

Реориентации молекул между неравными потенциальными ямами в твердом пентафторхлорбензоле по данным ЯМР ^{19}F и ЯКР ^{35}Cl

© Н.Е. Айнбиндер, Г.Е. Кибрик, А.Н. Осипенко, Г.Б. Соифер

Пермский государственный университет,
614600 Пермь, Россия

(Поступила в Редакцию 31 октября 1996 г.)

Представлены результаты экспериментального и теоретического исследования реориентационного молекулярного движения между неравными потенциальными ямами в трехъямном потенциале, ограниченном "бесконечными" стенками. Изучен кристаллический пентафторхлорбензол, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$, в котором температурные зависимости времен ядерной спин-решеточной релаксации (магнитной для фтора-19 и квадрупольной для хлора-35) проанализированы на основе полученных теоретических выражений. В результате проведенной интерпретации экспериментальных данных установлены параметры ориентационного потенциала с неравными ямами.

В настоящей работе на основе комплексного использования методов ядерного магнитного и ядерного квадрупольного резонансов (ЯМР и ЯКР) изучена реориентационная подвижность молекул твердого пентафторхлорбензола, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$, относительно проходящей перпендикулярно плоскости бензольного кольца оси псевдосимметрии C'_6 . В кристаллической решетке такое движение в силу неэквивалентности занимаемых молекулой равновесных позиций происходит между неравными потенциальными ямами, определение параметров которых вместе с установлением характеристик самого движения входило в задачу исследования.

На рис. 1 представлена температурная зависимость измеренного с помощью многоимпульсной последовательности MW-4 [1] эффективного времени T_{1e} спин-решеточной релаксации ядер ^{19}F в кристаллическом $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ от 77 К до точки плавления образца ($T_{\text{мп}} = 257.5 \text{ K}$). Выбор времени T_{1e} для регистрации реориентационного молекулярного движения между неравными потенциальными ямами обусловлен невозможностью наблюдения этого движения посредством измерения времени T_1 в лабораторной системе координат. Такая невозможность объясняется, во-первых, связанным с движением в неравном потенциале значительным возрастанием величин времени T_1 [2], а во-вторых, недостаточной чувствительностью времени T_1 к медленным движениям, которые имеют место в исследуемом соединении согласно данным по температурной зависимости второго момента линии поглощения ЯМР ^{19}F [3]. Измерения времени T_{1e} были выполнены на импульсном радиоспектрометре (рабочая частота ЯМР ^{19}F составляет 39.5 МГц) с использованием методики, описанной в [4].

Как видно из рис. 1, кривая $T_{1e}(T)$ имеет разрывы, которые соответствуют двум известным твердотельным фазовым переходам в пентафторхлорбензоле при температурах $T_{\text{т}} = 245.5$ и 191 К [3]. Если в фазах I и II в силу ограниченности их существования в узких температурных интервалах данные по $T_{1e}(T)$ не обладают необходимой полнотой для детального анализа сложной молекулярной динамики, то в фазе III такой анализ

возможен и представлен далее. В этой фазе наблюдается свидетельствующие о наличии молекулярных реориентаций два локальных минимума на кривой $T_{1e}(T)$, которая при температурах ниже 115 К выходит на "плато" с $(T_{1e})_{\text{rig}} \approx 240 \text{ ms}$ — значение времени релаксации в жесткой решетке. Измеренные в кристаллическом $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ величины $(T_{1e})_{\text{min}}$, равные 26 ms при 172 К и $\sim 100 \text{ ms}$ при 130 К (рис. 1), на один-два порядка превышают обычно регистрируемые в ЯМР ^{19}F минимальные времена T_{1e} (например, при реориентациях молекул в твердом C_6F_6 вокруг оси симметрии шестого порядка [5]). Это говорит о недостаточно эффективной модуляции диполь-дипольных взаимодействий, что характеризует молекулярное движение в образце твердого пентафторхлорбензола как происходящее между неравными потенциальными ямами [2].

В той же фазе III при использовании метода ЯКР ^{35}Cl обнаружено экспоненциальное сокращение времени T_{1Q} квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер хлора [6,7], проявляющееся в интервале от $\sim 100 \text{ K}$ до температуры увядания резонансного сигнала при $\sim 165 \text{ K}$ [7] (см. вставку на рис. 1). Такое поведение $T_{1Q}(T)$ указывает на существование в образце термоактивированного динамического процесса, представляющего собой, судя по величине времени корреляции движения в исследованном диапазоне температур, те же реориентации молекул в неравном потенциале, которые наблюдаются в случае ЯМР ^{19}F . Действительно, скорость молекулярного движения в области увядания сигнала ядер хлора-35, как следует из зависимости $T_{1Q}(T)$, достигает величины порядка 10^4 s^{-1} [7], что согласуется с оценкой, получаемой из данных ЯМР ^{19}F .

Для описания молекулярных реориентаций в фазе III твердого $\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$ с учетом влияния стерических факторов на движение C'_6 в кристаллической решетке (препятствия, обусловленные различием в размерах атомов хлора и фтора) мы выбрали модель ограниченного "бесконечными" стенками неравномного ориентационного потенциала с тремя ямами, отстоящими друг от друга на 60° (угол поворота молекулы при реориентациях)

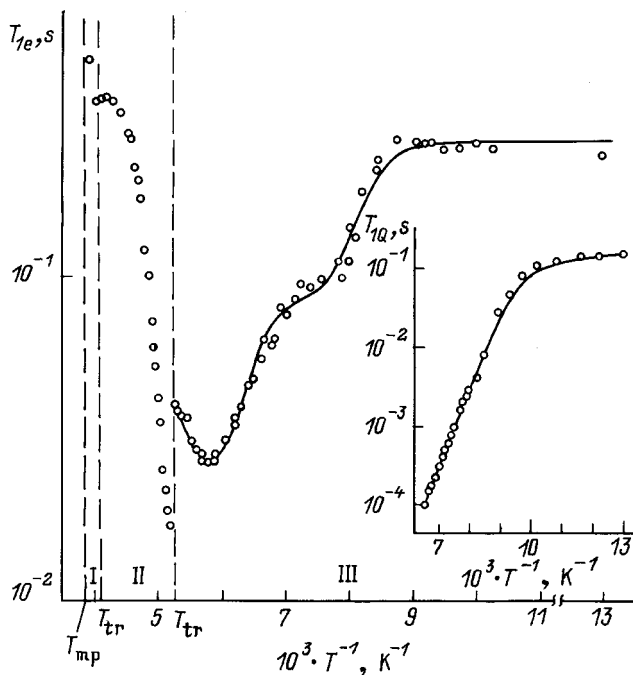


Рис. 1. Температурная зависимость времени T_{1e} магнитной спин-решеточной релаксации ядер фтора-19 в трех кристаллических фазах (I, II, III) пентафторхлорбензола (области существования фаз разделены на графике штриховыми линиями, T_{mp} и T_{tr} — температуры плавления и фазовых переходов соответственно). Сплошная кривая $T_{1e}(T)$ в фазе III — расчет с использованием выражения (1). На вставке показано изменение с температурой времени T_{1Q} квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер хлора-35 в фазе III твердого пентафторхлорбензола [7] (сигнал ЯКР ^{35}Cl увядает при ~ 165 К).

(рис. 2). Отметим отличие такого подхода от использования периодического ориентационного потенциала в работах [8,9], где рассматривалось неравномерное поворотное движение типа C'_6 иона пиридиния $C_5H_5NH^+$, лишённого громоздких заместителей в шестичленном цикле.

Основываясь на выбранной модели ограниченного потенциала (рис. 2), мв при интерпретации данных ЯМР ^{19}F использовали подход и обозначения работы [10], где рассмотрен случай периодического трехъямного потенциала общего вида. Соответственно при получении здесь теоретического выражения для $T_{1e}(T)$ были учтены симметрия и особенности реориентационного движения молекул C_6F_5Cl в условиях принятого приближения, связанного с конкретным видом ориентационного потенциала (рис. 2). В результате для обусловленной этими молекулярными реориентациями скорости релаксации $(T_{1e}^{-1})_{\text{геор}}$, которая определяется в эксперименте как разность между наблюдаемой $(T_{1e}^{-1})_{\text{обс}}$ и константой $(T_{1e}^{-1})_{\text{риг}}$, получено соотношение

$$(T_{1e}^{-1})_{\text{геор}} = \gamma^2 \Delta M_2^{\text{max}} \left[\frac{M+N\lambda_3}{\lambda_3-\lambda_2} B_e(\tau_{c2}) - \frac{M+N\lambda_2}{\lambda_3-\lambda_2} B_e(\tau_{c3}) \right]. \tag{1}$$

Здесь $\Delta M_2^{\text{max}} = M_2^{\text{риг}} \sin^2 \varphi$ — максимальное реориентационное изменение второго момента линии поглощения ЯМР ^{19}F , где $M_2^{\text{риг}}$ — второй момент в жесткой решетке, а $\varphi = 60^\circ$ — угол поворота молекулы C_6F_5Cl при реориентациях. Из работы [3] следует, что при использованной в нашем исследовании частоте ЯМР ^{19}F (~ 40 МГц) величина $\Delta M_2^{\text{max}} = 2.7 \text{ G}^2$. Входящие в выражение (1) функции

$$B_e(\tau_{ci}) = \tau_{ci} \left[1 - \frac{\tau_{ci}}{2\tau} \frac{(1 - \cos 2\theta) \text{sh}(2\tau/\tau_{ci})}{\text{ch}(2\tau/\tau_{ci}) - \cos 2\theta} \right]$$

включают в себя времена корреляции реориентационного движения $\tau_{ci} \equiv |\lambda_i^{-1}|$ (где $i = 2, 3$) и значения параметров τ и θ многоимпульсной последовательности, использованной при измерении $(T_{1e})_{\text{обс}}$ (величины этих параметров приведены в [4]). Смысл остальных обозначений в выражении (1) такой же, как в [10], с учетом того, что в данном случае λ_i , а следовательно, и τ_{ci} определяются через вероятности w_j [10], у которых индекс j принимает значения от 1 до 4 (рис. 2). Для изучаемого термоактивированного движения w_j — вероятности (в единицу времени) перескоков молекул между равновесными ориентациями A, B и C , разделенными барьерами E_j (рис. 2), с наличием которых связаны температурные зависимости $w_j = w \exp(-E_j/RT)$ [2].

Обработка экспериментальных данных по $T_{1e}(T)$ с использованием выражения (1) показывает, что результаты измерений в фазе III хорошо согласуются с выбранной моделью ориентационного потенциала (рис. 2) при следующих параметрах: $E_1 = 14.6, E_2 = 21.8, E_3 = 26.0, E_4 = 18.8 \text{ kJ/mol}$ и $w = 2.11 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ (сплошная кривая на рис 1).

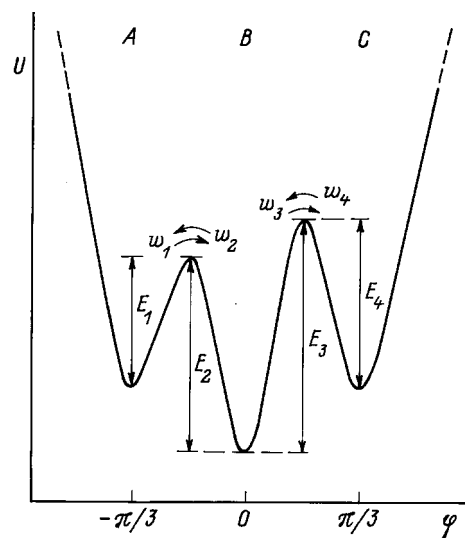


Рис. 2. Профиль потенциальной энергии U для молекулярных реориентаций в кристаллическом пентафторхлорбензоле. φ — угол поворота молекулы при реориентациях, w_{1-4} — вероятности перескоков молекул между равновесными ориентациями (A, B и C), разделены барьерами E_{1-4} .

Для ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации, обусловленной реориентациями молекул в ограниченном трехъямном потенциале, представленном на рис. 2, проведено теоретическое рассмотрение с использованием подхода, аналогичного [11], но специализированного для случая движения между неравными потенциальными ямами. Согласно результатам этого рассмотрения, температурная зависимость соответствующей скорости релаксации T_{1Q}^{-1} ядер хлора-35 при перескоках молекул C_6F_5Cl в неравном потенциале с вероятностями w_j выражается следующим образом:

$$(T_{1Q}^{-1})_{\text{теор}} = w(1 - P_2^2) \exp(-E_2/RT). \quad (2)$$

Здесь $P_2 = (1/2)(3 \cos^2 \varphi - 1)$ — полином Лежандра второго порядка, где $\varphi = 60^\circ$ — угол поворота оси аксиально-симметричного градиента электрического поля (см. [11]) на ядрах хлора-35 при реориентациях молекул C_6F_5Cl . Поскольку эта ось направлена по связи C—Cl, данный угол совпадает с углом реориентационного поворота самой молекулы. Отнесенное к выражению (2) соответствующее значение энергии активации реориентационного движения молекул C_6F_5Cl , полученное из данных ЯКР ^{35}Cl [7] и равное 19.3 kJ/mol, удовлетворительно согласуется с величиной E_2 , найденной из $T_{1e}(T)$ для ^{19}F .

Таким образом, исследование реориентаций молекул твердого пентафторхлорбензола при совместном применении методов ЯМР и ЯКР позволило определить как характер этого движения, так и параметры связанного с ним неравноямого ориентационного потенциала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-03-08580 а).

Список литературы

- [1] P. Mansfield, D.Ware. Phys. Lett. **22**, 133 (1966).
- [2] J.E. Anderson. J. Magn. Res. **11**, 398 (1973).
- [3] I.J. Lawrenson, C. Lewis. Proc. Phys. Soc. **89**, 923 (1966).
- [4] Г.Е. Кибрик, Э.С. Козлов, И.А. Кюнцель, В.А. Мокеева, А.Ю. Поляков, Г.Б. Сойфер. ЖФХ **63**, 971 (1989).
- [5] Л.Н. Ерофеев, В.П. Тарасов, А.К. Хитрин. ДАН СССР **259**, 1382 (1981).
- [6] I.M. Alymov, V.M. Burbelo, V.A. Egorov, R.Sh. Lotfullin. Proc. First Spec. Colloq. AMPERE. Krakow (1973). P. 186.
- [7] А.П. Жуков, Г.Б. Сойфер. ЖСХ **32**, 4, 170 (1991).
- [8] J.A. Ripmeester. J. Chem. Phys. **85**, 747 (1986).
- [9] Y. Ito, T. Asajj, R. Ikeda, D. Nakamura. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **92**, 885 (1988).
- [10] Г.А. Волгина, Н.Е. Айнбиндер. ЖСХ **23**, 4, 156 (1982).
- [11] Н.Е. Айнбиндер, Б.Ф. Амирханов, И.В. Измestьев, А.Н. Осипенко, Г.Б. Сойфер. ФТТ **13**, 2, 424 (1971).