсационного эффекта. Аналогично другим случаям (см. [7,12]) для псевдобрращения этот эффект проявляется как довольно хорошая линейная корреляция между  $E_0$  и  $\lg b_0$  (коэффициент корреляции  $r^2 = 0.841$  для комплексов  $\text{SbCl}_3$  и  $r^2 = 0.739$  для хлорфосфоранов). Согласно изложенному выше, корреляция между этими величинами есть не что иное, как корреляция между энергией активации  $E_0$  и температурным коэффициентом  $\partial E/\partial T$  (см. (9)), что в свою очередь вполне возможно для родственных соединений. (Интересно одно из следствий наличия указанной корреляции. Если в уравнении (8) принять, что  $E_0$  и  $\partial E/\partial T$  — переменные (разные значения для разных соединений в данной группе родственных соединений), а  $E \equiv E^0$  и  $T \equiv T^0$  суть параметры, то коэффициент корреляции между  $E_0$  и  $\partial E/\partial T$ , равный единице, означал бы, что индивидуальные зависимости  $E(T)$  для всех соединений рассматриваемой группы проходят через одну точку с координатами  $E^0$  и  $T^0$ . При коэффициенте корреляции, меньшем единицы, эта точка трансформируется в некоторую область, размытость которой будет тем больше, чем меньше коэффициент корреляции. Можно предположить, что при достаточно высоком коэффициенте корреляции указанная точка или область характеризуют наиболее близкую для всех соединений данной группы общую кристаллическую структуру, которая осуществлялась бы при существовании кристалла в области соответствующих температур (при линейных зависимостях  $E(T)$  вида (11) средние энергии активации названных областей составляют приблизительно 25 и 53 kJ/mol для комплексов  $\text{SbCl}_3$  и хлорфосфоранов соответственно, а их средние температуры — приблизительно 600 и 480 K, что значительно выше температур плавления соединений каждой группы.)

Можно считать, что основанием для использования концепции температурной зависимости энергии активации молекулярного движения являются как высокие значения предэкспоненты  $b_0$ , так и наличие заметной корреляции между измеряемыми экспериментально (эффективными) значениями  $\lg b_0$  и  $E_0$ . В случае псевдобрращения в кристаллах комплексных соединений трихлорида сурьмы или хлорфосфоранов, как уже указывалось, такая корреляция хорошо наблюдается. В случае реориентаций группы  $\text{CCl}_3$  коэффициент корреляции, найденный для всех 70 соединений, рассмотренных в [3], существенно меньше ( $r^2 = 0.23$ ). Последнее подтверждает, что для  $\text{CCl}_3$ -реориентаций обсуждаемый эффект достаточно мал и может не учитываться на фоне больших ошибок в измеряемых значениях  $E$  и  $b$ . Тем не менее эта корреляция, а следовательно, и концепция температурной зависимости  $E$  могут обсуждаться и для отдельных соединений с группой  $\text{CCl}_3$ , если имеются основания учесть влияние вклада в величину  $b$  со стороны возможных экспериментальных ошибок ее из-

мерения (их допустимый диапазон составляет более одного порядка при средней величине  $b \sim 10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ). Это, возможно, очень редкие случаи, когда измеренные  $b \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$ , а также случаи, когда экспериментальные погрешности определения предэкспоненциального множителя можно принять приблизительно одинаковыми (неэквивалентные группы  $\text{CCl}_3$  с заметно различающейся подвижностью в одном соединении, серийные измерения в родственных соединениях), а различие в измеренных  $b$  существенно. Однако в общем случае для группы  $\text{CCl}_3$  (в отличие от псевдовращения) влияние теплового изменения объема кристалла невелико и маскируется значительной экспериментальной ошибкой, что делает сравнение по этому признаку разных соединений нецелесообразным.

В заключение отметим, что к настоящему времени описанные аномальные эффекты в температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации квадрупольных ядер наблюдались в тех случаях, когда термически активированное движение требует достаточно большого свободного объема в кристалле. Это уже рассмотренное здесь псевдовращение, которое, осуществляясь неореориентационным образом, включает по меньшей мере три независимые связи  $M-\text{Cl}$  с существенно разными длинами. Подобное поведение наблюдается также в комплексных соединениях трибромида алюминия  $\text{MAI}_2\text{Br}_7$  [9,13], где движущиеся фрагменты  $\text{AlBr}_3$  также имеют большой объем, а коэффициенты  $b_0$  достигают  $10^{17} \text{ s}^{-1}$ . Осесимметричные реориентационные движения достаточно компактных атомных групп или целых молекул, по-видимому, менее чувствительны к изменению объема кристалла или это изменение весьма мало в большинстве изученных веществ.

## Список литературы

- [1] Н.Е. Айнбиндер, Б.Ф. Амирханов, И.В. Измestьев, А.Н. Осипенко, Г.Б. Соифер. ФТТ **13**, 424 (1971).
- [2] S. Alexander, A. Tzalmona. Phys. Rev. **138**, 3A, 845 (1965).
- [3] И.А. Кюнцель, В.А. Мокеева. ЖФХ **81**, 1064 (2007).
- [4] В.А. Мокеева, И.В. Измestьев, И.А. Кюнцель, Г.Б. Соифер. ФТТ **16**, 1714 (1974).
- [5] И.А. Кюнцель, В.А. Мокеева. Коорд. хим. **34**, 14 (2008).
- [6] И.А. Кюнцель, В.А. Мокеева. Вестн. Перм. ун-та. Физика **1(6)**, 79 (2007).
- [7] Я.С. Лебедев, Ю.Д. Цветков, В.В. Воеводский. Кинетика и катализ **1**, 496 (1960).
- [8] И.В. Золотарев, А.Н. Осипенко, Г.Б. Соифер. Вестн. Перм. ун-та. Физика **1**, 47 (2003).
- [9] K. Yamada, T. Okuda, S. Ichiba. Bull. Chem. Soc. Jpn. **60**, 4197 (1987).
- [10] D.E. O'Reilly, T. Tsang. J. Chem. Phys. **46**, 1291 (1967).
- [11] И.А. Кюнцель. Хим. физ. **8**, 1427 (1989).
- [12] С.З. Рогинский, Ю.Л. Хаит. Докл. АН СССР **130**, 366 (1960).
- [13] K. Yamada, T. Okuda, H. Negita. Z. Naturforsch. **41**, 230 (1986).