

DRGANIA MOLEKULARNE WYWIEDZONE Z EKSPERYMENTU DYFRAKCYJNEGO. WPŁYW DRGAŃ O DUŻEJ AMPLITUDZIE NA WŁASNOŚCI MATERIAŁOWE

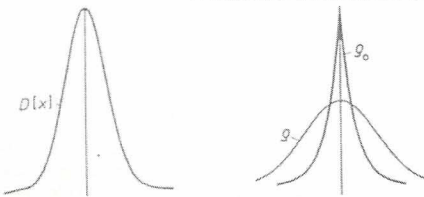
Grażyna M. Wójcik

*Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wroclawska, 50-370 Wroclaw;
e-mail: grazyna.m.wojcik@pwr.wroc.pl*

WSTĘP

Intensywność rozpraszania promieni rentgenowskich na atomie jest transformatą Fouriera jego gęstości elektronowej. Zarówno intensywność jak i gęstość elektronowa jest gaussianem. Gęstość elektronowa na atomie jest splotem gęstości elektronowej na nieruchomym atomie i gęstości prawdopodobieństwa jego znalezienia w danym miejscu, co opisuje wzór (1) i rys. 1:

$$\rho(x) = \rho_0(x) \cdot D(x) \quad (1)$$



Rysunek 1.

Anizotropowy czynnik temperaturowy atomu, definiowany jako

$$T(h) = \exp(-2\pi^2 h^T \underline{U} h), \quad (2)$$

jest transformatą Fouriera jego funkcji gęstości prawdopodobieństwa.

Elipsoida drgań termicznych jest powierzchnią jednakowego prawdopodobieństwa znalezienia atomu i opisuje ją równanie:

$$x^T \underline{U}^{-1} x = \text{const} \quad (3)$$

Podaje się ją najczęściej dla prawdopodobieństwa = 50 %. "x" oznacza wektor położenia atomu a \underline{U} jest tensorem wychyleń danego atomu z położenia równowagowego. Jest to tensor symetryczny II rzędu, czyli zawiera 6 niezależnych składników:

$$\begin{matrix} u_{11}^2 & u_{12}^2 & u_{13}^2 \\ u_{21}^2 & u_{22}^2 & u_{23}^2 \\ u_{31}^2 & u_{32}^2 & u_{33}^2 \end{matrix}$$

Powyższa macierz odpowiada średniemu kwadratowemu wychyleń atomu z położenia równowagi, zapisanemu w krystalograficznym układzie osi. Otrzymuje się ją w wyniku anizotropowego udokładniania struktury krystalicznej.

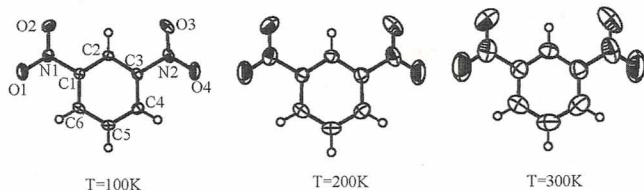
Wartości średnich kwadratowych wychyleń atomów z ich położenia równowagowych są uśrednione w czasie, co wynika z innej skali czasowej drgań atomów i eksperymentu dyfrakcyjnego. Wartości te są także uśrednione w przestrzeni – przedstawiają wartości uśrednione po wszystkich komórkach elementarnych mierzonego kryształu.

Jeśli średnie kwadratowe wychyleń atomu z położenia równowagi jest większe od 0.1 \AA^2 , to można rozważyć następujące tego powody:

- bliźniaczenie lub inną niedoskonałość badanego kryształu.
- nieporządek statyczny.
- nieporządek dynamiczny.
- przemianę fazową.

Wyznaczenie struktury krystalicznej i otrzymanie anizotropowych parametrów wychyleń w drugiej, różnej temperaturze pozwala na ogół rozstrzygnąć co jest powodem dużych wartości anizotropowych parametrów wychyleń.

Wyraźne zmniejszanie się anizotropowych parametrów wychyleń wraz z obniżeniem temperatury (jak na rys. 2) wskazuje na ich związek z drganiami termicznymi.



Rysunek 2.

METODA CIAŁA SZTYWNEGO (TLS) Z KORELACJĄ DRGANIA WEWNĘTRZNEGO O DUŻEJ AMPLITUDZIE

Kryterium stosowania metody

Kryterium stosowania metody jest test Hirschfelda na sztywność cząsteczki:

$$\Delta_{AB} = u_A^2 - u_B^2 \approx 0 \quad (4)$$

Wzór ten oznacza, że różnica średnich kwadratowych wychyleń dwu atomów w cząsteczce wzdłuż łączącego je wektora powinna być bardzo mała. Przyjmuje się, że nie powinna być większa od 0.001 \AA^2 . Możliwe jest potraktowanie cząsteczki jako składającej się z dwu lub więcej sztywnych ciał połączonych nieszywno.

Podstawowe zależności

Jeśli założymy sztywność cząsteczki, tzn. przyjmiemy, że drgania wewnętrzne cząsteczki mają amplitudy zaniedbywalne w porównaniu z amplitudami ruchów całych cząsteczek, to wektor wychylenia atomu u zależy wyłącznie od wektora translacji całej cząsteczki t oraz wektora libracji całej cząsteczki λ . Wektor r jest wektorem wodzącym obrotu cząsteczki:

$$u = t + \lambda r$$

$$\underline{U} = \langle uu \rangle = \underline{T} + \underline{S}^T r - r \underline{S} - r \underline{L} r$$

$\underline{T} = \langle tt \rangle$ tensor translacji cząsteczki (6 niezależnych wartości)

$\underline{L} = \langle \lambda \lambda \rangle$ tensor libracji cząsteczki (6 niezależnych wartości)

$\underline{S} = \langle \lambda t \rangle$ tensor opisujący korelację między translacją a libracją (8 niezależnych wartości). Dla centrosymetrycznej cząsteczki jest równy zero.

Jeśli chcemy uwzględnić ruch wewnętrzny o dużej amplitudzie, to wprowadzamy amplitudę ruchu torsyjnego wokół zdefiniowanego kierunku, φ , i dodatkowo 6 korelacji tego ruchu z translacjami i libracjami całej cząsteczki, czyli wielkości:

$$\varphi \lambda_1, \varphi \lambda_2, \varphi \lambda_3, \varphi t_1, \varphi t_2, \varphi t_3.$$

Możliwe jest jednoznaczne obliczenie wartości wielkości: $\langle \varphi^2 \rangle + 2 \langle \varphi \lambda \rangle \approx \langle \varphi^2 \rangle$.

Niemożliwe jest jednoznaczne rozróżnienie wewnętrznego drgania torsyjnego i molekularnego drgania libracyjnego wokół tej samej osi obrotu.

Wyniki analizy ciała sztywnego

- Wartości elementów tensorów \underline{I} , \underline{L} i \underline{S} w dowolnym układzie odniesienia (osie krystalograficzne, osie momentu bezwładności, osie własne). Macierz \underline{I} opisuje ruch translacyjny cząsteczki, \underline{L} opisuje ruch libracyjny cząsteczki a \underline{S} opisuje korelację między powyższymi macierzami.
- Amplitudę ruchu torsyjnego grupy atomów ($\langle \varphi^2 \rangle + 2\langle \varphi \lambda \rangle \approx \langle \varphi'^2 \rangle$), którą można porównać z amplitudą libracji całej cząsteczki wokół osi torsji, λ .
- Przyjmując potencjał harmoniczny oddziaływań: $V(x) = fx^2/2$ gdzie, $\langle x^2 \rangle = kT/f$ (w reżimie klasycznym) i $\langle x^2 \rangle = h/8\pi^2\mu\nu$ (w pobliżu 0 K) oraz przyjmując wysokość bariery potencjalnej ruchu torsyjnego $B=2kT/n^2\varphi^2$, można policzyć:

częstości modów normalnych cząsteczki (3 translacje i 3 libracje) – są to drgania sieciowe;
 częstości, stałe siłowe i wysokości bariery potencjalnej ruchów torsyjnych, czyli drgań wewnętrznych o częstościach z zakresu drgań sieciowy.

Wskaźnik rozbieżności metody ciała sztywnego

Poprawność wyników obliczeń metodą ciała sztywnego szacuje się obliczając parametr rozbieżności, analogiczny do stosowanego w analizie strukturalnej:

$$wR = [\sum w(u_o^{ij} - u_c^{ij})^2 / \sum w u_o^{ij}{}^2]^{1/2}, \quad w = [\sigma \langle u_o^{ij} \rangle]^{-2}$$

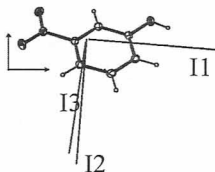
Zdarza się często, że cząsteczka nie jest ciałem doskonale sztywnym i drgania atomów mają zauważalny wpływ na obliczone wartości tensorów translacji i libracji. Szczególnie jest to widoczne w niskich temperaturach, ponieważ drgania wewnętrzne słabo zależą od temperatury, w przeciwieństwie do ruchów całych cząsteczek:

	100K	140K	180K	220K	260K	298K
wR*	0.098	0.073	0.065	0.058	0.053	0.047

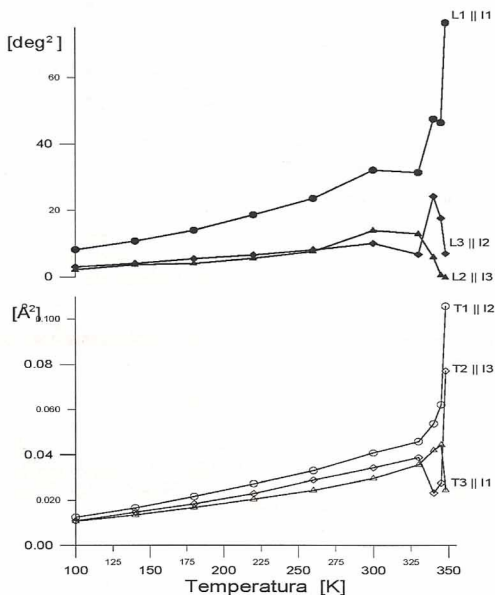
Poprawkę na udział amplitud drgań wewnętrznych: $\underline{U}^{corr} = \underline{U}^{diff} - \underline{U}^{intra}$ można otrzymać przez wyznaczenie ich z danych spektroskopowych, lub wywiedzenie amplitud drgań wewnętrznych bezpośrednio z eksperymentu dyfrakcyjnego, co wymaga pomiarów w temperaturach helowych.

WYNIKI ZASTOSOWANIA ANALIZY CIAŁA SZTYWNEGO DO ZMIENNOTEMPERATUROWYCH BADAŃ STRUKTURALNYCH WYBRANYCH KRYSZTAŁÓW MOLEKULARNYCH

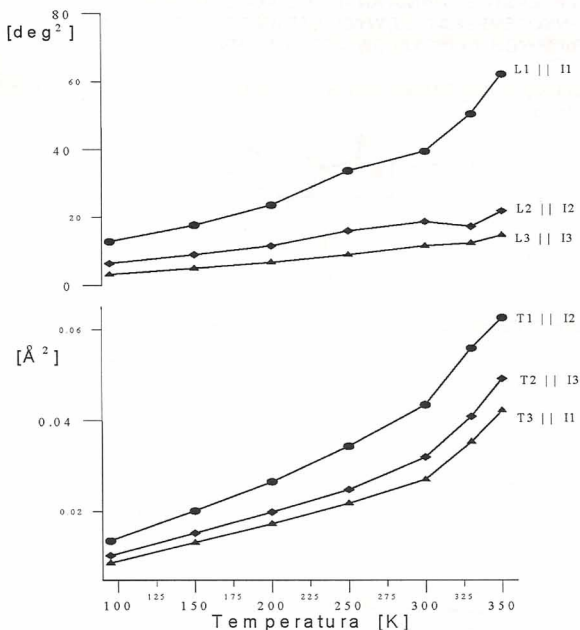
Amplitudy drgań termicznych w funkcji temperatury dla 2 polimorfów *m*-nitrofenolu



Rysunek 3. Cząsteczka *m*-nitrofenolu z osiami momentu bezwładności

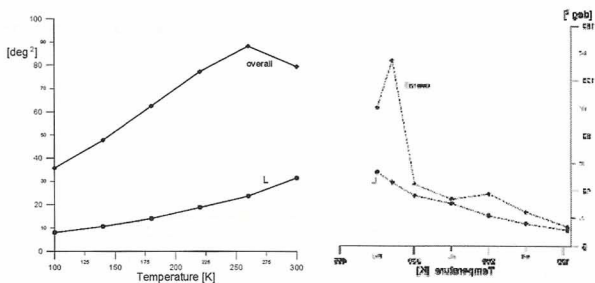


Rysunek 4. Średnie kwadratowe amplitudy libracji i translacji molekularnych w kryształach formy rombowej *m*-nitrofenolu.



Rysunek 5. Średnie kwadratowe amplitudy libracji i translacji molekularnych w kryształce formy jednoskośnej *m*-nitrofenolu.

Mechanizm nieodwracalnej przemiany fazowej I rzędu: *m*-nitrofenol rombowy \rightarrow *m*-nitrofenol jednoskośny polega na wymuszonym przez drganie termiczne (librację wokół osi łańcuchów cząsteczek związanych wiązaniem wodorowym) przeorientowaniu tych łańcuchów do położenia odpowiadającemu formie jednoskośnej. Drgania torsyjne grup nitrowych zachodzą wokół tej samej osi, są sprzężone z libracjami i wymuszają przemianę.



Rysunek 6. Amplitudy drgań torsyjnych grup nitrowych w kryształach rombowym (po lewej) i w kryształach jednoskośnym (po prawej).

Oddziaływania w kryształach 2 form polimorficznych *m*-nitrofenolu badano poprzez obliczenia kwantowochemiczne na poziomie MP2 dla dimerów i trimerów cząsteczek (wybranych wg kryterium najbliższych sąsiadów) w obu kryształach *m*-nitrofenolu z użyciem eksperymentalnych współrzędnych atomów i z zastosowaniem rozkładu energii oddziaływań na składowe: elektrostatyczną, wymienną, delokalizacji i poprawkę korelacyjną.

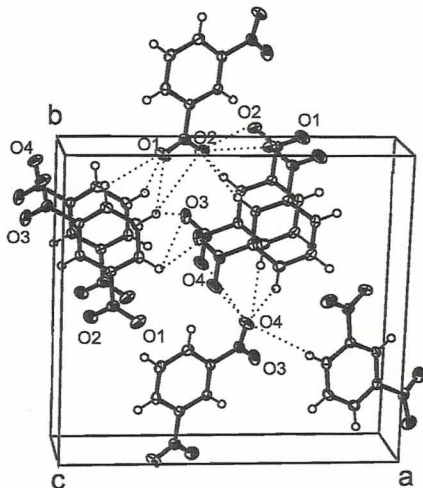
Wyniki obliczeń wskazują, że energetycznie oba kryształy są bardzo zbliżone.

W kryształach rombowym najsilniejszymi oddziaływaniami są oddziaływania między cząsteczkami związanych wiązaniem wodorowym OH...ON (-5.382 i -4.567 kcal/mol odpowiednio dla fazy rombowej i jednoskośnej). W kryształach jednoskośnym najsilniejsze są oddziaływania między centrosymetrycznie nakładającymi się cząsteczkami (-4.591 i -2.813 kcal/mol odpowiednio dla fazy jednoskośnej i rombowej).

Możemy przypuszczać, że krystalizacja jednego z tych współistniejących polimorfów zależy od pierwszego kroku zarodkowania. Jeśli stworzą go 2 cząsteczki połączone wiązaniem wodorowym, to powstanie kryształ rombowy. Jeśli spotkają się cząsteczki tworząc dimer "głowa do ogona", to wyrośnie kryształ jednoskośny.

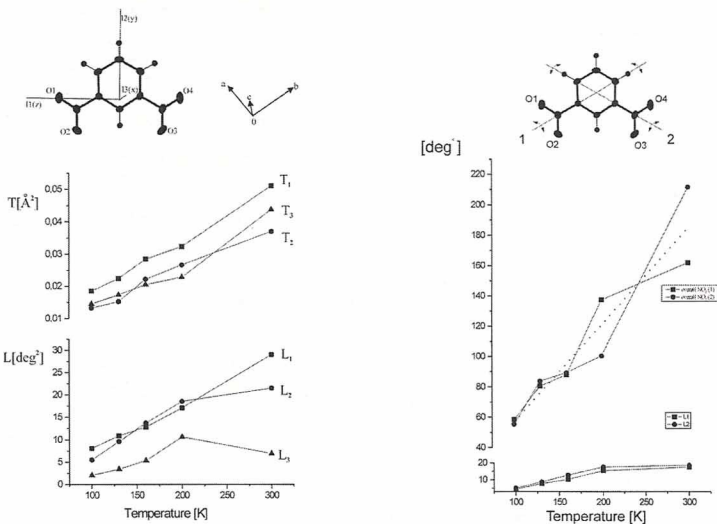
Oddziaływania między centrosymetrycznie nakładającymi się cząsteczkami zmniejszają amplitudy drgań torsyjnych grup nitrowych i uniemożliwiają przemianę odwrotną do fazy stabilnej poniżej temperatury przemiany.

Drgania wewnętrzne o dużej amplitudzie i ich wpływ na własności kryształu na przykładzie m-dinitrobenzenu, kryształu o nieliniowych własnościach optycznych



Rysunek 7. Upakowanie cząsteczek w optycznie nieliniowym kryształcie m-dinitrobenzenu.

Obliczenia kwantowo-chemiczne *ab initio* wykazały, że udział wibracyjny w molekularnej hiperpolaryzowalności I rzędu jest około 8 razy większy od udziału elektronowego i pochodzi od 2 niskoczęstotliwościowych drgań normalnych (57 i 176 cm^{-1}), w które zaangażowane są drgania torsyjne grup nitrowych. Nieliniowość optyczna kryształu (generacja drugiej harmonicznej) wskazuje, że efekt molekularny jest wzmocniony przez oddziaływania w kryształcie a krótkie odległości między atomami tlenu wzdłuż polarnej osi *c* sugerują znaczny stopień zestrojenia ruchów torsyjnych grup nitrowych.



Rysunek 8. Średnie kwadratowe amplitudy libracji i translacji molekularnych (3 wartości główne tensora) - po lewej. Średnie kwadratowe amplitudy ruchu obrotowego grup nitrowych ("overall") oraz udziału libracyjnego w tym ruchu (τ) - po prawej.

Tabela 1. Częstości drgań sieciowych i drgań wewnętrznych wywiedzione z eksperymentu dyfrakcyjnego oraz ich porównanie z częstościami pochodzącymi ze spektroskopii i obliczeń

Rigid-body analysis	IR	Raman	Gaussian94
27 T_1	28	19	
30 T_2	32	24	
32 T_3		31	
34 L_1	40	38	
56 L_2		56	
70 L_3	78	79	
		105	
63 τ_1		61 τ	50 τ
64 τ_2			57 τ
		163	176
		198	

Tabela 2. Eksperymentalne i obliczone wartości liczb falowych odpowiadające drganiom sieciowym i wewnętrznemu drganiu torsyjnemu grupy nitrowej w kryształach 4-izopropylfenolu.

Rigid body normal modes & internal torsion (averaged over the 95-300K range)	Wave numbers [cm ⁻¹]			
	IINS (9K)	MNDO (for molecular dimer)	Raman (room temp., averaged for all polarizations)	IR (room temp.)
32.9 (T ₁)	20	17.49	-	-
34.9 (T ₂)	30	29.91	36.5 (w)	-
38.3 (T ₃)	40	41.50	41.5 (s)	44 (s)
52.9 (L ₁)	43	42.98	52 (s)	53 (m)
65.8 (L ₂)	65	64.66	63 (w)	65 (m)
85.9 (L ₃)	85	84.60	75 (w)	75 (m)
-	90	90.11	90 (w)	86 (m)
-	-	-	97 (w)	96 (m)
111 (τ)	106	-	104 (s)	103 (s)
-	-	-	113 (w)	110 (s)
-	125	124.42	123 (m)	125 (s)

w – weak, m – medium, s – strong intensity of a band.

WNIOSKI

Zmiennotemperaturowe, dyfrakcyjne badania strukturalne z zastosowaniem przybliżenia ciała sztywnego pozwalają badać m.in. następujące problemy i zjawiska:

- ♦ oddziaływania i dynamika molekularna oraz ich ewolucja termiczna
- ♦ mechanizm przemian fazowych
- ♦ trwała histereza występowania faz metastabilnych
- ♦ przypisania częstości drgań w obszarze drgań sieciowych
- ♦ relacje między strukturą cząsteczki i kryształu a własnościami materiału.

LITERATURA

1. Cruickshank, D. W. J. *Acta Cryst.* 1956, 9, 754.
2. Schomaker, V. & Trueblood, K. N. *Acta Cryst. B* 1968, 24, 63.
3. Dunitz, J. D. & White, D. N. J. *Acta Cryst. A* 1973, 29, 93.
4. Dunitz, J. D., Maverick, E. F. & Trueblood, K. N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 880.
5. Schomaker, V. & Trueblood, K. N. *Acta Cryst. B* 1998, 54, 507.
6. Wójcik, G. & Holband, J. *Acta Cryst. B* 2002, 58, 684.
7. Wójcik, G., Mossakowska, I., Holband, J. & Bartkowiak, W. *Acta Cryst. B* 2002, 58, 998.
8. Wójcik, G., Holband, J., Szymczak, J. J., Roszak, S. & Leszczyński, J. *Cryst. Growth & Design* 2005, w druku.