

Krystyna HÓLDERNA-NATKANIEC^a, Jolanta ŚWIERGIEL^a,
Ryszard JAKUBAS^c, Wojciech MEDYCKI^b i Ireneusz NATKANIEC^d

^a Instytut Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, 61-614 Poznań, Umultowska 85.

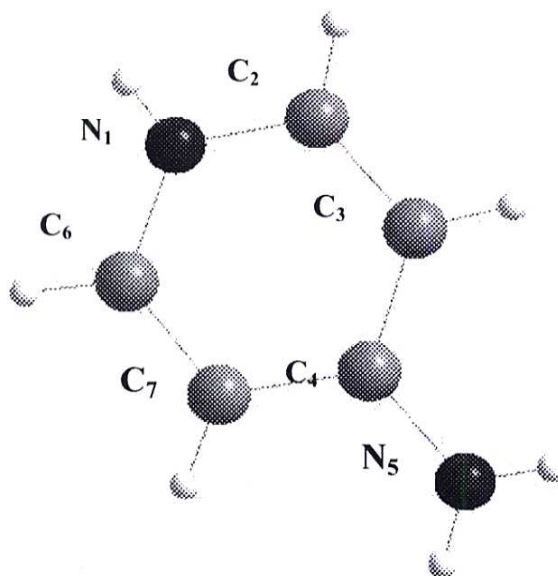
^b Instytut Fizyki Molekularnej PAN, 60-179 Poznań, Smoluchowskiego 17.

^c Instytut Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, 50-383 Wrocław, Joliot Curie 14.

^d Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych 141980 Dubna, Rosja i Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków Radzikowskiego 154.

Badania dynamiki molekularnej (4-apyH)SbCl₄ metodami NMR i IINS

Przedmiotem prowadzonych badań jest kryształ [4-NH₂C₅H₄NH] [SbCl₄] oznaczany dalej jako (4-apyH)SbCl₄. Symetria jego komórki elementarnej jest odpowiednio P2₁/c poniżej 240 K, Cc w zakresie temperatur (240 K, 271 K) i C2/c powyżej 271 K [1]. W zakresie temperatur od 240 K do 271 K badany związek wykazuje właściwości ferroelektryczne. Przejście fazowe ze stanu ferroelektrycznego do paraelektrycznego było scharakteryzowane jako „porządek-nieporządek”. Strukturę krystaliczną tworzą płaskie kationy (4-apyH)⁺ tworzące warstwy, oddzielone tetraedrycznymi anionami. Protony grup NH₂ i NH⁺ tworzą łańcuch międzymolekularnych słabych wiązań wodorowych [1, 2]. Na rys. 1 przedstawiono budowę kationu (4-apyH)⁺ wraz z przyjętymi oznaczeniami.

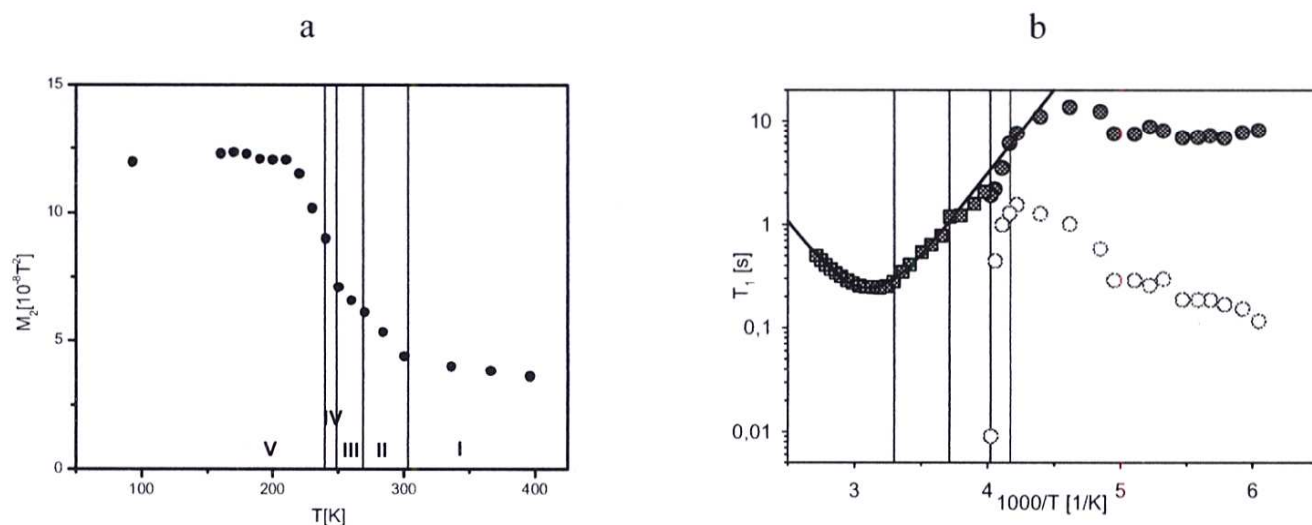


Rys. 1. Kation 4-aminopirydyny wraz z przyjętymi oznaczeniami

W celu poznania mechanizmu ferroelektrycznych przemian fazowych prowadzono badania dynamiki molekularnej kationu $(4\text{-apyH})^+$ metodami protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i nieelastycznego niekoherentnego rozpraszania neutronów (IINS) w szerokim zakresie temperatur. W widmie IINS intensywność pasm jest proporcjonalna do przekroju czynnego na rozpraszanie neutronów σ (przyjmuje on następujące wartości dla atomów kationu: $\sigma_{\text{H}} = 82$, $\sigma_{\text{C}} = 5,5$, $\sigma_{\text{N}} = 11,5$ barn [3]), kwadratu przemieszczenia rozpraszającego jądra oraz czynnika Debye'a-Wallera; w spektroskopii IINS nie obowiązują optyczne reguły wyboru. Zestawienie wyników tych badań z rezultatami obliczeń widm wibracyjnych prowadzonych metodami półempirycznymi oraz funkcjonału gęstości pozwala zaproponować interpretację kolejnych pasm w widmie.

Badania temperaturowej zależności czasów relaksacji spin-sieć przeprowadzono metodą nasyceniową na spektrometrze Bruker SXP 4/100, pracującym przy częstotliwości 90 MHz w zakresie temperatur 160 – 400 K. Badania temperaturowe drugiego momentu linii ^1H NMR prowadzono na spektrometrze fali ciągłej. Badania widm IINS prowadzono na spektrometrze geometrii odwrotnej NERA - PR pracującym na impulsowym reaktorze IBR-2 w Dubnej [4]. Obliczenia metodami funkcjonału gęstości przeprowadzono w Poznańskim Centrum Superkomputerowym.

Na rys. 2 przedstawiono temperaturową zależność drugiego momentu linii (a) i czasu relaksacji spinowo-sieciowej (b) w $(4\text{-apyH})\text{SbCl}_4$. Obserwowano zmianę wartości drugiego momentu linii ^1H NMR od $12,3 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$ w fazie V (200 K) do $4,1 \cdot 10^{-8} \text{ T}^2$ w fazie I (300 K). Temperaturowa zależność czasu relaksacji T_1 ma różny charakter, odpowiednio poniżej i powyżej temperatury przejścia fazowego w 249 K. W niskotemperaturowych fazach V i IV obserwuje się dwueksponencjalny odrost magnetyzacji i można wyróżnić dwie składowe czasu relaksacji, długą i krótką. Powyżej 249 K obserwuje się jednoeksponencjalny odrost magnetyzacji i został wyznaczony jeden czas relaksacji.



Rys. 2. Temperaturowa zależność drugiego momentu linii NMR (a) i czasu relaksacji spin-sieć ^1H NMR w $(4\text{apyH})\text{SbCl}_4$

Dla interpretacji eksperymentalnych wartości drugiego momentu linii ¹H NMR przeprowadzono obliczenia teoretycznej wartości przy uwzględnieniu oddziaływań dipol-dipol na podstawie wzoru podanego przez van Vlecka [5]:

$$M_2 = \frac{3}{5} \gamma_H^4 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{j,k} \frac{1}{r_{jk}^6} + \frac{4}{15} \gamma_S^4 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{N} \sum_{j,m} \frac{1}{r_{jm}^6}. \quad (1)$$

W wyrażeniu powyższym γ_H , γ_S są współczynnikami magnetogirycznymi dla atomów wodoru i azotu odpowiednio o spinie I oraz S . Analizowano wpływ ruchu grupy NH₂ względem osi dwukrotnej wiązania C-N oraz ruch kationu względem pseudo-sześciokrotnej osi symetrii, kiedy następują przeskoki pomiędzy trzema minimami lokalnymi potencjału molekuly dla kąta pseudo-rotacji Θ (rys. 3). Szybkość prawdopodobieństwa przeskoku W_1 , W_2 , W_3 można opisać relacją postaci:

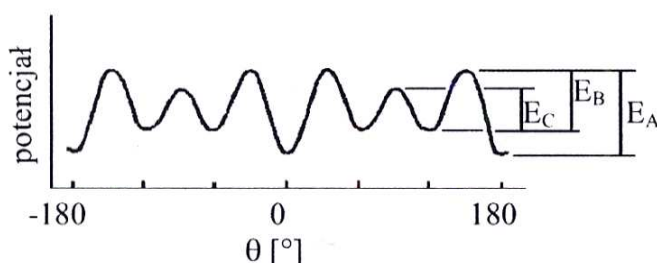
$$W_i = K \exp\left(-\frac{E_{Ai}}{RT}\right)$$

gdzie K — czynnik przedeksponencjalny. Czas relaksacji spinowo-sieciowej opisuje wzór [5]:

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 (\Delta M_2)_{int ra} \left[\frac{3a}{(1+2a)^2} B(\tau_{c1}) + \frac{a}{1+2a} B(\tau_{c2}) \right], \quad (2)$$

w którym:

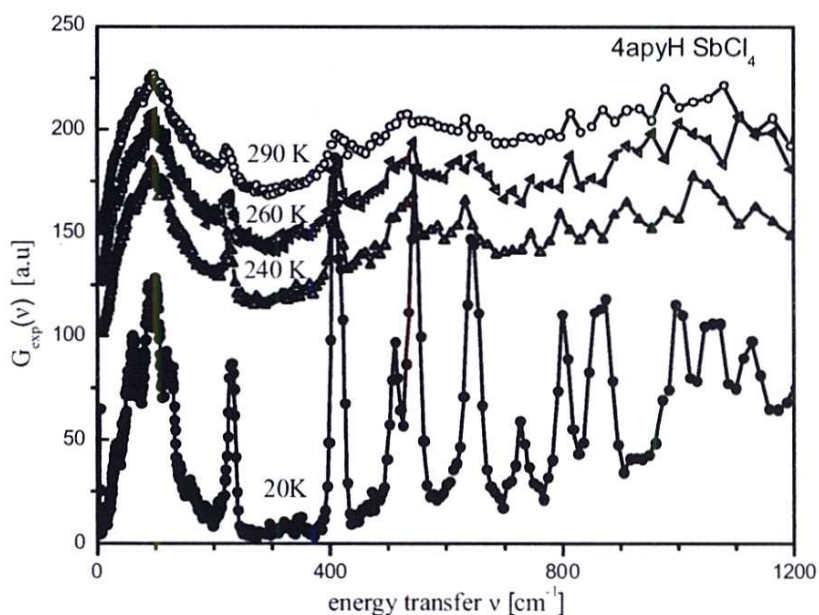
$$B(\tau_{ci}) = \frac{\tau_{ci}}{1 + \omega_0^2 \tau_{ci}^2} + \frac{4\tau_{ci}}{1 + 4\omega_0^2 \tau_{ci}^2}, \quad a = \exp\left[\frac{(E_A - E_B)}{RT}\right].$$



Rys. 3. Pseudosześciokrotna bariera potencjału

Uwzględnienie reorientacji grupy aminowej względem dwukrotnej osi symetrii wiązania C-N oraz ruchu kationu względem pseudo-sześciokrotnej osi symetrii, pozwala na fitowanie wyników eksperymentalnych T_1 do funkcji opisanej wzorem (2) przyjmując następujące wartości parametrów aktywacyjnych: $E_A = 7,2$ kcal/mol, $E_B = 5,9$ kcal/mol, $E_C = 2,0$ kcal/mol, $K = 8 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (krzywa na rys. 2b).

Przedstawione na rys. 4 widmo gęstości stanów fononowych zostało otrzymane po przetransformowaniu widma IINS w przybliżeniu jednofononowego rozpraszania. W niskotemperaturowej fazie (20 K) widoczne są dobrze odseparowane pasma drgań wewnętrznych od gałęzi drgań sieciowych. Przy przechodzeniu do wysokotemperaturowych faz: ferro- i paraelektrycznych widmo drgań wewnętrznych rozmywa się na skutek wzrastającej ruchliwości kationu, czego dowodzą też badania prowadzone metodą NMR.



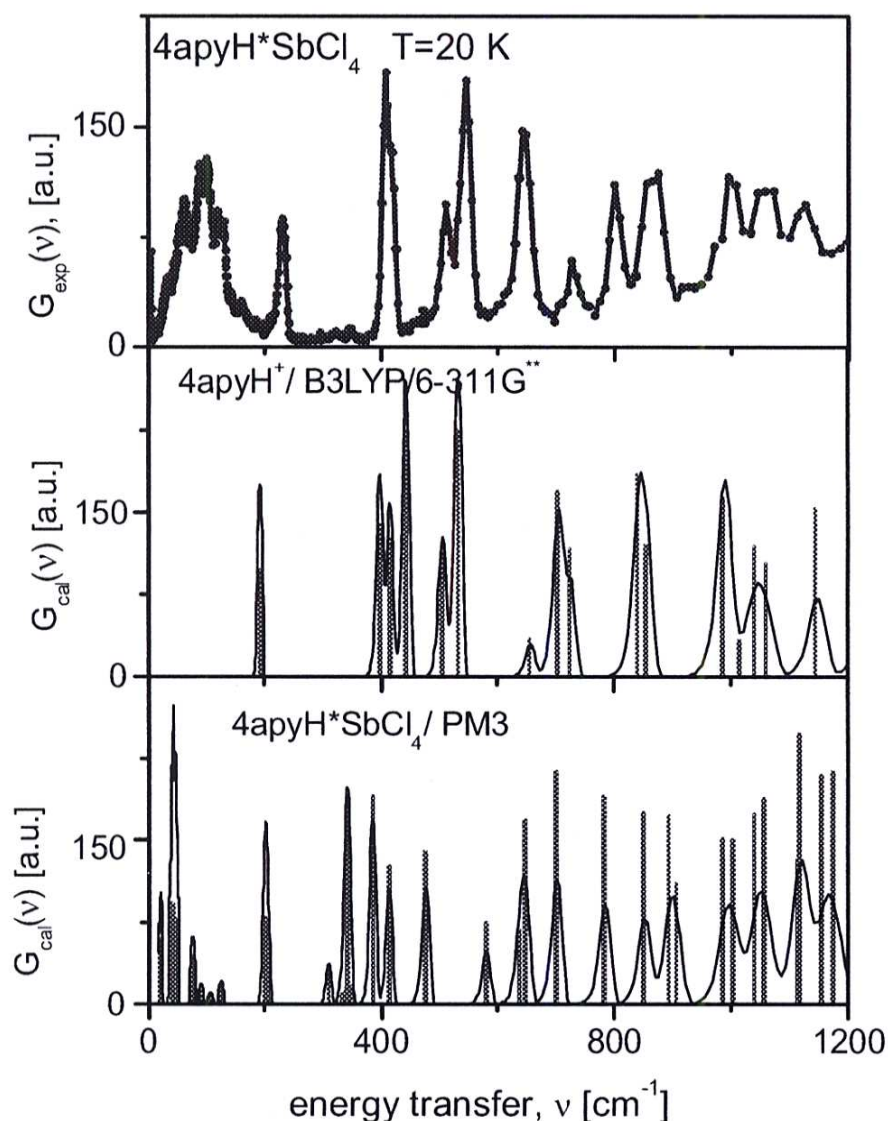
Rys. 4. Widma gęstości stanów fononowych, $G(v)$ (4apyH) SbCl_4 w różnych temperaturach

W celu zaproponowania interpretacji niskotemperaturowego widma przeprowadzono optymalizację geometrii oraz obliczono odpowiednie pola siłowe metodami: funkcjonału gęstości (DFT) dla kationu i półempiryczną PM3 dla izolowanej molekuly. Wyliczone częstotliwości i intensywności pasm drgań normalnych przedstawiono na rys. 5 jako delty Diraca; ponadto każde z pasm poszerzono także gaussowską funkcją zdolności rozdzielczej spektrometru NERA. W tabeli 1 zestawiono obliczone położenia pasm drgań normalnych z uzyskanymi eksperymentalnie w 20 K. Wynika stąd, że pasma drgań normalnych anionu leżą w regionie gałęzi drgań sieciowych ($30 - 200 \text{ cm}^{-1}$) oraz około 330 cm^{-1} . Można także przyjąć, że silne pasmo w widmie IINS leżące przy 405 cm^{-1} jest związane z torsyjnymi pozapłaszczyznowymi ruchami grupy NH_2 , natomiast pasma leżące przy transferze energii 417 i 511 cm^{-1} można opisać pozapłaszczyznowymi drganiami kationu $(4\text{-apyH})^+$.

Okolo 800 cm^{-1} pojawiają się pasma przesuwające się przy chłodzeniu próbki (rys. 4), co można wyjaśnić zmianami w strukturze wiązań wodorowych $\text{NH}\dots\text{N}$ w różnych fazach krystalicznych.

Przedstawione wyniki badań prowadzonych metodami ^1H NMR, IINS i obliczeń metodami chemii kwantowej pozwalają zaproponować model dynamiki wewnętrznej. W fazie niskotemperaturowej kation wykonuje ruchy z częstotliwością mniejszą niż szerokość linii NMR. Przy grzaniu uruchomiona zostaje

jego reorientacja względem osi pseudo-sześciokrotnej z częstotliwością rzędu kHz i ruch ten poprzedza następujące w badanym związku ferroelektryczne przemiany fazowe.



Rys. 5. Eksperymentalne widmo $G(v)$ (4-apyH) SbCl₄ zestawione z obliczonymi metodą DFT i PM3

Tabela 1. Zestawienie położenia pasm drgań normalnych w widmie gęstości stanów fononowych (4-apyH)SbCl₄ w 20 K z obliczonymi metodą funkcjonału gęstości B3LYP/6-311 G** w kationie i półempiryczną PM3 w izolowanej molekuale, wraz z proponowanym opisaniem każdej z modów

IINS 20 K [cm ⁻¹]	(4-apyH) ⁺ B3LYP 6-311G** [cm ⁻¹]	(4-apyH)SbCl ₄ PM3 [cm ⁻¹]	Opisanie modów drgań normalnych (4-apyH)SbCl ₄
1	2	3	4
		24	δ [Cl15-Sb16-Cl18] 35%, δ [Cl15-Sb16-Cl19] 20%, δ [Cl17-Sb16-Cl19] 14%, δ [Cl18-Sb16-Cl19] 11%
30-38		43	χ [Cl15-Sb16] 61%

1	2	3	4
53		51	δ [C2-N1-C115] 29%, δ [C6-N1-C115] 27%, χ [C115-Sb16] 14%
62		56	χ [N1-C115] 69%
71		75	δ [N1-C115-Sb16] 25%, δ [C115-Sb16-C117] 19%
89		90	δ [C118-Sb16-C119] 32%, δ [C117-Sb16-C119] 22%, δ [C115-Sb16-C118] 14%
101		106	δ [C117-Sb16-C118] 88%
127		124	δ [C117-Sb16-C119] 63%, δ [C115-Sb16-C117] 21%
156		202	v [C115-Sb16] 56%, v [N1-C115] 10%
229	195	212	χ [C3-C4] 31%, χ [C4-C7] 31%, ρ [C3-C4-N5] 11%
		310	v [N1-C115] 50%, v [C115-Sb16] 11%
321		332	v [Sb16-C119] 83%
347		338	v [Sb16-C117] 80%, v [Sb16-C118] 11%
405	397	346	χ [C4-N5] 58%, χ [C2-C3] 13%, χ [C6-C7] 12%
		348	v [Sb16-C118] 83%
417	415	400	χ [C2-C3] 32%, χ [C6-C7] 31%, χ [C4-N5] 10%
	423	416	δ [C3-C4-N5] 34%, δ [N5-C4-C7] 34%
511	503	485	ρ [C3-C4-N5] 48%, χ [N1-C6] 18%, χ [N1-C2] 17%
537 \pm 10	531	580	v [N1-C115] 21%, δ [C3-C4-C7] 20%, v [C4-N5] 13%
545	536	636	δ [N1-C6-C7] 20%, δ [N1-C2-C3] 19%, δ [C4-C7-C6] 18%, δ [C2-C3-C4] 17%
641	655	654	χ [C6-C7] 30%, χ [C2-C3] 28%, ρ [C3-C4-N5] 24%
708	697	715	δ [C4-N5-H12] 16%, δ [C4-N5-H11] 13%, ρ [C3-C4-N5] 11%, δ [H11-N5-H12] 11%

1	2	3	4
729	723	793	δ [C4-N5-H11] 16%, δ [C4-N5-H12] 16%, ν [C4-N5]12%, δ [H11-N5-H12] 11%, ρ [C3-C4-N5] 10%
802	840	865	ρ [C2-C3-C4] 31%, ρ [N1-C2-C3] 25%, χ [N1-C2] 13%, ρ [C4-C7-C6] 12%
854	854	905	δ [C2-N1-C6] 14%, δ [N1-C2-C3] 11%, δ [N1-C6-C7] 11%, ν [C4-N5] 10%
875	859	918	ρ [C4-C7-C6] 38%, χ [N1-C6] 14%, ρ [C3-C4-N5] 11%
975 \pm 5	975	1005	χ [C2-C3] 29%, ρ [C2-C3-C4] 28%, ρ [N1-C2-C3] 25%
998	980	1018	ρ [N1-C6-H13] 33%, χ [C6-C7] 28%, ρ [C4-C7-C6] 21%
	1014	1043	δ [N1-C2-H10] 18%, δ [N1-C6-H13] 11%, ν [C3-C4] 10%
1048	1046	1061	δ [C4-N5-H11] 36%, δ [C4-N5-H12] 35%
1069	1066	1115	ν [C4-N5] 12%, δ [C3-C2-H10] 10%
1123	1150	1123	δ [H13-C6-C7] 12%, δ [N1-C6-H13] 10%, δ [C2-C3-H9] 10%

χ — torsyjne poza-płaszczyznowe, δ — deformacyjne w płaszczyźnie, ρ — pozapłaszczyznowe

Literatura

- [1] Jakubas R., Ciunik Z., Bator G., *Phys. Rev.*, **B67** (2003) 024103.
 [2] Medycki W., Hołderna-Natkaniec K., Świergiel J., Jakubas R., *Solid St NMR*, **24** (2003) 209.
 [3] Dianoux A-J., Landner G., *Neutron Data Booklet*, Neutron for Science ILL 2003.
 [4] Natkaniec I., Bragin S.I., Brankowski J. and Mayer J., *Proceedings of the ICANS XII Meeting*, Abington 1993, RAL Report 94-025, Vol. I. p. 89.
 [5] van Vleck J.H., *Phys. Rev.*, **74** (1948) 1168.