

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТВЕРДОМ ХЛОРБЕНЗОЛЕ

А. Д. Гордеев, А. П. Жуков, Г. Б. Соيفер

Одним из первых объектов, в котором с помощью магнитного резонанса наблюдалась реориентационная молекулярная подвижность в твердом теле, был кристаллический бензол [1]. Различные методики ЯМР ^1H использовались впоследствии рядом авторов при изучении внутреннего движения в этом веществе [2-7], в результате чего для твердого бензола установлено наличие реориентации молекул относительно их оси симметрии шестого порядка и самодиффузии в кристаллической решетке с энергиями активации ~ 18 и ~ 90 кДж/моль соответственно. Возникает вопрос,

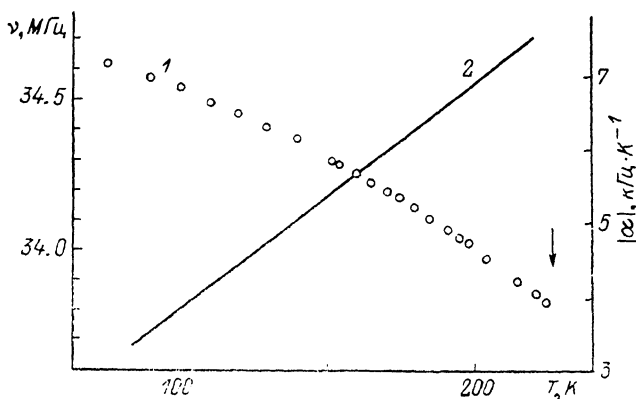


Рис. 1. Температурные зависимости резонансной частоты ядер хлор-35 (1) и ее температурного коэффициента α (2) в кристаллическом хлорбензоле.

Стрелкой показана точка плавления.

сохранится ли в кристалле реориентационная подвижность подобной молекулы, если ее симметрия будет нарушена замещением одного атома водорода, а также какова энергетическая характеристика такого движения, если оно имеет место?

С целью выяснения этого вопроса в настоящей работе был изучен монохлорзамещенный бензол в твердом состоянии, для чего использован метод ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), как обладающий высокой чувствительностью к динамическим процессам в кристалле. Исследование выполнено импульсным методом ЯКР хлора-35 в диапазоне температур от 77 К до точки плавления (227 К) при термостатировании образца с точностью 0.5—1.0 К. Измерялись температурные зависимости резонансной частоты ν и времени T_1 квадрупольной спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl . Для повышения надежности получаемых выводов измерения зависимости $T_1(T)$ проводились с помощью разных методик соответственно на двух приборах с разными образцами хлорбензола: товарный образец квалификации «хч» был изучен на некогерентном импульсном спектрометре методом «прогрессивного насыщения» сигнала спинового эха, а образец лабораторного изготовления — четырехимпульсным методом на приборе типа ИСПШ (преимуществом последнего явилась аппаратная возможность использовать сигнал спинового эха для проведения измерений времени T_1 приблизительно на 15 град выше по температуре, чем на другом спектрометре). Из реализации этих двух измерительных вариантов при практически совпадающих температурных зависимостях

частоты ЯКР ^{35}Cl (рис. 1) получены несколько сдвинутые одна относительно другой кривые $T_1(T)$ (рис. 2).

Линия ЯКР ^{35}Cl в хлорбензоле (ее частота при 77 К известна ранее [8]) наблюдается вплоть до плавления образца, проявляя, однако, тенденцию к «увяданию» (отношение сигнал/шум за счет уширения резонансной линии уменьшается при нагревании кристалла значительно резче, чем это вызывается обычным температурным фактором). Зависимость $\nu(T)$, демонстрирующая отсутствие фазового перехода в исследованном диапазоне температур, согласуется с приведенной в [9, 10], а линейное по температуре изменение температурного коэффициента частоты ЯКР ^{35}Cl $\alpha \equiv \Delta\nu/\Delta T$ говорит о квазигармоническом режиме молекулярных либрационных колебаний, определяющих температурное поведение резонансной частоты (рис. 1).

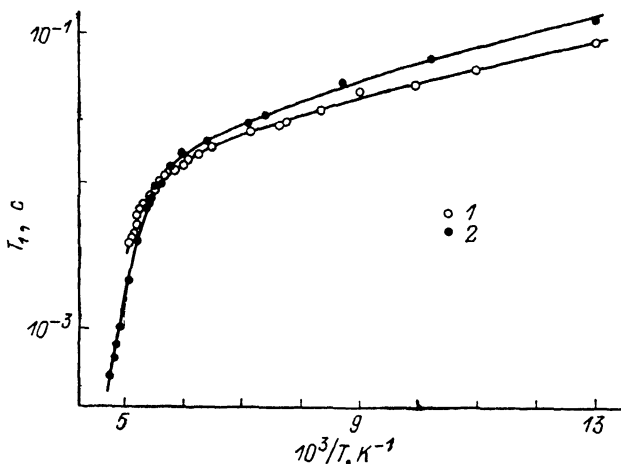


Рис. 2. Температурная зависимость времени ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации хлора-35 в двух образцах кристаллического хлорбензола, измеренных с помощью разных методик.

1 — некогерентный импульсный ЯКР спектрометр, 2 — прибор ЯКР типа ИСП. Сплошные кривые $T_1(T)$ рассчитаны по уравнениям (1) и (2) соответственно.

В то же время в ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации ^{35}Cl кристаллического хлорбензола наряду с либрационным механизмом, которому свойственно температурное изменение скорости релаксации по степенному закону $(T_1^{-1})_{\text{либр}} = aT^n$ [11] (с показателем степени n , отличным от 2 в соответствии с квазигармоническим характером молекулярных либраций), отчетливо проявляется другой механизм, доминирующий при более высоких температурах. Действие этого механизма выражается в экспоненциальном сокращении времени T_1 с ростом температуры (рис. 2), что служит доказательством существования в образце термоактивационного процесса [11].

В целом температурное поведение скорости релаксации с учетом независимости двух вкладов — либрационного и термоактивационного — описывается аддитивным выражением [11] $T_1^{-1}(T) = (T_1^{-1})_{\text{либр}} + (T_1^{-1})_{\text{терм}} = aT^n + b \exp(-E_a/RT)$, где параметры a , n , b и энергия активации E_a определяются из обработки экспериментальных данных. По результатам каждой из двух вышеназванных измерительных процедур зависимость $T_1^{-1}(T)$ имеет вид (T_1 — в секундах)

$$T_1^{-1} = 6.6 \cdot 10^{-4} T^{2.5} + 4.0 \cdot 10^{11} \exp(-E_a/RT), \quad (1)$$

где $E_a = 36$ кДж/моль (некогерентный спектрометр), и

$$T_1^{-1} = 8.7 \cdot 10^{-5} T^{2.6} + 7.5 \cdot 10^{13} \exp(-E_a/RT), \quad (2)$$

где $E_a = 43$ кДж/моль (прибор ИСП).

Относительные ошибки определения параметров выражений (1) и (2) в каждой из двух измерительных процедур примерно одинаковы и равны (%): a — около 30, n — 5, b — около 80, E_a — 5. Различие же величин этих параметров, полученных по двум разным методикам, связано с систематическими погрешностями. Но при этом следует заметить, что, несмотря на отличие в формулах (1), (2) параметров b друг от друга по величине на два порядка (это связано с различием величин E_a), обе измерительные процедуры дают одного порядка значения скорости термоактивированного движения при фиксированной температуре. Так, при 200 К эти скорости (их величина прямо пропорциональна $(T_1^{-1})_{\text{терм}}$ с коэффициентом пропорциональности, близким к единице) в названных вариантах измерений равны $\sim 2 \cdot 10^2$ и $\sim 4 \cdot 10^2$ с⁻¹ соответственно.

Таким образом, данные ЯКР спектроскопии (уширение резонансной линии и экспоненциальное сокращение времени T_1) свидетельствуют о наличии в кристаллическом хлорбензоле движения молекул, энергия активации которого равна ~ 40 кДж/моль.

Для идентификации наблюдаемого динамического процесса требуется дополнительное рассмотрение. В работе [12] термоактивированное движение молекул 1,2,3-трихлорбензола, изученное также с помощью метода ЯКР ³⁵Cl, трактуется как их перемещение по вакансиям в кристаллической решетке. В случае твердого хлорбензола представляется более вероятной реориентация молекул относительно оси, перпендикулярной плоскости бензольного кольца. Об этом говорит, во-первых, то, что в обсуждаемой динамике хлорбензола должен содержаться поворот связи С—Cl, так как для экспоненциального сокращения времени T_1 ³⁵Cl необходимо скачкообразное изменение направления или величины градиента электрического поля на ядре хлора, т. е. в данном случае изменение ориентации связи С—Cl. Во-вторых, найденная в настоящей работе величина энергии активации молекулярного движения в твердом хлорбензоле существенно меньше энергии активации самодиффузии по вакансиям в кристалле даже незамещенного бензола (см. выше). Очевидно, наблюдаемое движение в хлорбензоле является упомянутой реориентацией его молекул, происходящей в неравноном потенциале с образованием ориентационных дефектов в кристаллической решетке. Как показывают оценки, основанные на величине параметров уравнений (1), (2), скорость этих реориентаций вблизи точки плавления хлорбензола несколько меньше 10^4 с⁻¹ и недостаточна для полного «увядания» сигнала ЯКР, что и наблюдается на опыте.

Список литературы

- [1] Andrew E. R. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. N 5. P. 607—618.
- [2] Andrew E. R., Eades R. G. // Proc. Roy. Soc. 1953. V. A218. P. 537—552.
- [3] Haeblerl U., Maier G. // Z. Naturforsch. 1967. Bd 22a. N 8. S. 1236—1241.
- [4] Van Steenwinkel R. // Z. Naturforsch. 1969. Bd 24a. N 10. S. 1526—1531.
- [5] Wendt J., Noack F. // Z. Naturforsch. 1974. Bd 29a. N 12. S. 1660—1665.
- [6] Noack F., Weithase M., von Schütz J. // Z. Naturforsch. 1975. Bd 30a. N 12. S. 1707—1714.
- [7] Мефед А. Е. // Радиоспектроскопия. Пермь, 1987. С. 178—183.
- [8] Бирюков И. П., Воронков М. Г., Сафин И. А. Таблицы частот ядерного квадрупольного резонанса. Л.: Химия, 1968. 140 с.
- [9] Dean C., Pound R. V. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. N 1. P. 195—196.
- [10] Ramakrishna J. // Indian J. Pure Appl. Phys. 1963. V. 1. N 9. P. 314—317.
- [11] Chihara H., Nakamura N. // Advances in Nuclear Quadrupole Resonance. London, 1980. V. 4. P. 1—69.
- [12] Sharma S., Weiden N., Weiss A. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1986. Bd 90. N 8. S. 725—730.

Пермский государственный университет
им. А. М. Горького
Пермь
Институт кристаллографии
им. А. В. Шубникова АН СССР
Москва

Поступила в Редакцию
30 сентября 1988 г.
В окончательной редакции
23 июня 1989 г.