

Molecular motion in dichloroethane

Autor(en): **Ragle, J.L.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **12 (1959)**

Heft 8: **Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference**

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739116>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Molecular Motion in Dichloroethane

by J. L. RAGLE

University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts, U.S.A.

Résumé.

L'examen de la relation avec la température du spectre de résonance quadrupolaire pure du dichloroéthane 1-2 est présenté et discuté en relation avec les observations faites sur ce produit par d'autres méthodes. Dans l'intervalle de température, 77° K-238° K, la fréquence de résonance quadrupolaire passe de 34,4 Mc/s à 29,9 Mc/s. Si on admet que des réorientations aléatoires rapides de la molécule ont lieu autour de l'axe Cl-Cl aux hautes températures, on obtient une fréquence limite de 28,9 Mc/s. Ce résultat ne tient pas compte des autres mouvements moléculaires ni des effets du champ cristallin, ni des effets de torsion au point zéro.

Qualitativement, on s'attend à ce qu'un déplacement de fréquence se produise quand la vitesse moyenne de réorientation est de l'ordre de grandeur de la fréquence de Larmor. Comme on observe une transition dans la largeur de raie du proton dans la zone 165-180° K, l'activation du mouvement moléculaire doit se produire d'une manière qui ne peut s'interpréter par une expression exponentielle d'Arrhenius. Pour illustrer ce fait: avec une énergie d'activation de 2,5 kcal mole⁻¹ et une fréquence de collision de 10¹¹ sec⁻¹, le point milieu du déplacement de la fréquence quadrupolaire se produit à environ 177° K, tandis que la transition de la largeur de raie du proton se produit au-dessous de 100° K. Avec une énergie d'activation de 6 kcal mole⁻¹ et une fréquence de collision convenable, l'amincissement de la raie du proton se produit à 110° K.

Ainsi, les résultats obtenus par la résonance quadrupolaire reliés aux résultats de résonance magnétique nucléaire de Gutowsky et Pake, s'accordent pour suggérer que la réorientation se produit sensiblement autour de l'axe Cl-Cl. Ces données font penser que la réorientation est rapidement activée sur un étroit domaine de température et que la vitesse de réorientation est supérieure à 10⁸ sec⁻¹ à 177° K.

Observations on the temperature dependence of the pure quadrupole spectrum of 1,2-dichloroethane were reported and discussed in conjunction with observations made by other means on this compound. In the temperature range 77° K to 238° K the quadrupole spectrum undergoes a change in frequency from 34.4 mcps to 29.9 mcps. If it is assumed that rapid random reorientations of the molecule as a whole occur about the chlorine-chlorine axis at high temperatures, one obtains a limiting frequency

of 28.9 mcps. This figure neglects other molecular motions, as well as crystalline field effects and effects of zero-point torsion.

Qualitatively, one expects quadrupole frequency shifts to occur when the mean rate of reorientation approximates the Larmour frequency. Since a transition is observed in the proton line width over the range 165° K to 180° K the activation of molecular motion must take place in a manner which is inconsistent with an Arrhenius exponential expression. To illustrate this fact: For an activation energy of 2.5 kcal mole⁻¹ and a collision frequency of 10¹¹ sec⁻¹ the midpoint of the quadrupole frequency shift occurs at roughly 177° K while the proton line width transition occurs at less than 100° K. If one takes an activation energy of 6 kcal mole⁻¹ together with an appropriate collision frequency, proton line narrowing occurs at 110° K.

Thus the quadrupole data, in conjunction with the NMR data of Gutowsky and Pake, support the suggestion that reorientation occurs about approximately the chlorine-chlorine axis. These data suggest that the reorientation is rapidly activated over a narrow temperature range and that the rate of reorientation exceeds 10⁸ sec⁻¹ at 177° K.
