

Rozpraszanie neutronów zimnych i termicznych jest metodą eksperymentalną bardzo dobrze nadającą się do badania struktury i dynamiki substancji w fazach skondensowanych materii. Wynika to z tego, że długość fali tych neutronów ($0.9 \div 40 \text{ \AA}$) odpowiada typowym odległościom między atomami, a ich energia ($0.05 \div 100 \text{ meV}$) – typowym energiom wzbudzeń w badanych ciałach stałych i cieczech. Ponadto, z powodu tego że dla większości jąder rozpraszanie neutronów zawiera składową niespójną¹ możliwe jest uzyskiwanie informacji o ruchach poszczególnych atomów lub grup molekularnych, a nie tylko o kolektywnych wzbudzeniach występujących w próbce.

W zależności od wykorzystania składowej spójnej lub niespójnej rozpraszania neutronów można wyróżnić kilka szczegółowych neutronowych metod eksperymentalnych: metodę spójnego elastycznego rozpraszania neutronów (dyfrakcja neutronów), spójnego nieelastycznego rozpraszania neutronów, niespójnego nieelastycznego rozpraszania neutronów oraz niespójnego kwazi-elastycznego rozpraszania neutronów.

Metoda dyfrakcji neutronów służy do wyznaczania struktury krystalograficznej badanej substancji. Metoda ta – w odróżnieniu do powszechnie stosowanej metody dyfrakcji promieni X (rentgenografii) – pozwala wyznaczać położenie lekkich atomów, a w szczególności atomu wodoru. Metody nieelastycznego rozpraszania neutronów – spójnego (INS) i niespójnego (IINS) – pozwalają badać wzbudzenia kolektywne w fazach skondensowanych, takie jak np. fonony. Metoda wykorzystująca spójne rozpraszanie neutronów pozwala wyznaczyć krzywe dyspersji wzbudzeń, to znaczy zależność energii wzbudzenia od pędu. Metoda IINS pozwala wyznaczyć gęstość stanów wzbudzonych, czyli np. rozkład energii i intensywności drgań wewnętrznych i fononów.

Ostatnia z wymienionych metod – metoda niespójnego kwazi-elastycznego rozpraszania neutronów (QENS) – jest głównym przedmiotem moich zainteresowań i jej będzie poświęcona

¹ O składowej spójnej i niespójnej rozpraszania neutronów będzie mowa w dalszym ciągu tekstu.

dalsza część tekstu. Metoda QENS pozwala badać ruchy stochastyczne pojedynczych atomów, molekuł lub grup molekularnych. W porównaniu z innymi metodami doświadczalnymi używanymi do badania ruchów molekularnych w fazach skondensowanych, takimi jak np. relaksacja dielektryczna, spektroskopia optyczna w podczerwieni i ramanowska czy magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), metoda QENS wyróżnia się kilkoma cechami, które sprawiają, że jest ona w pewnym sensie metodą unikalną.

Za pomocą metody QENS możliwe jest badanie zarówno ruchów translacyjnych jak i rotacyjnych (reorientacji), przy czym można uzyskiwać informacje zarówno o prędkości jak i o geometrii badanego ruchu. Innymi słowy, możliwe jest uzyskanie informacji o tym co się porusza (np. cała molekula czy któryś jej fragment), jakim ruchem (np. ciągła dyfuzja czy przeskoki) i z jaką prędkością (np. czas korelacji lub stała dyfuzji). Prędkości ruchów, które można badać zależą od zdolności rozdzielczej używanego spektrometru, dla zdolności rozdzielczych typowych spektrometrów czasu przelotu wynoszących ok. 100 μeV można badać ruchy o stałej czasowej w zakresie od około 0.1 do 10 pikosekund.

Ponieważ przekrój czynny σ na niespójne rozpraszanie neutronów na protonach jest znacznie większy od przekroju czynnego na spójne rozpraszanie na protonach oraz spójne i niespójne rozpraszanie na większości innych jąder², dla próbek zawierających wodór można z dobrym przybliżeniem uwzględniać tylko niespójne rozpraszanie na wodorze. Można również, deuterując niektóre atomy lub grupy molekularne, maskować ich wkład do widma QENS, a zatem rejestrować tylko rozpraszania na wybranych atomach i uzyskiwać informacje o ruchach wybranych fragmentów molekuly.

Mierzona w eksperymencie liczba neutronów rozproszonych I jest proporcjonalna do podwójnie różniczkowego przekroju czynnego, opisującego prawdopodobieństwo rozproszenia neutronu w kąt bryłowy $d\Omega$ w kierunku pędu \mathbf{k}' neutronu rozproszonego ze zmianą energii neutronu pomiędzy $\hbar\omega$ i $\hbar(\omega \pm d\omega)$.

$$I \sim \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{2\pi} \frac{k'}{k_0} \sigma S(\mathbf{\kappa}, \omega)$$

W powyższym wzorze $\hbar\omega = E_0 - E'$ oznacza przekaz energii, $\hbar\mathbf{\kappa} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}'$ przekaz pędu neutronu, a $S(\mathbf{\kappa}, \omega)$ to tak zwane prawo rozpraszania. Wszystkie informacje fizyczne o strukturze i dynamice molekuł w badanej próbce zawarte są właśnie w prawie rozpraszania.

Jak wspomniano powyżej, widmo rozpraszania neutronów termicznych zawiera na ogół dwie składowe: spójną i niespójną. Istnienie składowej niespójnej związane jest z tym, że dla

² $\sigma_H^{inc} = 80b$, $\sigma_H^{coh} = 1.8b$, $\sigma_D^{coh} = 5.6b$, $\sigma_D^{inc} = 2b$, $\sigma_C = 5.5b$, $\sigma_O = 4.2b$, $\sigma_N = 11b$

jąder o niezerowym spinie J układ jądro - neutron może mieć dwie wartości spinu całkowitego $J \pm 1/2$. Wartości te w poszczególnych aktach rozpraszania występują w sposób przypadkowy. Ten nieporządek powoduje powstanie składowej niespójnej rozpraszania. Dla jąder o spinie równym zero może również istnieć niewielka składowa rozpraszania niespójnego spowodowana chaotycznym rozkładem różnych izotopów pierwiastka rozpraszającego neutrony w próbce. W związku z tym powyższy wzór należy zapisać w postaci uwzględniającej występowanie tych dwóch składowych rozpraszania neutronów:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{2\pi} \frac{k'}{k_0} (\sigma^{coh} S_{coh}(\mathbf{k}, \omega) + \sigma^{inc} S_{inc}(\mathbf{k}, \omega))$$

W dalszym ciągu zajmować się będę niespójnymi metodami rozpraszania neutronów QENS i IINS, interesować mnie będzie zatem tylko niespójna część prawa rozpraszania $S_{inc}(\mathbf{k}, \omega)$. Niespójne prawo rozpraszania jest transformatą Fouriera funkcji autokorelacji $G_s(\mathbf{r}, t)$:

$$S_{inc}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \iint e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} G_s(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt$$

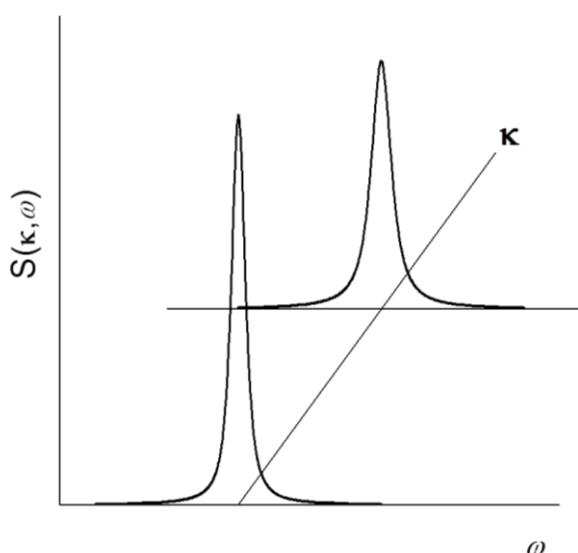
Funkcja autokorelacji $G_s(\mathbf{r}, t)$ opisuje gęstość prawdopodobieństwa znalezienia atomu w chwili t w punkcie $\mathbf{r}(t)$, jeśli ten sam atom był w chwili $t = 0$ w punkcie $\mathbf{r}(0)$. Aby wyznaczyć teoretyczny podwójnie różniczkowy przekrój czynny wynikający z ruchów molekularnych dla jakiegoś modelu ruchu, należy zatem obliczyć funkcję korelacji dla tego modelu, a następnie poprzez transformację Fouriera modelowe prawo rozpraszania. Uzyskany w ten sposób przekrój czynny można, po wykonaniu splotu z funkcją zdolności rozdzielczej, dopasować do zmierzonego widma QENS. Procedura dopasowania pozwala przyjąć lub odrzucić założony model ruchów molekularnych, a w przypadku jego akceptacji uzyskać wartości parametrów modelu, takich jak np. czas korelacji lub promień reorientacji.

Przedstawiony powyżej sposób opracowania wyników QENS sprawia, że kluczowym elementem tego procesu jest kwestia wybrania odpowiedniego modelu badanych ruchów. Wymaga to zwykle posiadania informacji uzyskanych za pomocą innych metod badawczych, a również pewnego doświadczenia i wycucia jakie ruchy mogą być rejestrowane dla konkretnej substancji przy użyciu danego spektrometru oraz jaki model może z największym prawdopodobieństwem opisać obserwowane poszerzenie kwazi-elastyczne. Zwykle opracowanie pomiarów QENS wymaga dopasowania kilku różnych modeli, a kryterium akceptacji danego modelu nie polega wyłącznie na uzyskaniu zadawalającej jakości

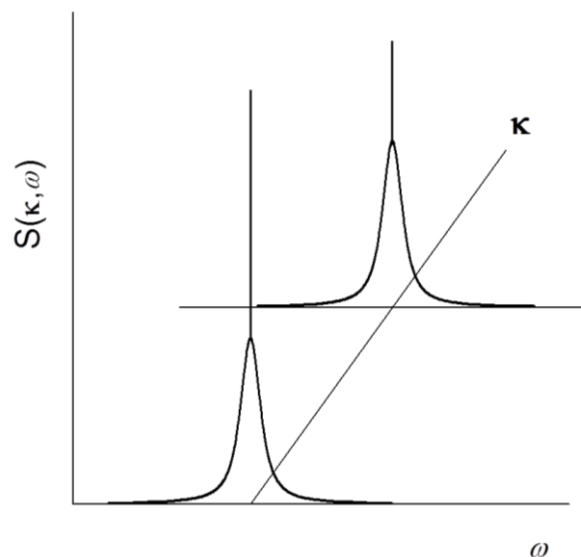
dopasowania dla jednego widma lecz również spójności uzyskanych wyników dla różnych temperatur i kątów rozpraszania.

W czasie dopasowań wprowadzałem czasem dodatkowy parametr dopasowywalny p , pozwalający stosunkowo łatwo porównywać, który z założonych modeli lepiej opisuje obserwowane ruchy. Dopasowywałem mianowicie do widm QENS zmodyfikowane prawo rozpraszania w postaci $p\delta(\omega) + (1 - p)S(\kappa, \omega)$. Niezerowe wartości dopasowanego parametru p oznaczały, że dany model nie opisuje prawidłowo badanego ruchu.

Prawo rozpraszania w przypadku ruchów translacyjnych zawiera jedynie składową kwazi-elastyczną, to znaczy całe maksimum elastyczne jest poszerzone. W przypadku większości modeli, np. dla często stosowanego modelu dyfuzji translacyjnej poszerzenie to opisane jest funkcją Lorentza, której półszerokość jest proporcjonalna do stałej dyfuzji i kwadratu przekazu pędu. Na rysunku 1 przedstawione jest schematycznie prawo rozpraszania dla dyfuzji translacyjnej.



Rys. 1. Prawo rozpraszania dla dyfuzji translacyjnej.



Rys. 2. Prawo rozpraszania dla reorientacji.

Ponieważ w przypadku ruchów rotacyjnych atom zawsze pozostaje w skończonym otoczeniu punktu $\mathbf{r}(0)$, funkcja korelacji $G_s(\mathbf{r}, t \rightarrow \infty)$ nie maleje do zera. Wynika stąd, że prawo rozpraszania, będące transformatą Fouriera funkcji korelacji, oprócz składowej kwazi-elastycznej zawiera zawsze składową elastyczną opisaną funkcją $\delta(\omega)$. Składowa kwazi-elastyczna opisana jest jedną funkcją Lorentza (np. modele przeskoków o 180° lub o 120°), lub kombinacją liniową funkcji Lorentza (np. modele przeskoków o 90° lub model dyfuzji rotacyjnej). Stała czasowa reorientacji (czas korelacji lub średni czas między przeskokami) jest

odwrotnie proporcjonalna do półszerokości składowej kwazi-elastycznej, a zależność intensywności części elastycznej od przekazu pędu i promienia reorientacji (tak zwany elastyczny niespójny czynnik kształtu – $EISF(\kappa r)$) zależy od konkretnego modelu. Prawo rozpraszania dla reorientacji przedstawione jest schematycznie na rysunku 2.

Wśród modeli opisujących molekularne ruchy translacyjne i rotacyjne można wyróżnić modele stochastyczne, opisujące jedynie prawdopodobieństwa przejść między poszczególnymi położeniami molekuly oraz inercjalne, uwzględniające szczegóły jej ruchu. Do pierwszej grupy należą między innymi modele przeskoków, np. model jednoosiowych przeskoków o 120° lub model dyfuzji skokowej, opisujący np. dyfuzję wodoru w metalach. Do modeli inercjalnych należą między innymi modele cieczowe, w których ruch molekuł opisany jest równaniem Langevina, lub modele gazowe, np. model rotacji swobodnej.

Przed rozpoczęciem dopasowań modelowych należy przeprowadzić wstępne opracowanie wyników doświadczalnych. W przypadku każdego pomiaru trzeba oszacować i uwzględnić wkład rozpraszania naczynka pomiarowego oraz wielokrotnego rozpraszania neutronów³. Trzeba też odjąć od zmierzonych widm QENS tło neutronów pochodzące od innych procesów, poza niespójnym rozpraszaniem neutronów termicznych, czyli np. od szybkich neutronów i neutronów rozproszonych spójnie. Procedura odjęcia tła jest dosyć arbitralna i dlatego wymaga pewnego doświadczenia – złe odjęcie tła może w znacznym stopniu zafałszować uzyskane wyniki dopasowań.

Do wyników doświadczalnych dopasowuje się modelowy przekrój czynny po uwzględnieniu poszerzenia pochodzącego od zdolności rozdzielczej spektrometru, a zatem należy wykonać jego splot (konwolucję) z funkcją zdolności rozdzielczej. Funkcję zdolności rozdzielczej najczęściej uzyskuje się w postaci analitycznej, przez dopasowanie założonej postaci funkcji do widma, dla którego nie obserwuje się poszerzenia kwazi-elastycznego. Jest to najczęściej widmo badanej substancji zmierzone w odpowiednio niskiej temperaturze lub widmo zmierzone na wanadzie.

Prace wchodzące w skład cyklu publikacji pt. "Badanie dynamiki molekularnej w fazach skondensowanych metodą rozpraszania neutronów", przedstawionego przeze mnie jako osiągnięcie w rozumieniu ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym, można podzielić na trzy grupy:

³ Przedstawione wzory są słuszne przy założeniu, że każdy neutron uległ tylko jednemu procesowi rozpraszania w próbce.

- praca [2], w której opracowałem trzy modele reorientacji molekularnej i wyliczyłem dla nich prawo rozpraszania,
- prace [1,5-6,8-10], w których zastosowałem metodę QENS do badania szybkich reorientacji molekularnych dla kilku substancji w fazie stałej oraz kilku substancji w fazie ciekłej,
- prace [3,4,7,11], w których badałem niskoenergetyczne wzbudzenia kolektywne dla kilku substancji w fazie szklistej metodą IINS.

Omówię teraz uzyskane przeze mnie wyniki.

Modele jednoosiowych przeskoków pomiędzy nierównoważnymi położeniami równowagi.

Opracowałem trzy następujące modele:

1. Przeskoki pomiędzy czterema nie jednakowo odległymi położeniami równowagi.
Położenia równowagi znajdują się na okręgu o promieniu r dla kątów 0° , θ , 180° i $180^\circ + \theta$. Głębokości odpowiadających im minimów potencjału są jednakowe.
2. Przeskoki pomiędzy czterema jednakowo odległymi, nierównoważnymi położeniami równowagi.
Położenia równowagi znajdują się na okręgu o promieniu r dla kątów 0° , 90° , 180° i 270° . Głębokości minimów potencjału dla kątów 0° i 180° są inne niż dla 90° i 270° .
3. Przeskoki pomiędzy trzema jednakowo odległymi, nierównoważnymi położeniami równowagi.
Położenia równowagi znajdują się na okręgu o promieniu r dla kątów 0° , 120° i 240° . Głębokość minimum potencjału dla kąta 120° jest inna niż dla kątów 0° i 240° .

Dla każdego z powyższych modeli przeskoków obliczyłem prawdopodobieństwa przejść między położeniami równowagi, funkcję korelacji i prawo rozpraszania oraz średni czas pomiędzy przeskokami. Odpowiednie wzory znajdują się w pracy [2].

Zastosowanie metody QENS do badania reorientacji molekularnych dla kompleksów z przeniesieniem ładunku

W pracach [1,5-6,8-9] opisane zostały wyniki badania szybkich ruchów molekularnych dla czterech kompleksów z przeniesieniem ładunku. Kompleks z przeniesieniem ładunku jest to związek dwóch molekuł, w którym część ładunku elektronowego jest przeniesiona z jednej z nich, zwanej donorem, do drugiej, zwanej akceptorem. Wynikające przyciąganie

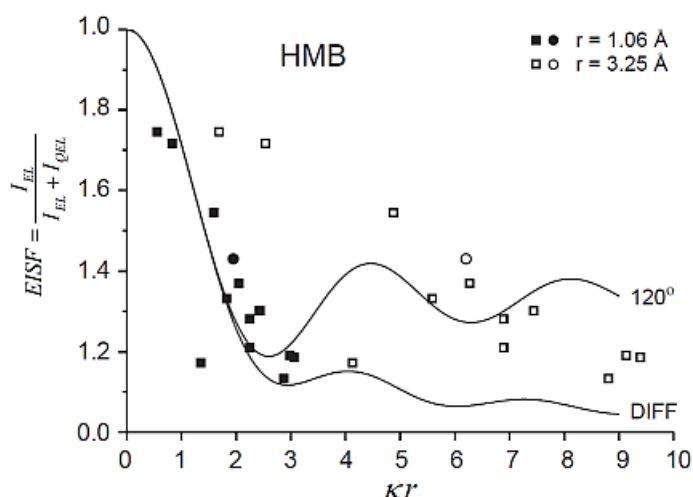
elektrostatyczne stabilizuje powstały kompleks. Należy zaznaczyć, że powstałe wiązanie nie jest wiązaniem chemicznym i jest znacznie słabsze niż wiązanie kowalencyjne.

Głównym celem przeprowadzonych badań było uzyskanie odpowiedzi na pytanie, czy dynamika molekularna donora zmienia się po utworzeniu kompleksu. W ramach tego projektu badałem metodą rozpraszania neutronów dynamikę następujących czterech kompleksów: heksametylobenzen (HMB) - tetracyjanochinodimetan (TCNQ), tetrametylobenzen (duren) - tetracyjanobenzen (TCNB), tetrametylopirazyna (TMP) - TCNB oraz naftalen - TCNB. Metoda rozpraszania neutronów jest szczególnie odpowiednia do tych badań, ponieważ zarówno reorientacja grup metylowych, badana metodą QENS, jak i ich drgania torsyjne, badane metodą IINS, zależą bezpośrednio od potencjału rotacyjnego, który jest bardzo czuły na oddziaływania międzycząsteczkowe.

Z wcześniejszych badań przeprowadzonych dla HMB metodami NMR i rozpraszania neutronów wynikało, że w fazach II i III molekuly HMB wykonują reorientację, nie było jednak jasne czy jest to reorientacja całej molekuly wokół osi sześciokrotnej czy reorientacja grup metylowych wokół osi trójrotnej (rys. 3). Ponieważ chcieliśmy zbadać, w jakim stopniu dynamika HMB zmienia się w wyniku utworzenia kompleksu, postanowiliśmy najpierw dokładnie zbadać charakter reorientacji niezwiązanego HMB. Pomiary QENS wykonałem wraz ze współpracownikami przy użyciu dwóch spektrometrów czasu przelotu: spektrometru TOF w



Rys. 3. Molekuła heksametylobenzenu.



Rys. 4. Zależność $EISF(kr')$ dla HMB.

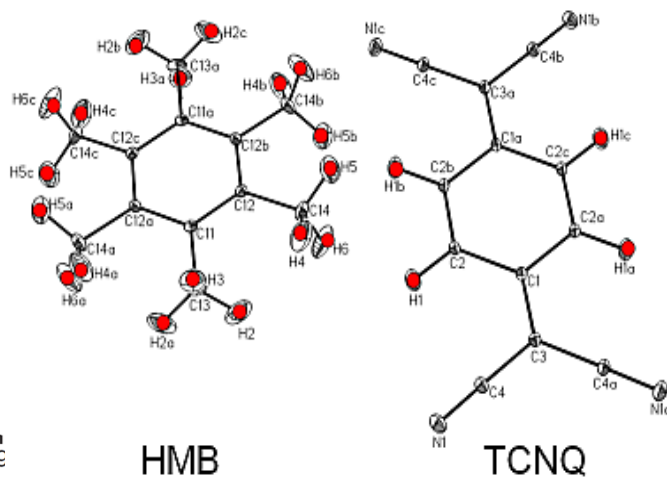
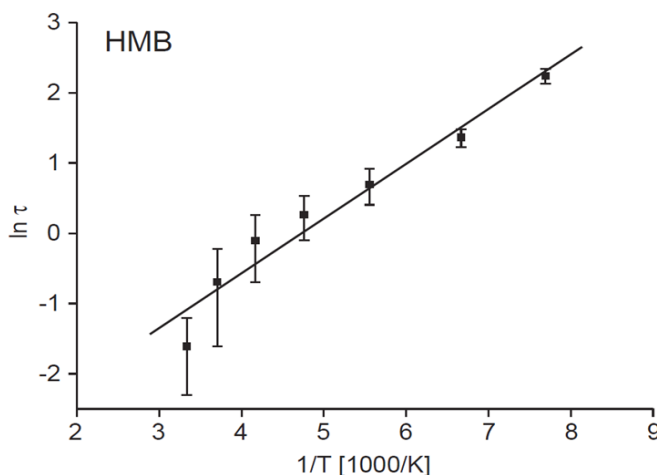
IFE w Kjeller w Norwegii oraz spektrometru odwrotnej geometrii NERA w ZIBJ w Dubnej w Rosji. Pomiary na spektrometrze TOF wykonane były ze zdolnością rozdzielczą $120 \mu\text{eV}$, w

zakresie temperatur 10 – 300 K dla jednego kąta rozpraszania. Na spektrometrze NERA można było zmierzyć widma dla kilkunastu kątów rozpraszania (przekaz pędu 0.5 - 2.9 Å⁻¹), ale w węższym zakresie temperatur (20 – 130 K) i z gorszą zdolnością rozdzielczą 370 μeV.

Funkcję zdolności rozdzielczej $Res(\omega)$ dla każdego ze spektrometrów uzyskałem przez dopasowanie odpowiedniej funkcji do widma zmierzonego w najniższej temperaturze, które nie zawierało składowej kwazi-elastycznej. Dla spektrometru TOF funkcję zdolności rozdzielczej można było opisać wzorem $Res(\omega) = A \cdot (1 + B \cdot (\omega - \omega_0)) \cdot \exp(-(\omega - \omega_0)^2 / \Delta^2)$, czyli funkcją Gaussa przemnożoną przez wyrażenie pozwalające uwzględnić niewielką asymetrię funkcji zdolności rozdzielczej. Dla spektrometru NERA funkcja zdolności rozdzielczej jest wyraźnie niesymetryczna, można ją opisać sumą dwóch blisko położonych funkcji Gaussa o różnych półszerokościach: $Res(\omega) = A_1 \cdot \exp(-(\omega - \omega_1)^2 / \Delta_1^2) + A_2 \cdot \exp(-(\omega - \omega_2)^2 / \Delta_2^2)$.

Po wstępnym opracowaniu wyników QENS (uwzględnienie poprawek na wielokrotne rozpraszanie oraz odcięcie tła) przeprowadziłem dopasowania dla dwóch modeli: jednoosiowych przeskoków o 120° i jednoosiowej dyfuzji rotacyjnej. Model przeskoków dał nieco lepsze wyniki dopasowania, ale dopiero porównanie $EISF(kr)$ dla dwóch wartości promienia reorientacji ($r = 1.06$ Å dla grup CH₃ i $r = 3.25$ Å dla całej molekuly) pozwoliło stwierdzić, że mamy do czynienia z reorientacją grup metylowych wokół osi trójrotacyjnej (rys. 4). Z rysunku widać, że zakres wartości przekazu pędu spektrometru NERA nie pozwala na jednoznaczne rozstrzygnięcie na podstawie zależności $EISF(kr)$, czy mamy do czynienia z przeskokami czy z dyfuzją rotacyjną.

Widma zmierzone w fazie III (poniżej 117 K) nie wykazują poszerzenia kwazi-elastycznego. Wartości średniego czasu między przeskokami τ uzyskane jako parametr dopasowania modelu do widm QENS dla fazy II zmieniały się od 10 ps dla $T = 130$ K do 0.2 ps dla $T = 300$ K. Zależność τ od temperatury pokazana jest na rys. 5. Duże wartości błędów doświadczalnych dla wyższych temperatur spowodowane są dużymi wartościami poszerzenia kwazi-elastycznego, które praktycznie znajduje się w tym obszarze na granicy okna pomiarowego spektroskopu i jest trudne do wyodrębnienia z tła. Z liniowej zależności $\ln \tau(1/T)$ widać, że reorientacja grup metylowych jest procesem aktywacyjnym. Wartość energii aktywacji E_a dla HMB uzyskana przez mnie z dopasowanej zależności Arrheniusa $\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp(E_a/RT)$ wynosi 8 kJ/mol.



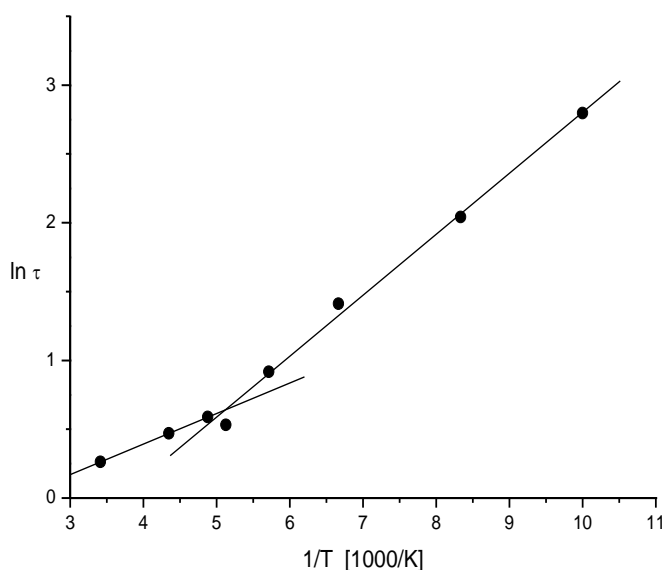
Rys. 5. Zależność $\ln \tau$ od $1/T$ dla HMB.

Rys.6. Protyny w molekułach HMB i TCNQ.

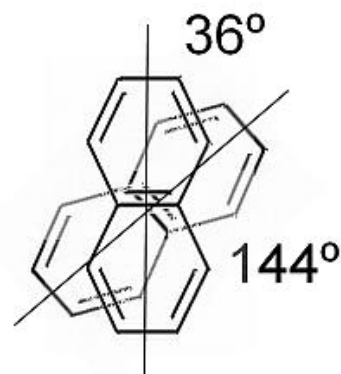
Widma QENS dla kompleksu HMB – TCNQ zmierzone na spektrometrze TOF w Kjeller pokazały występowanie poszerzenia kwazi-elastycznego dla temperatur od 100 K do temperatury pokojowej. Funkcję zdolności rozdzielczej uzyskałem przez dopasowanie do czysto elastycznego widma dla $T = 10$ K funkcji Gaussa z niewielką asymetrią. Wkład do prawa rozproszenia daje osiemnaście protonów grup metylowych HMB oraz (do części elastycznej) cztery nieruchome protony TCNQ (rys. 6). Po uwzględnieniu rozpraszania wielokrotnego i odjęciu tła wykonałem dopasowania modelu opisującego przeskoki grup CH_3 do zmierzonych widm QENS. Wartości średniego czasu między przeskokami t uzyskane jako parametr dopasowania modelu zmieniały się od 16 ps dla $T = 100$ K do 1 ps dla $T = 293$ K. Zależność t od temperatury pokazana jest na rys. 7. Z dopasowania prawa Arrheniusa dla obydwu faz kompleksu uzyskałem wartości energii aktywacji 3.7 kJ/mol dla fazy niskotemperaturowej i 1.8 kJ/mol dla fazy wysokotemperaturowej.

Z porównania uzyskanych wartości energii aktywacji dla niezwiązanego HMB (8 kJ/mol) oraz dla kompleksu (3.7 kJ/mol i 1.8 kJ/mol) wynika, że grupy CH_3 mają większą swobodę reorientacji w kompleksie. Zarówno dla niezwiązanego HMB jak i dla kompleksu HMB – TCNQ zmierzaliśmy również widma IINS. Obniżenie energii drgań torsyjnych grup CH_3 w kompleksie w porównaniu z niezwiązaną substancją potwierdza powyższy wniosek. Fakt większej swobody reorientacji grup metylowych w kompleksie można wytłumaczyć tym, że występujące w niezwiązanym HMB stosunkowo silne wiązania wodorowe $\text{C-H}\dots\pi$, w kompleksie, z powodu większych odległości między molekułami HMB, nie są tworzone.

Grupy metylowe biorą udział jedynie w słabszych wiązaniach wynikających z przeniesienia ładunku.



Rys. 7. Zależność $\ln \tau$ od $1/T$ dla kompleksu HMB - TCNQ.



Rys. 8. Położenia równowagi molekuł naftalenu w kompleksie z TCNB.

Podobne badania przeprowadzone dla kompleksów duren - TCNB i TMP - TCNB wykazały, że również dla tych związków grupy metylowe donora (odpowiednio duren i TMP) w kompleksie reorientują w niższym potencjale niż w przypadku substancji niezwiązanej. Dla kompleksu duren - TCNB zarówno czasy korelacji (20 ps dla $T = 150$ K do 5 ps dla $T = 290$ K) jak i energia aktywacji (3.4 kJ/mol) są mniejsze niż dla niezwiązanego duren (odpowiednio 40 ps do 7 ps i 4.6 kJ/mol).

Dopasowane wartości τ dla kompleksu TMP - TCNB zmieniają się od 19 ps dla $T = 150$ K do 9 ps dla $T = 270$ K, a wartość energii aktywacji E_a wynosi 2.2 kJ/mol. Dla niezwiązanego TMP $E_a = 5$ kJ/mol, a τ zmienia się od 32.5 ps dla $T = 150$ K do 6.5 ps dla $T = 270$ K. Dla TMP najlepsze dopasowanie uzyskałem, zakładając, że tylko część grup metylowych wykonuje przeskoki z powyższym czasem rezydencji τ . Pozostałe grupy reorientują znacznie szybciej, z trudnym do dokładnego wyznaczenia (z powodu zbyt dużego dla użytego spektrometru poszerzenia) czasem τ ok. 0.1–0.7 ps.

Wyniki nieelastycznego rozpraszania neutronów potwierdzają uzyskany wynik, że w kompleksie grupy metylowe mają większą swobodę reorientacji niż dla niezwiązanego donora.

Mianowicie energie drgań torsyjnych grup CH_3 są niższe dla kompleksu, co odpowiada obniżeniu bariery na ich reorientację.

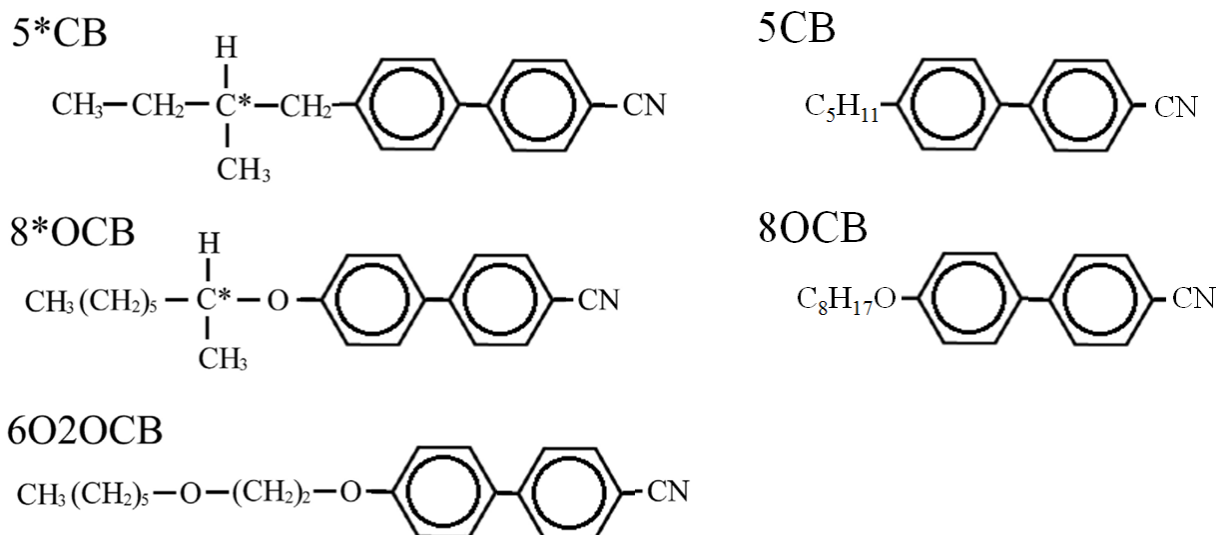
Z przedstawionych wyników rozpraszania neutronów dla przebadanych kompleksów z przeniesieniem ładunku wynika, że obserwowana reorientacja grup CH_3 donora może być z powodzeniem opisana modelem przeskoków o kąt 120° wokół trójkrrotnej osi symetrii. Reorientacja ta odbywa się w potencjale o barierze niższej w kompleksie w porównaniu z substancją w stanie niezwiązanym. Większa swoboda reorientacji grup CH_3 w kompleksie wynika z faktu, że w kompleksie molekuly donora są oddzielone od siebie molekułami akceptora i znajdują się w większej odległości od siebie. Powoduje to zastąpienie silniejszych wiązań wodorowych między molekułami donora słabszym wiązaniem związanym z przeniesieniem ładunku pomiędzy molekułą donora i akceptora.

Inaczej wygląda sytuacja w przypadku kompleksu naftalen – TCNB. Na podstawie dostępnych wyników dyfrakcji promieni X oraz pomiarów EPR i IINS założono, że poszerzenie kwazi-elastyczne związane jest z przeskokami molekuly naftalenu pomiędzy dwoma położeniami równowagi, dla których długie osie molekuł tworzą kąt 36° (rys. 8). Do widm QENS został z powodzeniem dopasowany opracowany przez mnie model przeskoków pomiędzy czterema nie jednakowo odległymi położeniami równowagi [2]. Uzyskany z dopasowań średni czas między przeskokami zmienia się od 20 ps dla $T = 173 \text{ K}$ do 7 ps dla $T = 313 \text{ K}$.

Zastosowanie metody QENS do badania szybkich reorientacji molekularnych dla kilku ciekłych kryształów

Inną grupą substancji, do badania których zastosowaliśmy metodę QENS były związki cyjanobifenyli z różnymi łańcuchami końcowymi: 4-pentyl-4'-cyjanobifenyl (5CB), (S)-4-(2-metylbutil)-4'-cyjanobifenyl (5*CB), 4-oktyloksy-4'-cyjanobifenyl (8OCB), (S)-4-(1-metylheptyloksy)-4'-cyjanobifenyl (8*OCB) oraz 4-(2-heksyloksyetoksy)-4'-cyjanobifenyl (6O2OCB) (rys. 9) w fazach ciekłych i ciekłokrystalicznych. Związki te były poprzednio szczegółowo badane metodami kalorymetrii, relaksacji dielektrycznej oraz spektroskopii optycznej. Dla 5*CB, 8*OCB i 6O2OCB stwierdzono istnienie skomplikowanej sytuacji fazowej, w szczególności występowanie metastabilnych faz krystalicznych oraz szkieł różnych faz ciekłych. Zaobserwowano również występowanie różnych procesów relaksacyjnych, Celem wykonania pomiarów metodą QENS było uzupełnienie uzyskanych uprzednio wyników o informacje na temat szybkich reorientacji molekuł wokół ich długich osi symetrii, niemożliwe do uzyskania przy użyciu stosowanych dotychczas metod pomiarowych. Informacje te miały

pomóc zrozumieć, dlaczego stosunkowo niewielkie różnice w łańcuchach końcowych (pomiędzy 5CB a 5*CB oraz 8OCB a 8*OCB i 6O2OCB) prowadzą do tak istotnych zmian sytuacji fazowej tych związków.



Rys. 9. Wzory strukturalne ciekłych kryształów 5*CB, 5CB, 8*OCB, 8OCB i 6O2OCB.

Widma QENS dla wszystkich pięciu substancji zostały zmierzone przy użyciu spektrometru AGNES w Tsukuba w Japonii dla wielu kątów rozpraszania i temperatur. Próby opisanie widm przy użyciu modelu jednoosiowej reorientacji wokół osi długiej molekuł nie dały spójnych wyników i zakończyły się niepowodzeniem. Szczegółowa analiza widma QENS wykazała, że dla wszystkich badanych substancji ciekłokrystalicznych zawierały one dwie składowe kwazi-elastyczne: szeroką i wąską. Widma udało się opisać za pomocą modelu, w którym protony wykonują równocześnie dwa ruchy stochastyczne: reorientację typu jednoosiowej dyfuzji rotacyjnej (szeroka składowa) oraz ruch typu dyfuzji translacyjnej (wąska składowa). W tym przypadku prawo rozpraszania jest splotem praw rozpraszania opisujących reorientację i dyfuzję translacyjną:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = S_{rot}(\mathbf{k}, \omega) \otimes S_{tr}(\mathbf{k}, \omega) = [EISF \cdot \delta(\omega) + (1 - EISF)L(\Gamma_{rot}, \omega)] \otimes L(\Gamma_{tr}, \omega) = EISF \cdot L(\Gamma_{tr}, \omega) + (1 - EISF)L(\Gamma_{rot} + \Gamma_{tr}, \omega),$$

a więc jest właśnie kombinacją liniową dwóch funkcji Lorentza.

Z zależności dopasowanych półszerokości obu składowych od przekazu pędu neutronów uzyskano wartości stałych dyfuzji rotacyjnej i translacyjnej, a z ich zależności od temperatury energie aktywacji dla poszczególnych procesów.

Przeprowadzone symulacje dynamiki molekularnej pomogły zinterpretować obserwowane ruchy stochastyczne, okazało się, że szeroka składowa pochodzi od reorientacji całej molekuly wokół długiej osi symetrii natomiast wąska składowa od ruchów dyfuzyjnych protonów w łańcuchu końcowym molekuly.

Porównanie wyników QENS dla poszczególnych substancji pokazuje, że reorientacja molekuł (szeroka składowa widma QENS) nie zależy znacząco od tego, czy łańcuch końcowy molekuly jest rozgałęziony. Natomiast ruchliwość łańcucha końcowego (poszerzenie wąskiej składowej) jest wyraźnie mniejsza dla molekuł z rozgałęzionym łańcuchem terminalnym (5*CB i 8*OCB) w porównaniu z molekułami bez centrum chiralnego (5CB i 8OCB). Fakt ten tłumaczy, dlaczego 5*CB i 8*OCB (w odróżnieniu od 5CB i 8OCB) można stosunkowo łatwo doprowadzić do zeszklenia. Z kolei porównanie wyników uzyskanych dla 8OCB i 6O2OCB pokazuje, że dodatkowy atom tlenu w łańcuchu końcowym nie wpływa znacząco na ruchliwość łańcucha. Wydaje się również, że ruchliwość łańcucha końcowego nie zmienia się znacząco przy przejściu od fazy izotropowej do ciekłokrystalicznej.

Zastosowanie metody IINS do badania wzbudzeń kolektywnych dla kilku substancji w fazie szklistej

Dla dwóch z przebadanych metodą QENS ciekłych kryształów (5*CB i 8*OCB) wykonaliśmy również pomiary nieelastycznego rozpraszania neutronów. Głównym celem tych eksperymentów było zbadanie niskoenergetycznych wzbudzeń kolektywnych w fazach szklistych badanych substancji, obserwowanych jako tzw. "pik bozonowy" lub jako nadwyżka gęstości stanów wzbudzonych w fazie szklistej w porównaniu z fazą uporządkowaną. Aby sprawdzić hipotezę o zależności pomiędzy kruchością⁴ substancji tworzącej szkło a właściwościami pików bozonowych, wzbudzenia tego typu zbadano również dla trzech innych substancji tworzących szkło: trifenylfosfiny, cyklooktanolu i glicerolu.

Wyniki INS potwierdziły istnienie dwóch faz krystalicznych oraz fazy szklistej zarówno dla 5*CB jak i 8*OCB. Dla obu badanych ciekłych kryształów zaobserwowano występowanie wzbudzeń kolektywnych (pik bozonowy) w fazach szklistych przy energiach około 2 meV. Potwierdzono również zależność pomiędzy parametrem kruchości a intensywnością pików bozonowych. Oznacza to istnienie związku pomiędzy dynamiką molekuł w fazie ciekłej (lub plastycznej) a własnościami wzbudzeń w szkłe tej fazy.

⁴ Kruchość (*fragility*) jest parametrem charakteryzującym tempo spowalniania dynamiki molekuł przy ochładzaniu do temperatury zeszklenia. Zależności czasu relaksacji τ od temperatury dla szkieł o dużej kruchości odbiega znacznie od zależności Arrheniusa $\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp(E_a/RT)$.

Wyniki INS oraz innych komplementarnych metod eksperymentalnych uzyskane dla 5*CB pokazały, że sytuacja termodynamiczna faz stałych i dynamika molekuł dla tej substancji są bardzo skomplikowane i nie do końca zrozumiałe. W szczególności nie rozumiały był fakt, że dla niskich temperatur entropia stabilnej fazy krystalicznej I jest większa niż entropia szkła fazy II. W pracy [11] zaproponowaliśmy wyjaśnienie tego faktu, zakładając występowanie w fazie I konformacyjnych ruchów molekuł nawet w bardzo niskich temperaturach. Podaliśmy również interpretację dwóch anomalii w ciepłe właściwym obserwowanych poniżej 5 K. Jedna z nich, występująca dla faz szklanych poniżej 1 K, związana jest z tunelowaniem. Druga, obserwowana przy ok. 4 K, odpowiada zmierzonemu metodą INS pikowi bozonowemu związanemu z nadwyżką gęstości stanów wibracyjnych powodowaną brakiem porządku dalekiego zasięgu wszystkich stopni swobody molekuł.

Przedstawiam mój udział w omówionych powyżej pracach:

- praca [2] – opracowałem trzy modele jednoosiowych przeskoków pomiędzy nierównoważnymi położeniami, obliczyłem dla nich prawdopodobieństwa przejść między położeniami równowagi, funkcję korelacji i prawo rozpraszania neutronów oraz średni czas pomiędzy przeskokami oraz napisałem publikację,
- prace [1,5-6,8-10] (QENS)
 - przeprowadziłem pomiary kwazi-elastycznego rozpraszania neutronów (oprócz prac [1,10]),
 - przeprowadziłem wszystkie prace związane z opracowaniem wyników QENS, to znaczy:
 - napisałem programy do wizualizacji wyników rozpraszania neutronów, transformacji wyników QENS do formatu umożliwiającego dalsze opracowanie, uwzględnienia wielokrotnego rozpraszania neutronów, dopasowania funkcji zdolności rozdzielczej, dopasowania różnych modeli ruchów,
 - przeprowadziłem wstępne opracowanie wyników,
 - wyznaczyłem funkcję zdolności rozdzielczej,
 - dokonałem wyboru modeli ruchów molekularnych,
 - przeprowadziłem dopasowania modelowe,
 - zinterpretowałem uzyskane wyniki dopasowań,
 - przez dopasowanie wzoru Arrheniusa wyznaczyłem energie aktywacji (oprócz prac [1,10]),
 - napisałem publikacje w części dotyczącej QENS (oprócz prac [1,10]),

- prace [3-4,7] (IINS)
 - uczestniczyłem w pomiarach nieelastycznie rozproszonych neutronów,
 - opracowałem wyniki IINS,
 - uczestniczyłem w dyskusji wyników oraz w przygotowaniu publikacji w części dotyczącej IINS,
- prace [3-11]
 - brałem udział w dyskusji wyników,
 - uczestniczyłem w przygotowaniu tekstu publikacji.

W przyszłości zamierzam w dalszym ciągu stosować metodę QENS do badania różnych substancji, między innymi ciekłych kryształów i mieszanin izomerów heksanolu. Planuję również stosować metodę nieelastycznego rozpraszania neutronów do badania nowych materiałów do magazynowania wodoru oraz do badania rozszczepienia tunelowego dla różnych związków w fazach skondensowanych. Mam również zamiar napisać program umożliwiający modelowe opracowanie wyników badania niskoenergetycznych wzbudzeń kolektywnych w fazach nieuporządkowanych (pik bozonowy) i opracować przy jego pomocy uzyskane w latach poprzednich wyniki IINS dla związków ciekłokrystalicznych 5*CB i 8*OCB.

1. K. Czarniecka, J.M. Janik, J.A. Janik, J. Krawczyk, I. Natkaniec, J. Wąsicki, R. Kowal, K. Pigoń, K. Otnes,
Neutron Scattering Study of Molecular Motions in the Naphthalene-tetracyanobenzene Complex, J. Chem. Phys., **85** (1986) 7289
2. J. Krawczyk, *Uniaxial Jump Model with Nonequivalent Equilibrium Positions*, Acta Phys. Pol., **A71** (1987) 953
3. J. Mayer, J. Krawczyk, M. Massalska-Arodź, J. Janik, O. Steinsvoll,
Relaxation in glass and cholesteric phase of isopentylcyanobiphenyl, Physica B **276-278** (2000) 487
4. J. Mayer, J. Krawczyk, M. Massalska-Arodź, I. Natkaniec, O. Steinsvoll, J.A. Janik,
Neutron scattering study of low energy excitations in triphenyl phosphite, Applied Physics A **74** [Suppl.] (2002) s439
5. J. Krawczyk, J. Mayer, I. Natkaniec, M. Nowina Konopka, A. Pawlukojć, O. Steinsvoll, J.A. Janik,
Quasielastic (QENS) and Inelastic (INS) Neutron Scattering on Hexamethylbenzene, Physica B, **362** (2005) 271
6. W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, A. Pawlukojć, H. Ptasiewicz-Bąk, H. Rundlöf, J. Krawczyk, M. Nowina-Konopka, P. Jagielski, J.A. Janik, M. Prager, O. Steinsvoll, E. Grech, J. Nowicka-Scheibe,
Elastic, quasielastic and inelastic neutron scattering studies on the CT hexamethylbenzene-tetracyanoquinodimethane complex, J. Chem. Phys., **123** (2005) 124305
7. J. Mayer, J. Krawczyk, M. Massalska-Arodź, I. Natkaniec, J.A. Janik, O. Steinsvoll,
Neutron-scattering study of low-energy excitations in some organic glass formers, Physica B, **371** (2006) 249
8. G. Bator, L. Sobczyk, A. Pawlukojć, J. Nowicka-Scheibe, E. Grech, J. Krawczyk, M. Nowina Konopka, I. Natkaniec, I.V. Kalinin, O. Steinsvoll,
Inelastic and quasielastic neutron scattering and IR and R spectroscopic studies of 1,2,4,5-tetracyanobenzene(TCNB) -1,2,4,5-tetramethylbenzene (durene) complex, Phase Transitions, **80** (2007) 489

9. J. Krawczyk, M. Nowina Konopka, J. Janik, O. Steinsvoll, G. Bator, A. Pawlukojć, E. Grech, J. Nowicka-Scheibe, L. Sobczyk,
Quasielastic Neutron Scattering (QENS) Studies on the 1:1 Tetramethylpyrazine-1,2,4,5-tetracyanobenzene Complex,
Collect. Czech. Chem. Commun., **74** (2009) 73
10. H. Suzuki, A. Inaba, J. Krawczyk, M. Massalska-Arodź, T. Kikuchi, O. Yamamuro,
Quasi-elastic neutron scattering of cyanobiphenyl compounds with different terminal chains, Journal of Non-Crystalline Solids, **357** (2011) 734
11. A. Inaba, M. Massalska-Arodź, H. Suzuki, J. Krawczyk,
*(S)-4-(2-Methylbutyl)-4'-Cyanobiphenyl (5*CB) Glass Former: Are the Crystalline Polymorphs Ordered?*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, **540** (2011) 102

Literatura na temat rozpraszania neutronów

- Thermal Neutron Scattering, ed. P.A. Egelstaff, Academic Press, 1965
- T. Springer, Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffusive Motions in Solids and Liquids, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 64,
Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1972
- S. Yip, Quasielastic Scattering in Neutron and Laser Spectroscopy, Academic Press, 1974
- W. Press, Single Particle Rotations in Molecular Crystals, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 92, Springer Verlag, 1981
- M. Bee, Quasielastic Neutron Scattering, Adam Hilger, Bristol 1988
- S. Urban, K. Czarniecka, K. Czarniecki, M. Godlewska, B. Janik, J.M. Janik, J. Janik, J. Krawczyk, A. Migdał-Mikuli, E. Mikuli, M. Rachwalska, T. Stanek, W. Witko, S. Wróbel, K. Żabińska, Fizyka Chemiczna, red. J.M. Janik,
Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1989
- Metody komplementarne w badaniach faz skondensowanych, red. J. Chruściel, A. Szytuła, W. Zając, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce, 2008
- Furrer, J. Mesot, T Strassle, Neutron Scattering in Condensed Matter Physics,
World Scientific, Singapore, 2009
- D.S. Sivia, Elementary Scattering Theory for X-ray and Neutron Users,
Oxford University Press, 2011
- G.L. Squires, Introduction to the Theory of Thermal Neutrons Scattering,
Cambridge University Press, 2012