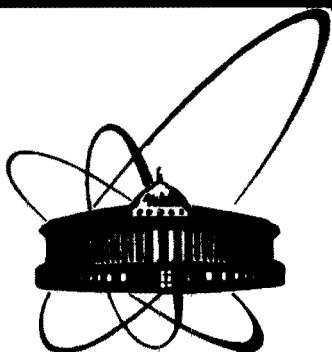


86-7



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-86-7

А.В.Белушкин, Я.Вонсицки, Я.Майер, В.Навроцик*,
И.Натканец, З.Паёнк*

ИССЛЕДОВАНИЕ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СОЛЯХ ПИРИДИНА:
 $(C_5H_5NH)^+ I^-$, $(C_5H_5NH)^+ Br^-$
И $(C_5H_5NH)^+ (BF_4)^-$
МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

* Университет им. А.Мицкевича, Познань (ПНР)

1986

Соединения типа солей пиридина $(C_5H_5NH)^+ X^-$ являются ионно-молекулярными кристаллами. Это обширный класс кристаллов, в котором структуру и динамику решетки определяют ионные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Используя метод атом-атом-потенциалов, можно довольно хорошо определить взаимодействие между нейтральными молекулами в чисто молекулярных кристаллах. Такие расчеты дают возможность уточнить структуру и определить фононный спектр молекулярных кристаллов. В случае ионно-молекулярных кристаллов надо учитывать также и кулоновские взаимодействия. Трудность состоит в том, что для этого надо знать распределение заряда в молекуле в кристаллическом состоянии. До сих пор расчетов взаимодействия в ионно-молекулярных кристаллах не проведено. Среди ионно-молекулярных кристаллов мы обратили внимание на соли пиридина: $(C_5H_5NH)^+ I^-$, $(C_5H_5NH)^+ Br^-$ и $(C_5H_5NH)^+ (BF_4)^-$, которые далее будем сокращенно обозначать ИП, БП и БФП. Выбор был обусловлен следующими причинами:

1. Молекулярная структура этих соединений довольно проста, хотя распределение заряда на кольце иона пиридина определено приблизительно пока только в газовом состоянии.
2. Во всех кристаллах при температуре ниже комнатной обнаружен фазовый переход 1 рода.
3. Соединения довольно легко синтезируются.
4. Можно синтезировать и затем исследовать целую семью подобных кристаллов.

Методом сканирующей калориметрии при повышении температуры определены температуры фазового перехода на 250К для ИП и 273К для БП. При понижении температуры фазовые переходы наблюдались при температурах 243К для ИП и 265К для БП^{/2/}. Температура фазового перехода $T_c = 208K$ для БФП определена из температурной зависимости времени релаксации T_1 ядерного магнитного резонанса /ЯМР/^{/3/}. Среди трех исследованных нами кристаллов известна только структура ИП в высокотемпературной фазе I^{/4/}. В этой фазе кристалл ИП имеет ромбоэдрическую структуру с пространственной группой $R3m$ и с параметрами элементарной ячейки в комнатной температуре: $a = 5,5377 \text{ \AA}$, $\alpha = 97,38^\circ$ и $Z = 1$.

Проведенные исследования температурной зависимости второго момента M_2 линии ЯМР для ИП и БП подтвердили существование фазового перехода для этих соединений^{/3/}. Анализ температурной зависимости M_2 показал, что в низкотемпературной фазе II ИП и БП, далеко от температуры фазового перехода, не существует молекулярных реориентаций кольца иона пиридина с частотой выше 10^4 Гц. Такие быстрые реориентации появляются в этой же фазе

II ИП и БП при температуре около температуры фазового перехода. Кольца иона пиридина вращаются в фазе I с частотой выше 10^4 Гц вокруг оси, перпендикулярной плоскости кольца, что следует из анализа M_2 . Во всех трех соединениях обнаружен фазовый переход, сопровождающийся скачком значения T_1 , на кривой температурной зависимости времени релаксации T_1^{-3} . Для ИП и БФП наблюдался минимум T_1 в фазе II. Существование минимума объясняется вращением с частотой около 10^8 Гц кольца иона пиридина вокруг оси, перпендикулярной плоскости кольца. Значение T_1 в минимуме относительно велико: 1 с для ИП и 0,1 с для БФП. Минимума T_1 в фазе II для БП не наблюдалось.

В настоящей работе, с целью изучения для ИП, БП и БФП структурных изменений при переходе из фазы I в фазу II, проведены исследования дифракции нейтронов /ДН/ в широком диапазоне температур. Для этих кристаллов проделаны также измерения неупругого некогерентного рассеяния нейтронов /ННРН/ для исследования температурной зависимости плотности фонновых состояний.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы представляли собой порошок /масса около 40 г/ в алюминиевой кассете размером $160 \times 160 \times 1$ мм³. Кассета помещалась в криостат, позволяющий изменять температуру в пределах от комнатной до 80К. Стабильность поддержания температуры $\pm 0,5$ К. Для ИП измерения проводились на спектрометре времени пролета КДСОГ-1, работающем в режиме обратной геометрии на импульсном реакторе ИБР-30 Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. В качестве анализатора энергии использовался охлаждаемый жидким азотом бериллиевый фильтр в комбинации с монокристаллом $Zn(OO2)$. Одновременно измерялись спектры ННРН для 4 углов и спектр ДН для 1 угла. Для БП и БФП измерения проводились на модернизированном спектрометре КДСОГ-М^{5/} на импульсном реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ. На спектрометре КДСОГ-М для БП и БФП измерялись одновременно спектры ННРН для 4 углов и спектры ДН для БП, БФП и ИП также для 4 углов. Для этих образцов в качестве анализатора энергии использовался бериллиевый фильтр, охлаждаемый жидким азотом, в комбинации с монокристаллами $Zn(OO2)$ или пирографита /002/.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис.1 представлены спектры ННРН для ИП, нормированные /так же, как и спектры для БП и БФП/ на число отсчетов монитора мощности реактора, исправленные с учетом фоновых спектров криостата с пустой кассетой и суммированные по 4 углам рассеяния /80, 100, 120 и 140°/. Спектры были сняты при температурах

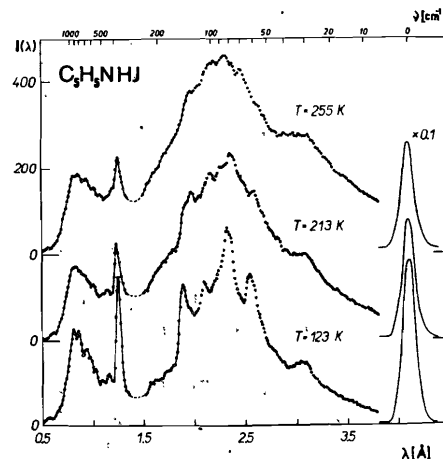


Рис.1. Спектры ННРН для ИП.

Рис.2. Спектры ДН для ИП при понижении /С/ и повышении /Н/ температуры.

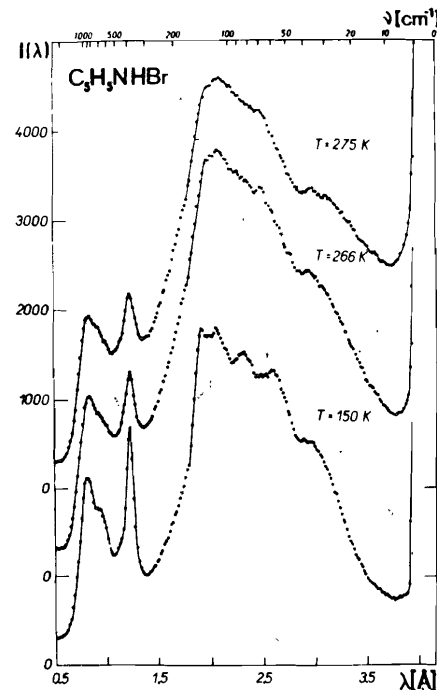
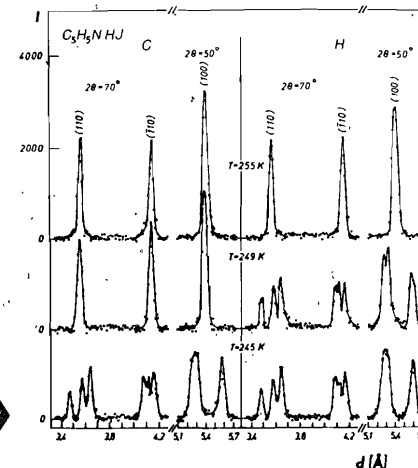


Рис.3. Спектры ННРН для БП.

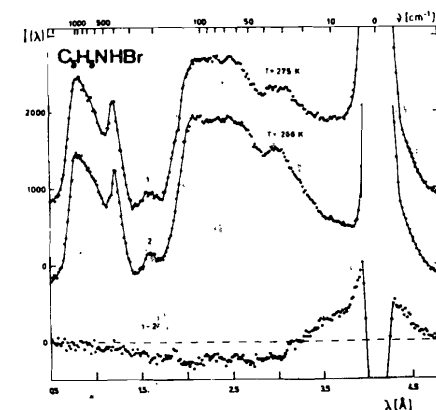


Рис.4. Спектры ННРН для БП с лучшим разрешением, разностный спектр.

образца 123, 213 и 255 К. Видно, что при низких температурах /фаза II/ спектры более структурны, чем спектр при температуре 255К /фаза I/. Из приведенных на рис.2 спектров ДН для ИП, измеренных под углами 50 и 70° при разных температурах в диапазоне температур от 245 до 255К, видно, что структуры фазы II и фазы I различны. На этом рисунке наблюдается эффект переохлаждения фазы I. Спектры ДН для ИП /как и спектры для БП и БФП/ были нормированы на число отсчетов монитора мощности реактора, на спектр падающих нейтронов, и был вычтен некогерентный фон.

На рис.3 представлены нормированные спектры ННРН для БП при температурах 150, 266 и 275К. Они были сняты для углов 80, 100, 120 и 140° с бериллиевым фильтром с монокристаллом пирографита в качестве анализатора энергии. Спектры ННРН для БП более мягкие, чем спектры для ИП. С целью выявления разницы между спектрами ННРН для БП в фазе II и фазе I были сняты спектры ННРН с лучшим разрешением с использованием бериллиевого фильтра и монокристалла цинка. На рис.4 показаны нормированные спектры при температурах 266 и 275К и разностный спектр /275К - 266К/. Видно, что спектры ННРН в двух фазах БП сильно отличаются в низкочастотной части спектра.

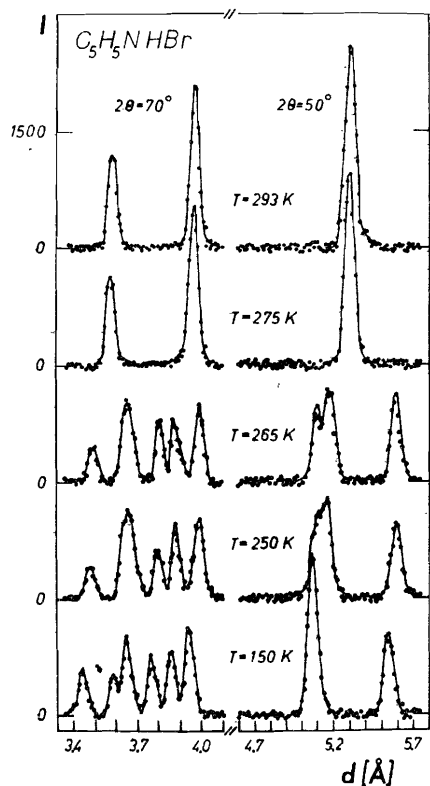


Рис.5. Спектры ДН для БП.

Рис.6. Спектры ННРН для БФП.

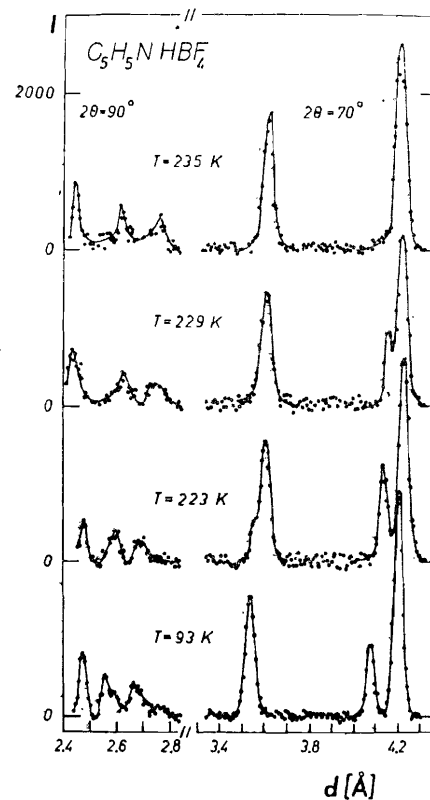
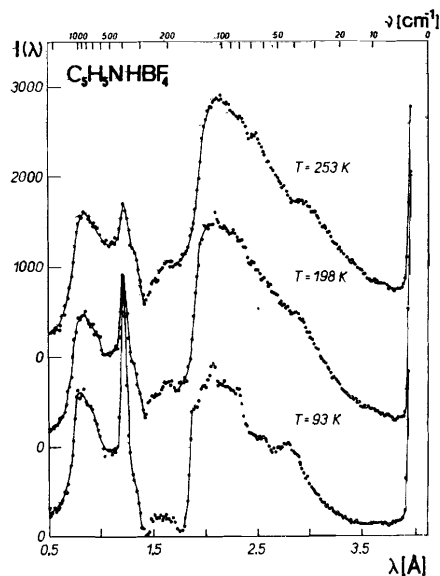


Рис.7. Спектры ДН для БФП.

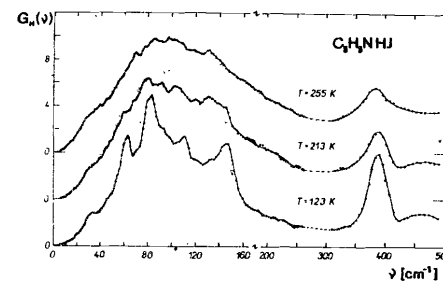


Рис.8. Функция $G_H(\nu)$ для ИП.

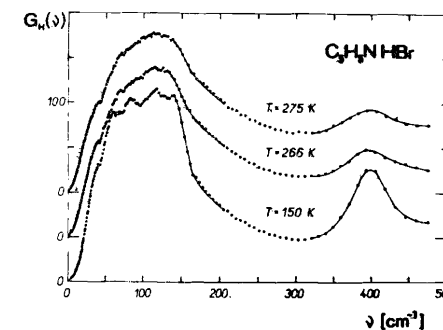


Рис.9. Функция $G_H(\nu)$ для БП.

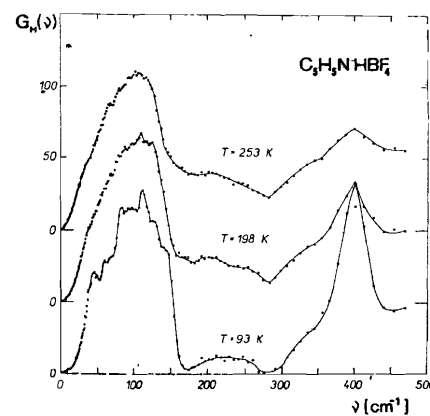


Рис.10. Функция $G_H(\nu)$ для БФП.

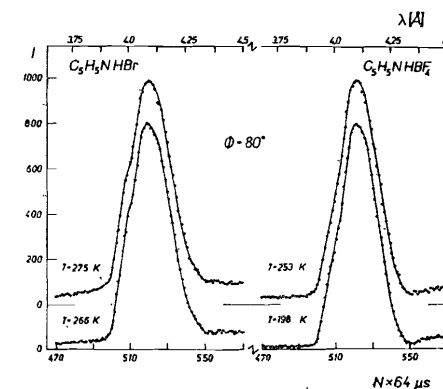


Рис.11. Спектры квазиупругого рассеяния нейтронов для БП и БФП.

На рис.5 представлены спектры ДН для БП при углах 50 и 70° в диапазоне температур от 150 до 293К.

На рис.6 показаны нормированные спектры ННРН для БФП, снятые при температурах 93, 198 и 253К, для углов 80, 100, 120 и 140° с бериллиевым фильтром и монокристаллом Zn в качестве анализатора энергии.

Спектры в низких температурах - 93 и 198К /фаза II/ более жесткие, чем спектр при температуре 253К /фаза I/. Представленные на рис.7 спектры ДН для БФП для углов 70 и 90° измерены в диапазоне температур от 93 до 235К.

Из экспериментальных спектров ННРН были получены взвешенные на квадратах амплитуд колебаний атомов водорода функции плотности фононных состояний $G_H(\nu)$. На рис.8 показана функция $G_H(\nu)$ для ИП при температурах 123, 213 и 255К. Функция $G_H(\nu)$ для БП при температурах 150, 266 и 275К дана на рис.9. На рис.10 представлена функция $G_H(\nu)$ для БФП при температурах 93, 198 и 253К. Для всех этих функций характерен обрыв спектра в диапазоне частот 140-150 см⁻¹; это, по-видимому, связано с границей межмолекулярных колебаний. При частоте около 380 см⁻¹ наблюдается максимум функции $G_H(\nu)$ для всех исследованных нами кристаллов, который связан с внутренними колебаниями иона пиридина. Эта частота очень близка к частоте внутренних колебаний бензола^{8/}.

В низкотемпературных спектрах всех трех соединений видны пики при частоте около 60 см⁻¹, которые мы связываем с либрационными вращениями иона пиридина. Для ИП этот пик исчезает только в фазе I. Для БП и БФП практически этого пика не видно уже в фазе II при температурах, близких к температуре фазового перехода. Надо отметить, что в случае БП в фазе I наблюдается небольшое квазиупругое уширение.

На рис.11 показаны квазиупругие части спектров ННРН для БП при температурах 266 и 275К для угла 80° / $\kappa = 2,0 \text{ \AA}^{-1}$ / и такие же спектры для БФП, снятые при температуре 198 и 253К для угла 80°. Эти спектры нормированы на число отсчетов монитора мощности реактора, исправлены с учетом фоновых спектров криостата с пустой кассетой и разделены на спектр падающих нейтронов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отмеченное выше поведение спектров ДН является доказательством того, что структуры фазы I и фазы II различны для всех исследованных нами образцов. Из приведенных в этой работе калориметрических данных и из наблюдаемого на спектрах ДН эффекта переохлаждения образцов следует, что фазовые переходы в этих образцах - это фазовые переходы I рода. В фазе II при температурах, далеких от температуры фазового перехода, функции $G_H(\nu)$ проявляют структуру. При высших температурах /в фазе II/ высота

пиков в низкочастотной части уменьшается, и максимумы пиков сдвигаются к более низким частотам. Только пик, наблюдаемый при частоте около 60-66 см⁻¹, исчезает в фазе I в случае ИП или уже в фазе II около температуры фазового перехода в БП или БФП. Как уже сказано, этот пик мы связываем с либрационными вращениями иона пиридина. Если принять, что в фазе II ион пиридина занимает одну определенную потенциальную яму шестикратного потенциала, то, используя формулу для частоты либрации ν , приведенную в работе^{1/},

$$\nu = \frac{6}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{V}{2I}} [\text{см}^{-1}],$$

/где c - скорость света [см/с], I - момент инерции [г·см²], V - энергетический барьер, разделяющий соседние ямы, [г·см²/с²], можно вычислить высоту энергетического барьера.

Приняв ν в диапазоне /60-66/ см⁻¹, $I = 280,7 \cdot 10^{-40}$ г·см², получаем $V = (2,9-3,5)$ ккал/моль. Из приведенных выше данных по ЯМР исследованиям следует, что в фазе II /по измеренным M_2 / не существует реориентаций ионов пиридина с частотой выше 10⁴ Гц. В то же время из анализа зависимости T_1 от температуры следует, что в образце есть реориентация с частотой порядка 10⁸ Гц.

Объединив выводы, полученные из анализа времени релаксации T_1 и второго момента M_2 и из анализа ННРН, можно принять, что в фазе II ион пиридина может вращаться между ямами потенциала с разными глубинами, разделенными барьерами разных высот.

Быстрые реориентации иона пиридина между ямами, разделенными низким барьером, отражаются на времени релаксации T_1 . Поскольку заселение этих ям сравнительно мало /они расположены выше глубоких ям/, эти реориентации не влияют на значение второго момента M_2 , величина которого определяется поведением молекул, занимающих глубокие ямы с высоким барьером. Эти же молекулы дают либрационные пики в $G_H(\nu)$ при частоте /60-66/ см⁻¹. При повышении температуры реориентации молекул становятся более частыми. Это влияет на уменьшение значения M_2 и на поведение либрационного пика $G_H(\nu)$. В случае ИП этот пик уменьшается, а в случае БП и БФП он исчезает при температуре ниже температуры фазового перехода. Мы предполагаем, что в фазе I глубины всех ям одинаковы /по-видимому, это так в ИП, для которого структура в фазе I известна/ и что реориентация иона пиридина происходит с частотой выше 10⁸ Гц.

Планируются дальнейшие исследования структуры этих кристаллов, а также исследования их динамики методами ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Авторы выражают благодарность В.Щепаньскому за синтез образцов, С.И.Брагину, Е.Браньковскому и В.Олеярчику за техническую помощь при проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Darmon I., Brot C. Mol.Cryst., 1967, 2, p.301.
2. Вонсицки Я. Препринт Университета им.А.Мицкевича, сер.Физ., 1982, № 48, Познань.
3. Rajak Z. et al. Proc. 4th Specialized Coll. AMPERE, Leipzig, 1979, p.198.
4. Hartl H. Acta Cryst., 1975, B31, p.1781.
5. Балука Г. и др. ОИЯИ, P13-84-242, Дубна, 1984.
6. Bokhenkov E.L. et al. Nuovo Cim., 1978, 44B, p.324.

Рукопись поступила в издательский отдел
7 января 1986 года.

Белушкин А.В. и др.

P14-86-7

Исследование фазовых переходов в солях пиридина:
 $(C_5H_5NH)^+ I^-$, $(C_5H_5NH)^+ Br^-$ и $(C_5H_5NH)^+ (BF_4)^-$

Сообщаются результаты исследования фазового перехода и спектра колебаний для солей пиридина $(C_5H_5NH)^+ X^-$, $X = I, Br, BF_4$ методом упругого и неупругого рассеяния нейтронов в диапазоне температур от 293 К до 93 К. Измерения выполнены на спектрометрах КД СОГ-1 и КД СОГ-М на реакторах ИБР-30 и ИБР-2. Результаты дифракции нейтронов подтвердили существование во всех исследованных образцах фазового перехода. На основе результатов неупругого рассеяния нейтронов и ранее полученных результатов по ЯМР построена модель реориентации иона пиридина в низко- и высокотемпературной фазе.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Belushkin A.V. et al

P14-86-7

Neutron Scattering Study of Phase Transition in Pyridinium
Salts: $(C_5H_5NH)^+ I^-$, $(C_5H_5NH)^+ Br^-$ and $(C_5H_5NH)^+ (BF_4)^-$

The results of elastic and inelastic neutron scattering studies of the phase transition and vibrational spectra of pyridinium salts $(C_5H_5NH)^+ X^-$, $X = I, Br, BF_4$ in temperature range from 293 K to 93 K are reported. The measurements were carried out with the use of KDSOG-1 and KDSOG-M spectrometers at IBR-30 and IBR-2 pulsed reactors, respectively. The results of neutron diffraction studies confirm the existence of phase transition in all investigated pyridinium salts. According to the inelastic incoherent neutron scattering study and earlier performed the NMR study the model of pyridinium ion reorientation in low and high temperature phases is proposed.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986