

УДК 539.143.43

© 1990

ПРОТОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KIO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Д. Ф. Байса, Е. Д. Чесноков, А. И. Шанчук

В интервале температур 285—77 К исследована температурная зависимость времени T_1 протонной спин-решеточной релаксации (ПСРР) кристаллов $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (АИН) и $\text{KIO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (КИН). Показано, что ПСРР в кристалле АИН контролируется реориентационным движением тетраэдров NH_4 , что обеспечивает в исследованной области температур изменение T_1 от 6.7 мс до 1.9 с. ПСРР в КИН интерпретируется как результат движения протонов в двухъямном потенциале водородных контактов: $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ выше температуры $T_c = 214$ К структурного фазового перехода, $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ при $T < T_c$. Этот механизм релаксации менее эффективен по сравнению с действующим в кристалле АИН: T_1 варьирует в интервале значений 2.5—55 с. При $T < 100$ К следует учитывать туннельное движение протонов. Определены величины термоактивационных барьеров и температурные зависимости времени корреляции процессов, обуславливающих ПСРР в кристаллах АИН и КИН.

Изоструктурные кристаллы $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KIO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, согласно рентгено-^[1, 2]- и нейтронографическим ^[3] данным, характеризуются при 300 К триклинной симметрией: пр. гр. $P\bar{1}$, $z=2$. В обоих кристаллах при $T_c = 213$ К ^[2] наблюдается структурный фазовый переход (ФП) второго рода. Величины электропроводности и диэлектрической проницаемости незначительно изменяются при замещении группы NH_4 на атом калия.

Нейтронографический анализ структуры АИН (300 К) обнаруживает три неэквивалентные группы IO_3 ^[3]. Тетраэдры $\text{I}(2)\text{O}_3$ и $\text{I}(3)\text{O}_3$ связываются в цепочки с помощью водородных контактов, как стабильных $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$, так и бифурцированных $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$. Группы NH_4 в кристалле АИН образуют водородные контакты с $\text{I}(1)\text{O}_3$ и цепочками из иодатных групп. Цепочечная структура из тетраэдров $\text{I}(2)\text{O}_3$ и $\text{I}(3)\text{O}_3$ характерна и для кристалла КИН ^[1].

Спектр ЯКР ¹²⁷I в кристаллах АИН и КИН выше T_c не наблюдается. При 77 К число линий в спектре ЯКР равно шести ^[4] (шесть неэквивалентных групп IO_3).

Модель ФП в АИН и КИН предполагает, что при $T < T_c$ происходит упорядочение в несимметричном двухъямном потенциале протонов, образующих при температурах выше ФП контакты $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ и локализованных вблизи центров симметрии структуры кристалла. ФП, по-видимому, сопровождается удвоением объема исходной элементарной ячейки симметрии C_i ^[4]. При этом центр симметрии структуры сохраняется ^[5].

В кристаллах АИН и КИН при $T > T_c$ обнаружена высокая ионная проводимость ($\sim 10^{-6}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при 300 К ^[2]), обусловленная тем, что число протонов меньше, чем число возможных мест их локализации в структуре. Вероятно, в проводимости участвуют ионы водорода, образующие контакты $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ ^[3].

В ^[2] представлены результаты исследования протонного магнитного резонанса (ПМР) в кристаллах АИН и КИН. В интервале температур 160—320 К в АИН наблюдаются две линии спектра — широкая и узкая, в КИН — одна узкая линия. Широкая компонента спектра в АИН отнесена к группам NH_4 . При понижении температуры от 240 до 190 К происходит уширение узких линий.

В настоящей работе проведено исследование температурной зависимости времени СРР протонов в поликристаллических образцах АИН и КИН. Измерения выполнены с помощью когерентного импульсного спектрометра ИСП-1 на частоте $\omega_0/2\pi=19.2$ МГц. Для возбуждения спиновой системы и регистрации временного изменения намагниченности использовалась последовательность импульсов $90^\circ-\tau-90^\circ-\tau-\dots$ («прогрессивное насыщение»). Накопление сигналов ЯМР позволило увеличить отношение сигнал/шум. Временной спад сигнала свободной индукции после 90° -импульса характеризуется в случае АИН и КИН одним временем релаксации. Погрешность определения T_1 не превышает $\pm 5\%$.

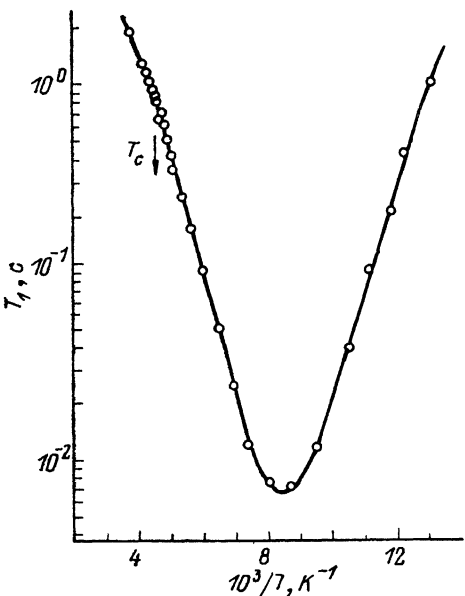


Рис. 1. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации протонов в кристалле $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$. $T_c=214$ К.

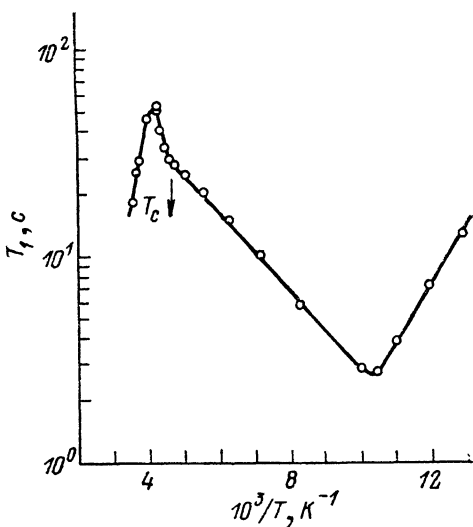


Рис. 2. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации протонов в кристалле $\text{KIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$. $T_c=214$ К.

Измерения T_1 проводились в интервале температур 77—285 К с помощью азотного криостата. Погрешность стабилизации температуры не превышала ± 0.1 К. Температура контролировалась платиновым термометром сопротивления.

На рис. 1, 2 представлены температурные зависимости времени T_1 СРР протонов для кристаллов АИН и КИН соответственно. При $T=214 \pm 1$ К заметно изменение наклона линейного участка зависимости $\ln T_1 (T^{-1})$, что, по-видимому, связано с ФП. Минимум T_1 наблюдается при температуре $T_{\min}=119.4$ К в кристалле АИН и при 96.9 К в КИН. В исследованной области температур время СРР изменяется от 2.5 до 55 с для КИН и от 6.7 мс до 1.9 с для АИН.

При $T \approx 241$ К в $\text{KIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ обнаруживается максимум T_1 , а в кристалле $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ выше T_c температурная зависимость имеет монотонный характер.

Наблюдаемое различие (примерно на три порядка) времен протонной СРР в исследованных кристаллах с учетом их изоструктурности, очевидно, связано с замещением группы NH_4 на атом калия. Причина существенного увеличения времени релаксации при переходе от АИН к КИН — в изменении механизма протонной СРР. При нейтронографическом исследовании кристалла $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$ установлена высокая подвижность протонов из NH_4 -групп, обусловленная большой амплитудой крутильных тепловых колебаний тетраэдра [3]. По-видимому, реориентационное вращение группы NH_4 обеспечивает эффективный канал СРР как выше ФП,

так и ниже T_c . В предположении термоактивированного процесса реориентации группы NH_4 по экспериментальным данным (рис. 1) можно определить барьер активации E_a и температурную зависимость времени корреляции $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT)$, где τ_0 — среднее время жизни молекулы в данном состоянии, $R = 1.986 \cdot 10^{-3}$ ккал/моль·град. Время T_1 СРР, обусловленной диполь-дипольным взаимодействием спинов протонов группы NH_4 , определяется известным соотношением

$$T_1^{-1} = \frac{3}{10} \gamma^4 h^2 r^{-6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right), \quad (1)$$

где r — среднее расстояние между атомами водорода группы NH_4 . Учитывая, что в минимуме T_1 при температуре 119.4 К $\omega_0 \tau_c = 0.616$, легко оценить постоянную времени корреляции $\tau_0 = 1.07 \cdot 10^{-14}$ с. Выражение $\tau_c = 1.07 \cdot 10^{-14} \exp(3.1/RT)$ определяет температурную зависимость времени корреляции реориентаций группы NH_4 в области температур $T < T_c$, где $\omega_0 \tau_c \ll 1$. Так, вблизи ФП при $T = 210$ К τ_c составляет $\approx 1.9 \cdot 10^{-11}$ с. Уменьшение E_a при $T < T_{\min}$, возможно, связанное с наличием нескольких мод колебаний группы NH_4 , приводит к зависимости $\tau_c = 1.07 \cdot 10^{-14} \exp(2.6/RT)$. При 77 К $\tau_c = 2.7 \cdot 10^{-7}$ с. Для сравнения приведем величины энергии активации E_a (ккал/моль) и постоянной времени корреляции τ_0 (с) реориентации группы NH_4 в кристаллах $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ и NH_4ReO_4 соответственно: 2.25, $1.3 \cdot 10^{-14}$ [5, 6] и 2.0, $3.6 \cdot 10^{-14}$ [7]. Совпадение по порядку величины значений E_a и τ_0 с экспериментальными данными для $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ подтверждает правильность выбранной модели СРР протонов в этом кристалле.

Используя структурные данные для АИН, можно оценить время T_1 в минимуме температурной зависимости. С учетом $\omega_0 \tau_c = 0.616$ и $r \approx 1.64$ Å [3] из (1) получено значение $T_1 \approx 9.8$ мс, близкое к экспериментальной величине 6.7 мс.

В результате перестройки структуры кристалла АИН при ФП происходит изменение барьера активации реориентационных движений группы NH_4 — в высокотемпературной фазе E_a становится меньше и составляет 2.1 ккал/моль.

Сравним полученные из температурной зависимости T_1 СРР величины энергии активации (ккал/моль) (2.1 для $T > T_c$, 3.1 для $T_c > T > T_{\min}$, 2.6 для $T < T_{\min}$) с данными, полученными из измерений электропроводности и динамического сужения линии спектра ЯМР в кристалле АИН. Для термоактивации электропроводности в АИН, обусловленной, по-видимому, прыжками протонов бифурцированных водородных контактов $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ между возможными местами их локализации, необходимо затратить энергию $E_a = 11$ ккал/моль [2]. Оценка активационного барьера для подвижности протонов, выполненная по данным ЯМР с помощью соотношения Уо—Федина [8] $E_a \approx 37 T_n$ ккал/моль, где T_n соответствует середине температурной области динамического сужения линии ПМР (190—240 К), дает величину 7.9 ккал/моль [2]. Мы полагаем, что эта оценка некорректна, поскольку при $T = 214$ К происходит ФП. Соотношение Уо—Федина не учитывает возможности изменения в области сужения линии спектра ЯМР энергии активации E_a реориентационных движений, например, в результате структурного ФП.

Очевидно, что в кристалле $\text{KIO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в отличие от $\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, экспериментально наблюдается релаксация протонов, связывающих группы IO_3 . В случае АИН релаксация спинового возбуждения этой подсистемы протонов осуществляется, по-видимому, через канал СРР, образуемый реориентационным движением групп NH_4 .

Температурная зависимость T_1 в кристалле КИН характеризуется рядом особенностей. В области температур $T < T_c$ наблюдается асимметричный минимум T_1 (рис. 2) в отличие от предсказываемого теорией СРР Бломбергена—Парселла—Паунда симметричного минимума. Обращают на себя внимание также относительно малые абсолютные значения

активационных барьеров, определенных из наклонов графика $\ln T_1 (T^{-1})$: 0.86 и 1.24 ккал/моль для $\omega_0 \tau_c \ll 1$ и $\omega_0 \tau_c \gg 1$ соответственно. Известно [9], что асимметричный минимум T_1 должен наблюдаться в случае СРР, обусловленной движением спина между двумя неэквивалентными положениями с разностью энергий ΔE .

Исходя из структуры кристалла КИН и модели ФП, можно предположить, что СРР ^1H при $T < T_c$ происходит в результате движения упорядочивающихся при ФП протонов в асимметричном (ΔE) двухъямном потенциале водородных контактов О—Н...О. Для времени корреляции τ_c можно записать в этом случае

$$\tau_c^{-1} = \nu_{1-2} + \nu_{2-1}, \quad (2)$$

где частоты ν_{1-2} , ν_{2-1} прыжков протона из ямы 1 в яму 2 и обратно определяются соотношениями

$$\nu_{1-2} = \nu_0 \exp[-(H + \Delta E)/RT], \quad \nu_{2-1} = \nu_0 \exp(-H/RT), \quad (3)$$

H — энергетический барьер для прыжков протона из мелкой ямы 2 в глубокую 1. Как следует из (2), (3), при условии $\Delta E \gg RT$ время корреляции τ_c определяется прыжками протона из мелкой ямы в глубокую

$$\tau_c = \tau_0 \exp(H/RT). \quad (4)$$

Выражение для скорости СРР, обусловленной движением спина в асимметричном двухъямном потенциале, имеет вид [9]

$$T_1^{-1} \sim \frac{a}{(a+1)^2} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right),$$

где $a = \nu_{2-1}/\nu_{1-2} = \exp(\Delta E/RT)$. Если выполняется условие $\Delta E \gg RT$, выражение для T_1 упрощается

$$T_1 \sim a\tau_c^{-1} \sim \exp[-(H - \Delta E)/RT], \quad \omega_0 \tau_c \ll 1; \quad T_1 \sim a\tau_c \sim \exp[(H + \Delta E)/RT], \quad \omega_0 \tau_c \gg 1.$$

Таким образом, наклон графика зависимости $T_1 (T^{-1})$ будет разным выше и ниже температуры минимума T_1 : $H - \Delta E = 0.86$, $H + \Delta E = 1.24$ ккал/моль. Отсюда следует, что $H = 1.05$ ккал/моль, $\Delta E = 0.19$ ккал/моль. Очевидно, условие $\Delta E \gg RT$ не выполняется в исследованной области температур, что противоречит модели ФП.

Другое противоречие возникает при использовании величины H для расчета τ_0 с помощью (4). Действительно, соотношение $\omega_0 \tau_c = 0.616$, которое выполняется при $T_{\min} = 96.9$ К, определяет величину $\tau_c = 5.1 \cdot 10^{-9}$ с. Следовательно, τ_0 будет равно $2.2 \cdot 10^{-11}$ с. С другой стороны, постоянную времени корреляции τ_0 можно оценить как обратную частоту продольного колебания протона на ковалентной связи О—Н. Длине водородного контакта R (О...О) ≈ 2.55 Å [1] в кристалле КИН, согласно корреляционной зависимости $\nu_{\text{O-H}}(R(\text{O...O}))$ [10], соответствует частота $\nu_{\text{O-H}} \approx 2300$ см $^{-1}$, т. е. $\tau_0 = 1.4 \cdot 10^{-14}$ с.

Объяснить различие на три порядка полученных оценок τ_0 можно, если предположить, что рост эффективности протонного туннелирования при температурах ниже 100 К приводит к ослаблению температурной зависимости времени T_1 , т. е. к понижению наклона графика $\ln T_1 (T^{-1})$. В этом случае заниженными оказываются величина $H + \Delta E = 1.24$ ккал/моль, а также параметры двухъямного потенциала и частота О—Н колебаний.

Исходя из этого предположения, определим истинные параметры H и ΔE . Для этого используем соотношение (4) и значения $\tau_0 = 1.4 \cdot 10^{-14}$, $\tau_c = 5.1 \cdot 10^{-9}$ с при $T_{\min} = 96.9$ К. Полученная величина барьера $H = 2.46$ ккал/моль позволяет найти ΔE с учетом равенства $H - \Delta E = 0.86$ ккал/моль. Таким образом, в области температур $T < T_c$ асимметричный двухъямный потенциал водородного контакта О...Н—О характеризуется параметрами: $H = 2.46$ ккал/моль, $\Delta E = 1.6$ ккал/моль, а тем-

пературная зависимость времени корреляции имеет вид $\tau_c = 1.4 \times 10^{-14} \exp(2.46/RT)$. Важно отметить, что $\Delta E \gg RT$ во всей области температур ниже T_c , что согласуется с моделью упорядочения протонов при ФП. Параметр асимметрии a двухъямного потенциала при $T=210$ К равен 47.5, а при $T=77$ К $a=3.7 \cdot 10^4$. Легко оценить также величину барьера U , разделяющего ямы в неупорядоченной фазе кристалла ($T > T_c$): $U = H + \Delta E/2 = 3.28$ ккал/моль.

ФП в кристалле $KIO_3 \cdot 2HIO_3$ проявляется на температурной зависимости T_1 изменением наклона графика $\ln T_1 (T^{-1})$ при $T_c = 214$ К. Барьер активации СРР в интервале температур 214—241 К $E_a = 3.46$ ккал/моль. Эта величина близка к оценке, полученной выше для барьера U симметричного двухъямного потенциала. Таким образом, СРР протонов в указанном интервале температур может быть обусловлена термоактивированным движением протонов в симметричном двухъямном потенциале бифурцированных водородных контактов $O \cdots H \cdots O$. При $T=220$ К частота прыжков протонов составляет $\nu \approx 6.9 \cdot 10^{13} \exp(-3.46/RT) = 2.5 \cdot 10^{10}$ Гц. Изменение E_a при ФП, очевидно, связано с перестройкой структуры кристалла.

Величина T_1 достигает максимальной величины 55 с при 241 К, затем время СРР уменьшается и температуре $T=283$ К соответствует значение $T_1 = 18$ с. В исследованной области температур выше 241 К энергия активации $E_a = 3.83$ ккал/моль. Очевидно, что спад T_1 обусловлен «включением» нового механизма релаксации протонов, а наклон графика температурной зависимости T_1 отвечает условию $\omega_0 \tau_c \gg 1$, т. е. движение спинов протонов происходит с частотой корреляции, значительно меньшей 19.2 МГц. Можно предположить, что это низкочастотные макроскопические движения групп атомов, дающие также вклад в диэлектрическую проницаемость, например, в направлении [100] при температурах выше 240 К [5].

Таким образом, перестройка структуры при фазовом переходе в обоих кристаллах проявляется в изменении наклона температурной зависимости T_1 при T_c . В кристалле $NH_4IO_3 \cdot 2HIO_3$ протонная СРР обусловлена реориентационным движением группы NH_4 в интервале температур 260—77 К. Этот же механизм, по-видимому, обеспечивает и релаксацию протонов, связывающих в структуре кристалла группы IO_3 , через их спин-спиновое взаимодействие с протонами NH_4 -групп. При температуре фазового перехода происходит изменение барьера термоактивации реориентационного движения NH_4 -групп.

В кристалле $KIO_3 \cdot 2HIO_3$ действует менее эффективный механизм протонной СРР, связанный с движением протона в двухъямном потенциале водородного контакта $O \cdots H \cdots O$ и $O-H \cdots O$. При температурах $T < 100$ К становится заметным и вклад в СРР протонного туннелирования. Изменение барьера активации релаксации при T_c соответствует переходу от симметричного двухъямного потенциала с $E_a = 3.46$ ккал/моль к асимметричному с $H = 2.46$ ккал/моль и $\Delta E = 1.6$ ккал/моль, что является подтверждением модели фазового перехода типа «порядок—беспорядок» в кристалле $KIO_3 \cdot 2HIO_3$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Вавилин В. И., Илюхин В. В., Белов Н. В. // ДАН СССР. 1976. Т. 226. № 6. С. 1319—1321.
- [2] Баранов А. И., Добржанский Г. Ф., Илюхин В. В., Рябкин В. С., Соколов Ю. И., Сорокина Н. И., Шувалов Л. А. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 6. С. 1259—1268.
- [3] Сорокина Н. И., Мурадян Л. А., Лошманов А. А., Фыкин Л. Е., Ридер Е. Э., Добржанский Г. Ф., Симонов В. И. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 2. С. 220—227.
- [4] Байса Д. Ф., Барабаш А. И., Шадчин Е. А., Шанчук А. И., Шипкин В. А. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 1025—1027.
- [5] Баранов А. И., Добржанский Г. Ф., Илюхин В. В., Калинин В. Р., Рябкин В. С., Шувалов Л. А. // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 2. С. 280—283.
- [6] Sagisawa K., Kiriyaama H., Kiriyaama R. // Chem. Lett. 1975. N 12. P. 1285—1288.

- [7] Petch H. E., Reynhardt E. C., Watton A. // J. Magn. Res. 1978. V. 29. P. 1—6.
- [8] Уо Дж. С., Федин Э. И. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 8. С. 2233—2237.
- [9] Look D. C., Lowe I. J. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. N 9. P. 3437—3441.
- [10] Matsushita E., Matsubara T. // Progr. Theor. Phys. 1982. V. 67. N 1. P. 1—19.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
3 мая 1990 г.

