



Przejścia fazowe w solach pirydyniowych są wynikiem osiągnięcia przez jony pewnego stanu dynamiki. Stwierdzono m.in., że w pobliżu temperatury przejścia fazowego następuje zrównywanie częstości reorientacji anionu i kationu - czterofluoroboran pirydyniowy [1] oraz sześciofluorofosforan pirydyniowy [2]. Podobny efekt obserwowaliśmy w solach guanidyniowych [3,4,5]. W wymienionych przypadkach wyniki eksperymentalne dobrze opisywał model izotropowej lub pseudoizotropowej reorientacji anionu. Natomiast ruch kationu można było wytłumaczyć przyjmując model anizotropowej reorientacji względem osi prostopadłej do płaszczyzny pierścienia pirydyniowego [6]. Jednakże w temperaturach poniżej przejścia fazowego nie jest to reorientacja typu C_6 , a raczej przeskoki między kolejnymi jamami potencjału o nierównoważnych barierach - jodek pirydyniowy [7]. Ostatnio stwierdziliśmy, że w pobliżu przejścia fazowego obserwuje się wyrównywanie barier potencjału - azotan pirydyniowy [8].

Przedmiotem pracy było zbadanie:

- 1/ jak reorientacja anionu wpływa na kształt bariery potencjału dla reorientacji kationu,**
- 2/ co się dzieje z kształtem bariery w pobliżu przejścia fazowego.**

Do badań metodą magnetycznego rezonansu jądrowego wybrano jodek pirydyniowy jako posiadający nieruchomy anion w niskich temperaturach oraz sześciofluoroantymonian pirydyniowy z prawdopodobną izotropową reorientacją jonu SbF_6 . Dla obu soli w funkcji temperatury zmierzono drugi moment linii rezonansowej oraz czasy relaksacji spin-siatka T_1 (przy częstotliwości 90, 60 i 25 MHz) i $T_{1\rho}$ ($H_1=1,6$ mT). Dla jodku pirydyniowego dodatkowo zmierzono czas relaksacji w polu lokalnym T_{1d} , a także drugi moment linii rezonansowej przy przyłożonym ciśnieniu 300 MPa.

Na podstawie badań drugiego momentu linii MRJ stwierdzono, że:

- anion SbF_6 podlega izotropowej reorientacji (a podstawie wartości plateau drugiego momentu $M_2(F)$),
- reorientacja anionu SbF_6 zachodzi z większą częstotliwością niż reorientacja kationu,
- uruchomienie reorientacji kationu przed przejściem fazowym związane jest ze zmianą drugiego momentu ca 2,5 Gs w obu solach,
- w przejściu fazowym następuje skokowa zmiana drugiego momentu,
- po przejściu fazowym wartości plateau drugiego momentu świadczą o istnieniu reorientacji kationu względem osi C_6 ,
- przyłożenie ciśnienia powoduje znaczne przesunięcie przejścia fazowego w jodku pirydyniowym w stronę wyższych temperatur (około 20 K).

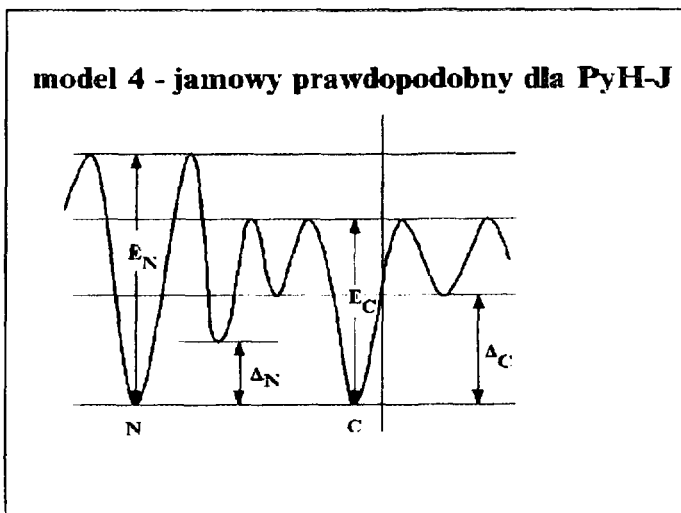
Na podstawie pomiarów czasów relaksacji stwierdzono, że:

- poniżej prześcia fazowego w **jodku pirydyniowym** obserwuje się minimum czasu relaksacji o tym wyższej wartości im wyższa jest częstotliwość spektrometru, ale nie jest zachowana prosta proporcjonalność,
- minima czasów relaksacji obserwowane w niskich polach magnetycznych nie odzwierciedlają tej samej reorientacji, co minima T_1 ; mogą odpowiadać skróceniu czasów T_1 obserwowanemu bezpośrednio przed przejściem fazowym,
- w przejściu fazowym jodku pirydyniowego czasy relaksacji ulegają skokowej zmianie,
- czasy relaksacji protonów w **sześciofluoroantymonianie pirydyniowym** są o rząd wielkości krótsze niż w jodku pirydyniowym,
- obserwowane minima czasów relaksacji zmierzone w niskich polach magnetycznych odpowiadają tym obserwowanym w wysokich polach, co dowodzi, iż śledzimy ten sam proces relaksacji,
- relaksacja jąder fluoru (wartość minimum) potwierdza, że głównym jej mechanizmem jest izotropowa reorientacja anionu,
- zależność czasów relaksacji od temperatury sugeruje, że energia aktywacji dla reorientacji kationu pirydyniowego dla niektórych przynajmniej przeskoków jest niższa w fazie niskotemperaturowej niż wysokotemperaturowej.

Do opisu reorientacji kationu zastosowano trzy modele bariery reorientacyjnej:

- dwujamowy odpowiadający ujęciu Ripmeestera [7],
- trzyjamowy odpowiadający ujęciu Ito [6],
- czterojamowy, zaproponowany przez nas, uwzględniający prawdopodobną w pierścieniu pirydyniowym nierównocennność azotu i leżącego naprzeciw niego węgla.

W wyniku potraktowania parametrów aktywacyjnych jako parametrów najlepszego dopasowania obliczonych czasów relaksacji do eksperymentalnych w funkcji temperatury otrzymano wysokości barier w prawdopodobnym modelu 4 - jamowym dla **jodku pirydyniowego**.



Jeśli w miejscu krystalograficznie przeznaczonym dla azotu znajduje się węgiel i z takiej sytuacji rozpoczyna się reorientacja, to

$$K=5.8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}; E_C=15.1 \text{ J/mol}; \Delta_C=5.9 \text{ J/mol}.$$

Rozpoczęcie reorientacji kationów ze swojego położenia krystalograficznego związane jest z innymi stałymi:

$$K=2.2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}; E_N=21.0 \text{ J/mol}, \Delta_N=2.5 \text{ J/mol}.$$

Powyższe oznacza, że w poniżej przejścia fazowego istnieje nieporządek ułożeń wektora N-C w kryształach. Niestety, brak jest dotąd badań krystalograficznych fazy niskotemperaturowej. Jednakże taki opis dobrze tłumaczy rozbieżność eksperymentalną czasów relaksacji zmierzonych dla wysokich i niskich pól magnetycznych - pomiary T_1 odzwierciedlają reorientacje kationu "z końca C", a pomiary relaksacji w niskich polach: reorientacje "z końca N". W dużym uproszczeniu można taki model zastąpić dwoma różnymi modelami dwujamowymi o różnych wartościach Δ .

Reorientację jonu pirydyniowego w **PyH-SbF₆** dobrze opisuje się modelem trzyjamowym o stałej $K=6.5 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$; $E_A=12.6 \text{ J/mol}$; $E_B=10.9 \text{ J/mol}$; $E_C=2.9 \text{ J/mol}$ oraz $\Delta=1.7 \text{ J/mol}$. Oznacza to, że końce jonu pirydyniowego; N oraz leżący naprzeciwko C są nierozróżnialne. Nie przeczą temu modelowi wyniki pomiarów T_{1p} . Izotropowa reorientacja jonu SbF₆ w fazie niskotemperaturowej jest opisana parametrami aktywacyjnymi: $\tau_0=9.0 \cdot 10^{-14} \text{ s}$; $E_a=15.5 \text{ J/mol}$.

W temperaturze przejścia fazowego wartość RT można porównać z odpowiednimi wartościami różnicy Δ barier energetycznych:

$$\text{PyH- J} \\ T_1= 257 \text{ K}$$

$$\text{PyH - SbF}_6 \\ T_1= 267 \text{ K}$$

$$RT_1= 2.1 \text{ J/mol} \\ \Delta_N= 2.5 \text{ J/mol} \\ \Delta_C= 5.9 \text{ J/mol}$$

$$RT_1= 2.2 \text{ J/mol} \\ \Delta_N= 1.7 \text{ J/mol} \\ \Delta_C= 1.7 \text{ J/mol}.$$

W n i o s k i :

1. Reorientacja jonu SbF₆ powoduje, że przeciwległe końce N i C jonu pirydyniowego stają się nierozróżnialne.
2. Przejście fazowe w badanych związkach pirydyniowych jest związane z osiągnięciem temperatur, w których $RT \approx \Delta_N$

Zatem można oczekiwać, że:

- w kryształach pirydyniowych zawierających reorientujący się anion kształt bariery dla reorientacji kationu może być opisywany uproszczonym 3-jamowym modelem Ito,
- w solach pirydyniowych z zahamowaną reorientacją anionu bądź jej brakiem kształt bariery energetycznej dla reorientacji kationu powinien uwzględniać różnicę między położeniem węgla a azotu w pierścieniu i to w taki sposób, że bariera dla ruchu końca związanego z azotem jest wyższa niż dla związanego z węglem leżącym naprzeciw tego azotu,
- w pobliżu przejścia fazowego różnica energetyczna między barierą wyjścia "z końca kationu związanego z azotem" a "wyjścia z pozycji sąsiedniego węgla" dąży do RT.

Literatura:

- [1] - J. Wąsicki, Z. Pająk, A. Kozak - Z. Naturforschung 45a, 33 (1990)
- [2] - A. Kozak, M. Grottel, J. Wąsicki, Z. Pająk - Phys. Stat. Sol. 141, 345 (1994)
- [3] - A. Kozak, M. Grottel, A. Koziół, Z. Pająk - J. Phys. C. Solid State Physics 20, 5433 (1987)
- [4] - M. Grottel, A. Kozak, A.E. Koziół, Z. Pająk - J. Phys. : Condens. Matter 1, 7069 (1989)
- [5] - Z. Pająk, A. Kozak, M. Grottel - Solid State Communications 65, 671 (1988)
- [6] - Y. Ito, T. Asaji, R. Ikeda, D. Nakamura - Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 92, 885 (1988)
- [7] - J. A. Ripmeester - J. Chem. Phys. 85, 747 (1986)
- [8] - A. Kozak, M. Grottel, J. Wąsicki, Z. Pająk - Phys. Stat. Sol.(a) 143, 65 (1994)