
Instytut Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
Zakład Badań Materii Miękkiej

Praca doktorska

Wpływ ciśnienia na polimorfizm
i dynamikę w 4-butylobenzoesanie
4-cyjano-3-fluorofenyłu

Tomasz Rozwadowski

Promotor Prof. dr hab. Maria Massalska-Arodź

Kraków 2016

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi profesor Marii Massalskiej-Arodź za cierpliwość, opiekę naukową, czas poświęcony na owocne dyskusje oraz cenne wskazówki, dzięki którym mogła powstać niniejsza rozprawa.

Profesorowi Akira Inabie z Uniwersytetu w Osace (Japonia) dziękuję za udostępnienie wyników z pomiarów kalorymetrycznych.

Dziękuję profesorowi Marianowi Paluchowi z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego za możliwość udziału w ciśnieniowych pomiarach dielektrycznych.

Dr Żanecie Wojnarowskiej z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego dziękuję za pomoc w przeprowadzeniu badań dielektrycznych w warunkach podwyższonego ciśnienia.

Dr Małgorzacie Jasiurkowskiej-Delaporte dziękuję za wykonanie pomiarów dielektrycznych w nanoporach w laboratorium prof. Friedricha Kremiera w Uniwersytecie w Lipsku (Niemcy).

Dziękuję dr Katarzynie Grzybowskiej z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego za pomoc przy pomiarach za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Profesorowi Kazuya Saito z Uniwersytetu w Tsukubie (Japonia) dziękuję za liczne merytoryczne dysputy.

Dziękuję Doktorantom Międzynarodowego Studium Doktoranckiego IFJ PAN, Pracownikom Oddziału Fizyki Materii Skondensowanej, Uczestnikom Seminarium Oddziału Fizyki Materii Skondensowanej za stworzenie życzliwej atmosfery obfitującej w cenne dyskusje naukowe.

High pressure influence on dynamics and polymorphism of 4-cyano-3-fluorophenyl 4-butylbenzoate

The investigations of liquid crystals are still one of interesting issues, which bring an increasing number of publications. Many of these substances show tendency to reach easily glassy state of isotropic phase or of partially ordered phases. Understanding and description of phenomenon of glass transition seem one of the most important problems in condensed matter physics.

Studies of dynamics and polymorphism presented in this thesis were performed for 4-cyano-3-fluorophenyl 4-butylbenzoate (4CFPB). Molecule of the 4CFPB is characterized by a cyano group and a lateral fluorine atom. Fluorinated substances often show interesting properties, so 4CFPB is a great material for extensive research. Additionally, presented substance occurs a glassformer and shows nematic glass with long range orientational order of molecules.

This thesis is concentrated around dynamics and phase transitions of 4CFPB liquid crystal in various pressure conditions. Polymorphism investigations at normal pressure were performed by adiabatic calorimetry, differential scanning calorimetry and polarizing microscopy observations. Investigated substance shows reach polymorphism with three solid and two liquid phases. During cooling isotropic phase, nematic and glass of the nematic were observed. Heating the sample allowed to identify softening of glass, to propose its new signature and to reveal two crystalline phases. Additionally, at high pressure in isothermal experiment liquid-like smectic A phase was detected. Thanks to measurements of 4CFPB at various pressures, in case of nanopores lower than normal pressure, phase diagram was constructed.

Pressure experiments based on broadband dielectric spectroscopy were carried out at normal pressure, high pressure in isobaric and isothermal conditions and in nanopores. At normal pressure three molecular motions were detected and described. Main of structural processes is connected with motions around short axes and the second with procession of molecules. Secondary process, occurring mostly in glass was positively tested as Johari-Goldstein type and ascribed to librations of molecules. These processes were observed at normal and high pressure. In nanopores additionally absorption peaks connected with raptation motions were found. Heated substance placed in 8 nm nanopores shows collective motions.

Summarizing, 4CFPB glass forming liquid crystal was treated by various pressure conditions. The influence of pressure (higher and lower than normal) on the phase diagram as well as on molecular dynamics was examined. The ranges of pressure and temperature existence of 4CFPB phases were defined. Description of pressure influence on characteristics of complex molecular dynamics was accomplished.

Spis treści

1. Wstęp	9
Wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych.....	12
2. Stan ciekłokrystaliczny	15
2.1 Polimorfizm materii – mezofazy	18
2.2 Polimorfizm ciekłych kryształów.....	20
2.2.1 Faza nematyczna.....	20
2.2.2 Fazy smektyczne	25
2.2.3 Przejścia fazowe w ciekłych kryształach	27
2.3 Molekuła 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu	28
3. Metody badawcze.....	31
3.1 Kalorymetria adiabatyczna	31
3.1.1 Ciepło właściwe.....	31
3.1.2 Kalorymetr adiabatyczny	33
3.2 Mikroskopia polaryzacyjna	35
3.3 Różnicowa kalorymetria skaningowa	37
3.4 Spektroskopia dielektryczna	40
3.4.1 Technika pomiarowa.....	49
3.5. Podsumowanie	50
4. Polimorfizm fazowy 4CFPB	52
4.1 Kalorymetria adiabatyczna	52
4.1.1 Pomiary kalorymetryczne ciepła właściwego	52
4.1.2 Funkcje termodynamiczne.....	54
4.1.3 Podsumowanie badań kalorymetrycznych	57
4.2. Mikroskopia polaryzacyjna	57
4.2.1 Obserwacje mikroskopowe podczas ochładzania.....	58
4.2.2 Obserwacje mikroskopowe podczas ogrzewania	59
4.2.3 Podsumowanie badań mikroskopowych	73
4.3 Przejście szkliste.....	73
4.3.1 Metody otrzymywania szkła	73
4.3.2 Termodynamiczny czy kinetyczny opis zjawiska zeszklenia?.....	74
4.3.3 Podsumowanie badań przejścia szklistego	82
4.4 Podsumowanie badań polimorfizmu 4CFPB.....	83

5. Badania dielektryczne diagramu fazowego i dynamiki molekularnej 4CFPB w różnych warunkach ciśnieniowych.....	86
5.1 Dynamika molekularna w warunkach ciśnienia atmosferycznego	87
5.1.1 Pomiary dielektryczne podczas chłodzenia	87
5.1.2 Pomiary dielektryczne podczas ogrzewania	103
5.1.3 Podsumowanie pomiarów dielektrycznych w warunkach ciśnienia atmosferycznego	111
5.2 Dynamika molekularna w warunkach podwyższonego ciśnienia	113
5.2.1 Eksperyment izobaryczny	114
5.2.2 Eksperyment izotermiczny.....	124
5.2.3 Podsumowanie badań ciśnieniowych	143
5.3 Badania dielektryczne w nanoporach	145
5.3.1 Pomiary podczas ochładzania próbki.....	145
5.3.2 Pomiary podczas ogrzewania próbki	159
5.3.3 Podsumowanie pomiarów dielektrycznych w nanoporach.....	180
5.4 Podsumowanie badań dielektrycznych dla substancji 4CFPB	181
6. Wnioski końcowe	186
Dodatek.....	189
Postery zaprezentowane na międzynarodowych konferencjach	189
Literatura	191

1. Wstęp

Znane od ponad wieku substancje ciekłokrystaliczne są wciąż fascynującym materiałem dla badaczy. W ostatnich dekadach obserwowany jest nieustanny wzrost liczby publikacji traktujących o związkach tej klasy. Ciekawe własności tych materiałów predestynują je do badań nad polimorfizmem fazowym, a także złożoną dynamiką molekuł. Dostępne współcześnie metody eksperymentalne fizyki fazy skondensowanej umożliwiają stworzenie różnorodnych warunków ciśnieniowych pozwalających testować ich wpływ na przejścia fazowe, a także na ruchy cząsteczek substancji. Dodanie dodatkowej zmiennej termodynamicznej, jaką jest oprócz temperatury ciśnienie, pozwalają stworzyć pełniejszy obraz zarówno diagramu fazowego, jak i pokazać wpływ ciśnienia nie tylko na procesy związane z relaksacjami strukturalnymi, ale również relaksacjami drugorzędowymi, niezmiernie ważnymi z punktu widzenia badań przejścia szklistego. Zmiany ciśnienia w materiale pozwalają często odpowiedzieć na pytanie o pochodzenie tego typu procesów.

Zgodnie z tytułem niniejszej rozprawy, głównym celem jaki został przed nią postawiony jest zbadanie wpływu ciśnienia na dynamikę molekuł oraz polimorfizm faz ciekłych i krystalicznych 4-butylobenzoenu 4-cyano-3-fluorofenyłu (4CFPB). Motywacją w wyborze tej substancji do możliwie szerokich badań polimorfizmu i dynamiki było występowanie atomu fluoru oraz grupy cyjanowej CN w molekule. Fluorowane substancje wykazują często zupełnie odmienne własności niż podobne związki nie posiadające tego atomu. Wiązanie pomiędzy atomami węgla i fluoru posiada odmienne właściwości elektronowe niż wiązanie C-H. W badanych układach, kiedy istotne stają się oddziaływania pomiędzy molekułami, interakcje wodoru z fluorem mogą być często przyczyną pojawienia się interesujących własności danego związku. Zaobserwowano także, iż na tego typu wiązanie wodorowe szczególny wpływ może mieć wysokie ciśnienie, powodując odmienne zachowanie molekuł powyżej jego pewnej, charakterystycznej dla substancji granicy. Ponadto pierwiastek fluoru posiada dużą wartość elektroujemności, co nie pozostaje oczywiście bez znaczenia dla wypadkowego momentu dipolowego, który cechuje molekułę. W rozdziale 2., poświęconym wprowadzeniu do opisu własności stanu ciekłokrystalicznego, omówiona została budowa cząsteczki 4CFPB.

Przeprowadzenie dogłębnego studium nad dynamiką i polimorfizmem omawianej substancji możliwe było dzięki metodom pomiarowym omówionym w rozdziale 3. Jedną z podstawowych metod pomiarowych, jaką cechuje wysoka jakość uzyskiwanych wyników, jest kalorymetria adiabatyka, która pozwala badać polimorfizm substancji. Analiza własności termicznych próbki uzupełniona została o pomiary za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Rezultaty badań kalorymetrycznych skonfrontowane zostały z obserwacjami mikroskopowymi w świetle spolaryzowanym. Niemiernie ważną rolę w rozwiązaniu przedstawionych w tytule rozprawy problemów miały pomiary wykonane metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Dzięki tej metodzie możliwe było wykrycie zarówno temperaturowo-ciśnieniowego zakresu istnienia faz, jak i zbadanie dynamiki molekularnej 4CFPB. Związyły opis wykorzystywanych metod eksperymentalnych zawarty został w rozdziale 3.

Substancje ciekłokrystaliczne charakteryzuje na ogół bogaty polimorfizm. Naturalnym wydaje się zatem pytanie w jakich fazach może znajdować się badany związek. W rozdziale 4. poświęconym temu zagadnieniu zbadano przejścia fazowe występujące zarówno podczas ogrzewania, jak i ochładzania próbki. Rezultaty zaprezentowane w tej części pracy dotyczyły badań w ciśnieniu atmosferycznym. Nieodzownym było ustalenie diagramu fazowego w takich warunkach, aby dokonać

analizy wpływu na jego kształt zmian ciśnienia. Rozwiązanie tego problemu możliwe było dzięki izobarycznym oraz izotermicznym eksperymentom ciśnieniowym przy użyciu szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Zmiana warunków ciśnieniowych, w jakich znajduje się substancja może następować nie tylko poprzez jej kompresję. Umieszczenie badanego związku w ograniczonej przestrzeni w nanoporach skutkuje efektem odwrotnym wobec tego jaki uzyskiwany jest podczas zwiększania ciśnienia. Współcześnie ciekłe kryształy znajdują szereg zastosowań przy użyciu niewielkiej ilości substancji w przestrzeni mierzonej skalą nanometryczną. Zrozumienie mechanizmu procesów zachodzących w tych specyficznych warunkach oraz ustalenie ich wpływu na temperatury przejść fazowych wydaje się bardzo ważnym zagadnieniem. Eksperymenty w ograniczonej ścianami nanoporów przestrzeni pozwalają uzyskać warunki odpowiadające obniżonemu ciśnieniu. Jaka jest jego wartość dla zastosowanych cylindrycznych porów o średnicy 6 i 8 nm podczas badań 4CFPB? Odpowiedź znajduje się w rozdziale 5.3.

W kontekście badań procesu zeszklenia, będącego wciąż jednym z ważnych problemów współczesnej fizyki materii skondensowanej, wymagającym podkreślenia jest fakt, że omawiany związek 4CFPB jest glass-formerem tworzącym fazę nematycznego szkła o pewnym uporządkowaniu dalekiego zasięgu, które nie występuje w typowym szkłe uzyskanym z fazy izotropowej. W rozdziale 4., omawiającym polimorfizm badanej substancji, podjęto problem analizy powstawania fazy szklistej zarówno w ujęciu termodynamicznym, jak i dynamicznym. Celem, jaki postawiono przed badaniami procesu zeszklenia była odpowiedź na pytanie o rodzaj szkła, warunki jego otrzymywania, a także opis dynamiki molekuł 4CFPB w okolicach T_g . Dodatkowo omawiając polimorfizm 4CFPB należy wspomnieć, iż cechuje go również bardzo ciekawa własność - proces krystalizacji obserwowany przy ogrzewaniu. Szczegółowy opis kinetyki tego zjawiska wykracza jednak poza ramy tej rozprawy i został przedstawiony w osobnej pracy.

Podobnie jak diagram fazowy, także dynamika molekuł 4-butylobenzoesu 4-cyano-3-fluorofenyłu przebadana została w różnych zakresach ciśnień, również w nanoporach. Celem jaki postawiono przed analizą eksperymentów dielektrycznych opisaną w rozdziale 5. było zbadanie procesów relaksacyjnych w poszczególnych fazach 4CFPB. Zidentyfikowane oraz scharakteryzowane zostały ruchy molekuł 4CFPB podczas ogrzewania i ochładzania próbki. Oprócz opisu kooperacyjnych procesów strukturalnych, niezwykle istotne było zbadanie pochodzenia relaksacji drugorzędowej. Procesy te mogą mieć bowiem pochodzenie zarówno inter-, jak i intramolekularne. Fragment rozdziału 5.1 poświęcono na identyfikację źródła relaksacji występującej w fazie szklistej badanego związku. Dzięki wykorzystaniu opisu dynamiki w warunkach ciśnienia atmosferycznego, możliwe było porównanie wpływu wysokiego ciśnienia na charakter procesów strukturalnych i drugorzędowych. Na koniec przeprowadzono analizę pasm absorpcyjnych zarejestrowanych w nanoporach. W każdym z omawianych warunków ciśnieniowych dokonano dokładnego dopasowania dostępnych modeli teoretycznych do wartości eksperymentalnych. Analiza współczynników kształtu pozwoliła na określenie korelacji ruchów molekuł, będących źródłem obserwowanych pasm absorpcji dielektrycznej. Najistotniejszym parametrem opisującym dynamikę jest czas relaksacji, który możliwy był do ustalenia z wysoką dokładnością dzięki analizie widm dielektrycznych dostępnymi modelami. Finalnie, ważnym pytaniem, które należy postawić jest wpływ, jaki mają zmiany ciśnienia na temperaturową zależność czasów relaksacji obserwowanych procesów.

Reasumując, niniejsza praca podzielona została na sześć części, z których każda stanowi nieodłączny fragment badań nad polimorfizmem i dynamiką 4CFPB w warunkach zmienianej temperatury i ciśnienia oraz dodatkowo w nanoporowatych matrycach. Pierwszą z nich stanowi krótki wstęp, będący przewodnikiem po kolejnych rozdziałach rozprawy. W rozdziale 2. omówiono

wybrane własności stanu ciekłokrystalicznego, w tym przedstawiona została budowa molekuly 4CFPB oraz jej podstawowe parametry, uzyskane na drodze obliczeń kwantowo-chemicznych, niezbędne do interpretacji wyników otrzymanych w nanoporach. Przeprowadzenie dogłębnego studium nad dynamiką i polimorfizmem omawianej substancji możliwe było dzięki metodom pomiarowym omówionym w rozdziale 3. W kolejnej 4-tej części rozprawy znajdują się wyniki badań polimorfizmu przy ciśnieniu atmosferycznym. Korzystając z nich, możliwe stało się spojrzenie na przejścia fazowe w 4CFPB poprzez obraz zmian dynamiki w różnorodnych warunkach ciśnieniowych, co zostało przedstawione w rozdziale 5-tym. Szósty, ostatni rozdział stanowi krótkie podsumowanie ważniejszych rezultatów, jakie udało się uzyskać na drodze eksperymentów przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy. W końcowej części, oprócz bibliografii, dodane zostały postery przedstawione na międzynarodowych konferencjach, zawierające część wyników zebranych w rozdziałach 4 i 5. Spis opublikowanych prac, a także referatów, które dotyczą znacznej części zagadnień składających się na prezentowaną rozprawę wyszczególniony został poniżej.

Wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych

Większa część wyników niniejszej pracy opublikowana została w czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej. Ponadto rezultaty badań omówione zostały w trakcie referatów wygłoszonych podczas konferencji oraz seminariów naukowych. Poniżej znajduje się wykaz tych wystąpień oraz lista publikacji.

Spis publikacji

- T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodź, E. Juszyńska, J. Krawczyk, Ż. Wojnarowska, M. Paluch, Dielectric Spectroscopy Studies of 4-Cyano-3-fluorophenyl 4-Butylbenzoate Liquid Crystal at High Pressure, *Acta Physica Polonica A* 122 (2012) 378-381
- A. Inaba, H. Suzuki, M. Massalska-Arodź, T. Rozwadowski, Polymorphism and thermodynamic functions of liquid crystalline material 4-cyano-3-fluorophenyl 4butylbenzoate, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 54 (2012) 204–210
- T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodź, Ż. Wojnarowska, M. Paluch, E. Juszyńska, J. Krawczyk, Isothermal high-pressure studies of 4-cyano-3-fluorophenyl 4-butylbenzoate dynamics near room temperature, *Physical Review E*, 86 (2012) 051702
- M. Jasiurkowska-Delaporte, E. Juszyńska, Ł. Kolek, J. Krawczyk, M. Massalska-Arodź, N.Osiecka, T. Rozwadowski, Signatures of glass transition in partially ordered phase, *Liquid Crystals*, 40 (2013) 1436-1442
- T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodź, J. Krawczyk, E. Juszyńska-Gałązka, Molecular dynamics of 4-cyano-3-fluorophenyl 4-butylbenzoate (4CFPB) glass-forming liquid crystal in unidirectional silicon nanopores, *Liquid Crystals* 41 (2014) 1073-1079.

Równocześnie w następujących artykułach opublikowano wyniki nie wiążące się bezpośrednio z niniejszą rozprawą:

- Ł. Kolek, M. Massalska-Arodź, M. Paluch, K. Adrjanowicz, T. Rozwadowski, D. Majda, Dynamics in ferro- and antiferroelectric phases of a liquid crystal with fluorinated molecules as studied by dielectric spectroscopy, *Liquid Crystals* 40 (2013) 1082-1088
- T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodź, Ł. Kolek, K. Grzybowska, A. Bąk, K. Chłędowska, Kinetics of Cold Crystallization of 4-Cyano-3-fluorophenyl 4-Butylbenzoate (4CFPB) Glass Forming Liquid Crystal. I. Nonisothermal Process As Studied by Microscopic, Calorimetric, and Dielectric Methods, *Crystal Growth & Design* 15 (6) (2015) 2891–2900

- J. Krawczyk, M. Massalska-Arodź, T. Rozwadowski, Low energy dynamics in various phases of 8*OCB and 5*CB glass forming materials as seen by inelastic neutron scattering, wysłane do Journal of Non-Crystalline Solids (2016).

Lista referatów

Referaty, których tematyka dotyczy badań składających się na niniejszą dysertację:

- *Ciśnieniowe badania dielektryczne dla 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu*, 19.04.2011, Seminarium Zakładu Badań Strukturalnych
- *Badanie dynamiki w 4-butylobenzoesanie 4-cyjano-3-fluorofenyłu przy podwyższonym ciśnieniu*, 20.05.2011, X Katowicko-Krakowskie Seminarium „Fizyka Fazy Skondensowanej”
- *Badania dielektryczne dla 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu przy podwyższonym ciśnieniu*, 13.06.2011, VII Ogólnopolska Konferencja "Rozpraszanie neutronów i metody komplementarne w badaniach faz skondensowanych", Chlewiska k/Siedlec
- *4-butylobenzoesan 4-cyjano-3-fluorofenyl: kalorymetria adiabatyczna i mikroskopia polaryzacyjna*, 12.09.2012, XVIII Ogólnopolska Konferencja „Kryształy Molekularne 2012”, Gdańsk
- *Sytuacja fazowa oraz dynamika 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu*, 24.10.2012, Środowiskowe Seminarium Fizyki Ciała Stałego, Uniwersytet Jagielloński
- *Badania dielektryczne 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu w nanoporach*, 20.06.2013, VIII Ogólnopolska Konferencja "Rozpraszanie neutronów i metody komplementarne w badaniach faz skondensowanych", Chlewiska
- *Phase polymorphism and molecular dynamics of 4CFPB liquid crystal*, 5.11.2014, University of Tsukuba, Tsukuba, Japonia,
- *Przejście szkliste w ciekłym kryształ 4CFPB*, 9.06.2015, VIII Ogólnopolska Konferencja "Rozpraszanie neutronów i metody komplementarne w badaniach faz skondensowanych", Chlewiska k/Siedlec
- *Dynamika molekularna i polimorfizm w nematycznym glassformerze 4CFPB*, 21.06.2016, Katowicko-Krakowskie Seminarium „Fizyka Fazy Skondensowanej”, Chorzów
- *Wpływ ograniczonej geometrii na dynamikę 4CFPB w okolicy zeszklenia*, 22.06.2016, III Seminarium Naukowe Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego, Kraków

Wystąpienia nie związane z prezentowaną rozprawą:

- *Interaktywne systemy wspomaganie nauczania*, 24.11.2009, Seminarium Zakładu Badań Strukturalnych
- *Człowiek - najlepsza inwestycja*, Projekt UE „Odkryj swój potencjał”, Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Wyspiańskiego w Rymanowie, 30.11.2012 - ref. popularyzatorski dotyczący badań w zakresie współczesnej fizyki w IFJ PAN oraz ciekłych kryształów
- *Dwoista natura zimnej krystalizacji*, 30.07.2015, Audycja: Radiowa Akademia Nauk, Radio TOK FM, <http://skroc.pl/fb489>

2. Stan ciekłokrystaliczny

Nauka zna przypadki problemów, jak niektóre zagadnienia astronomiczne, wymagających rozwiązywania stuleciami. Inne zjawiska zostały opisane dość szybko od momentu ich wykrycia, by niemal natychmiast znaleźć zastosowanie w życiu codziennym. Jednak odkrywanie wielu faktów związanych z ciekłokrystalicznością substancji trwało stosunkowo długo, a badania te były w cieniu innych problemów fizyki przez długi okres czasu. Musiało upłynąć wiele dekad nim nauka ze zdwojoną siłą zaczęła badać klasę substancji zaobserwowaną pod koniec XIX wieku przez Friedricha Reinitzera jako mętna ciecz [1]. Zapalnikiem tych szeroko zakrojonych badań był oczywiście rozwój elektroniki i informatyki, który wymusił powstawanie coraz to doskonalszych łączników pomiędzy naszymi zmysłami, a zdobycami współczesnej myśli technicznej [2,3,4]. Jak ważnymi materiałami dla współczesnego społeczeństwa są ciekłe kryształy niech świadczy fakt, iż nie tylko fizyka i chemia obejmują swoim zasięgiem zainteresowań ciekłe kryształy, lecz są one także cenne dla artystów [5,6], a przede wszystkim w różnorodnych gałęziach przemysłu [7,8,9,10], medycynie [11,12], kryminalistyce [12]. Zapotrzebowanie na wszelkich rozmiarów wyświetlacze cechujące się energooszczędnością, zachowujących możliwie kompaktowe wymiary, mające wyśmienite parametry wizualne, stało się wyzwaniem dla ostatnich pokoleń naukowców i inżynierów [4,5,7]. Nietrudno jest dostrzec fakt, iż ciekłe kryształy zaczęły nas otaczać w życiu codziennym, stając się naszym towarzyszem nie tylko w postaci wszechobecnych ekranów, ale także będąc wykorzystywane między innymi w indykatorach temperatury, farbach i emulsjach, markerach biologicznych, czy urządzeniach elektrooptycznych [12,13].

Zainteresowanie ciekłymi kryształami na polu wielu dziedzin nauki i techniki spowodowane jest anizotropią własności fizycznych występującą w stosunku do wyróżnionego kierunku w przestrzeni. Dotyczy to wielu wprowadzonych do ich opisu parametrów, posiadających cechy stałych materiałowych. Są to współczynnik załamania światła, statyczna przenikalność elektryczna, stałe elastyczne oraz lepkość [14].

Powszechne zastosowania ciekłych kryształów spowodowane są głównie charakteryzującą je dużą wartością anizotropii optycznej, którą łatwo jest zmieniać [15]. Powoduje to, iż znajdują zastosowania w urządzeniach modulujących promieniowanie w zakresie widzialnym i podczerwonym. Interesujące z punktu widzenia zastosowań jest występowanie dużej anizotropii dielektrycznej, także dla promieniowania o częstotliwościach terahercowych [15,16,17,18]. Tego typu promieniowanie jest silnie absorbowane przez wodę oraz metale, natomiast posiada zdolność przenikania przez takie materiały jak papier, tworzywa sztuczne, tkaniny, drewno, cement, ceramikę. Wykorzystanie urządzeń w terahercowym obszarze promieniowania umożliwia nie tylko wykrywanie broni, czy też nielegalnych substancji, ale również obrazowanie medyczne, wykrywanie raka nabłonka, kontrolę jakości wyprodukowanych materiałów, kontrolowanie procesów produkcji, badanie składu chemicznego leków. Promieniowanie terahercowe jest bezpieczniejsze dla organizmów żywych ze względu na jego niejonizujący charakter, co odróżnia go od promieniowania X [19,20]. Dla wyżej wymienionych celów konstruuje się w oparciu o nematyczne ciekłe kryształy przesuwniki fazowe przestrajalne elektrycznie, a także przestrajalne filtry sterowane dwuczęstotliwościowymi ciekłymi kryształami, posiadającymi zarówno ujemną jak i dodatnią anizotropię dielektryczną w zależności od częstotliwości pola, fazowe ciekłokrystaliczne siatki dyfrakcyjne sterowane elektrycznie, przesuwniki fazowe przestrajalne magnetycznie, filtry Lyota [21,22,23,24].

Ciekłe kryształy użyteczne są dla badaczy także, ze względu na swoją zdolność do orientowania molekuł niektórych rozpuszczonych w nich substancji, a także zawieszonych w nich cząstek

koloidalnych. Do tego typu cząstek zaliczają się między innymi ziarna ferromagnetyczne, co wykorzystywane jest przy orientowaniu molekuł substancji w badaniach za pomocą np. magnetycznego rezonansu jądrowego NMR, czy elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR [25]. Dzięki takim własnościom ciekłych kryształów otrzymywane są również ciecze ferromagnetyczne [26].

Występowanie struktur ciekłokrystalicznych w przyrodzie ożywionej powoduje, iż prowadzone nad nimi badania biologów i biofizyków koncentrują się wokół poznania zjawisk istotnych dla procesów życiowych w organizmach, w tym także zjawisk niepożądanych. Poznanie struktury i dynamiki substancji ciekłokrystalicznych występujących w organizmach pozwala na opis wielu mechanizmów biologicznych. Między innymi elementy budujące błonę komórkową są ciekłokrystaliczne, ich funkcją jest zabezpieczenie przed zniszczeniem błony, gdy wzrasta temperatura układu [27].

Na marginesie warto dodać, że w ciekłych kryształach artyści odnajdują piękno w postaci rewii kolorów i kształtów widocznych na teksturach ciekłokrystalicznych. Filozofowie i socjologowie odkrywają analogie pomiędzy fizycznymi własnościami tych substancji, a procesami opisującymi życie w społeczeństwie [14].

Początkowo dla naukowców ciekłe kryształy nie jawiły się jako materiały o tak ciekawych własnościach. Nie widzieli w nich jeszcze materiałów przyszłości. Jednym z pionierów badań w tej dziedzinie był Friedrich Reinitzer [1], który w 1888 roku przy pracach nad syntezą estrów cholesterolu spostrzegł, iż benzoesan cholesterolu podgrzewany z fazy stałej nie topnieje od razu do przezroczystej cieczy. Zauważył on, że substancja ta topi się dwuetapowo. Najpierw w temperaturze 419 K staje się mętną cieczą, a dopiero w 452 K topnieje do cieczy przezroczystej. W 1889 roku Otto Lehmann [28] stwierdził, iż zjawisko obserwowane przez Reinitzera jako mlecznobiała ciecz to nowy stan skupienia materii. Nazwał go płynącym kryształem, z niemieckiego *flüssige Kristalle*. Nazwa ta ewoluowała, by utrwalić się w powszechnym użytku jako ciekły kryształ. Należy jednak zauważyć, że istnieją przesłanki, iż już 30 lat przed Reinitzerem, Heintz, Virchow, oraz Mettenheimer zaobserwowali zjawisko występowania dwójfomnej cieczy w czasie badań stearyny i mieliny [29].

Ważną publikacją w początkowym okresie zainteresowania ciekłymi kryształami była książka D. Vorländera „Krytalografia chemiczna cieczy” [30,14] wydana w 1905 roku. Przeprowadził on syntezę około 250 substancji ciekłokrystalicznych. W 1922 roku G. Friedel [31,14] dokonał podziału ciekłych kryształów ze względu na ułożenie tworzących je molekuł na: nematyki, smektyki i cholesteryki. W Polsce ważne prace dotyczące własności magnetycznych, elektrycznych i reologicznych p-azoksyanizolu (PAA) przedstawili w latach 30. XX wieku Mieczysław Jeżewski oraz Marian Mięśowicz [32]. Wyznaczenie współczynników lepkości przez Mięśowicza stało się istotnym wkładem w rozwój wiedzy o ciekłokrystalicznym stanie skupienia materii, cennym także dla następnych pokoleń badaczy [33,34,35]. Za początek ery renesansu badań nad ciekłymi kryształami można uznać rok 1964, kiedy to George Heilmeyer skonstruował pierwszy ciekłokrystaliczny wyświetlacz LCD – z języka angielskiego „liquid crystalline display” [36].



Rysunek 2.1 Fotografia, na której znajduje się twórca pierwszego wyświetlacza ciekłokrystalicznego George Heilmeyer [37].

Richard Williams badając własności elektro-optyczne materiałów ciekłokrystalicznych odkrył, iż można sterować ułożeniem molekuł za pomocą napięcia elektrycznego. W ten sposób stało się możliwe uzyskiwanie w badanym materiale mniej lub bardziej przezroczystych obszarów. George Heilmeyer [37] zajął się praktycznym wykorzystaniem tego zjawiska. W efekcie jego prac powstał pierwszy działający wyświetlacz LCD, wykorzystujący dynamiczny tryb rozpraszania DSM – z języka angielskiego „dynamic scattering mode” [36]. Jego ekran, pod wpływem dostarczonego napięcia, automatycznie przechodził od stanu w pełni przezroczystego do stanu mętnie mlecznego, wyświetlając daną informację (rysunek 2.1).



Rysunek 2.2 Zegarek z nematycznym ciekłokrystalicznym wyświetlaczem.

Niedługo później w 1969 roku James Fergason w Instytucie Ciekłych Kryształów w Kent State University odkrył efekt skręconego nematyka TN, z języka angielskiego twisted nematic, by w roku 1971 stało się możliwe wyprodukowanie wyświetlacza opartego o tego rodzaju materiał aktywny optycznie [38]. Takie ekrany szybko wyparły te typu DSM opracowane przez Heilmeyera, gdyż działały przy znacznie mniejszym napięciu, a zatem miały mniejsze zapotrzebowanie na energię elektryczną. W roku 1972 za sprawą T. Petera Brodiego powstaje pierwszy wyświetlacz z aktywną matrycą [39]. Japońska firma Matsushita w 1979 roku wypuściła na rynek pierwszy kolorowy wyświetlacz LCD [40]. Następne lata obfitują w lawinowo napędzający się postęp technologiczny, bazujący na materiałach ciekłokrystalicznych będących w ciągłym zainteresowaniu świata nauki [40]. Równoległe z rozwojem technologii wytwarzania doskonalszych ekranów, atrakcyjne stają się ciekłe kryształy także dla naukowców w wielu ośrodkach na świecie. Począwszy od lat 70. i 80. XX wieku aż do dnia dzisiejszego są one wciąż intensywnie badanymi materiałami w fizyce fazy skondensowanej. Baza publikacji na temat ciekłych kryształów rośnie z roku na rok, a w ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost

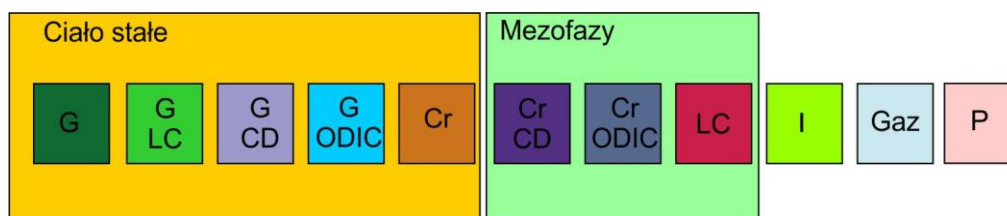
liczby publikacji z tej dziedziny (tabela 2.1) [41]. Świadczy to o tym, jak aktualny i ważny pozostaje problem opisu praw rządzących tą klasą substancji.

Tabela 2.1 Liczba publikacji dotyczących badań ciekłych kryształów w ostatnich latach według Thomson Reuters Web of Science [41].

Rok wydania publikacji	Liczba publikacji
1995	2219
1996	2246
1997	2466
1998	2712
1999	5081
2000	2666
2001	5613
2002	5073
2003	5075
2004	5952
2005	6272
2006	6708
2007	6653
2008	6885
2009	6918
2010	20220
2011	19200
2012	19116
2013	21989
2014	21299

2.1 Polimorfizm materii – mezofazy

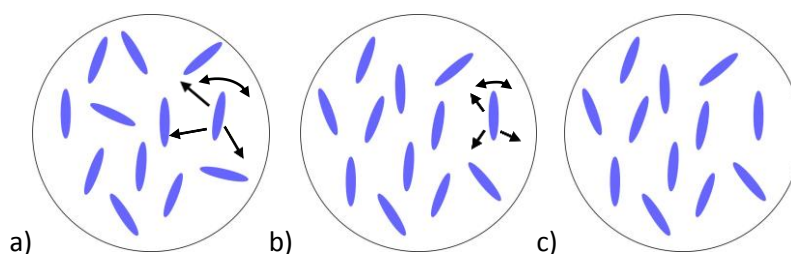
Polimorfizm, oznacza z języka z greckiego wiele postaci jednego bytu. Słowo to samo w sobie jest polimorficzne, odnosi się do różnych zagadnień w wielu dziedzinach nauki [42]. W fizyce fazy skondensowanej odnajdujemy jego znaczenie jako własność substancji polegającą na występowaniu dwóch lub więcej faz termodynamicznych. Badania nad polimorfizmem pokazują jak bogaty wachlarz stanów skupienia może posiadać materia [43].



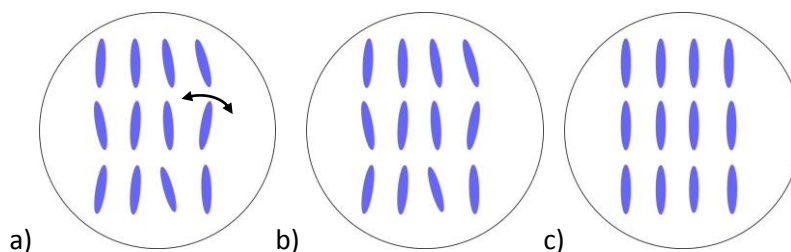
Rysunek 2.3 Istniejące fazy materii skondensowanej: G –szkło, G LC – szkło ciekłego kryształu, G CD – szkło CONDIS, G ODIC – szkło ODIC, Cr- kryształ, Cr CD – kryształ CONDIS, Cr ODIC – kryształ ODIC, LC – ciekły kryształ, I – ciecz izotropowa. Fazy rozproszone: Gaz – faza gazowa, P – plazma.

Istnienie danej fazy wywoływane jest przez takie czynniki zewnętrzne jak zmiana temperatury oraz ciśnienia i zależy od tempa tych zmian. Każda faza charakteryzuje się pewną strukturą, a także pewną dynamiką molekuł, co jest wynikiem oddziaływań między i wewnątrz molekularnych. Moment przejścia z jednego stanu skupienia materii do innego następuje w chwili zaburzenia równowagi ustalonej wymienionymi czynnikami.

Ważnym faktem odnotowanym wiele lat temu w fizyce fazy skondensowanej jest występowanie faz termodynamicznych pomiędzy kryształem, a cieczą izotropową. Stany te różnią się dynamiką molekuł, mianowicie ich ruchami takimi jak rotacja, translacja i ruchy konformacyjne. Ruchy te mają wysokoamplitudowy charakter w przypadku fazy izotropowej, podczas, gdy nie są obserwowane w kryształach. Stany materii, które w przypadku stopniowego ogrzewania substancji od fazy kryształu wykazują uruchomienie molekuł, związane z odblokowaniem ich kolejnych stopni swobody, nazywa się mezofazami [45]. Ze względu na brak pełnego uporządkowania molekuł i występującą ich dynamikę, mezofazy ulegają na ogół łatwo zeszkleniu (rysunek 2.4).



Rysunek 2.4 Ilustracja uporządkowania oraz dynamiki molekuł w przypadku a) cieczy, b) cieczy przechłodzonej, c) szkła.

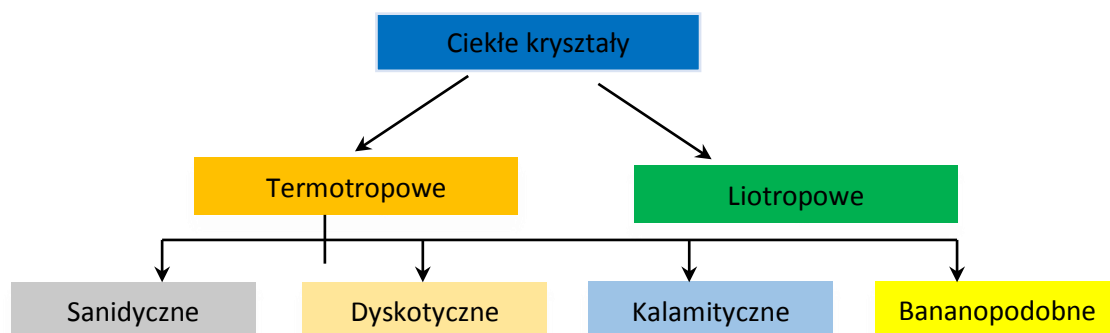


Rysunek 2.5 Schemat uporządkowania oraz dynamiki cząstek dla następujących faz: a) kryształ ODIC, b) szkło kryształu ODIC oraz c) kryształ.

Dokonując krótkiej charakterystyki mezofaz należy przyjrzeć się kryształom ODIC, kryształom CONDIS oraz ciekłym kryształom LC. Kryształy typu ODIC (rysunek 2.5), których nazwa wzięła się z języka angielskiego od „orientationally disordered crystal”, posiadają pozycyjne uporządkowanie cząsteczek, które mają znaczną swobodę rotacji. W przypadku molekuł o kształcie sferycznym, tego typu kryształy nazywane są kryształami plastycznymi. Kryształy typu CONDIS („conformationally disordered”) są tworzone przez silnie wydłużone molekuły, które posiadają swobodę zmian konformacji, ale ich rozłożenie w przestrzeni charakteryzuje porządek pozycyjny i orientacyjny. Kolejną z mezofaz są ciekłe kryształy LC. Charakteryzują się one dalekozasięgowym uporządkowaniem orientacyjnym tworzących je cząsteczek podobnie jak kryształy, przy jednoczesnym zachowaniu zdolności do płynięcia substancji, co jest cechą cieczy. Ciekłokrystaliczną fazę wykazują substancje organiczne tworzone przez molekuły o anizotropowym kształcie [46].

2.2 Polimorfizm ciekłych kryształów

Ciekłe kryształy podzielić można ze względu na własności termodynamiczne na termotropowe oraz liotropowe. Uzyskanie fazy ciekłokrystalicznej w przypadku liotropowych ciekłych kryształów możliwe jest dzięki rozpuszczeniu danej substancji organicznej w określonym stężeniu i temperaturze. Tego rodzaju mezofaza tworzona jest przez prętopodobne lub dyskopodobne molekuly ciekłego kryształu liotropowego oraz cząsteczki nieorganicznego rozpuszczalnika. Ciekłe kryształy termotropowe charakteryzuje fakt, iż mezofazy uzyskuje się w nich na drodze zmiany takich parametrów termodynamicznych jak temperatura i ciśnienie.



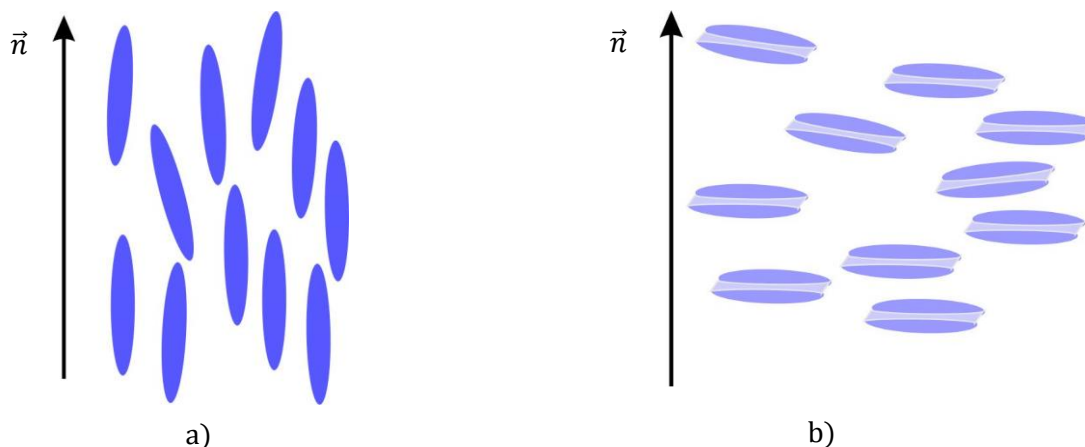
Rysunek 2.6 Klasyfikacja ciekłych kryształów.

Ze względu na kształt cząsteczek tworzących termotropowe mezofazy wyróżnić można ciekłe kryształy sanidyczne, których molekuly mają kształt listew, ciekłe kryształy dyskotyczne w przypadku cząsteczek o kształcie dysków, ciekłe kryształy kalamityczne o molekułach prętopodobnych, a także ciekłe kryształy bananopodobne, których cząsteczki mają zakrzywiony kształt [14, 47] (rysunek 2.6).

Opis polimorfizmu ciekłych kryształów nie jest problemem trywialnym, ze względu na dużą liczbę faz jakie te substancje mogą wykazywać i złożoność diagramu fazowego.

2.2.1 Faza nematyczna

Najmniej uporządkowaną fazą stanu ciekłokrystalicznego jest faza nematyczna – oznaczana N. Molekuly tej fazy mają tendencję do układania się równolegle względem siebie, a uprzywilejowany kierunek ułożenia długich osi molekuł opisany jest przez wektor \vec{n} zwany direktorem. Direktor wyznaczany jest poprzez uśrednioną orientację wszystkich molekuł w układzie. W praktyce doświadczalnie direktory ustala się dzięki polu magnetycznemu i elektrycznemu, które są czynnikami porządkującymi molekuly, a także poprzez odpowiednie przygotowanie powierzchni, na której badamy nematyki. Nematyki posiadają więc jednowymiarowe uporządkowanie dalekiego zasięgu długich osi cząsteczek. Nie wykazują natomiast, podobnie jak izotropowe cieczy, uporządkowania środków ciężkości molekuł w przestrzeni. Rozłożenie ich jest przypadkowe, co przedstawia rysunek 2.7 [14].



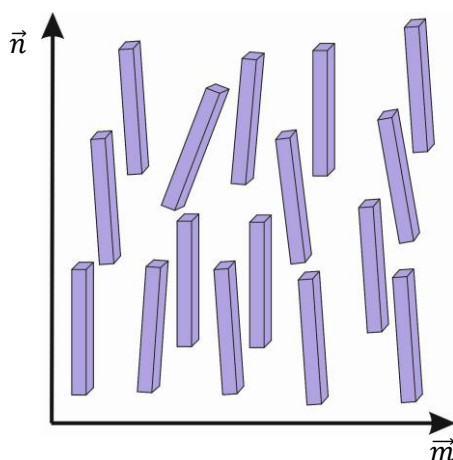
Rysunek 2.7 Struktura jednoosiowego nematyka a) kalamitycznego, b) dyskotycznego.

Pierwotnie za ciekłe kryształy nematyczne uważano jedynie nematyki jednoosiowe. W ich przypadku uporządkowanie głównych osi molekuł występuje tylko wzdłuż jednego direktora \vec{n} . Realizacja takiej struktury możliwa jest dla substancji zbudowanych z molekuł o wydłużonym kształcie lub ze spłaszczonych cząsteczek dyskotycznych. Wiedzę tę uzupełnił Freiser w 1970 roku, wykazując istnienie termotropowego nematyka dwuosiowego dla molekuł w kształcie sztabek (rysunek 2.8) [48,49]. Jego teoretyczne rozważania oparte na modelu Maiera – Saupe [50] przewidywały fazę, w której cząsteczki układają się wzdłuż dwóch prostopadłych do siebie direktorów \vec{n} oraz \vec{m} . Freiser przedstawił również możliwą kolejność faz, przy ochładzaniu badanych przez siebie układów ciekłokrystalicznych:

ciecz izotropowa \rightarrow nematyk jednoosiowy \rightarrow nematyk dwuosiowy.

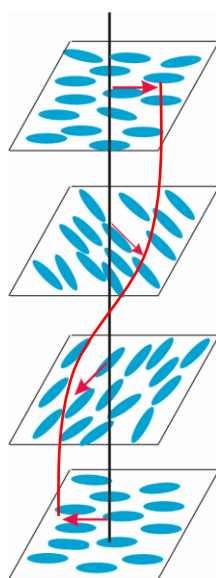
Dopiero 10 lat później Yu i Saupe potwierdzili istnienie nematycznych faz dwuosiowych, jednak jedynie dla układów liotropowych [51]. Należy dodać, że z tego względu ich sekwencja faz może być inna niż w przypadku ciekłych kryształów termotropowych przewidywanych teoretycznie, szczególnie w warunkach niskich temperatur. W ciągu następných lat pojawiały się doniesienia o kolejnych związkach z dwuosiową fazą nematyczną, jednak uzyskiwanych dla mezofaz liotropowych.

Badania teoretyczne w tej dziedzinie spotkały się dopiero z eksperymentalnymi w 2004 roku, kiedy potwierdzono istnienie termotropowych dwuosiowych nematyków [52,53,54]. Były to substancje zbudowane z molekuł banonopodobnych oraz o kształcie tetrapodu.



Rysunek 2.8 Ilustracja porządku molekularnego w dwuosiowym nematyku.

Istnieją także struktury nematyczne, które zbudowane są przez specyficzne molekuly posiadające w swej budowie asymetryczny atom węgla. Tego typu cząsteczki zwane molekulami chiralnymi tworzą fazę cholesterolową oznaczaną N^* lub Ch (pomijając fazy ferroelektryczne tworzone przez molekuly o poprzecznym momencie dipolowym [55]). W fazie tej, molekuly rozmieszczone są na płaszczyznach, równoległe do siebie, a w każdej kolejnej molekularnej warstwie są obrócone o pewien jednakowy kąt (rysunek 2.9). Skok powstającej w ten sposób spirali cholesterolowej jest najczęściej większy o 3-4 rzędy wielkości od rozmiaru molekuly, będącej składnikiem fazy N^* . Możliwe zatem jest, aby skok spirali był porównywalny z długością fali światła, czego efektem są specyficzne własności optyczne, między innymi selektywne odbicie światła przez próbki cholesterolowe. Możliwość sterowania za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego rozmiarem skoku spirali tworzonej przez molekuly w fazie cholesterolowej, predestynuje substancje posiadające tę fazę jako materiały wykorzystywane w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych [56, 14].



Rysunek 2.9 Ułożenie typowych prętopodobnych molekuł względem direktora w fazie cholesterolowej N^* .

2.2.1.1 Parametr porządku

Użytecznym parametrem, który pozwala na analizę przejść fazowych pomiędzy fazami ciekłokrystalicznymi o różnych symetriach jest odpowiednio zdefiniowany parametr porządku. Definicja tej wielkości zakłada, aby jej wartość była równa 0 dla struktur nieuporządkowanych, różna od 0 dla stanów posiadających pewne uporządkowanie i równa 1 dla stanów krystalicznych. Parametr ten zatem zmienia się w czasie przejść fazowych, stając się szczególnie ważny w badaniach nad substancjami ciekłokrystalicznymi, wykazującymi bogaty polimorfizm [57].

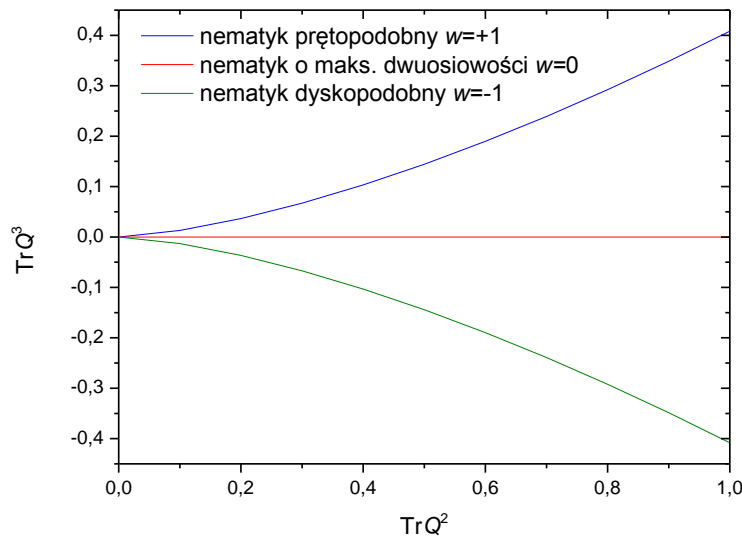
Parametr porządku Q jest z definicji tensorem drugiego rzędu, symetrycznym i bezśladowym o wymiarach 3×3 [57,58,59]. Podatność magnetyczna χ oraz przenikalność elektryczna ϵ są makroskopowymi wielkościami fizycznymi, które definiują parametr Q . Natomiast wielkością mikroskopową, która determinuje wielkość Q jest anizotropia kształtu molekuł. Najogólniejsza postać parametru Q wygląda następująco [60,61]:

$$\begin{aligned}
Q_{\alpha\beta} &= S \left(n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) + P \left(m_{\alpha} m_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \\
&= \frac{(2S-P)}{\sqrt{6}} \left[\sqrt{\frac{3}{2}} \left(n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \right] - \frac{P}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} (l_{\alpha} l_{\beta} - m_{\alpha} m_{\beta}) \right].
\end{aligned} \tag{2.1}$$

$\{\hat{l} = \hat{m} \times \hat{n}, \hat{m}, \hat{n}\}$ to baza wektorów własnych Q ortonormalnych do wartości własnych $\left\{-\frac{1}{3}S - \frac{1}{3}P, -\frac{1}{3}S + \frac{2}{3}P, \frac{2}{3}S - \frac{1}{3}P\right\}$, współczynniki S oraz P mają nieujemne wartości. Dokonując analizy wartości własnych Q można przeprowadzić klasyfikację fazową badanego układu. Gdy $S=P=0$ wszystkie wartości własne znikają. W takim przypadku występuje nieuporządkowana faza izotropowa. Kiedy układ posiada pewne uporządkowanie, jakim charakteryzuje się nematyk jednoosiowy, dwie z trzech wartości własnych Q są sobie równe. Sytuacja taka ma miejsce, gdy $S=0, P \neq 0$ lub $S \neq 0, P=0$ lub $S=P$. Dla wartości tych parametrów można podać warunek $w^2=1$, który spełniać musi parametr Q , gdzie:

$$w = \sqrt{6} \frac{\text{Tr}Q^3}{(\text{Tr}Q^2)^{\frac{3}{2}}}. \tag{2.2}$$

Dla jednoosiowych nematyków $w=\pm 1$. Dla fazy prętopodobnej w przybiera wartość $+1$, natomiast dla układu dyskopodobnego $w=-1$. W najogólniejszym przypadku mamy do czynienia ze strukturą nematyczną dwuosiową, parametr porządku Q posiada trzy różne wartości własne, a $w^2 < 1$. Maksymalna dwuosiowość obserwowana jest dla $w=0$, wtedy pomiędzy parametrami S oraz P istnieje zależność $2S=P$ [58,59].



Rysunek 2.10 Obszar występowania faz nematycznych.

W przypadku omawianych faz nematycznych spełniony jest warunek $w^2 \leq 1$. Fakt ten determinuje zależność pomiędzy $\text{Tr}Q^2$ a $\text{Tr}Q^3$ wynikającą z równania 2.2. Na tej podstawie, na rysunku 2.10 zilustrowany został zakres występowania faz nematycznych, o odpowiadających im wartościach parametru w , w przestrzeni śladów. Fazy jednoosiowe zaznaczone są liniami o kolorach niebieskim i zielonym, odpowiednio dla nematyka prętopodobnego oraz dyskopodobnego. Pomiedzy nimi znajduje się obszar występowania faz dwuosiowych, czerwona linia odpowiada maksymalnej dwuosiowości tej struktury. Fazie izotropowej przyporządkowany jest punkt (0,0).

2.2.1.2 Direktor

W celu zdefiniowania wyróżnionego kierunku w przestrzeni, zwanego директором, wzdłuż którego układają się molekuly w fazach ciekłokrystalicznych niezbędne jest wykorzystanie parametru porządku Q . Direktorem \hat{n} określa się wektor własny Q o największej na moduł niezdegradowalnej wartości własnej. W przypadku nematyka jednoosiowego, którego molekuly są symetryczne osiowo parametr porządku ma następującą postać [57,62]:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2(\theta) - 1 \rangle \sqrt{\frac{3}{2}} \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right), \quad (2.3)$$

gdzie θ oznacza kąt pomiędzy директором \hat{n} , a długą osią molekuly, a wyrażenie $\langle 3\cos^2(\theta) - 1 \rangle$ przyjmujące wartości od 0 do 2 określa średnią wartość takich ułożeń molekuly w całym układzie. Maksymalna wartość $\langle 3\cos^2(\theta) - 1 \rangle$ odnotowywana jest wówczas, gdy wszystkie molekuly ułożone są dokładnie wzdłuż direktora \hat{n} , mówi się wówczas o idealnym porządku. Oczywiście wyrażenie to przyjmuje wartość 0, kiedy układ znajduje się w fazie izotropowej.

Charakterystyczną cechą molekuly ciekłokrystalicznych jest anizotropia ich kształtu. Jej wielkość opisywana jest poprzez stosunek długości do szerokości cząsteczki. Typową wartością tego stosunku dla prętopodobnych molekuly, które tworzą stabilne fazy nematyczne, jest zazwyczaj przedział od około 4-6. W przypadku nematyków dyskopodobnych iloraz ten przybiera wartości odwrotne ($\frac{1}{4} - \frac{1}{6}$). Rzeczywiste rozmiary molekuly tworzących układy ciekłokrystaliczne zawierają się w przedziale od około dziesięciu do tysięcy nanometrów. Związane z tym faktem jest określenie tych faz mianem faz mezoskopowych.

2.2.1.3 Własności nematyków

Nematyki charakteryzuje, podobnie jak inne fazy ciekłokrystaliczne, brak ograniczeń dla translacyjnych stopni swobody jakie mamy dla kryształów. Fakt ten obserwowany jest jako przybieranie kształtu naczynia, występowanie menisku, czyli własności nieuporządkowanych cieczy. Porządek dalekozasięgowy istniejący w mezofazach powoduje istnienie charakterystycznych dla faz krystalicznych własności, takich jak występowanie anizotropii pewnych wielkości fizycznych. Obserwuje się anizotropię podatności magnetycznej χ , jak też anizotropię przenikalności elektrycznej ϵ , której efektem jest obserwowana dwójłomność optyczna ciekłych kryształów [14,63,64]. Fazy nematyczne są trójwymiarowymi cieczami posiadającymi orientacyjne dalekozasięgowe uporządkowanie cząsteczek. Direktor \hat{n} w jednoosiowych nematykach określa oś symetrii układu o nieskończonej krotności, a zwroty \hat{n} oraz $-\hat{n}$ są równoważne. Własność ta powoduje, iż w standardowych układach jednoosiowych nie występuje porządek dipolowy.

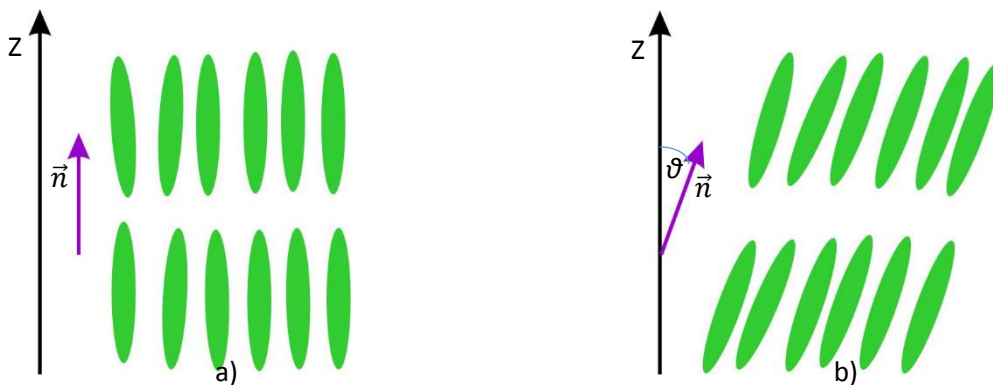
W przypadku nematyków dwuosiowych molekuly porządkują się wedle dwóch prostopadłych kierunków wyznaczonych przez direktory \hat{n} oraz \hat{m} . Z faktem tym związana jest ortonormalna baza kierunków $\{\hat{m} \times \hat{n}, \hat{m}, \hat{n}\}$ symetrii fazy. Przy dowolnej transformacji: $\hat{m} \times \hat{n} \rightarrow -\hat{m} \times \hat{n}, \hat{n} \rightarrow -\hat{n}, \hat{m} \rightarrow -\hat{m}$ nie ulegają zmianie własności fizyczne. Oznacza to, iż zwroty direktorów nie mają wpływu na stan układu. Konsekwencją tego faktu jest brak występowania porządku polarnego dalekiego zasięgu [61].

Analizując własności nematyków od strony dynamiki molekularnej należy podkreślić, iż cząsteczki w tej fazie posiadają dużą swobodę rotacji wokół osi długiej, przy dość mocno ograniczonej możliwości

obrotów wokół osi krótkiej [65]. Spoglądając na fazę nematiczną w sposób makroskopowy można scharakteryzować je jako materiały o niezbyt dużej lepkości w porównaniu z bardziej uporządkowanymi fazami ciekłokrystalicznymi. Są one także silnie podatne na czynniki zewnętrzne jak na przykład pole elektryczne [14,57].

2.2.2 Fazy smektyczne

Oprócz faz nematicznych istnieją także bardziej uporządkowane struktury ciekłokrystaliczne zwane smektykami. Podstawową ich cechą jest warstwowe ułożenie molekuł, środki ciężkości molekuł układają się na płaszczyznach. Występujące podobnie jak w przypadku nematicznych orientacyjne uporządkowanie długich osi molekuł opisywane jest za pomocą direktora \vec{n} , którego kierunek jest wypadkowym kierunkiem długich osi molekuł w warstwie. Współcześnie wyróżnia się aż kilkanaście odmian smektyków. Podzielić je można na dwie grupy. Pierwszą z nich stanowią fazy cieczopodobne, w przypadku których nie występuje przestrzenne uporządkowanie środków ciężkości molekuł. W przeciwnym wypadku, kiedy takie uporządkowanie występuje, fazę określa się jako kryształopodobną. Wśród faz smektycznych cieczopodobnych wyróżnia się smetyki SmA oraz SmC. Natomiast podobieństwo do kryształu wykazują fazy SmB, SmE, SmF, SmG, SmH, SmI, SmJ, SmK. Symbole literowe przypisywano zgodnie z alfabetem kolejno odkrywanym fazom [14,57,64].



Rysunek 2.11 Cieczopodobne fazy smektyczne: ortogonalne fazy SmA (a) oraz skośna faza SmC (b).

Charakterystyczną cechą fazy smektycznej typu SmA (rysunek 2.11a) są długie osie molekuł ułożone w sposób prostopadły do powierzchni warstwy. Jednakże faza ta może występować w czterech różnych odmianach, tak zwanych subfazach. Jedną z odmian smektyka A jest jednowarstwowa faza smektyczna A_1 . W subfazie SmA_1 grubość warstwy smektycznej jest w przybliżeniu równa długości molekuł ją tworzących. Ponadto molekuly układają się w sposób „głowa do ogona”. Kolejną odmianą cieczopodobnego smektyka A jest SmA_{1f} . Molekuly budujące tę fazę są ułożone w warstwach równoległe względem siebie. Większość trwałych dipoli ma ten sam kierunek, co powoduje iż smektyk SmA_{1f} jest fazą ferroelektryczną. Substancja znajdująca się w fazie ferroelektrycznej charakteryzuje się niezerową wartością wektora spontanicznej polaryzacji pomimo braku zewnętrznego pola elektrycznego [66]. Faza typu SmA_2 jest dwuwarstwowym smektykiem, w którym w sąsiednich warstwach molekuly zorientowane są antyrównoległe. Grubość warstwy w SmA_2 jest około dwukrotnie większa od długości molekuł. Smektyk SmA_d powstaje natomiast, kiedy rdzenie dipolowe molekuł częściowo się przekrywają. Warstwy w tej fazie mają grubość większą od długości molekuł, ale mniejszą od jej podwójnej wartości. Faza SmA_d określana jest mianem smektyka dimerycznego [67,68]. Faza smektyczna C przedstawiona została na rysunku 2.11 b. Różni się ona od SmA ułożeniem molekuł w warstwie. Direktor w SmC nie jest prostopadły do płaszczyzny warstw

smektycznych, lecz pochylony w stosunku do nich o pewien kąt ϑ . Pochylenie to najczęściej wynosi 25-35° [69].

Wśród faz smektycznych o budowie kryształopodobnej zastosować można podział na fazy heksatyczne oraz krystaliczne [56]. Wśród tych pierwszych znaleźć można smektyki: ortogonalny SmB_{hex} oraz skośne SmF , SmI , SmM . Smektyk M do niedawna był strukturą, której istnienie przewidywane było jedynie teoretycznie [70,71]. Wspólną cechą jest występowanie porządku orientacyjnego dalekiego zasięgu. Natomiast w przypadku położenia molekuł w warstwie oraz pomiędzy nimi obserwuje się korelacje krótko-zasięgowe.

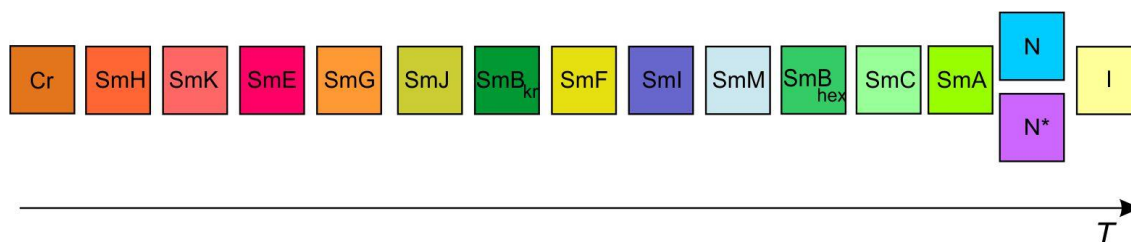
Do grupy kryształopodobnych smektyków krystalicznych należą fazy o oznaczeniach: SmB_{kr} , SmJ , SmG , SmE , SmK , SmH . Molekuły w tego rodzaju strukturach tworzą w warstwach porządek heksagonalny. W krystalicznych fazach smektyków istnieje porządek orientacyjny, a także pozycyjny, niemniej obserwowana jest w nich dynamika molekuł [56]. Tabela 2.2 zawiera zbiór podstawowych własności faz smektycznych.

Tabela 2.2 Własności smektyków.

	Faza	Korelacje pomiędzy warstwami	Porządek pozycyjny	Porządek orientacyjny
Smektyki cieczopodobne	SmA	Brak	Brak	Bliskiego zasięgu
	SmC			
Smektyki kryształopodobne	SmB_{hex}	Bliskiego zasięgu	Bliskiego zasięgu	Dalekiego zasięgu
	SmI			
	SmF			
	SmM			
	SmB_{kr}	Dalekiego zasięgu	Dalekiego zasięgu	Dalekiego zasięgu
	SmJ			
	SmG			
	SmE			
	SmK			
	SmH			

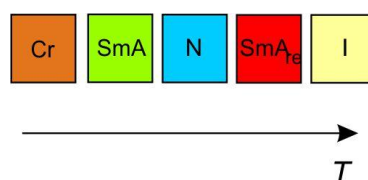
2.2.3 Przejścia fazowe w ciekłych kryształach

Rozdziały 2.2.1 oraz 2.2.2 pokazują klasyfikację struktur ciekłych kryształów. Wiadomo, iż istnieje szereg faz jakie te substancje mogą posiadać. Pokazuje się, że nawet znając skład chemiczny nie sposób przewidzieć jakie fazy będzie ona wykazywała. Czasami okazuje się, że substancja jest monomorficzna, to znaczy posiada jedynie jedną fazę ciekłokrystaliczną. W przypadku dimorfizmu obserwuje się dwie tego typu fazy. Maksymalnie można spodziewać się ośmiu faz ciekłokrystalicznych [47]. W związku z tym faktem nasuwa się pytanie jak wygląda diagram fazowy tego rodzaju związków chemicznych. Okazuje się, że ustalić można kolejność hipotetycznie możliwych do wygenerowania faz (rysunek 2.12).

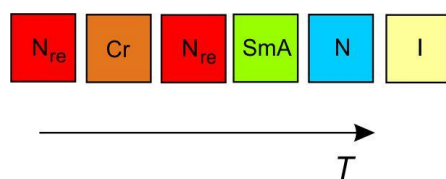


Rysunek 2.12 Kolejność występowania faz ciekłokrystalicznych przy rosnącej temperaturze. I – faza izotropowa, Cr – faza krystaliczna.

Śledząc kolejność faz ciekłokrystalicznych podczas zwiększania temperatury, po fazie krystalicznej obserwujemy smektyki kryształopodobne. Następnie substancja może posiadać przejście do faz smektycznych cieczopodobnych, a przed fazą izotropową – do faz nematycznych. Jednak w diagramie fazowym nie występują jednocześnie fazy nematyczna N oraz cholesterolowa N*. Nie jest możliwe przejście fazowe pomiędzy tymi strukturami. Wśród dotychczas zbadanych związków ciekłokrystalicznych obserwuje się jedynie fragmenty podanej na rysunku 2.12 sekwencji faz i chociaż kolejność faz ciekłokrystalicznych jest ściśle określona, a uporządkowanie molekuł maleje wraz ze wzrostem temperatury, zdarzają się w przypadku niektórych związków chemicznych pewne nietypowe przejścia fazowe. Za przykład takiego wyjątkowego zjawiska uchodzić może pojawienie się powracającej fazy smektycznej, z ang. „reentrant smectic phase”. Obserwuje się ją pomiędzy fazą nematyczną, a izotropową [72]. Przykładowy schemat takich przejść fazowych dla ciekłego kryształu [72] przedstawia rysunek 2.13. Zjawisko faz typu „reentrant”, związane z pojawieniem się fazy o większej symetrii pomiędzy stabilnymi termodynamicznie fazami o symetrii niższej, zaobserwowano pierwotnie dla niektórych ciekłych kryształów z grupę cyjanową [73]. W przypadku niektórych cyjanozwiązków odkryto także powracającą fazę nematyczną [74]. Przykład takiego diagramu fazowego przedstawia rysunek 2.14.

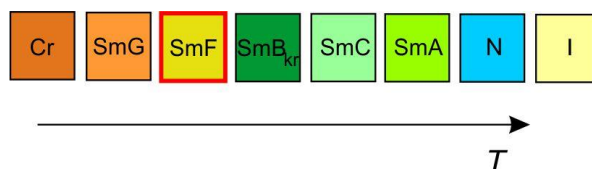


Rysunek 2.13 Diagram fazowy ukazujący kolejność faz z uwzględnieniem powracającej fazy smektycznej SmA_{re} .



Rysunek 2.14 Diagram fazowy ukazujący kolejność faz z uwzględnieniem powracającej fazy nematycznej N_{re} .

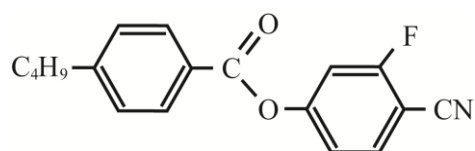
Zdarzają się jednak także wyjątkowe przejścia fazowe nie związane z pojawianiem się powracających faz smektycznych lub nematycznych. W czasie chłodzenia próbki związku oznaczonego 50.6 (N-(4-n-pentyloxybenzylidene)-4-n-hexylaniline) następowało przejścia fazowe z krystalicznego smektyka SmB_{kr} do fazy heksatycznej SmF . Następnie podczas dalszego chłodzenia substancja przechodziła, już zgodnie z diagramem przedstawionym na rysunku 2.12, do krystalicznej fazy SmG [75]. Tę niezwykłą sekwencję fazową przedstawia rysunek 2.15.



Rysunek 2.15 Niezwykłe pojawienie się fazy SmF pomiędzy SmB_{kr} , a SmG podczas ochładzania próbki ciekłego kryształu 50.6.

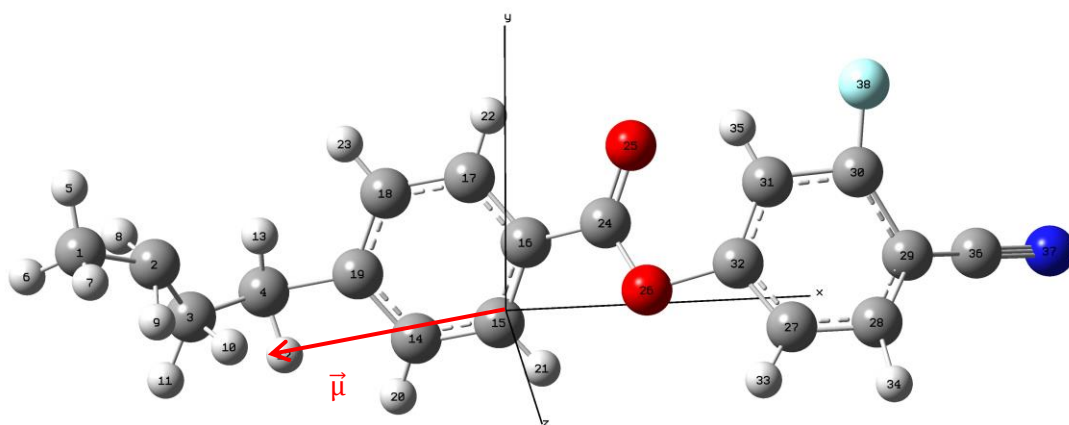
2.3 Molekuła 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu

Poznanie materiału badawczego wydaje się być nieodzownym wstępem do wszelkich badań przeprowadzonych w ramach niniejszej dysertacji. Parametry molekuly okazują się istotne w interpretacji wyników z prowadzonych eksperymentów dielektrycznych. W przypadku pomiarów prowadzonych w matrycach porowatych rozmiary molekuly mają bardzo istotne znaczenie. Określenie ich ułożenia w przestrzeni nanoporów możliwe jest po oszacowaniu wymiarów pojedynczych molekuly badanego związku 4CFPB. Z kolei znajomość składowych momentów dipolowych pomocna jest w interpretacji możliwych ruchów molekuly w różnych warunkach ciśnieniowych i temperaturowych, w poszczególnych fazach, w jakich znajduje się substancja.



Rysunek 2.16 Struktura chemiczna molekuly 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu.

Próbka 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu (4CFPB) zsyntetyzowana była w grupie profesora Romana Dąbrowskiego z Instytutu Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Podczas przygotowywania substancji, produkty pośrednie oczyszczane były drogą rekryystalizacji, a końcowy produkt był destylowany oraz oczyszczany poprzez rekryystalizację z etanolu. Czystość próbki 4CFPB użytej w badaniach została określona metodą topienia frakcyjnego na 0,9927 frakcji molowej, przy założeniu, że zanieczyszczenia są częściowo rozpuszczone w fazie stałej [76].



Rysunek 2.17 Budowa molekuly 4-butylobenzoesu 4-cyjano-3-fluorofenyli (4CFPB) z zaznaczonymi kolejnymi atomami w oparciu o obliczenia kwantowo-mechaniczne.

Rysunek 2.17 przedstawia budowę molekularną 4CFPB, gdzie zaznaczony został wektor jego wypadkowego momentu dipolowego $\vec{\mu}$. Optymalizacja molekuly została wykonana dzięki metodom obliczeniowym chemii kwantowej. Użyto w tym celu metody RHF/3-21G korzystając z pakietu obliczeniowego Gaussian [77]. Wypadkowa wartość momentu dipolowego $\vec{\mu}$ wynosi 3,30 D, natomiast składowe w kierunku osi x, y, z wynoszą odpowiednio $\mu_x = -3.14$ D, $\mu_y = -0.50$ D, $\mu_z = 0.87$ D. Wartości te zgodne są z konwencją obowiązującą w chemii, gdzie kierunek momentu dipolowego przebiega od wartości dodatnich do ujemnych, odwrotnie niż ma to miejsce w fizyce [78]. Nomenklatura chemiczna użyta została z uwagi na to, iż powszechnie obowiązuje ona w programach obliczeniowych chemii kwantowej. Na składowe wartości momentu dipolowego w molekule 4CFPB największy wpływ mają grupy cyjanowa o momencie dipolowym wynoszącym 3,5 D oraz wiązanie C-F o momencie 1,7 D.

Tabela 2.3 Zestawienie współrzędnych kolejnych atomów budujących molekule 4CFPB, które oznaczone zostały na rysunku 2.16.

Kolejny numer atomu	Symbol pierwiastka	Położenie atomu		
		X [Å]	Y [Å]	Z [Å]
1	C	-6,96	1,31	-0,15
2	C	-5,67	0,79	-0,79
3	C	-5,01	-0,42	-1,40
4	C	-3,71	-0,35	-2,17
5	H	-7,10	2,35	-0,41
6	H	-7,79	0,76	-0,56
7	H	-6,92	1,20	0,88
8	H	-6,13	0,93	-1,72
9	H	-5,73	0,10	0,04
10	H	-4,48	-0,60	-0,47
11	H	-5,44	-1,43	-1,20
12	H	-3,44	-1,25	-1,63

13	H	-3,79	0,69	-2,03
14	C	-1,30	-1,00	-1,44
15	C	0,01	-0,62	-1,02
16	C	0,45	0,77	-1,00
17	C	-0,39	1,68	-1,67
18	C	-1,73	1,34	-2,01
19	C	-2,21	0,02	-1,84
20	H	-1,60	-2,02	-1,48
21	H	0,67	-1,32	-0,69
22	H	-0,05	2,66	-1,91
23	H	-2,35	2,07	-2,44
24	C	1,67	1,35	-0,24
25	O	2,12	2,58	-0,51
26	O	2,23	0,52	0,70
27	C	4,49	0,15	1,68
28	C	5,90	0,14	1,61
29	C	6,56	0,75	0,30
30	C	5,78	2,14	0,01
31	C	4,29	2,10	0,15
32	C	3,70	1,02	0,95
33	H	3,94	-0,46	2,41
34	H	6,03	-0,45	2,87
35	H	3,85	2,88	-0,32
36	C	7,79	0,38	-0,58
37	N	9,11	-0,02	-1,51
38	F	5,93	3,54	-0,32

Na podstawie obliczeń, których wyniki zgromadzono w tabeli 2.3, możliwe było oszacowanie rozmiarów pojedynczej prętopodobnej molekuly 4CFPB, ważne z punktu widzenia badań własności dielektrycznych próbki umieszczonej w ograniczonej przestrzeni w matrycy nanoporowatej. Jej długość wynosi 16,7 Å, natomiast szerokość 4,6 Å.

3. Metody badawcze

Z uwagi na komplementarność metod użytych do badania własności 4-butylobenzoesu 4-cyjano-3-fluorofenylu najbardziej trafnym wydaje się opisanie szczegółów poszczególnych eksperymentów w osobnym rozdziale. Ograniczanie się do wspólnego opisu danej metody oraz wyników dzięki niej uzyskanych wydaje się być chybione, ze względu iż niejednokrotnie wartościowa interpretacja badanych zjawisk możliwa była na drodze wzajemnie uzupełniających się eksperymentów. Z tego też względu niniejszy rozdział postanowiłem poświęcić na przedstawienie użytych metod badawczych. Opisane w nim zostaną metody kalorymetryczne, takie jak kalorymetria adiabatyczna oraz różnicowa kalorymetria skaningowa, metoda optyczna jaką jest mikroskopia polaryzacyjna oraz badania dynamiki molekularnej prowadzone za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej.

3.1 Kalorymetria adiabatyczna

Podstawową metodą na jakiej oparto badania polimorfizmu jest kalorymetria adiabatyczna. Chociaż pomiary tego typu są czasochłonne, a także wymagają użycia dość znacznej ilości próbki badanego materiału, wydają się być metodą niezwykle cenną ze względu na dużą dokładność oraz mnogość rezultatów jakie można dzięki niej uzyskać. W rozdziale przedstawiono informacje zarówno o wielkości fizycznej mierzonej metodą kalorymetryczną, jaką jest ciepło właściwe, jak również o aparaturze, która umożliwia tak precyzyjne pomiary.

3.1.1 Ciepło właściwe

Termodynamika fenomenologiczna podaje definicję ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu c_p oraz przy stałej objętości c_v . Odpowiednio są one równe pochodnej entalpii H oraz energii wewnętrznej U względem temperatury T , co odzwierciedlają następujące równości, w których m oznacza masę próbki:

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad (3.1)$$

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (3.2)$$

Podczas zmian temperatury w czasie trwania eksperymentu wyznacza się średnią wartość ciepła właściwego c_{exp} . Podczas przyrostu temperatury o wartość ΔT :

$$c_{exp} = \frac{1}{m} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right), \quad (3.3)$$

gdzie ΔQ - ilość ciepła dostarczonego do układu. W tym miejscu należy dodać, że powszechnie używa się także zamiennie w stosunku do pojęcia ciepła właściwego wielkości zwanej ciepłem molowym C . Relacja pomiędzy ciepłem molowym C , a ciepłem właściwym c wygląda następująco:

$$C = \mu c, \quad (3.4)$$

gdzie μ - masa molowa substancji. Zatem korzystając z zależności 3.4, bazując na wzorach 3.1-3.3 podać można definicję ciepła molowego przy stałej objętości C_v , przy stałym ciśnieniu C_p oraz ciepła molowego mierzonego eksperymentalnie C_{exp} [79,80,81].

W celu uzyskania relacji łączących uzyskane w pomiarach wartości ciepła właściwego c_{exp} z ciepłem właściwym przy stałej objętości c_v lub stałym ciśnieniu c_p należy wprowadzić odpowiednie poprawki. Eksperymenty prowadzone metodą kalorymetrii przebiegają dostatecznie wolno aby

pominąć korekty związane ze skończonością wielkości przyrostu temperatury ΔT . Istotnym faktem jest natomiast to, że pomiary ciepła właściwego przebiegają w atmosferze ich własnych par [79,80,81]. Skutkiem tego mierzoną wielkością jest ciepło właściwe przy ciśnieniu par nasyconych badanej próbki, powiązanej z ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu c_p następującą zależnością:

$$c_{exp} = c_p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (3.5)$$

Czynnik $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s$ to nachylenie krzywej prężności par, a $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ to współczynnik rozszerzalności objętościowej. Korzystając ze wzoru Nernsta-Lidermanna dla ciał stałych, A jest stałą,

$$c_p - c_V = A c_p^2 T, \quad (3.6)$$

można uzyskać związek pomiędzy ciepłem właściwym przy ciśnieniu par nasyconych, a ciepłem właściwym przy stałej objętości c_V lub ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu c_p . Warto jednak podkreślić, iż różnice pomiędzy mierzoną wielkością c_s , a wartością ciepła właściwego otrzymaną przy stałym ciśnieniu są pomijalnie małe.

Pomiary kalorymetryczne prowadzą do uzyskania funkcji ciepła właściwego w funkcji temperatury, która jest ciągła w przypadku, kiedy w mierzonym przedziale temperatur nie występują przemiany fazowe. Wraz z ogrzewaniem próbki wartość ciepła właściwego rośnie. Dla kryształów pierwiastków atomowych w wysokich temperaturach obserwowana jest zgodnie z prawem Dulonga-Petita, słaba zależność ciepła molowego C_{exp} od temperatury, co prowadzi do wartości około $25 \frac{J}{mol \cdot K}$. Dla bardziej złożonych układów, w których w węzłach sieci krystalicznej znajdują się nie pojedyncze atomy ale całe molekuly, ciepło molowe przyjmuje większe wartości, zależne od rodzaju związku chemicznego, zazwyczaj około $25-100 \frac{J}{mol \cdot K}$ i więcej. Istotnym problemem badawczym jest opis kształtu zależności $c_{exp}(T)$, zarówno w zakresie kiedy przyjmuje ona postać funkcji ciągłej, jak również w obszarze gdzie występują anomalie związane z przejściami fazowymi [80].

Wartość ciepła właściwego zależna jest od stanów energetycznych licznego zespołu obiektów, które tworzą dany układ, jakimi mogą być atomy bądź molekuly. Łącznikiem pomiędzy kwantowym światem tych mikroobektów, a makroskopową wielkością jaką jest ciepło właściwe jest fizyka statystyczna pozwalająca na określenie odpowiednich funkcji termodynamicznych rozpatrywanego układu, takich jak energia wewnętrzna U oraz entalpia H :

$$U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V, \quad (3.7)$$

$$H = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_p. \quad (3.8)$$

Suma stanów Z , dana jest funkcją rozdziału

$$Z = \sum_i g_i \exp \frac{-E_i}{k_B T}, \quad (3.9)$$

gdzie E_i – energia poszczególnych stanów układu, g_i – stopień zdegenerowania stanów, k_B – stała Boltzmanna, R – stała gazowa.

Istnieje cały szereg czynników wpływających na stan energetyczny układu, a co za tym idzie na mierzoną wartość ciepła właściwego. Najistotniejszym z nich, występującym w szerokim zakresie temperatur, są drgania sieciowe czyli fonony. Ich udział w cieple właściwym ma duże znaczenie w wysokich oraz średnich temperaturach. W przypadku obniżania temperatury, w niskim jej zakresie,

wkład drgań sieciowych do wartości ciepła właściwego znacząco maleje. Kolejnym przyczynkiem są także bez wątpienia ruchy molekularne. Drgania wewnętrzne molekuł obserwowane są najczęściej w wysokich częstościach, stąd ich wkład do ciepła właściwego jest istotny w wysokich temperaturach. Natomiast w niższym zakresie temperatur istotny jest wkład do c_{exp} od rotacyjnych ruchów całych molekuł. Szczególnie w niskich temperaturach na wartość ciepła właściwego wpływają w przypadku metali stany elektronowe, a w przypadku substancji magnetycznych stany wzbudzone związane z falami spinowymi. Kiedy nie występują sprzężenia pomiędzy wymienionymi rodzajami wzbudzeń, w opisie możliwe jest przejście od stanów mikroskopowych do całkowitej funkcji stanu, której postać będzie iloczynem sum statystycznych związanych z odpowiednimi czynnikami (na podstawie wzorów 3.7-3.9). Należy zwrócić jednak uwagę, iż w fazach skondensowanych ze względu na oddziaływania międzymolekularne opis funkcji stanu wymaga zastosowania metod przybliżonych [79,80,81,82,83].

3.1.2 Kalorymetr adiabatyczny

Analiza procesów termicznych obserwowanych dzięki pomiarom ciepła właściwego w szerokim zakresie temperatur jest ważnym zagadnieniem pozwalającym badać polimorfizm materii. Dzięki urządzeniom takim jak kalorymetry możliwe jest zbadanie efektów cieplnych, które towarzyszą różnym procesom fizycznym i chemicznym. Najbardziej podstawowym podziałem tych urządzeń wydaje się rozróżnienie ich na kalorymetry izotermiczne oraz nieizotermiczne. W przypadku pierwszym pomiar przebiega w stałej temperaturze, w drugim temperatura na początku eksperymentu różni się od końcowej. Kalorymetry izotermiczne znajdują głównie zastosowanie przy pomiarze bardzo małych efektów cieplnych występujących w bardzo szybkich procesach. Spowodowane jest to faktem, iż w przypadku długotrwałych, wielogodzinnych pomiarów należy stosować bardzo dużą poprawkę związaną z wymianą energii z otoczeniem. Odmienna sytuacja występuje w przypadku kalorymetru adiabatycznego (rysunek 3.1), umożliwiającego badania nieizotermiczne podczas ogrzewania próbek. Osłona adiabatyczna oraz naczynie pomiarowe utrzymywane są w takiej samej temperaturze, co niweluje przepływ ciepła przez promieniowanie pomiędzy badanym układem a otoczeniem. Sama osłona powoduje, iż wyeliminowane jest przewodnictwo cieplne i konwekcja. Ilość ciepła ΔQ wydzieloną (lub pobraną) w czasie przemiany można zatem obliczyć ze wzoru [79,80,81]:

$$\Delta Q = C \Delta T, \quad (3.10)$$

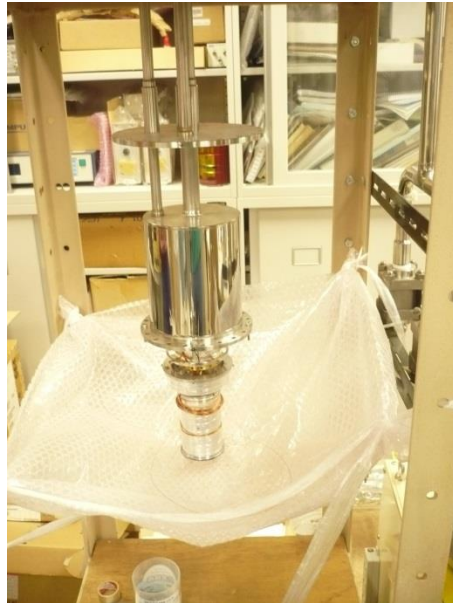
gdzie ΔT – zmiana temperatury układu, C – pojemność cieplna układu naczynie-próbka.

Zasada pomiaru C opiera się na wyznaczeniu ilości energii dostarczonej na sposób ciepła do układu i zmierzeniu wywołanego tym przyrostu temperatury ΔT . Korzystając ze wzoru 3.3 obliczyć można ciepło właściwe badanego materiału. W kalorymetrze adiabatycznym możliwe jest dokonanie pomiaru bezwzględnych wartości temperatur i zmian entropii oraz zmian entalpii podczas przejścia fazowego. Ciepło właściwe może być mierzone w szerokim zakresie temperatur, podczas wolnych oraz szybkich procesów. Ilość wymaganej substancji do badań w przypadku tej metody jest relatywnie duża, gdyż pojemność cieplna próbki musi być podobna do pojemności cieplnej naczynia pomiarowego. W przypadku eksperymentu przeprowadzonego dla 4CFPB użyto 2.1740 g substancji [84].

Warto prześledzić schemat dokonywania pomiarów tego typu przedstawiony na rysunku 3.3. Przed dostarczeniem energii do układu próbka utrzymywana jest w stanie równowagi termodynamicznej, która ustala się po pewnym czasie w temperaturze początkowej T_i . Następnie próbka jest ogrzewana. Kolejnym krokiem jest osiągnięcie stanu równowagi w temperaturze końcowej T_f . Wartości odpowiednio T_i oraz T_f otrzymywane są dzięki ekstrapolacji średniej wartości temperatury na wykresie $T(t)$ podczas dostarczania energii do układu. Wartość ciepła właściwego otrzymywana jest zatem w pośredniej temperaturze $T_{pośr.}$:

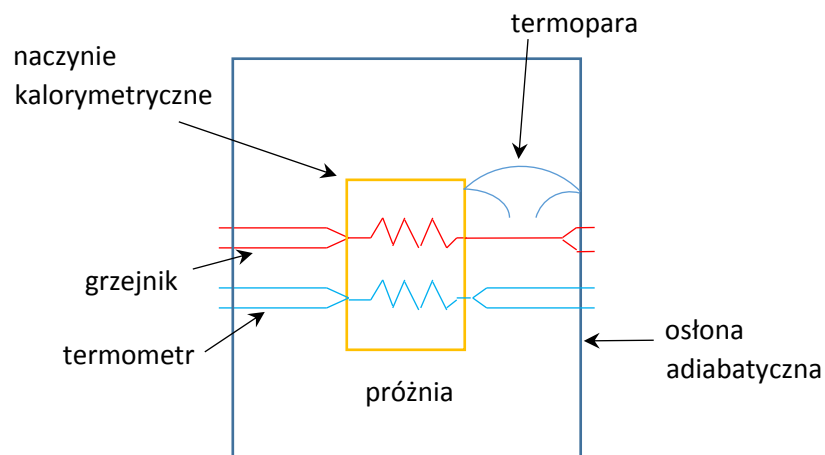
$$T_{po\acute{s}r.} = \frac{T_i + T_f}{2}. \quad (3.11)$$

Techniczne szczegóły budowy aparatury kalorymetru adiabatyicznego zilustrowane zostały schematycznie na rysunku 3.2. Kalorymetr ten składa się z kriostatu z umieszczonym wewnątrz cylindrycznym naczyniem kalorymetrycznym. Pod zbiornikiem helowym umieszczona jest osłona adiabatyiczna wykonana z miedzi oraz układ do pomiaru temperatury, układ pozwalający rejestrować ilość dostarczonej do naczynia kalorymetrycznego energii, a także układ kontrolujący adiabatyiczność warunków pomiarowych [79,82,83].

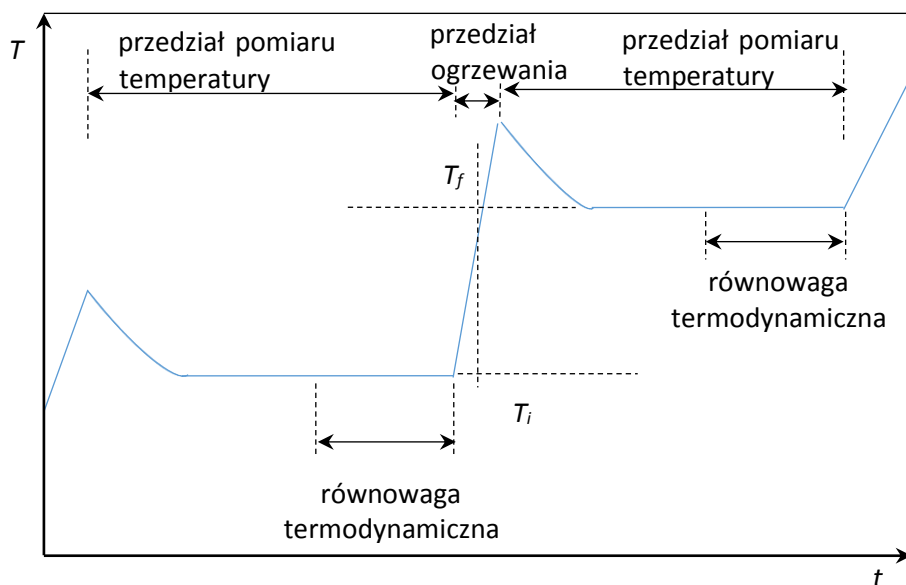


Rysunek 3.1 Zdjęcie kalorymetru adiabatyicznego.

Stosowane w kalorymetrach adiabatyicznych kriostaty pozwalają na przeprowadzanie eksperymentów w zakresie od temperatur helowych do ponad 500 Kelwinów. Kriostat obudowany jest próżnioszczelną obudową ze stali, wewnątrz której umieszczone są zbiorniki cieczy kriogenicznych. W kriostacie panuje próżnia, z ciśnieniem około 10^{-4} Pa, dzięki czemu minimalizowana jest wymiana ciepła z otoczeniem. Ekrany radiacyjne, helowy, azotowy i wolno wiszący pozwalają zapobiec powstawaniu gradientów temperatury na osłonie adiabatyicznej



Rysunek 3.2 Naczynie kalorymetryczne z osłoną adiabatyiczną.



Rysunek 3.3 Zasada pomiarów ciepła właściwego metodą kalorymetrii adiabatycznej.

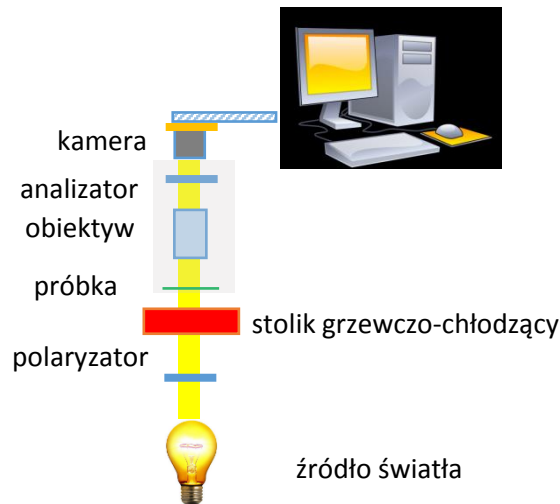
Różnica temperatur pomiędzy naczyniem kalorymetrycznym, a osłoną adiabatyczną jest mierzona przy pomocy termopar. Informacja z nich płynąca dostarczana jest do grzejnika nawiniętego na powierzchni osłony adiabatycznej, dzięki systemowi elektronicznemu. W celu uniknięcia wymiany ciepła przez promieniowanie, powierzchnia naczynia kalorymetrycznego oraz wnętrze osłon adiabatycznych są polerowane. Aby zwiększyć dokładność pomiaru zastosowano przewody elektryczne o średnicy 0,1-0,01 mm. Minimalizuje to przepływ ciepła pomiędzy naczyniem, a osłoną. Dużą precyzję w pomiarze temperatury gwarantuje zastosowanie odpowiednio kalibrowanego oporowego termometru platynowego. Termometr ten umieszczony jest w środku naczynia kalorymetrycznego jednocześnie z grzejnikiem. Jego trzy przewody elektryczne znajdują się między naczyniem kalorymetrycznym i osłoną adiabatyczną, gdzie przechodzą w cztery przewody na zewnątrz osłony. Konfiguracja ta skonstruowana jest z uwzględnieniem prawa Joula wzdłuż przewodów elektrycznych. Przewody powinny być w kontakcie termicznym z naczyniem kalorymetrycznym oraz osłonami. W przeciwnym razie warunki adiabatyczne nie zostaną zrealizowane z powodu ucieczki ciepła przez przewody, spowodowanej niejednorodnością temperatury. Dla lepszej kontroli warunków adiabatycznych na zewnątrz umieszcza się dodatkowe osłony. W typowym kriostacie wykorzystywanym w pomiarach kalorymetrycznych do chłodzenia używa się ciekłego azotu lub helu. Na początku pomiarów, do schłodzenia kalorymetru używa się bardzo małej ilości gazu (ciśnienie około 1 Pa) wpuszczanej do przestrzeni z próżnią. Następnie, gdy układ osiągnie wymaganą temperaturę gaz zostaje usunięty, warunki adiabatyczne są utrzymywane przy zastosowaniu wysokiej próżni (10^{-4} Pa). Pomiar ciepła właściwego odbywa się dzięki odjęciu wartości ciepła właściwego pustego naczynia kalorymetrycznego od mierzonej wartości całkowitego ciepła właściwego. Precyzja tego rodzaju metody pomiaru własności termicznych substancji jest bardzo wysoka. Temperatura mierzona jest z dokładnością do 10^{-4} K, natomiast ciepło właściwe może być podane z dokładnością 0,1 % [79,82,83].

3.2 Mikroskopia polaryzacyjna

Rolą obserwacji tekstur w świetle spolaryzowanym w ramach niniejszej pracy doktorskiej było zarówno potwierdzenie diagramu fazowego nakreślonego z użyciem metod kalorymetrycznych, jak również uzupełnienie go o temperatury przejść fazowych, jakie zachodzą podczas ochładzania próbki.

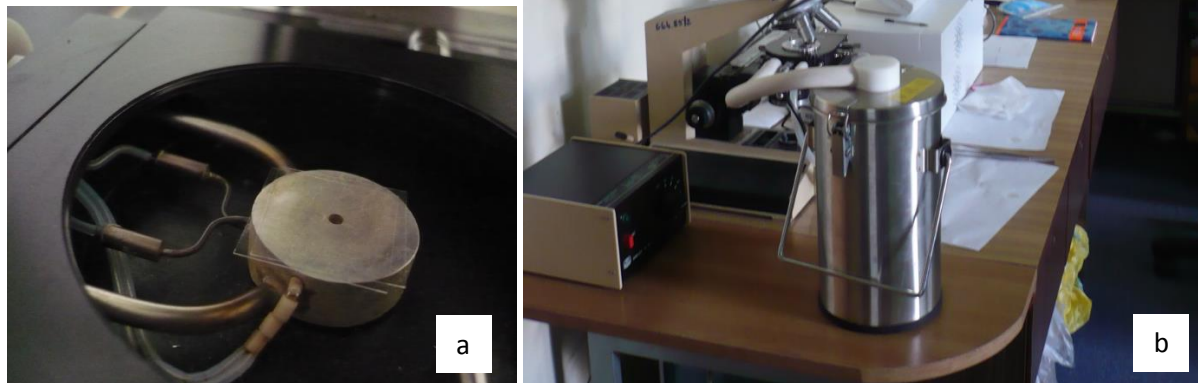
Metoda ta okazała się cenna, gdyż pozwalała na obserwacje sekwencji faz niedostępnej dla kalorymetrii adiabatycznej, gdzie próbka nie może być ochładzana [82].

Oprzęty użyte w celu uzyskania obrazów mikroskopowych poszczególnych faz substancji 4CFPB składało się z mikroskopu interferencyjno-polaryzacyjnego PZO Biolar z obiektywem Nikon [85], stolika grzewczo-chłodzącego Linkam THM 600 [86] pozwalającego kontrolować temperaturę oraz kamery VGA rejestrującej obrazy zapisywane w pamięci komputera PC. Jako chłodziwa używano ciekłego azotu.



Rysunek 3.4 Schemat budowy układu do obserwacji tekstur za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego.

Dzięki mikroskopii polaryzacyjnej rejestrowane są tekstury, czyli obrazy powstające po przejściu światła przez próbkę, która posiada pewne przestrzenne uporządkowanie molekuł [14,56]. Obserwacje tego typu możliwe są dzięki konstrukcji mikroskopu interferencyjno-polaryzacyjnego, odmiennej w stosunku do tradycyjnych mikroskopów. Główną cechą tego typu mikroskopów jest posiadanie dwóch filtrów polaryzacyjnych spełniających funkcję polaryzatora oraz analizatora. Zasadę działania mikroskopu polaryzacyjnego zilustrować można uproszczonym schematem widocznym na rysunku 3.4. Śledzenie przebiegu wiązki światła w mikroskopie swój początek ma w źródle światła, jakim jest żarówka. Następnie, przez kolektor oświetlacza i przysłonę pola, wiązka ta kierowana jest za pomocą zwierciadła w kierunku polaryzatora. Światło przechodząc przez filtr polaryzacyjny ulega polaryzacji liniowej. Jeśli za tym filtrem ustawiono by pod kątem 90° drugi pełniący funkcję analizatora, wówczas uzyskamy zaciemniony obraz, gdyż drgania wektora polaryzacji wiązki światła ulegną wytłumieniu. W mikroskopie polaryzacyjnym pomiędzy filtrami polaryzacyjnymi, polaryzатorem i analizatorem, umieszczana jest próbka [14,85]. Znajduje się ona na stoliku grzewczo-chłodzącym, który umożliwia zmienianie temperatury próbki, dzięki wykorzystaniu ciekłego azotu do chłodzenia substancji oraz opornika elektrycznego pozwalającego zwiększać temperaturę. Za kontrolę zaprogramowanych zmian temperatury odpowiada układ elektroniczny [86].



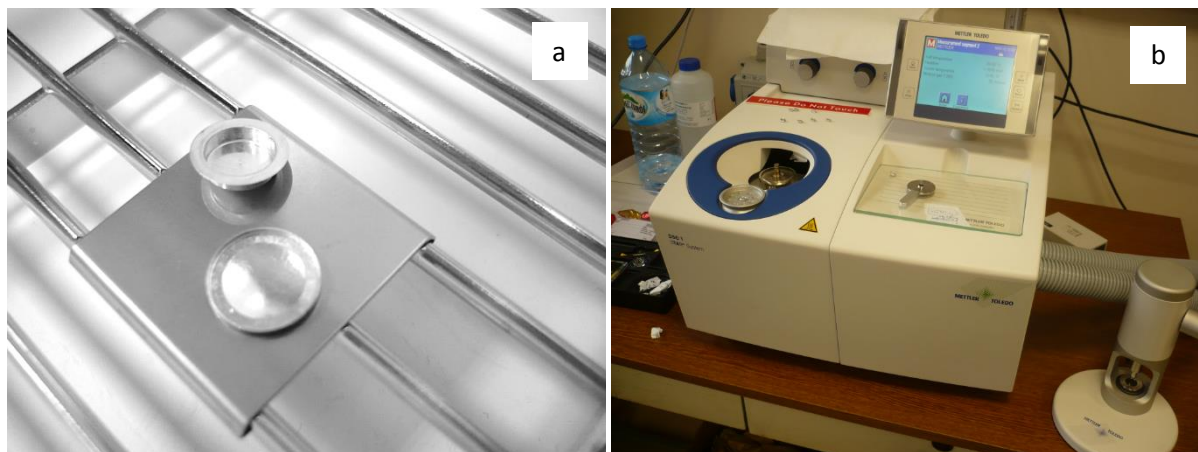
Rysunek 3.5 Próbka umieszczona pomiędzy dwoma szkiełkami w stoliku grzewczo-chłodzącym (a) oraz zdjęcie mikroskopu polaryzacyjnego wraz z oprzyrządowaniem (b).

Skrzyżowane filtry polaryzacyjne mogą przepuszczać światło, gdy umieszczona pomiędzy nimi próbka jest aktywna optycznie. Do takich substancji zaliczane są między innymi ciekłe kryształy. Wykazują one dwójłomność, której efektem jest rozszczepienie wiązki światła na promień zwyczajny i nadzwyczajny. Każdy z tych promieni charakteryzuje inna prędkość rozchodzenia się w substancji dwójłomnej, której wartość wynosi odpowiednio c/n_o dla promienia zwyczajnego, zaś c/n_e dla promienia nadzwyczajnego, gdzie n_o – zwyczajny współczynnik załamania światła, n_e – nadzwyczajny współczynnik załamania światła. Własność ta odpowiada za istnienie przesunięcia fazowego pomiędzy obydwojma promieniami, którego konsekwencją jest skręcenie płaszczyzny polaryzacji wiązki świetlnej wychodzącej względem wiązki padającej na próbkę. Z faktem tym związane jest powstawanie różnobarwnych obrazów obserwowanych w mikroskopie polaryzacyjnym, które ilustrują domeny o różnym ułożeniu przestrzennym molekuł [87]. Przesunięcie fazowe pomiędzy promieniem zwyczajnym i nadzwyczajnym, równe jest pewnej długości fali λ . W przechodzącej przez próbkę wiązce światła brakuje zatem długości fali λ' , która odpowiada wiązce światła o barwie dopełniającej do λ . Jeśli sąsiadujące ze sobą domeny posiadają różną aktywność optyczną, w próbce obserwowane są różnobarwne obszary tworzące teksturę danej fazy badanej substancji. Natężenie obserwowanego za analizatorem światła zależne jest od położenia osi optycznej próbki względem osi polaryzatora oraz analizatora. Gdy oś optyczna próbki oraz oś optyczna polaryzatora są do siebie równoległe, światło nie może przejść przez próbkę, ponieważ nie powstaje promień nadzwyczajny. Natomiast w przypadku kiedy równoległe są do siebie oś optyczna próbki i analizatora, nie powstaje promień zwyczajny. Kolejnym przypadkiem, kiedy zaobserwujemy w mikroskopie jedynie czarny obraz jest prostopadłość osi optycznej próbki do osi obu filtrów polaryzacyjnych i wówczas wiązka światła rozchodzi się jedynie jako promień zwyczajny [14,87].

3.3 Różnicowa kalorymetria skaningowa

Kolejną metodą, służącą do badań własności termicznych, cenną przy ustalaniu diagramu fazowego substancji, jest różnicowa kalorymetria skaningowa, z języka angielskiego differential scanning calorimetry (DSC). Interesujące okazały się przede wszystkim badania związane z przejściem szklistym oraz wyznaczeniem zakresu istnienia faz krystalicznych 4CFPB. Chociaż metoda DSC okazuje się na ogół mniej dokładna w porównaniu z kalorymetrią adyabatyczną, posiada ona szereg zalet.

Różnicowa kalorymetria skaningowa pozwala na pomiary zarówno w czasie ogrzewania, jak i ochładzania substancji w szerokim zakresie temperatur, z różnymi tempami jej zmiany. Sam eksperyment może trwać relatywnie krótko. Ważnym wydaje się także, iż ilość substancji potrzebnej do wykonania pomiaru jest niewielka. Nie bez znaczenia pozostaje fakt, iż wiele laboratoriów posiada aparaturę DSC, przez co dostępność tej metody jest dość dobra [88].



Rysunek 3.6 Naczynko kalorymetryczne umieszczone na wadze (a), kalorymetr DSC (b).

W niniejszej pracy wykorzystano aparaturę kalorymetryczną będącą na wyposażeniu Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego (rysunek 3.6). Pomiary własności termicznych 4CFPB wykonane zostały przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego wyprodukowanego przez Mettler-Toledo, z ceramicznym sensorem przepływu ciepła HSS8 [88]. Urządzenie podłączone było do aparatury pozwalającej chłodzić próbkę ciekłym azotem. Ilość substancji, która była wykorzystywana do przygotowania próbki wynosiła około 15 mg. Kalorymetr, który posłużył do badań był urządzeniem typu kompensacyjnego, z angielskiego power compensation – pc-DSC. Zasada działania takich kalorymetrów polega na pomiarze mocy elektrycznej, jaką należy dostarczyć (lub pobrać), aby utrzymywać zerową różnicę temperatur pomiędzy badaną próbką, a próbką odniesienia w czasie ogrzewania (lub ochładzania) substancji. Omawiając zasadę działania różnicowego kalorymetru skaningowego należy wspomnieć, że wykorzystywany typ urządzenia nie jest jedynym powszechnie stosowanym. W laboratoriach korzysta się również z aparatury typu przepływowego hf, z angielskiego heat-flux. Kalorymetry hf-DSC cechuje występowanie opornika cieplnego, przez który przepływa energia wymieniana przez próbkę badanej substancji oraz próbkę odniesienia z otoczeniem. Aparatura hf-DSC rejestruje różnicę temperatur pomiędzy próbkami [81,89,90].

Analizując podstawowe części składowe kalorymetru, który posłużył do badań 4CFPB należy wyróżnić komorę piecową, w której zamknięte są dwa niewielkie naczynia kalorymetryczne. W jednym z nich umieszczona jest badana substancja, w drugiej natomiast próbka referencyjna, którą był szafir. Każde z naczyń posiada oddzielny układ grzejący i chłodzący oraz bardzo dokładny termometr platynowy. Do próbki dostarczana jest taka energia, aby podczas trwania eksperymentu zapewnić liniowe tempo zmian temperatury. Pomiarowi podlega moc z jaką muszą pracować grzejniki w kalorymetrze, aby ten stan rzeczy utrzymać. Kiedy układ znajduje się w idealnej symetrii, wówczas temperatura naczyń z badaną próbką oraz naczyń referencyjnego są jednakowe i wymiana energii nie następuje. Pomiary DSC opierają się na pomiarze różnicy temperatur $\Delta T = T_S - T_R$ pomiędzy badaną próbką (T_S), a próbką odniesienia (T_R) w czasie trwania eksperymentu.

Wartości zmian temperatury ΔT_S badanej substancji oraz próbki odniesienia, kiedy nie następują żadne przejścia fazowe lub inne reakcje wyrażają następujące wzory:

$$\Delta T_S = \frac{\Delta Q}{m c_{exp}}, \quad (3.12)$$

$$\Delta T_R = \frac{\Delta Q}{m_R c_R}, \quad (3.13)$$

gdzie ΔQ oznacza ilość wymienionego ciepła z próbkami, m_S - masę badanej substancji, c_S – ciepło właściwe badanej substancji, m_R - masę próbki referencyjnej, c_R – ciepło właściwe próbki referencyjnej. Warto w tym miejscu podkreślić, że materiał próbki odniesienia wybierany jest przez producentów aparatury DSC w taki sposób, aby w interesującym eksperymentatora zakresie zmian temperatury nie zachodziły w niej żadne przemiany. Powoduje to, że gdy badana substancja przechodzić będzie przemianę fazową wówczas moc cieplna dostarczana do próbki badanej oraz do próbki odniesienia będą różne. Efektem takiej przemiany jest występująca chwilowa różnica temperatur pomiędzy badaną substancją, a próbką referencyjną. Różnica ta jest kompensowana przez dostarczenie energii na sposób ciepła przez grzejnik próbki. Potrzebna do tego procesu zmiana mocy elektrycznej grzejnika jest rejestrowana jako różnica strumieni cieplnych ΔW dla próbki badanej i referencyjnej. W chwili przejścia fazowego, które charakteryzuje ciepło przemiany c_{prz} , zmiana temperatury próbki wyraża się następująco

$$\Delta T_S = \frac{\Delta W}{m(c+c_{prz})}. \quad (3.14)$$

Wielkością opisującą dane przejście fazowe jest entalpia przejścia fazowego ΔH

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_1} \frac{dW}{dt} \frac{dt}{dT} dT, \quad (3.15)$$

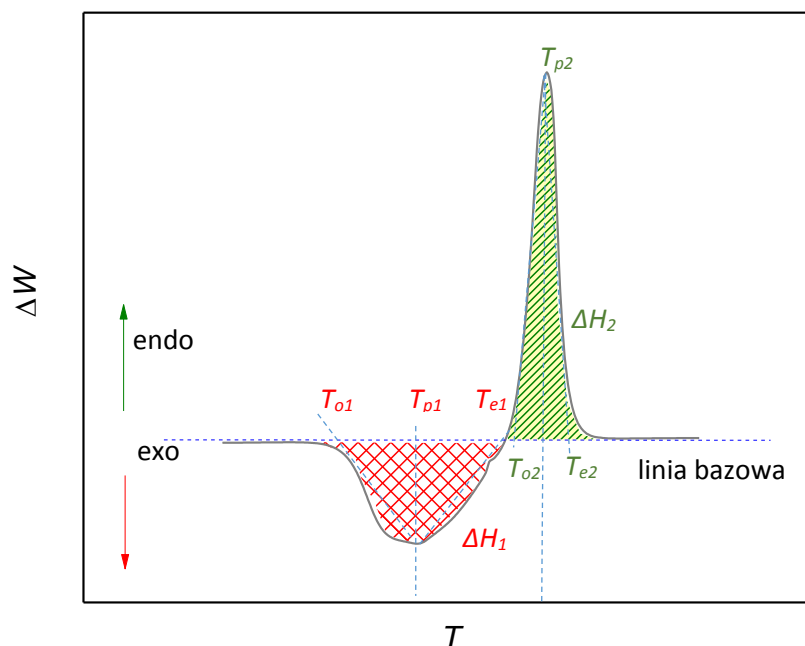
gdzie $\frac{dW}{dt}$ jest różnicą mocy cieplnych jakie dostarczone zostały w danym czasie do badanej próbki oraz próbki referencyjnej, $\frac{dt}{dT}$ to odwrotność tempa zmian temperatury w czasie trwania pomiaru, T_0 oraz T_1 wyznaczają odpowiednio początek oraz koniec przedziału anomalii na wykresie $\Delta W(T)$ będącej wynikiem przejścia fazowego.

Kolejną wielkością charakterystyczną dla obserwowanej przemiany jest następująca w niej zmiana entropii ΔS . Jej wartość wyznaczyć można posiłkując się wartością entalpii przejścia fazowego ΔH , równej powierzchni pomiędzy krzywą $\Delta W(T)$, a linią bazową, jak to pokazuje rysunek 3.7, zgodnie ze wzorem

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_p}. \quad (3.16)$$

T_p obserwowanej przemiany jest temperaturą maksimum anomalii na wykresie $\Delta W(T)$.

Rysunek 3.7 prezentuje przykładowy termogram uzyskany podczas pomiarów DSC. Widoczne są na nim anomalie związane z procesem egzotermicznym jakim jest krystalizacja oraz procesem endotermicznym – topnieniem kryształu. Zaznaczono temperatury początku i końca trwania każdego procesu, odpowiednio T_o (z angielskiego onset) oraz T_e (z angielskiego end). Wartość tych temperatur wyznaczana jest w punkcie przecięcia linii bazowej ze styczną do wstępującej dla T_o oraz zstępującej dla T_e części obserwowanej anomalii. Temperatura, dla której została zmierzona wartość ekstremalna dla $\Delta W(T)$, w przypadku każdej anomalii określana mianem T_p (z języka angielskiego peak), jest przyjmowana jako temperatura przemiany [81,89,90].



Rysunek 3.7 Schemat przedstawiający sposób analizy anomalii związanych z przejściami fazowymi za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej.

3.4 Spektroskopia dielektryczna

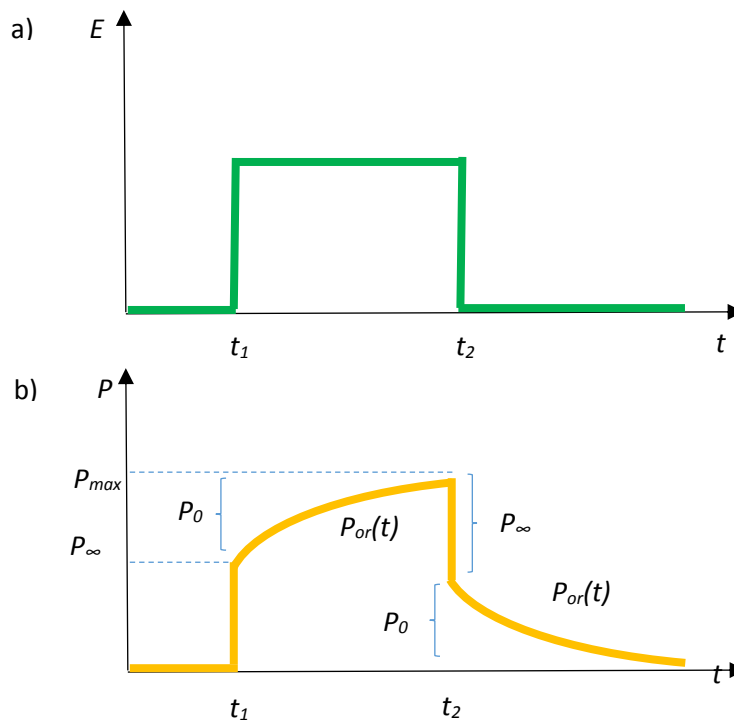
Badania dynamiki molekularnej przeprowadzone zostały za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, z języka angielskiego Broadband Dielectric Spectroscopy – BDS. Użyteczność tej metody jest niezwykle duża z uwagi na fakt, iż eksperymenty tego typu prowadzone mogą być w zmiennych warunkach termodynamicznych. Badania metodą BDS przy użyciu odpowiedniego oprzyrządowania prowadzone mogą być w szerokim zakresie temperatur i ciśnień, przynosząc cenne informacje pozwalające na opis dynamiki molekuł w różnych fazach. W niniejszej pracy prowadzono eksperymenty zarówno przy ciśnieniu atmosferycznym, jak również w warunkach ciśnienia podwyższonego oraz po umieszczeniu substancji w nanoporach. Tak szerokie spektrum warunków termodynamicznych w jakich znajdowała się badana substancja możliwe było do uzyskania dzięki aparaturze znajdującej się w różnych ośrodkach zarówno w kraju – Uniwersytet Śląski, Politechnika Rzeszowska, jak i poza jego granicami – Uniwersytet w Lipsku.

Niniejszy rozdział stanowi możliwie zwięzłą syntezę informacji dotyczących podstaw fizycznych spektroskopii dielektrycznej. Omówione zostały w nim pokrótce techniki badania własności dielektrycznych substancji o polarnych molekułach. Prezentowana metoda BDS opiera się na pomiarze wielkości, które opisują reakcję badanego układu na zmienne zewnętrzne pole elektryczne.

Substancje jakie leżą w obszarze badań omawianą metodą są dielektrykami. Mianem tego typu materiałów określa się substancje, które są izolatorami elektrycznymi, nie posiadają ładunków swobodnych. Istnieje szerokie spektrum materiałów dielektrycznych, które podzielić można na dwie grupy. Do pierwszej z nich należą dielektryki niepolarne, przykładem mogą tu być H_2 , CH_4 . Ich cechą charakterystyczną jest brak występowania stałych dipoli elektrycznych, co jest wynikiem symetrycznej budowy molekuł dielektryka tego typu. Drugą grupę stanowią natomiast dielektryki polarne, których molekuły posiadają budowę asymetryczną, a zatem posiadają one trwałe dipole. Bez względu na to do której grupy należy dana substancja, po umieszczeniu jej w zewnętrznym polu elektrycznym w

molekułach indukowane są momenty dipolowe. Ich powstawanie związane jest z polaryzacją elektronową P_e , będącą następstwem deformacji chmury elektronowej oraz z polaryzacją atomową P_a , która powodowana jest zmianą położenia atomów w molekułe przez zewnętrzne pole elektryczne. W przypadku materiałów organicznych, kiedy molekuly badanej substancji są dipolami posiadającymi swobodę orientacji (czyli dla cieczy i faz ODIC oraz CONDIS), do polaryzacji indukowanego momentu dipolowego wkład daje również polaryzacja orientacyjna P_{or} [80].

Interesującym wydaje się zatem jak zmieniają się mierzalne makroskopowe parametry polarnego dielektryka w momencie włączania i wyłączenia zewnętrznego pola elektrycznego. Po włączeniu pola elektrycznego pojawia się polaryzacja indukowana, zwana także deformacyjną $P_{\infty}=P_e+P_d$. Jest ona sumą polaryzacji elektronowej P_e i atomowej P_a . Natomiast po upływie pewnego czasu wzrasta rola polaryzacji orientacyjnej P_{or} , która narasta relaksacyjnie do wartości P_0 . Gdy następuje wyłączenie zewnętrznego pola elektrycznego, wówczas niemal natychmiast zanika polaryzacja indukowana, a wartość polaryzacji orientacyjnej zaczyna maleć w czasie. Badany układ polarnych molekuł wymaga pewnego czasu, aby powrócić do stanu równowagi [91].



Rysunek 3.8 Zmiana polaryzacji dielektryka (b) wywołana prostokątnym impulsem pola elektrycznego $E(t)$ (a).

Relaksacją dielektryczną nazywane jest właśnie zjawisko stopniowego narastania oraz zanikania polaryzacji orientacyjnej w czasie przedstawione na rysunku 3.8. Matematycznie zmianę polaryzacji orientacyjnej

$$P_{or}(t) = \varphi(t)E(t) \quad (3.17)$$

opisuje funkcja relaksacji $\varphi(t)$, która najczęściej posiada charakter eksponentialny

$$\varphi(t) \sim e^{-\frac{t}{\tau_D}}. \quad (3.18)$$

Przedstawiona relacja dochodzenia układu do równowagi określana jest mianem modelu Debye'a, w którym τ_D jest stałą czasową nazywaną czasem relaksacji dielektrycznej. Czas τ_D jest parametrem makroskopowym pozwalającym scharakteryzować ruch molekuł badanego dielektryka, określając czas potrzebny na reorientację dipoli układu. Założeniem przytoczonego modelu jest pomijalnie małe oddziaływanie między molekułami [92]. Zanik polaryzacji orientacyjnej P_{or} opisać może równanie:

$$P_{or}(t) = (P_0 - P_\infty)(1 - e^{-\frac{t}{\tau_D}}). \quad (3.19)$$

Jest ono rozwiązaniem równania różniczkowego:

$$\tau_D \frac{dP_{or}(t)}{dt} = P_0 - P_\infty - P_{or}(t). \quad (3.20)$$

Nie tylko zmiana polaryzacji w czasie może być poddawana analizie. Innym, znacznie częściej spotykanym podejściem w badaniu polaryzacji dielektryka jest analiza w funkcji częstości. Wektor polaryzacji przedstawić można następująco:

$$P^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)E(\omega), \quad (3.21)$$

gdzie $\varepsilon^*(\omega)$ jest parametrem noszącym nazwę zespolonej przenikalności elektrycznej. Przedstawić ją można zatem jako

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega). \quad (3.22)$$

Część rzeczywista zespolonej przenikalności elektrycznej ε' określana jest mianem dyspersji dielektrycznej równej stosunkowi pojemności kondensatora z dielektrykiem C do kondensatora pustego C_0

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0}. \quad (3.23)$$

Część urojona ε'' zwana jest stratami dielektrycznymi lub absorpcją dielektryczną i jest równa

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega RC_0}. \quad (3.24)$$

Powstaje w tym miejscu pytanie czy obie wielkości połączone są ze sobą jakimiś zależnościami. Okazuje się, że odpowiedź jest twierdząca, a dyspersję i absorpcję łączą równania Kramersa-Kroninga [93]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{u\varepsilon''(u)}{u^2 - \omega^2} du, \quad (3.25)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega[\varepsilon'(u) - \varepsilon_\infty]}{u^2 - \omega^2} du. \quad (3.26)$$

ε_∞ jest wysokoczęstotliwościową przenikalnością elektryczną. W przypadku najprostszego modelu Debye'a funkcja relaksacji w dziedzinie częstości przyjmuje postać

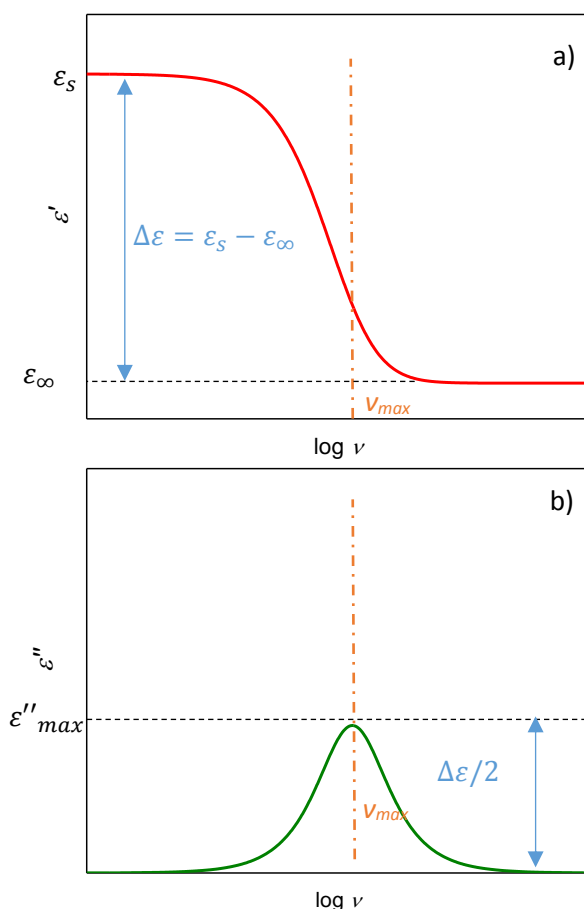
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D}. \quad (3.27)$$

W konsekwencji składowe ε^* (odpowiednio rzeczywistą i urojoną) można przedstawić w następujący sposób

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_D)^2}, \quad (3.28)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2}, \quad (3.29)$$

gdzie ϵ_s oznacza statyczną przenikalność elektryczną. W przypadku, kiedy $\omega \rightarrow 0$ to $\epsilon' \rightarrow \epsilon_s$, natomiast ϵ'' osiąga wartość maksymalną dla $\omega\tau_D = 1$. Wówczas, gdy $\omega \rightarrow \infty$ to $\epsilon' \rightarrow \epsilon_\infty$.



Rysunek 3.9 Wykres dyspersji ϵ' (a) oraz absorpcji ϵ'' (b) dla procesu relaksacyjnego opisanego równaniem Debye'a.

Rysunek 3.9 przedstawia rzeczywistą ϵ' oraz urojoną ϵ'' część zespolonej przenikalności elektrycznej [94]. W części b) tego rysunku znajduje się pasmo absorpcji dielektrycznej opisanie równaniem Debye'a. Częstotliwość ν_{max} , dla której obserwuje się maksimum ϵ''_{max} łączy z czasem dielektrycznej relaksacji zależność

$$\nu_{max} = \frac{1}{2\pi\tau_D}. \quad (3.30)$$

Model Debye'a zaniedbuje interakcje pomiędzy dipolami. Oczywistym staje się pytanie co jeśli takie oddziaływania występują? W wielu przypadkach założenia modelu Debye'a nie wystarczają do odpowiedniego opisu badanego układu. Dzieje się tak między innymi w przypadku cieczy przechłodzonych, które charakteryzuje nieeksponencjalny przebieg funkcji relaksacji. W takiej sytuacji koniecznym jest skorzystanie z funkcji Kohlrausha-Williamsa-Wattsa (KWW) [91]. Posiada ona postać:

$$\Phi(t) = e^{(-\frac{t}{\tau_{KWW}})^{\beta_{KWW}}}, \quad (3.31)$$

τ_{KWW} jest czasem relaksacji, β_{KWW} jest parametrem poszerzenia eksponencjalnego. Wykładnik β_{KWW} może przyjmować wartości z przedziału $\langle 0;1 \rangle$. Kiedy przyjmuje on wartość równą 1 funkcja relaksacji przyjmuje postać znaną z modelu Debye'a, czyli $\tau_{KWW} = \tau_D$. Użyteczniejszą postacią funkcji KWW,

znajdującą zastosowanie w analizie danych z eksperymentów nie czasowych, lecz częstotliwościowych, jest równanie uzyskane za pomocą transformaty Laplace'a

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon} = L \left[\frac{d\varphi(t)}{dt} \right] = \int_0^\infty e^{-i\omega t} \left[-\frac{d\varphi(t)}{dt} \right] dt. \quad (3.32)$$

Wynikiem nieeksponencjalnego przebiegu funkcji relaksacji w reprezentacji czasowej jest poszerzenie, w porównaniu z modelem Debye'a, pasm absorpcyjnych $\varepsilon''(\nu)$. Funkcja KWW znajduje zatem zastosowanie w przypadku opisu danych z eksperymentów prowadzonych dla glass-formerowych cieczy. Problemem okazuje się jednak brak analitycznej postaci funkcji KWW w domenie częstotliwości. Z tego też względu najdogodniejszą funkcją w opisie złożonych substancji molekularnych jest model Havriliaka i Negami (HN) [95,96]. Funkcja HN wygląda następująco:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+(i\omega\tau_{HN})^{1-\alpha}]^\beta}. \quad (3.33)$$

W powyższym równaniu parametry poszerzenia symetrycznego α oraz asymetrycznego β pasm absorpcji dielektrycznej mogą przyjmować wartości w przedziale $<0;1>$. Wykładnik α odpowiedzialny jest za opis fragmentu krzywej $\varepsilon''(\nu)$ dla częstotliwości mniejszych od ν_{max} . Natomiast wysokoczęstotliwościowy fragment, dla częstotliwości większych od ν_{max} opisywany jest iloczynem $(1-\alpha)\beta$, który jest współczynnikiem kierunkowym funkcji $\log\varepsilon''=\nu(\log\nu)$. W przypadku, kiedy przedstawiona we wzorze 3.10 funkcja HN posiada wykładniki $\alpha=0$ oraz $\beta=1$, wówczas staje się ona równaniem Debye'a.

Model Havriliaka – Negami jest najogólniejszym, a co za tym niekoniecznie zawsze wymaganym do opisu eksperymentalnie uzyskanych wartości ε' i ε'' [95,96]. Z kolei założenia modelu Debye'a często okazują zbyt restrykcyjne i oddziaływanie między molekularne nie może być zaniedbywane. W takim wypadku często spotykanym sposobem opisu wyników eksperymentów dielektrycznych jest wykorzystanie funkcji HN z wykładnikiem $\alpha=0$. W literaturze taki sposób opisu nader często występuje dla pasm absorpcji dielektrycznej związanych z występowaniem relaksacji strukturalnych cieczy niskomolekularnych powyżej ich temperatury zeszklenia. W przypadku, kiedy funkcja dopasowywana do danych eksperymentalnych ma postać

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1+(i\omega\tau_{CD})]^\beta} \quad (3.34)$$

mówimy o równaniu Cole-Davidsona (CD) [97,98]. Istnieją także sytuacje, kiedy w modelu HN parametr α jest różny od 0, a $\beta=1$. Wówczas funkcja nazywana jest mianem Cole-Cole (CC) [99]:

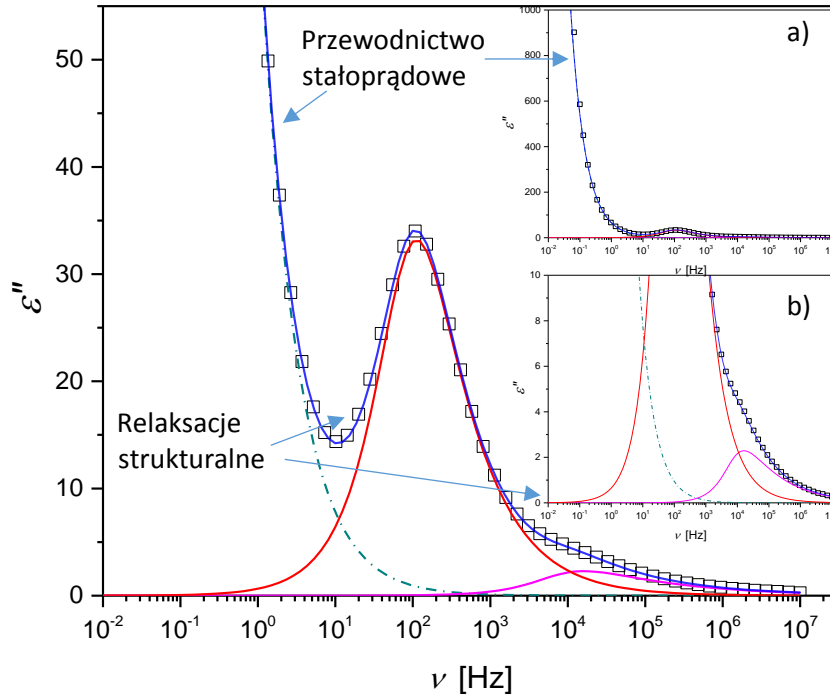
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i\omega\tau_{CC})^{1-\alpha}}. \quad (3.35)$$

Najczęściej tego typu równanie stosuje się do opisu relaksacji drugorzędowych.

Niezwykle istotne z punktu widzenia eksperymentatora analizującego dane uzyskane metodą spektroskopii dielektrycznej jest zjawisko przewodnictwa stałoprądowego. Uwzględnienie jego istnienia jest konieczne przy analizie widm dielektrycznych, często złożonych z kilku procesów relaksacyjnych. W wielu przypadkach dokładne dopasowanie funkcji opisującej przewodnictwo stałoprądowe ma niebagatelne znaczenie w odpowiednim wyznaczeniu parametrów charakteryzujących poszczególne pasma absorpcyjne, w tym czasy relaksacji. Genezą przewodnictwa stałoprądowego jest obecność w objętości próbki badanej substancji jonów podlegających ruchowi translacyjnemu. Uwzględniając to zjawisko oraz możliwość istnienia wielu procesów relaksacyjnych ogólne równanie pozwalające na dopasowanie do widm strat dielektrycznych jawi się następująco [91,95,96]:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 \omega^a} + \sum_{i=1}^n \left(\varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_i}{[1+(i\omega\tau_i)^{1-\alpha_i}]^{\beta_i}} \right). \quad (3.36)$$

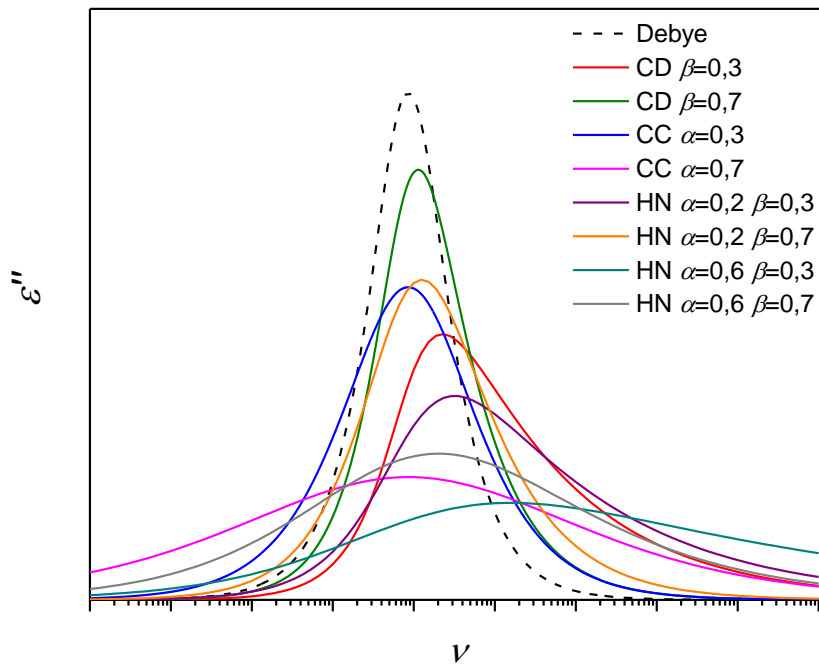
W powyższym równaniu człon $\frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 \omega^a}$ odpowiada za przewodnictwo stałoprądowe, σ_{DC} to przewodnictwo właściwe, natomiast dalsza część równania jest sumą n funkcji Havrliaka-Negami opisujących n procesów relaksacyjnych.



Rysunek 3.10 Wykres dopasowania funkcji HN do danych eksperymentalnych dla dwóch procesów relaksacyjnych (powiększenie w części rysunku b) z uwzględnieniem przewodnictwa stałoprądowego (część rysunku a).

Rysunek 3.10 przedstawia przykładowe widmo dielektryczne wykonane w stałej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym. Wyróżnić w nim można dwa procesy strukturalne, które opisane mogą być równaniem Cole-Davidsona (w równaniu HN współczynnik $\alpha=0$). Dla pasma bardziej intensywne współczynnik poszerzenia asymetrycznego β wynosi 0,71, $\Delta\varepsilon = 77,81$, a czas relaksacji $\tau = 1,86 \cdot 10^{-3}$ s. W przypadku pasma o mniejszej intensywności parametry dopasowania dla równania CD są następujące $\beta=0,39$, $\Delta\varepsilon = 7,54$, $\tau = 2,12 \cdot 10^{-5}$ s. Niskoczęstotliwościowy wkład pochodzący od przewodnictwa jonowego został opisany czynnikiem $\frac{A}{\omega^a}$, gdzie $A=64,87$, $a=0,92$. Nadmienić warto, że bardzo często zdarza się, iż do opisu wkładu przewodnictwa w częstotliwościowej zależności start dielektrycznych wystarcza czynnik $\frac{A}{\omega}$. Analizując przykładowe widmo na rysunku 3.10 dostrzec łatwo, iż kształt pasm dla obydwu procesów jest różny. Wartość β bliższa 0 dla mniej intensywnego procesu jest skutkiem znacznego poszerzenia tego pasma w stosunku do pasma o większej wartości $\Delta\varepsilon$. W równaniu Havrliaka-Negami parametry kształtu opisujące widmo dielektryczne związane są ze sobą zależnością zaproponowaną przez Colmenero i współpracowników [100]:

$$(1 - \alpha)\beta \cong \beta_{KWW}^{1,23}. \quad (3.37)$$



Rysunek 3.11 Równania Debye, Cole-Davidsona, Cole-Cole, Havriliaka-Negami z różnymi parametrami kształtu.

Mnogość modeli pozwalających na opis danych uzyskanych metodą spektroskopii dielektrycznej nasuwa pytanie jak dobrać parametry α oraz β do otrzymanych pasm absorpcji. Na rysunku 3.11 przedstawione zostały dostępne modele z wybranymi parametrami kształtu. Zarówno czas relaksacji τ oraz inkrement dielektryczny $\Delta\epsilon$ były stałe. Zmianie ulegały parametry poszerzenia symetrycznego oraz asymetrycznego, których wartości zaznaczono na rysunku. W przypadku najprostszego modelu Debye'a dopasowane pasma są wąskie i symetryczne. Korzystając z modelu Cole-Davidsona w miarę zmniejszania wartości współczynnika β pasmo ulega niesymetrycznemu poszerzeniu. Im mniejsza wartość β , tym poszerzenie oraz asymetria są większe. Pasma, dla którego współczynnik β wynosi 0,7 jest nieco szersze niż pasmo nakreślone funkcją Debye'a. Dodatkowo wartości start dielektrycznych dla częstotliwości większych od ν_{max} są większe niż dla modelu Debye'a podczas, gdy dla częstotliwości niższych od ν_{max} krzywa $\epsilon''(\log\nu)$ przebiega podobnie. Asymetria ta zwiększa się w miarę zmniejszania wartości β , co zaznaczono na rysunku 3.11. Korzystając z funkcji Cole-Colea uzyskać można dobre dopasowanie do szerokich symetrycznych pasm. W tym przypadku wykres $\epsilon''(\log\nu)$ narasta oraz maleje jednakowo zarówno dla częstotliwości powyżej, jak i poniżej ν_{max} . Wartość współczynnika symetrycznego poszerzenia α zwiększa się wraz szerokością pasma. Najbardziej uniwersalnym modelem, posiadającym zarówno parametr symetrycznego, jak i asymetrycznego poszerzenia jest model Havriliaka-Negami. Porównanie wyglądu krzywych $\epsilon''(\log\nu)$ nakreślonych przy użyciu formuły HN przedstawiony został na rysunku 3.11. Coraz bardziej rozciągnięte i asymetryczne pasma uzyskuje się wraz z malejącą wartością β rosnącą α . Natomiast zbliżanie się parametrów kształtu w kierunku wartości odpowiednio $\alpha = 0$ lub $\beta = 1$ upodabnia otrzymaną krzywą do tej uzyskanej równaniem odpowiednio Cole-Davidsona lub Cole-Colea. Kiedy współczynniki przyjmują wartość $\alpha = 0$, $\beta = 1$ funkcją opisującą daną relaksację jest równanie Debye'a. Kompilacja możliwości zastosowania współczynników zarówno symetrycznego, jak i asymetrycznego

poszerzenia w modelu Havriliaka-Negami powoduje, iż model ten okazuje się niezwykle użyteczny w opracowaniu danych z eksperymentów dielektrycznych.

Omawiając parametry kształtu należy mieć także na uwadze, że mają one wpływ na ważną wielkość uzyskiwaną z dopasowania konkretnego modelu do danych uzyskanych doświadczalnie, jaką jest czas relaksacji. Każdy z wymienionych wcześniej modeli pozwala na jego uzyskanie w badanych układach molekularnych zgodnie z poniżej przedstawionymi wzorami. Otóż, jak wcześniej wspomniano dla modelu Debye'a czas relaksacji otrzymać można z położenia maksimum krzywej strat dielektrycznych. W podobny sposób wielkość ta wyznaczana jest podczas korzystania z funkcji Cole-Cole, którego pasma mogą być symetrycznie poszerzane w stosunku do modelu Debye'a. Zatem czas relaksacji dielektrycznej w modelu Cole-Cole przedstawia wzór [80]:

$$\tau_{CC} = \frac{1}{\omega_{max}}. \quad (3.38)$$

W przypadku modelu Cole-Davidsona, kiedy pasma absorpcji dielektrycznej nie są symetryczne, a ich asymetryczne poszerzenie opisywane jest parametrem β , wartość czasu relaksacji przedstawia następujące równanie:

$$\tau_{CD} = \frac{1}{\omega_{max}} \operatorname{tg} \frac{\pi}{2\beta+2}. \quad (3.39)$$

Kiedy natomiast zastosowanie w dopasowaniu do danych pomiarowych znajduje równanie Havriliaka-Negami zależność pomiędzy czasem relaksacji, a parametrami kształtu oraz częstotści, dla której obserwuje się maksymalną wartość ϵ'' pasma pokazuje zależność:

$$\tau_{HN} = \frac{1}{\omega_{max}} \left(\sin \frac{\alpha\pi}{2+2\beta} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \left(\sin \frac{\alpha\beta\pi}{2+2\beta} \right)^{-\frac{1}{\alpha}}. \quad (3.40)$$

Znając zależności łączące najbardziej prawdopodobne dla badanego przypadku czasy relaksacji oraz parametry α , β rodzi się pytanie jakie zjawisko powoduje poszerzenie pasm absorpcyjnych. Jaki istnieje związek pomiędzy parametrami dopasować poszczególnych funkcji, a molekułami podlegającymi procesom relaksacyjnym? Otóż, kiedy współczynniki kształtu są mniejsze od 1 świadczy to tym, iż cząsteczki danej substancji nie znajdują się w jednorodnym otoczeniu. Fakt ten powoduje, że czasy relaksacji poszczególnych molekuł są różne, następuje rozmycie pasma absorpcyjnego. Molekuły oddziałują ze sobą, posiadają także pewną bezwładność. Ich polaryzacja nie zmienia się liniowo wraz z szybkimi zmianami pola elektrycznego. Pewne opóźnienie w zmianach polaryzacji jest wynikiem pewnego rodzaju tarcia, jakie ma miejsce pomiędzy molekułą a otaczającym ją ośrodkiem. Zjawisko takie obserwowane jest w fazach ciekłych. Czas relaksacji oznacza wówczas przedział czasu potrzebny na wykonanie danego typu ruchu, jak np. obrót molekuły. Natomiast w fazach stałych molekuły posiadają możliwość lokalizacji w pewnej liczbie położeń równowagi oddzielonych barierą potencjału. W takim przypadku, kiedy molekuła znajduje się w sieci krystalicznej czas relaksacji jest czasem jaki biegnie pomiędzy kolejnymi przeskokami pomiędzy połozeniami równowagi. Podstawowym równaniem, które powszechnie stosuje się w przypadku temperaturowej zależności czasów relaksacji jest równanie Arrheniusa [80] :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (3.41)$$

gdzie τ – czas relaksacji, τ_0 – stała niezależna od temperatury, jest najczęściej rzędu 10^{-13} , ΔH – entalpia aktywacji danego procesu, R – uniwersalna stała gazowa, wynosi w przybliżeniu $8,31 \frac{J}{mol \cdot K}$. W przypadku badań ciśnieniowych stosuje się następującą formę równania [101,102]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{p\Delta V}{RT}}, \quad (3.42)$$

gdzie ΔV - objętość aktywacji, czyli taka, która niezbędna jest do zmiany ułożenia cząstki. Temperaturowe oraz ciśnieniowe zależności czasów relaksacji pozwalają wyznaczyć takie wielkości jak entalpia aktywacji $\Delta^{\#}H$, energia aktywacji $\Delta^{\#}U$ oraz objętość aktywacji $\Delta^{\#}V$. Można je wyrazić następującymi zależnościami [103]:

$$\Delta^{\#}H = R \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial \frac{1}{T}} \right)_p = T \Delta V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\tau, \quad (3.43)$$

$$\Delta^{\#}U = R \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial \frac{1}{T}} \right)_V = \Delta H - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Delta V, \quad (3.44)$$

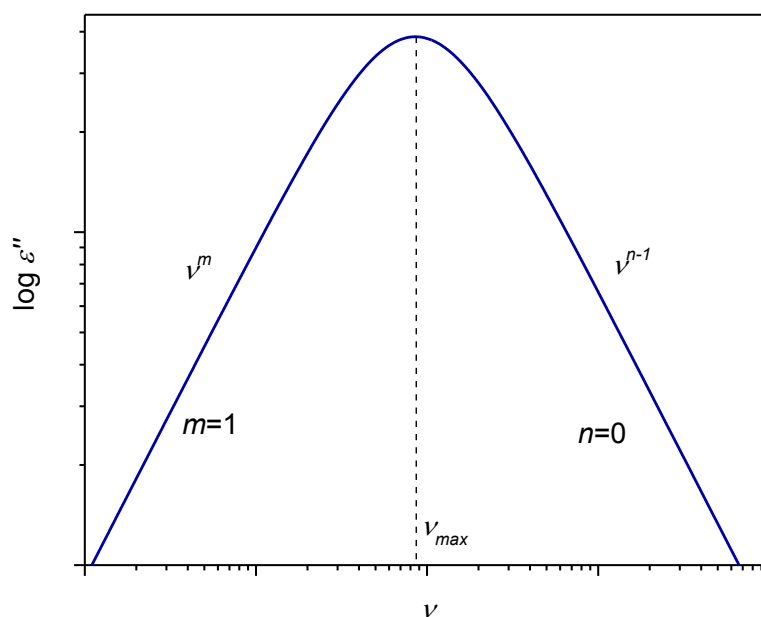
$$\Delta^{\#}V = RT \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial p} \right)_T. \quad (3.45)$$

Objętość aktywacji wyznaczona może być, kiedy czasy relaksacji strukturalnej zmieniają się sposób liniowy z ciśnieniem. Jeśli taka sytuacja nie zachodzi, wówczas świadczy to o tym, że $\Delta^{\#}V$ rośnie wraz ze wzrostem temperatury. W takim przypadku, bardzo często obserwowanym dla faz ciekłych stosuje się równanie Vogela Fulchera Tammana (VFT) [104]:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{DT_0}{T-T_0}}, \quad (3.46)$$

gdzie parametry T_0 oraz D utożsamiane są kolejno z temperaturą Kauzmana oraz z miarą odejścia funkcji $\log\tau(1/T)$ od liniowego przebiegu zgodnego z równaniem Arrheniusa.

Na koniec rozważań dotyczących analizy procesów relaksacyjnych badanych metodą spektroskopii dielektrycznej warto zadać sobie pytanie jakie wnioski można wysnuć z kształtu pasm absorpcyjnych. Czy odejście od modelu debajowskiego może być mierzone wymienionymi parametrami i jaką informację o badanym układzie niosą? W przypadku kiedy dane z eksperymentów dielektrycznych nie mogą być opisane modelem Debye'a, odstępstwo od tego równania reprezentują parametry korelacji bliskiego zasięgu n oraz korelacji dalekiego zasięgu m [92,105]. Kiedy dany proces jest debajowski parametry te wynoszą $n=0$ dla częstotliwości większych od ν_{max} oraz $m=1$ dla częstotliwości mniejszych niż ν_{max} . Przypadek taki obrazuje rysunek 3.12 przedstawiający krzywą absorpcji dielektrycznej w funkcji częstotliwości na skali podwójnie logarytmicznej. Dane opisane zostały modelem Debye'a z odpowiednimi parametrami odzwierciedlającymi występowanie korelacji lokalnych oraz dalekozasięgowych w badanym układzie.



Rysunek 3.12 Pasma absorpcji dielektrycznej opisane modelem Debye'a z zaznaczonymi parametrami korelacji.

3.4.1 Technika pomiarowa

Po zapoznaniu się z podstawami teorii badań dielektrycznych, pora przyjrzeć się jak realizowane były one od strony technicznej. Do pomiarów użyto spektrometrów firmy Novocontrol [106]. Substancja umieszczana była pomiędzy dwoma okładkami kondensatora, do których przykładane były zmienne napięcie $U_s^*(\omega)$. W takim przypadku przez próbkę płynie prąd o natężeniu $I_s^*(\omega)$, a zespolona impedancję próbki wynosi

$$Z_s^*(\omega) = \frac{U_s^*(\omega)}{I_s^*(\omega)}. \quad (3.47)$$

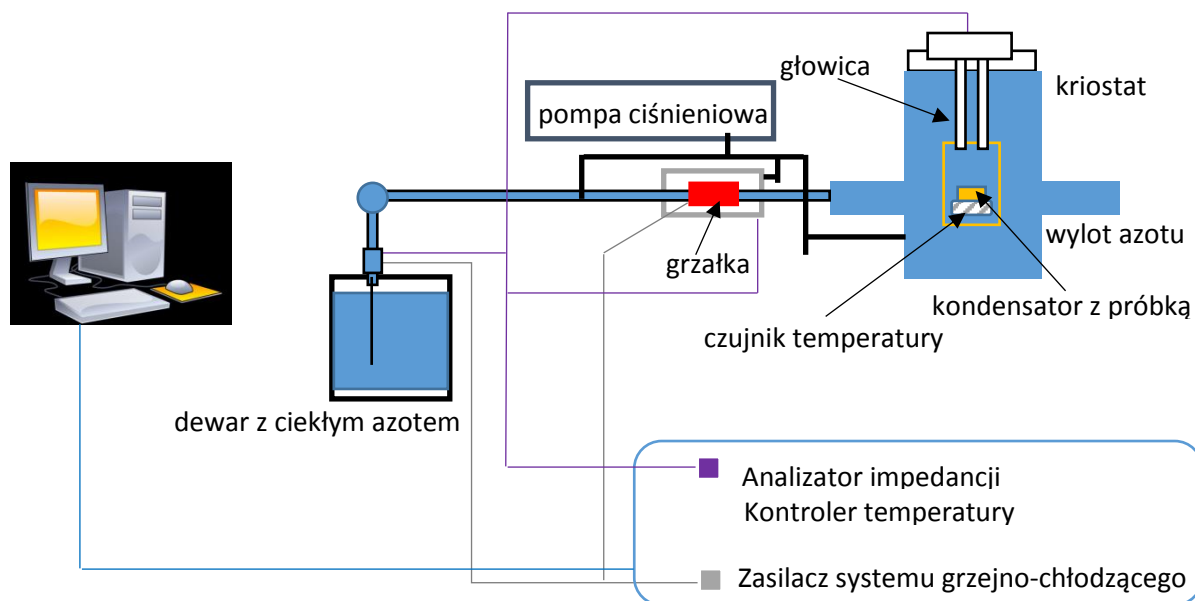
Zespolona przenikalność dielektryczna może być wyrażona na następującą zależnością:

$$\varepsilon^*(\omega) = -\frac{i}{\omega Z_s^*(\omega) C_0}. \quad (3.48)$$

Jak wynika ze wzoru 3.48 wartość $\varepsilon^*(\omega)$ uzyskiwana jest dzięki pomiarowi impedancji próbki $Z_s^*(\omega)$ oraz znajomości pojemności pustego kondensatora płaskiego C_0 . Pojemność ta wyrażana jest w następujący sposób:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d}, \quad (3.49)$$

gdzie ε_0 – przenikalność dielektryczna próżni, S – pole powierzchni okładki kondensatora, d – odległość pomiędzy okładkami.



Rysunek 3.13 Stanowisko do pomiarów dielektrycznych, schemat sporządzony na podstawie.

Schemat aparatury służącej do pomiarów dielektrycznych przedstawiono na rysunku 3.13. Próbkę umieszczoną jest w kondensatorze wykonanym ze stali nierdzewnej. Znajduje się on w głowicy połączonej z analizatorem impedancji, czyli urządzeniem służącym do pomiaru zespolonej impedancji badanego materiału. W kriostatcie panuje atmosfera azotu, który dostarczany jest z dewara. Za stabilizację temperatury w zakresie 123 – 673 K odpowiada, działający z dokładnością do 0,1 K, kontroler Quatro. Za nadzór nad przeprowadzaniem na spektrometrze Novocontrol eksperymentami oraz rejestrowanie danych odpowiada program WinDATA zainstalowany na komputerze PC. Pomiar ciśnieniowy prowadzony na prezentowanej aparaturze możliwy jest dzięki prasie hydraulicznej oraz komorze ciśnieniowej połączonej systemem kapilar. Jako medium znajdujące się w komorze wykorzystywany jest olej silikonowy. Próbkę znajduje się w kondensatorze, który przytwierdzony jest do korka ciśnieniowego. Całość zanurzona jest w komorze ciśnieniowej. Tutaj pojawia się trudność w wykonywaniu eksperymentów pod wysokim ciśnieniem, gdyż konieczne jest izolowanie badanego materiału od oleju działającego wysokim ciśnieniem na kondensator. Zdarza się, iż zastosowane uszczelnienia nie zawsze są wystarczające, dla utrzymania nominalnego zakresu ciśnienia z jakimi powinna pracować aparatura, czyli od 0,1 – 400 MPa. Za pomiar ciśnienia jakiemu poddawana jest substancja odpowiada czujnik tensometryczny Nova Swiss [107].

3.5. Podsumowanie

W rozdziale przedstawione zostały podstawy metod badawczych, dzięki którym możliwe było skonstruowanie części dysertacji poświęconej omówieniu rezultatów przeprowadzonych eksperymentów. Omówione zostały podstawy fizyczne wyjaśniające zasadę działania poszczególnych urządzeń, a także zebrane podstawowe techniki analizy uzyskanych danych. Kolejne części niniejszej przyniosą omówienie wyników uzyskanych metodami, które zostały przybliżone w tym rozdziale.

W przypadku kalorymetrii adiabatycznej rezultaty badań otrzymane zostały przez grupę profesora Inaby w laboratorium Uniwersytetu w Osace w Japonii. Pomiar metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej wykonane zostały w Uniwersytecie Śląskim. Badania optyczne w świetle spolaryzowanym możliwe były dzięki mikroskopowi polaryzacyjnemu znajdującemu się w Instytucie

Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie. Pomiary dielektryczne przeprowadzono w trzech różnych ośrodkach. Badania w warunkach ciśnienia atmosferycznego wykonane były w Politechnice Rzeszowskiej. Zrealizowanie eksperymentów ciśnieniowych możliwe było dzięki aparaturze znajdującej się w Uniwersytecie Śląskim. Natomiast badania za pomocą spektroskopii dielektrycznej własności substancji umieszczonej w nanoporach przeprowadzone zostały w grupie profesora Friedricha Kremera w Uniwersytecie w Lipsku.

4. Polimorfizm fazowy 4CFPB

W ramach niniejszego rozdziału zawarte zostało studium nad polimorfizmem 4-butylobenzoesu 4-cyjano-3-fluorofenyłu. Badania pozwalające opisać przejścia fazowe oparte zostały na metodach takich jak kalorymetria adiabatyczna, mikroskopia polaryzacyjna oraz różnicowa kalorymetria skaningowa. Powyższe metody pomiarowe pozwoliły na przyjrzenie się takim zjawiskom jak zeszklenie oraz, zachodząca w czasie ogrzewania próbki, nieizotermiczna krystalizacja.

4.1 Kalorymetria adiabatyczna

Początkiem, a zarazem inspiracją do dalszych badań polimorfizmu ciekłego kryształu 4CFPB były pomiary ciepła właściwego, jakie zostały wykonane za pomocą kalorymetru adiabatycznego, które przeprowadził profesor Akira Inaba wraz ze współpracownikami w ramach naszej współpracy z Research Center for Structural Thermodynamics na Uniwersytecie w Osace [84]. Ta fizykochemiczna metoda, pomocna w badaniach wielofazowości substancji, pozwoliła na identyfikację pięciu faz termodynamicznych 4CFPB. Obserwując przebieg zmian ciepła właściwego badanej substancji w funkcji temperatury napotkać można anomalie związane z przejściami pomiędzy poszczególnymi stanami. Analiza poszczególnych skoków wartości ciepła właściwego pozwala wnioskować o takich parametrach termodynamicznych jak entalpia ΔH czy entropia ΔS przejścia fazowego. W konsekwencji ustalić można charakter danej przemiany i poszczególne fazy, między którymi ona zaszła oraz ustalić zmiany energetyczne jakie towarzyszą zmianom uporządkowania molekuł [108,109].

4.1.1 Pomiary kalorymetryczne ciepła właściwego

W przypadku substancji będącej przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej przeprowadzono pomiary ciepła właściwego dla temperatur w zakresie 5 – 360 K. Masa substancji użytej w eksperymencie wynosiła 2,1740 g. Bardzo duża dokładność wykonanych pomiarów powoduje, że błąd w wyznaczaniu wartości ciepła właściwego w całym zakresie temperatur wynosi mniej niż 0.3 %. Jedynie w pobliżu temperatury topnienia, ze względu długi czas oczekiwania na ustalenie się warunków równowagi termodynamicznej, pomiar obarczony może być większym błędem [82].

Eksperyment prowadzony dla 4CFPB podzielony został na pięć serii pomiarowych [82]. Pierwsza z nich polegała na schłodzeniu substancji znajdującej się w temperaturze 300 K do 5 K z tempem 8 K/min. Następnie, w temperaturze 5 K rozpoczęty został pomiar ciepła właściwego. Substancja znajdowała się w fazie szkła nematyka gN, aż do temperatury $T_g=210$ K, kiedy to zaobserwowano przejście do fazy nematycznej. Przeprowadzono stabilizację w temperaturze 232 K, która pozwoliła na otrzymanie fazy krystalicznej oznaczonej jako CrII. Następnie, dalsze ogrzewanie i stabilizacja w temperaturze ustalonej na 259 K skutkowały identyfikacją kolejnej fazy stałej – kryształu CrI. Ogrzewając kryształ CrI zaobserwowano duży efekt endotermiczny przy przejściu tej fazy do cieczy izotropowej. Temperatura topnienia tego kryształu została ustalona na $T_{mCrI}=288.43$ K. Pomiary w fazie izotropowej prowadzono do temperatury 360 K.

W drugiej serii pomiarów, próbka 4CFPB znajdująca się w fazie cieczy izotropowej została ponownie schłodzona do temperatury równej 5 K. Tempo chłodzenia wynosiło 9 K/min. Przy ogrzewaniu substancji wartości ciepła właściwego pokrywały się z tymi uzyskanymi w pierwszej serii pomiarowej. Po ogrzaniu powyżej temperatury zeszklenia badana substancja była utrzymywana w temperaturze 232 K przez 14 godzin, aż do zaniku efektu egzotermicznego związanego ze zjawiskiem krystalizacji.

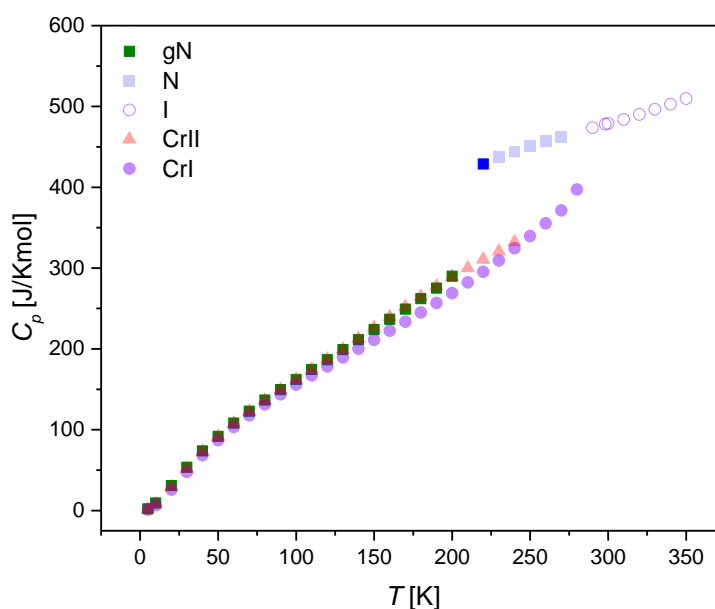
Podczas trzeciej części eksperymentu uzyskana w ten sposób metastabilna faza krystaliczna CrII została schłodzona do temperatury 5K. Zmierzono wartości ciepła właściwego substancji

znajdującej się w fazie CrII, podczas ogrzewania aż do temperatury 259 K, kiedy to poddano próbkę stabilizacji termicznej przez 150 minut. Procedura ta pozwoliła na otrzymanie fazy stałej CrI.

Kolejny, czwarty etap badań skoncentrowany był na obserwowaniu zmian ciepła właściwego w kryształach CrI. Próbkę znajdującą się w tej fazie ochłodzono do 5 K, by rozpocząć pomiary, aż do temperatury 280 K.

Piąta seria pomiarowa rozpoczęła się ponownym zmniejszeniem temperatury do 5 K i polegała na ogrzewaniu próbki w fazie CrI do temperatury 300 K. Zakres temperatur pokrywał przejście z fazy krystalicznej CrI do fazy izotropowej w $T_{mCrI} = 288$ K.

Eksperyment kalorymetryczny prowadzony w pięciu seriach pomiarowych pozwolił na zidentyfikowanie pięciu faz termodynamicznych badanego związku. Na rysunku 4.1 znajduje się wykres $C_p(T)$, na którym przedstawiłem dane z pomiarów kalorymetrycznych dla faz stałych: szkła nematyka, kryształów CrII, CrI oraz faz ciekłych: nematyka i cieczy izotropowej.



Rysunek 4.1 Wyniki pomiarów ciepła molowego w funkcji temperatury dla szkła nematyka (gN), nematyka N oraz dla faz krystalicznych CrII, CrI oraz fazy izotropowej I.

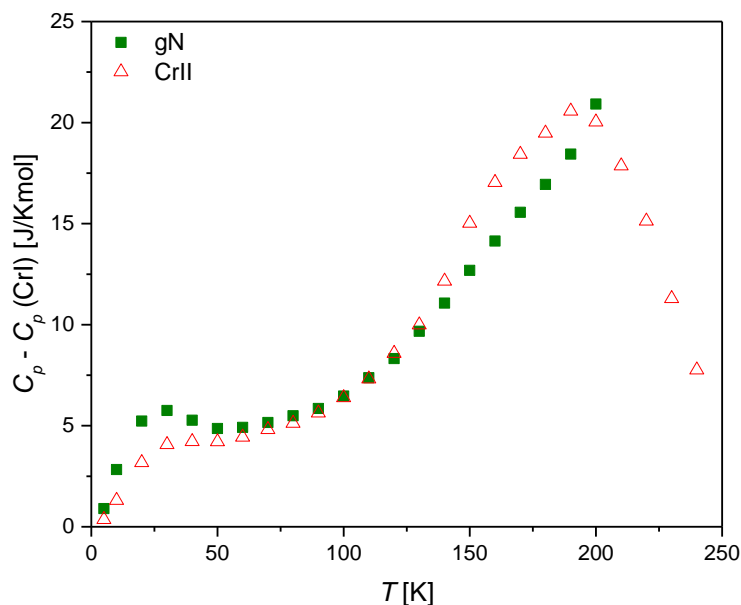
Warto zauważyć, iż w czasie badań metodą kaloryetrii adiabatycznej niemożliwe było uzyskanie temperatury klarowania dla 4CFPB. Spowodowane było to faktem występowania krystalizacji zawsze podczas ogrzewania próbki. Niemniej jednak możliwe było wyliczenie wartości ciepła właściwego w okolicy przejścia N-I dzięki wykorzystaniu danych uzyskanych zaraz po przekroczeniu temperatury zeszklenia T_g w fazie nematycznej (kolor ciemny niebieski na rys. 4.1) oraz dla fazy izotropowej poniżej 320 K. Wartości te uzyskane były drogą interpolacji za pomocą wielomianu [82]

$$C_p(N - I) = 1,87660 \cdot 10^{-5} T^3 - 1,642769 \cdot 10^{-2} T^2 + 5,33325 T - 149,133. \quad (4.1)$$

Metoda ta, polegająca na wyznaczeniu ciągłej linii bazowej w pobliżu punktu klarowania została wcześniej zastosowana z powodzeniem dla ciekłego kryształu 5*CB [109,110]. Obliczone tym

sposobem wartości ciepła właściwego w fazie nematycznej zaznaczone zostały na rys. 4.1 kolorem jasnym niebieskim.

Dzięki metodzie kalorymetrii adiabatycznej możliwe było przyjrzenie się różnicom w wartościach ciepła właściwego w fazach stałych. Obserwowana większa wartość C_p dla szkła nematyka oraz kryształu CrII w porównaniu z fazą CrI może być wynikiem faktu istnienia w tych fazach większej gęstości stanów fononowych, zarówno związanych z drganiami sieciowymi w niskich temperaturach, jak również drganiami wewnątrz molekularnymi w temperaturach wyższych. Dla fazy CrII maksymalny nadmiar w ciepłe właściwym w przypadku drgań sieciowych odnotowany został dla temperatury 36 K. Dla drgań wewnątrz cząsteczkowych temperatura ta wynosiła 190 K. Zmiany w gęstości stanów fononowych związane być mogą ze zmianami gęstości próbki. Objętość molowa kryształu CrII może być zauważalnie wyższa niż kryształu CrI, co oznacza większą niż w fazie CI przestrzeń dostępną dla oscylujących w niskich częstościach molekuł w fazie CrII. Dla szkła nematyka, największy nadmiar ciepła właściwego w porównaniu z fazą CrI zaobserwowano dla temperatury 28 K, co może mieć związek z charakterystycznym dla faz nieuporządkowanych istnieniem niskoenergetycznych wzburzeń zwanych pikiem bozonowym [111]. Wyniki pokazujące nadmiar ciepła właściwego dla fazy szklistej 4CFPB i kryształu CrII nad ciepłem właściwym CrI odpowiednio w zakresie temperatur 5 K – 200 K oraz 5 K – 240 K zostały przedstawione na rysunku 4.2.



Rysunek 4.2 Wykres przedstawiający różnicę pomiędzy ciepłem molowym zarejestrowanym dla fazy szkła nematyka gN i kryształu CrII oraz ciepłem molowym kryształu CrI.

4.1.2 Funkcje termodynamiczne

Użyteczną konsekwencją pomiarów ciepła właściwego za pomocą kalorymetrii adiabatycznej jest możliwość wyznaczenia funkcji termodynamicznych w funkcji temperatury. Moment przejścia fazowego charakteryzuje możliwa do określenia wartość zmian entropii ΔS i entalpii ΔH . Wartości tych zmian określają odpowiednie zależności 4.2 oraz 4.3:

$$\Delta S = \int_{T_p}^{T_k} \frac{C_p(T)}{T} dT, \quad (4.2)$$

$$\Delta H = \int_{T_p}^{T_k} C_p dT, \quad (4.3)$$

$$G = U - TS. \quad (4.4)$$

W eksperymencie przeprowadzonym dla 4CFPB wyznaczono temperaturowe zależności entropii i entalpii dla poszczególnych faz termodynamicznych, korzystając z uzyskanych danych ciepła właściwego w zakresie temperatur 5 K – 360 K (Rys.4.3, Rys 4.4 oraz Rys.4.5). W pobliżu temperatury topnienia, funkcje termodynamiczne obliczone zostały bezpośrednio na podstawie ilości energii dostarczonej w tym momencie do próbki. Natomiast ich wartości poniżej 5 K były możliwe do określenia dzięki interpolacji wyników uzyskanych w najniższej temperaturze dla fazy CrI zgodnie z zależnością:

$$C_p(\text{CrI}) = 0,008677 T^3. \quad (4.5)$$

Współczynnik przy T^3 w powyższym wzorze 4.5 odpowiada temperaturze Debye'a $T_D = 60,7$ K, która to wartość jest charakterystyczna dla kryształów molekularnych. Dla fazy CrI entropia w temperaturze $T=0$ ustalona została na $S=0$.

W przypadku kryształu CrII poszczególne funkcje termodynamiczne zostały obliczone w taki sam sposób na podstawie wartości ciepła właściwego, którego wartości oszacowane zostały poniżej temperatury 5 K dzięki zależności:

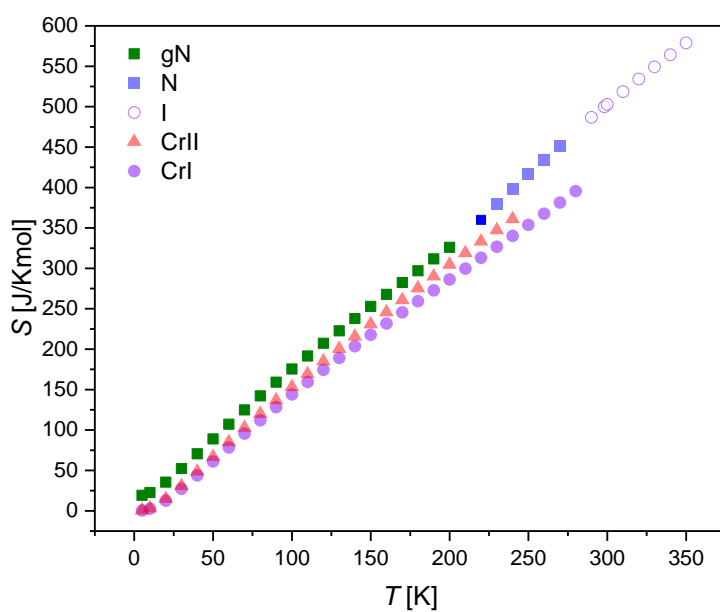
$$C_p(\text{CrII}) = 0,011493 T^3. \quad (4.6)$$

Współczynnik przy T^3 odpowiada temperaturze Debye'a $T_D = 55,3$ K. Różnica pomiędzy wartościami temperatury Debye'a dla faz CrI oraz CrII objawia się różnicami w wartościach ciepła właściwego w bardzo niskich temperaturach. Wartość entalpii kryształu CrII powyżej 240 K możliwa była do ustalenia bezpośrednio z ilości energii dostarczanej do układu w danej chwili. Entropia dla tej fazy w temperaturze 0 K została unormowana do wartości zerowej dla CrI.

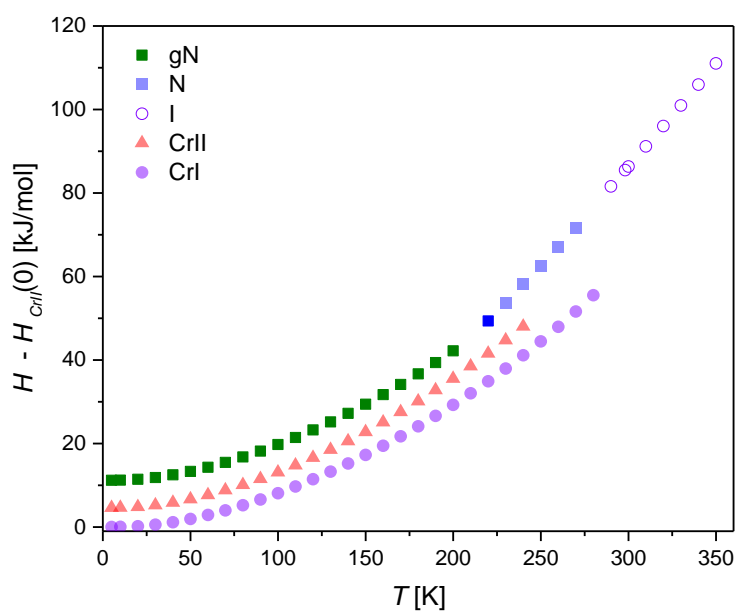
Opis fazy szklistej badanego związku prowadzony był tą samą drogą co dla pozostałych faz stałych 4CFPB. Ciepło właściwe w niskich temperaturach wyznaczone zostało dzięki funkcji w postaci:

$$C_p(gN) = 0,016354 T^3. \quad (4.7)$$

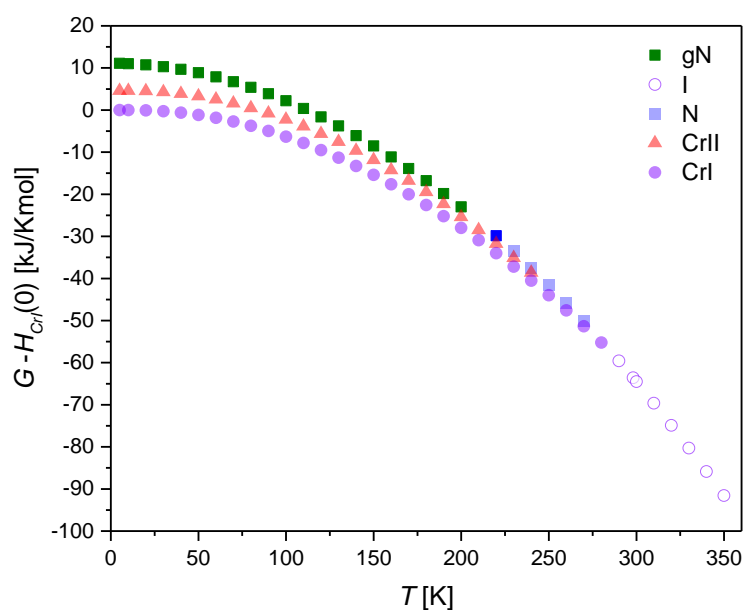
Zmiana entalpii w zakresie temperatur 220 – 311 K była wyznaczona bezpośrednio na podstawie energii dostarczanej w czasie eksperymentu i wyniosła 42,17 kJ/mol. W tym zakresie temperaturowym zaobserwowano kolejno przechłodzoną fazę nematyczną, krystalizację fazy CrII, a następnie powstanie kryształu CrI, który ostatecznie topił się do fazy izotropowej. Korzystając jednak z równania 4.1, na podstawie którego obliczone zostało ciepło właściwe w fazie nematycznej, uzyskuje się wartość entalpii dla omawianego zakresu o wartości 41,65 kJ/mol. Różnica ta sugeruje występowanie przejścia fazowego ciecz izotropowa – nematyk, które to zjawisko nie mogło zostać, jak wspomniałem wcześniej, zaobserwowane w badaniach za pomocą kalorymetrii adiabatycznej.



Rysunek 4.3 Wykres przedstawiający temperaturową zależność entropii S dla poszczególnych faz: szkła nematyka gN, cieczy izotropowej I, nematyka N, kryształów CrII oraz CrI.



Rysunek 4.4 Wykres przedstawiający temperaturową zależność entalpii H dla poszczególnych faz: szkła nematyka gN, cieczy izotropowej I, nematyka N, kryształów CrII oraz CrI.



Rysunek 4.5 Wykres przedstawiający temperaturową zależność entalpii swobodnej G dla poszczególnych faz: szkła nematyka gN, cieczy izotropowej I, nematyka N, kryształów CrII oraz CrI.

Entropia rezydualna dla szkła nematyka wynosi 18,5 J/Kmol. Wartość ta jest większa niż obserwowana zazwyczaj dla tego typu szkła. Dla szkła cieczy izotropowej w substancji 2,4-OHMBBA wynosi ona 12,7 J/Kmol [112]. Fakt ten związany może być z istnieniem dodatkowego nieporządku spowodowanego zamrożeniem w tej fazie szkła cieczy nematycznej różnych ruchów konformacyjnych molekuł 4CFPB [113].

4.1.3 Podsumowanie badań kalorymetrycznych

Metodą kalorymetrii adiabatycznej możliwa była identyfikacja trzech faz stałych: fazy szkła nematyka, kryształu CrII oraz CrI. Zaobserwowano dwie fazy ciekłe: nematyczną oraz izotropową. Udało się wyznaczyć temperaturę zeszklenia oraz topnienia fazy CrI. Wynoszą one odpowiednio 210 K oraz 288 K. Obliczona została zmiana entalpii w momencie przejścia fazowego kryształ CrI – ciecz izotropowa, która wyniosła 22,22 kJ/mol. Zmiana entropia w tej przemianie miała wartość 76,91 J/Kmol. Nie zidentyfikowano zjawiska topnienia fazy CrII ani przejścia klarowania.

4.2. Mikroskopia polaryzacyjna

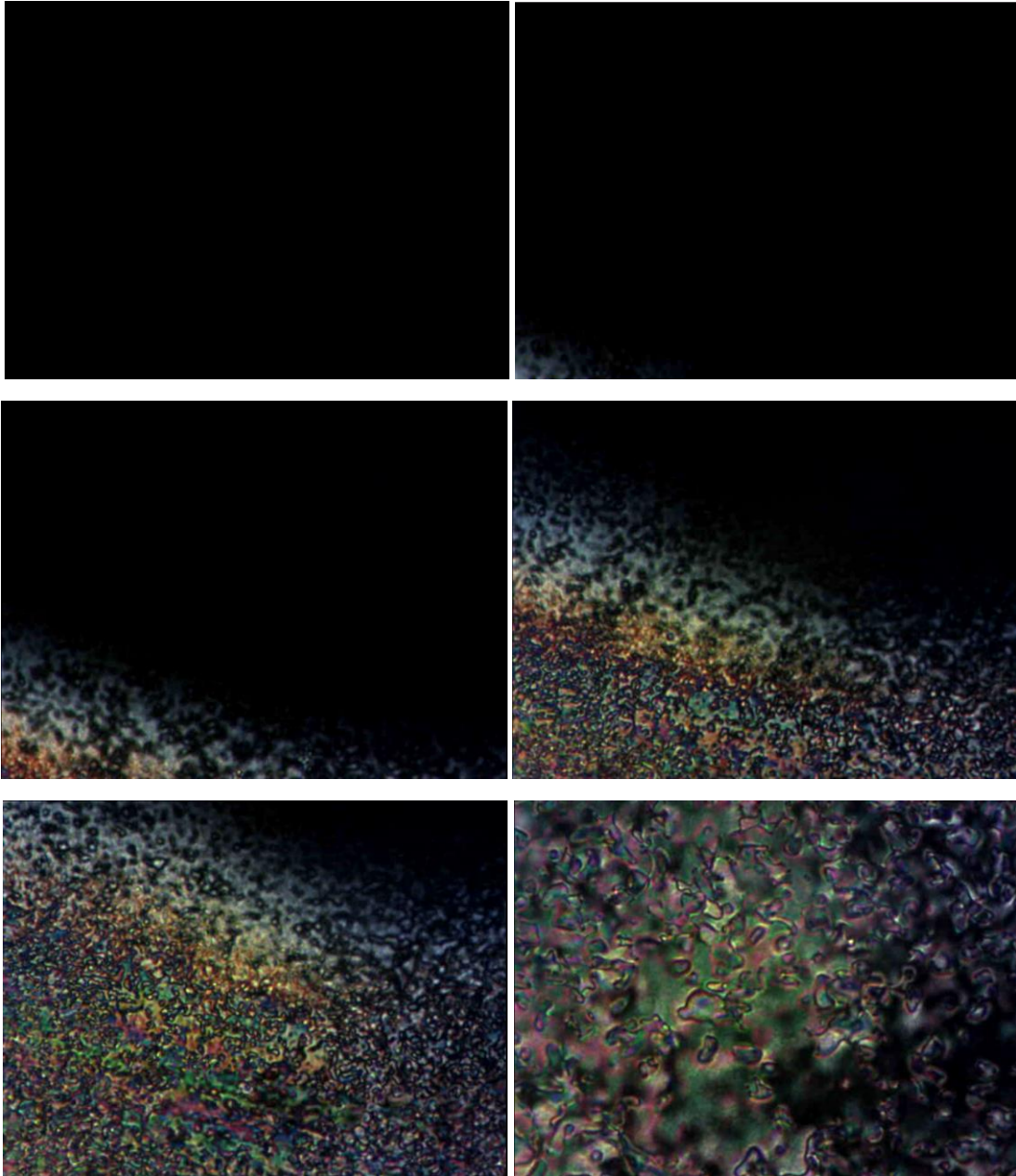
W badaniach polimorfizmu fazowego 4-butylobenzoenu 4-cyano-3-fluorofenyłu cenną metodą okazała się mikroskopia polaryzacyjna. Dzięki obserwacjom w świetle spolaryzowanym miałem możliwość nie tylko potwierdzenia istnienia sekwencji faz zidentyfikowanych w badaniach kalorymetrycznych, ale także przebadanie polimorfizmu podczas chłodzenia próbki 4CFPB. Serie pomiarowe prowadzone z różnym tempem chłodzenia oraz ogrzewania pozwoliły na określenie temperatur poszczególnych przejść fazowych, a także na przyjrzenie się procesowi powstawania dwóch faz krystalicznych oraz procesom związanym z zeszkleniem fazy nematycznej badanego związku.

Obserwacje poszczególnych faz 4CFPB za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego prowadzone były podczas ochładzania oraz ogrzewania próbki z tempami od 1 K/min do 50 K/min. Substancja

umieszczona była pomiędzy dwoma szkiełkami nakrywkowymi, a grubość badanej warstwy wynosiła 50 μm . Zdigitalizowane obrazy tekstur mają rozmiary 40 μm x 30 μm .

4.2.1 Obserwacje mikroskopowe podczas ochładzania

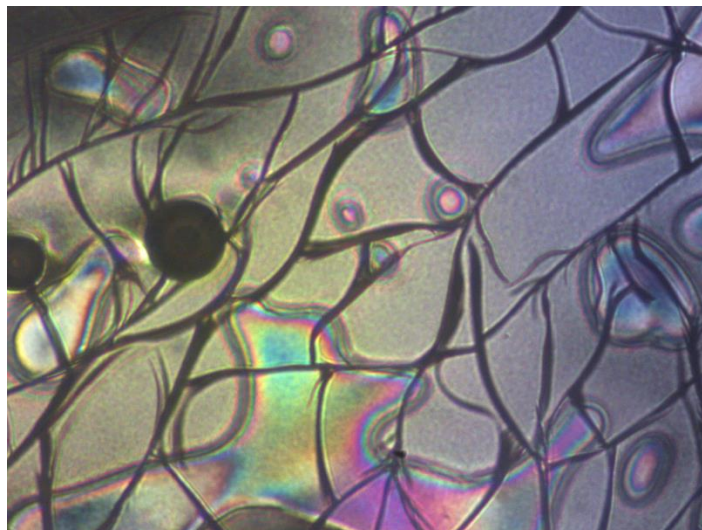
Dla kalorymetrii adiabatycznej niedostępne były badania podczas ochładzania substancji. Badania mikroskopowe pozwoliły uzupełnić diagram fazowy o stany, w których 4CFPB występuje w czasie obniżania temperatury. Pomiary rozpoczynały się w temperaturze pokojowej 295 K i prowadzone były, aż do temperatury ciekłego azotu – 78 K.



Rysunek 4.6 Przejście z cieczy izotropowej do nematyka w $T=279,4$ K.

W temperaturze 279,4 K zaobserwowano przejście z fazy izotropowej do nematycznej. Proces ten pokazuje sekwencja zdjęć na rysunku 4.6. Temperatura tego przejścia fazowego była niezależna od tempa prowadzenia obserwacji. Zarówno dla powolnego ochładzania z tempem 1K/min, jak i szybszego, aż do 50 K/min obserwowano w temperaturze 279,4 K pojawienie się nematyka.

Dalsze ochładzanie próbki nie powodowało krystalizacji, jaka następowała przy ogrzewaniu próbki podczas badań kalorymetrycznych. Substancja znajdowała się w fazie nematycznej, kiedy to w niskich temperaturach zaobserwowano tekstury z charakterystycznymi dla szkła spękaniami pojawiającymi się nagle i narastającymi poniżej temperatury zeszklenia T_g (rysunek 4.7).



Rysunek 4.7 Tekstura 4CFPB w $T = 153$ K

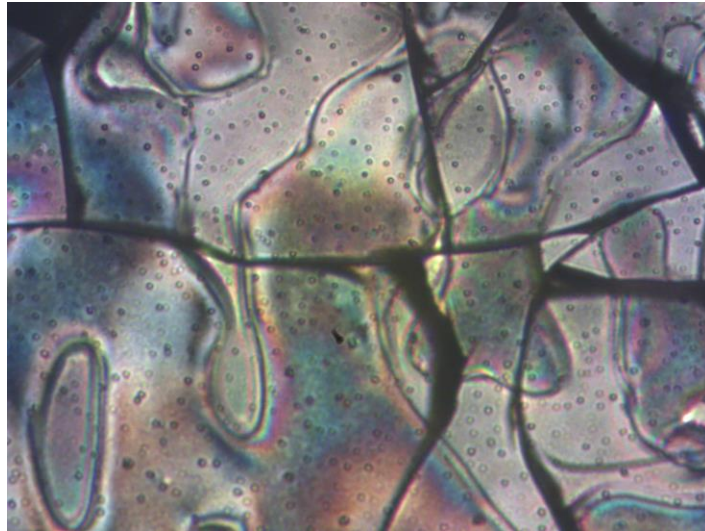
Zarówno szybkie, jak i powolne chłodzenie 4CFPB pozwalało na obserwację tych samych faz. Substancja przechodziła z fazy izotropowej do nematyka, by w niskich temperaturach ulec zeszkleniu. Badania za pomocą mikroskopii polaryzacyjnej pozwoliły na obserwację oraz ustalenie temperatury przejścia fazowego pomiędzy fazą izotropową a nematyczną. Istotnym wnioskiem płynącym z obserwacji tekstur 4CFPB w świetle spolaryzowanym było stwierdzenie, iż badana substancja posiada monotropowy układ faz. W czasie jej ochładzania jedyną fazą stałą było szkło nematyka, nie obserwowano natomiast wzrostu żadnej z faz krystalicznych.

4.2.2 Obserwacje mikroskopowe podczas ogrzewania

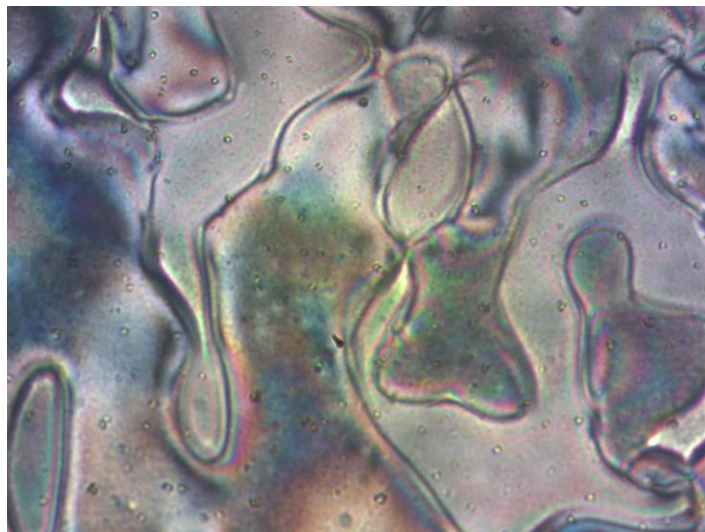
O ile w przypadku chłodzenia 4CFPB, obserwowany diagram fazowy nie zależał ani od szybkości zmiany temperatury ani od niejednostajnego sposobu prowadzenia eksperymentu, to czynniki te w przypadku ogrzewania badanej substancji miały wpływ istotny. Obserwacje prowadzone za pomocą mikroskopii polaryzacyjnej w kierunku wyższych temperatur miały swój początek, kiedy substancja znajdowała się w fazie szkła nematyka. Eksperyment skoncentrowany był zarówno na obserwacji przejść fazowych w czasie jednostajnego ogrzewania substancji, jak również na analizie powstawania faz krystalicznych w warunkach izotermicznych, po stopniowym zwiększaniu temperatury badanego układu. Ogrzewanie prowadzone było w szerokim zakresie szybkości 1, 5, 8, 10, 20, 50 K/min. Izotermiczne warunki konieczne do zbadania powstawania faz krystalicznych utrzymywane były także w długim, wielogodzinnym trybie obserwacji.

Pierwsza seria obserwacji mikroskopowych miała na celu weryfikację diagramu fazowego 4CFPB uzyskanego metodą kalorymetrii adiabaticznej. Substancja została schłodzona do temperatury 163 K. W tej temperaturze, w fazie szkła nematyka rozpoczęto analizę polimorfizmu podczas zwiększania temperatury. Kiedy próbka była ogrzewana, w okolicach temperatury zeszklenia T_g zaobserwowano zanikanie spękań charakterystycznych dla faz szklanych (rysunek 4.8 oraz 4.9). Szerzej zjawisko to omówione zostanie w rozdziale 4.4, w konfrontacji z innymi metodami pozwalającymi

wyznaczyć temperaturę przejścia szklistego. W czasie ogrzewania badana substancja przechodziła w okolicach temperatury T_g , wyznaczonej dzięki kalorymetrii adiabatyecznej, do fazy nematycznej.

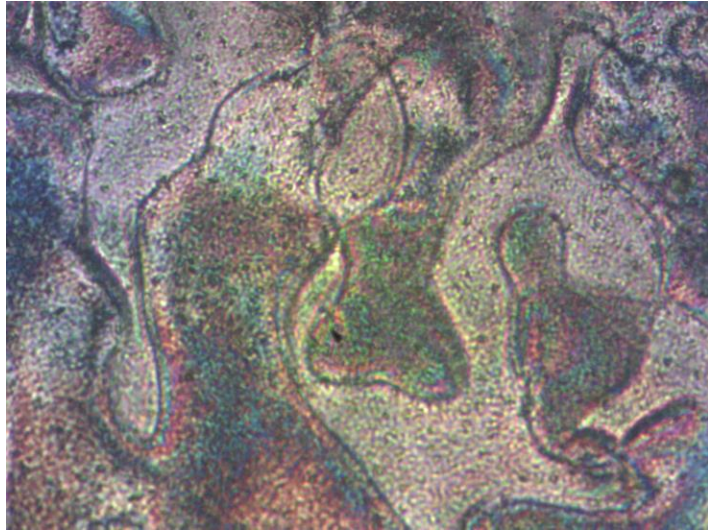


Rysunek 4.8 Szkło nematyka.

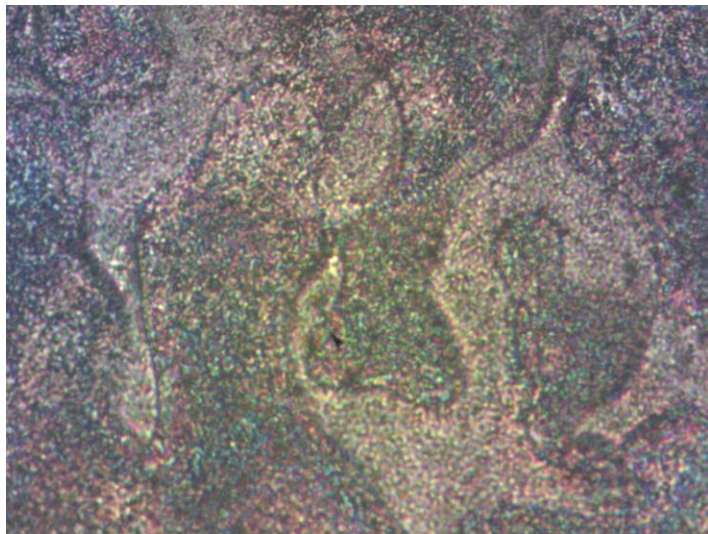


Rysunek 4.9 Nematyk w temperaturze 228 K.

Kolejny etap badań mikroskopowych miał na celu obserwację tworzenia się faz krystalicznych 4CFPB. W tym celu podgrzano substancję, znajdującą się w fazie nematycznej do temperatury 233 K. W ustalonej temperaturze rozpoczął się wzrost kryształu CrII. Powstałe krystality zaczęły stopniowo się powiększać, by po 40 minutach wypełnić cały obserwowany obszar obrazu mikroskopowego. Na rysunkach 4.10-4.12 znajdują się tekstury przedstawiające wzrastające ziarna fazy CrII podczas obserwacji w temperaturze 233 K.



Rysunek 4.10 Krystalizacja CrII w temperaturze 233K po 5 min oczekiwania.

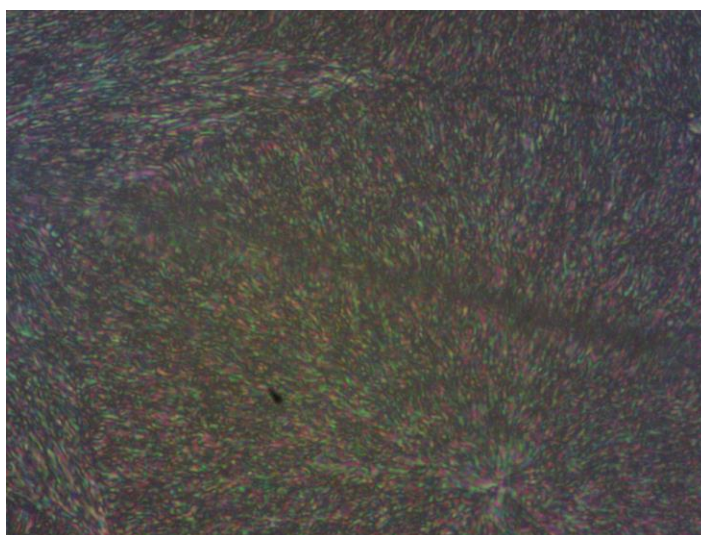


Rysunek 4.11 Krystalizacja CrII w temperaturze 233K po 8 min oczekiwania.



Rysunek 4.12 Krystalizacja CrII w temperaturze 233K po 40 min oczekiwania.

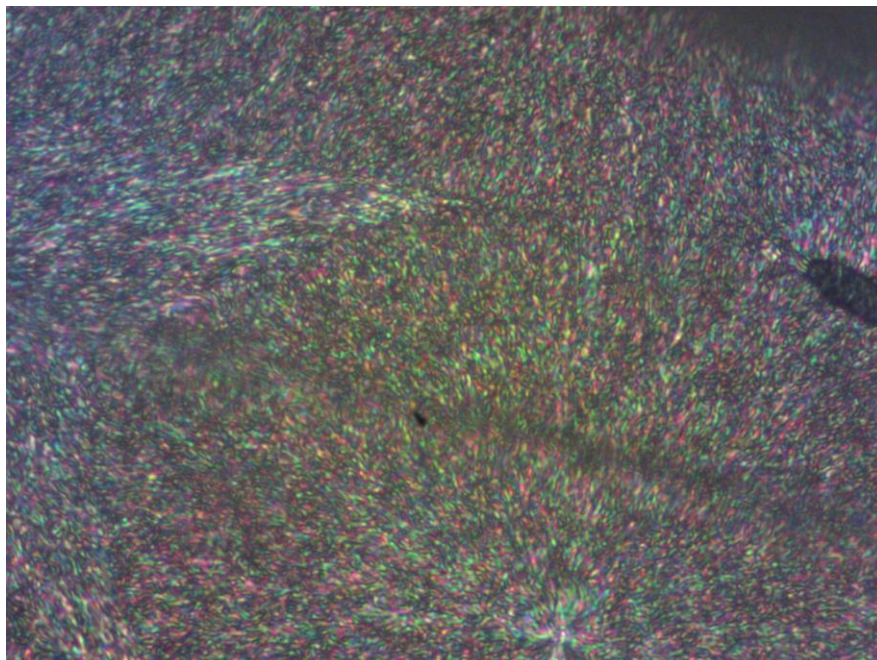
Po uzyskaniu fazy CrII, próbka 4CFPB utrzymywana była przez kolejną godzinę w ustalonej wcześniej temperaturze 233 K. W tym czasie nie zaobserwowano żadnych zmian w teksturze otrzymanej wcześniej fazy. Kryształ CrII został następnie schłodzony do temperatury 103 K. W czasie tej procedury również nie obserwowano zmian w poddanych obserwacjom teksturach, które nie różnią się od tej przedstawionej na rysunku 4.13.



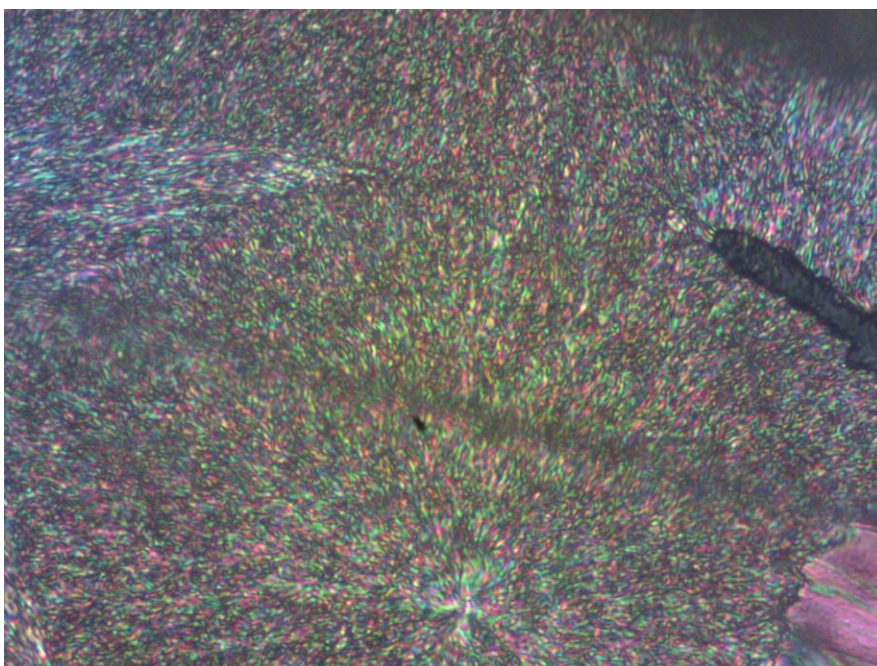
Rysunek 4.13 Faza CrII schłodzona do temperatury $T=103$ K.

Następny etap badań, mający na celu skompletowanie układu faz zbadanych metodą kalorymetrii adiabatycznej, ukierunkowany został na otrzymanie fazy CrI. W tym celu znajdująca się w temperaturze 103 K i fazy CrII próbka została poddana ogrzewaniu, aż do momentu kiedy osiągnęła temperaturę 243 K. Zwiększanie temperatury kryształu w tym zakresie nie spowodowało żadnej ewolucji tekstur. Kiedy badana substancja osiągnęła temperaturę 243 K rozpoczęto izotermiczną obserwację. Po około 1 minucie oczekiwania zauważono pierwsze zmiany badanej tekstury, które

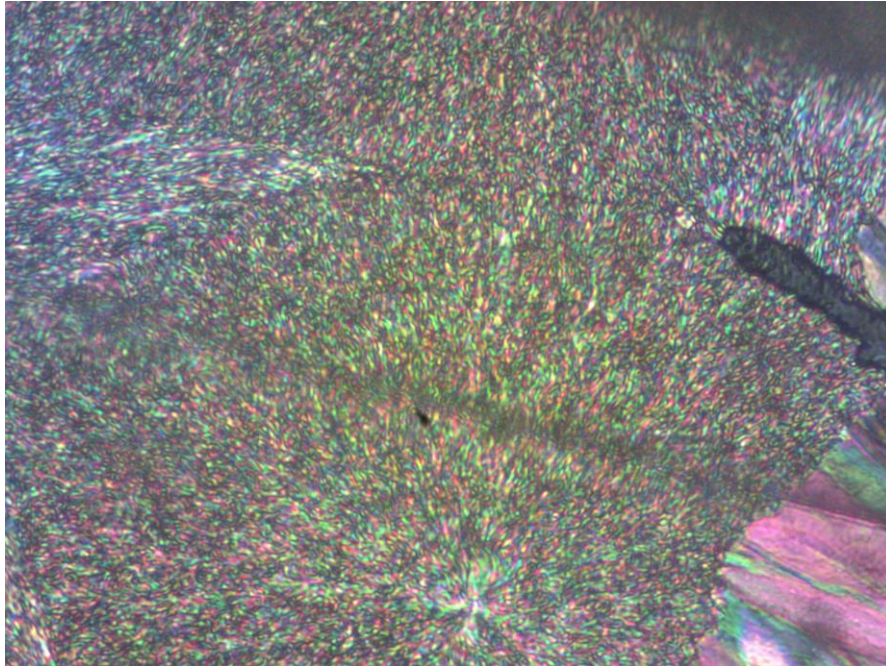
okazały się przedstawiać wzrost fazy krystalicznej CrI. Kolejne etapy tego przejścia fazowego zobrazowane zostały na rysunkach 4.14-4.21. Wzrost fazy CrI zakończył się po 10 minutach. Prowadzono jednak dalsze obserwacje trwające 120 minut, które nie przyniosły zmian badanej tekstury.



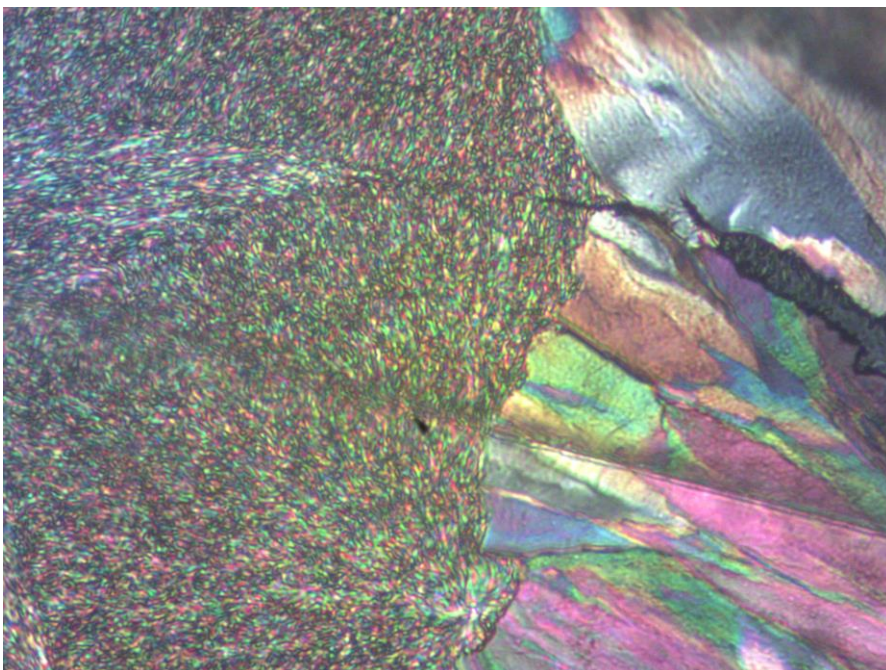
Rysunek 4.14 Wzrost fazy CrI w temperaturze 243 K.



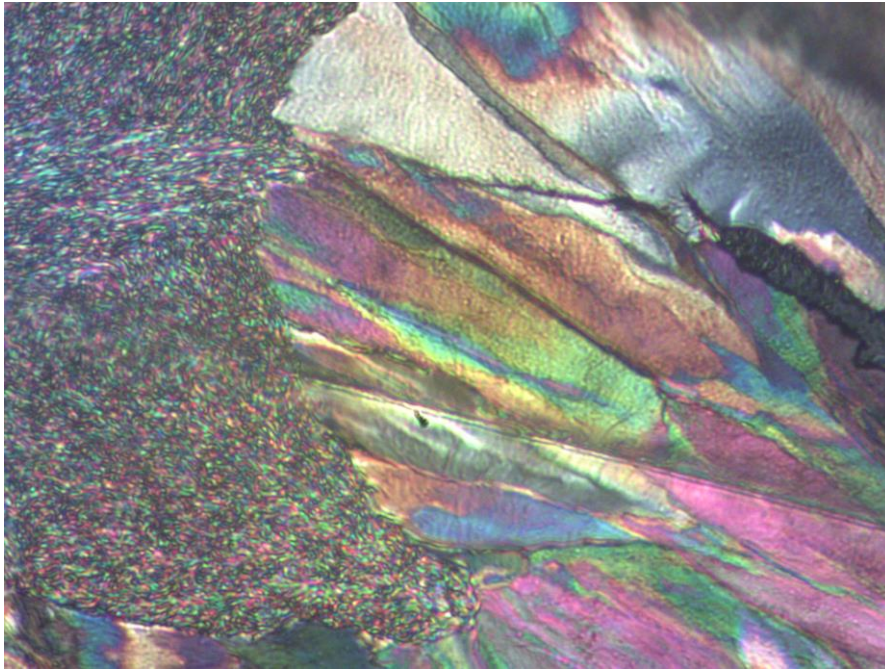
Rysunek 4.15 Wzrost fazy CrI w temperaturze 243 K po 1 minucie oczekiwania.



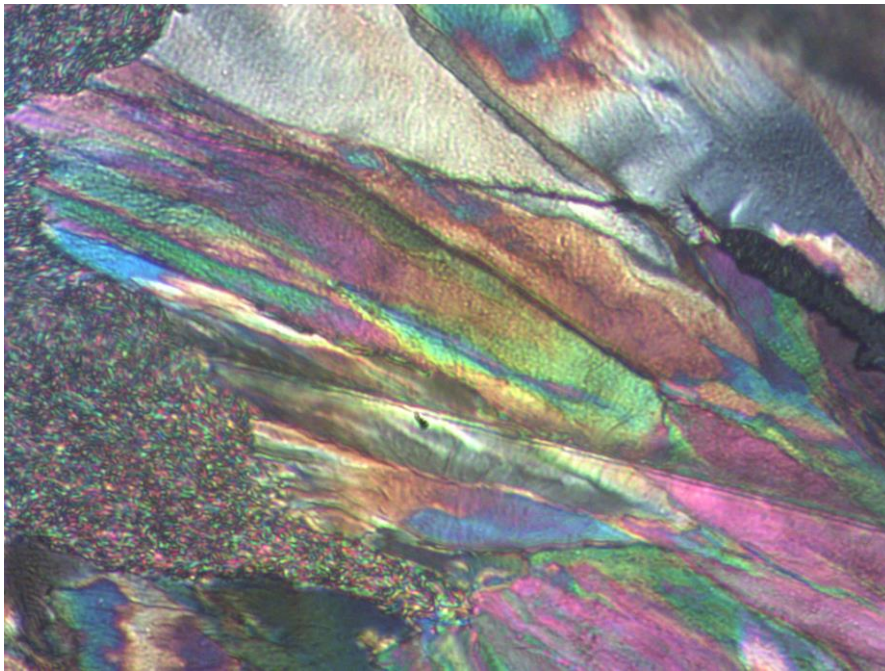
Rysunek 4.16 Wzrost fazy CrI w temperaturze 243 K po 2 minutach oczekiwania.



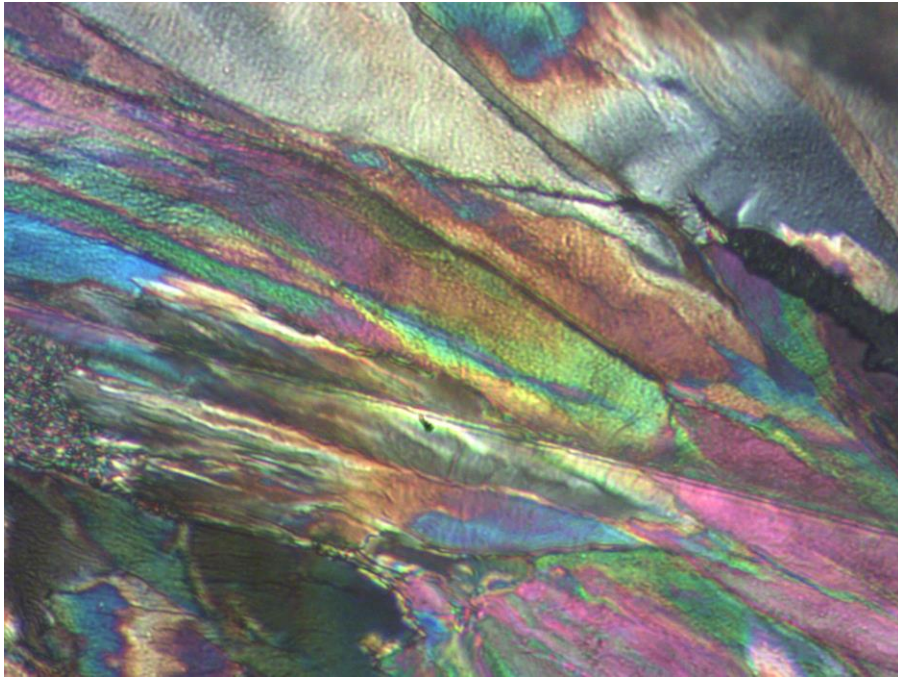
Rysunek 4.17 Wzrost fazy CrI w temperaturze 243 K po 5 minutach oczekiwania.



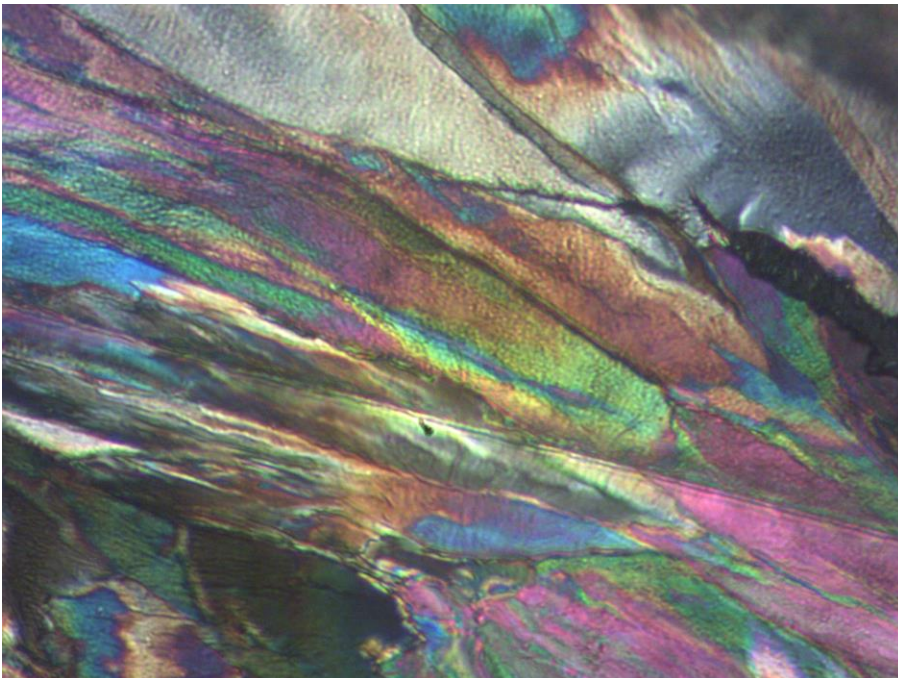
Rysunek 4.18 Wzrost fazy CrI w temperaturze 243 K po 7 minutach oczekiwania.



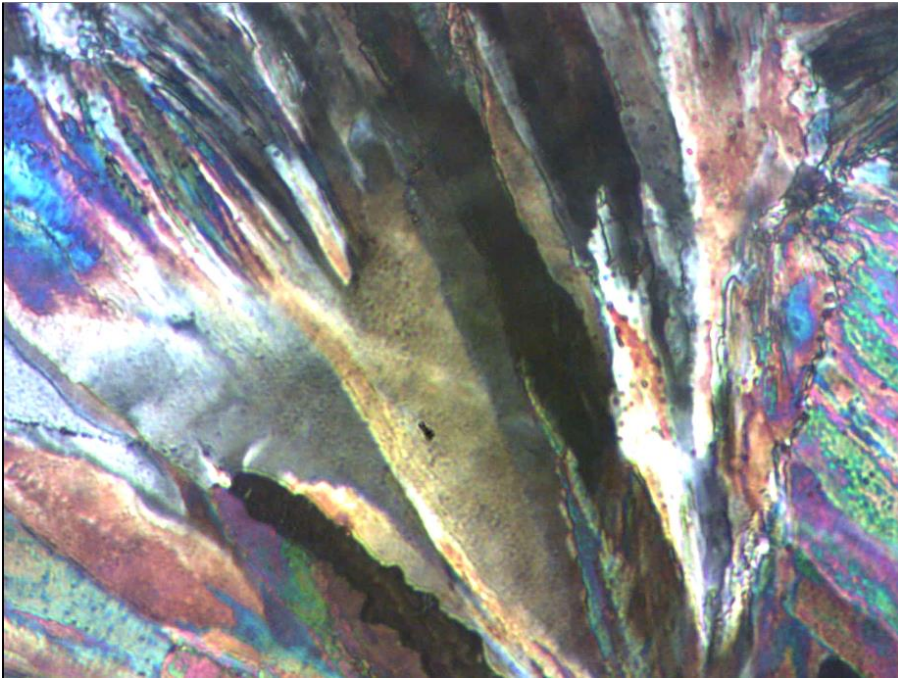
Rysunek 4.19 Wzrost fazy CrI w temperaturze 243 K po 8 minutach oczekiwania.



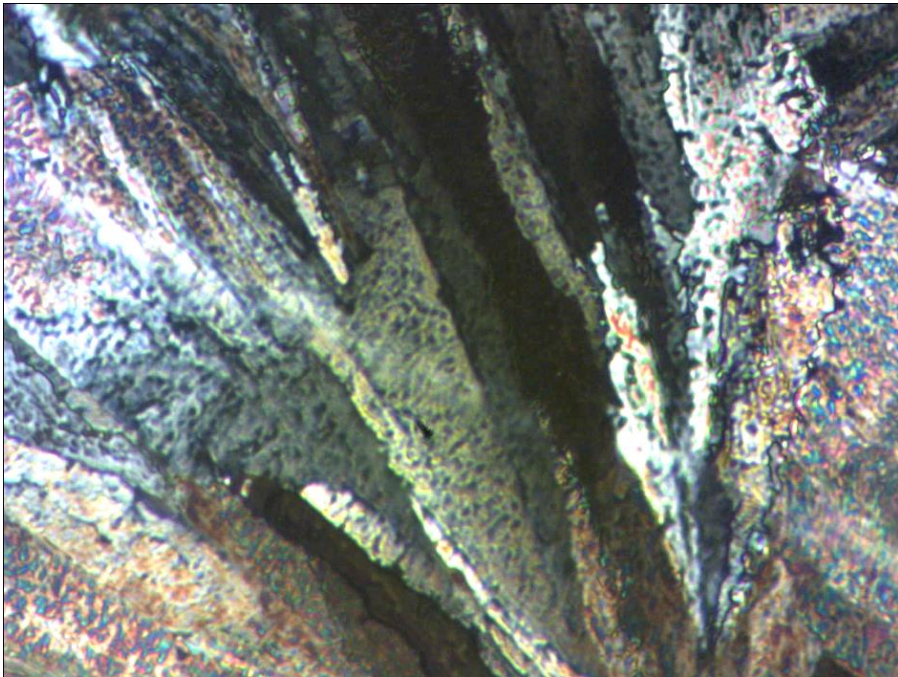
Rysunek 4.20 Wzrost fazy CrI w temperaturze 243 K po 9 minutach oczekiwania.



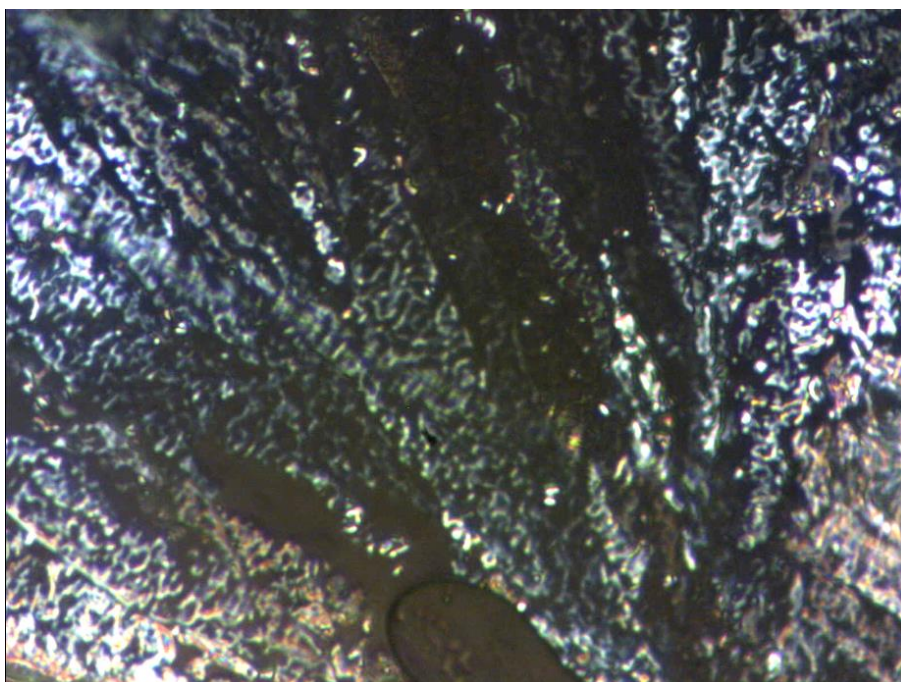
Rysunek 4.21 Wzrost fazy CrI w temperaturze 243 K po 10 minutach oczekiwania.



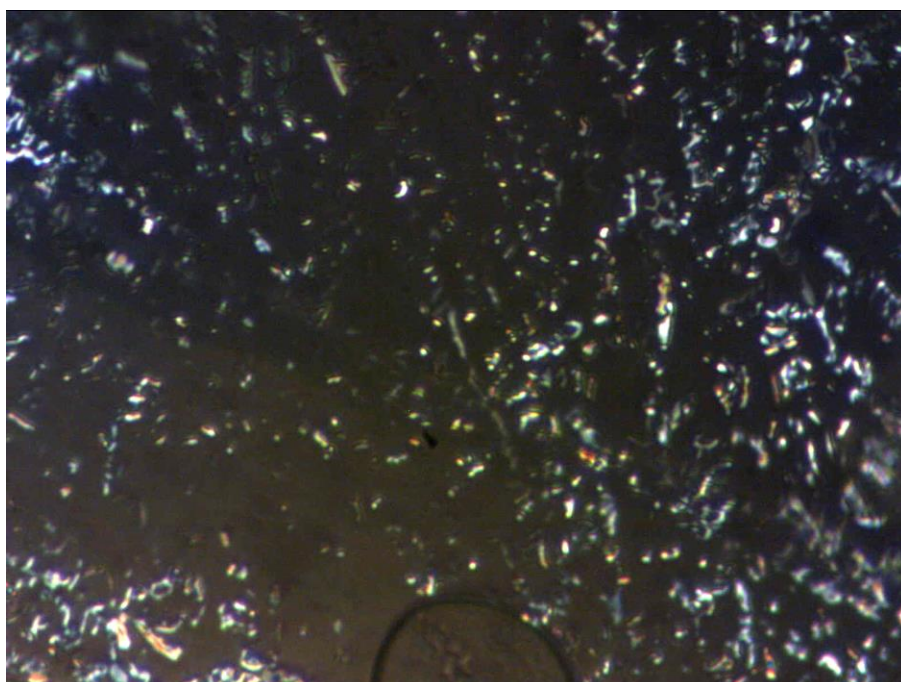
a)



b)



c)

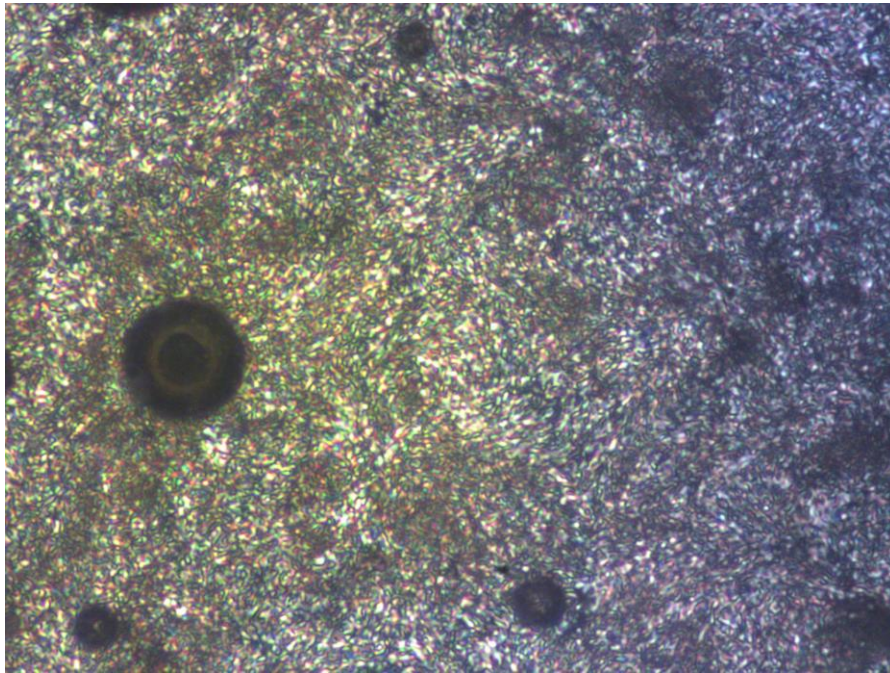


d)

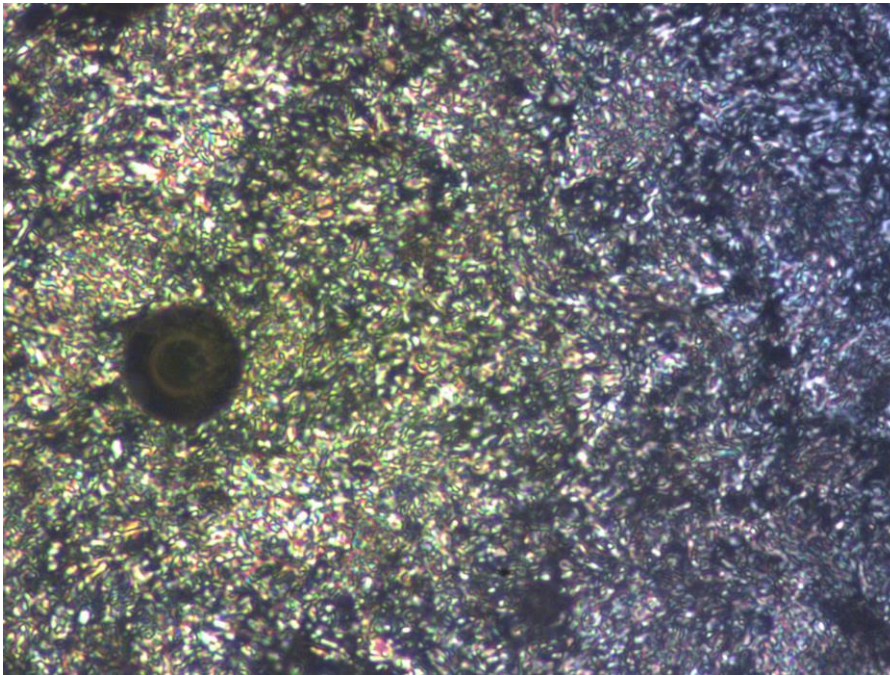
Rysunek 4.22 Kolejne etapy topnienia kryształu CrI w temperaturze 288 K.

Następna seria pomiarowa miała celu poszukiwanie temperatury topnienia kryształu CrI (rysunek 4.22). W tym celu został on poddany ogrzewaniu i w temperaturze 288 K zaobserwowano

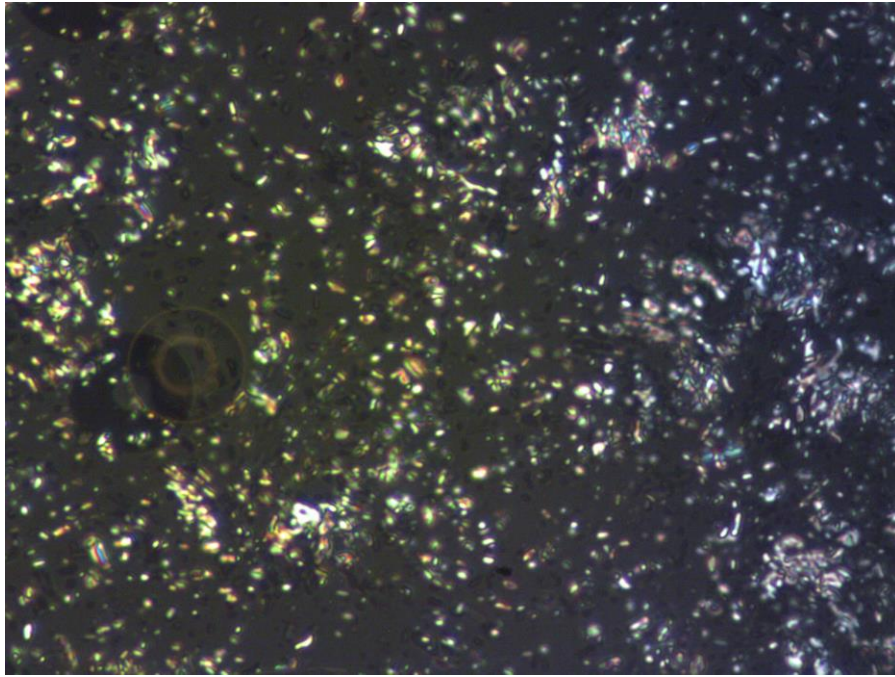
przejście do fazy izotropowej (rysunek 4.22 d). Temperatura ta pokrywa się z tą uzyskaną w pomiarach kalorymetrycznych. Nadmienić w tym miejscu należy, iż w tej serii pomiarowej nie stopiono kryształu CrII. Dzięki mikroskopii polaryzacyjnej udało się wyznaczyć temperaturę topnienia fazy CrII – 286 K, podczas wolnego ogrzewania CrII z tempem 0,5 K/min. Przejście tej fazy do cieczy izotropowej przedstawiają rysunki 4.23 (a-d).



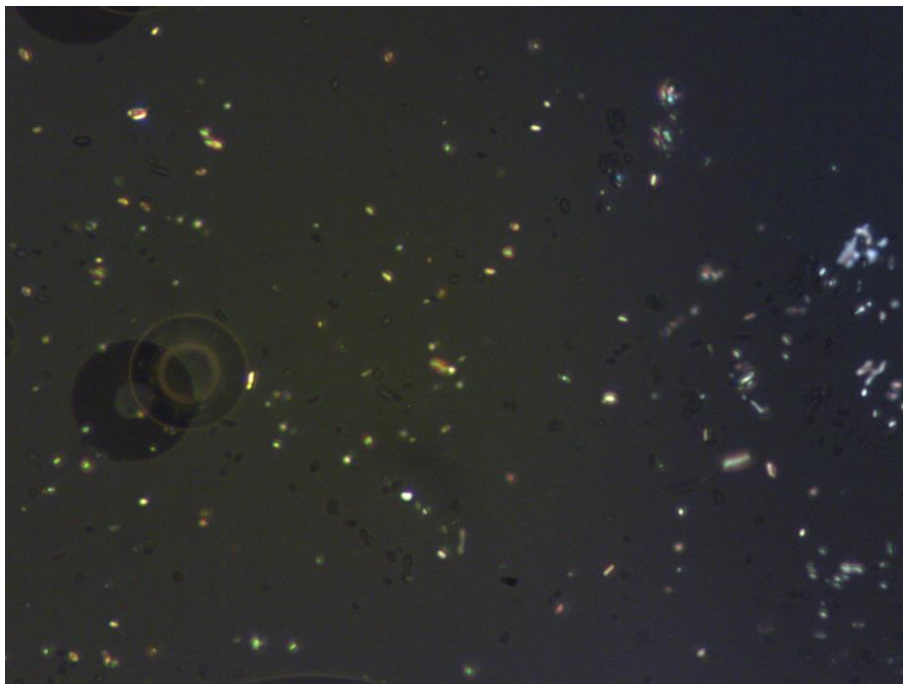
a)



b)



c)

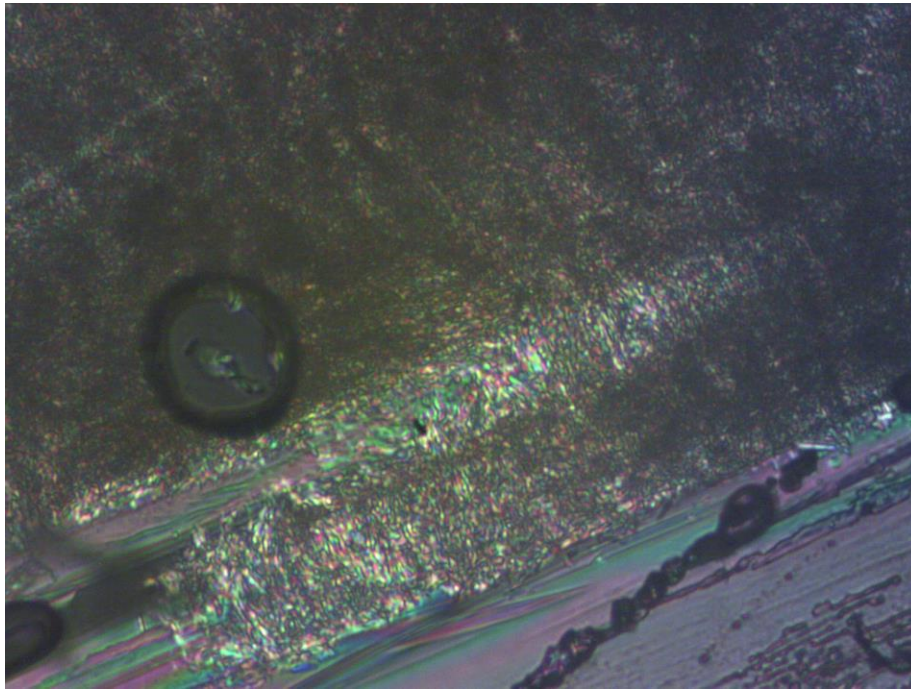


d)

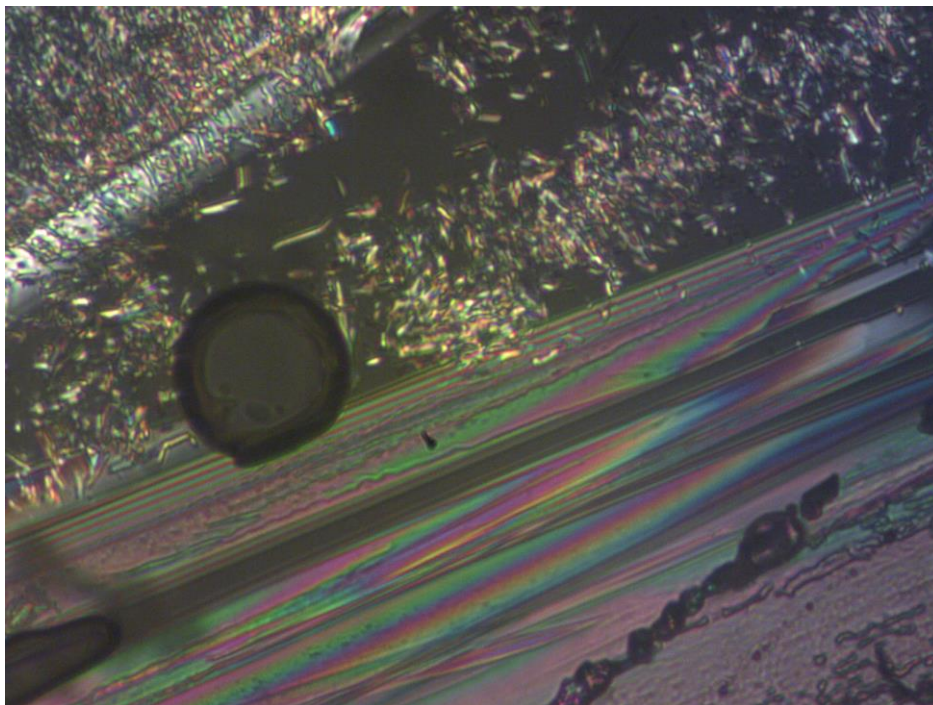
Rysunek 4.23 Topnienie fazy CrII w temperaturze 286 K.

Porównanie temperatur topnienia faz CrII oraz CrI możliwe było dzięki nieizotermicznym obserwacjom ewolucji tekstur w kolejnej serii pomiarowej - badaną próbkę schłodzono do 153 K, a następnie ogrzewano z tempem 1 K/min. Po przejściu z fazy szkła nematyka do fazy nematycznej nastąpił powolny wzrost fazy CrII. Proces zapoczątkowany w okolicach 229 K zakończył się w temperaturze 248 K. Dalsze ogrzewanie kryształu CrII z zadaną szybkością pozwoliło na obserwację kolejnego przejścia fazowego. W temperaturze 277 K odnotowano początek przejścia fazowego do

kryształu CrI. Proces wzrostu fazy CrI postępował w czasie dalszego jednostajnego ogrzewania próbki. Współistnienie obu faz krystalicznych zarejestrowane w temperaturze 285 K pokazuje rysunek 4.24.



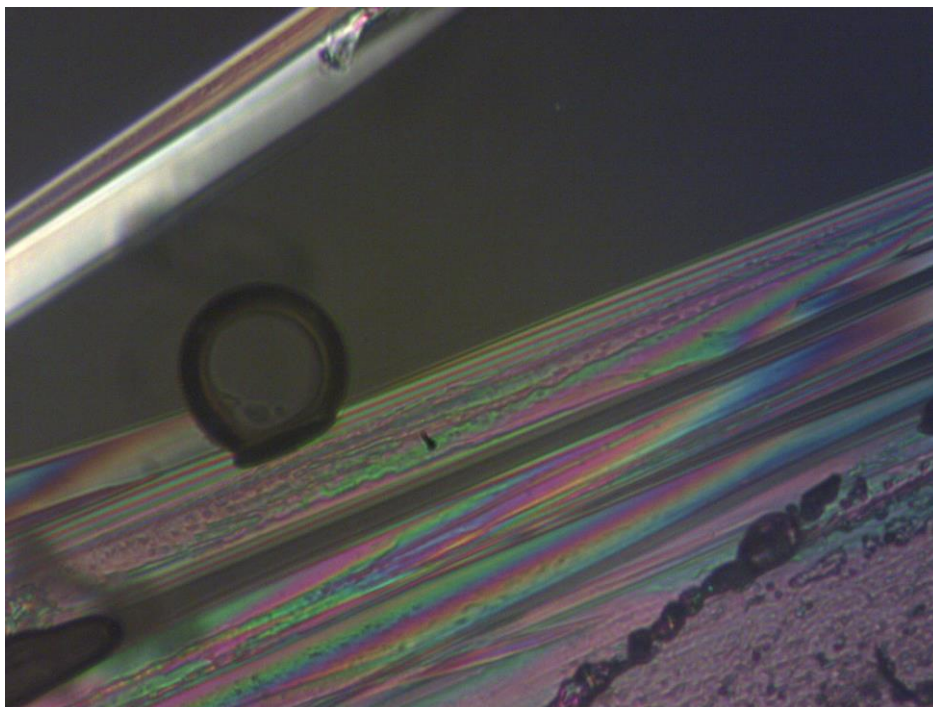
Rysunek 4.24 Współistnienie dwóch faz krystalicznych CrII (górną część obrazu) oraz CrI (część dolna) w temperaturze 285 K.



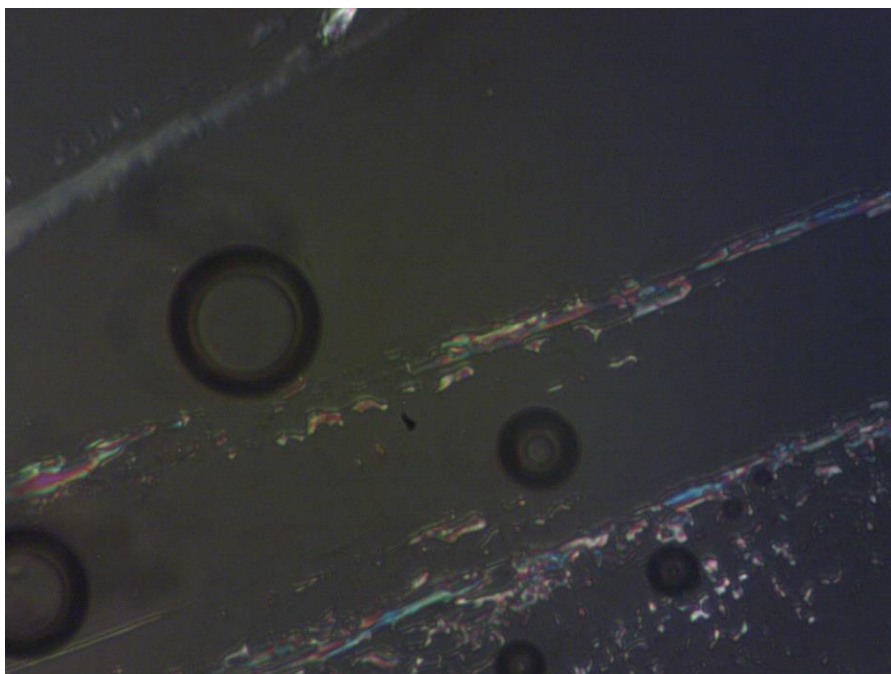
Rysunek 4.25 Moment topnienia kryształu CrII w obecności fazy CrI w temperaturze 286 K.

W temperaturze 286 K faza CrII zaczęła się topić do fazy izotropowej, jak widać na rysunku 4.25. W ten sposób część obserwowanej próbki znajdowała się już w fazie izotropowej, a część zdążyła już przejść wcześniej z fazy CrII do CrI, co pokazuje rysunek 4.26. Faza CrI obserwowana mogła być

jeszcze przez kolejne dwie minuty trwania eksperymentu, kiedy to w temperaturze 288 K stopiła się do cieczy izotropowej, co obrazuje rysunek 4.27.



Rysunek 4.26 Ciecz izotropowa oraz kryształ CrI w temperaturze 287 K.



Rysunek 4.27 Moment topnienia fazy CrI w temperaturze 288 K.

4.2.3 Podsumowanie badań mikroskopowych

W badaniach mikroskopowych udało się potwierdzić istnienie faz zidentyfikowanych metodą kalorymetrii adiabatycznej w czasie ogrzewania badanego związku. Obserwowano fazę szkła nematyczna, fazę nematyczną, dwie fazy krystaliczne CrII oraz CrI oraz ciecz izotropową. Potwierdzono temperatury punktu zeszklenia $T_g = 210$ K oraz topnienie kryształu CrI w 288K. Dzięki mikroskopii polaryzacyjnej było możliwe uzupełnienie diagramu fazowego o temperaturę przejścia fazowego pomiędzy kryształem CrII, a cieczą izotropową w 286 K oraz o temperaturę klarowania $T_c = 279$ K. Ustalona dzięki badaniom mikroskopowym temperatura przejścia fazowego ciecz izotropowa – nematyk pozwoliła mi na wyznaczenie zmian entalpii i entropii w momencie tej przemiany, przy wykorzystaniu funkcji termodynamicznych uzyskanych podczas badań kalorymetrycznych. Wartości te wynoszą odpowiednio $\Delta H = 526$ J/mol oraz $\Delta S = 1,88$ J/Kmol [82].

4.3 Przejście szkliste

Opis zjawiska zeszklenia nie jest problemem błahym z punktu widzenia współczesnej fizyki fazy skondensowanej. Proces ten, mimo że znany już od starożytności, wymaga wciąż wielu badań, istotnych dla takich gałęzi przemysłu, jak między innymi optyka, elektrotechnika, budownictwo, medycyna i farmacja. Do badań przejścia szklistego dla 4-butylobenzoenu 4-cyano-3-fluorofenyłu wykorzystano cztery metody pomiarowe, co pozwoliło na szerszą analizę tego zjawiska w niniejszym rozdziale.

Faza szklista doczekała się wielu definicji w literaturze naukowej. Współcześnie najczęściej szkło definiuje się jako amorficzne ciało stałe nie posiadające uporządkowanej struktury krystalicznej, lecz wykazujące jego własności mechaniczne [114]. Struktura atomowa materiałów amorficznych różni się znacząco od kryształu. Cząsteczki tworzące tego typu układy ułożone są w sposób chaotyczny, czym przypominają strukturę cieczy. Nie wykazują one uporządkowania dalekiego zasięgu. Ciała amorficzne posiadają jednak cechę upodabniającą je do kryształu, molekuly w szkle posiadają wysoki stopień uporządkowania bliskiego zasięgu [115].

4.3.1 Metody otrzymywania szkła

Czy każda substancja ulega zeszkleniu? Na to pytanie współczesna nauka odpowiada twierdząco, chociaż w minionych czasach uważano, że tylko niektóre materiały posiadają zdolność do amorfizacji. Obecnie uważa się, iż proces zeszklenia jest naturalną własnością materii, problemem pozostaje jedynie sposób w jaki należy go przeprowadzić [116]. Jak zatem otrzymać szkło? Najbardziej popularną, a zarazem najstarszą metodą pozostaje izobaryczne chłodzenie cieczy, amorfizację przeprowadzić można dzięki dostatecznie szybkiemu chłodzeniu. Obniżanie temperatury zachodzić powinno, w zależności od danej substancji, tak szybko, aby nie było możliwe powstanie oraz wzrost zarodków fazy krystalicznej. Tempo chłodzenia w przypadku otrzymywania szkła krzemowego wynosi jedynie 10^{-5} K/s. Sytuacja nie jest tak prosta w momencie wytwarzania szkieł metalicznych, gdyż metale posiadają silną tendencję do formowania regularnej struktury krystalicznej. Własność ta wymaga zastosowania chłodzenia z ogromnym tempem rzędu 10^6 K/s [114,117]. Współcześnie znane są także inne techniki otrzymywania szkła. Wśród tych dość powszechnie stosowanych znajdują się: izotermiczna kompresja cieczy, ablacja laserowa, resublimacja pary na cienkiej powierzchni, poprzez szybkie oziębianie, odparowanie rozpuszczalnika, mielenie kryształów. Fazę szklistą można otrzymać również na drodze reakcji chemicznej podczas żelowania lub wytrącania materiału amorficznego bezpośrednio z roztworu.

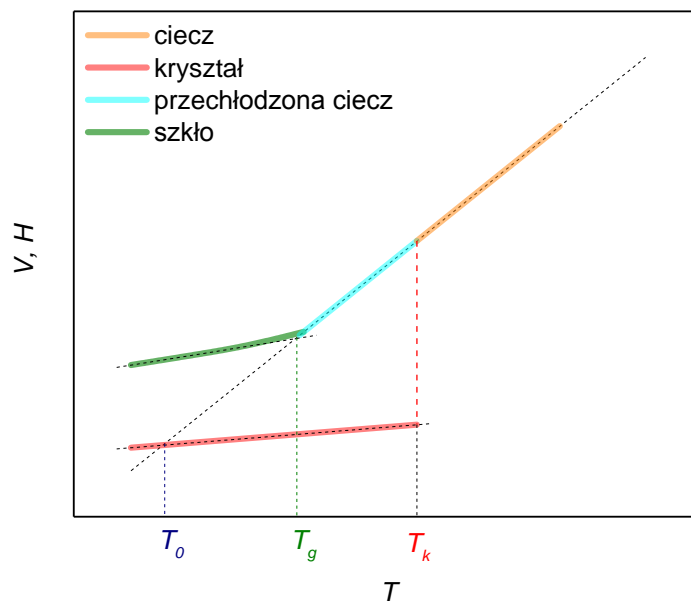
4.3.2 Termodynamiczny czy kinetyczny opis zjawiska zeszklenia?

Proces zeszklenia można analizować badając termodynamiczne własności substancji. W czasie izobarycznego chłodzenia cieczy zmienia ona swoją objętość w sposób ciągły. Większość materiałów charakteryzuje temperatura T_k , w której następuje skokowa zmiana parametrów termodynamicznych i zachodzi krystalizacja. Sytuacja taka może być obserwowana kiedy daną substancję ochładza się dostatecznie wolno, tworząc warunki konieczne do nukleacji oraz wzrostu fazy krystalicznej. Monitorowanie objętości cieczy podczas prowadzonego w takich warunkach eksperymentu pozwala dostrzec skokową jej zmianę w momencie osiągnięcia temperatury T_k . Zjawisko to charakterystyczne jest dla przejść fazowych pierwszego rodzaju. Należy jednak pamiętać, że krystalizacja nie musi jednak zachodzić zawsze. Dzieje się tak ze względu na to, iż proces nukleacji wymaga pewnego czasu. Możliwym staje się zatem przechłodzenie cieczy poniżej jej temperatury krystalizacji. Dalej chłodzona w ten sposób substancja przechodzi do stanu szklistego. Moment ten, obserwowany w temperaturze T_g , związany jest z wyraźną zmianą parametrów termodynamicznych. Dalsze obniżanie temperatury znajdującej się już w fazie szklistej próbki skutkuje jedynie niewielką zmianą jej objętości. Przedstawiającą się w wyżej opisanym sposobie zależność $V(T)$ związana jest z faktem istnienia znaczącej różnicy pomiędzy współczynnikiem rozszerzalności cieplnej $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ dla cieczy przechłodzonej oraz szkła. Przejście fazowe pomiędzy cieczą, a szkłem spełnia pierwszy z warunków Ehrenfesta. Według niego pierwsze pochodne funkcji Gibbsa względem ciśnienia $\left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V$ oraz temperatury $-\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = S$ są ciągłe w pobliżu przejścia fazowego. Na tej podstawie przemianę ciec-z-szkło należałoby zakwalifikować jako przejście fazowe drugiego rodzaju. Pojawia się jednak pewien dysonans związany z faktem, iż zarówno współczynnik $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ oraz ciepło właściwe c_p zmieniają się w sposób ciągły w pobliżu przejścia szklistego. W przejściu fazowym drugiego rodzaju powinny być one nieciągłe. Z uwagi na ten fakt, zjawisko przejścia między cieczą a szkłem opisuje się często jako rozmyte (słabe) przejście drugiego rodzaju [114,117, 118].

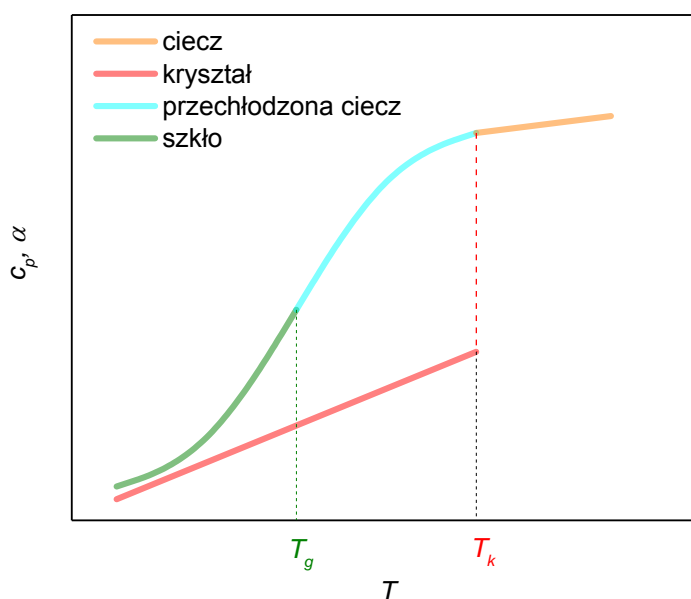
Opis przejścia szklistego w ujęciu termodynamicznym rodzi zatem obawy, czy zjawisko to można klasyfikować jako termodynamiczne przejście fazowe [118]. Dodatkowym argumentem przeciw takiej klasyfikacji jest zależność temperatury zeszklenia T_g od tempa chłodzenia próbki. Kiedy tempo to jest niskie temperatura amorfizacji T_g osiąga niższą wartość, natomiast w przypadku szybszego ochładzania zeszklenie następuje w wyższej temperaturze. Ta obserwowana doświadczalnie zależność związana jest z kinetyczną naturą omawianego procesu. Czas relaksacji molekuł w chwili osiągnięcia temperatury zeszklenia wydłuża się znacznie, do wartości kilkuset sekund. Następuje przegrupowywanie się cząsteczek, aż do osiągnięcia nowego stanu równowagi. Jeżeli tempo chłodzenia jest niewielkie molekuły mogą, ze względu na długą skalę czasową związaną ze zmianą temperatury, wciąż dokonywać reorganizacji, osiągając stan metastabilny w niższej temperaturze. Warto podkreślić, że stan równowagi termodynamicznej układ może osiągnąć jedynie w fazie krystalicznej, a w fazie cieczy przechłodzonej osiąga jedynie stan metastabilny. Kiedy przy obniżaniu temperatury cieczy przechłodzonej zachodzi w niej nukleacja fazy stałej, można stwierdzić, że bariera energetyczna pomiędzy cieczą, a kryształem jest niewielka. Natomiast, aż do momentu początku wzrostu zarodków krystalizacji można fazę ciekłą traktować jako układ równowagowy.

W tym momencie rodzi się pytanie czy szkło jest układem stabilnym termodynamicznie, czy też nie. Molekuły tworzące tę fazę ulegają bardzo powolnemu przegrupowywaniu, tak aby uzyskać lokalne minimum energetyczne. Stan amorficzny w konfrontacji z innymi fazami termodynamicznymi posiada zatem największą wartość entalpii swobodnej Gibbsa i okazuje się być stanem nierównowagowym o dużej entropii aż do $T=0$ K. Mimo tego faktu wiele substancji może się znajdować w fazie szklistej przez bardzo długi okres czasu.

Jak zatem można wyznaczyć temperaturę graniczną pomiędzy przechłodzoną cieczą, a szkłem? Najczęściej stosowanymi metodami są te oparte o analizę efektów cieplnych oraz dylatacyjnych. W pomiarach dylatometrycznych wyznacza się zależność objętości od temperatury. Ekstrapolując dane uzyskane w fazach szklistej i ciekłej, na przecięciu się wyznaczonych w ten sposób prostych można uzyskać punkt zeszklenia. Analogiczny schemat postępowania obowiązuje w przypadku badań kalorymetrycznych. Zależność entalpii od temperatury $H(T)$ posiada bowiem podobny charakter jak temperaturowa zależność objętości $V(T)$. Kolejnym ze sposobów, dzięki którym możliwe staje się określenie punktu T_g jest badanie temperaturowych zależności ciepła c_p właściwego oraz współczynnika rozszerzalności cieplnej $\frac{\Delta V}{\Delta T}$. Przy ogrzewaniu substancji znajdującej się w fazie szkła obserwuje się gwałtowny wzrost c_p oraz $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ w chwili osiągnięcia temperatury T_g [117] (rysunek 4.28, 4.29)



Rysunek 4.28 Schemat zależności objętości V i entalpii H od temperatury T , T_k – temperatura krystalizacji, T_g – temperatura zeszklenia T_0 – temperatura Kauzmana.



Rysunek 4.29 Schemat zależności ciepła właściwego c_p oraz współczynnika rozszerzalności cieplnej $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ od temperatury dla krystalizacji oraz zeszklenia, T_k – temperatura krystalizacji, T_g – temperatura zeszklenia.

Przejście szkliste posiada wyraźnie kinetyczny charakter, sprawia pewne trudności w czysto termodynamicznej klasyfikacji tego zjawiska [118]. Koniecznym wydaje się więc zaproponowanie opisu tego zjawiska także w ujęciu dynamiki molekularnej. Przy obniżaniu temperatury cieczy przechłodzonej w okolicy przejścia szklistego odnotowuje się znaczne zwiększenie parametrów dynamicznych cieczy. Wydłużenie czasów relaksacji strukturalnej τ_α wzrost współczynników dyfuzji oraz lepkości w porównaniu do tych odnotowanych w chwili osiągnięcia przez ciecz temperatury T_k może zmieniać się nawet o kilkanaście rzędów wielkości. Uwzględniając tę własność dokonano określenia umownej definicji temperatury zeszklenia w ujęciu dynamiki molekularnej. Przyjęto, iż czas relaksacji strukturalnej τ_α , który odzwierciedla tempo reorientacji molekuł, w momencie przejścia szklistego wynosi 100 s, co odpowiada wartości lepkości dynamicznej 10^{12} Pa·s [91,114,117]. Zarówno wartości czasów relaksacji strukturalnej, jak i związana z nim lepkość substancji nie zmieniają się w sposób skokowy w pobliżu T_g jak ma to miejsce w przypadku parametrów termodynamicznych. Parametry dynamiczne opisywane są zgodnie z funkcją Vogela-Fulchera-Tammanna (VFT), która daje następującą zależność $\tau_\alpha(T)$ [91]

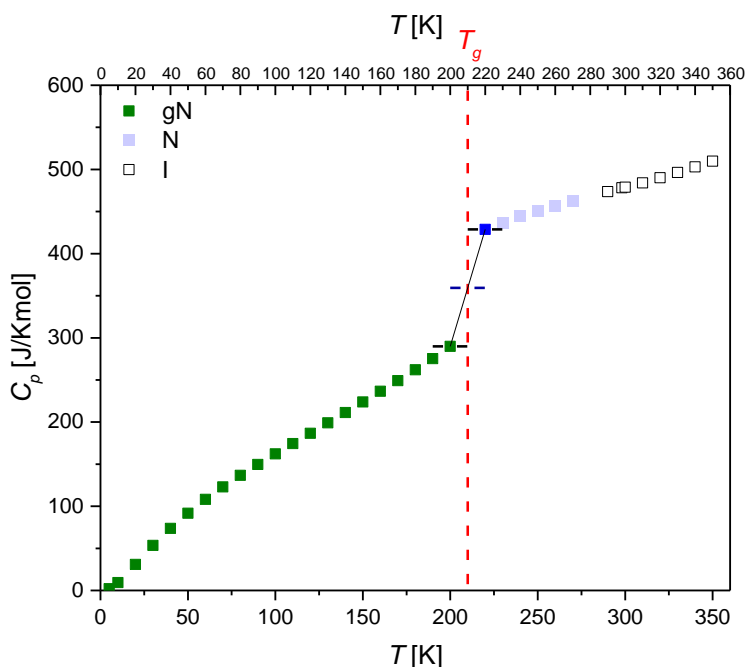
$$\tau_\alpha = \tau_\infty \exp \frac{A}{T - T_0}$$

W powyższym wzorze symbolem A oznaczono stałą czasową charakterystyczną dla danej cieczy w granicy wysokich temperatur. T_0 jest temperaturą, w której czas relaksacji strukturalnej osiąga nieskończenie duże wartości. Temperaturę T_0 z dobrym przybliżeniem można uznać za temperaturę Kauzmanna, której wartość znajduje się kilkadziesiąt kelwinów poniżej T_g . Poniżej temperatury Kauzmanna ekstrapolowana wartość entropii cieczy przechłodzonej jest niższa od entropii kryształu. Paradoks ten ilustruje fakt, że jeśli przechłodzimy ciecz poniżej T_k to zawsze możemy doprowadzić do zeszklenia.

Powyższy opis w ujęciu dynamiki molekularnej dobrze charakteryzuje parametry dynamiczne w okolicach przejścia szklistego. Rodzi się jednak pytanie jak parametry te zachowują się w miarę dalszego obniżania temperatury układu. Okazuje się, że w szkłe dynamika ma odmienną postać, związana jest z relaksacjami drugorzędowymi. Ich podłożem może być ruch fragmentów cząsteczek (procesy intramolekularne), a także reorientacja w pewnym ograniczonym zakresie całych molekuł (procesy intermolekularne).

4.3.2.1 Termodynamiczna analiza przejścia szklistego

Fundamentalną metodą służącą do badań przejść fazowych jest bez wątpienia kalorymetria adiabatyczna. Posłużyła ona także do precyzyjnego wyznaczenia temperatury zeszklenia w 4CFPB. W tym celu wybrano jedną z serii pomiarowych, opisanych w rozdziale 4.1.1. Próbkę schłodzono do temperatury 5 K. Następnie, podczas ogrzewania stwierdzono gwałtowny wzrost ciepła molowego C_p związany z przejściem pomiędzy fazą szklistą, a nematykiem (rysunek 4.30). Temperatura T_g wyznaczona została na podstawie punktu na wykresie $C_p(T)$, w którym ciepło molowe osiąga średnie wartości w czasie trwania przemiany.

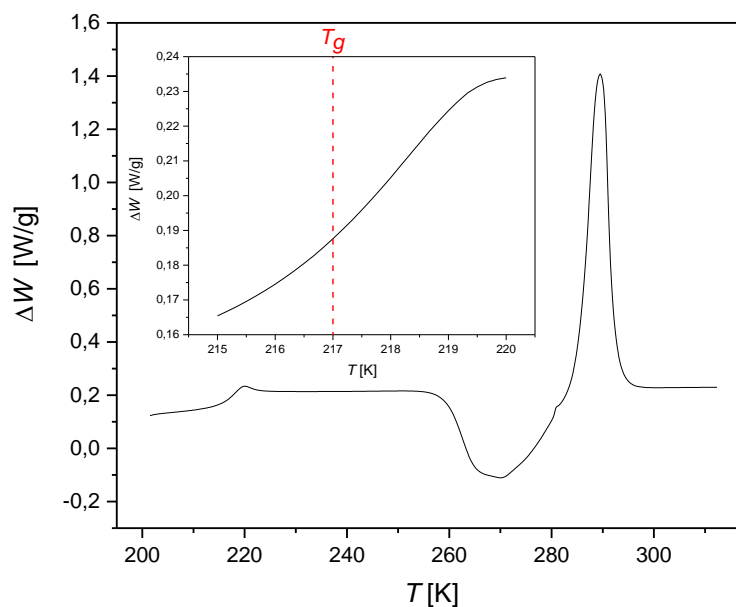


Rysunek 4.30 Temperaturowa zależność ciepła molowego. Czerwoną linią przerywaną zaznaczono temperaturę zeszklenia T_g .

W czasie ogrzewania uzyskano przejście pomiędzy fazą szkła nematyka, a fazą nematyczną w temperaturze $T_g = 210$ K. Dalsze ogrzewanie skutkowało krystalizacją, stąd aby możliwe było wyznaczenie wartości ciepła molowego dla fazy nematycznej posłużono się ekstrapolacją wyników, zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale 4.1.1 [84].

Kolejną metodą kalorymetryczną, która pomocna była przy wyznaczaniu temperatury T_g była różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC). W celu dokonania pomiarów tą metodą konieczna ilość próbki wynosiła 15 mg, co jest niewątpliwą zaletą w stosunku do wymagań kalorymetru adiabatycznego. Nasuwa się zatem pytanie czy metoda DSC jest tak samo użyteczna w badaniu przejść fazowych. Temperaturę zeszklenia wyznaczono analogicznie, jak to miało miejsce w przypadku kalorymetrii adiabatycznej. Temperatura, przy jakiej zaobserwowano przemianę fazową pomiędzy

nematycznym szkłem, a nematykiem w przypadku ogrzewania z tempem 10 K/min wynosiła 217 K (rysunek 4.31). W tabeli 4.1 przedstawione są wartości temperatury T_g wyznaczonej metodą DSC dla różnych temp φ ogrzewania próbki.



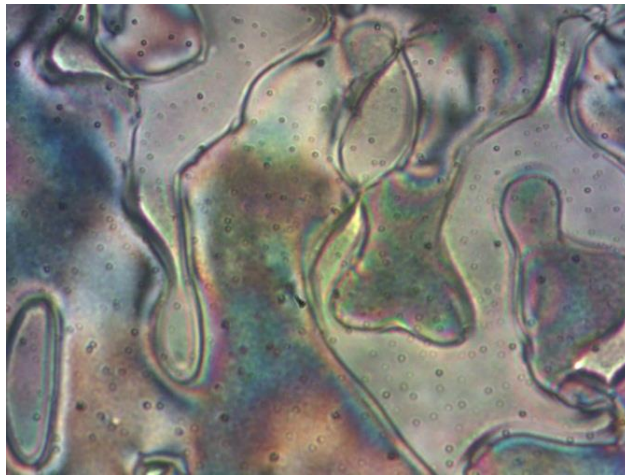
Rysunek 4.31 Termogram uzyskany metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej podczas ogrzewania próbki z tempem 10 K/min.

Tabela 4.1 Temperatura zeszklenia wyznaczona metodą DSC przy różnych tempach prowadzenia pomiaru.

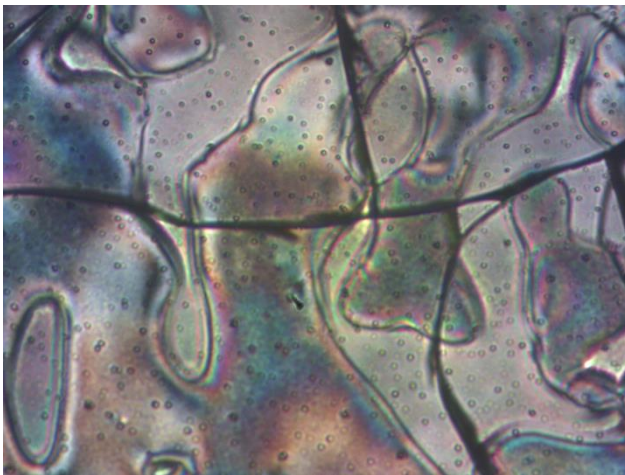
φ [K/min]	T_g [K]
0,5	213
1	214
3	215
5	216
10	217
15	217
20	218

Mikroskopia polaryzacyjna jest kolejną z metod użytą do wyznaczenia temperatury zeszklenia [119]. Opiera się ona w niniejszej pracy o analizę tekstur na granicy faz szkło nematyka - nematyk. Chłodząc badaną substancję poniżej temperatury T_g obserwowano w temperaturach poniżej 180 K pojawianie się charakterystycznych spękań. W czasie ogrzewania ich liczba malała i w okolicy

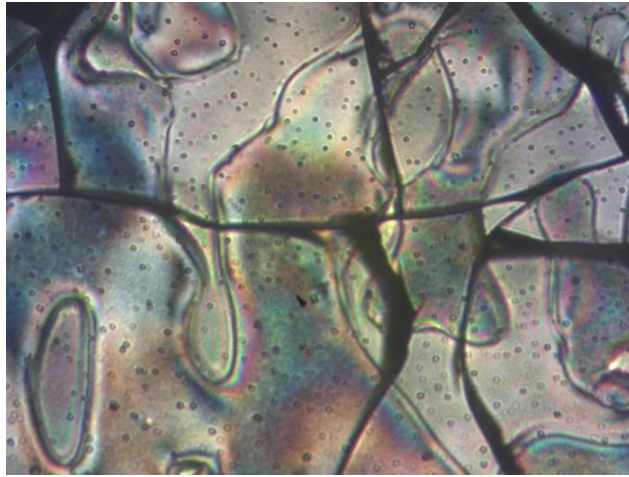
temperatury zeszklenia zupełnie zniknęły. Zjawisko to można tłumaczyć posługując się temperaturową zależnością objętości przedstawioną na rysunku 4.28. Przy obniżeniu temperatury próbki następuje zmniejszanie się objętości substancji i w punkcie T_g , ta zmiana ma wyraźny, choć znacznie łagodniejszy charakter niż ma to miejsce w przypadku przemiany ciecz - kryształ. Kurczenie się próbki prowadzi do pęknięcia materiału w chwili osiągnięcia przez badaną substancję temperatury wyraźnie niższej od punktu amorfizacji (rysunek 4.32). Ogrzewanie zeszkłonej substancji prowadzi do znikania spękań w fazie ciekłej, jak to pokazują rysunki 4.33 a-d, co jest dobrą sygnaturą przemiany fazowej szkło-ciecz pozwalającą wyznaczyć wartość T_g w badanym przypadku dla przemiany gN-N.



a)

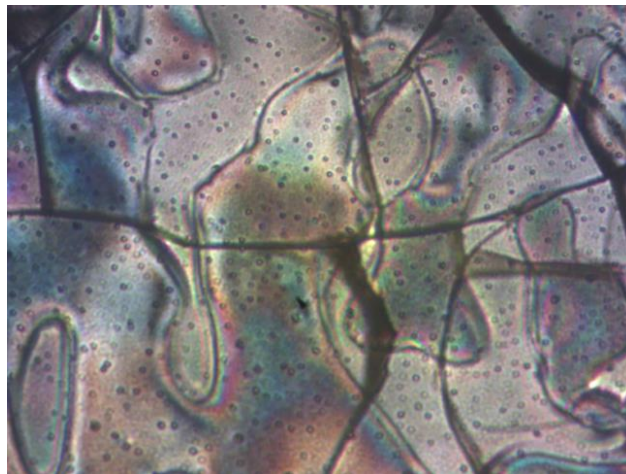


b)

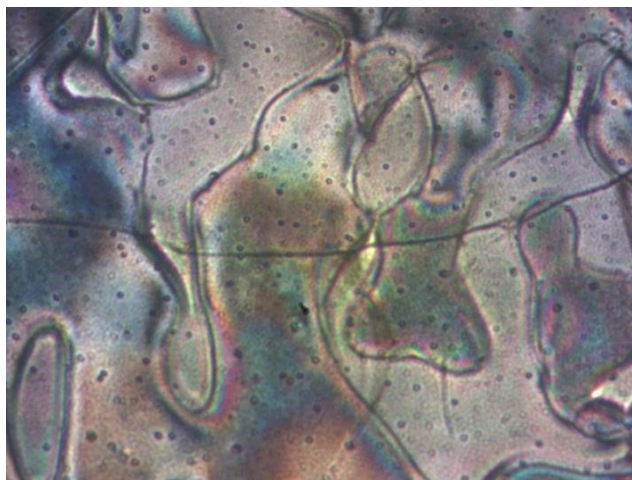


c)

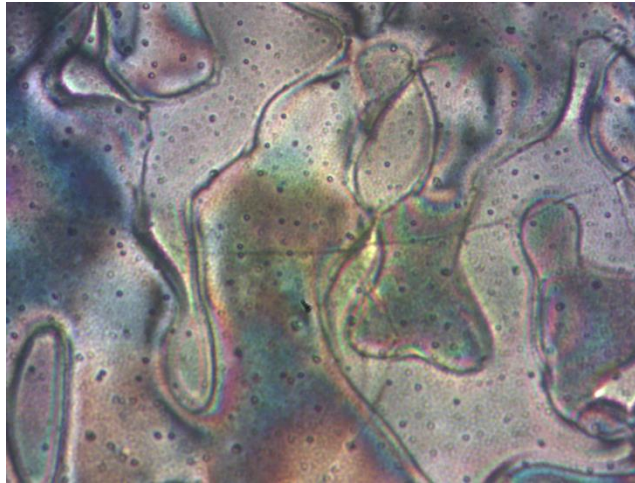
Rysunek 4.32 Pojawianie się spękań w teksturach podczas chłodzenia substancji w fazie szkła nematyka. Obraz tekstury w temperaturze: a) 180 K, b) 173 K, c) 153 K.



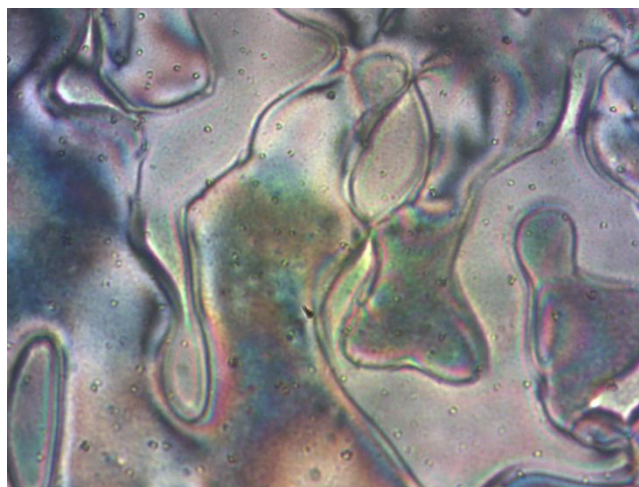
a)



b)



c)



d)

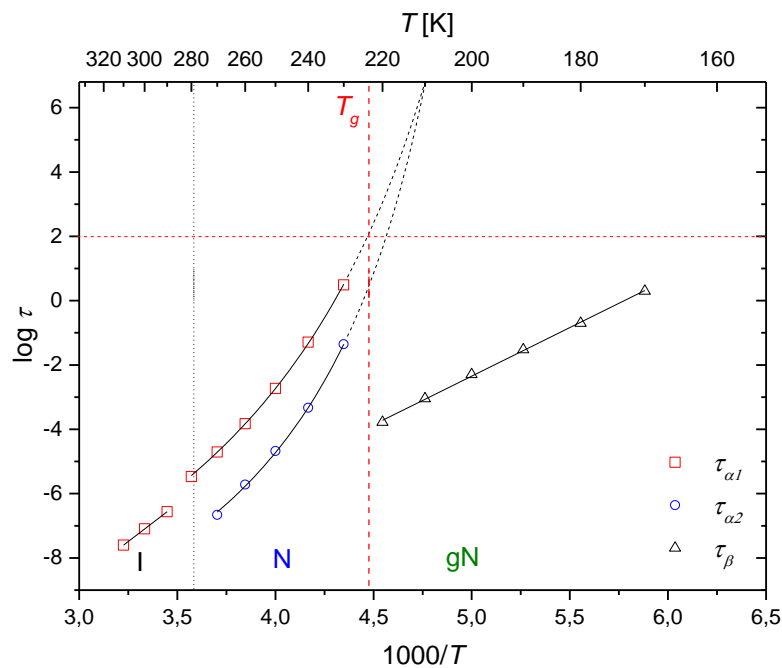
Rysunek 4.33 Znikanie spękań w okolicach T_g podczas ogrzewania szkła nematyka. Obraz tekstury w temperaturze: a) 198 K, b) 208 K, c) 210K, d) 215.

4.3.2.2 Badania dynamiki molekularnej przy przejściu szklistym

Dynamika molekuł w 4CFPB ma złożoną postać. Jej zbadanie w okolicach przejścia szklistego możliwe było dzięki szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS). Podczas chłodzenia próbki znajdującej się w fazie nematycznej zaobserwowano dwie relaksacje strukturalne α_1 oraz α_2 . Opisane zostały one równaniem Vogela-Fulschera-Tammanna (wzór 3.46). W fazie szklistej istnieje tylko jedna relaksacja β , związana z procesami intermolekularnymi, która posiada arrheniusowski charakter [120]. Szerzej dynamika molekuł 4CFPB zostanie omówiona w kolejnym 5. rozdziale.

Przy wyznaczaniu temperatury zeszklenia metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej kluczowym zagadnieniem jest znalezienie temperatury, w której relaksacje jakich źródłem są procesy strukturalne ulegają znacznemu spowolnieniu, kiedy czas relaksacji $\tau_\alpha = 100$ s. W przypadku badań 4CFPB sytuacja jest nieco bardziej skomplikowana, ze względu na fakt istnienia bimodalnej relaksacji strukturalnej. W tym przypadku główna relaksacja strukturalna oznaczana α_1 osiąga czas relaksacji $\tau_{\alpha 1} = 100$ s w temperaturze 223 K. Według dynamicznej definicji zasadne jest uznanie tej temperatury za punkt T_g . Z drugiej strony istnieją także przesłanki, aby za temperaturę zeszklenia uznać punkt, w którym spotykają się w funkcje opisujące obie relaksacje strukturalne. Czas

relaksacji, w którym taka sytuacja ma miejsce wyznaczony na podstawie ekstrapolacji wyników doświadczalnych funkcją VFT wynosi $8 \cdot 10^6$ s. Wyznaczona taką metodą temperatura, w której znikają odrębne relaksacje strukturalne wynosi 210 K, co przedstawia rysunek 4.34.



Rysunek 4.34 Wykres przedstawiający zależność czasów relaksacji od temperatury. Kolorem czerwonym i niebieskim oznaczono dane związane z relaksacją strukturalną α . Czarne symbole przedstawiają czasy relaksacji drugorzędowej β .

4.3.3 Podsumowanie badań przejścia szklistego

Przejście szkliste okazuje się, co potwierdza także opis badań przedstawiony w niniejszym rozdziale, zjawiskiem dość niezwykłym. Nie można go jednoznacznie klasyfikować jako przejścia w ujęciu termodynamicznym, posiada bowiem ono kinetyczny charakter. Wydaje się, że pełny opis tego zjawiska wymaga użycia metod opartych zarówno o badania termodynamiczne, jak i dynamiki molekularnej. Dla 4CFPB przedstawiono zbiór wyników uzyskanych na drodze czterech eksperymentów.

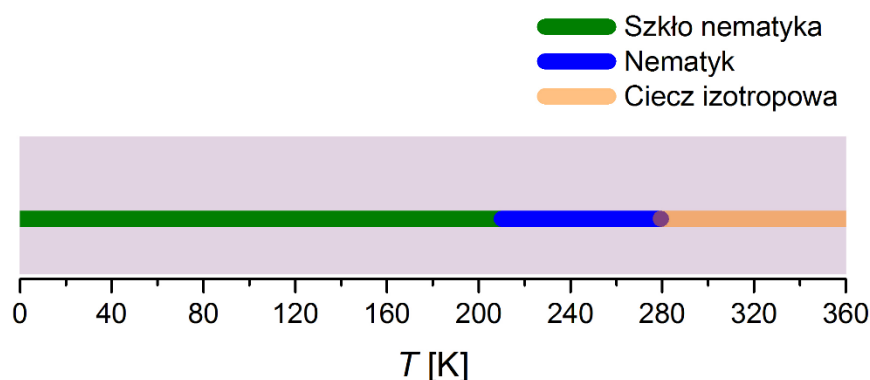
Temperatura zeszklenia wyznaczona metodą kalorymetrii adiabaticznej wynosi 210 K. Metoda ta daje bardzo dokładne wyniki, z uwagi na warunki w jakich zachodzi pomiar. Naturalnym wydaje się skonfrontowanie rezultatów z tymi uzyskanymi dzięki różnicowej kalorymetrii skaningowej. Dla wolnego ogrzewania próbki z tempem 0,5 K/min temperatura T_g wynosi 213 K. W kolejnym eksperymencie, polegającym na obserwacji w świetle spolaryzowanym ewolucji tekstur w czasie ogrzewania szkła, całkowite znikanie spękań charakterystyczne dla odszklenia substancji następowało w temperaturze 215 K. Analizując dynamikę molekularną w okolicach przejścia szklistego można dojść do dwojakich wniosków, zgodnych jednak z tymi obserwowanymi metodami termodynamicznymi. Według dynamicznej definicji przejścia szklistego, główna relaksacja strukturalna osiąga fazę szklistą w temperaturze 223 K. Z drugiej jednak strony odrębne relaksacje strukturalne przestają się różnić czasami $\tau(T)$ w temperaturze 210 K, co doskonale koresponduje z rezultatami uzyskanymi na drodze adiabaticznych pomiarów kalorymetrycznych.

Reasumując w niniejszym rozdziale podjęto się wyznaczenia temperatury zeszklenia różnymi metodami. Mając na względzie ograniczenia każdej z nich można uznać, iż uzyskane wyniki dobrze korelują ze sobą. Rezultaty, jakie przyniosła kalorymetria adyabatyczna zostały potwierdzone badaniami dielektrycznymi dynamiki molekularnej. Ponadto, przy identyfikacji przejścia szklistego użytecznymi metodami są różnicowa kalorymetria skaningowa i mikroskopia polaryzacyjna.

4.4 Podsumowanie badań polimorfizmu 4CFPB

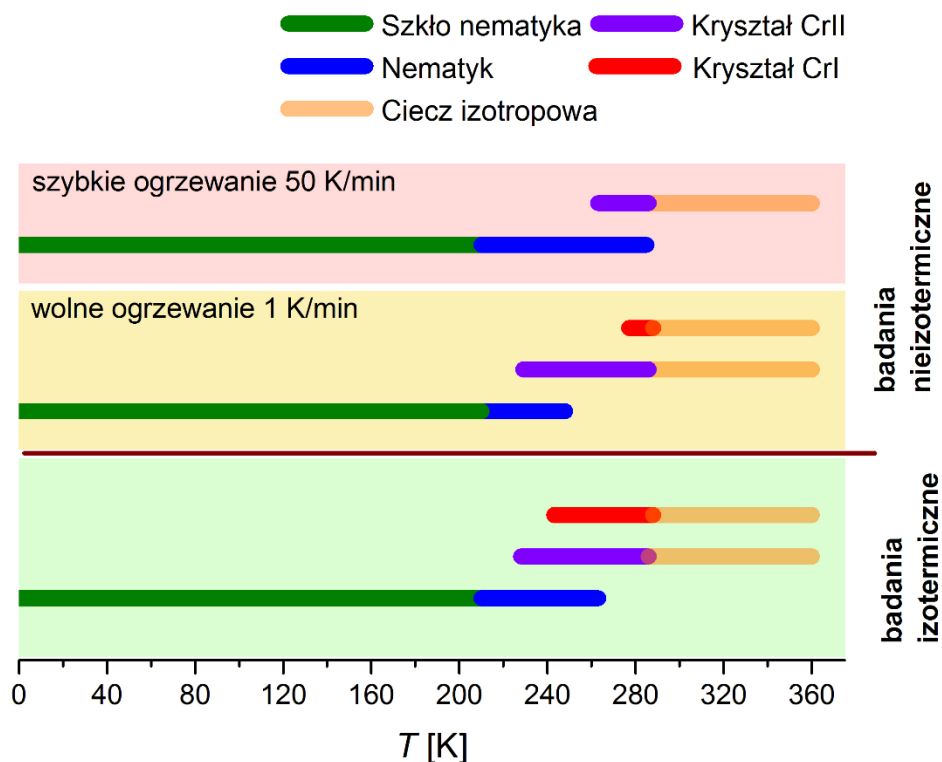
Użytecznym wnioskiem płynącym z badań polimorfizmu 4-butylobenzoesu 4-cyjano-3-fluorofenyłu jest nie tylko zidentyfikowanie poszczególnych faz termodynamicznych w jakich ten związek może istnieć, ale także podanie zakresu temperatur występowania poszczególnych stanów skupienia, sposobu ich otrzymywania i zmian energetycznych towarzyszących przejściom fazowym.

W czasie chłodzenia badanej substancji, niezależnie od tempa prowadzenia badań, obserwowano przejście z cieczy izotropowej do nematyka w 279 K, a następnie przejście do fazy szkła nematyka w temperaturze 210 K. Dane te obrazuje diagram przedstawiony na rysunku 4.35.



Rysunek 4.35 Zakres występowania poszczególnych faz w czasie chłodzenia substancji w oparciu o badania mikroskopowe oraz dielektryczne.

Rysunek 4.36 stanowi zbiór informacji na temat polimorfizmu 4CFPB uzyskanych podczas ogrzewania próbki. W czasie badań nieizotermicznych polegających na szybkim ogrzewaniu substancji z tempem 50 K/min zaobserwowano przejście ze szkła nematyka do fazy nematycznej, a następnie krystalizację fazy CrII w zakresie temperatur 263 -285 K. Kryształ CrII przechodził do fazy izotropowej w temperaturze 286 K. W przypadku wolnego ogrzewania próbki z tempem 1 K/min krystalizacja CrII rozpoczynała się w temperaturze 229 K i trwała aż do osiągnięcia przez badany układ temperatury 248 K. Dodatkowo zaobserwowano krystalizację fazy CrI rozpoczynającą się w 277K. Proces ten jednak, jak się okazało nie mógł się zakończyć pojawieniem się fazy CrI w całej objętości próbki ze względu na to, iż faza CrII w temperaturze 286 K stopiła się. Ta część próbki, która znajdowała się w fazie CrI przeszła do fazy izotropowej w temperaturze 288 K.



Rysunek 4.36 Zakres występowania poszczególnych faz w czasie ogrzewania substancji ustalony metodami mikroskopii polaryzacyjnej, różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz kalorymetrii adiabatycznej.

Mikroskopowe badania izotermiczne skoncentrowane były na potwierdzeniu diagramu fazowego uzyskanego metodą kalorymetrii adiabatycznej i zakresu temperaturowego istnienia poszczególnych faz. Powolny wzrost fazy krystalicznej CrII obserwowany był już w temperaturze 228 K. Faza ta przechodzi do cieczy izotropowej w 286 K. Natomiast początek wzrostu fazy CrI, której punkt topnienia wynosi 288 K, obserwowany był w zakresie 243 – 277 K. Krystalizacje tej fazy mogła trwać aż do momentu stopienia się fazy CrII.

Tabela 4.2

<i>Faza termodynamiczna</i>	<i>Przejście fazowe</i>	<i>T</i> [K]	ΔH [J/mol]	ΔS [J/Kmol]
Nematyk	Przejście szkliste	210	-	-
Nematyk	Klarowanie	279,4	526	1,88
Krysztal CrI	Topnienie	288,43	22,22	76,91
Krysztal CrII	Topnienie	286	-	-

W tabeli 4.2 zostały zawarte informacje dotyczące polimorfizmu 4CFPB, które udało się ustalić w oparciu o badania kalorymetryczne i mikroskopowe. Dane uzyskane jedynie metodą mikroskopii polaryzacyjnej zostały zaznaczone kolorem niebieskim.

5. Badania dielektryczne diagramu fazowego i dynamiki molekularnej 4CFPB w różnych warunkach ciśnieniowych

W niniejszym rozdziale przedstawione zostało studium dynamiki molekularnej w ciekłym kryształ 4CFPB. Stanowi ono zbiór wyników eksperymentów prowadzonych w zmiennych warunkach ciśnieniowych. Dynamika molekuł badanego związku przestudiowana została nie tylko w warunkach ciśnienia normalnego, lecz także przy ciśnieniu podwyższonym oraz w nanoporach. Tak szerokie spektrum warunków ciśnieniowych pozwoliło na zbadanie wpływu warunków przeprowadzanych eksperymentów na przejścia fazowe w substancji 4CFPB oraz na występowanie i tempo poszczególnych ruchów molekularnych. Egzystencja poszczególnych procesów może bowiem być skorelowana z warunkami objętościowymi jakie narzucone zostały badanemu materiałowi. Analizując wpływ wzrostu ciśnienia na dynamikę molekularną można uważać, że jest on równoważny zmniejszaniu temperatury. Chociaż efekt działania tych czynników jest podobny, to ich sposób oddziaływania ma odmienne podłoże. Zmiana ciśnienia skutkuje oddziaływaniem na energię potencjalną, natomiast zmiana temperatury wpływa w głównej mierze na energię kinetyczną badanych obiektów.

Badając dynamikę i polimorfizm w zmiennych warunkach ciśnieniowych nie sposób nie dokonać pomiarów przy ciśnieniu normalnym. Wyniki uzyskane podczas działania na próbkę jedynie ciśnienia atmosferycznego są niezbędne w celu ustalenia punktu odniesienia dla dalszych badań ciśnieniowych. Niezbędne jest zidentyfikowanie poszczególnych procesów relaksacyjnych oraz przejść fazowych w dostępnym zakresie temperatur. Dane oraz interpelacja wyników zebrane zostały w rozdziale 5.1. Pomiary dielektryczne, których celem było opisanie wpływu na dynamikę i polimorfizm ciśnienia podwyższonego, podzielono na dwa rodzaje. Pierwszy z nich to eksperyment izobaryczny odpowiadający na pytanie jak badany układ reaguje na stałe, wysokie ciśnienie. Druga, izotermiczna część eksperymentu ciśnieniowego realizowana była w ustalonych temperaturach bliskich temperaturze pokojowej, w możliwie szerokim zakresie wysokich ciśnień. Znajdujące się w rozdziale 5.2 studium dynamiki i polimorfizmu 4CFPB w warunkach wysokiego ciśnienia uzupełnione zostało o wyniki pomiarów metodą spektroskopii dielektrycznej wykonane w nanoporach. Tego rodzaju eksperyment, pozwolił na uzyskanie warunków symulujących obniżone ciśnienie, dzięki zmniejszeniu oddziaływania międzymolekularnego, po umieszczeniu substancji w matrycach z porami w skali nano. Rozdział 5.3 przedstawia analizę wpływu umieszczenia substancji 4CFPB w nanoporach o różnej średnicy na jej własności w szerokim zakresie temperatur.

Wykorzystując metodę szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej omówioną w rozdziale 3.4 możliwe było opisanie dynamiki molekularnej oraz polimorfizmu w ciekłym kryształ 4CFPB. Zaprzęgając do pomocy odpowiednie oprzyrządowanie uzyskano zmienne warunki ciśnieniowe w czterech różnych eksperymentach. Dzięki użyciu odpowiednich modeli matematycznych, dane zostały opracowane z dużą starannością, co owocuje bardzo niewielkimi niepewnościami oszacowania wartości uzyskanych na tej drodze parametrów, nie przekraczającymi 3% i nie większymi niż punkty na przedstawionych wykresach. Uzyskane w ten sposób wyniki zostaną omówione i porównane w kolejnych rozdziałach, aby stać się możliwie pełnym studium nad dynamiką molekuł w 4-butylobenzoacie 4-cyjano-3-fluorofenyli.

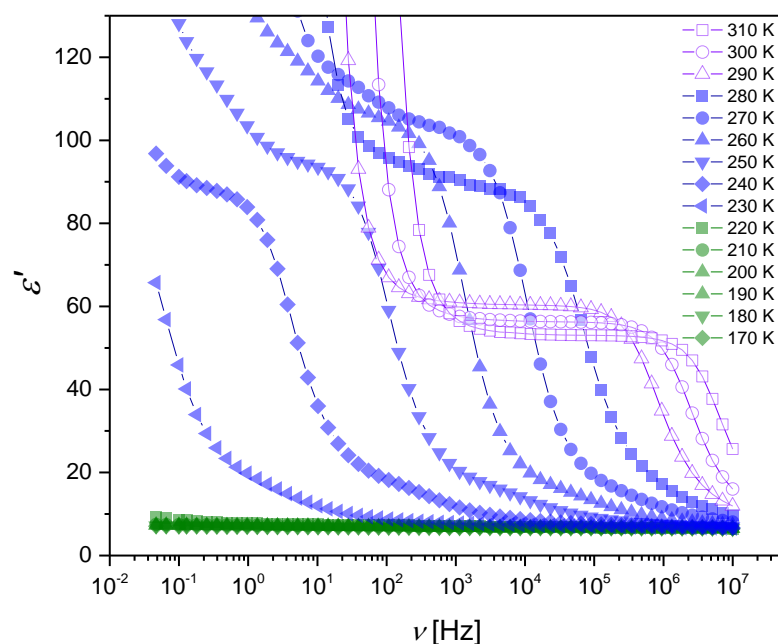
5.1 Dynamika molekularna w warunkach ciśnienia atmosferycznego

Pierwszym etapem studium dynamiki molekularnej w 4CFPB w kontekście zmiennych warunków ciśnieniowych były badania prowadzone w warunkach ciśnienia normalnego. Przeprowadzone one zostały zarówno podczas ochładzania, jak i ogrzewania substancji. Zakres temperatur w prowadzonym eksperymencie zawierał się od 170 do 310 K. Taki dobór warunków prowadzonych badań pozwolił na objęcie swoim zakresem wszystkich zidentyfikowanych faz ciekłego kryształu 4CFPB. Przy ciśnieniu normalnym, istotne było zidentyfikowanie poszczególnych ruchów molekularnych w zakresie temperaturowym obejmującym poszczególne fazy badanej substancji.

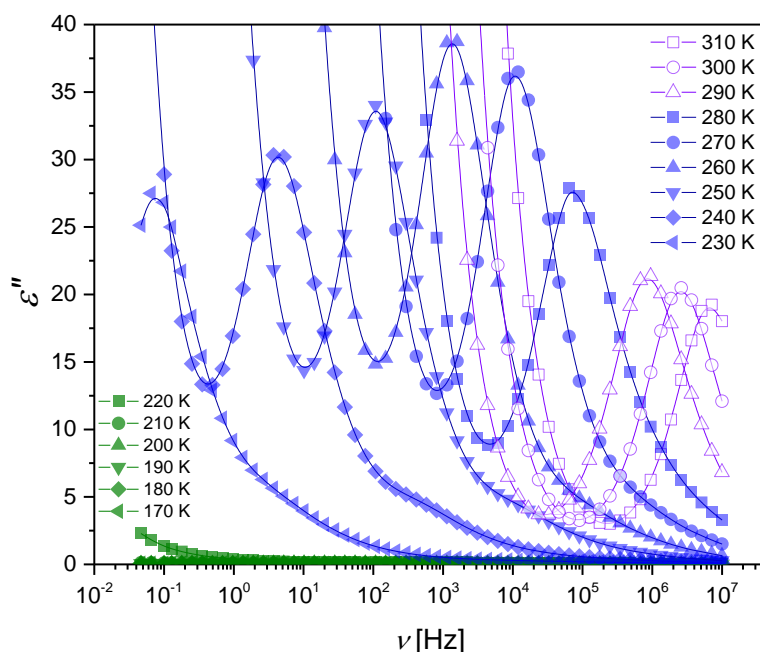
Badania dielektryczne w warunkach ciśnienia normalnego wykonane zostały w Katedrze Fizyki Politechniki Rzeszowskiej. Spektrometrem użytym w pomiarach był Novocontrol Concept 80 [106]. Zakres częstotliwości zawierał się pomiędzy $5 \cdot 10^{-2}$ – 10^7 Hz, a tempo prowadzenia eksperymentu wynosiło 3 K/min zarówno dla ogrzewania, jak i chłodzenia próbki.

5.1.1 Pomiary dielektryczne podczas chłodzenia

Bazując na badaniach polimorfizmu, przeprowadzono badania dynamiki molekuł w poszczególnych zidentyfikowanych fazach termodynamicznych. W pomiarach dielektrycznych obserwowano fazę izotropową, nematiczną oraz szkło nematiczne w czasie chłodzenia próbki. W czasie ogrzewania po przejściu z fazy szkła nematicznego do fazy nematicznej obserwowano krystalizację, a następnie topnienie powstałej fazy krystalicznej [84]. Bazując na pomiarach dyspersji (rysunek 5.1) oraz absorpcji dielektrycznej (rysunek 5.2.), wyznaczony został zakres temperaturowy poszczególnych faz podczas ochładzania próbki. Faza izotropowa istniała do 290 K. Dalsze ochładzanie powodowało przejście do fazy nematicznej, która obejmowała zakres pomiarowy od 280 do 230 K. Faza nematicznego szkła obserwowana była dla temperatur poniżej 220 K.



Rysunek 5.1 Dyspersja dielektryczna podczas chłodzenia 4CFPB.

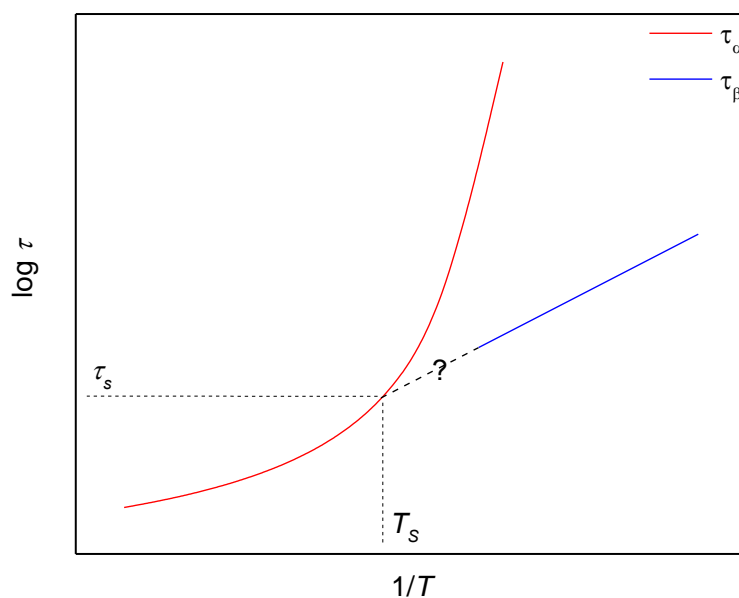


Rysunek 5.2 Absorpcja dielektryczna w funkcji częstotliwości podczas chłodzenia 4CFPB.

Wartość dyspersji dielektrycznej dla fazy izotropowej wynosiła około 60, podczas gdy dla fazy nematicznej wzrastała w okolice 100. W szkle nematicznej obserwowana wartość ϵ' była wielokrotnie mniejsza, ϵ_0 osiągało wartość około 7. Analizując absorpcję dielektryczną w badanym zakresie temperaturowym, odnotowuje się następujące maksymalne wartości ϵ''_{max} : w fazie izotropowej około 20, w nematicyku rosną powyżej 30, natomiast w szkle wartości ϵ''_{max} nie przekraczają 0,15. Znacznie mniejsza wartość absorpcji i dyspersji dielektrycznej w fazie szklistej obserwowana jest z uwagi na to, iż w stanie amorficznym występują jedynie relaksacje drugorzędowe, których pasma absorpcyjne posiadają znacznie mniejszą intensywność w porównaniu do pasm związanych z głównymi relaksacjami strukturalnymi, obserwowanymi w przypadku 4CFPB w nematicyku oraz w fazie izotropowej. Warto, zatem przyrzeć się poszczególnym procesom relaksacyjnym, których suma składa się na obserwowane widma.

Wykonując pomiary dielektryczne dla substancji posiadających fazy ciekłe łatwo ulegające podczas zestalania amorfizacji, obserwuje się zazwyczaj kilka procesów relaksacyjnych. W fazach ciekłych wyróżnia się relaksacje strukturalne α oraz relaksacje drugorzędowe β . Relaksacje te są skutkiem różnego typu ruchów molekuł możliwych w fazie ciekłej. W niższych częstotliwościach pomiarowych występuje przewodnictwo stałoprądowe, proces związany z ruchem jonów, które posiadają dużą swobodę przemieszczania się. Występowanie tego zjawiska charakterystyczne jest dla cieczy oraz cieczy przechłodzonych substancji organicznych [91]. Źródłem absorpcji dielektrycznej o największej wartości są relaksacje strukturalne α . Ich genezą są kooperatywne ruchy rotacyjne cząsteczek. Warto nadmienić, iż dokonując analizy relaksacji α za pomocą matematycznych modeli należy uwzględnić występowanie przewodnictwa jonowego. Dopiero taki opis pozwala na dokładne określenie czasu relaksacji strukturalnej. Podczas ochładzania substancji, gdy badane ruchy są coraz wolniejsze maksima funkcji $\epsilon''(\nu)$ przesuwać się w kierunku niższych częstotliwości [91,121,122]. Obniżanie temperatury prowadzi także do pojawienia się w okolicy temperatury przejścia szklatego relaksacji drugorzędowych, oznaczanych zwykle jako β . Istnieją także przypadki obserwowania wyżej

częstotliwościowych procesów kolejno γ , a nawet δ [123,124,125]. Czy zatem tylko szybkość ruchów molekularnych staje się wyznacznikiem pozwalającym na klasyfikację poszczególnych procesów jako relaksacje strukturalne bądź drugorzędowe? Otóż nie, znanym faktem są znaczące różnice w pasmach absorpcji w pomiędzy procesami α i β . Pierwszą z różnic, najbardziej widoczną jest dużo niższa amplituda pasm absorpcyjnych relaksacji drugorzędowych. Dodatkowo pasma te posiadają większą szerokość w stosunku do tych związanych z relaksacjami α . Kolejną cechą odróżniającą omawiane procesy jest wrażliwość na zmianę temperatury. Relaksacje strukturalne są bardziej czułe na ogrzewanie lub chłodzenie. Podczas, gdy czasy relaksacji β opisać można w szerokim zakresie modelem aktywacyjnym [91], to w przypadku relaksacji α często wymagane jest zastosowanie empirycznego równania Vogela-Fulchera-Tammanna (VFT) [91]. Zagadkowym pozostaje opis relaksacji drugorzędowych w okolicach temperatury zeszklenia (Rys.5.3). W zakresie temperatur bliskim T_g , zwanym obszarem sprzężenia, pasma absorpcyjne odzwierciedlające procesy relaksacji strukturalnych oraz drugorzędowych nakładają się na siebie. Utrudnione staje się opisanie temperaturowej zależności czasów relaksacji drugorzędowych τ_β . Dawniej istniało przekonanie, iż zależność $\log \tau_\beta(T)$ posiada arrheniusowski charakter w całym zakresie temperatur [111,126,127,128], a opisana w ten sposób funkcja łączy się z zależnością czasów relaksacji strukturalnej $\log \tau_\alpha(T)$ w punkcie T_s – temperaturze podziału [129,130]. Współcześnie istnieją jednak przesłanki do zaniechania takiej interpretacji [86-103]. Pomimo, iż wyniki czasów relaksacji β uzyskane w fazie szklistej opisywane są równaniem Arrheniusa i ekstrapolowane na obszar sprzężenia łączą się punkcie podziału (T_s, τ_s) z zależnością opisującą relaksację strukturalną, połączenie tych dwóch procesów jest jedynie pozorne. Zależność $\tau_\beta(T)$ w pobliżu temperatury zeszklenia nie jest mierzona bezpośrednio, a jej aktywacyjny charakter w tym obszarze nie musi zostać zachowany [125,131,132,133,134,135,136,137].



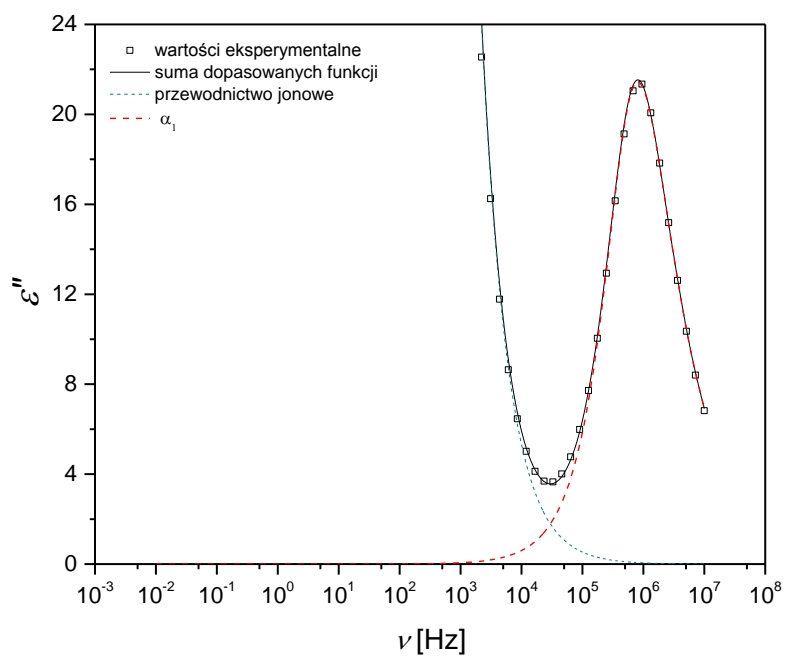
Rysunek 5.3 Schemat temperaturowej zależności czasów relaksacji strukturalnej τ_α oraz czasów relaksacji drugorzędowej τ_β (na podstawie [134]).

Bazując na omówionych w rozdziale 3.4 modelach, pozostaje zidentyfikować poszczególne procesy występujące w substancji będącej przedmiotem omawianych badań dielektrycznych. Interpretacja wyników możliwa była dzięki modelowi Havriliaka-Negami (HN). W analizie widm absorpcji dielektrycznej nie został pominięty wkład od przewodnictwa jonowego, opisany wyrażeniem $\frac{A}{\omega^n}$. Postać funkcji, która została dopasowana do uzyskanych danych eksperymentalnych ma trzy człony [91]:

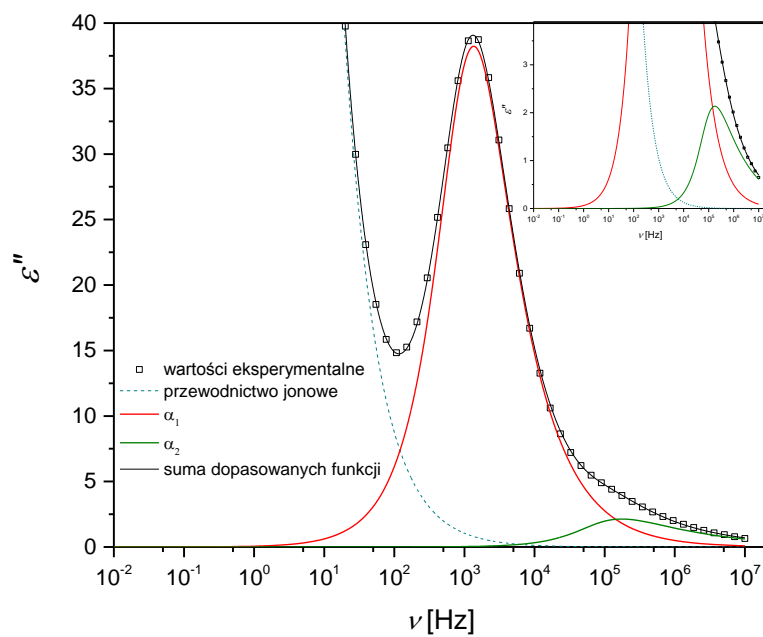
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} + \frac{A}{\omega^\alpha} \quad (5.1)$$

Pomiary dielektryczne podczas ochładzania substancji rozpoczęły się w fazie izotropowej. Przykładowe widmo pomiarowe w temperaturze 290 K prezentuje rysunek 5.4. Odnotowano jedno pasmo, którego źródłem jest relaksacja strukturalna oraz wkład od przewodnictwa jonowego. Dopasowanie funkcji HN dla procesu α dokonane było z parametrem $\alpha=0$, natomiast parametr β wynosił 0,65. Funkcja Havriliaka-Negami przybrała zatem postać prostszego równania Cola-Davidsona. Czas relaksacji wyniósł $\tau=2.8 \times 10^{-6}$ s, a inkrement dielektryczny $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = 53$. Przewodnictwo opisane mogło zostać prostą funkcją, gdyż parametr α równy był 1. Współczynnik A wyniósł $5,28 \cdot 10^4$.

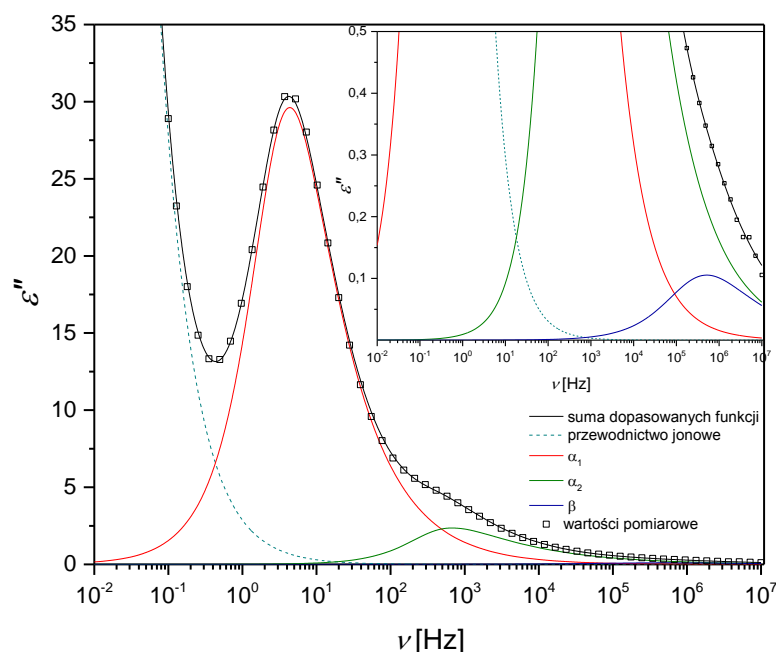
Rysunek 5.5 obrazuje zależność absorpcji dielektrycznej od częstotliwości w fazie nematycznej w temperaturze 260 K. W niskich częstotliwościach pomiarowych występuje przewodnictwo jonowe, dopasowane funkcją $\frac{A}{\omega^\alpha}$ z parametrami $A=606,3$, $\alpha=0,92$. Podobnie jak, w przypadku fazy izotropowej występuje pasmo relaksacji strukturalnej α_1 o dużej amplitudzie, które może zostać opisane za pomocą równania Cola-Davidsona, gdzie parametr β wynosił 0,75. W fazie namatycznej zaobserwowano natomiast dodatkowy proces relaksacji strukturalnej, oznaczony jako α_2 . W przypadku tego procesu, podobnie jak dla opisanej wcześniej relaksacji strukturalnej α_1 , wystarczającą do dopasowania do danych eksperymentalnych okazała się funkcja Cola-Davidsona. Odstępstwo od procesu typu debajowskiego było większe dla relaksacji α_2 , ponieważ w tym przypadku parametr β miał wartość 0,39. Amplituda procesu α_2 była znacznie mniejsza, inkrement dielektryczny był równy 6,9, wobec 88,1 dla procesu głównego. Jest to zgodne z największym udziałem podłużnej składowej momentu dipolowego molekuly, odpowiedzialnej za ruch 4CFPB wokół osi krótkiej, w momencie całkowitym.



Rysunek 5.4 Procesy relaksacyjne w fazie izotropowej, podczas chłodzenia w temperaturze 290 K.



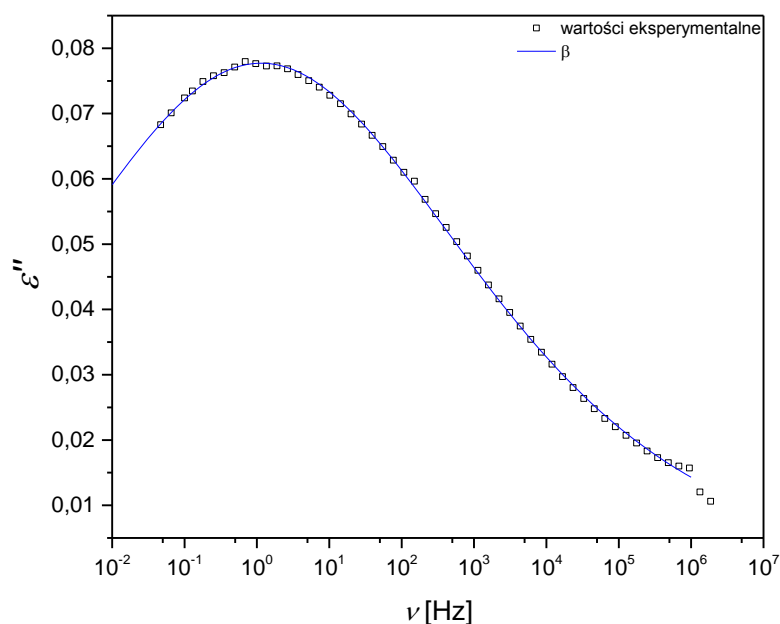
Rysunek 5.5. Procesy relaksacyjne w fazie nematycznej, podczas chłodzenia w temperaturze 260 K.



Rysunek 5.6. Procesy relaksacyjne w fazie nematycznej, podczas chłodzenia w temperaturze 240 K.

W miarę zbliżania się do fazy szklistej, oprócz dwóch relaksacji strukturalnych pojawia się proces drugorzędowy – β . Na rysunku 5.6 zostało przedstawione widmo dielektryczne uzyskane w temperaturze 240 K. Relaksacje strukturalne opisuje równanie Cola-Davidsona, natomiast pojawiająca się w wysokich częstościach relaksacja drugorzędowa wymagała użycia funkcji Havriliaka-Negami. Relaksacje β obserwuje się powyżej temperatury zeszklenia, jednak posiadają one bardzo małą intensywność, często ich pasma absorpcji znajdują się na skraju częstotliwościowego zakresu pomiarowego. Przysłonięte przez pasma relaksacji strukturalnych nie są łatwe do odseparowania i tylko dokładna i staranna analiza widma dielektrycznego pozwala na wyznaczenie parametrów opisujących relaksację β . Należy zauważyć bardzo charakterystyczną cechę pasma absorpcji relaksacji drugorzędowej w 4CFPB, otóż wartość $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ wynosi 0,45 w temperaturze 240 K. Inkrement dielektryczny gwałtownie maleje przy zbliżaniu się do T_g , w fazie szklistej wartość ta jest znacznie większa i utrzymuje się na w miarę stałym poziomie (tabela 5.1).

Dalsze obniżanie temperatury powoduje przejście substancji 4CFPB do fazy szklistej. Na rysunku 5.7 znajdują się wartości absorpcji dielektrycznej w fazie szklistej o temperaturze 180 K. W fazie szkła nematyka obserwowany jest jedynie proces drugorzędowy β , który co charakterystyczne, posiada znacznie szersze pasmo absorpcji niż procesy strukturalne. Model, który został dopasowany do danych eksperymentalnych był funkcją Havriliaka-Negami. Parametry α oraz β wynosiły kolejno 0,77 oraz 0,92. Amplituda pasma absorpcyjnego relaksacji drugorzędowej jest wielokrotnie mniejsza, niż ma to miejsce w przypadku relaksacji typu α . Inkrement dielektryczny wynosi w tym przypadku 0,89.



Rysunek 5.7 Proces relaksacyjny w fazie szkła, podczas chłodzenia w temperaturze 180 K.

Korzystając z danych uzyskanych na drodze dopasowań modelu Havriliaka-Negami do danych eksperymentalnych umieszczonych w tabeli 5.1, można wyodrębnić zakresy temperatur, w których uzyskane parametry α i β przyjmują zbliżone wartości. W fazie izotropowej obserwowana jest wyłącznie relaksacja strukturalna α_1 , dla której parametr α odpowiadający za symetryczne poszerzenie pasma w modelu Havriliaka-Negami wynosi 0. Parametr β , określający asymetryczne poszerzenie pasma, dla temperatur większych od temperatury przejścia do fazy nematycznej osiąga wartości bliskie 1. Relaksacja strukturalna w fazie izotropowej 4CFPB nie posiada dokładnie debajowskiego charakteru, funkcją, która potrzebna jest do jej opisanie jest funkcja Cola-Davidsona. Dopasowanie tego typu zakłada jedynie asymetryczne poszerzenie pasma. Odpowiedzialny za to parametr β maleje, wraz z obniżaniem temperatury w kierunku przejścia fazowego ciecz izotropowa-nematyk – pojawia się poszerzenie pasma absorpcji dielektrycznej, związanego z relaksacją strukturalną.

Poniżej temperatury 280 K w badanym związku występuje bimodalna relaksacja strukturalna. Obydwie relaksacje, zarówno α_1 , jak i α_2 opisane zostały funkcją Cola-Davidsona gdyż parametr charakteryzujący symetryczne poszerzenie pasma absorpcji w modelu Havriliaka-Negami jest w całym zakresie temperatur dla fazy nematycznej równy 0 dla obydwu relaksacji. Natomiast współczynnik β znacznie odbiega od 1 dla każdego z procesów. W przypadku relaksacji α_1 wartość parametru poszerzenia asymetrycznego jest większa niż w przypadku procesu α_2 , co odzwierciedla węższe pasma absorpcji związane z procesem α_1 . Badania temperaturowej zależności współczynnika kształtu dla obydwu relaksacji strukturalnych przynoszą wnioski wskazujące na słabą ich zależność od temperatury w fazie nematycznej. W przypadku głównej relaksacji o dużej amplitudzie pasma absorpcji, współczynnik β minimalnie zmniejsza swoją wartość przy malejącej temperaturze. Zjawisko to jest obserwowane zarówno dla polimerów, jak również dla związków małowcząsteczkowych w okolicy przejścia szklistego [126,138]. W przypadku 4CFPB poszerzenia się pasm absorpcji przy ochładzaniu blisko temperatury zeszklenia nie jest znaczące. Współczynnik β jest mniejszy w temperaturze 230 K o kilkanaście % w stosunku do temperatur wyższych (11,3% w porównaniu z wartością dla 250 K). W przypadku procesu α_2 o mniejszej amplitudzie, wartość parametru asymetrycznego poszerzenia należy uznać za stałą, wynoszącą około 0,4 w całym zakresie temperatur istnienia fazy nematycznej.

Zawarte w tabeli 5.1 wyniki dopasowań dla relaksacji α w 4CFPB podczas chłodzenia pokazują, iż model Debye'a nie jest wystarczający przy analizie wyników zarówno w fazie izotropowej, jak i nematycznej. W obydwu tych fazach, pomimo iż w modelu Havrila-Negami współczynnik symetrycznego poszerzenia pasma α równy jest 0, to współczynnik asymetrycznego poszerzenia β jest różny od 1. Zatem, zarówno w fazie izotropowej, jak i nematycznej równaniem, które dopasowano do danych pomiarowych był model Cole-Davidsona. Model Debye'a zakłada pominięcie oddziaływania pomiędzy cząsteczkami. Jego zastosowanie ogranicza się do ośrodków o małej gęstości, o słabym oddziaływaniu pomiędzy dipolami. Tymczasem badana substancja wykazuje odmienne własności. Istnienie oddziaływań między molekułami powoduje, iż szerokość połówkowa W analizowanych pasm absorpcyjnych wynosi ponad $W_D = 1,14$ dekady częstości, w związku z czym jest większa niż dla przypadku relaksacji typu debajowskiego. W fazie nematycznej 4CFPB szerokość połówkowa pasm związanych z relaksacją strukturalną osiąga znacznie większe wartości, nawet ponad 2 dekady częstości. Podobne wartości obserwuje się także dla faz nematycznych w innych ciekłych kryształach [139,140,141], a także w cieczach przechłodzonych [142,143,144].

Przystępując do analizy procesów drugorzędowych należy wspomnieć na wstępie, iż ich interpretacja do niedawna nie była całkowicie oczywista. Każdą relaksację, która obserwowana była za pomocą techniki rozpraszania światła oraz rozpraszania neutronów przy częstościach wyższych niż częstości charakterystyczne dla procesów strukturalnych utożsamiano z relaksacją β [145,146]. Zarówno procesy zidentyfikowane w szkłe i cieczy przechłodzonej w zakresie częstotliwości kHz, jak i GHz opisywano jako relaksację β . Spektroskopowe badania dielektryczne prowadzone pod koniec lat 90. ubiegłego wieku przyniosły nowe spojrzenie na procesy drugorzędowe [147]. Stwierdzono wówczas, iż relaksacje, które pojawiają się w częstotliwościach kHz oraz GHz to dwa odmienne procesy. Dokonany został wówczas podział na wolną oraz szybką relaksację β . Ważnymi w kontekście opisu procesów drugorzędowych okazały się badania G. P. Johari oraz M. Goldsteina. W latach 70. ubiegłego wieku przedstawili oni prace, które wykazywały istnienie relaksacji β także w substancjach, których molekuły są niewielkie, a także sztywne. Stało się wówczas oczywistym, że procesy β nie muszą być związane z ruchami wewnątrzmolekularnymi [115,148,149,150], ale ich genezą są ruchy całych molekuł. Z rozumowania przedstawionego przez G. P. Johari oraz M. Goldsteina wynika, że procesy drugorzędowe mogą mieć naturę podobną do procesów typu α , zatem posiadać związek ze strukturą szkła oraz przejściem pomiędzy cieczą, a szkłem. Współcześnie procesy β związane z ruchami całych cząsteczek nazywane są często procesami typu Johari-Goldsteina (JG). Problemem pozostaje jednak wciąż identyfikacja procesów drugorzędowych. Często zdarza się, że nie można jednoznacznie stwierdzić, czy dany proces ma wewnątrzcząsteczkowy charakter, czy jest procesem typu Johari-Goldsteina.

Kiedy temperatura substancji jest obniżana, procesy strukturalne ulegają przesunięciu w kierunku niższych częstości. W okolicach przejścia szklistego proces α staje się tak bardzo wolny, iż nie jest możliwe obserwowanie go żadną metodą spektroskopową. W chwili, gdy ruchy molekuł związane z relaksacjami α zamierają pojawiają się w wysokich częstościach procesy β . Stosunkowo duża szybkość ruchów molekuł odpowiedzialnych za powstawanie tego typu relaksacji oraz mała intensywność obserwowana w widmie absorpcyjnym przenikalności dielektrycznej świadczą, iż procesy te są bardziej lokalne niż procesy α .

Relaksacje drugorzędowe pojawiają się dla temperatur nieco powyżej przejścia badanej substancji do fazy szkła. Pierwszą charakterystyczną cechą relaksacji drugorzędowych, jest często obserwowana ich mała intensywność. Najczęściej pasma absorpcyjne relaksacji β mają co najmniej o około jeden rząd wielkości mniejszą amplitudę od tych pasm łączonych z procesami strukturalnymi

[129]. Istnieją jednak substancje, które charakteryzują się porównywalną amplitudą absorpcji dielektrycznej dla relaksacji typu α i β , a nawet relaksacja drugorzędowa okazuje się procesem bardziej intensywnym. Fakt ten spowodowany jest istnieniem w pewnych molekułach silnie polarnych bocznych grup posiadających możliwość rotacji [151,152,153]. Na podstawie intensywności procesów strukturalnych i drugorzędowych wnioskować można o pochodzeniu relaksacji α . Istnieją bowiem hipotezy [154], według których w wysokich temperaturach, znacznie powyżej temperatury T_g istnieje relaksacja, której nie można określić ani jako proces α , ani jako proces β . Tego typu, wysokotemperaturowy proces określa się mianem procesu a. Przy obniżaniu temperatury proces a przechodzić może bądź to w relaksację strukturalną, bądź w drugorzędową. Pierwszy z przypadków obserwowany jest, kiedy amplituda ϵ'' dla procesu β jest znacznie mniejsza niż dla procesu α . Kiedy proces drugorzędowy charakteryzuje intensywność porównywalna z relaksacją strukturalną, wówczas proces a przeistacza się w proces β . W przypadku badanego związku pasma absorpcji będące wynikiem procesów β osiągają ϵ''_{max} poniżej 0,08. Wartość ta stanowi nawet mniej niż 0,2% wartości ϵ''_{max} dla głównej relaksacji strukturalnej. Fakt ten pozwala wnioskować, bazując na teorii E. Dontha [154,155], iż proces a przechodzi w niższych temperaturach w proces α . Według G. Williamsa wysokotemperaturowa relaksacja a posiada cechy zarówno relaksacji strukturalnej, jak i drugorzędowej, w związku z czym oznaczał ją $\alpha\beta$, a proces ten przy ochładzaniu substancji przechodzi w proces α [156].1

Kolejną immanentną cechą relaksacji β jest znaczna szerokość pasm absorpcji. Szerokość połówkowa w przypadku procesu drugorzędowego dla 4CFPB (rysunek 5.6) wynosi około 6 dekad częstości. Do opisu procesu drugorzędowego zachodzącego w fazie szklistej wykorzystano model Havriliaka-Negami (równanie 5.1, 3.36). Okazuje się jednak, że wartość współczynnika poszerzenia asymetrycznego β dla tego procesu jest bliski 1. Natomiast współczynnik α symetrycznego poszerzenia pasma odbiega dość znacząco od 0, wynosi około 0,75 w całym badanym zakresie temperaturowym fazy szklistej. Pomimo dopasowania do danych eksperymentalnych w fazie szklistej funkcji Havriliaka-Negami, w praktyce, z powodu wartości współczynnika β , proces drugorzędowy jest bliski modelowi Cole-Cole (równanie 3.35), co jest charakterystyczne dla szerokich i dość symetrycznych pasm absorpcyjnych procesów drugorzędowych.

Tabela 5.1 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesów relaksacji strukturalnej α_1 , α_2 oraz relaksacji drugorzędowej β podczas ochładzania próbek. Kolorami zaznaczono poszczególne fazy obserwowane dla 4CFPB. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Proces	α_1				α_2				β				
	T [K]	τ [s]	α	β	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$	τ [s]	α	β	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$	τ [s]	α	β	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$
	310	$2,50 \cdot 10^{-8}$	0,00	1,00	38,70								
	300	$8,00 \cdot 10^{-8}$	0,00	0,75	47,00								
	290	$2,75 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,65	53,00								
	280	$3,40 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,58	72,50								
	270	$1,96 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,70	85,31	$2,20 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,48	4,99				
	260	$1,48 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,75	88,06	$1,91 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,39	6,94				
	250	$1,86 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,71	77,81	$2,12 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,39	7,54				
	240	$5,13 \cdot 10^{-2}$	0,00	0,65	72,90	$4,70 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,42	7,43	$6,52 \cdot 10^{-7}$	0,32	0,57	0,45
	230	$3,09 \cdot 10^0$	0,00	0,63	67,83	$4,42 \cdot 10^{-2}$	0,00	0,44	6,18	$2,20 \cdot 10^{-5}$	0,54	0,73	0,95
	220									$1,67 \cdot 10^{-4}$	0,72	1,00	1,14

210									$9,00 \cdot 10^{-4}$	0,72	0,90	0,95
200									$5,10 \cdot 10^{-3}$	0,74	0,91	0,91
190									$3,00 \cdot 10^{-2}$	0,76	0,92	0,90
180									$2,00 \cdot 10^{-1}$	0,77	0,92	0,89
170									$2,00 \cdot 10^0$	0,79	0,92	0,89

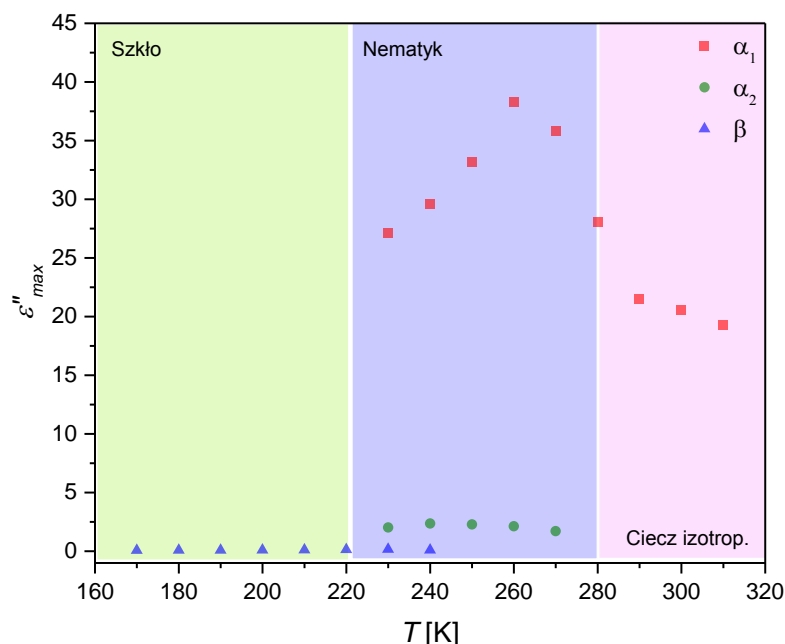
Tabela 5.2 Parametry dopasowań parametrów a i A do danych eksperymentalnych dla przewodnictwa jonowego podczas ochładzania substancji. Błędy oszacowania parametrów A i a nie przekraczają 3 %.

T [K]	A	a
310	$2,75 \cdot 10^5$	0,98
300	$7,79 \cdot 10^4$	0,94
290	$5,28 \cdot 10^4$	1,00
280	$1,56 \cdot 10^4$	0,96
270	$3,55 \cdot 10^3$	0,94
260	$6,06 \cdot 10^2$	0,92
250	$6,49 \cdot 10^1$	0,92
240	$2,85 \cdot 10^0$	0,99
230	$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,99
220	$3,39 \cdot 10^{-1}$	0,57
210	$2,13 \cdot 10^{-4}$	0,50
200	$2,50 \cdot 10^{-3}$	0,58
190	$3,00 \cdot 10^{-4}$	0,58
180	-	-
170	-	-

Opisując widma dielektryczne badanej substancji warto przyjrzeć się występowaniu przewodnictwa stałoprądowego. Aby uwzględnić jego wpływ na obserwowane procesy posłużono się członem $\frac{A}{\omega^a}$ w równaniu 5.1, wyniki dopasowań przedstawia tabela 5.2. Zarówno w fazie izotropowej, w zakresie temperatur 280 – 310 K, jak i w ciekłokrystalicznej fazie nematycznej wykładnik a jest bliski wartości 1. W fazie szklistej, kiedy zamiast relaksacji strukturalnych występuje proces drugorzędowy, wartość współczynnika a wynosi około 0,6. Przewodnictwo stałoprądowe przesuwa się wraz ze zmniejszaniem temperatury w kierunku niższych częstości - współczynnik A maleje wraz z temperaturą. To właśnie translacyjny ruch jonów jest głównym odpowiedzialnym za przewodnictwo w organicznych cieczech i cieczech przechłodzonych [157,158,122].

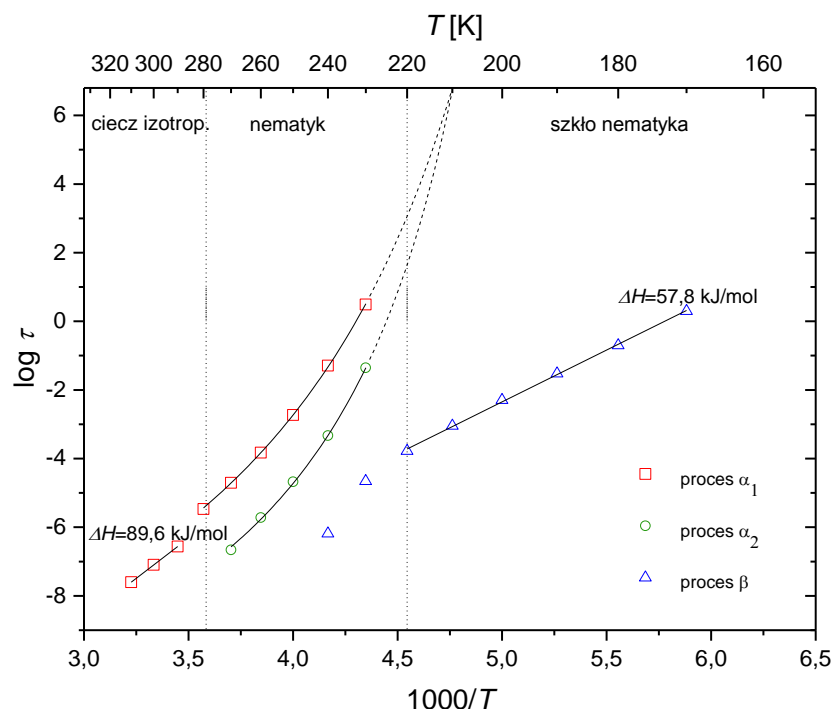
Wykres 5.8 przedstawia temperaturową zależność ε''_{max} każdego z odseparowanych w widmie dielektrycznym procesów relaksacyjnych dla poszczególnych faz: cieczy izotropowej, fazy nematycznej oraz szkła nematyka. W przypadku głównego, najbardziej intensywnego procesu w fazie izotropowej wartość maksymalną dla relaksacji α_1 wynosi około 20. Przy obniżaniu temperatury obserwuje się znaczny wzrost wartości ε''_{max} tego procesu aż do wartości 38. Następnie maksymalna wartość pasm dla tego procesu maleje wraz z temperaturą. W fazie nematycznej następuje aktywacja drugiej relaksacji strukturalnej α_2 . Amplituda pasma dla tego procesu jest stała i wynosi w całym zakresie około 2,1. W chwili przejścia do fazy szkła nematyka występuje jedynie relaksacja drugorzędowa β i wartości ε''_{max} są niskie (maleją od 0,15 do 0,07), co jest zjawiskiem powszechnym poniżej temperatury zeszklenia. Ważnym wnioskiem, jaki można wysunąć dzięki zbadaniu temperaturowej zależności amplitud pasm absorpcji poszczególnych relaksacji jest wyznaczenie temperatur przejść fazowych.

Potwierdzają one wyniki uzyskane metodą kalorymetryczną oraz mikroskopową (rozdział 4). Na podstawie zależności ϵ''_{max} określić można temperaturowy zakres egzystencji poszczególnych faz, fazy izotropowej powyżej 280 K, fazy nematicznej 220-280 K oraz szkła nematicy poniżej 220 K.



Rysunek 5.8 Wykres maksymalnych wartości absorpcji dielektrycznej dla poszczególnych pasm związanych z procesami strukturalnymi (α_1 , α_2) oraz procesem drugorzędowym β .

Parametry opisujące pasma absorpcji w badanych związkach pozwalają nie tylko zbadać intensywność poszczególnych procesów oraz opisać kształt pasm absorpcji. Dzięki bardzo dokładnej analizie danych eksperymentalnych, posługując się odpowiednimi modelami, wyznaczyć można czas relaksacji dla każdego z procesów. Temperaturowe zależności czasu relaksacji τ dla zidentyfikowanych w 4-butylobenzoesanie 4-cyjano-3-fluorofenyłu procesów relaksacyjnych przedstawione zostały na rysunku 5.9. Obserwując przebieg zależności $\log(\tau/T)$ nietrudno dostrzec niearrheniusowski charakter procesów związanych z relaksacjami strukturalnymi. Zarówno główny proces α_1 , jak i mniej intensywny α_2 wyraźnie odbiegają od zależności jaką wyznaczyć można za pomocą równania Arrheniusa. Zaistniały fakt jest typowy dla glass-formerów, w których często obserwuje się właśnie taką zależność czasów relaksacji strukturalnych [91,121,157]. Zjawisko to związane jest z tym, że energia aktywacji procesów w cieczach przechłodzonych nie ma stałej wartości, ale rośnie wraz z malejącą temperaturą [138]. Zdarza się jednak, że nie zawsze w całym zakresie temperatur czasy danej relaksacji strukturalnej zależą od temperatury w jednakowy sposób. Istnieją substancje, które charakteryzuje arrheniusowska zależność czasów relaksacji α w wysokich temperaturach [141,159,160].



Rysunek 5.9 Temperaturowa zależność czasów relaksacji dla dwóch relaksacji strukturalnych α_1 , α_2 oraz relaksacji drugorzędowej β .

W przypadku badanej substancji 4CFPB obydwie strukturalne relaksacje w fazie nematycznej opisano równaniem Vogela-Fulchera-Tammanna (wzór 3.46, 5.2) [104,130], które powszechnie stosuje się w przypadku opisu niearrheniusowskiej zależności czasów relaksacji od temperatury:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{DT_0}{T-T_0}}. \quad (5.2)$$

Dla procesu α_1 najlepszy wynik dopasowania powyższej funkcji do czasów relaksacji w fazie nematycznej otrzymuje się dla parametrów: $\tau_0 = 1,25 \cdot 10^{-13} \pm 0,01 \cdot 10^{-13}$ s, $D = 11,6 \pm 0,003$, $T_0 = 167,3 \pm 0,15$ K. Czasy relaksacji drugiego z procesów strukturalnych α_2 opisane zostały równaniem VFT z parametrami: $\tau_0 = 1,25 \cdot 10^{-13} \pm 0,01 \cdot 10^{-13}$ s, $D = 7,1 \pm 0,006$, $T_0 = 181,5 \pm 0,04$ K. W fazie izotropowej, w temperaturach 280-310 K obserwowana jest jedynie relaksacja α_1 , dla której zależność $\tau(1/T)$ daje się opisać równaniem Arrheniusa (wzór 3.41). Wyznaczona dla tego procesu wartość entalpii aktywacji wynosi $\Delta H = 89,6$ kJ/mol. Arrheniusowska zależność czasów relaksacji drugorzędowej w fazie szkła nematyka określa entalpię aktywacji równą $\Delta H = 57,8$ kJ/mol. Jaką zatem niosą informację parametry uzyskane z dopasowania funkcji VFT do czasów poszczególnych relaksacji? W równaniu Vogela-Fulchera-Tammanna parametr τ_0 określa czas relaksacji w granicy wysokich temperatur. Temperatura T_0 określa temperaturę idealnego przejścia do fazy szklistej, kiedy czasy relaksacji rosną do nieskończoności. Temperatura T_0 jest większa o 14,2 K w przypadku procesu α_2 w porównaniu z procesem α_1 . Parametr D w równaniu VFT osiąga większą wartość dla głównego procesu α_1 . Wartość $1/D$ jest miarą odejścia od aktywacyjnego charakteru zależności temperaturowej czasów relaksacji. Im mniejszą wartość posiada parametr D , tym krzywa bardziej odbiega od funkcji Arrheniusa. Korzystając z tego faktu określić można zatem, iż główna relaksacja strukturalna α_1 ma bardziej aktywacyjny charakter w porównaniu z relaksacją α_2 . Należy jednak nadmienić, że odejście $\tau(T)$ od procesu pozwalającego na dopasowanie równia Arrheniusa jest bardzo znaczące zarówno dla procesu α_1 , jak i α_2 . Wielkość D niesie za sobą ważną informację na temat klasyfikacji badanej substancji. Z parametrem

tym związane jest pojęcie kruchości materiału wprowadzone przez C. A. Angella [161]. Materiały, dla których parametr D przyjmuje małe wartości, czyli obserwowane jest duże odejście $\tau(1/T)$ od Arrheniusowskiej zależności, klasyfikowane są jako szkła kruche. W przypadku dużych wartości D , powyżej 100, szkło uznawane jest za silne. Korzystając z parametrów funkcji VFT, możliwe jest wyznaczenie współczynnika kruchości m_p według wzoru:

$$m_p = \frac{DT_0 T_g}{(T_g - T_0)^2}. \quad (5.3)$$

Dla 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu współczynnik kruchości osiąga wartość $m_p = 139,5 \pm 0,3$ (D oraz T_0 dla głównej relaksacji). Według badań przeprowadzonych przez C. A. Angella [161] szkła kruche charakteryzują się współczynnikiem $m_p > 70$. Szkło fazy nematycznej występujące w przypadku badanej substancji 4CFPB należy zatem zaliczyć do materiałów kruchych. O czym to zatem świadczy? Podział szkieł na kruche lub silne odnosi się do szybkości, z jaką powstała podczas ochładzania struktura szkła wraca do stanu cieczy przy ponownym ogrzewaniu prowadzonym w pobliżu T_g . Szkło uznawane za kruche szybko powraca do przechłodzonego stanu ciekłego.

Dokonując klasyfikacji kruchości szkieł, warto wspomnieć o związku pomiędzy niedebajowskim kształtem pasma absorpcji, a współczynnikiem m_p . Otóż, im materiał jest bardziej kruchy tym zależność czasów relaksacji α od temperatury bardziej odbiega od dającej się opisać równaniem Arrheniusa, a równocześnie pasma absorpcji relaksacji α są bardziej poszerzone. Wąskie pasma relaksacji strukturalnej charakteryzują materiały o małej kruchości, a rosnąca ich szerokość koreluje z rosnącym współczynnikiem kruchości. Podkreślenia wymaga jednak, iż ta empiryczna zależność, chociaż obserwowana bardzo często, posiada pewne wyjątki [143,162].

Bardzo ważnym zagadnieniem związanym ze studium dynamiki w badanej substancji jest określenie temperatury przejścia szklistego. Korzystając z ekstrapolacji funkcji VFT możliwe jest określenie temperatury zeszklenia T_g . Należy mieć na uwadze, iż dynamiczna definicja przejścia szklistego jest płynna. Przyjmuje się, iż punkt T_g wyznacza się jako temperaturę, w której czas relaksacji strukturalnej wynosi 100 s. Według tej definicji posługując się temperaturową zależnością czasów relaksacji α_1 uzyskujemy temperaturę zeszklenia o wartości 223 K. Wartość ta użyta została przy określaniu kruchości szkła (wzór 5.3). Analizując wykres 5.9 ciekawym wydaje się zachowanie funkcji VFT opisujących zależność od temperatury relaksacji strukturalnych α_1 i α_2 . Funkcje te spotykają się w punkcie, kiedy czas relaksacji wynosi $8 \cdot 10^6$ s, a temperatura 210 K. Zgodnie z wynikami badań dotyczących zjawiska zeszklenia w 4-butylobenzoesanie 4-cyjano-3-fluorofenyłu przedstawionymi w rozdziale 4.3 właśnie temperaturę 210 K uznać należy za punkt T_g zgodnie z dokładnymi badaniami kalorymetrycznymi i mikroskopowymi. Sugeruje to kolejny wniosek z badań dynamiki metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, że w temperaturze T_g zaobserwowano znikanie odrębnych relaksacji strukturalnych.

Poddając charakterystyce procesy relaksacyjne w 4-butylobenzoesanie 4-cyjano-3-fluorofenyłu należy przyjrzeć się występowaniu korelacji molekularnych. Kiedy w równaniu Havriliaka-Negami współczynnik kształtu związany z poszerzeniem symetrycznym przyjmuje wartości znacznie większe od 0 ($\alpha \gg 0$) świadczy to o występowaniu krótko-zasięgowych korelacji molekularnych. W przypadku, kiedy spełniony jest warunek $(1 - \alpha)\beta \ll 1$ w układzie istnieją korelacje daleko-zasięgowe. Wielkości korelacji lokalnych (n) i dalekozasięgowych ($1 - m$) dla zidentyfikowanej dynamiki można oszacować z parametrów poszerzenia kształtu pasma absorpcyjnego jakie występują w równaniu HN w oparciu o następujące relacje:

$$n = \alpha \quad (5.4)$$

$$m = (1 - \alpha)\beta. \quad (5.5)$$

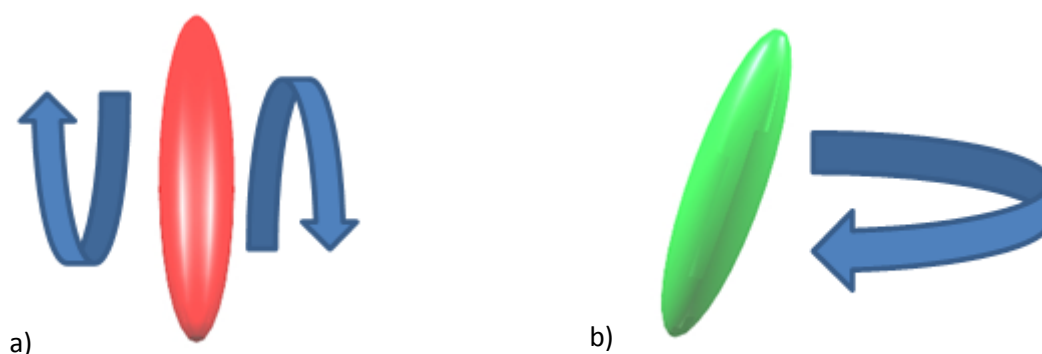
Na rysunku 3.12 przedstawione zostało debajowskie pasmo absorpcji dielektrycznej z zaznaczonymi parametrami korelacji wynoszącymi $m=1$ oraz $n=0$, co oznacza brak korelacji. Odstępstwo od modelu Debye'a powoduje zmianę tych współczynników korelacji, zmniejszenie wartości m lub/i wzrost n . Wzrost korelacji lokalnych związany jest z istnieniem poszerzenia symetrycznego, natomiast na wzrost korelacji dalekozasięgowych ma wpływ także poszerzenie asymetryczne. W przypadku badanej substancji, dla głównego procesu strukturalnego α_1 w fazie izotropowej współczynnik n , zgodnie z równaniem 5.4 wynosi 0. Oznacza to, iż w fazie tej korelacje molekularne w skali lokalnej są bardzo słabe. Korelacje dalekiego zasięgu okazują się istotne, a charakteryzujący je współczynnik m wynosi średnio 0,75. Po obniżeniu temperatury i przejściu substancji do fazy nematycznej odnotowuje się dla procesu α_1 wartości $n=0$ oraz $m=0,69$. Dla drugiego z procesów strukturalnych α_2 korelacje krótko-zasięgowe są, tak jak w przypadku relaksacji α_1 bardzo słabe ($n=0$), lecz ruchy molekuł w dalekozasięgowej skali są silnie skorelowane, $m=0,42$. W fazie szklistej proces drugorzędowy β charakteryzują znacznie silniejsze molekularne korelacje tak lokalne jak i daleko-zasięgowe ($n=0,75$, $m=0,23$). Reasumując, badana substancja w fazach ciekłych wykazuje słabe skorelowanie dynamiki molekuł skali lokalnej przy wyraźnych korelacjach dalekiego zasięgu.

Korzystając z równania 3.37 wyznaczyć można parametr poszerzenia eksponencjalnego $\beta_{KWW} = W_D/W$ zaproponowany przez Kohlrauscha, Williamsa, Watta [100,152,163]. Wynosi on dla głównej relaksacji strukturalnej w fazie izotropowej 0,79, podczas gdy w fazie nematycznej uzyskuje on wartość 0,75. Wartość parametru β_{KWW} jest duża, co odzwierciedla dość wąskie pasma absorpcji relaksacji α_1 . W przypadku drugiej relaksacji strukturalnej α_2 , β_{KWW} posiada wartość 0,50. Pasma związane z tym procesem są poszerzone względem α_1 . Natomiast w przypadku relaksacji drugorzędowej β_{KWW} ma wartość 0,31. Pasma te są najszersze. Należy zauważyć, iż w przypadku każdego z procesów szerokość pasm absorpcji jest względnie stała i nie zależy od temperatury. Dodatkowo ważnym kierunkiem badań związanym ze współczynnikiem β_{KWW} , szczególnie w przypadku substancji farmaceutycznych jest przewidywanie tendencji do rekrytalizacji substancji. Okazuje się, że zazwyczaj wraz ze wzrostem parametru β_{KWW} , zwiększa się stabilność fizyczna układu amorficznego [164]. Jako, iż β_{KWW} w fazie nematycznej, z której powstaje szkło nematyczne w badanym związku 4CFPB, osiąga dość dużą wartość 0,75, substancja ta powinna charakteryzować się niską tendencją do krystalizacji po ogrzaniu szkła powyżej T_g . Z drugiej jednak strony, parametrem mogącym świadczyć o tym czy układ może ulegać krystalizacji po odszkleniu jest współczynnik kruchości (równanie 5.3). Istnieją przesłanki, że substancje o niskim współczynniku kruchości wykazują bardzo słabą tendencję do rekrytalizacji [136]. Dla badanego związku zarówno parametr rozmycia β_{KWW} pasma absorpcji α_1 , jak i współczynnik kruchości m_p osiągają duże wartości. Przewidywania obydwu teorii dają dla 4CFPB sprzeczne wnioski, jednak podkreślenia wymaga fakt, iż od obydwu typów zachowania istnieją wyjątki [165]. Nie wszystkie substancje wykazują własności zgodne z przewidywaniami. Powstaje zatem pytanie jak zweryfikować to jaką tendencję przejawia 4-butylobenzoesan 4-cyjano-3-fluorofenyl w czasie ogrzewania powyżej temperatury zeszklenia. Nie pozostaje nic innego, jak przeanalizowanie widm dielektrycznych uzyskanych w czasie ogrzewania badanej próbki, co przedstawione zostanie w rozdziale 5.1.2.

Kończąc dyskusję wyników badania dynamiki molekuł podczas ochładzania 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenylu należy się zastanowić nad pochodzeniem obserwowanych procesów relaksacyjnych. Analizując widma dielektryczne oraz zależność czasów relaksacji od temperatury, pochodzenie głównej relaksacji strukturalnej przypisać można ruchom molekuł wokół osi

krótkiej, tzw. ruchom flip-flop [120]. Proces tego typu oznacza się również w literaturze jako proces typu s. Schematycznie ruchy flip-flop przedstawione zostały na rysunku 5.10 a.

Dla relaksacji α_2 procesem molekularnym odpowiedzialnym za jej występowanie jest precesja molekuly [120,166] (rysunek 5.10 b). Relaksacja ta obserwowana jest przy wyższych częstotliwościach. Ruch precesyjny molekuly odbywa się szybciej niż obrót molekuly wokół jej osi krótkiej. Pasma absorpcji związane z tym procesem wykazują znacznie mniejszą wartość inkrementu dielektrycznego. Podobnie jak ruchy wokół osi krótkiej, ruchy precesyjne molekuly wykazują słabe korelacje krótkiego zasięgu. Precesujące ruchy molekuly są natomiast bardziej skorelowane daleko- zasięgowo niż ruchy flip-flop.



Rysunek 5.10 Schematyczne przedstawienie ruchów molekularnych związanych z relaksacjami strukturalnymi α_1 – ruch flip-flop (a) oraz α_2 – precesja molekuly (b).

Zidentyfikowanie genezy powstawania relaksacji drugorzędowych jest bardziej skomplikowane. Pytanie, jakie zawsze rodzi się w przypadku relaksacji β to czy jest ona pochodzenia inter- czy intramolekularnego. Aby dać na to pytanie odpowiedź należy zatem zbadać czy jest ona relaksacją typu JG czy nie. Johari i Goldstein podali podstawowe cechy relaksacji, które pomagają ją odpowiednio zidentyfikować [149,150]. Są nimi w przypadku procesów JG:

- występowanie w wyższych częstościach oraz mniejsza wartość inkrementu dielektrycznego w porównaniu do relaksacji strukturalnej,
- oddzielanie się procesu β od procesu strukturalnego w temperaturach niewiele wyższych od T_g ,
- temperaturowa zależność czasów relaksacji o charakterze aktywacyjnym,
- obserwacją, że wartość inkrementu dielektrycznego gwałtownie spada po ogrzaniu substancji powyżej T_g , natomiast utrzymuje się na stałym poziomie poniżej T_g .

Podczas badania pochodzenia relaksacji β nakreślić można różne scenariusze. Źródłem tego procesu może być ruch pewnych izolowanych, obdarzonych momentem dipolowym fragmentów molekuly, na przykład grup bocznych. Wówczas pochodzenie relaksacji ma charakter wewnątrzcząsteczkowy (intramolekularny). Innym mechanizmem mogącym być odpowiedzialnym za powstawanie relaksacji β jest niekooperatywny, lokalny ruch całych molekuly, dla którego barierę stanowią sąsiednie molekuly (relaksacja Johari-Goldsteina) [126,149,150]

W przypadku relaksacji β występującej w badanym związku 4CFPB widać, że występuje ona przy wyższych częstościach niż w relaksacja strukturalna, a także amplituda tego procesu jest bardzo mała w porównaniu z obydwojma relaksacjami α . Proces drugorzędowy pojawia się niewiele powyżej

ustalanej temperatury zeszklenia. Zależność czasów relaksacji β od temperatury ma charakter aktywacyjny, opisuje ją równanie Arrheniusa. Co więcej Johari i Goldstein wykazali, iż entalpia aktywacji dla procesu JG zawiera się w granicach 21-84 kJ/mol [149,150] (dla 4CFPB $\Delta H = 57,8$ kJ/mol). Do dnia dzisiejszego, pomimo licznych przebadanych związków, przedział typowych wartości pozostaje aktualny. Powyżej temperatury T_g wartość $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ dla procesu drugorzędowego gwałtownie maleje. W fazie szkła wartość inkrementu dielektrycznego dla pasma absorpcji relaksacji β utrzymuje się na poziomie 0,95. Natomiast powyżej punktu zeszklenia, obserwuje się przy podgrzewaniu próbki spadek aż do $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = 0,45$. Analizując czasy relaksacji β typu JG widać, że powyżej punktu zeszklenia zależą one w inny sposób od temperatury, niż w fazie szklistej, gdzie obowiązuje równanie Arrheniusa [133,134,167]. Sytuacja została odnotowana w badanym związku (rysunek 5.9). Obserwowane jest odejście od arrheniusowniej zależności τ dla temperatur większych od T_g .

Relaksacje drugorzędowe typu JG odgrywają ważną rolę w procesie zeszklenia. K. L. Ngai oraz S. Capaccioli zaproponowali równanie mogące być dodatkowym użytecznym kryterium, dzięki któremu zidentyfikować można intermolekularną relaksację JG [168]. Powiązali oni ze sobą entalpię aktywacji dla procesu JG ΔH_{JG} , temperaturę zeszklenia T_g , parametr sprzężenia $n_{sprz.} = 1 - \beta_{KWW}$ oraz czynnik przedeksponencjalny w równaniu Arrheniusa τ_0 . Równanie ma postać:

$$\frac{\Delta H_{JG}}{RT_g} \cong 2,303(2 - 13,7n_{sprz.} - \log \tau_0). \quad (5.6)$$

Podstawiając uzyskane wartości parametrów, dla temperatury $T_g = 223$ K, wyznaczonej dla $\tau_{\alpha 1} = 100$ s, lewa strona równania 5.6 osiąga wartość $\frac{\Delta H_{JG}}{RT_g} = 31,2$. W przypadku $T_g = 210$ K wartość ta wynosi 33,1. Prawa strona równania 5.6: $2,303(2 - 13,7n_{sprz.} - \log \tau_0) = 35,3$. Przyjmując pewien błąd w obydwu procedurach oszacowania (ok. 3%), wartości te można uznać za bliskie sobie. Największą trudność sprawia dokładne wyznaczenie wartości β_{KWW} , co okazuje się kluczowe w uzyskaniu dokładnego wyniku.

Pomiędzy relaksacjami strukturalnymi, a drugorzędowymi typu JG istnieją korelacje związane z położeniem pasm absorpcji tych procesów. W przypadku relaksacji JG istnieje związek pomiędzy rozdzieleniem pasm takich procesów od relaksacji α , dający się opisać za pomocą parametru sprzężenia $n_{sprz.}$. Im ten parametr jest większy, tym odseparowanie obydwu procesów jest bardziej widoczne, a położenie maksimów pasm absorpcji związanych z tymi procesami dzieli większa odległość mierzona na skali częstotliwości [169]. Gdy parametr sprzężenia osiąga wartości $n_{sprz.} < 0,4$, pasma absorpcji procesów α oraz β typu JG nachodzą na siebie, pasmo relaksacji strukturalnej przykrywa pasmo relaksacji drugorzędowej [143,169]



Rysunek 5.11 Schemat przedstawiający libracje molekuly o niewielkie kąty.

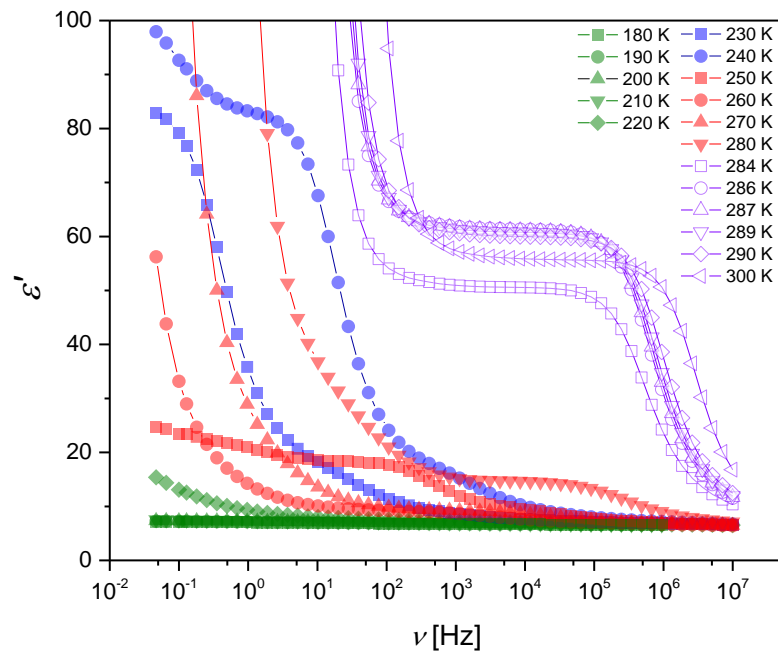
W przypadku badanej substancji 4CFPB obserwowane jest bardzo słabe odseparowanie pomiędzy procesami strukturalnymi, a procesem β . Pasma absorpcji głównej relaksacji strukturalnej pokrywa pasmo związane z relaksacją β . Parametr $n_{sprz.}$ wynosi 0,25, jest to wartość niewielka, teoria dla relaksacji Johari-Goldsteina sprawdza się.

Reasumując proces drugorzędowy spełnia kryteria uznania go za relaksację typu JG, a co za tym idzie jego pochodzenie ma intermolekularny charakter. Uwzględniając wyniki powyższej analizy, w substancji 4CFPB, za powstawanie obserwowanych relaksacji drugorzędowych postulować można libracyjny ruch molekuł o niewielkie kąty (rysunek 5.11). Istniejące przesłanki zdają się być dostateczne do tego, aby genezą powstawania relaksacji β w 4CFPB uznać właśnie tego typu ruchy molekularne.

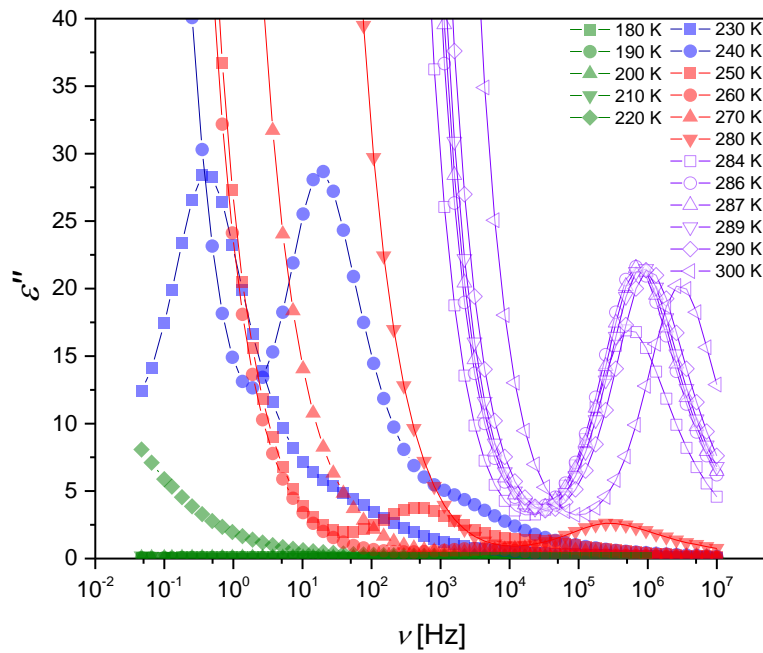
5.1.2 Pomiary dielektryczne podczas ogrzewania

Jedno z pytań, na które powinno się uzyskać odpowiedź w niniejszym rozdziale, powstało podczas analizy pomiarów w rozdziale 5.1.1, dokonanych metodą BDS w czasie chłodzenia substancji 4CFPB. Czy badany związek wykazywać może tendencję do krystalizacji po ogrzaniu próbki powyżej punktu T_g ? Zarówno parametr kruchości, jak i współczynnik rozmycia osiągają duże wartości, zatem teoria nie daje jednoznacznej odpowiedzi. Problem ten najlepiej jest rozwiązać empirycznie.

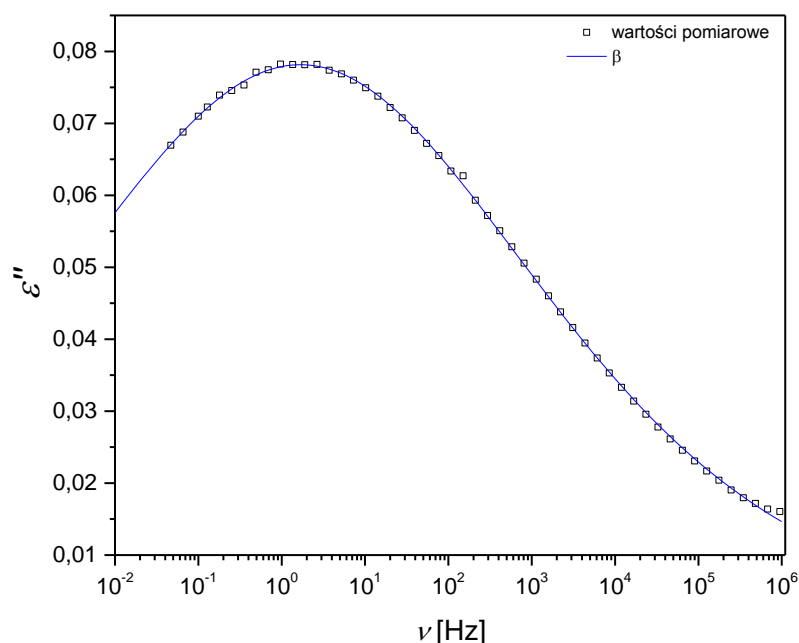
Pomiary dielektryczne rozpoczęte zostały w temperaturze 180 K, w fazie szklistej. Eksperyment prowadzono, podobnie jak w przypadku chłodzenia z tempem 3 K/min. Na rysunkach 5.12 oraz 5.13 przedstawiono wartości odpowiednio dyspersji oraz absorpcji dielektrycznej, w zakresie 180- 300 K. Podczas ogrzewania 4CFPB obserwowano mięknięcie fazy szklistej powyżej 220 K, w związku z czym pojawiają się relaksacje strukturalne, wartość ϵ' oraz ϵ'' gwałtownie rośnie. W fazie nematycznego szkła wartość absorpcji dielektrycznej osiąga zaledwie 0,08, a w fazie nematycznej dochodzi prawie do 28. Podczas dalszego ogrzewania nematyka obserwowany jest spadek ϵ' oraz ϵ'' . Fakt ten spowodowany jest krystalizacją substancji 4CFPB. Postępujący w czasie proces powoduje, iż ruch części molekuł formujących się w sieć krystaliczną ulega zatrzymaniu, a co za tym idzie wkład w rejestrowane widmo obdarzonych w moment dipolowy cząsteczek maleje. W miarę upływu czasu następuje dalszy wzrost zarodków fazy krystalicznej CrII, a potem CrI, maleje wartość dyspersji i absorpcji dielektrycznej. W temperaturze 284 K wartości ϵ' oraz ϵ'' rosną, rozpoczyna się proces topnienia fazy CrII [84]. Faza CI topnieje w temperaturze 288 K [84]. W fazie izotropowej utrzymuje się stała wartość ϵ''_{max} na poziomie 22. Okazuje się zatem, iż podczas ogrzewania badany glass-former wykazuje silną tendencję do krystalizacji. Obserwowany jest wzrost faz stałej, co potwierdza badania polimorfizmu przeprowadzone metodami kalorymetrycznymi i mikroskopową (rozdział 4). Zaistniałe fakty sugerują, iż w przypadku 4CFPB, należy uznać kryterium kruchości (duża wartość m_p) jako miarę tendencji do powstawania fazy stałej przy ogrzewaniu substancji powyżej temperatury zeszklenia.



Rysunek 5.12 Dyspersja dielektryczna podczas ogrzewania 4CFPB.



Rysunek 5.13 Absorpcja dielektryczna w funkcji częstotliwości podczas ogrzewania 4CFPB.

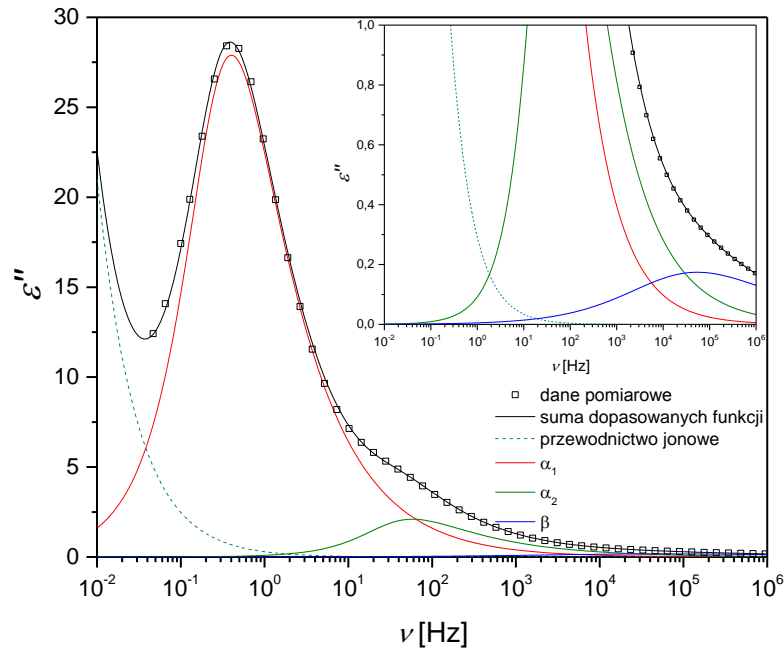


Rysunek 5.14 Procesy relaksacyjne w fazie szkła podczas ogrzewania w temperaturze 180 K.

Znając kolejność faz substancji w czasie ogrzewania, pora przyjrzeć się procesom relaksacyjnym w nich występującym. W fazie szkła nematyka istnieje tylko relaksacja drugorzędowa, w poprzednim rozdziale przypisuje się jej ruch intermolekularny, libracje molekuly o małej amplitudzie ruchu. W temperaturze 180 K (rysunek 5.14), pasmo absorpcyjne procesu β opisane zostało funkcją Cole-Cole. W zakresie temperatur 180-210 K, w fazie szklistej współczynnik α osiąga średnią wartość 0,76. Natomiast w okolicach temperatury, w której następuje przejście z fazy szkła nematyka do fazy nematycznej, w temperaturze 220 K widmo absorpcyjne opisać może jedynie funkcją Havriliaka-Negami, z parametrami kształtu $\alpha=0,56$ oraz $\beta=0,49$. Współczynniki poszerzenia symetrycznego oraz asymetrycznego, z dobrą dokładnością podobne są do tych, jakimi opisane zostało widmo dielektryczne w przypadku ochładzania substancji w fazie szklistej. Chociaż w czasie chłodzenia substancji zależność $\epsilon''(\nu)$ opisana została musiała równaniem HN, to należy podkreślić, że wartości parametru β były bliskie 1. W okolicach i powyżej punktu T_g zarówno podczas chłodzenia jak i ogrzewania substancji wartości parametru poszerzenia symetrycznego wyraźnie odbiegają od 0, a poszerzenia asymetrycznego od 1. Parametry dopasowania funkcji HN do danych eksperymentalnych zebrano w tabeli 5.3. Libracje molekuł w fazie szklistej wykazują dość duże korelacje zarówno krótko-zasięgowe ($n=0,76 \gg 0$), jak i dalekiego zasięgu ($m=0,24 \ll 1$). Wartość parametru rozmycia β_{KWW} w fazie szklistej oscyluje wokół 0,33, a zatem podobnie jak w przypadku zmniejszania temperatury badanej substancji.

Powyżej temperatury T_g pojawiają się relaksacje strukturalne. Rysunek 5.15 przedstawia rozseparowane w widmie absorpcyjnym procesy odpowiadające relaksacjom α_1 , α_2 , β , czyli kolejno odpowiadające ruchom molekuł wokół osi krótkiej (rysunek 5.10 a), precesji (rysunek 5.10 b) oraz libracjom (rysunek 5.11). Dzięki dokładnemu dopasowaniu funkcji opisujących pasma absorpcyjne możliwa była obserwacja pasma związanego z procesem drugorzędowym. Chociaż jego istnienie w temperaturach niewiele powyżej T_g jest bezsporne, to z uwagi na jego położenie w wysokich częstościach okna pomiarowego obarczone było większym błędem niż pozostałe dopasowania

(szczególnie dla temperatury $T=240$ K). Wartość inkrementu dielektrycznego relaksacji β gwałtownie spada ze wzrostem temperatury i w temperaturze 240 K jego wartość zbliża się do połowy wartości występujących w szkle.



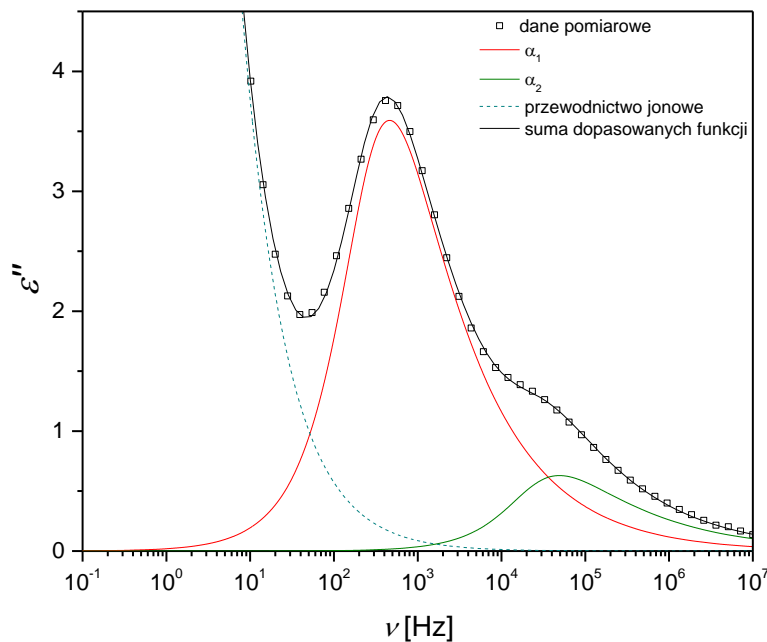
Rysunek 5.15 Procesy relaksacyjne w fazie nematicznej podczas ogrzewania w temperaturze 230 K.

Obserwowany na rysunku 5.13 gwałtowny wzrost absorpcji dielektrycznej w chwili przejścia substancji do fazy nematicznej związany jest z pojawieniem się relaksacji strukturalnych. Jedną z nich, relaksacja α_1 , spowodowana ruchami molekuł wokół osi krótkiej, scharakteryzowana została równaniem Cole-Davidsona. Wykazują one brak korelacji krótko-zasięgowych ($n=0$), ale daleko-zasięgowo korelacje są znaczące ($m=0,66$). Współczynnik rozmycia wynosi średnio 0,73. Wartości powyższych współczynników odpowiadają tym uzyskanym w fazie nematicznej dla procesu α_1 podczas chłodzenia próbki.

Proces α_2 , przypisany precesji molekuł wykazuje podobną intensywność w fazie nematicznej podczas ogrzewania jak podczas ochładzania. Amplituda pasm absorpcji wydzielonych w widmie dielektrycznym przy użyciu funkcji Havriliaka-Negami jest znacząco niższa, ϵ''_{max} dla pasma procesu α_2 stanowi 7% wartości ϵ''_{max} pasma procesu głównego. Ruch wokół osi krótkiej ma znacznie większy wkład w rejestrowaną absorpcję dielektryczną niż ruch precesyjny. Pasma relaksacji α_2 położone są przy wyższych częstościach w stosunku do α_1 , zatem $\tau_{\alpha_1} > \tau_{\alpha_2}$. W fazie nematicznej korelacje ruchów precesyjnych o zasięgu lokalnym nie istnieją ($n=0$), natomiast w długoczasowe korelacje utrzymują się na dość wysokim poziomie ($m=0,45$). Współczynnik rozmycia θ_{KWW} pasma α_2 wynosi 0,54. Zarówno inkrement dielektryczny, jak i pozostałe parametry procesu α_2 w fazie nematicznej są zgodne przy ogrzewaniu i oziębianiu próbki.

Dalsze ogrzewanie próbki powoduje zauważalny spadek intensywności pasm absorpcji. Przykładowe widmo otrzymane w temperaturze 250 K opisane równaniem HN przedstawia rysunek

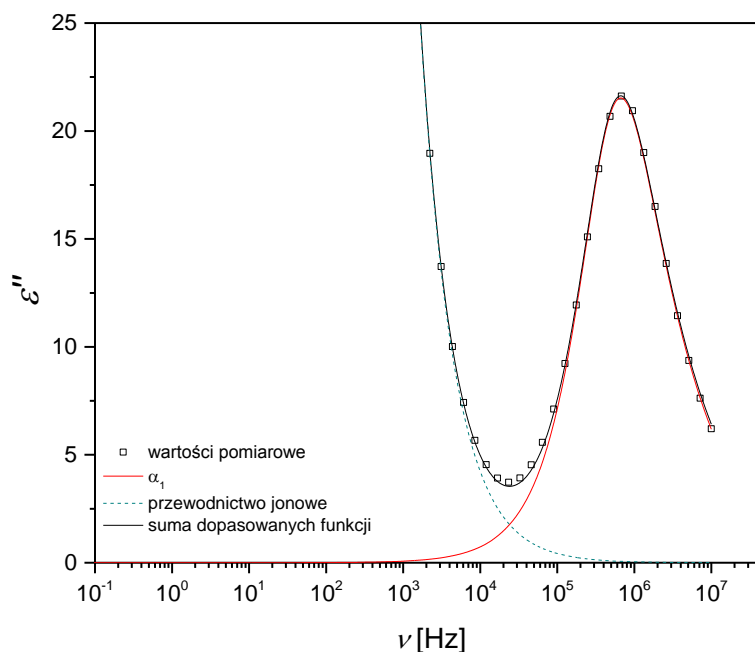
5.16. Fakt spadku wartości ϵ''_{max} dla relaksacji strukturalnych, związany jest ze zmniejszeniem liczby molekuł wykonujących ruchy flip-flop oraz ruchy precesyjne podczas procesu wzrostu faz krystalicznych. Unieruchomienie kolejnych molekuł przyłączanych do sieci krystalicznej wzrastających obszarów fazy stałej powoduje spadek wartości ϵ'' w widmie absorpcyjnym. Ciekawe byłoby sprawdzenie jak zmienia się dynamika molekuł w warunkach narastania fazy krystalicznej. W temperaturze 250 K wartość ϵ''_{max} pasma α_2 stanowi 17 % ϵ''_{max} pasma α_1 . Fakt ten sugerować może, iż nieco zwiększony stosunek amplitudy pasm absorpcyjnych dla relaksacji strukturalnych w czasie wzrostu fazy krystalicznej związany jest z zamieraniem w pierwszej kolejności ruchów flip-flop związanych z relaksacją α_1 , precesja natomiast ustaje z pewnym opóźnieniem.



Rysunek 5.16 Procesy relaksacyjne podczas krystalizacji, w temperaturze 250 K.

Wartości parametrów dopasowania funkcji Havriliaka-Negami podczas krystalizacji, zachodzącej w zakresie temperatur 250-280 K przedstawione zostały w tabeli 5.3. W temperaturze 280 K, proces α_2 znajduje się w wysokich częstościach, a jego maksimum poza obszarem częstotliwości dostępnych w przeprowadzonym eksperymencie. Z tego też powodu wartości te należy uznać za obciążone większym błędem pomiarowym niż pozostałe. Podczas krystalizacji rosną współczynniki poszerzenia symetrycznego α oraz asymetrycznego β dla głównego procesu strukturalnego α_1 . W miarę rosnącej temperatury i rozrastania się fazy krystalicznej, w ciekłej części próbki odnotowuje się wzrost korelacji ruchów lokalnych, oraz spadek korelacji dalekiego zasięgu. Współczynnik n rośnie od 0 do 0,3, natomiast współczynnik m rośnie od 0,5 do 0,75. Może to wynikać z dużego rozseparowania obszarów próbki, gdzie molekuły są mobilne (w przechłodzonej fazie namatycznej) i tymi, gdzie ruch jest zamrożony. Parametr rozmycia pasma jest stały w całym zakresie omawianych temperatur i wynosi 0,55. Analizując parametry dopasowania funkcji HN dla pasma, którego genezą jest precesja molekuł (proces α_2) zauważalna jest stała wartość parametrów kształtu ($\alpha \approx 0$, $\beta \approx 0,4$). Ruch precesyjny nie jest skorelowany w skali lokalnej ($n=0$), natomiast występują wyraźne korelacje dalekiego zasięgu ($m=0,42$). W przypadku relaksacji α_2 parametr $\beta_{KWW}=0,52$ jest stały podczas przebiegu krystalizacji.

Po stopnieniu kryształu, w fazie izotropowej rejestrowane jest jedynie pasmo absorpcji głównej relaksacji strukturalnej α_1 . Jedno z przeanalizowanych widm dielektrycznych przedstawia rysunek 5.17. Do dopasowania do danych eksperymentalnych użyto funkcji Cole-Davidsona. Współczynniki korelacji ruchów wokół osi krótkiej molekuł w fazie izotropowej wynoszą: w skali krótko-zasięgowej $n=0$ (brak korelacji), w skali daleko-zasięgowej $m=0,66$ (dość silne korelacje). Podobna sytuacja, braku korelacji lokalnych i silnych korelacji dalekiego zasięgu w fazie izotropowej odnotowana została podczas chłodzenia próbki. Także współczynnik β_{KWW} osiąga zbliżone wartości mniejsze od 1 ($\beta_{KWW}=0,72$) zarówno podczas chłodzenia i ogrzewania znacznie.



Rysunek 5.17 Procesy relaksacyjne w fazie izotropowej podczas ogrzewania w temperaturze 286 K.

Dane dotyczące parametrów użytych w celu opisu przewodnictwa stałoprądowego w próbce podczas ogrzewania układu umieszczone są w tabeli 5.4. W odniesieniu do wyników uzyskanych w czasie chłodzenia należy dostrzec, iż wykładnik a w funkcji użytej do opisu przewodnictwa $\frac{A}{\omega^a}$ w równaniu 5.1 przejawia określone zachowanie w zależności od fazy w jakiej znajduje się substancja. Zarówno w czasie ogrzewania (tabela 5.4), jak i chłodzenia (tabela 5.2) współczynnik a w fazie szkła nematyka przybiera wartości w okolicach 0,6. W nematyku wartość a zauważalnie rośnie w okolicach 0,9. W czasie krystalizacji, kiedy część próbki znajduje się w fazie nematycznej, a część uległa już skryształizowaniu, obserwuje się pewne wahania parametru a w okolicy wartości 0,8. W cieczy izotropowej wykładnik a osiąga wartość 1.

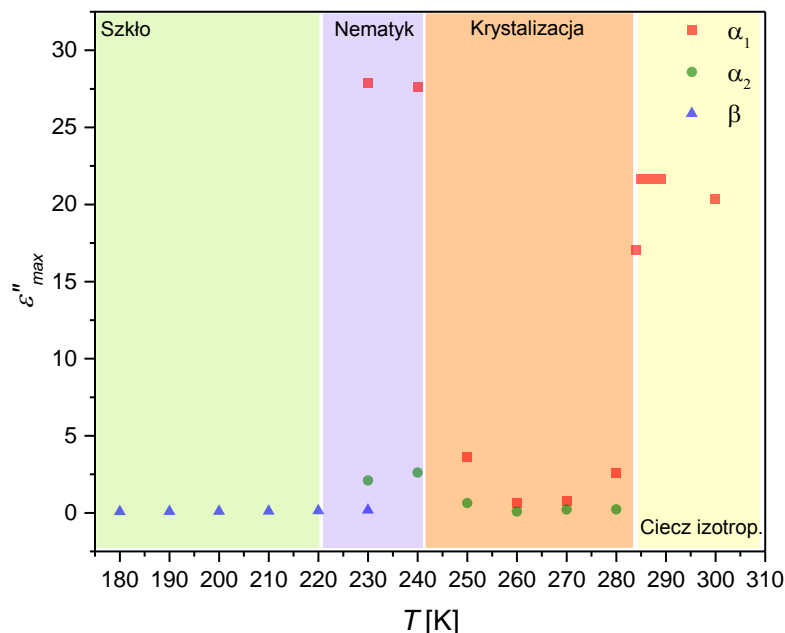
Tabela 5.3 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesów relaksacji strukturalnej α_1 , α_2 oraz relaksacji drugorzędowej β podczas ogrzewania próbki. Kolorami zaznaczono poszczególne fazy obserwowane dla 4CFPB. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\epsilon_0-\epsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Proces	α_1				α_2				β				
	T [K]	τ [s]	α	β	$\epsilon_0-\epsilon_\infty$	τ [s]	α	β	$\epsilon_0-\epsilon_\infty$	τ [s]	α	β	$\epsilon_0-\epsilon_\infty$
180										$8,37 \cdot 10^{-2}$	0,78	1,00	0,90
190										$4,97 \cdot 10^{-3}$	0,78	1,00	0,93
200										$2,26 \cdot 10^{-3}$	0,75	1,00	0,94
210										$3,95 \cdot 10^{-4}$	0,73	1,00	0,97
220										$1,45 \cdot 10^{-4}$	0,56	0,49	1,02
230	$5,87 \cdot 10^{-1}$	0,00	0,61	71,22	$5,03 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,47	6,19	$9,34 \cdot 10^{-6}$	0,55	0,58	1,16	
240	$1,07 \cdot 10^{-2}$	0,00	0,71	65,11	$1,28 \cdot 10^{-4}$	0,16	0,51	9,18	$(4,00 \cdot 10^{-8})$	(0,29)	(0,57)	(0,40)	
250	$6,00 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,50	10,20	$6,65 \cdot 10^{-6}$	0,01	0,41	2,02					
260	$7,78 \cdot 10^{-5}$	0,05	0,46	2,07	$5,68 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,43	0,25					
270	$3,92 \cdot 10^{-6}$	0,30	1,00	2,20	$3,66 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,43	0,65					
280	$5,21 \cdot 10^{-7}$	0,25	1,00	7,70	$(3,00 \cdot 10^{-8})$	(0,00)	(0,43)	(0,70)					
284	$4,18 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,65	42,00									
286	$3,39 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,64	53,39									
287	$3,00 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,64	53,39									
289	$2,79 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,64	53,39									
290	$2,20 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,64	53,39									
300	$7,19 \cdot 10^{-8}$	0,00	0,72	47,29									

Tabela 5.4 Parametry dopasowań parametrów A i a funkcji opisującej przewodnictwo jonowe do danych eksperymentalnych podczas ogrzewania próbki. Błędy oszacowania parametrów A i a nie przekraczają 3 %.

T [K]	A	a
180	-	-
190	-	-
200	$1,75 \cdot 10^{-3}$	0,77
210	$3,44 \cdot 10^{-2}$	0,50
220	$1,75 \cdot 10^0$	0,47
230	$2,90 \cdot 10^{-1}$	0,93
240	$1,21 \cdot 10^1$	0,85
250	$2,47 \cdot 10^1$	0,82
260	$6,76 \cdot 10^0$	0,52
270	$1,19 \cdot 10^2$	0,86
280	$3,79 \cdot 10^3$	0,98
284	$2,76 \cdot 10^4$	0,99
286	$3,95 \cdot 10^4$	0,99
287	$3,95 \cdot 10^4$	0,99
289	$3,95 \cdot 10^4$	0,96
290	$3,95 \cdot 10^4$	0,95
300	$1,56 \cdot 10^5$	1,00

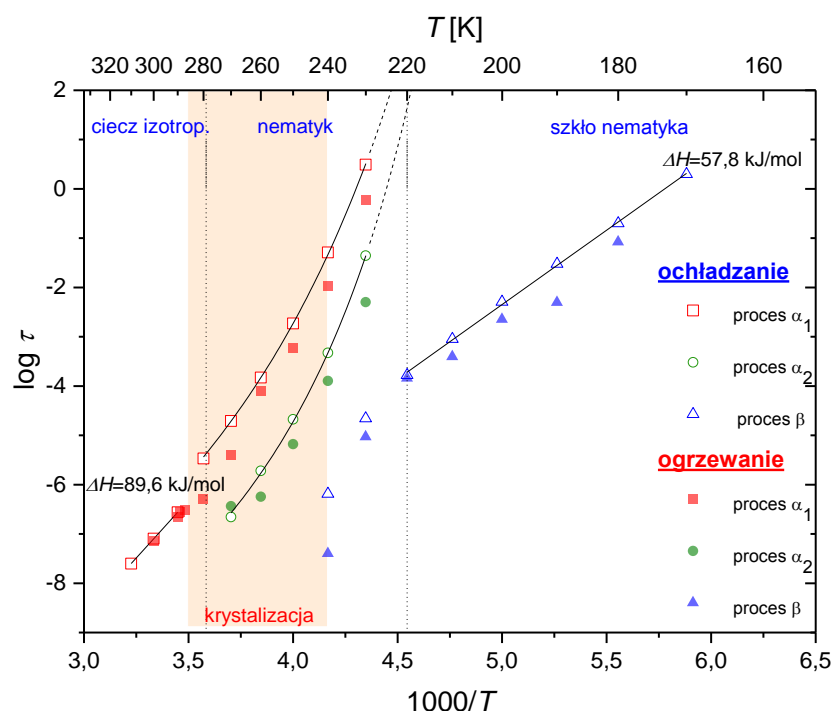
Wykres 5.18, przedstawiający zależność amplitudy poszczególnych pasm absorpcji związanych z relaksacjami występującymi w substancji 4CFPB, posłużyć może jako diagram fazowy uzyskany metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej podczas zwiększania temperatury próbki. W szkłe obserwowana jest jedynie relaksacja drugorzędowa. O przejściu do fazy nematyka informuje pojawienie się dwóch relaksacji strukturalnych, związanych z ruchem wokół osi krótkiej oraz precesji molekuł. W fazie nematycznej, nieco powyżej temperatury T_g , na skraju częstotliwości dostępnych do pomiarów występują pasma absorpcji relaksacji β , której amplituda (i tak niewielka) gwałtownie maleje. W temperaturach powyżej 240 K zauważalnie zaczyna ubywać dipoli, które wykonują ruchy flip-flop oraz precesują ze względu na krystalizację zachodzącą w próbce. Powyżej 284 K obserwowany jest stopniowy wzrost liczby molekuł, których ruch wokół osi krótkiej zostaje uwolniony, gdyż badany związek przechodzi do fazy izotropowej. Badania dielektryczne pozwalają na potwierdzenie istnienia faz, dla których przejścia fazowe zostały omówione szeroko w rozdziale 4.



Rysunek 5.18 Temperaturowa zależność maksymalnej wartości pasm absorpcji związanych z relaksacjami strukturalnymi (α_1 , α_2) oraz relaksacją drugorzędową (β).

Rysunek 5.19 przedstawia porównanie czasów relaksacji τ poszczególnych procesów w zależności od temperatury podczas chłodzenia i ogrzewania związku 4CFPB. Po analizie czasów relaksacji uzyskanych przy zwiększaniu i zmniejszaniu temperatury próbki widać, nieco niższe wartości, szczególnie czasów relaksacji strukturalnych uzyskanych w próbce ulegającej krystalizacji w czasie ogrzewania. Widać przyspieszenie ruchów flip-flop oraz precesji, gdyż pasma absorpcji związane z nimi rejestrowane są w wyższych częstotliwościach niż ma to miejsce w tej samej temperaturze podczas ochładzania. Zjawisko to może mieć związek z pojawieniem się dodatkowej objętości swobodnej dla molekuł reorientujących w fazie nematycznej. Mechanizm powiększenia się objętości dostępnej dla molekuł w przechłodzonym nematyku, nie przyłączonych jeszcze do sieci krystalicznej wzrastającej fazy stałej, tłumaczony może być faktem gęstszego upakowania molekuł w kryształach niż w cieczy. Po stopnieniu kryształu, w fazie izotropowej nie obserwuje się odstępstw pomiędzy czasami

relaksacji uzyskanymi w czasie chłodzenia i ogrzewania, mają one jednakową wartość. Różnica w szybkości ruchów molekularnych rejestrowanych przy ogrzewaniu i ochładzaniu wydaje się mieć zatem związek z nukleacją oraz wzrostem powstałych zarodków fazy stałej. Powiększająca się objętość swobodna dla ruchów molekuł w fazie nematicznej, nie pozostaje obojętna na parametry ruchu libracyjnego procesu drugorzędowego. Relaksacja β także zostaje przesunięta w kierunku wyższych częstości. Analizując zachowanie czasów relaksacji tego procesu w temperaturowym obszarze powyżej T_g zauważyć należy, iż koncepcja mówiąca o łączeniu się relaksacji drugorzędowych ze strukturalnymi w punkcie podziału nie została potwierdzona (rysunek 5.3, [155]). Arrheniusowska zależność $\log \tau_\beta(1/T)$ w fazie szklistej powyżej punktu zeszklenia przebiega w odmienny sposób. Ekstrapolacja funkcji Arrheniusa powyżej T_g nie daje opisu zgodnego z danymi uzyskanymi eksperymentalnie. Wyniki dla substancji 4CFPB pokazują zatem, iż idea zaniechania interpretacji połączenia relaksacji α oraz β [129,130] jest słuszna.



Rysunek 5.19 Temperaturowa zależność czasów relaksacji dla dwóch relaksacji strukturalnych α_1 , α_2 oraz relaksacji drugorzędowej β .

5.1.3 Podsumowanie pomiarów dielektrycznych w warunkach ciśnienia atmosferycznego

Wyniki pomiarów uzyskanych dzięki metodzie szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej pozwoliły na potwierdzenie diagramu fazowego otrzymanego dzięki metodom kalorymetrycznym oraz obserwacjom mikroskopowym w świetle spolaryzowanym. Przy ochładzaniu próbki 4CFPB zarejestrowane zostały przejścia fazowe w temperaturze poniżej 280 K pomiędzy cieczą izotropową, a nematicznością oraz zeszklenie tej fazy. Podczas ogrzewania 4CFPB obserwowano mięknięcie fazy szklistej. Powyżej 220 K substancja przechodziła do przechłodzonej fazy nematicznej, by w zakresie 250-280 K ulegać krystalizacji. Finalnie obserwowano topnienie i ciecz izotropową powyżej 284 K (rysunki 5.12, 5.13).

Analiza przejść fazowych od strony dynamiki molekularnej wykazała obszary istnienia poszczególnych faz zgodnie z badaniami własności termicznych substancji i z obserwacjami mikroskopowymi. W badanej substancji wykazano istnienie trzech procesów molekularnych, których egzystencja uzależniona jest od fazy, w jakiej znajduje się substancja. W fazie izotropowej obserwowana jest jedna relaksacja strukturalna α_1 , której podłożem jest ruch molekuł wokół osi krótkiej. Obniżając temperaturę otrzymuje się fazę nematiczną, w której rejestrowano dodatkowo także drugą z relaksacji strukturalnych α_2 powodowaną ruchem precesyjnym. W miarę przybliżania się do temperatury zeszklenia pojawia się w wysokich częstościach pasma absorpcyjnego relaksacja drugorzędowa typu β . Proces ten jest jedyną relaksacją, jaka występuje w fazie szkła nematicznego. Ogrzewając substancję powyżej punktu T_g obserwuje się mięknięcie fazy szklistej, kiedy pojawiają się relaksacje strukturalne α_1 , α_2 oraz następuje zanikanie relaksacji β . Dalsze zwiększanie temperatury powoduje zmniejszanie się inkrementu dielektrycznego pasm związanych z procesami strukturalnymi. Obserwowany spadek intensywności poszczególnych pasm, połączony z ogólnym obniżeniem wartości absorpcji dielektrycznej powodowany jest postępującym procesem krystalizacji, czyli zmniejszeniem się liczby molekuł poddanych ruchom wokół osi krótkiej oraz precesji. Po stopieniu fazy stałej, w cieczy izotropowej występuje tylko proces α_1 związany z ruchami flip-flop.

Pasma relaksacyjne α_1 opisane zostało z wykorzystaniem funkcji Cole-Davidsona w całym badanym zakresie temperatur podczas chłodzenia próbki, a także w czasie ogrzewania dla fazy nematicznej i izotropowej. Wyjątek stanowi obszar temperatur obejmujący krystalizację. Przy dopasowaniu danych eksperymentalnych pojawia się wówczas konieczność zastosowania równania Havriliaka-Negami, a w temperaturach bliskich przejścia do fazy izotropowej równania Cole-Cole. W fazach ciekłych zarówno izotropowej jak i nematicznej, podczas chłodzenia, jak i ogrzewania nie występują korelacje lokalne ruchów flip-flop, natomiast korelacje daleko-zasięgowe nie są zbyt silne.

Drugi z procesów strukturalnych α_2 , obserwowany w fazie nematicznej badanej substancji opisany został równaniem Cole-Davidsona. Korelacje krótko-zasięgowe precesji molekuł nie występują, natomiast korelacje dalekiego zasięgu są na średnim poziomie. Ruchy te są mocniej skorelowane niż obroty wokół osi krótkiej. Nie odnotowuje się wpływu krystalizacji na kształt pasm absorpcji, które są wynikiem precesji molekuł, a jedynie spadek wartości inkrementu dielektrycznego tych pasm, podobnie jak w przypadku relaksacji α_1 w miarę rozrostu fazy stałej.

Relaksacja β opisana została równaniem Cole-Cole lub równaniem Havriliaka-Negami z parametrem kształtu poszerzenia asymetrycznego bliskim 1. Korelacje ruchów związanych z tym procesem są dość znaczące w skali lokalnej i daleko-zasięgowej. Pochodzenie procesu drugorzędowego przypisywane jest ruchom intermolekularnym. Związane jest to z faktem spełnienia kryteriów pozwalających zaklasyfikować relaksację β w badanym związku jako proces Johari-Goldsteina. Relaksacja ta występuje przy wyższych częstościach w porównaniu z relaksacją strukturalną. Intensywność pasm procesu β jest znacząco niższa od pasm procesów α , w fazie szklistej inkrement dielektryczny pasm tego procesu jest stały. Odnotowano jednak, iż proces drugorzędowy oddziela się od procesów strukturalnych powyżej temperatury zeszklenia. Wówczas inkrement dielektryczny odseparowanych pasm procesu drugorzędowego raptownie maleje. Temperaturowa zależność czasów relaksacji β opisuje równanie Arrheniusa. Ponadto dla tego procesu, spełnione jest z dobrym przybliżeniem równanie 5.6, a odseparowanie od pasm absorpcji procesów strukturalnych jest słabe (współczynnik sprzężenia o niedużej wartości). Proces β w badanym związku przypisać można libracyjnym ruchom molekuł. Analizując pochodzenie relaksacji drugorzędowych warto podkreślić, iż bardzo ważnym z punktu badania genezy tego typu procesów jest sprawdzenie wpływu wysokiego ciśnienia na czasy relaksacji β . Czy jest to proces wrażliwy na podwyższone ciśnienie, jak ma to miejsce

w przypadku procesów Johari-Goldsteina? Kolejny rozdział, w którym omówiona zostanie dynamika w warunkach podwyższonego ciśnienia powinien przynieść odpowiedź na to pytanie.

5.2 Dynamika molekularna w warunkach podwyższonego ciśnienia

Dlaczego zbadanie dynamiki molekularnej przy podwyższonym ciśnieniu jest takie istotne? Czy dodanie kolejnego czynnika termodynamicznego jakim jest ciśnienie może być użyteczne? Chociaż przy badaniu polimorfizmu substancji, efekt jaki daje ciśnienie i temperatura przy odpowiednich wartościach tych parametrów prowadzi do przejścia fazowego, to natura działania tych czynników jest różna. Z fizycznego punktu widzenia obniżanie temperatury i zwiększanie ciśnienia nie są procesami ekwiwalentnymi. Wiadomo, iż zmiana temperatury wpływa na energię kinetyczną cząstek, natomiast zmiana ciśnienia oddziałuje na ich energię potencjalną. Z faktem tym wiąże się konieczność wykonywania zarówno temperaturowych, jak i ciśnieniowych badań dynamiki [103,170]. Dopiero zestawienie ze sobą wyników z obydwu rodzajów eksperymentów może dać w miarę kompletną wiedzę o dynamice molekuł substancji. Pomiar dielektryczny prowadzony przy podwyższonym ciśnieniu mogą nieść z naukowego punktu widzenia niezwykle cenne rezultaty, lecz należy podkreślić, że technicznie nie są łatwe w realizacji [103,121,123,143,170,171,172,173,174].

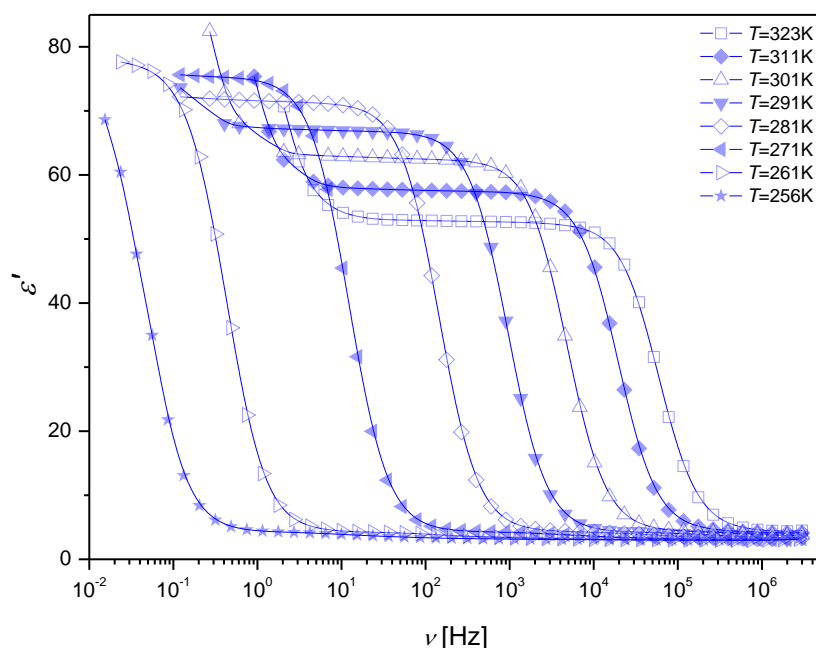
Badania dielektryczne zebrane w niniejszym rozdziale skupiają się na ustaleniu punktów przejść fazowych w warunkach wysokiego ciśnienia. Rezultaty traktujące o polimorfizmie 4CFPB zebrane w rozdziale 4. uzupełnione zostaną o diagram fazowy, możliwy do skonstruowania dzięki pomiarom ciśnieniowym. Konkretyzując, przeanalizowany zostanie wpływ ciśnienia zarówno na temperaturę zeszklenia, jak i przejścia pomiędzy fazami ciekłymi. Przy omawianiu ciśnieniowego diagramu fazowego, warto zwrócić uwagę na możliwość indukowania się nowych faz przy kompresji substancji. Czy takie fazy pojawiają się w przypadku 4-butylobenzoesanu 4-cyano-3-fluorofenyłu? Odpowiedź przyniosą badania ciśnieniowe.

Skonfrontowanie temperaturowych wyników pomiarów dielektrycznych z tymi uzyskanymi pod podwyższonym ciśnieniem ma duże znaczenie w przypadku badań dynamiki molekuł. W rozdziale 5.2 zebrane zostały wyniki określające wpływ ciśnienia na energię potencjalną molekuł, na ruchy związane z procesami relaksacji strukturalnej oraz na relaksacją drugorzędową. Zastosowanie wysokiego ciśnienia w badaniach dynamiki ważne jest przy określaniu pochodzenia relaksacji drugorzędowych. W przypadku klasyfikacji ruchów jako inter- albo intramolekularnych, dla rozstrzygnięcia czy mamy do czynienia z relaksacją Johari-Goldsteina, czy też nie, ważne okazuje się zbadanie wpływu ciśnienia na obserwowany proces. Relaksacja β typu Johari-Goldsteina jest wrażliwa na ciśnienie [134,143].

Eksperymenty ciśnieniowe prowadzone metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej podczas ochładzania próbki podzielone zostały na dwa etapy. W pierwszym z nich dokonywano pomiarów w warunkach izobarycznych, w drugim w izotermicznych, stosując podwyższanie ciśnienia dla kilku ustalonych temperatur w pobliżu temperatury pokojowej. Analiza wyników pomiarów izobarycznych przedstawiona została w rozdziale 5.2.1, natomiast rezultaty badań izotermicznych znajdują się w rozdziale 5.2.2. Obydwa rodzaje eksperymentów ciśnieniowych przeprowadzone zostały z użyciem spektrometru Novocontrol Alpha. Szczegóły budowy stanowiska do pomiarów ciśnieniowych (rysunek 3.13), znajdującego się w Zakładzie Biofizyki i Fizyki Molekularnej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, omówione zostały w rozdziale 3.4.1.

5.2.1 Eksperyment izobaryczny

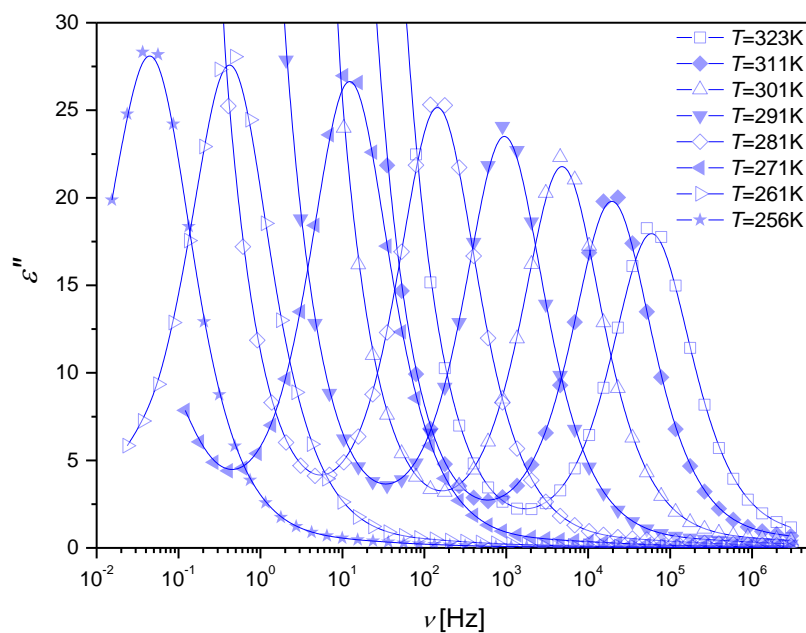
Badania w warunkach izobarycznych prowadzono w ciśnieniu o wartości 220 MPa. Eksperyment miał na celu zbadanie dynamiki molekuł 4CFPB na tle pomiarów w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Pomiar przy stałym ciśnieniu 220 MPa pozwoliły na określenie wpływu kompresji substancji na temperatury przejść fazowych. Badania przeprowadzone zostały w zakresie częstotliwości 10^{-2} Hz - $3 \cdot 10^6$ Hz dla temperatur z przedziału 256 - 323 K [120]. Rysunki 5.20 oraz 5.21 przedstawiają odpowiednio wykres zależności rzeczywistej i urojonej przenikalności elektrycznej w funkcji częstotliwości dla wybranych temperatur. Dane te zostały zarejestrowane podczas izobarycznego chłodzenia próbki przy stałym ciśnieniu równym 220 MPa. Wartości $\epsilon'_o(T)$ zawierają się w przedziale od 61 w temperaturze 323 K do 90 w temperaturze 256 K (rysunek 5.20).



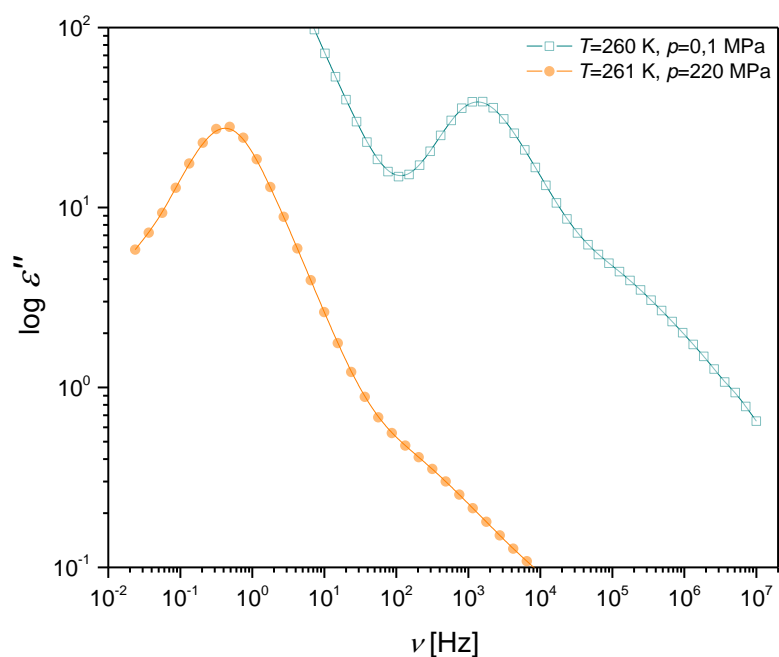
Rysunek 5.20 Zależność rzeczywistej przenikalności elektrycznej od częstotliwości w fazie nematycznej podczas chłodzenia próbki przy stałym ciśnieniu $p=220$ MPa dla wybranych temperatur. W miarę podwyższania temperatury, od strony niskich częstotliwości pojawia się wzrost ϵ' związany z przewodnictwem elektrycznym.

Maksymalne wartości absorpcji dielektrycznej odnotowane podczas eksperymentu izobarycznego rosną od 18 do 28 podczas ochładzania substancji od temperatury 323 K do 256 K (rysunek 5.21). W zakresie temperatur, w jakim zostały przeprowadzone pomiary pod ciśnieniem 220 MPa badany związek pozostawał w fazie nematycznej. Temperatura przejścia I – N przewyższa 323 K, zaś temperatura zeszklenia fazy nematycznej jest bliska 250 K, co pokazuje jak wzrost ciśnienia podwyższa temperatury przemian fazowych. Gdy porównamy wartości dyspersji i absorpcji dielektrycznej po zastosowaniu wysokiego ciśnienia do wartości uzyskanych w eksperymencie w warunkach ciśnienia atmosferycznego (rysunki 5.1, 5.2), zauważalne stają się różnice w amplitudzie obserwowanych wielkości. W tym momencie należy przypomnieć, iż pomiary dielektryczne wykonywane były w różnych laboratoriach, a co za tym idzie kalibracja urządzeń pomiarowych mogła mieć znaczenie i w związku z tym zmierzone wartości bezwzględne ϵ' i ϵ'' nie będą tutaj porównywane. Podkreślenia wymaga jednak, iż bezwzględna wartość amplitudy zarejestrowanych pasm absorpcji nie

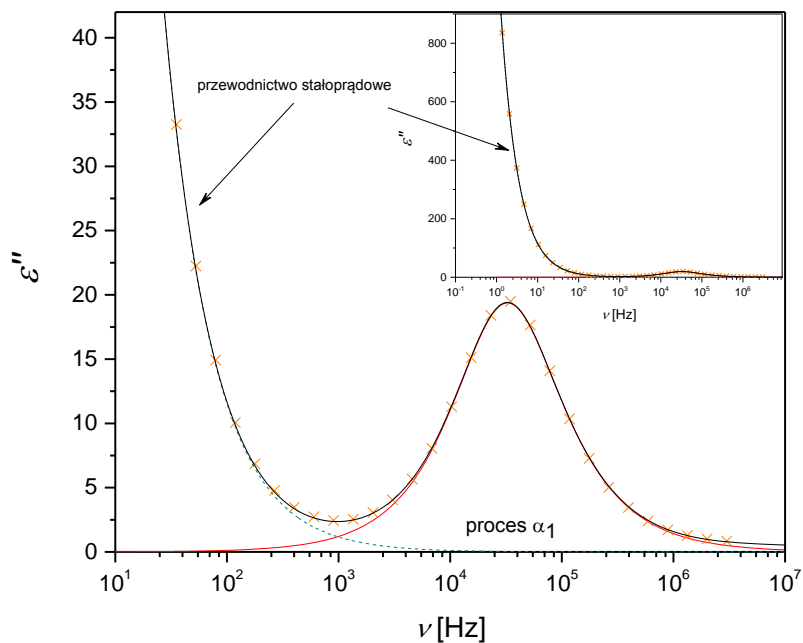
wpływa na ważne parametry uzyskiwane na drodze dopasowań odpowiednich modeli do danych doświadczalnych. Otrzymane współczynniki, takie jak parametry kształtu, czasy relaksacji, a także dalsza, bazująca na tych wielkościach analiza daje wyniki, które można porównywać pomiędzy różnymi eksperymentami. Rysunek 5.22 przedstawia pasma absorpcji dielektrycznej uzyskane w zbliżonych temperaturach podczas pomiarów prowadzonych w ciśnieniu atmosferycznym oraz po zastosowaniu podwyższonego ciśnienia. Kształt pasm sugeruje, iż procesy relaksacyjne występujące w obydwu przypadkach są podobne. Oczywistym jest jednak, że ustalenie jakie pasma składają się na obserwowane widmo dielektryczne wymaga dokładnej analizy numerycznej z zastosowaniem dostępnych modeli. Można natomiast od razu stwierdzić, iż pasma absorpcji po zastosowaniu podwyższonego ciśnienia ulegają przesunięciu w kierunku niższych częstotliwości. Fakt ten pokazuje, iż ruchy molekuł, generujące poszczególne procesy relaksacyjne, ulegają spowolnieniu po kompresji próbki.



Rysunek 5.21 Zależność absorpcji dielektrycznej od częstotliwości w fazie nematycznej podczas chłodzenia próbki przy stałym ciśnieniu $p=220$ MPa dla wybranych temperatur.

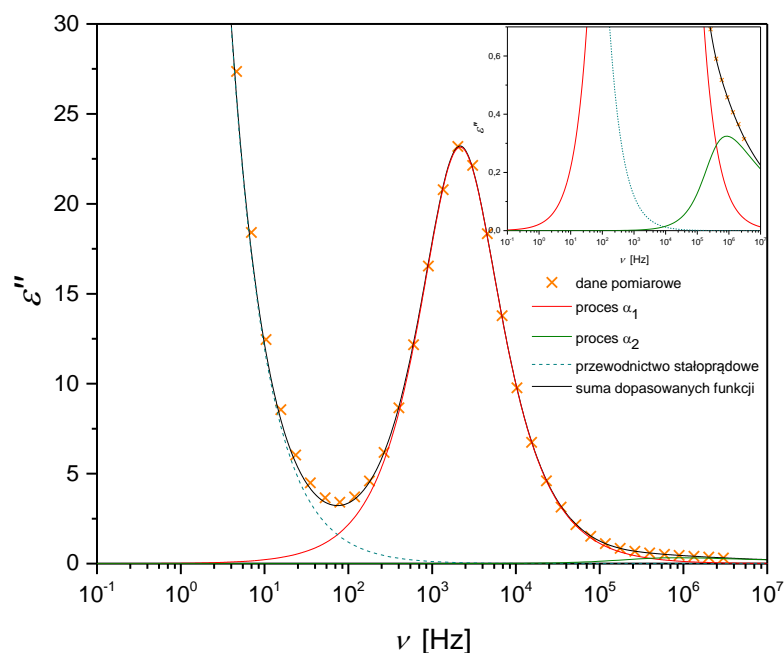


Rysunek 5.22 Absorpcja dielektryczna w funkcji częstotliwości przedstawiona w podwójnie logarytmicznej skali dla ciśnienia 220 MPa oraz ciśnienia atmosferycznego dla temperatury 260 K.

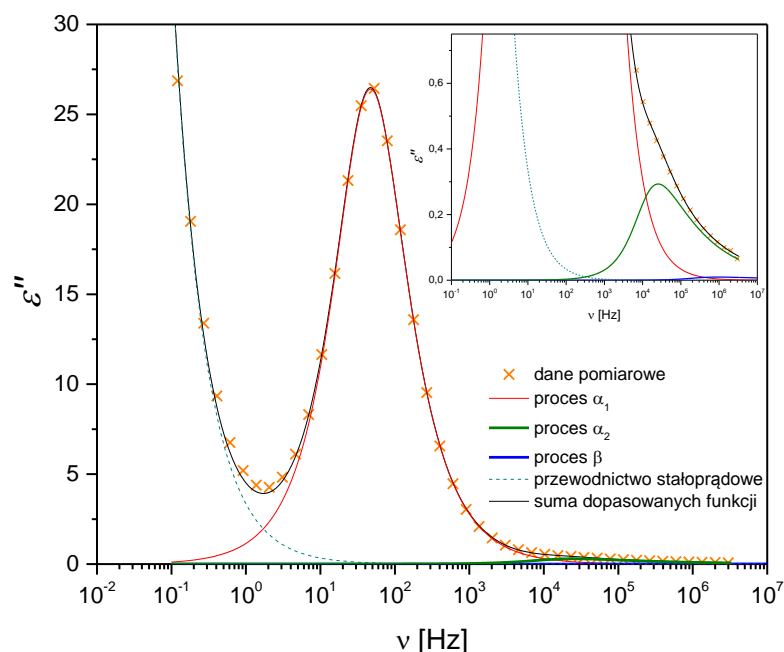


Rysunek 5.23 Pasmo absorpcji dielektrycznej procesu strukturalnego α_1 zarejestrowane w temperaturze 316 K oraz ciśnieniu 220 MPa. Powiększenie pokazuje uwzględniony wpływ przewodnictwa stałoprądowego.

Naturalnym wydaje się porównanie procesów relaksacyjnych, składających się na rejestrowane widmo absorpcyjne. Do analizy częstotliwościowej zależności ϵ'' w przypadku badań ciśnieniowych wykorzystano model Havriliaka-Negami (równanie 5.1). Zależność $\epsilon''(\log \nu)$ w temperaturze 316 K oraz przy ciśnieniu 220 MPa obrazuje rysunek 5.23. W widmie tym wyróżnić można część związaną z przewodnictwem stałoprądowym w niskich częstościach oraz główny proces strukturalny (α_1) związany z ruchem wokół osi krótkiej, podobnie jak ma to miejsce w warunkach ciśnienia normalnego. Pasma absorpcyjne związane z relaksacją α_1 obserwowane podczas chłodzenia substancji utrzymywanej pod ciśnieniem 220 MPa w fazie nematycznej, opisuje wartość współczynnika poszerzenia asymetrycznego β , która w całym zakresie temperatur wynosi około 0,96, czyli o ponad 0,25 więcej niż podczas badań przy ciśnieniu normalnym. W miarę obniżania temperatury odnotowuje się wzrost wartości inkrementu dielektrycznego pasma głównej relaksacji. Zarówno w temperaturze 323 K, jak i 316 K zakres częstotliwości pomiarowych powoduje, iż w wysokich częstościach nie jest widoczny drugi z procesów strukturalnych α_2 . Obniżanie temperatury badanej substancji powoduje, iż zakres częstotliwości pomiarowych obejmuje także proces α_2 . Pod ciśnieniem pasmo absorpcyjne związane z drugą z relaksacji strukturalnych w 4CFPB pojawia się w częstotliwościowym oknie pomiarowym po ochłodzeniu próbki do temperatury 311 K i poniżej. Jak pokazuje Rys. 5.24 proces ten jest znacznie mniej intensywny, jego amplituda w temperaturze 296 K stanowi około 1,5 % procesu głównego. Porównując stosunek ϵ''_{max} procesu α_2 do ϵ''_{max} procesu α_1 pod ciśnieniem atmosferycznym otrzymuje się wartości o kilka procent wyższe niż w przypadku ciśnienia podwyższonego. Fakt ten może prowadzić do wniosku, iż ruchy procesyjne molekuł w substancji poddanej kompresji są bardziej utrudnione niż reorientacja wokół osi krótkiej.

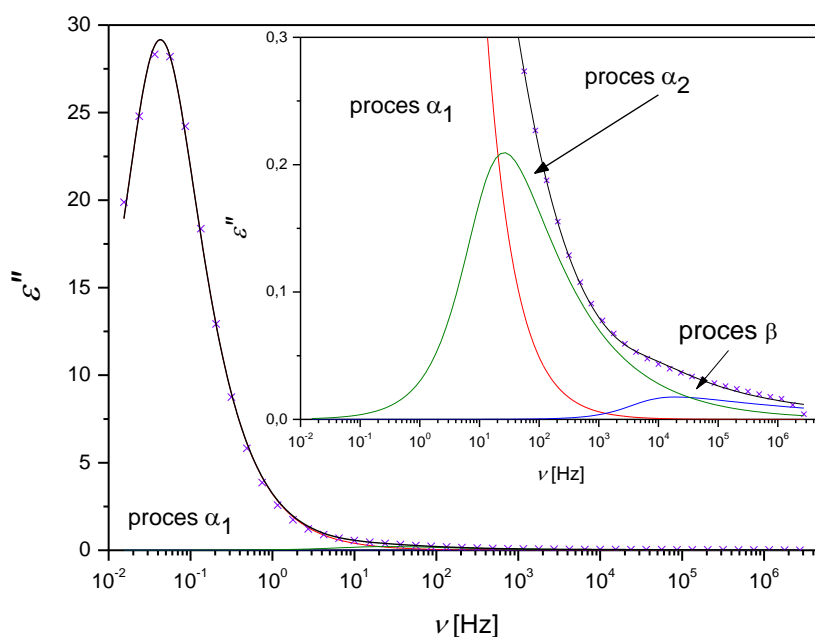


Rysunek 5.24 Wyseparowane pasma absorpcji dielektrycznej procesów strukturalnych α_1 oraz α_2 zarejestrowane w temperaturze 296 K przy ciśnieniu 220 MPa.



Rysunek 5.25 Wyseparowane pasma absorpcji dielektrycznej procesów strukturalnych α_1 , α_2 oraz procesu drugorzędowego β , które zostały zaobserwowane w temperaturze 276 K przy ciśnieniu 220 MPa.

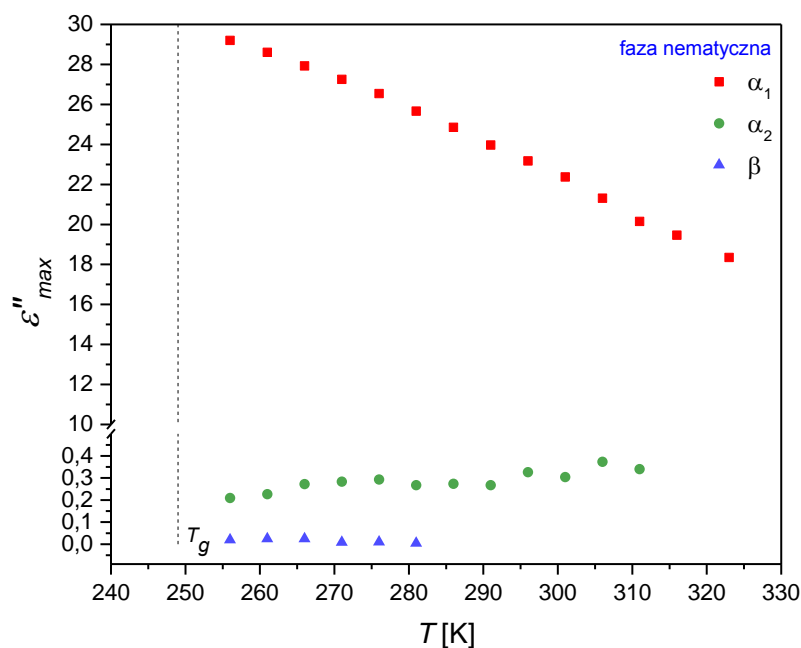
Obserwując temperaturową ewolucję pasm absorpcji strukturalnej α_2 podczas ochładzania związku 4CFPB dostrzec można, iż wartość ϵ''_{max} utrzymuje się na stałym poziomie około 0,3 (rysunki 5.24, 5.25). Amplituda tego pasma wykazuje natomiast nieznacznie malejącą tendencję blisko temperatury przejścia szklistego, co obrazują rysunki 5.26, 5.27. Podczas odseparowywania poszczególnych pasm w uzyskanym widmie absorpcyjnym, pasma procesu α_2 scharakteryzowane musiały być z uwzględnieniem zarówno współczynnika poszerzenia symetrycznego, jak i asymetrycznego czyli przy użyciu równania Havriliaka-Negami. Wartość parametru α w równaniu HN była jednak bardzo niewielka, w wielu widmach na poziomie 0,01, bardzo często mniejsza niż 0,1 (tabela 5.5). Kształt pasm, a w szczególności ich część poniżej ν_{max} jest nieco inna po zastosowaniu wysokiego ciśnienia, niż ma to miejsce przy ciśnieniu 0,1 MPa. Podkreślenia wymaga jednak, że różnica w kształcie pasm obserwowanych pod ciśnieniem normalnym (opis modelem Cole-Davidsona) i podwyższonym w miarę obniżania temperatury, choć odnotowywana, nie jest znacząca ze względu na to, iż współczynnik poszerzenia symetrycznego jest niewielki i słabo zależy od temperatury, natomiast parametry odpowiedzialne za kształt pasma powyżej częstotliwości ν_{max} , są przy obu ciśnieniach zbliżone.



Rysunek 5.26 Pasma absorpcji dielektrycznej związane z procesami strukturalnymi α_1 (kolor czerwony), α_2 (kolor zielony) oraz procesem drugorzędowym β (kolor niebieski) zarejestrowane w temperaturze 256 K oraz ciśnieniu 220 MPa.

Bardzo ciekawym wydaje się przyjrzenie procesowi drugorzędowemu obserwowanemu podczas izobarycznego eksperymentu ciśnieniowego. Pierwsze badania ciśnieniowe relaksacji drugorzędowych przeprowadził G. Williams ze współpracownikami w latach 60. i 70 ubiegłego wieku. Jego ciśnieniowe pomiary dielektryczne dotyczyły związków zaliczanych do grupy polimerów [142,156]. Wykazały one, iż relaksacja β w tego typu związkach nie jest wrażliwa na zwiększanie ciśnienia. Obecnie znane jest pochodzenie relaksacji drugorzędowych w tych polimerach, mianowicie są one skutkiem ruchów polarnych grup bocznych w molekułach [153]. Tego typu procesy nie są oczywiście klasyfikowane jako relaksacje Johari-Goldsteina. Dielektryczne badania wpływu wysokiego ciśnienia na procesy drugorzędowe są wciąż aktualnym problemem będącym przedmiotem wielu prac naukowych w ostatnich latach. Pomiary tego typu przeprowadzano dla polimerów [125,132,], glass-formerowych cieczy [134] oraz mieszanin [175]. Fundamentalnym wnioskiem płynącym z tego typu badań jest fakt, iż pojawiający się proces β jest wrażliwy na ciśnienia w przypadku relaksacji intermolekularnych, czyli typu Johari-Goldsteina.

Jak pokazuje rysunek 5.26 dla badanego związku 4CFPB, proces β został wyseparowany w widmach absorpcyjnych, powyżej punktu T_g , podobnie jak miało to miejsce w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Znacznie powyżej temperatury zeszklenia, inkrement dielektryczny procesu β jest bardzo mały (przy 281 K $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ wynosi 0,02). W miarę obniżania temperatury, dopiero bliżej punktu zeszklenia zauważalny jest pewien wzrost wartości inkrementu dielektrycznego dla procesu β , zgodnie z charakterystyczną cechą relaksacji typu Johari-Goldsteina (tabela 5.5). Maksymalna wartość absorpcji dielektrycznej pasm tego procesu rośnie w okolicach temperatur bliskich T_g , co przedstawia rysunek 5.27 ale nadal stanowi jedynie 0,05 % wartości ϵ''_{max} dla procesu α_1 .



Rysunek 5.27 Maksymalne wartości absorpcji dielektrycznej dla poszczególnych, wyseparowanych w widmie dielektrycznym pasm związanych z relaksacją strukturalną (α_1 , α_2) oraz drugorzędową (β) w fazie nematicznej, podczas chłodzenia próbki przy stałym ciśnieniu 220 MPa.

Pasma procesu drugorzędowego w warunkach podwyższonego do 200 MPa ciśnienia wyseparowane zostały z widma dielektrycznego za pomocą równania Cole-Davidsona. Wartość współczynnika β , występującego w tym równaniu wynosiła średnio 0,27 zaś $\alpha=0$. To istotna różnica w porównaniu z wynikami uzyskanymi w ciśnieniu atmosferycznym, gdy zarówno w fazie nematicznej, jak i poniżej punktu T_g , pasma absorpcyjne opisywane były równaniem Havriliaka-Negami (w fazie szkła $\beta \sim 1$, a w fazie nematicznej daleko od niej odbiegała).

Korzystając z dopasowania równania 5.1 do wyników pomiarów dielektrycznych przy ciśnieniu 220 MPa - umieszczonych w tabeli 5.5 - możliwa jest dalej idąca analiza korelacji poszczególnych ruchów molekuł. W przypadku ruchów flip-flop parametr n , wyznaczony zgodnie z równaniem 5.4 równy jest 0, a w związku z tym nie występują korelacje krótko-zasięgowe. Wartość współczynnika korelacji daleko-zasięgowych m (równanie 5.5) wynosi 0,96. Korelacje dalekozasięgowe są zatem minimalne, bliskie modelowi Debye'a. Porównując powyższe wnioski, z rezultatami badań przy ciśnieniu atmosferycznym można stwierdzić, że korelacje lokalne w obydwu przypadkach nie istnieją, natomiast korelacje ruchów flip-flop w skali dalekiego zasięgu znacząco maleją w warunkach ciśnienia 220 MPa. Współczynnik poszerzenia eksponencjalnego β_{KWW} pasma procesu α_1 wynosi dla badań ciśnieniowych 0,97 wobec 0,75 dla badań pod normalnym ciśnieniem w fazie nematicznej. Dla ruchu precesyjnego przy $p=220$ MPa korelacje krótko-zasięgowe nieznacznie rosną, współczynnik n osiąga wartość 0,07 (dla ciśnienia normalnego $\alpha=0$). Parametr m precesji molekuł wynosi 0,41. Ruchy tego typu są więc skorelowane w skali dalekiego zasięgu dość znacząco, dokładnie tak samo jak w przypadku badań w $p=0,1$ MPa. Współczynnik β_{KWW} wynosi w obydwu przypadkach 0,50, czyli odejście od procesu debajowskiego jest duże. Dla libracji molekuł, badania izobaryczne wykazują, że poddanie próbki kompresji powoduje, iż ruchy odpowiedzialne za obserwowany proces drugorzędowy tracą korelacje bliskiego zasięgu ($n=0$, pod ciśnieniem normalnym $n > 0,3$). Ruch ten pozostaje skorelowany w skali

daleko zasięgowej, $m=0,27$. Parametr poszerzenia eksponencjalnego wynosi 0,36 (pod ciśnieniem normalnym 0.31). Podwyższenie ciśnienia ma znaczący wpływ na ruchy związane z relaksacją β typu Johari-Goldsteina.

Współczynnik sprężenia $n_{sprz.} = 1 - \beta_{KWW}$ wyznaczony dla pasm absorpcji związanych z relaksacją α_1 maleje dziesięciokrotnie po zwiększeniu ciśnienia do 220 MPa ($n_{sprz. p=0.1 MPa}=0,31$, $n_{sprz. p=220 MPa}=0,03$). Dla relaksacji β współczynnik sprężenia maleje od wartości 0,69 do 0,64 po zwiększeniu ciśnienia z 0,1 do 220 MPa. Malejące współczynniki sprężenia pasm głównej relaksacji strukturalnej oraz relaksacji drugorzędowej po zwiększeniu ciśnienia w badanym układzie obserwowane są jako rozseparowanie tych pasm w widmie absorpcyjnym. Zjawisko większej separacji pasm relaksacji α oraz β obserwowane było w dielektrycznych badaniach ciśnieniowych innych glass-formerów [107].

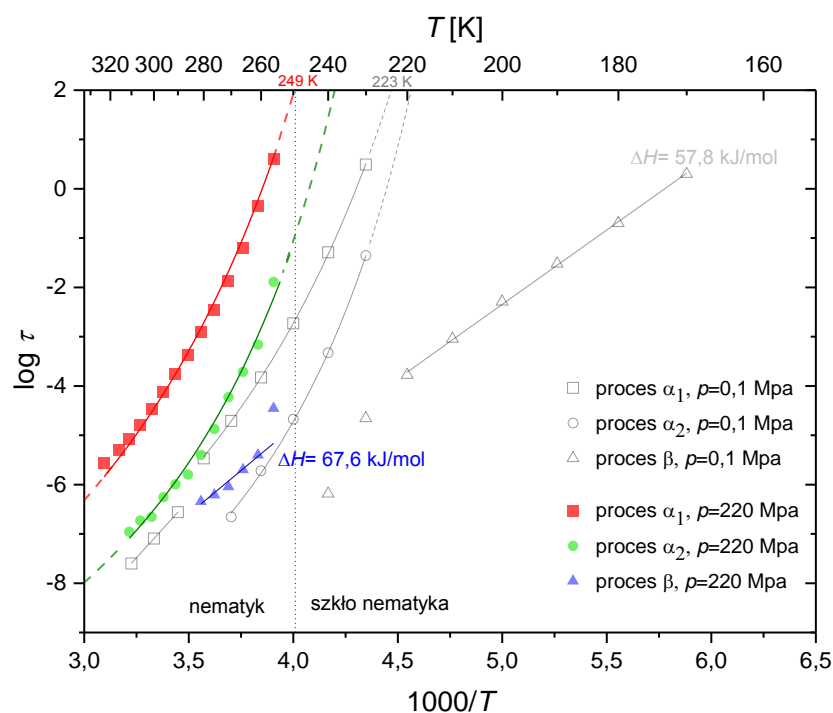
Analizując wpływ ciśnienia na procesy molekularne w badanym związku nie sposób pominąć, wpływu tego czynnika termodynamicznego na przewodnictwo. Okazuje się, iż zgodnie z przewidywaniami przesuwa się ono wraz ze wzrostem ciśnienia w kierunku niższych częstotliwości. Zjawisko to jest charakterystyczne dla przewodnictwa stałoprądowego [91]. Zdarza się jednak, że ciśnienie nie powoduje przesunięcia się przewodnictwa. Sytuacja taka odnotowywana jest często dla alkoholi polihydroksylowych oraz cukrów [176], a powodowana jest przewodnictwem protonowym związanym z wiązaniami wodorowymi [177]. Dla 4CFPB wysokie ciśnienie powoduje, iż współczynnik α w części $\frac{A}{\omega\alpha}$ jest minimalnie większy niż w przypadku badań przy ciśnieniu 0,1 MPa. Wynosi bowiem w całym zakresie temperatur 1, wobec 0,92-0,99 w warunkach ciśnienia atmosferycznego w fazie nematycznej.

Tabela 5.5 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesów relaksacji strukturalnej α_1 , α_2 oraz relaksacji drugorzędowej β uzyskanych pod ciśnieniem $p=220$ MPa. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Proces	α_1				α_2				β				
	T [K]	τ [s]	α	β	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$	τ [s]	α	β	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$	τ [s]	α	β	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$
323		$2,77 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,97	37,36								
316		$5,04 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,96	39,60								
311		$8,40 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,98	40,42	$1,10 \cdot 10^{-7}$	0,10	0,80	1,00				
306		$1,63 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,98	43,05	$1,86 \cdot 10^{-7}$	0,12	0,43	1,36				
301		$3,43 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,97	45,20	$2,20 \cdot 10^{-7}$	0,16	0,40	1,38				
296		$7,53 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,97	47,21	$5,54 \cdot 10^{-7}$	0,04	0,28	1,37				
291		$1,71 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,98	48,56	$1,01 \cdot 10^{-6}$	0,13	0,41	1,16				
286		$4,17 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,97	50,43	$1,59 \cdot 10^{-6}$	0,10	0,40	1,00				
281		$1,26 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,91	53,96	$4,00 \cdot 10^{-6}$	0,01	0,39	0,89	$4,52 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,29	0,02
276		$3,50 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,96	54,11	$1,34 \cdot 10^{-5}$	0,01	0,38	0,96	$6,16 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,21	0,05
271		$1,32 \cdot 10^{-2}$	0,00	0,97	55,24	$5,89 \cdot 10^{-5}$	0,01	0,37	0,97	$9,00 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,21	0,04
266		$6,36 \cdot 10^{-2}$	0,00	0,97	56,54	$1,93 \cdot 10^{-4}$	0,07	0,50	0,85	$2,00 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,43	0,09
261		$4,40 \cdot 10^{-1}$	0,00	0,91	59,82	$6,87 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,45	0,69	$3,98 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,31	0,09
256		$4,01 \cdot 10^0$	0,00	0,91	61,18	$1,29 \cdot 10^{-2}$	0,08	0,44	0,71	$3,51 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,17	0,10

Tabela 5.6 Parametry dopasowań równania 5.1 do danych eksperymentalnych dla przewodnictwa jonowego uzyskanych w czasie eksperymentu izobarycznego z zastosowaniem ciśnienia o wartości $p=220$ MPa. Błędy oszacowania parametrów A i a nie przekraczają 3 %.

T [K]	A	a
323	$1,73 \cdot 10^3$	1,00
316	$1,15 \cdot 10^3$	1,00
311	$7,61 \cdot 10^2$	1,00
306	$4,58 \cdot 10^2$	1,00
301	$2,47 \cdot 10^2$	1,00
296	$1,19 \cdot 10^2$	1,00
291	$6,04 \cdot 10^1$	1,00
286	$2,90 \cdot 10^1$	1,00
281	$1,28 \cdot 10^1$	1,00
276	$3,34 \cdot 10^0$	1,00
271	$1,11 \cdot 10^0$	1,00
266	$2,30 \cdot 10^{-1}$	1,00
261	-	-
256	-	-



Rysunek 5.28 Porównanie temperaturowej zależności czasów relaksacji strukturalnych α_1 , α_2 oraz relaksacji drugorzędowej β uzyskanych przy zastosowaniu stałego ciśnienia 220 MPa oraz w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

Czasy relaksacji poszczególnych procesów, otrzymane w eksperymencie ciśnieniowym zostały przedstawione na tle wyników uzyskanych w warunkach ciśnienia atmosferycznego na rysunku 5.28. Okazuje się, iż schemat dynamiki opisywanej na drodze temperaturowej zależności czasów relaksacji jest zachowany pomimo kompresji próbki, ale poszczególne ruchy ulegają spowolnieniu. Również przy

podwyższonym do 220 MPa obserwowana jest temperaturowa zależność czasów relaksacji strukturalnej dająca się scharakteryzować równaniem Vogela-Fulchera-Tammanna, natomiast czasy relaksacji β opisuje równanie Arrheniusa. Parametry, które pozwalają na najlepsze odzwierciedlenie temperaturowej zależności czasów relaksacji α_1 przedstawiają się następująco: $\tau_0 = 1,6 \cdot 10^{-13} \pm 0,05 \cdot 10^{-13}$ s, $D = 12,1 \pm 0,01$, $T_0 = 184,0 \pm 0,04$ K. Natomiast zależność czasów α_2 od temperatury opisuje równanie VFT z parametrami: $\tau_0 = 1,6 \cdot 10^{-13} \pm 0,05 \cdot 10^{-13}$ s, $D = 8,2 \pm 0,007$, $T_0 = 191,5 \pm 0,038$ K. Dla eksperymentu przeprowadzonego w warunkach ciśnienia atmosferycznego τ_0 wynosi $1,25 \cdot 10^{-13}$ s dla obydwu procesów relaksacji strukturalnych, natomiast dla relaksacji α_1 : $D = 11,6$, $T_0 = 167,3$ K, a dla procesu α_2 : $D = 7,1$, $T_0 = 181,5$ K. Warto zwrócić uwagę, że wartości współczynnika τ_0 określającego czas relaksacji w granicy wysokich temperatur są tego samego rzędu - 10^{-13} s, zarówno przy ciśnieniu 0,1 MPa, jak i 220 MPa. Dopasowania funkcji VFT do zależności $\tau(1/T)$ w warunkach ciśnienia podwyższonego i atmosferycznego istotnie różnią się pozostałymi parametrami. Wzrost temperatury T_0 wywołany podniesieniem ciśnienia wynosi dla procesu głównego 16,7 K, a dla relaksacji α_2 10,0 K. W próbce poddanej działaniu ciśnienia różnica pomiędzy temperaturami T_0 dla obu relaksacji strukturalnych maleje do 7,5 K, czyli prawie dwukrotnie w porównaniu obserwacjami przy ciśnieniu normalnym (różnica 14.2 K).

Wartości współczynników D są miarą podobieństwa danej zależności czasów relaksacji od temperatury do procesu aktywacyjnego. Im większą wartość posiada parametr D , tym większe podobieństwo krzywej opisującej $\tau(1/T)$ do funkcji Arrheniusa. Podobnie jak w przypadku badań pod normalnym ciśnieniem relaksacja, której źródłem są ruchy precesyjne molekuł wykazuje niżej aktywacyjny charakter niż proces związany z reorientacjami cząsteczek wokół osi krótkiej. Oba te procesy są jednak wyraźnie niearrheniusowskie. Konkluzją płynącą z badań relaksacji strukturalnych pod ciśnieniem podwyższonym jest to, iż relaksacja α_2 jest bardziej wrażliwa na zmiany ciśnienia, niż proces α_1 : Parametr D maleje ponad dwukrotnie w przypadku relaksacji α_2 w porównaniu z procesem α_1 . Dla obu procesów ciśnienie sprzyja odchodzeniu od zachowania arrheniusowskiego (D rośnie), ale mniej intensywny z procesów strukturalnych bardziej odczuwa wzrost ciśnienia.

Korzystając z kinetycznej teorii przejścia szklistego, omówionej w rozdziale 4.3.2.2, można wyznaczyć temperatury przejścia szklistego także w warunkach izobarycznego eksperymentu ciśnieniowego. Podwyższając ciśnienie, spodziewać się można wzrostu temperatur występujących w danym związku przejść fazowych [103]. Nie inaczej jest w przypadku badanej substancji. Ciśnienie 220 MPa powoduje, iż temperatura zeszklenia T_g wyznaczona dla czasu głównej relaksacji strukturalnej α_1 równego 100 s wynosi 249 K.

Ciekawym faktem zaobserwowanym podczas pomiarów temperaturowych pod normalnym ciśnieniem było zrównanie w temperaturze 210 K wartości $\tau(1/T)$ wyznaczonych za pomocą równia Vogela-Fulchera-Tammanna dla obu procesów strukturalnych. Analogiczna sytuacja obserwowana jest również po podwyższeniu ciśnienia do 220 MPa. Zależności $\tau(1/T)$ dla procesów α_1 oraz α_2 spotykają się w jednym punkcie, a procesy te przestają być rozróżniane. Własność ta jest o tyle ciekawa, gdyż temperatura, w której omawiana sytuacja ma miejsce jest taka sama czyli w badanym zakresie nie zależy od ciśnienia. Może więc być uważana za stałą charakterystyczną dla badanego związku. Należy jednak wspomnieć, że czas, w którym obserwuje się zbieganie przebiegów temperaturowych czasów relaksacji obu procesów strukturalnych, po podniesieniu ciśnienia jest znacznie dłuższy ($\tau = 10^{24}$ s), niż ma to miejsce w przypadku pomiarów w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

Z parametrami D , T_0 oraz T_g związane jest pojęcie kruchości cieczy. Współczynnik izobarycznej kruchości cieczy m_p wyznaczony za pomocą równania 5.3 dla ciśnienia 220 MPa wynosi 131,2, zaś przy ciśnieniu 0,1 MPa jest o 8,3 większy. Po poddaniu próbki działaniu ciśnienia 220 MPa współczynnik

kruchości ulega niewielkiemu obniżeniu, jednak pozostaje dalej znacznie większy od 70, czyli zgodnie z kryterium C. A. Angella [161] szkło uznawane jest za kruche. Świadczy to o tym, iż podwyższone ciśnienie, w tym wypadku do 220 MPa, powoduje nieznacznie szybsze powracanie substancji 4CFPB z fazy szkła nametyka do fazy nematycznej w punkcie T_g podczas ogrzewania niż pod normalnym ciśnieniem. Wysoki współczynnik kruchości jakim charakteryzuje się badana substancja związany jest z odnotowanym w badaniach polimorfizmu (rozdział 4) bardzo szybko następującym odszkleniem.

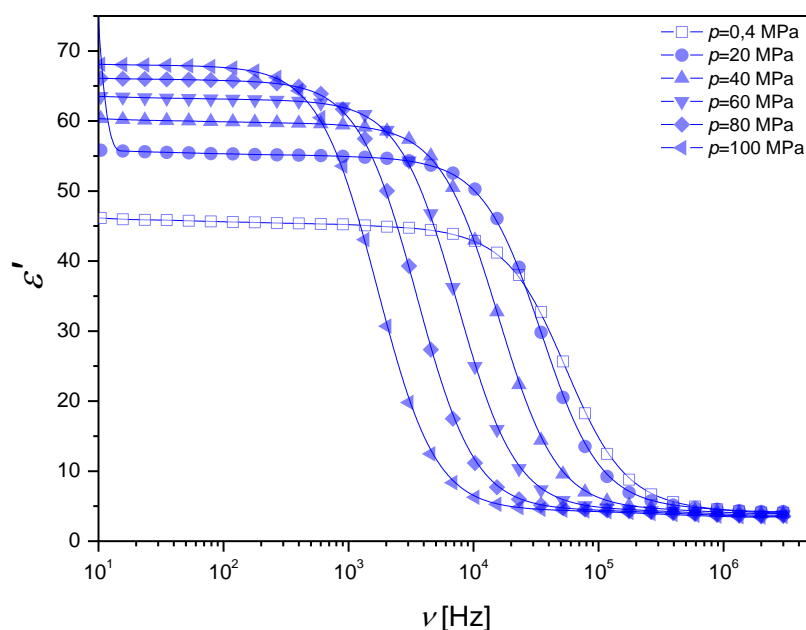
Bardzo istotnym punktem studium dynamiki molekularnej glass-formerów jest zbadanie wpływu ciśnienia na procesy drugorzędowe, charakterystyczne dla fazy szklistej. Zastosowanie dodatkowego, oprócz temperatury czynnika termodynamicznego, może pomóc w klasyfikacji pochodzenia relaksacji β . Zgodnie z wynikami badań w ciśnieniu normalnym proces drugorzędowy zaliczyć należy jako proces typu Johari-Goldsteina. Czy zatem badania ciśnieniowe pozwolą potwierdzić tę tezę? Relaksacja Johari-Goldsteina, podobnie jak relaksacje strukturalne, jest czuła na zmiany pewnych wielkości, które charakteryzują strukturę materiału, jak na przykład objętość właściwa. Zwiększenie ciśnienia w badanym układzie powoduje, iż rośnie jego gęstość. Relaksacje drugorzędowe, których źródłem są procesy wewnątrzcząsteczkowe czy ruchy poszczególnych fragmentów molekuly nie są tak wrażliwe na zmiany ciśnienia, jak procesy Johari-Goldsteina. W badanym związku pomiary dielektryczne przeprowadzone w warunkach ciśnienia atmosferycznego wykazały, iż entalpia aktywacji procesu drugorzędowego obserwowanego w szkłe wynosi 57,8 kJ/mol. Zwiększenie ciśnienia powoduje, iż proces β opisuje równanie Arrheniusa, określające entalpię aktywacji na poziomie 67,6 kJ/mol. Wzrost entalpii aktywacji o ponad 14% odnotowany podczas zastosowania zwiększonego ciśnienia spełnia kolejny z warunków dla uznania relaksacji za proces typu Johari-Goldsteina. Należy jednak zauważyć, iż proces drugorzędowy obserwowany jest w znacznie szerszym zakresie temperaturowym, w temperaturach znacznie powyżej temperatury zeszklenia. Podczas badań ciśnieniowych proces β pojawiał się w widmie absorpcyjnym już 32 K powyżej punktu T_g , natomiast w czasie pomiarów pod normalnym ciśnieniem następowało to w temperaturze większej o 17 K od temperatury zeszklenia. Temperaturowy zakres pomiarów dielektrycznych przy podwyższonym do 220 MPa ciśnieniu pozwolił na obserwacje procesu β jedynie w fazie nematycznej. Analizując jednak zależność czasów relaksacji tego procesu również powyżej temperatury zeszklenia dostrzegalna jest duża różnica w warunkach ciśnienia podwyższonego (Rys. 5.28) w porównaniu z zależnością $\tau(1/T)$ w ciśnieniu 0,1 MPa. Reasumując, obserwowany wpływ kompresji próbki jest dość znaczący, zatem za powstawanie relaksacji β w substancji 4CFPB odpowiedzialne są libracje molekuł, tak jak sugerują badania w ciśnieniu atmosferycznym. Zarówno zgodnie z kryteriami, których sprawdzenie możliwe było dzięki pomiarom w $p=0,1$ MPa, jak i zbadanie wpływu ciśnienia na proces drugorzędowy pozwalają stwierdzić, iż relaksacja ta może zostać zakwalifikowana jako proces Johari-Goldsteina.

5.2.1 Eksperyment izotermiczny

Dielektryczne pomiary przy ciśnieniu atmosferycznym oraz podwyższonym, w warunkach izobarycznych przyniosły dobry wgląd w obraz dynamiki molekularnej w 4-butylobenzoesanie 4-cyjano-3-fluorofenyłu [178]. Pora przyjrzeć się drugiej części eksperymentów ciśnieniowych, której zadaniem jest dać odpowiedź na pytanie jak dynamika molekuł badanego związku zachowuje się w warunkach izotermicznych. Równocześnie, istotnym pozostaje zbadanie przejść fazowych w funkcji zmienianego ciśnienia. W celu odpowiedzi na postawione wyżej pytania skonstruowano eksperyment, w którym wykonano badania dielektryczne z zastosowaniem wysokich ciśnień dla wybranych izoterm, niezbyt daleko od temperatury pokojowej. Podobnie, jak w przypadku eksperymentu izobarycznego w ciśnieniu 220 MPa wykorzystano tę samą aparaturę ciśnieniową. Zakres częstotliwości pomiarowych

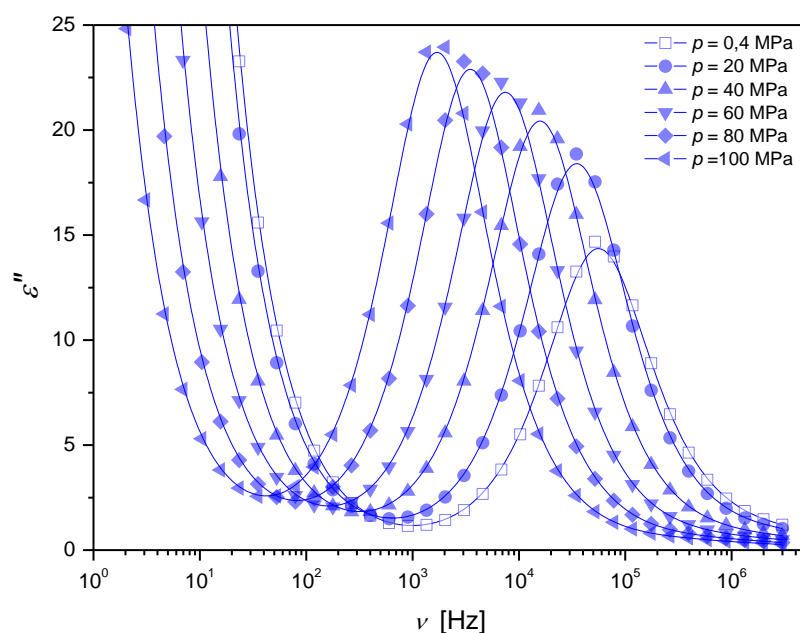
wynosił $10^{-1} - 3 \cdot 10^6$ Hz, natomiast temperatury dla których przeprowadzone zostały pomiary to 273 K, 293 K oraz 303 K [178].

Podczas pomiarów w temperaturze 273 K odnotowano wartości dyspersji dielektrycznej w zakresie 46 – 68 dla ciśnienia od 0,4 do 100 MPa, co przedstawia rysunek 5.29. Zmiany wartości ciśnienia uzyskane podczas izobarycznych pomiarów w temperaturze 273 K następowały w obrębie jednej fazy 4CFPB – nematyka. Wyniki tych pomiarów wydają się więc interesujące w kontekście porównania z tymi uzyskanymi w eksperymencie izobarycznym opisanym w rozdziale 5.2.1, gdzie również substancja nie wychodziła poza obszar fazy nematycznej [178].



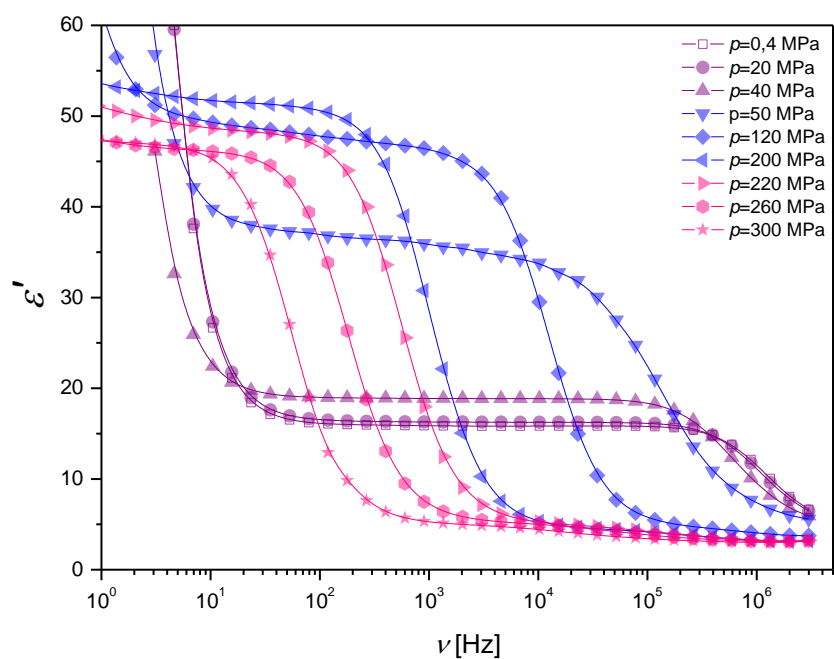
Rysunek 5.29 Dyspersja dielektryczna w temperaturze 273 K podczas zmian ciśnienia w zakresie 0,4 – 100 MPa.

Maksymalne wartości absorpcji dielektrycznej podczas ciśnieniowych badań w temperaturze 273 K zawierały się w przedziale od 14 (dla $p= 0,4$ MPa) do 24 (dla $p= 100$ MPa). Zależność ϵ'' od ciśnienia obrazuje rysunek 5.30. Gdy analizujemy otrzymane wyniki, pierwszym wnioskiem jaki się nasuwa jest bliskość przejścia do fazy izotropowej. Badana substancja wykazywała bowiem przejście z fazy nematycznej do cieczy izotropowej w temperaturze 279 K w warunkach ciśnienia atmosferycznego (rozdział 3). W warunkach, kiedy ciśnienie wynosi 0,4 MPa, a więc jest bliskie ciśnieniu atmosferycznemu, a temperatura jest równa 273 K, czyli bliska punktu przejścia do fazy izotropowej w warunkach ciśnienia normalnego, bliskie jest również przejście z fazy nematycznej do izotropowej.

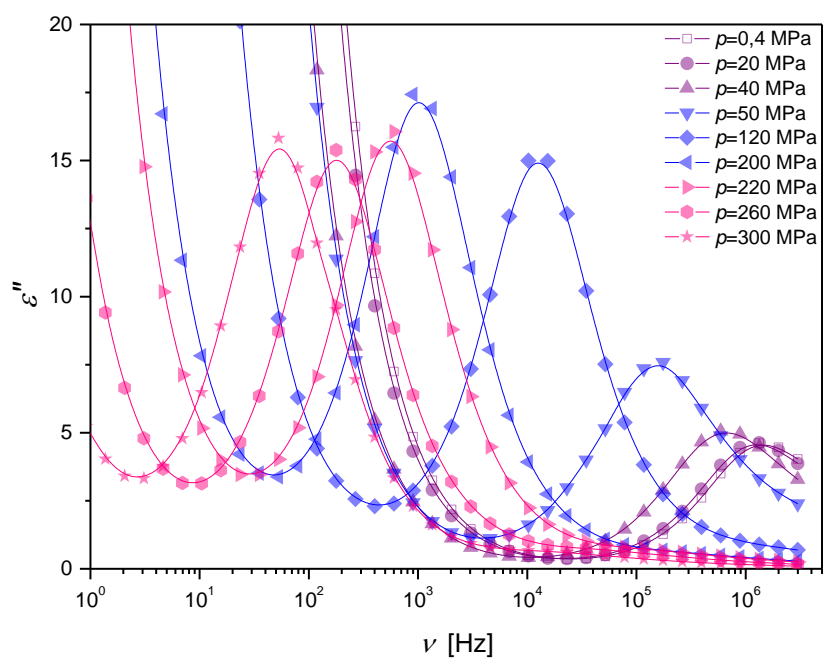


Rysunek 5.30 Absorpcja dielektryczna w funkcji częstotliwości w temperaturze 273 K podczas zmian ciśnienia w zakresie 0,4 – 100 MPa.

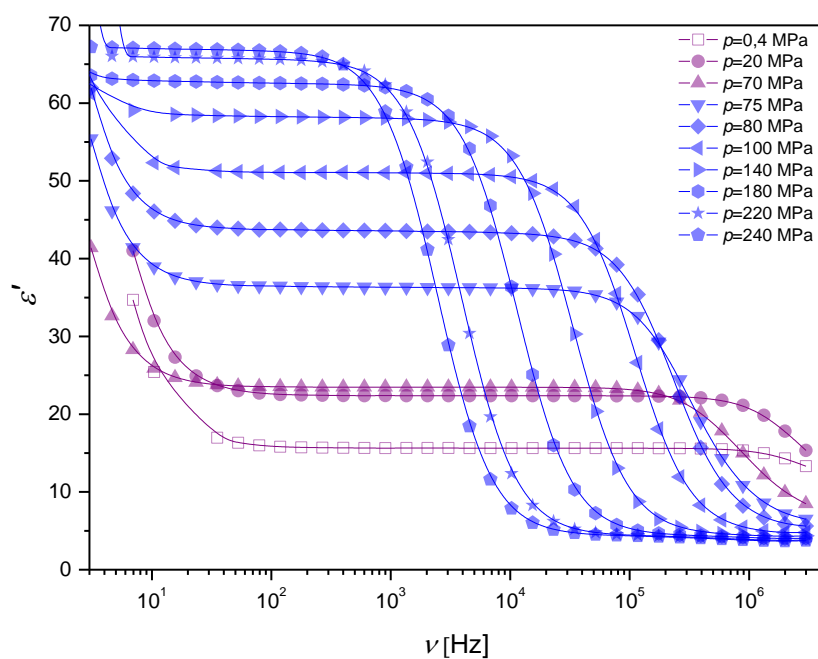
Rysunek 5.31 przedstawia zarejestrowane w temperaturze 293 K wyniki ϵ' w funkcji częstotliwości i ciśnienia. Zakres zastosowanych ciśnień zawierał się w przedziale 0,4 MPa – 300 MPa. W tych samych warunkach dokonano także zapisu wartości absorpcji dielektrycznej, przedstawionych na rysunku 5.32. Z uwagi na temperaturę wyższą od 279 K, w zakresie ciśnień 0 - 40 MPa obserwuje się fazę izotropową. Wartości dyspersji dielektrycznej są mniejsze od 20, podczas, gdy ϵ''_{\max} jest mniejsze od 5. Zwiększenie ciśnienie powoduje przejście do fazy nematycznej (50-200 MPa). Wartość dyspersji rośnie do 53, natomiast maksymalnych wartości absorpcji do 17 (dla $p = 200$ MPa). Poddawanie próbki dalszej kompresji skutkuje obniżeniem wartości ϵ' oraz ϵ'' (osiągają one maksymalnie odpowiednio około 46 i 15 – por. rysunek 5.31 oraz 5.32). Sugeruje to, iż może następować przejście do kolejnej fazy ciekłokrystalicznej – fazy smektycznej. Fakt indukowania przez wysokie ciśnienie nieobserwowanej w przypadku badań temperaturowych w ciśnieniu normalnym fazy smektycznej jest zjawiskiem znanym dla niektórych związków ciekłokrystalicznych [179]



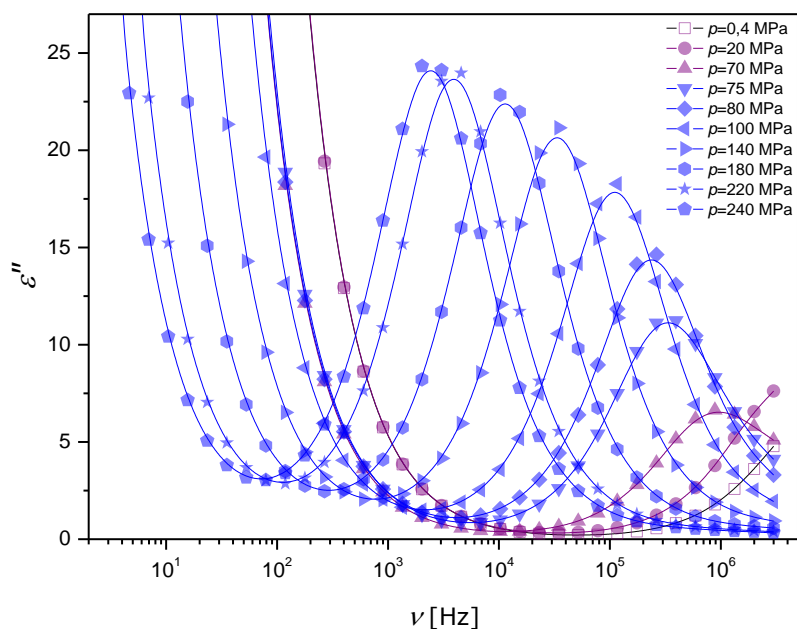
Rysunek 5.31 Dyspersja dielektryczna w temperaturze 293 K podczas zmian ciśnienia w zakresie 0,4 – 300 MPa.



Rysunek 5.32 Absorpcja dielektryczna w funkcji częstotliwości w temperaturze 293 K podczas zmian ciśnienia w zakresie 0,4 – 300 MPa.



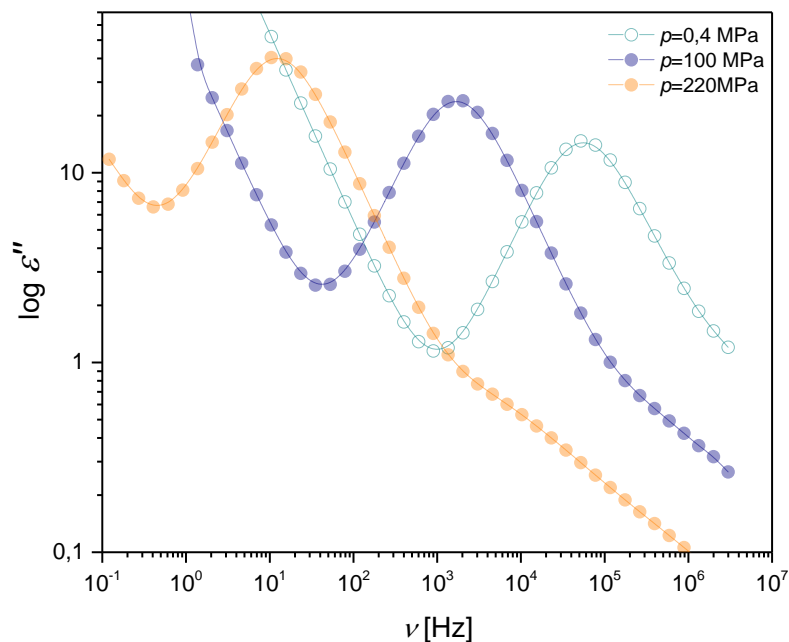
Rysunek 5.33 Dyspersja dielektryczna w temperaturze 303 K podczas zmian ciśnienia w zakresie 0,4 – 240 MPa.



Rysunek 5.34 Absorpcja dielektryczna w funkcji częstotliwości w temperaturze 303 K podczas zmian ciśnienia w zakresie 0,4 – 240 MPa.

Trzecim punktem ciśnieniowych badań izotermicznych było zastosowanie zmian ciśnienia w zakresie od 0,4 do 240 MPa w temperaturze 303 K. Rozpoczęcie pomiarów następowało zatem w fazie izotropowej. Podnosząc ciśnienie do 75 MPa odnotować można przejście do fazy nematycznej. Analizując wykresy częstotliwościowej zależności dyspersji (rysunek 5.33) oraz absorpcji dielektrycznej (rysunek 5.34) zauważyć należy, iż w fazie izotropowej wartość ϵ' sięga 25, a ϵ'' osiąga wartość 5, natomiast w fazie nematycznej ϵ' dochodzi do 67, a ϵ'' do 24. Ciśnienie 240 MPa w przypadku temperatury 303 K okazało się niewystarczające, aby badana substancja znalazła się w fazie smektycznej. Należy jednak domniemywać, iż zastosowanie wyższego ciśnienia będzie tę fazę indukować, podobnie jak miało to miejsce podczas izotermicznych badań w temperaturze 293 K.

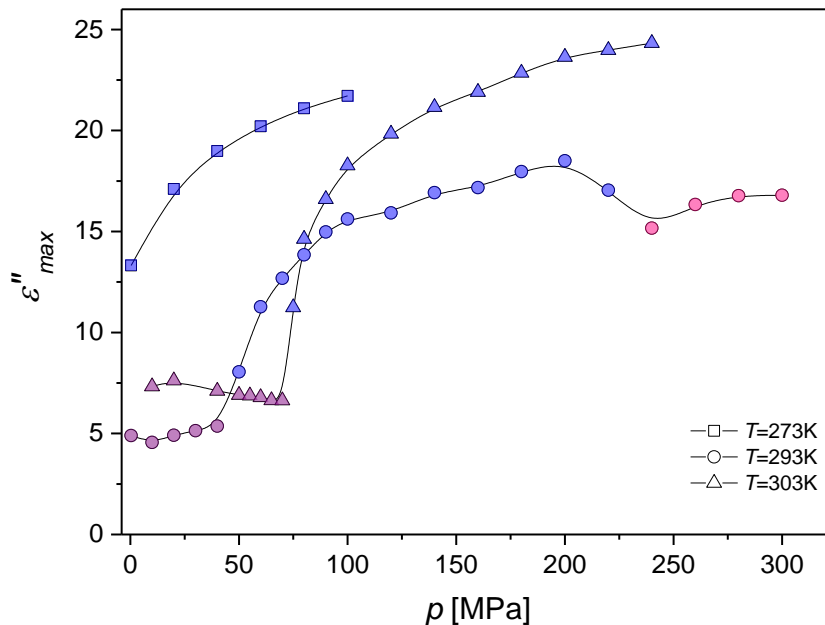
Ciekawym wydaje się porównanie wpływu ciśnienia na wartości absorpcji dielektrycznej w danej ustalonej temperaturze. Jak zatem zachowuje się wartość ϵ'' w funkcji ciśnienia w ramach jednej fazy? Odpowiedź znajduje się na rysunku 5.35.



Rysunek 5.35 Pasma absorpcji w różnych warunkach ciśnieniowych w temperaturze 273 K (271 K dla ciśnienia 220 MPa).

Rysunek 5.35, choć analogiczny w stosunku do 5.22 jest nieco bardziej wartościowy. Pozwala on bowiem na porównywanie wartości amplitudy głównych pasm absorpcyjnych w badanym związku w fazie nematycznej. O ile w przypadku wykresu 5.22 możliwe było porównanie odnotowanych wartości absorpcji pomiędzy tymi uzyskanymi w warunkach ciśnienia normalnego i podwyższonego do 220 MPa zarejestrowanych w różnych eksperymentach, to rysunek 5.35 konfrontuje wartości ϵ'' otrzymane na tej samej aparaturze. Warunki eksperymentu przy ciśnieniu 0,4 MPa i w temperaturze 273 K uznać można za bliskie ciśnieniu atmosferycznemu. Rysunek uzupełnia pasmo absorpcji dielektrycznej zarejestrowane przy ciśnieniu 100 MPa w temperaturze równej 273 K oraz przy ciśnieniu 220 MPa w temperaturze 271 K uzyskane w eksperymencie izobarycznym. Porównanie danych zgromadzonych na rysunku 5.35 prowadzi do wniosku, iż zwiększanie w stałej temperaturze ciśnienia przesuwa pasma absorpcji w kierunku niższych częstotliwości, czyli wydłuża czasy relaksacji występujących procesów. Kształt pasm wydaje się podobny, natomiast obserwowana jest zmiana

wartości ich amplitudy. Otóż, w miarę zwiększania ciśnienia, następuje także zwiększenie gęstości momentów dipolowych reorientujących molekuł, co wynika ze zmniejszaniem objętości poddanej kompresji próbki. W ten sposób można tłumaczyć zwiększającą się wraz z ciśnieniem intensywność rejestrowanych pasm.

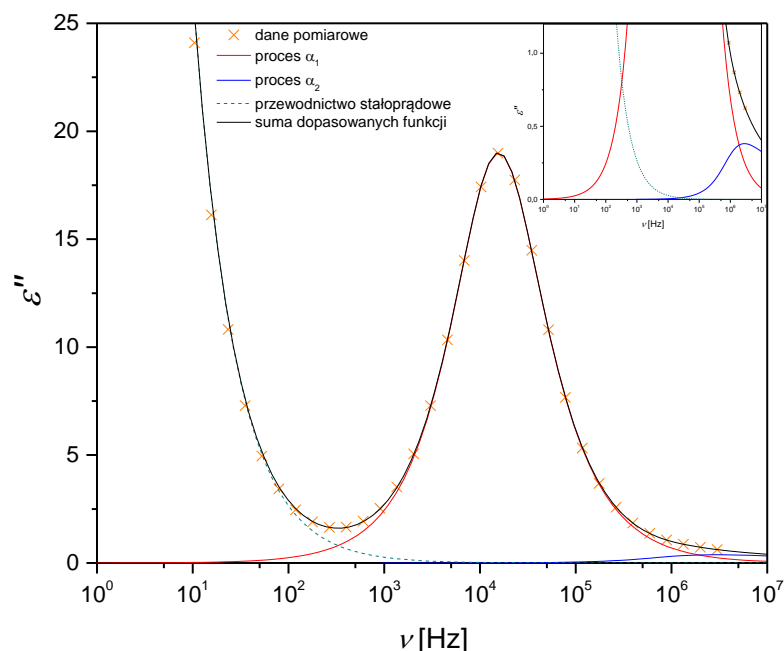


Rysunek 5.36 Ciśnieniowa zależność maksymalnych wartości absorpcji dielektrycznej dla temperatur 273 K, 293 K oraz 303 K. Kolorami zaznaczono fazy: ciecz izotropową ■, nematyk ●, smektyk ▲.

Korzystając z maksymalnych wartości absorpcji dielektrycznej dla poszczególnych wartości ciśnienia, zarejestrowanych w ramach eksperymentu izotermicznego, sporządzono wykres 5.36, dzięki któremu przedstawić można ciśnieniowy diagram fazowy 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu. Zmiany wartości ϵ''_{max} przedstawione zostały dla trzech izoterm i przynoszą wnioski zbieżne z analizą wykresów absorpcji i dyspersji (rysunki 5.29-5.34). Interpretacja wyników izotermicznego eksperymentu dielektrycznego od strony przejść fazowych, pozwala stwierdzić egzystencję trzech faz. W przypadku izotermi $T=293$ K podnosząc ciśnienie powyżej 50 MPa badana substancja przechodziła z fazy izotropowej do nematyka. Natomiast faza smektyczna, wyindukowana przez wysokie ciśnienie zaobserwowana została dla ciśnień powyżej 220 MPa. Bardziej szczegółowe spojrzenie na tę fazę będzie możliwe po przedstawieniu wyników dotyczących dynamiki molekularnej w dalszej części niniejszego rozdziału. Dla temperatury 303 K, przebieg zależności $\epsilon''_{max}(p)$ pozwala stwierdzić przejście pomiędzy fazą izotropową, a nematyczną, kiedy ciśnienie osiąga 75 MPa. Dalsze zwiększanie jego wartości, aż do 240 MPa nie skutkowało przejściem do fazy smektycznej, jednak bazując na wynikach dla temperatury 293 K można domniemywać, iż takie przejście powinno nastąpić w wyższych ciśnieniach. Dla temperatury 273 K możliwe było obserwowanie jedynie fazy nematycznej. Temperatura, w jakiej następowało przejście nematyka do fazy izotropowej przy ciśnieniu atmosferycznym wynosiła 279 K, pomiary ciśnieniowe w niższej temperaturze uniemożliwiają obserwowanie cieczy izotropowej [178].

Już wnikliwe przyjrzenie się rysunkowi 5.35 przedstawiającemu pasma absorpcyjne nasuwa spostrzeżenie, iż w fazie nematycznej dynamika molekuł 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu

jest podobna w przypadku badań w warunkach ciśnienia atmosferycznego i podwyższonego. Zbadanie procesów relaksacyjnych wykonane z wykorzystaniem równania Havriliaka-Negami pozwoli na określenie złożoności pasm absorpcji.



Rysunek 5.37 Pasma absorpcji dielektrycznej procesów strukturalnych α_1 oraz α_2 zarejestrowane w temperaturze 273 K przy ciśnieniu 40 MPa w fazie nematycznej.

Widmo absorpcyjne uzyskane w temperaturze 273 K oraz przy ciśnieniu 40 MPa składa się z dwóch pasm związanych z relaksacjami strukturalnymi, co przedstawia rysunek 5.37. Podobnie, jak w warunkach izobarycznych przy ciśnieniu atmosferycznym oraz podwyższonym do 220 MPa, także podczas eksperymentu izotermicznego, w fazie nematycznej analiza zależności $\epsilon''(\log \nu)$ prowadzi do wyodrębnienia dwóch pasm absorpcyjnych. Główne pasmo o dużej intensywności swoje źródło bierze w ruchu molekuł wokół osi krótkiej (tzw. ruchy flip-flop), a pasmo o małej amplitudzie przypisujemy ruchom precesyjnym cząsteczek. Jak zatem zmiana ciśnienia w warunkach izotermicznych wpływa na relaksacje strukturalne α_1 oraz α_2 ?

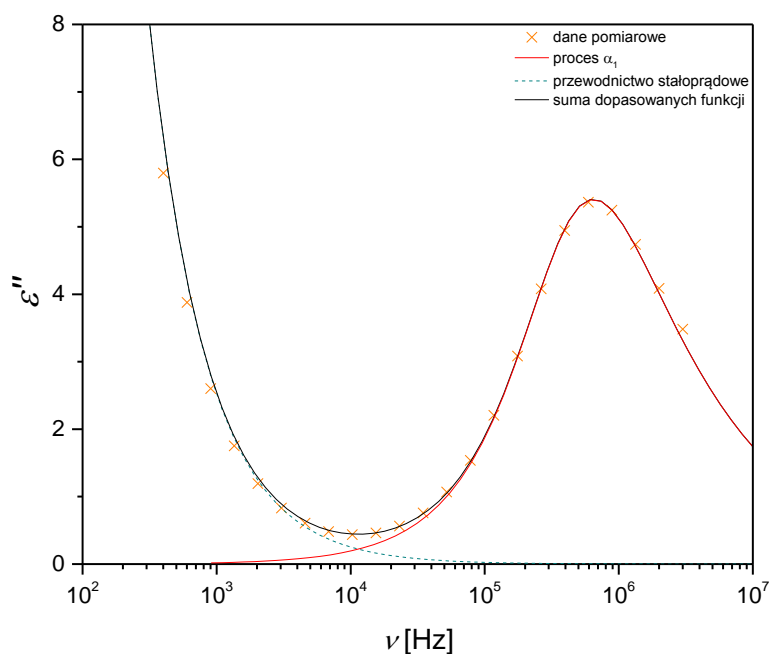
W przedstawionym na rysunku 5.37 przypadku pasmo absorpcji związane z procesem α_1 scharakteryzowane zostało równaniem Cole-Davidsona, parametr α w równaniu 5.1 równy jest 0, natomiast β wynosi 0,96. Płyńie stąd wniosek, iż pasmo to podobne jest swoim kształtem do tego, jakie można wykreślić korzystając z modelu Debye'a (por. rysunek 3.11). Pasma wysokoczęstotliwościowe związane z ruchami precesyjnymi molekuł mogło zostać wyseparowane w widmie dielektrycznym, także dzięki równaniu Cole-Davidsona (parametry w równaniu Havriliaka-Negami: $\alpha = 0$, $\beta = 0,96$). Porównując kształt pasm absorpcyjnych w warunkach izotermicznych, z tymi uzyskanymi w przypadku eksperymentów izobarycznych przy ciśnieniu normalnym i podwyższonym należy zauważyć, iż w fazie nematycznej różnią się one wartościami współczynnika poszerzenia asymetrycznego. W fazie nematycznej przy ciśnieniu 0,1 MPa wahał się on w okolicach 0,7, a kiedy ciśnienie było podniesione do 220 MPa parametr β osiągał wartości powyżej 0,9. Wyniki ciśnieniowych pomiarów izotermicznych

sugerują, że podniesienie ciśnienia skutkuje zbliżeniem się kształtu pasm głównej relaksacji α_1 do takich, które można nakreślić korzystając z funkcji Debye'a. Nadmienić jednak należy, że dokładne dopasowanie do danych doświadczalnych daje jedynie równanie Cole-Davidsona.

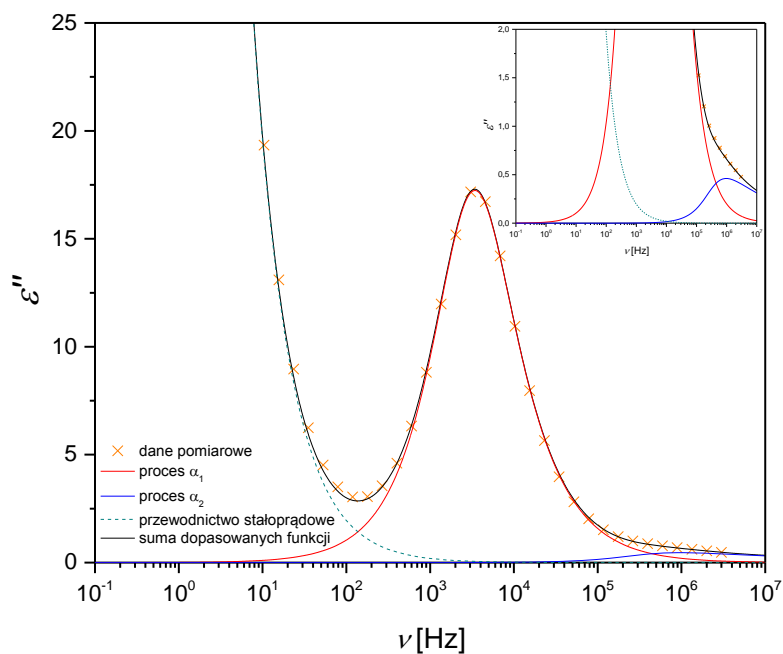
Powstawanie relaksacji strukturalnej α_2 w związku 4CFPB związane jest z ruchem precesyjnym molekuł. Pasma absorpcyjne relaksacji α_2 zostało wyseparowane w widmie dielektrycznym w temperaturze 273 K i przy ciśnieniu 40 MPa przy użyciu równania Cole-Davidsona. Najlepsze dopasowanie do danych doświadczalnych równania 5.1 otrzymuje się dla parametru poszerzenia symetrycznego równego 0 oraz parametru poszerzenia asymetrycznego równego 0,26. Pasma relaksacji w warunkach ciśnienia atmosferycznego i podwyższonego do 220 MPa, w fazie nematycznej również było opisywane równaniem Cole-Davidsona, jednak z parametrem β oscylującym wokół 0,4. Przy ciśnieniu normalnym amplituda pasma α_2 stanowi około 7 % amplitudy pasma głównego, zaś w eksperymencie izobarycznym przy ciśnieniu 220 MPa wartość ta wynosiła 1,5 %. Na wykresie 5.37 intensywność pasma związanego z relaksacją α_2 stanowi 2 % pasma α_1 . Fakt ten prowadzi do wniosku, iż poddanie substancji 4CFPB działaniu podwyższonego ciśnienia sprawia, że nieco większy udział w widmie dielektrycznym mają ruchy wokół osi krótkiej molekuł niż ruchy precesyjne.

Czasy relaksacji procesów strukturalnych τ w fazie nematycznej przy ciśnieniu 40 MPa w temperaturze 273 K wynoszą dla relaksacji α_1 $1,05 \cdot 10^{-5}$ s, natomiast dla α_2 - $1,66 \cdot 10^{-7}$ s. Uległy one wydłużeniu w porównaniu z czasami relaksacji, które zostały wyznaczone w podobnej temperaturze w trakcie eksperymentu przy ciśnieniu normalnym. Podobnie jak pasma absorpcyjne, także przewodnictwo jonowe, do którego zostało dopasowane równanie 5.1 z parametrami $A=2,65 \cdot 10^2$ oraz wykładnikiem $a=1$, uległo pod wpływem ciśnienia przesunięciu w kierunku niższych częstotliwości.

Część eksperymentu izotermicznego, kiedy zmiany ciśnienia zastosowano dla temperatury 293 K wydaje się bardzo ciekawa z uwagi na obserwowany dla tej izotermy polimorfizm (rysunek 5.36). Zastanawia jakie ruchy molekularne udało się zaobserwować w poszczególnych fazach. Widmo absorpcyjne w temperaturze 293 K przy ciśnieniu 40 MPa, gdy badana substancja znajduje się w fazie izotropowej pokazuje istnienie jedynie ruchów flip-flop, obserwowanych w postaci pasma relaksacyjnego α_1 , co przedstawia Rys. 5.38. Na odpowiednie dopasowanie funkcji do danych eksperymentalnych pozwala model Cole-Davidsona, gdyż w zastosowanym równaniu Havriliaka-Negami $\alpha=0$ oraz $\beta=0,58$. Wartości te uznać należy za zbliżone do otrzymanych dla eksperymentu przeprowadzonego przy ciśnieniu atmosferycznym. Czas relaksacji strukturalnej α_1 wynosi w temperaturze 293 K przy ciśnieniu 40 MPa $3,38 \cdot 10^{-7}$ s. Niskoczęstotliwościowa część widma absorpcyjnego związanego z występowaniem przewodnictwa stałoprądowego opisana została czynnikiem $\frac{A}{\omega^a}$ w równaniu 5.1 przy użyciu parametrów $a=1$ oraz $A=2,52 \cdot 10^3$.



Rysunek 5.38 Pasma absorpcji dielektrycznej procesu strukturalnego α_1 zarejestrowane w temperaturze 293 K przy ciśnieniu 40 MPa w fazie izotropowej.

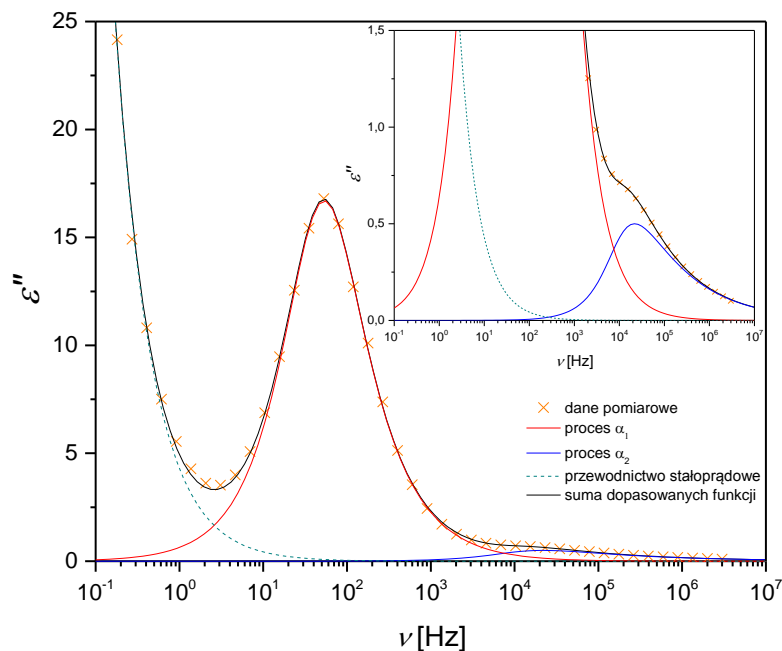


Rysunek 5.39 Pasma absorpcji dielektrycznej procesów strukturalnych α_1 , α_2 zarejestrowane w temperaturze 293 K przy ciśnieniu 160 MPa w fazie nematicznej.

Zwiększanie ciśnienie powyżej 50 MPa w temperaturze 293 K skutkuje otrzymaniem fazy nematicznej. Rysunek 5.39 prezentuje zależność $\varepsilon''(\log \nu)$ przy ciśnieniu 160 MPa dla omawianej

izotermy. Widoczne są dwa pasma związane z relaksacjami strukturalnymi. Obydwa charakteryzuje równanie Cole-Davidsona (w równaniu Havriliaka-Negami parametr $\alpha=0$), chociaż z zupełnie inną wartością parametru poszerzenia asymetrycznego. Podobnie jak w temperaturze 273 K, pasmo związane z relaksacją α_1 jest zbliżone do pasma jakie nakreślić można funkcją Debye'a (parametr $\beta=0,90$). Pasma α_2 wykazuje natomiast znaczną asymetryczność, parametr poszerzenia asymetrycznego wynosi 0,26. Amplituda pasma związanego z precesją molekuł stanowi 2,7 % głównego pasma absorpcyjnego. Czasy relaksacji, dla procesów, których genezą jest ruch molekuł wokół osi krótkiej oraz ruch precesyjny wynoszą odpowiednio $5,03 \cdot 10^{-5}$ s oraz $4,90 \cdot 10^{-7}$ s. Przewodnictwo stałoprądowe opisane zostało z użyciem wykładnika a równego 1 oraz parametru A o wartości $1,95 \cdot 10^2$.

Rysunek 5.40 przynosi odpowiedź na pytanie jak wygląda dynamika molekuł 4CFPB w indukowanej wysokim ciśnieniem fazie smektycznej. Wykres ten przedstawia zależność $\epsilon''(\log \nu)$ w temperaturze 293 K, przy ciśnieniu 300 MPa. W fazie smektycznej 4CFPB obserwowane są – podobnie jak w nematyku – dwa procesy strukturalne. Pasma, którego pochodzenie związane jest z ruchami flip-flop opisuje równanie 5.1 z parametrami kształtu: $\alpha=0$, $\beta=0,90$, a więc model Cole-Davidsona. Kształt pasma relaksacji α_1 nie jest zatem czuły na przejście fazowe nematyk – smektyk w substancji 4CFPB. Do części widma absorpcyjnego, która związana jest z występowaniem relaksacji α_2 dopasowana została funkcja Cole-Davidsona z parametrem poszerzenia asymetrycznego równym 0,38, a więc po przejściu do fazy smektycznej obserwowany jest dość znaczny wzrost wartości współczynnika poszerzenia asymetrycznego. Stosunek amplitudy pasm relaksacji α_2 do α_1 w smektyku oraz nematyku są bardzo zbliżone. Przy ciśnieniu 300 MPa intensywność pasma absorpcji będącego wynikiem precesyjnych ruchów molekuł stanowi 3% amplitudy pasma relaksacji α_1 .

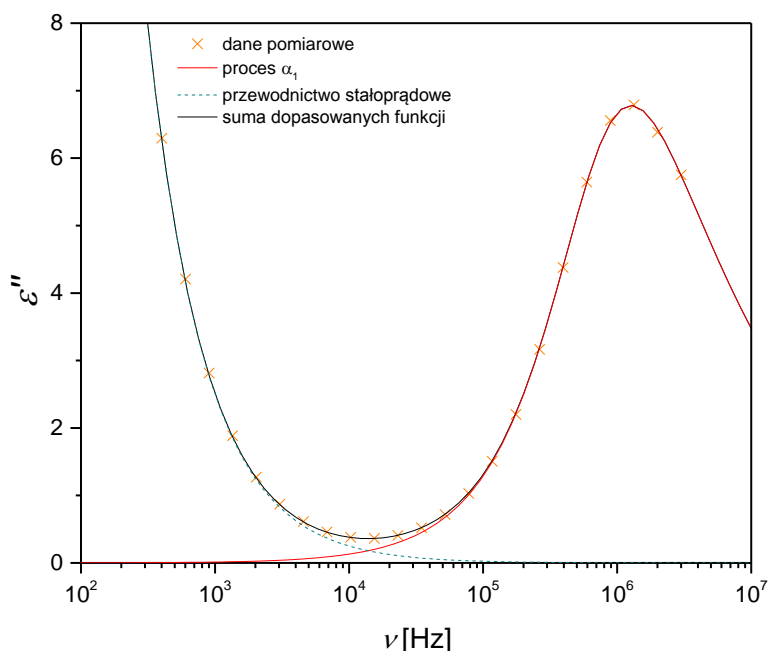


Rysunek 5.40 Pasma absorpcji dielektrycznej procesów strukturalnych α_1 oraz α_2 zarejestrowane w temperaturze 293 K przy ciśnieniu 300 MPa w fazie smektycznej.

Czasy relaksacji α_1 i α_2 przy ciśnieniu 300 MPa w temperaturze 293 K wynoszą odpowiednio $3,23 \cdot 10^{-3}$ s oraz $1,58 \cdot 10^{-5}$ s. Parametry równania 5.1 opisujące przewodnictwo stałoprądowe na

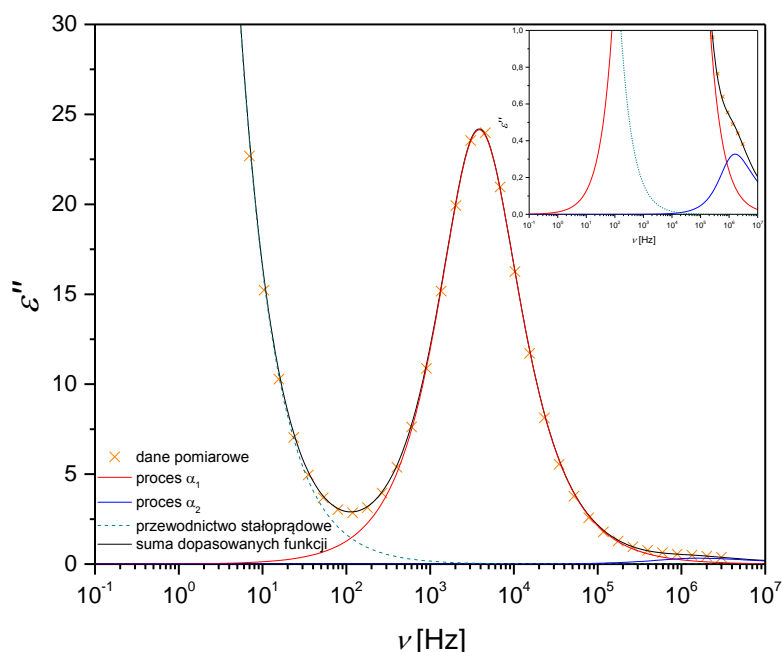
rysunku 5.40 mają wartość $a=1$, $A= 4,29$. Rysunki 5.38-5.40 unaocniają fakt przesuwania się obserwowanego widma dielektrycznego w kierunku niższych częstotliwości, a co za tym idzie wydłużaniu się czasów relaksacji w miarę wzrostu ciśnienia w ustalonej temperaturze.

Trzecia część badań dynamiki molekularnej w warunkach izotermicznych podczas eksperymentu ciśnieniowego przebiegała w temperaturze ustalonej na 303 K. W związku z tym, początkowo substancja znajdowała się w fazie izotropowej, dla której wykres $\epsilon''(\log \nu)$ przy ciśnieniu 60 MPa prezentuje rysunek 5.41. Widoczne jest na nim pasmo głównej relaksacji strukturalnej, do którego dopasowana została funkcja Cole-Davidsona, o zbliżonym parametrze poszerzenia asymetrycznego ($\beta = 0,58$), jak w przypadku temperatury 293 K. Czas relaksacji wyznaczony na podstawie dopasowania równania 5.1 do danych eksperymentalnych wynosi $2,14 \cdot 10^{-7}$ s. Widoczne w niskich częstotliwościach na rysunku 5.41 przewodnictwo stałoprądowe opisane zostało parametrami a równym 1 oraz A równym $2,50 \cdot 10^3$.



Rysunek 5.41 Pasmo absorpcji dielektrycznej procesu strukturalnego α_1 zarejestrowane w temperaturze 303 K przy ciśnieniu 60 MPa w fazie izotropowej.

W temperaturze 303 K zwiększenie ciśnienia powyżej 75 MPa powoduje przejście z fazy cieczy izotropowej do nematyka. Na rysunku 5.42 przedstawione zostały wyniki pomiarów ϵ'' zarejestrowanych w fazie nematycznej przy ciśnieniu 220 MPa. W takich warunkach równanie Havriliaka-Negami, które posłużyło do opisanie danych pomiarowych zostało zastosowane dla pasma relaksacji α_1 z następującymi parametrami kształtu: $\alpha = 0$, $\beta = 0,96$. Pasma relaksacji strukturalnej α_2 charakteryzuje równanie 5.1 ze współczynnikami $\alpha = 0$ oraz $\beta = 0,56$. W omawianych warunkach amplituda mniej intensywnego pasma stanowi 1,4 % pasma relaksacji α_1 . Czas relaksacji procesu α_1 wynosi $4,27 \cdot 10^{-5}$ s, natomiast dla procesu α_2 parametr τ jest równy $1,55 \cdot 10^{-7}$ s. W niskich częstotliwościach pomiarowych wkład od przewodnictwa stałoprądowego opisany został parametrami: $a=1$, $A= 1,63 \cdot 10^2$.



Rysunek 5.42 Pasma absorpcji dielektrycznej procesów strukturalnych α_1 oraz α_2 zarejestrowane w temperaturze 303 K przy ciśnieniu 220 MPa w fazie nematycznej.

Tabela 5.7 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesów relaksacji strukturalnej α_1 , α_2 uzyskanych w temperaturze 273 K w fazie nematycznej. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Proces		α_1				α_2			
p [MPa]	ΔV	τ [s]	α	β	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$	τ [s]	α	β	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$
0,4	79,57 cm ³ /mol	$3,18 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,89	28,01				
20		$5,12 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,89	36,00				
40		$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,96	38,69	$1,66 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,26	1,61
60		$2,22 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,96	41,21	$2,64 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,26	1,50
80		$4,72 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,97	43,23	$4,77 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,30	1,22
100		$9,67 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,97	44,67	$8,41 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,30	1,14

Tabela 5.8 Parametry dopasowań równania 5.1 do danych eksperymentalnych dla przewodnictwa jonowego uzyskanych w czasie eksperymentu izotermicznego w temperaturze 273 K. Błędy oszacowania parametrów A , a nie przekraczają 3 %.

p [MPa]	A	a
0,4	$5,00 \cdot 10^2$	1,00
20	$4,30 \cdot 10^2$	1,00
40	$2,65 \cdot 10^2$	1,00
60	$1,49 \cdot 10^2$	1,00
80	$8,35 \cdot 10^1$	1,00
100	$5,25 \cdot 10^1$	1,00

Tabela 5.9 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesów relaksacji strukturalnej α_1 , α_2 uzyskanych w temperaturze 293 K w fazie izotropowej, nematycznej oraz smektycznej. Kolorami zaznaczono poszczególne fazy. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Proces		α_1				α_2			
p [MPa]	ΔV	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$
0,4	49,79 cm ³ /mo	$1,68 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,58	12,79				
20		$1,98 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,58	12,79				
40		$3,38 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,58	14,10				
60	74,63 cm ³ /mol	$2,26 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,75	26,00				
80		$4,21 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,82	31,00				
100		$7,70 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,90	32,62				
120		$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,86	34,81				
140		$2,30 \cdot 10^{-5}$	0,00	1,00	34,00				
160		$5,03 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,90	36,27	$4,90 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,26	1,95
180		$8,75 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,92	37,18	$7,70 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,29	1,82
200		$1,69 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,91	39,06	$1,14 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,29	1,64
220		$3,23 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,88	36,28	$1,59 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,39	1,65
240		$5,88 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,85	33,05	$3,50 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,39	1,90
260	70,15 cm ³ /mol	$9,23 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,93	33,43	$6,50 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,39	1,96
280		$1,77 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,89	35,81	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,40	1,64
300		$3,23 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,90	34,97	$1,58 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,38	1,66

Tabela 5.10 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych dla przewodnictwa jonowego uzyskanych w czasie eksperymentu izotermicznego w temperaturze 293 K. Kolorami zaznaczono poszczególne fazy obserwowane dla 4CFPB. Błędy oszacowania parametrów A , a nie przekraczają 3 %.

p [MPa]	A	a
0,4	$4,73 \cdot 10^3$	1,00
20	$4,24 \cdot 10^3$	1,00
40	$2,52 \cdot 10^3$	1,00
60	$1,80 \cdot 10^3$	1,00
80	$1,20 \cdot 10^3$	1,00
100	$7,30 \cdot 10^2$	1,00
120	$5,00 \cdot 10^2$	1,00
140	$3,17 \cdot 10^2$	1,00
160	$1,95 \cdot 10^2$	1,00
180	$1,26 \cdot 10^2$	1,00
200	$8,29 \cdot 10^1$	1,00
220	$4,71 \cdot 10^1$	1,00
240	$2,42 \cdot 10^1$	1,00
260	$1,41 \cdot 10^1$	1,00
280	$8,00 \cdot 10^0$	1,00
300	$4,29 \cdot 10^0$	1,00

Tabela 5.11 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesów relaksacji strukturalnej α_1 , α_2 uzyskanych w temperaturze 303 K w fazie izotropowej i nematycznej. Kolorami zaznaczono poszczególne fazy. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Proces		α_1				α_2			
p [MPa]	ΔV	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$
0,4	78,63 cm ³ /mol	-	-	-	-				
20		$5,80 \cdot 10^{-8}$	0,00	(0,70)	18,00				
40		$1,25 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,43	22,10				
60		$2,14 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,51	18,96				
70		$2,80 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,51	18,96				
80	69,93 cm ³ /mol	$7,70 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,86	31,36				
100		$1,53 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,93	37,66				
120		$2,85 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,94	40,91				
140		$5,01 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,95	43,20				
160		$8,72 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,95	45,46				
180		$1,46 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,96	46,81	$4,40 \cdot 10^{-8}$	0,00	(1,00)	0,70
200		$2,41 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,98	47,65	$9,00 \cdot 10^{-8}$	0,00	(0,99)	0,76
220		$4,27 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,96	49,51	$1,55 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,56	0,87
240		$6,91 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,95	50,52	$3,03 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,37	1,05

Tabela 5.12 Parametry dopasowań równania 5.1 do danych eksperymentalnych dla przewodnictwa jonowego uzyskanych w czasie eksperymentu izotermicznego w temperaturze 303 K. Błędy oszacowania parametrów A i a nie przekraczają 3 %.

p [MPa]	A	a
0,4	$5,41 \cdot 10^3$	1,00
20	$5,13 \cdot 10^3$	1,00
40	$3,60 \cdot 10^3$	1,00
60	$2,50 \cdot 10^3$	1,00
70	$2,13 \cdot 10^3$	1,00
80	$2,15 \cdot 10^3$	1,00
100	$1,64 \cdot 10^3$	1,00
120	$1,11 \cdot 10^3$	1,00
140	$7,66 \cdot 10^2$	1,00
160	$5,21 \cdot 10^2$	1,00
180	$3,57 \cdot 10^2$	1,00
200	$2,42 \cdot 10^2$	1,00
220	$1,63 \cdot 10^2$	1,00
240	$1,06 \cdot 10^2$	1,00

W tabelach 5.7 -5.12 zebrano parametry dopasowań funkcji Havriliaka-Negami (równanie 5.1) do danych eksperymentalnych uzyskanych w trzech ustalonych temperaturach. Tabele 5.7 oraz 5.8 dotyczą odpowiednio parametrów związanych z pasmami absorpcyjnym oraz przewodnictwem stałoprądowym, jakie obserwowane są w temperaturze 273 K przy zmiennym ciśnieniu. Tabela 5.9

zawiera parametry dopasowań pasm absorpcyjnych w trzech fazach obserwowanych w temperaturze 293 K, fazy izotropowej, nematycznej oraz smektycznej. Natomiast kolejne zestawienie wyników - tabela 5.10 - jest zbiorem parametrów charakteryzujących przewodnictwo jonowe w temperaturze 303 K w zmiennych warunkach ciśnieniowych. W tabeli 5.11 zebrano wyniki dopasowań do danych eksperymentalnych dla procesów relaksacji strukturalnej α_1 , α_2 uzyskanych w temperaturze 303 K w fazie izotropowej i nematycznej, a w tabeli 5.12 dane dotyczące przewodnictwa stałoprądowego w tej temperaturze. Gdy analizujemy współczynniki dopasowań równania 5.1, zawarte w tabelach 5.7, 5.9, 5.11, dla obu relaksacji strukturalnych widać, że we wszystkich stanach skupienia 4CFPB podczas ciśnieniowego eksperymentu izotermicznego funkcją, która była konieczna do najlepszego dopasowania do danych pomiarowych okazał się model Cole-Davidsona ($\alpha = 0$).

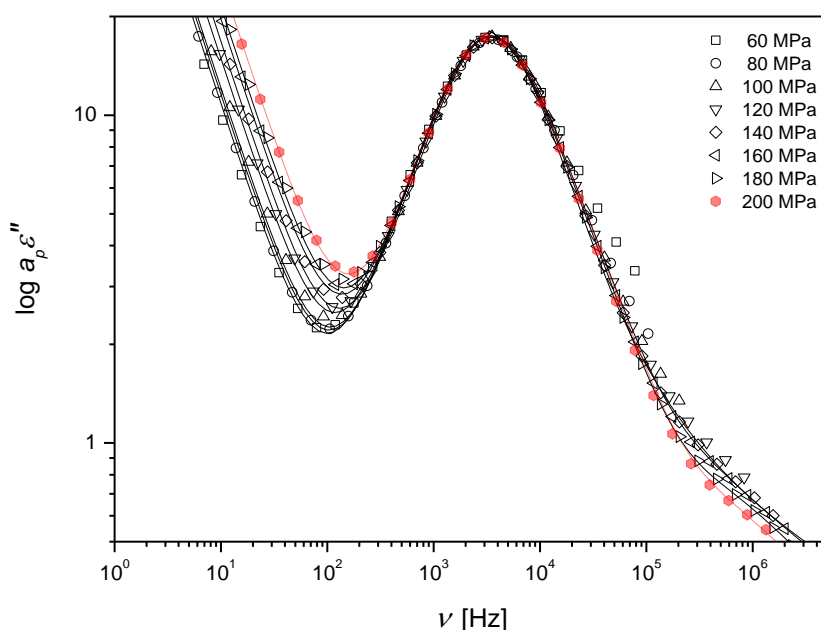
Omówienie współczynników korelacji uzyskanych w poszczególnych fazach staje się bardzo wartościowe w odniesieniu do wyników uzyskanych przy ciśnieniu normalnym. Zmiany ciśnienia pozwalają na stworzenie ciekawych warunków umożliwiających porównanie ich wpływu na ruchy molekuł. Współczynnik korelacji lokalnych (wzór 5.4), wyznaczony w czasie badań ciśnieniowych, prowadzi do wniosku, że korelacje tego typu nie są rejestrowane. W fazie izotropowej badanego związku, gdzie obserwowano relaksację α_1 , współczynnik m oscylował podczas badań izotermicznych wokół zbliżonej wartości. W przypadku badań w temperaturze 293 K jego wartość wynosiła średnio 0,58, a w temperaturze 303 K – 0,54. W trakcie eksperymentu przy ciśnieniu atmosferycznym parametr m wynosił 0,75. Świadczy to, o tym, iż przy zwiększaniu ciśnienia dość zdecydowanie rosną korelacje dalekozasięgowe ruchów flip-flop molekuł w cieczy izotropowej.

W fazie nematycznej parametry korelacji ulegają zmianie. Eksperyment w ciśnieniu 220 MPa, omówiony w rozdziale 5.2.1 wykazał, iż korelacje w skali dalekiego zasięgu dla obrotów molekuł wokół osi krótkiej są bardzo słabe ($m=0,96$). Analogiczna sytuacja obserwowana jest w wynikach pomiarów izotermicznych. Współczynnik m osiąga duże wartości w okolicach 0,9, co świadczy o bardzo niewielkich korelacjach. Na tle badań dielektrycznych pomiarów temperaturowych przy ciśnieniu 0,1 MPa korelacje te są nieco mniejsze. Precesja molekuł wykazywała większe skorelowanie od ruchów flip-flop w każdym warunkach. Przypominając, proces ten charakteryzował współczynnik m o wartości 0,42 w ciśnieniu normalnym. Wartość ta nie zmieniała się znacząco po zwiększeniu ciśnienia. Podczas izobarycznych pomiarów przy ciśnieniu 220 MPa parametr korelacji dalekozasięgowych wynosił $m=0,41$. Ciśnieniowe pomiary izotermiczne powodują jednak, że współczynnik m osiąga nieco mniejsze wartości, czyli w takich warunkach korelacje dalekiego zasięgu precesji molekuł zwiększają się. W temperaturze 273 K, parametr m wynosił 0,28, a w $T=293$ K był równy 0,30. Pomiary w najwyższej temperaturze 303 K, przy ciśnieniach 180 - 200 MPa były obarczone większym błędem, mającym wpływ szczególnie na współczynnik asymetrycznego poszerzenia pasma, a tym samym współczynnik korelacji dalekozasięgowych. Pojawiające się w częstotliwościowym oknie pomiarowym pasmo procesu α_2 nie było obserwowane w całości (brakowało części w częstotliwościach wyższych od ν_{max}). Z uwagi na ten fakt, należy uznać, że poprawne wartości współczynnika m uzyskano dla ciśnień 220-240 MPa - wówczas jego średnia wartość wynosi 0,47.

Wyindukowanie fazy smektycznej możliwe było dla jednej z izoterm, dla której temperatura została ustalona na 293 K. Z uwagi na fakt, że faza ta nie występuje w badanej substancji przy ciśnieniu atmosferycznym nie jest możliwe porównanie parametrów w różnych warunkach ciśnieniowych. Istotnym jest jednak skonfrontowanie rezultatów uzyskanych z opisaniami pasm absorpcji równaniem 5.1 z danymi otrzymanymi dla fazy nematycznej. Pozwoli to ocenić jaka faza smektyczna została zaobserwowana. Nieznaczące są różnice w parametrach kształtu, a co za tym idzie także we współczynnikach korelacji oraz wartości β_{KWW} . Dla pasma procesu będącego wynikiem ruchów flip-flop

różnice nie są zauważalne (tabela 5.11). Kształt pasma procesu α_2 jest bardziej czuły na przejście fazowe nematyk – smektyk. Korelacje ruchów precesyjnych w skali dalekiego zasięgu ulegają osłabieniu, a pasma absorpcyjne zwężeniu. Wyniki te sugerują iż faza smektyczna jest fazą cieczipodobną – Sm A, gdyż parametry opisujące dynamikę w tej fazie nie różnią się znacząco od tych dla fazy nematycznej.

Przewodnictwo stałoprądowe w warunkach ciśnienia podwyższonego charakteryzuje prosta zależność z wykładnikiem a równym 1 w równaniu 5.1. Wartość ta jest stała dla każdej z izoterm w całym zakresie ciśnień, niezależnie od fazy w jakiej znajdowała się substancja. Zmiany współczynnika A skorelowane są z przesuwaniem się widma w kierunku niższych częstotliwości pomiarowych wraz ze wzrastającym ciśnieniem i temperaturą. Wyniki dopasowań niskoczęstotliwościowych fragmentów widma dielektrycznego zebrano w tabelach 5.8 dla izotermy 273 K, 5.10 dla 293 K oraz 5.12 dla 303 K.

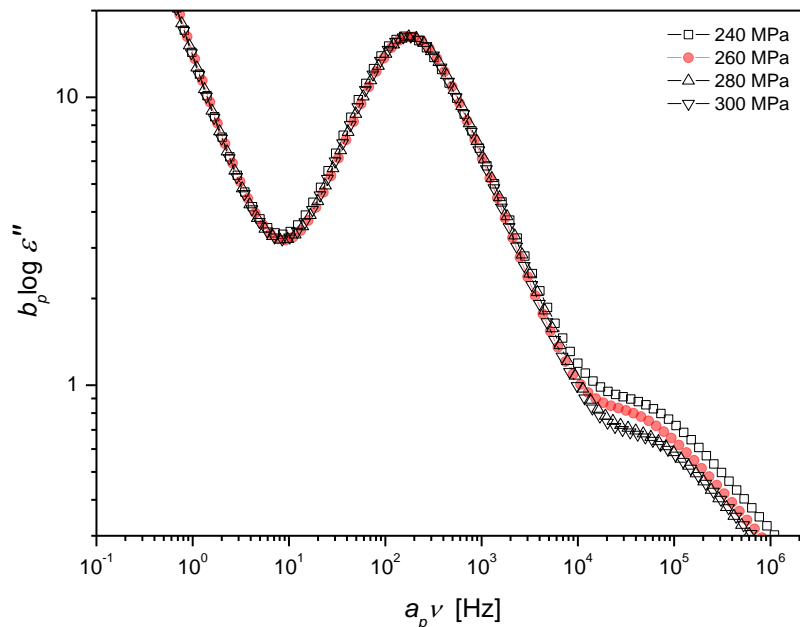


Rysunek 5.43 Porównanie absorpcji dielektrycznej dla różnych ciśnień w fazie nematycznej w temperaturze 293 K. Dane zostały przeskalowane do tych zarejestrowanych przy ciśnieniu 200 MPa. a_p, b_p – stałe skalujące.

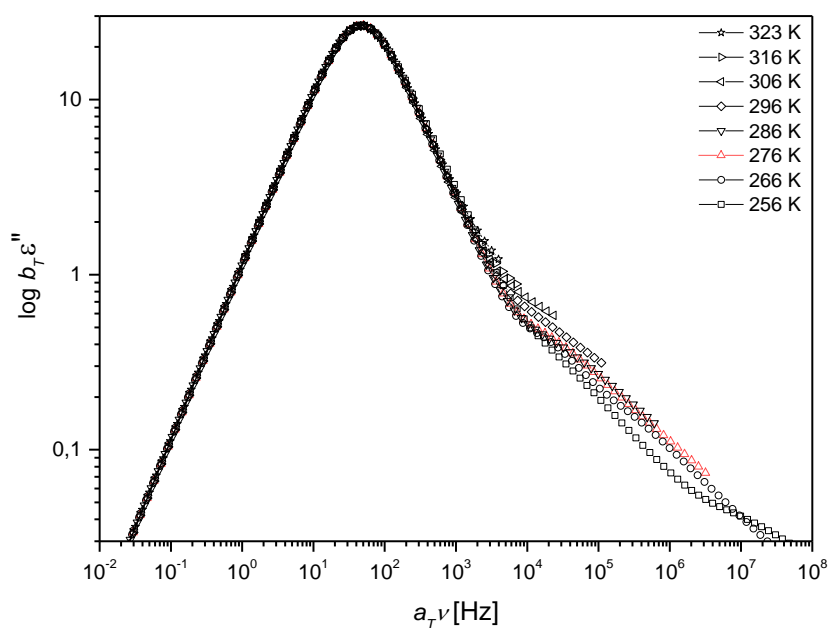
W celu porównania wpływu ciśnienia i temperatury na dynamikę molekularną na rysunkach 5.43 oraz 5.44 zebrano wyniki absorpcji dielektrycznej otrzymane w temperaturze 293 K dla różnych ciśnień. Zostały one przeskalowane do danych otrzymanych w pomiarach przy ciśnieniu 200 MPa w fazie nematycznej (rysunek 5.43) oraz 260 MPa w fazie smektycznej (rysunek 5.44).

W fazie smektycznej pasma absorpcji dielektrycznej, których powstawanie łącznie jest z głównym procesem α_1 okazują się niewrażliwe na zmiany ciśnienia. Natomiast, wkład pochodzący od szybszego procesu strukturalnego α_2 spada wraz z rosnącym ciśnieniem, a sam proces absorpcji dielektrycznej jest nieznacznie przesunięty w kierunku niższych częstotliwości. Daje się zauważyć, że przesunięcie przewodnictwa stałoprądowego w kierunku wyższych częstotliwości wraz z rosnącymi wartościami ciśnienia ma miejsce jedynie w fazie nematycznej. W smektyku przewodnictwo jonowe

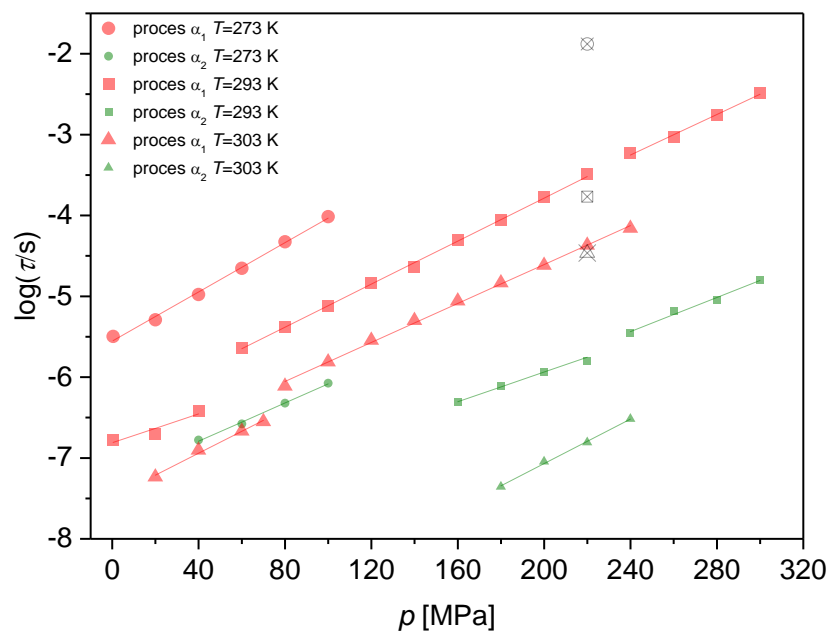
nie jest czułe na zmiany ciśnienia. Dla danych dielektrycznych otrzymanych dla ciśnień mniejszych od 40 MPa, w fazie izotropowej skalowanie nie wykazuje wpływu ciśnienia na kształt widm. Na rysunku 5.45 przedstawione zostały krzywe $\log \varepsilon''(\log \nu)$, zarejestrowane przy ciśnieniu 220 MPa w eksperymencie izobarycznym dla różnych temperatur w fazie nematicznej [120], które przeskalowane zostały do danych otrzymanych w temperaturze 276 K. Kształt pasm procesu α_1 nie zmienia się, co koresponduje z niezmiennymi w całym zakresie temperaturowym wartościami parametru Kohlrauscha – Williamsa – Wattsa (β_{KWW}) [152,163]. Wzrost temperatury przy ustalonym podwyższonym ciśnieniu dawał efekt bardzo małego wzrostu amplitudy pasm procesu α_2 oraz procesu drugorzędowego β [8], a także niewielkie przesunięcie na wykresie $\log \varepsilon''(\log \nu)$ danych dla przewodnictwa jonowego w kierunku niższych częstotliwości. Dane te nie są widoczne na wykresie 5.45, ponieważ dopasowana funkcja opisująca przewodnictwo stałoprądowe została odjęta od widma w celu uzyskania lepszej dokładności przy sprawdzaniu skalowania pasm procesu głównego. Należy zauważyć, że wyniki dla 4CFPB potwierdzają relację $\tau_1(T,p) / \tau_\beta(T,p) = \text{const.}$ obserwowaną dla wielu substancji [180].



Rysunek 5.44 Porównanie absorpcji dielektrycznej dla czterech ciśnień w fazie smektycznej w temperaturze 293 K. Dane zostały przeskalowane do wartości uzyskanych przy ciśnieniu 260 MPa. a_p , b_p – stałe skalujące.



Rysunek 5.45 Porównanie absorpcji dielektrycznej w fzie nematycznej dla różnych temperatur, przy ustalonym na 220 MPa ciśnieniu. Dane zostały przeskalowane do otrzymanych w temperaturze 276 K. a_T , b_T są stałymi skalującymi. Wkład od przewodnictwa jonowego został odjęty.



Rysunek 5.46 Ciśnieniowa zależność czasów relaksacji dla trzech izoterm 273 K, 293 K oraz 303 K. Kolorem czerwonym oznaczono wyniki dla procesów α_1 , zielonym dla procesów α_2 . Dodatkowo zaznaczono wyniki uzyskane w eksperymencie izobarycznym ($p=220$ MPa) dla procesów α_1 .

Finalnym efektem badań dynamiki molekularnej w warunkach izotermicznych przy podwyższonym ciśnieniu jest sporządzenie wykresu zależności czasów relaksacji od ciśnienia. Wyniki dla trzech izoterm zostały wykreślone na rysunku 5.46. Substancja w temperaturze 273 K znajdowała się w całym zakresie ciśnieniowym (0,4-100 MPa) w fazie nematycznej. Liniowa zależność $\log\tau(p)$ pozwala, korzystając z ciśnieniowej wersji równania Arrheniusa (wzór 3.42), wyznaczyć objętość aktywacji dla poszczególnych ruchów. Dla głównego procesu α_1 w temperaturze 273 K wartość objętości aktywacji, czyli takiej, która niezbędna jest dla ruchu molekuł wynosiła $\Delta V=79,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Dla procesu α_1 , związanego z precesją molekuł wartość ΔV wynosi 61,7 cm^3/mol .

Zakres ciśnień, który zastosowano w pomiarach izotermicznych w temperaturze 293 K pozwolił na obserwację dwóch przejść fazowych. W fazie izotropowej występował jedynie proces α_1 . Objętość aktywacji dla tego procesu miała wartość 49,8 cm^3/mol . Po przejściu substancji do fazy nematycznej ($p=50 \text{ MPa}$) wartość ΔV rosła do 74,6 cm^3/mol . Dalsze zwiększanie ciśnienia powyżej 240 MPa powodowało przejście badanego związku do fazy smektycznej, wartość objętości swobodnej ulegała zmianie i wynosiła 70,2 cm^3/mol . W fazie nematycznej obserwowany był także drugi z procesów strukturalnych α_2 , charakteryzowała go wartość ΔV równa 51,0 cm^3/mol . W fazie smektycznej ΔV wynosiła 70,0 cm^3/mol .

Podczas badań prowadzonych dla izotermi $T=303 \text{ K}$ odnotowano jedno przejście fazowe pomiędzy cieczą izotropową, a nematykiem przy ciśnieniu 75 MPa. W fazie izotropowej zależność czasów relaksacji od ciśnienia procesu α_1 pozwoliła na wyznaczenie objętości swobodnej równej 78,6 cm^3/mol . W fazie nematycznej parametr ten malał osiągając 69,9 cm^3/mol . Relaksacja związana z precesją molekuł w fazie nematycznej charakteryzowała się parametrem ΔV o wartości 78,1 cm^3/mol .

Na wykresie czasów relaksacji uzyskanych w eksperymencie izotermicznym naniesiono wyniki z eksperymentu izobarycznego (Rys.5.46). Otrzymane zostały dla podobnych temperatur (271 K, 291 K oraz 301 K). Uwzględniając ten fakt należy uznać, że kompresja próbki, wpływająca na energię potencjalną cząstek, miała w obu eksperymentach podobny wpływ na parametr charakteryzujący ruchy flip-flop, jakim jest czas relaksacji procesu α_1 .

Różnice objętości swobodnej wyznaczonej dla głównego procesu relaksacyjnego α_1 pomiędzy fazą nematyczną, a smektyczną pozwalają potwierdzić wniosek, iż faza, która indukowana jest wysokim ciśnieniem jest smektykiem ciekzopodobnym typu A (SmA). Niezbyt duża różnica wartości ΔV świadczy, o tym, że obserwowana w wysokim zakresie ciśnień faza smektyczna jest nieznacznie bardziej uporządkowana od nematyka.

5.2.3 Podsumowanie badań ciśnieniowych

Dielektryczne pomiary ciśnieniowe prowadzone w dwóch etapach: izobarycznym oraz izotermicznym miały przynieść odpowiedź na pytanie jak zmiana drugiego, oprócz temperatury, parametru jakim jest ciśnienie wpływa na przejścia fazowe i dynamikę molekuł w 4-butylobenzoesanie 4-cyjano-3-fluorofenyli. Jak wygląda relacja pomiędzy czynnikiem wpływającym na energię kinetyczną cząsteczek, jakim jest temperatura, a ciśnieniem, które powoduje zmiany ich energii potencjalnej? Eksperyment izobaryczny koncentrował się na poznaniu dynamiki molekularnej w warunkach wysokiego ciśnienia. Przed pomiarami izotermicznymi prowadzonymi w ciekawym, bliskim temperatur pokojowych zakresie stawiano dodatkowy cel poznania punktów przejść fazowych i identyfikacji zarejestrowanych faz termodynamicznych.

Zwiększanie ciśnienia powoduje przesunięcie pasm absorpcyjnych w widmie dielektrycznym w kierunku niższych częstotliwości. Czasy relaksacji ulegają wydłużeniu [120]. Temperatury przejść fazowych ulegają zwiększeniu [178]. W przypadku badanego związku oba efekty były doskonale widoczne. Diagram fazowy w eksperymencie ciśnieniowym wraz z rosnącym ciśnieniem przesunął się w kierunku wyższych temperatur (np. rysunek 5.46). Badana substancja w temperaturze ustalonej na 293 K znajdowała się w fazie izotropowej do ciśnienia 50 MPa. Obserwowane było wówczas przejście fazowe do nematyka. Dalsze zwiększanie ciśnienia do 240 MPa prowadziło do wyidukowania nieobserwowanej w warunkach ciśnienia atmosferycznego cieczopodobnej fazy smektycznej (SmA). Zmiana energii potencjalnej wpływająca na porządkowanie się molekuł badanego związku pozwoliła substancji 4CFPB na uformowanie struktury o większym uporządkowaniu molekuł, jaką jest faza smektyczna. Temperatura zeszklenia wyznaczona w eksperymencie izobarycznym miała wartość 249 K. Parametr kruchości, mówiący o zdolności cieczy do przechodzenia ze szkła do fazy ciekłej jest mniejszy w warunkach ciśnienia podwyższonego ($m_p=139,5$ dla $p=0,1$ MPa i $m_p=131,2$ dla $p=220$ MPa). Tego typu relacja jest znana dla wielu glassformerów. Własność ciśnienia, jako parametru kontrolującego kruchość fazy mającej tendencje do zeszklenia [161,181,182], została spełniona w przypadku badanej substancji.

W warunkach ciśnienia podwyższonego obserwowano te same procesy relaksacyjne, co w warunkach ciśnienia normalnego. Były to procesy strukturalne α_1 oraz α_2 , których źródłem są odpowiednio ruchy molekuł wokół osi krótkiej oraz ich ruchy precesyjne. Proces drugorzędowy β obserwowany był już w temperaturach nieco wyższych od T_g . Entalpia aktywacji tego procesu różni się od tej, jaką wyznaczono dla tego procesu przy ciśnieniu 0,1 MPa. Wpływ ciśnienia na ten parametr potwierdza, że proces drugorzędowy w 4-butylobenzoosanie 4-cyjano-3-fluorofenyłu jest procesem typu Johari-Goldsteina i posiada międzycząsteczkowe pochodzenie, związany jest z libracjami molekuł o niewielkie kąty.

W fazie nematycznej podczas badań izobarycznych przy ciśnieniu 220 MPa proces α_1 wykazywał bardziej niewielkie korelacje dalekozasięgowe. Ruchy flip-flop nie były skorelowane lokalnie. Proces α_2 charakteryzowały niewielkie korelacje lokalne i dość duże korelacje w skali dalekiego zasięgu. Proces β posiadał silne korelacje dalekiego zasięgu, przy braku korelacji lokalnych. W fazie izotropowej podczas badań izotermicznych proces α_1 posiadał korelacje daleko-zasięgowe na dość dużym poziomie ($m \approx 0,5$). Korelacje lokalne nie występowały. W fazie nematycznej ruchy flip-flop nie posiadały korelacji lokalnych, a natomiast wyznaczone korelacje w skali dalekiego zasięgu nie osiągały dużych wartości. Drugi z procesów strukturalnych charakteryzowały dość silne korelacje daleko-zasięgowe przy jednoczesnym braku ich w skali lokalnej. W wyindukowanej fazie smektycznej dla obydwu procesów nie odnotowano korelacji lokalnych, natomiast w dalszej skali były one dość słabe w przypadku procesu α_1 , ale w dla ruchów precesyjnych molekuł były znacznie większe. Z informacji zebranych w rozdziale 5.2 w porównaniu z danymi z rozdziału 5.1 wnioskować można, że ciśnienie wpływa na osłabienie korelacji. Szczególnie zauważalny jest ten efekt dla relaksacji drugorzędowej. Zjawisko to tłumaczyć można wpływem kompresji próbki na wiązania wodorowe [183,184,185] w molekułe 4CFPB, która posiada atom fluoru.

Dokonując konkluzji rozdziału 5.2 należy wspomnieć, iż w eksperymencie izobarycznym temperaturowa zależność czasów relaksacji strukturalnych $\log\tau(1/T)$ opisywał model VFT [120], podczas gdy pomiary izotermiczne przyniosły zupełnie inny typ zależności czasów tych relaksacji od ciśnienia. Wykazywały liniową zależność $\log\tau(p)$ [178]

Rozdział 5.2 okazał się niezwykle cennym w kontekście badań polimorfizmu, ale też dla opisu procesów relaksacyjnych zachodzących w badanym związku 4CFPB. Wyznaczono temperatury przejść

fazowych w funkcji temperatury i ciśnienia. Zbadany został wpływ kompresji próbki na ruchy molekularne i co niezwykle cenne potwierdzono, że relaksacja drugorzędowa jest typu Johari-Goldsteina i jej geneza leżeć może, jak postulowano w rozdziale 5.1, w libracjach molekuł.

5.3 Badania dielektryczne w nanoporach

Finalna część badań dynamiki molekuł 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu przeprowadzona została przy użyciu krzemionkowych matryc porowatych. Celem niniejszego rozdziału jest przedstawienie wyników, jakie niosą badania substancji umieszczonej w warunkach o ograniczonej geometrii oraz ustalenie wpływu tych warunków na dynamikę molekuł oraz temperatury przejść fazowych. Substancję 4CFPB poddano pomiarom za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (rozdział 3.4) w grupie profesora Friedricha Kremera w Instytucie Fizyki Doświadczalnej I Uniwersytetu w Lipsku. W eksperymencie wykorzystano matryce z cylindrycznymi porami o średnicy 6 nm oraz 8 nm. Za pomocą obliczeń kwantowo-mechanicznych oszacowane zostały rozmiary molekuł, co przedstawiono w rozdziale 2.3. Cząsteczka 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu ma długość 1,67 nm, a jej szerokość wynosi 0,46 nm. Wybranie dość niewielkich rozmiarów porów wydaje się zatem uzasadnione dla celu, jakim jest uzyskanie warunków symulujących obniżone ciśnienie. Efekt taki uzyskany został na drodze zmniejszenia oddziaływania międzycząsteczkowego, jakie obserwuje się w porach, których średnica nie jest znacząco większa od molekuł [186,187,188,189,190].

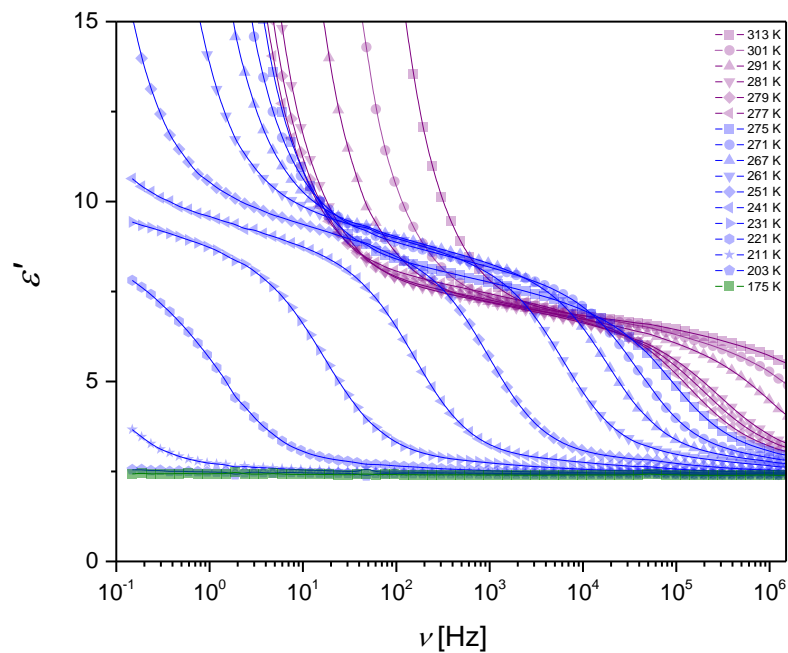
Do pomiarów wykorzystane zostały porowate membrany krzemionkowe o jednokierunkowych niekrzyżujących się kanałach, przygotowane na drodze elektrochemicznego trawienia wysoko domieszkowanych krzemowych tafli <100>, poddanych następnie utlenianiu. Pomiarów techniką NMR [189,191] pozwoliły sprawdzić ich współczynnik porowatości, który wynosił 20%. Równoległe długie osie cylindrycznych nanoporów były zorientowane wzdłuż kierunku krystalograficznego <100> krzemu oraz prostopadle do powierzchni membrany, co potwierdzone zostało za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) [189]. W celu usunięcia wody i innych lotnych zanieczyszczeń, membrany utrzymywano w komorze próżniowej (10^{-7} Pa) w temperaturze 573 K. Po tym zabiegu matryce gotowe były do napełnienia substancją. Proces ten przebiegał w temperaturze pokojowej, kiedy badany związek 4CFPB znajdował się w fazie izotropowej [84].

Pomiary dielektryczne wykonane zostały na spektrometrze Novocontrol Alpha w zakresie częstotliwości 10^{-1} - 10^7 Hz. Temperatura była stabilizowana za pomocą kontrolera Quattro z dokładnością lepszą niż 0,1 K. Eksperyment przeprowadzony został w temperaturach 170 – 300 K [192]. Omawianie wyników uzyskanych metodą BDS dla substancji umieszczonej w nanoporach podzielone zostało na część poświęconą rezultatom podczas chłodzenia próbki (rozdział 5.3.1) oraz w czasie jej ogrzewania (rozdział 5.3.2). Jak zatem warunki ograniczonej przestrzeni, w jakiej znajdują się molekuły 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu wpływają na ruchy molekuł oraz przejścia fazowe?

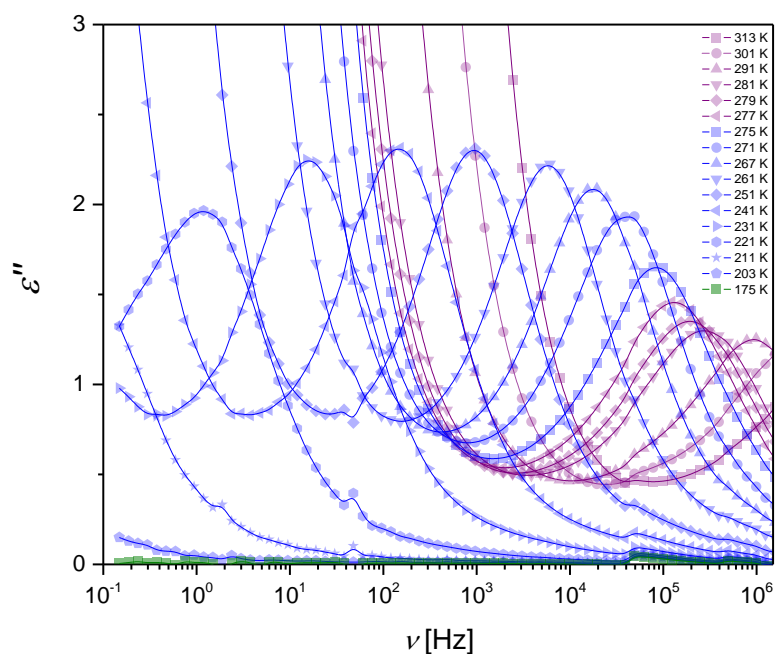
5.3.1 Pomiary podczas ochładzania próbki

Eksperyment dielektryczny w nanoporach rozpoczął się od chłodzenia próbki umieszczonej w matrycy, w której pory miały średnicę 6 nm. Zarejestrowane w tym czasie widma dyspersyjne oraz absorpcyjne przedstawiają rysunki 5.47 i 5.48. W zakresie od 313 K, kiedy rozpoczęto pomiary, do 277 K badana substancja pozostawała w fazie cieczy izotropowej. Analizując zamieszczone wykresy można dojść do wniosku, iż przejście fazowe do nematyka następowało w temperaturze 275 K. Zeszklenie obserwowane było w temperaturach poniżej 203 K. Dokładne wyznaczenie temperatury T_g możliwe jest dzięki analizie czasów relaksacji i przedstawione zostanie w dalszej części rozdziału.

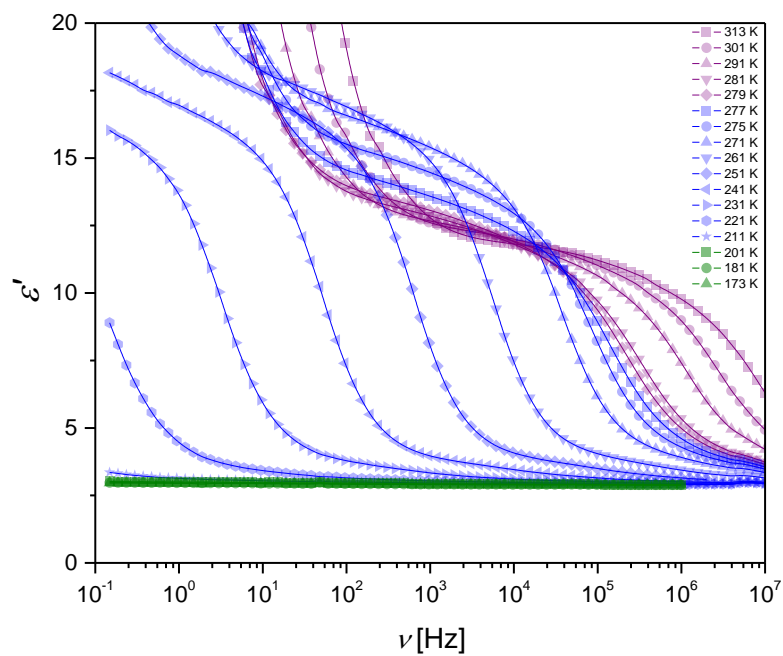
Rezultaty badań substancji umieszczonej w porach o większej średnicy – 8 nm prezentują rysunki 5.49 i 5.50. Chłodzenie substancji w fazie izotropowej skutkuje w temperaturze 277 K przejściem do fazy nematycznej. Szkło nematyczne obserwowane było dla temperatur niższych od 211 K. Porównując rysunki przedstawiające dyspersję (rysunki 5.47 i 5.49) oraz absorpcję dielektryczną (rysunki 5.48 i 5.50) można zauważyć różnice w temperaturach przejść fazowych, zarówno gdy porównuje się między sobą wyniki dla porów o różnej średnicy, jak i wyniki uzyskane w warunkach ciśnienia atmosferycznego (rozdział 5.1) i podwyższonego (rozdział 5.2).



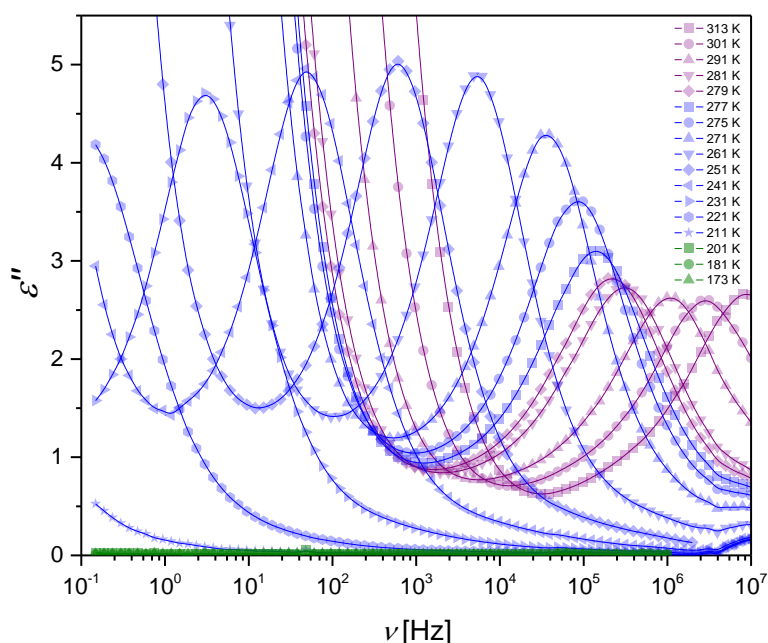
Rysunek 5.47 Dyspersja dielektryczna podczas chłodzenia próbki umieszczonej w nanoporach o średnicy 6 nm.



Rysunek 5.48 Absorpcja dielektryczna w funkcji częstotliwości podczas chłodzenia próbki umieszczonej w nanoporach o średnicy 6 nm.

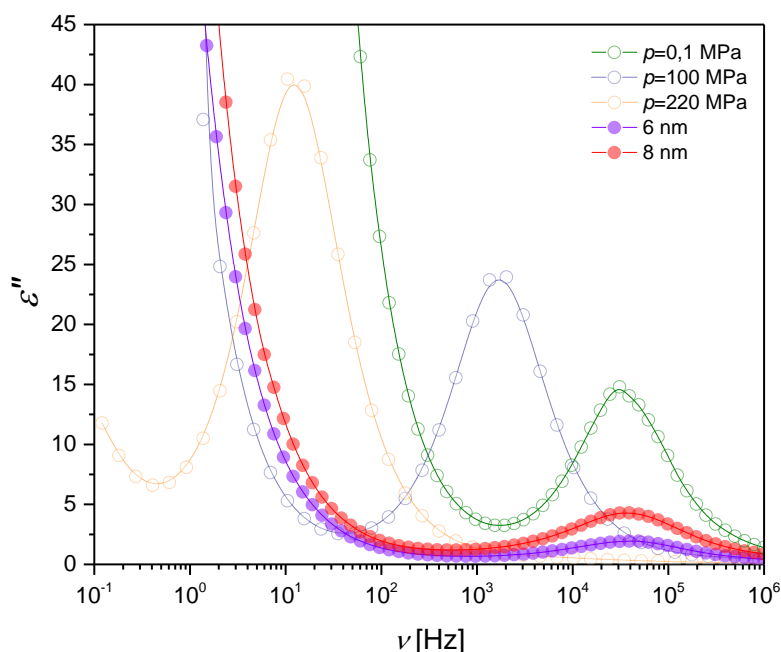


Rysunek 5.49 Dyspersja dielektryczna podczas chłodzenia próbki umieszczonej w nanoporach o średnicy 8 nm.



Rysunek 5.50 Absorpcja dielektryczna w funkcji częstotliwości podczas chłodzenia próbki umieszczonej w nanoporach o średnicy 8 nm.

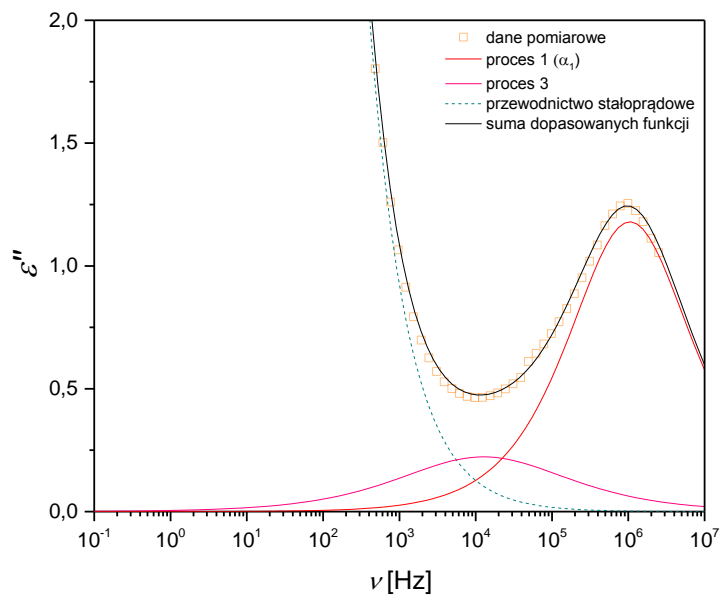
Porównując rysunki 5.47- 5.50 z danymi dla ciśnienia normalnego zebranymi na wykresach 5.1- 5.2 oraz ciśnienia podwyższonego w eksperymencie izobarycznym (rysunki 5.20, 5.21) oraz izotermicznym (rysunki 5.29 – 5.34) wywnioskować można, że nie tylko temperatury przejść fazowych są różne w poszczególnych warunkach, ale także znacząco różnią się wartości ϵ' , ϵ'' . W niepolarnych matrycach porowatych wartości dyspersji oraz absorpcji dielektrycznej są wielokrotnie mniejsze. Rysunek 5.51 przedstawia pasma absorpcyjne w różnych warunkach ciśnieniowych. Kompresja próbki powoduje, że amplituda pasm rośnie. Co więcej pasma znajdujące w tej samej temperaturze wraz ze wzrostem ciśnienia przesuwają się w kierunku niższych częstotliwości, czasy relaksacji się wydłużają. Dokładnie analizując przebieg krzywych $\epsilon''(\log \nu)$ należy dostrzec, że pasma zarejestrowane dla substancji umieszczonej w membranach porowatych są nieznacznie przesunięte w kierunku wyższych częstotliwości pomiarowych względem pasm zarejestrowanych przy ciśnieniu normalnym. Zmniejszanie średnicy porów, w których znajduje się substancja powoduje skrócenie czasów relaksacji. Spadek inkrementu dielektrycznego pasm absorpcyjnych związany jest z mniejszą liczbą molekuł wykonujących dany obrót (w przypadku głównych pasm - ruch wokół osi krótkiej). Omawiany efekt jest przeciwny względem zwiększania ciśnienia w próbce, kiedy to gęstsze upakowanie molekuł w danej przestrzeni powoduje zwiększenie wartości amplitudy pasm absorpcyjnych.



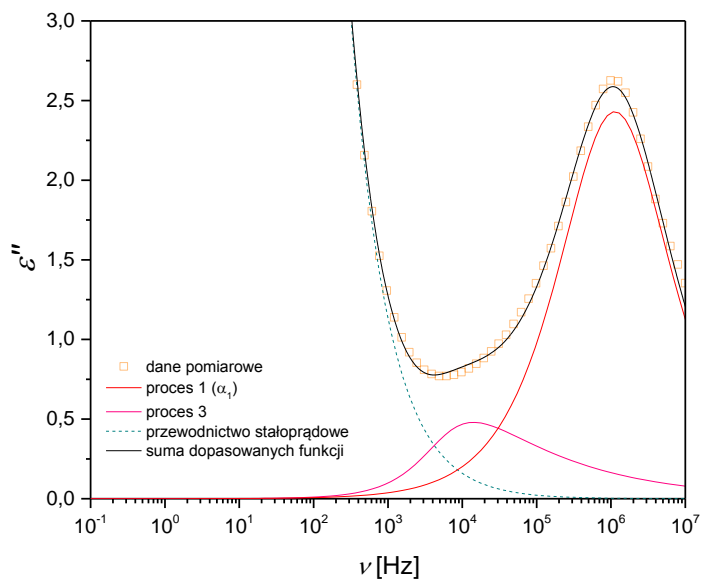
Rysunek 5.51 Porównanie pasm absorpcji dielektrycznej w różnych warunkach ciśnieniowych w $T=271$ K (273 K dla ciśnienia $p=100$ MPa).

Czy jedynym skutkiem umieszczenia badanego związku w nanoporach jest wpływ na temperatury przejść fazowych oraz położenie pasm na skali częstotliwości? Czy dynamika molekuł w badanej substancji 4CFPB opiera się także na ruchach wokół osi krótkiej oraz precesji molekuł, jak ma to miejsce w warunkach ciśnienia normalnego i podwyższonego?

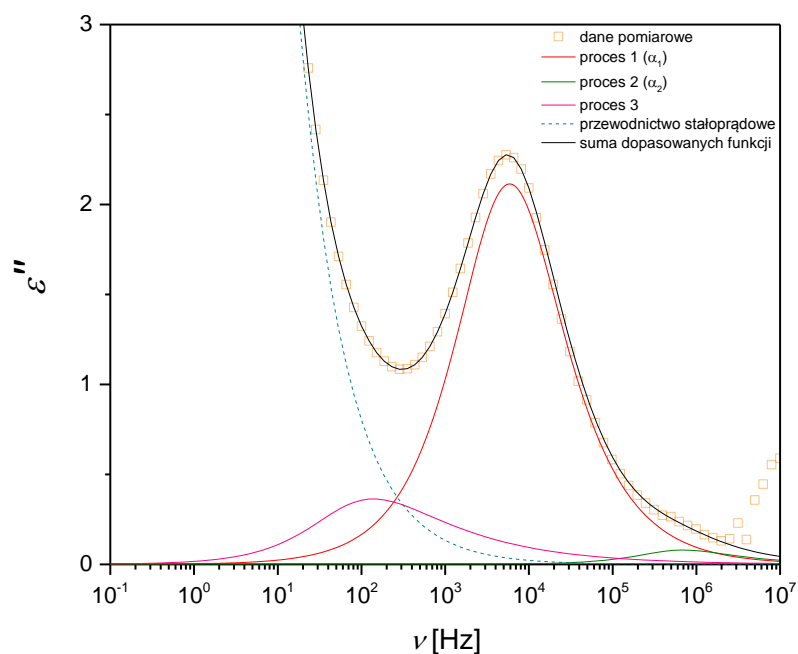
Rysunek 5.52 przedstawia pasma procesów relaksacyjnych wyseparowane w widmie dielektrycznym zarejestrowanym w temperaturze 291 K w nanoporach o średnicy 6 nm. Analiza widma możliwa była dzięki wykorzystaniu równania Havrlika-Negami. Substancja w omawianych warunkach znajdowała w fazie cieczy izotropowej. Główne pasmo α_1 wykreślone zostało za pomocą równania Cole-Cole, gdyż w równaniu 5.1 współczynnik poszerzenia asymetrycznego β wynosi 1,00, podczas gdy parametr poszerzenia symetrycznego α równy jest 0,30. Inkrement dielektryczny $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ wynosi 3,85. Czas relaksacji strukturalnej związanej z ruchem flip-flop molekuł 4CFPB wynosi $1,51 \cdot 10^{-7}$ s. W widmie dielektrycznym zarejestrowanym w nanoporach charakterystycznym okazuje się występowanie dodatkowego pasma (proces 3), opisanego parametrami $\tau=1,26 \cdot 10^{-5}$ s, $\alpha=0,47$, $\beta=1,00$, $\epsilon_0 - \epsilon_\infty=1,00$, w częstotliwościach niższych względem procesu głównego. Przewodnictwo stałoprądowe zostało scharakteryzowane parametrami $A=3,58 \cdot 10^2$ oraz $\alpha=0,86$ w równaniu 5.1.



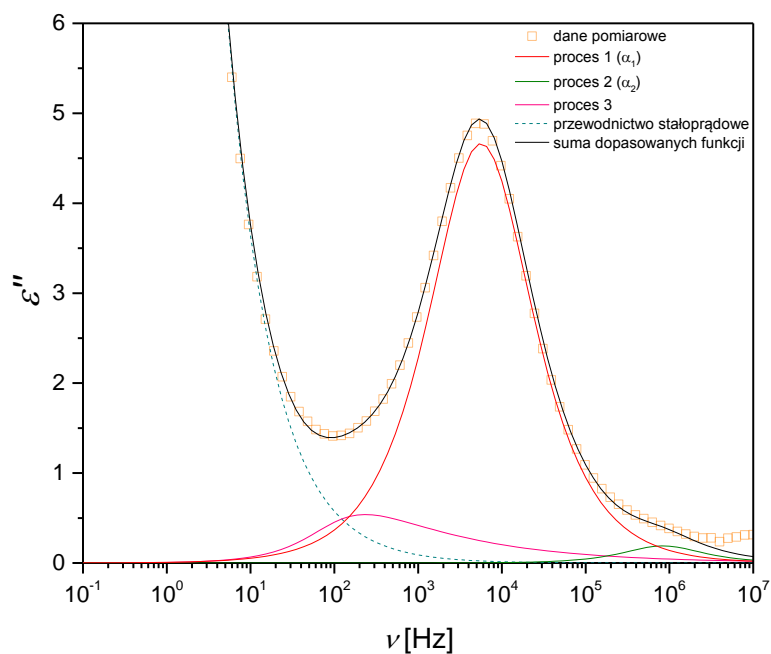
Rysunek 5.52 Pasma procesów relaksacyjnych w temperaturze 291 K w nanoporach o średnicy 6 nm.



Rysunek 5.53 Pasma procesów relaksacyjnych w temperaturze 291 K w nanoporach o średnicy 8 nm.



Rysunek 5.54 Pasma procesów relaksacyjnych w temperaturze 261 K w nanoporach o średnicy 6 nm.



Rysunek 5.55 Pasma procesów relaksacyjnych w temperaturze 261 K w nanoporach o średnicy 8 nm.

W fazie izotropowej 4CFPB w porach o średnicy 8 nm zaobserwowano takie same procesy relaksacyjne jak w przypadku badań w porach o mniejszym rozmiarze. Zależność $\epsilon''(\log \nu)$ w porach o średnicy 8 nm przedstawia rysunek 5.53. Pasma związane z procesem α_1 (proces 1 na rysunku 5.53)

scharakteryzowane zostało równaniem Cole-Cole. W równaniu 5.1 parametr poszerzenia symetrycznego α wynosił 0,26, podczas gdy parametr poszerzenia asymetrycznego β wynosił 1,00. Czas relaksacji wyznaczony dla procesu związanego z ruchami flip-flop wynosił $1,42 \cdot 10^{-7}$ s. Wartość inkrementu dielektrycznego wynosiła 7,40. W nanoporach o średnicy 8 nm zaobserwowano wyraźny efekt umieszczenia substancji w ograniczonej geometrycznie przestrzeni jakim jest pojawienie się pasma procesu absorpcyjnego (proces 3 na rysunku 5.53) w niższych względem procesu 1 częstotliwościach. Dla pasma procesu 3 najlepsze dopasowanie równania 5.1 otrzymuje się przy parametrach kształtu α równym 0, a β równym 0,32. Modelem, który opisuje to pasmo jest zatem funkcja Cole-Davidsona. Inkrement dielektryczny dla tego pasma wynosił 2,46, a wyznaczony czas relaksacji $2,85 \cdot 10^{-5}$ s. Przewodnictwo stałoprądowe opisane zostało za pomocą równania 5.1 parametrami $A=4,09 \cdot 10^2$ oraz $a=0,85$.

Obniżanie temperatury substancji znajdującej się w matrycach porowatych skutkowało przejściem 4CFPB do fazy nematycznej. Rysunek 5.54 obrazuje widmo, jakie zostało zarejestrowane w tej fazie w temperaturze 261 K w nanoporach o średnicy 6 nm. Proces 1 charakteryzuje czas relaksacji $3,00 \cdot 10^{-5}$ s. Kształt pasma określają współczynniki $\alpha=0,15$ oraz $\beta=0,90$, a co za tym idzie model Havriliaka-Negami. Inkrement dielektryczny miał wartość 5,62. Zaznaczony na rysunku 5.54 proces 2 – relaksacja α_2 związana z precesją molekuł 4CFPB – opisany został również modelem Havriliaka-Negami, lecz z nieco mniejszą wartością współczynnika poszerzenia symetrycznego ($\alpha=0,05$), co upodabnia go do równania Cole-Davidsona (por. rysunek 3.11). Parametr poszerzenia asymetrycznego wynosił 0,72. Pasma procesu 2 charakteryzował inkrement dielektryczny równy 0,20. Czas relaksacji dla tego procesu wynosił $3,00 \cdot 10^{-7}$ s. Pasma procesu 3, charakterystycznego dla układów w ograniczonej przestrzeni opisano następującymi parametrami kształtu: poszerzenia symetrycznego $\alpha=0$ oraz poszerzenia asymetrycznego $\beta=0,15$, $\tau=2,30 \cdot 10^{-4}$ s, $\epsilon_0-\epsilon_\infty=1,27$. Zgodnie z równaniem 5.1, przewodnictwo stałoprądowe charakteryzują współczynniki $A=29,0$ oraz $a=0,78$.

Rysunek 5.55 obrazuje wyniki pomiarów dielektrycznych zebrane dla 4CFPB w fazie nematycznej w temperaturze 261 K dla nanoporów o średnicy 8 nm. W takich warunkach pomiarowych pasmo procesu 1 (α_1) charakteryzuje równanie Cole-Cole. Najlepsze dopasowanie równania 5.1 do tego pasma dają parametry kształtu α równy 0,15 oraz β równy 1. Inkrement dielektryczny wynosił 11,82. Wyznaczono czas relaksacji: $\tau=2,83 \cdot 10^{-5}$ s. Proces 2 (α_2) opisuje równanie 5.1 z parametrami $\alpha=0$ oraz $\beta=1$, a więc model Debye'a. Czas relaksacji dla tego procesu ustalony został na $\tau=1,90 \cdot 10^{-7}$ s, a inkrement dielektryczny na $\epsilon_0-\epsilon_\infty=0,38$. Proces 3 wyróżniał się parametrami kształtu o wartościach $\alpha=0$ oraz $\beta=0,34$, co odpowiada funkcji Cole-Davidsona. Pozostałe parametry dopasowania równania 5.1 to: $\tau=1,63 \cdot 10^{-3}$ s oraz $\epsilon_0-\epsilon_\infty=1,93$. Przewodnictwo stałoprądowe opisane zostało współczynnikiem A równym 8,91 oraz a wynoszącym 0,77.

Wstępna analiza pasm absorpcji dielektrycznej w nanoporach (rysunki 5.52-5.55) pokazuje, iż efekt ograniczonej przestrzeni w jakiej znajdują się molekuly 4CFPB widoczny jest w postaci dodatkowego pasma procesu relaksacyjnego. Pasma to (proces 3) występuje w częstotliwościach niższych względem najintensywniejszego pasma procesu 1 (α_1) oraz charakteryzuje się amplitudą znacznie mniejszą niż dla pasma głównego. W fazie izotropowej ($T=291$ K) w nanoporach o średnicy 6 nm amplituda procesu 3 stanowi 19,5 % amplitudy pasma związanego z procesem 1 (α_1) i w porach o średnicy 8 nm stosunek ten ma identyczną wartość. Pokazuje to, że w obu przypadkach składowe momentu dipolowego molekuly, których ruchy rotacyjne są odpowiedzialne za obserwowane procesy są te same. W fazie nematycznej, jak zobrazowano na rysunkach 5.54 oraz 5.55, zaobserwowano oprócz procesów 1 i 3 także proces 2 (α_2), którego istnienie dostrzeżono podczas badań ciśnieniowych oraz w warunkach ciśnienia normalnego. W temperaturze 261 K, w porach o średnicy 6 nm

maksymalna wartość absorpcji dielektrycznej pasma procesu 2 stanowi 3,5 % wartości pasma procesu 1. Natomiast ϵ''_{max} pasma procesu 3 stanowi 15,9 % ϵ''_{max} pasma procesu 1. Wyniki zarejestrowane w porach 8 nm i temperaturze 261 K wykazują, iż amplituda pasma procesu 2 stanowi 3,9 % amplitudy pasma procesu 1, a taka relacja pomiędzy pasmami procesów 3 i 1 wynosi 11,4 %. Pasma nowego procesu, będącego skutkiem umieszczeniem substancji w matrycy porowatej, jest znacznie bardziej intensywne od pasma procesu 2, którego powstawanie przypisywane jest ruchom precesyjnym molekuł. Podobnie jak w przypadku badań w ciśnieniu atmosferycznym oraz podwyższonym amplituda procesu 2 jest znacznie mniejsza od tej jaka charakteryzuje pasmo 1, gdyż udział podłużnej składowej momentu dipolowego molekuły, odpowiedzialnej za ruch 4CFPB wokół osi krótkiej, w momencie całkowitym jest największy. W tym miejscu wydaje się interesującym przypomnieć jak wyglądały relacje pomiędzy amplitudami analizowanych pasm w warunkach ciśnienia normalnego i podwyższonego. Otóż, w fazie nematycznej, podczas chłodzenia próbki przy ciśnieniu 0,1 MPa w temperaturze 260 K amplituda pasma procesu 2 stanowiła 5,6 % amplitudy pasma procesu 1. Wysokie ciśnienie ($p=220$ MPa) powodowało, iż relacja ta miała wartość 0,8 % (w $T=261$ K). Ograniczenie przestrzenne, jakim jest umieszczenie substancji w nanoporach powoduje, iż mniej molekuł w stosunku do ogólnej ich liczby, ulega ruchowi precesyjnemu, niż ma to miejsce w warunkach ciśnienia normalnego, lecz równocześnie, znacznie większa ich liczba poddana jest temu procesowi w porównaniu z wysokim ciśnieniem. Ograniczenia przestrzenne, czy to wynikające z kompresji próbki, czy też polegające na umieszczeniu molekuł w cylindrycznych nanoporach, powodują, iż ruch precesyjny molekuł jest bardziej ograniczany w stosunku to ruchów flip-flop. Podkreślenia wymaga jednak fakt, że efekt ten jest dużo większy w przypadku tego pierwszego z omawianych czynników, czyli wysokiego ciśnienia.

Po analizie pasm absorpcyjnych za pomocą modelu Havriliaka-Negami i wyseparowaniu pasm związanych z poszczególnymi procesami relaksacyjnymi pojawia się pytanie o dalszą analizę związaną z parametrami kształtu. Oszacowanie współczynników korelacji dla zidentyfikowanych ruchów molekuł pozwoli na porównanie wpływu umieszczenia substancji w nanoporach z warunkami wytworzonymi przez ciśnienie podwyższone lub normalne. W fazie izotropowej w porach o średnicy 6 nm dla procesu 1 współczynniki korelacji krótko zasięgowych miały wartość $n=0,30$, a daleko-zasięgowych m były równe 0,70. Świadczy to o występowaniu zarówno korelacji blisko, jak i daleko-zasięgowych na podobnym poziomie (dla modelu Debye'a $n=0$, $m=1$). Korelacje dla procesu 3 w fazie izotropowej wykazywały bardzo zbliżone wartości współczynników korelacji, $n=0,31$, $m=0,71$. Współczynnik rozmycia β_{KWW} pasma procesu 1 (wzór 3.37) w fazie izotropowej wynosił 0,58, natomiast w fazie nematycznej 0,68 (dla modelu Debye'a $\beta_{KWW}=1$). Natomiast w fazie nematycznej ruch precesyjny molekuł 4CFPB w nanoporach o średnicy 6 nm obserwowany jako pasma procesu 2 charakteryzował się parametrem n wynoszącym 0,31 oraz parametrem m równym 0,56. Precesja molekuł jest zatem bardziej skorelowana w skali daleko-zasięgowej niż w skali krótko-zasięgowej. Poszerzenia pasma procesu 2 charakteryzuje współczynnik β_{KWW} wynoszący 0,64. W matrycy o średnicy porów 6 nm dla procesu 3 w fazie izotropowej wyznaczono współczynniki korelacji lokalnych oraz dalekiego zasięgu o wartości odpowiednio 0,29 oraz 0,71. Poszerzenia pasma opisuje współczynnik β_{KWW} równy 0,76. W fazie nematycznej korelacje bliskiego zasięgu maleją ($n=0,12$). Korelacje daleko-zasięgowe opisuje współczynnik $m=0,68$. Rozmycie pasma procesu 3 w fazie nematycznej jest nieco większe, współczynnik β_{KWW} osiąga wartość 0,70.

W matrycach o średnicach porów 8 nm proces 1 w fazie izotropowej charakteryzował się korelacjami lokalnymi o współczynniku $n=0,28$, podobnym, jaki odnotowano w przypadku badań w porach o mniejszej średnicy. Współczynnik korelacji daleko-zasięgowych tego procesu wynosi 0,72, a więc także osiąga podobną wartość jak w nanoporach 6 nm. Także wartość współczynnika rozmycia

pasma β_{KWW} jest bardzo zbliżona w przypadku obu średnic nanoporów (β_{KWW} dla nanoporów o średnicy 8 nm wynosi 0,78). Po obniżeniu temperatury poniżej 277 K substancja umieszczona w matrycy o średnicy porów 8 nm znajdowała się w fazie nematycznej. Ruchy flip-flop wykazywały podobny, niezbyt duży stopień skorelowania zarówno w skali lokalnej, jak i daleko-zasięgowej. Współczynnik n osiągał wartość 0,19, a m – 0,81. W mniejszych nanoporach korelacje dalekozasięgowe były nieco większe ($m=0,73$). Współczynnik β_{KWW} w 8. nm nanoporach miał wartość 0,85. Proces 2, który łączony jest z ruchem precesyjnym molekuł 4CFPB wykazywał współczynniki korelacji odmienne względem otrzymanych podczas pomiarów w 6. nm nanoporach. W krótko-zasięgowej skali ruchy te nie wykazywały skorelowania, współczynnik n w całym zakresie temperatur fazy nematycznej miał wartość 0. W skali dalekiego zasięgu parametr m w wysokich temperaturach osiągał wartość 1, wskazującą na brak korelacji. W miarę obniżania temperatury obserwowano spadek tego współczynnika, co wskazuje na wzrost korelacji daleko-zasięgowych. Współczynnik m osiągał w całym zakresie temperaturowym fazy nematycznej średnią wartość równą 0,46. Rozmycie pasma procesu 2 określa współczynnik β_{KWW} równy 0,52, chociaż warto podkreślić, że w wyższych temperaturach, kiedy nie występowały korelacje dla ruchów precesyjnych, pasma absorpcyjne miały kształt debajowski, zatem współczynnik β_{KWW} równy był 1. W odróżnieniu od nanoporów o średnicy 6 nm, po zwiększeniu ich średnicy, w fazie izotropowej korelacje lokalne dla proces 3 znikają ($n=0$). Korelacje dalekiego zasięgu ulegają natomiast zwiększeniu, współczynnik m wynosi średnio 0,32. Efektem zwiększenia średnicy nanoporów, w badanym przypadku procesu 3, jest niejako zamiana korelacji lokalnych w dalekozasięgowe, co tłumaczone może być większą przestrzenią dostępną dla molekuł. Współczynnik Kohlrauscha-Williamsa-Wattsa o wartości 0,41 sugeruje znaczne odstępstwo kształtu pasma od modelu Debye'a. W fazie nematycznej o większym stopniu uporządkowania względem cieczy izotropowej, korelacje w obydwu rozmiarach porów stają się zbliżone. W 8. nm nanoporach pojawiają się niewielkie korelacje krótkiego zasięgu, współczynnik n wynosi średnio 0,11. Odnotowania wymaga zwiększenie się korelacji dalekiego zasięgu opisanych spadkiem wartości m do $m=0,58$. Współczynnik β_{KWW} wynosi 0,64.

Wyniki dopasowań równania 5.1 do danych eksperymentalnych uzyskanych podczas chłodzenia próbki 4CFPB w nanoporach o średnicy 6 nm i 8 nm przedstawiają tabele 5.13 – 5.16. Na podstawie tych danych możliwa była analiza zaobserwowanych procesów relaksacyjnych, która została przedstawiona powyżej. Warto krótko podsumować, iż zmiana średnicy nanoporów o 2 nm skutkuje zmianą parametrów kształtu pasm, a co za tym idzie współczynników korelacji. W badanej substancji szczególnie czułe na zmianę parametrów przestrzennych okazały się procesy o mniejszej intensywności pasm, proces 2 oraz proces 3, którego istnienie odnotowano jedynie w pomiarach przeprowadzonych w matrycach porowatych. W warunkach ciśnienia normalnego, podczas chłodzenia substancji 4CFPB zarówno proces 1 (α_1), jak i proces 2 (α_2) wykazywał brak istnienia korelacji krótko-zasięgowych, które ograniczenie przestrzeni w nanoporach stymuluje. Izobaryczna kompresja powoduje jedynie pojawienie się bardzo niewielkich korelacji lokalnych dla procesu 2. Charakterystycznym wydaje się zatem, iż ograniczenie przestrzenne dla molekuł w postaci cylindrycznych nanoporów, jest czynnikiem powodującym wzrost korelacji krótko-zasięgowych obserwowanych procesów.

Tabela 5.13 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesów relaksacji strukturalnej 1 (α_1) dla nanoporów o średnicy 6 oraz 8 nm podczas ochładzania próbki. Kolor fioletowy oznacza zakres fazy izotropowej, a kolor niebieski fazy nematycznej. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Pory:	6 nm				8 nm				
T [K]	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$	T [K]	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$
305	$4,57 \cdot 10^{-8}$	0,29	1,00	3,80	313	$1,75 \cdot 10^{-8}$	0,31	1,00	8,60
301	$6,37 \cdot 10^{-8}$	0,29	1,00	3,80	301	$5,05 \cdot 10^{-8}$	0,31	1,00	8,15
295	$9,70 \cdot 10^{-8}$	0,29	1,00	3,80	291	$1,42 \cdot 10^{-7}$	0,26	1,00	7,40
291	$1,51 \cdot 10^{-7}$	0,30	1,00	3,85	285	$3,04 \cdot 10^{-7}$	0,25	1,00	7,20
285	$3,17 \cdot 10^{-7}$	0,30	1,00	4,00	281	$5,22 \cdot 10^{-7}$	0,25	1,00	7,50
281	$5,46 \cdot 10^{-7}$	0,32	1,00	4,20	275	$1,89 \cdot 10^{-6}$	0,21	1,00	9,65
275	$1,20 \cdot 10^{-6}$	0,30	1,00	4,80	271	$4,30 \cdot 10^{-6}$	0,20	1,00	11,80
271	$4,50 \cdot 10^{-6}$	0,24	1,00	5,60	265	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,18	1,00	12,20
265	$8,25 \cdot 10^{-6}$	0,30	1,00	5,70	261	$2,83 \cdot 10^{-5}$	0,15	1,00	11,82
261	$3,00 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,90	5,62	255	$9,85 \cdot 10^{-5}$	0,14	1,00	11,62
255	$9,00 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,90	5,77	251	$2,50 \cdot 10^{-4}$	0,15	1,00	12,20
251	$1,86 \cdot 10^{-4}$	0,15	0,90	5,90	245	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,13	1,00	11,07
245	$5,80 \cdot 10^{-4}$	0,15	0,90	5,90	241	$3,16 \cdot 10^{-3}$	0,17	1,00	12,60
235	$4,17 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,90	5,66	235	$1,66 \cdot 10^{-2}$	0,19	1,00	12,91
231	$1,11 \cdot 10^{-2}$	0,15	0,90	5,65	231	$5,59 \cdot 10^{-2}$	0,23	1,00	13,40
227	$3,40 \cdot 10^{-2}$	0,15	0,81	5,80	227	$1,83 \cdot 10^{-1}$	0,22	1,00	12,84
225	$5,56 \cdot 10^{-2}$	0,15	0,81	5,57					
221	$1,50 \cdot 10^{-1}$	0,15	0,81	4,85					
219	$2,40 \cdot 10^{-1}$	0,15	0,81	4,60					
217	$4,00 \cdot 10^{-1}$	0,10	0,81	3,85					
215	$7,00 \cdot 10^{-1}$	0,10	0,81	3,60					

Tabela 5.14 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesów relaksacji strukturalnej 2 (α_2) dla nanoporów o średnicy 6 oraz 8 nm podczas ochładzania próbki. Kolor fioletowy oznacza zakres fazy izotropowej, a kolor niebieski fazy nematycznej. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Pory:	6 nm				8 nm				
T [K]	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$	T [K]	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$
305					313				
301					301				
295					291				
291					285				
285					281	$4,87 \cdot 10^{-9}$	0,00	1,00	1,00
281					275	$4,08 \cdot 10^{-8}$	0,00	1,00	0,50
275					271	$5,00 \cdot 10^{-8}$	0,00	1,00	0,40
271					265	$1,10 \cdot 10^{-7}$	0,00	1,00	0,38
265	$2,50 \cdot 10^{-7}$	0,05	0,72	0,35	261	$1,90 \cdot 10^{-7}$	0,00	1,00	0,38
261	$3,00 \cdot 10^{-7}$	0,05	0,72	0,20	255	$2,45 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,21	1,10
255	$3,10 \cdot 10^{-7}$	0,30	1,00	0,30	251	$3,75 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,27	0,89
251	$8,70 \cdot 10^{-7}$	0,30	1,00	0,30	245	$1,03 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,30	0,71
245	$2,00 \cdot 10^{-6}$	0,40	0,80	0,30	241	$2,96 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,28	0,75

235	$2,50 \cdot 10^{-6}$	0,40	0,80	0,29	235	$1,73 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,26	0,71
231	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,40	0,80	0,30	231	$3,59 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,25	0,57
227	$6,09 \cdot 10^{-5}$	0,40	0,80	0,17	226	$2,20 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,22	0,59
225	$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,30	0,90	0,12	221	$1,44 \cdot 10^{-2}$	0,00	0,15	0,42
221	$2,00 \cdot 10^{-4}$	0,38	0,85	0,12	211	$3,99 \cdot 10^{-1}$	0,00	0,06	0,32
219	$3,00 \cdot 10^{-4}$	0,38	0,85	0,12					
217	$7,50 \cdot 10^{-4}$	0,38	0,85	0,14					
215	$1,50 \cdot 10^{-3}$	0,30	0,60	0,12					

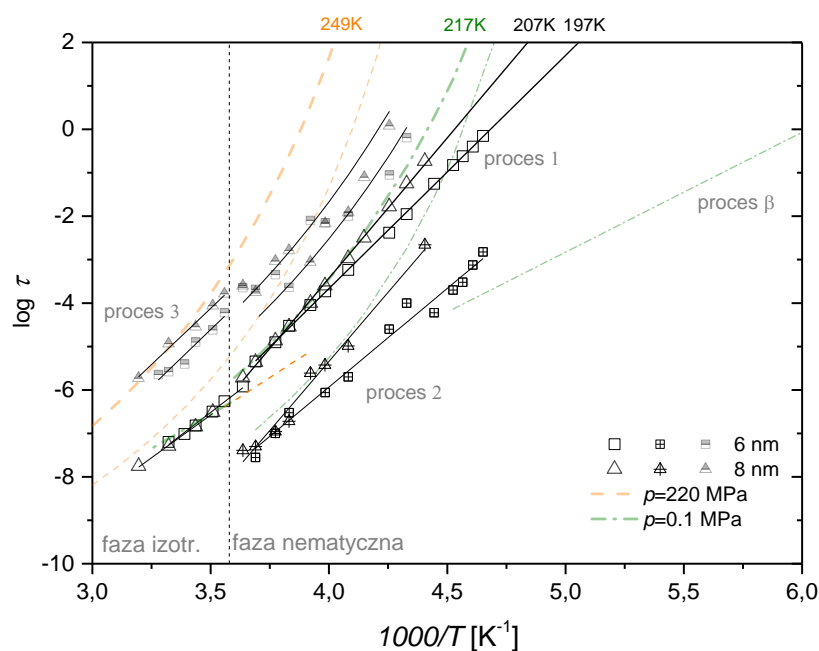
Tabela 5.15 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesu relaksacyjnego 3 dla nanoporów o średnicy 6 oraz 8 nm podczas ochładzania próbki. Kolor fioletowy oznacza zakres fazy izotropowej, a kolor niebieski fazy nematycznej. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Pory:	6 nm				8 nm				
T [K]	τ [s]	α	β	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$	T [K]	τ [s]	α	β	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$
305	$2,25 \cdot 10^{-6}$	0,17	1,00	0,50	313	$1,86 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,53	0,96
301	$2,63 \cdot 10^{-6}$	0,14	1,00	0,43	301	$1,16 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,38	1,35
295	$3,94 \cdot 10^{-6}$	0,28	1,00	0,75	291	$2,85 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,32	2,46
291	$1,26 \cdot 10^{-5}$	0,47	1,00	1,00	285	$8,65 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,20	2,46
285	$2,40 \cdot 10^{-5}$	0,33	1,00	0,77	281	$1,63 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,19	2,50
281	$6,01 \cdot 10^{-5}$	0,37	1,00	0,74	275	$2,50 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,40	1,50
275	$2,27 \cdot 10^{-4}$	0,15	0,53	0,57	271	$1,78 \cdot 10^{-4}$	0,00	1,00	0,82
271	$2,07 \cdot 10^{-4}$	0,15	0,53	0,53	265	$9,27 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,44	1,26
265	$4,50 \cdot 10^{-4}$	0,15	0,50	0,60	261	$1,63 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,34	1,93
261	$2,30 \cdot 10^{-4}$	0,15	0,50	1,27	255	$8,85 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,28	1,83
255	$8,00 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,50	1,30	251	$6,81 \cdot 10^{-3}$	0,35	1,00	1,96
251	$7,00 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,75	0,80	245	$1,22 \cdot 10^{-2}$	0,51	1,00	3,30
245	$1,00 \cdot 10^{-2}$	0,10	0,75	0,50	241	$7,85 \cdot 10^{-2}$	0,00	1,00	0,31
235	$8,89 \cdot 10^{-2}$	0,15	0,67	0,77	235	$(1,21 \cdot 10^0)$	(0,00)	(1,00)	(2,08)
231	$6,41 \cdot 10^{-1}$	0,10	0,53	1,43					
227	$8,70 \cdot 10^{-1}$	0,10	0,85	1,33					
225	$1,00 \cdot 10^0$	0,10	0,85	1,40					
221	$1,45 \cdot 10^0$	0,10	0,85	1,62					
219	$1,55 \cdot 10^0$	0,10	1,00	1,60					
217	$1,80 \cdot 10^0$	0,10	1,00	1,50					
215	$2,00 \cdot 10^0$	0,10	1,00	1,12					

Tabela 5.16 Parametry dopasowań dla przewodnictwa stałoprądowego dla pomiarów dielektrycznych w porach o średnicy 6 oraz 8 nm podczas ochładzania próbki. Kolor fioletowy oznacza zakres fazy izotropowej, a kolor niebieski fazy nematycznej. Błędy oszacowania parametrów A , a nie przekraczają 3 %.

Pory:	6 nm		8 nm		
T [K]	A	a	T [K]	A	a
305	$1,21 \cdot 10^3$	0,87	313	$2,07 \cdot 10^3$	0,86
301	$7,40 \cdot 10^2$	0,83	301	$1,03 \cdot 10^3$	0,88
295	$4,99 \cdot 10^2$	0,86	291	$4,09 \cdot 10^2$	0,85
291	$3,58 \cdot 10^2$	0,86	285	$2,41 \cdot 10^2$	0,86
285	$2,03 \cdot 10^2$	0,86	281	$1,64 \cdot 10^2$	0,86
281	$1,38 \cdot 10^2$	0,86	275	$1,06 \cdot 10^2$	0,83
275	$7,95 \cdot 10^1$	0,83	271	$7,01 \cdot 10^2$	0,80
271	$5,90 \cdot 10^1$	0,81	265	$3,97 \cdot 10^1$	0,81
265	$2,81 \cdot 10^1$	0,78	261	$2,31 \cdot 10^1$	0,80
261	$2,90 \cdot 10^1$	0,78	255	$8,91 \cdot 10^0$	0,77
255	$1,00 \cdot 10^1$	0,78	251	$4,43 \cdot 10^0$	0,82
251	$4,38 \cdot 10^0$	0,84	245	$1,37 \cdot 10^0$	0,79
245	$1,97 \cdot 10^0$	0,75	241	$8,90 \cdot 10^{-1}$	0,60
235	$3,88 \cdot 10^{-1}$	0,74			

Przewodnictwo jonowe w nanoporach jest obserwowane w częstotliwościowym oknie pomiarowym w bardzo szerokim zakresie temperatur. Podczas gdy podnoszenie ciśnienia powoduje przesuwanie się pasm w kierunku niższych częstotliwości, umieszczenie substancji w nanoporach skutkuje odwrotnym efektem (rysunek 5.51). W widmach absorpcyjnych w nanoporach wkład od przewodnictwa widoczny jest w przypadku porów o średnicy 8 nm do temperatury 241 K, a dla 6 nm do 235 K (tabela 5.16). W pomiarach przeprowadzonych w 6. nm nanoporach współczynnik A zawierał się w przedziale $1,21 \cdot 10^3$ - $3,88 \cdot 10^{-1}$, malejąc wraz z temperaturą od 305 K do 235 K. W nanoporach o większej średnicy parametr A wynosił od $2,07 \cdot 10^3$ dla temperatury 313 K do $8,90 \cdot 10^{-1}$ dla temperatury 241 K. Dla obydwu rodzajów porów, wykładnik a w równaniu 5.1 osiągał dla 4CFPB w fazie izotropowej średnio 0,86. W nematyku wartość a malała do średniej wartości równej w 6. nm porach 0,79 oraz w 8. nm porach 0,78.



Rysunek 5.56 Zależność czasów relaksacji od temperatury podczas ochładzania próbki dla trzech procesów obserwowanych w nanoporach (zaznaczone liniami ciągłymi), w porównaniu z procesami występującymi w warunkach ciśnienia normalnego ($p=0,1$ MPa) oraz podwyższonego ($p=220$ MPa).

Temperaturową zależność czasów relaksacji zaobserwowanych w nanoporach trzech procesów przedstawia rysunek 5.56 podczas chłodzenia próbki. Wyniki te zaprezentowane są na tle danych zgromadzonych wcześniej dla badań przy ciśnieniu normalnym oraz podwyższonym do 220 MPa. Zielonym kolorem zaznaczono krzywe dopasowania do $\log\tau(1/T)$ dla pomiarów przeprowadzonych w warunkach ciśnienia normalnego: proces 1 (α_1) – grubszą linią, proces 2 (α_2) – cieńszą linią oraz proces drugorzędowy β linia przerywaną. Analogiczne krzywe dla podwyższonego ciśnienia zaznaczono kolorem pomarańczowym. Na tle tych wcześniejszych badań dynamiki molekularnej (rozdziały 5.1, 5.2.1) zaznaczone zostały temperaturowe zależności czasów relaksacji (wyznaczone z analizy widm absorpcyjnych przy pomocy równania (5.1) zarejestrowane w matrycach o cylindrycznych nanoporach o średnicy 6 nm oraz 8 nm. Wyznaczone wartości parametrów zebrano w tabelach 5.13-5.16.. Na rysunku 5.56 nakreślone zostały temperaturowe zależności czasów relaksacji podczas chłodzenia substancji 4CFPB dla trzech procesów. Proces 1 przypisujemy ruchom molekuł wokół osi krótkiej, które zostały zidentyfikowane w warunkach ciśnienia normalnego i podwyższonego. Temperaturowa zależność czasów relaksacji posiada jednak w nanoporach odmienny charakter i równanie Arrheniusa opisuje poprawnie zależność $\tau(1/T)$ zarówno w fazie izotropowej, jak i nematicznej 4CFPB tak w matrycach o średnicach porów 6 nm jak i 8 nm. W cieczy izotropowej w 6. nm nanoporach entalpia aktywacji dla procesu 1 wynosi 79,7 kJ/mol, a w fazie nematicznej – 102,8 kJ/mol. W nanoporach o większych rozmiarach w cieczy izotropowej ten proces charakteryzuje się entalpią aktywacji 75,5 kJ/mol, a w fazie nematicznej wyznaczono ΔH równą 123,7 kJ/mol. Widać, że w fazie izotropowej przebieg zależności $\tau(1/T)$ dla głównej relaksacji strukturalnej jest bardzo słabo zależny od średnicy porów (nie odbiega także znacząco od wartości $\Delta H= 89,6$ kJ/mol uzyskanej przy ciśnieniu normalnym). W fazie nematicznej obserwujemy większą entalpię aktywacji procesu związanego z ruchami flip-flop w większych porach. Proces 2, którego powstawanie spowodowane jest procesją molekuł wykazuje w porach cechy podobne do procesu 1. Czasy relaksacji tego procesu

opisuje bowiem równanie Arrheniusa, entalpia aktywacji ΔH jest wyższa w porach o średnicy 8 nm (121,8 kJ/mol) niż o średnicy 6 nm (86,9 kJ/mol). W obydwu rodzajach nanoporów entalpia aktywacji procesu 2 jest mniejsza względem wyznaczonej dla procesu 1. Niezwykle interesująca wydaje się analiza procesu 3, który występuje jedynie w warunkach ograniczonej przestrzeni w nanoporach. W fazie izotropowej charakteryzuje go aktywacyjna zależność czasów relaksacji od temperatury. Entalpia aktywacji procesu 3 jest bardzo zbliżona w 6. nm i 8. nm porach, wynosi odpowiednio 100,3 kJ/mol oraz 99,2 kJ/mol. Po obniżeniu temperatury i osiągnięciu przez badaną substancję stanu nematycznego, zależność $\tau(1/T)$ dla procesu 3 zmienia swój charakter. Najlepsze dopasowanie otrzymano stosując model Vogela-Fulchera-Tammanna. W porach, których średnica wynosiła 6 nm parametry równania 5.2 miały wartość: $\tau_0=1,6 \cdot 10^{-13} \pm 0,04 \cdot 10^{-13}$ s, $D=15,7 \pm 0,4$, $T_0=150 \pm 1$ K, a w porach o średnicy 8 nm: $\tau_0=1,6 \cdot 10^{-13} \pm 0,06 \cdot 10^{-13}$ s, $D=14,5 \pm 0,3$, $T_0=150 \pm 1$ K. Uzyskane współczynniki prowadzą do wniosku, iż w nanoporach o większej średnicy odejście od aktywacyjnego charakteru dla procesu 3 jest większe. Proces 3 jest nieco bardziej zbliżony do zależności Arrheniusa w porównaniu z procesami 1 i 2 w warunkach ciśnienia normalnego i podwyższonego, ale wciąż jest od tej zależności daleki. Temperatura T_0 , dla której czasy relaksacji zmierzają do nieskończoności w obydwu przypadkach wynosi 150 K i jest niższa od tej, która wyznaczona została przy ciśnieniu 0,1 MPa oraz 220 MPa dla procesu 1 oraz procesu 2. Próba identyfikacji procesu 3 zaobserwowanego jedynie w porach zostanie podjęta po zebraniu danych odnośnie jego zmian podczas ogrzewania próbki.

Rysunek 5.56 przedstawia temperatury zeszklenia T_g (temperatura dla czasu relaksacji $\tau=100$ s głównego procesu 1) w różnych warunkach eksperymentalnych. W warunkach ciśnienia normalnego temperatura ta osiąga wartość 217 K. Zastosowanie wysokiego ciśnienia przesuwając przejście fazowe nematyk- szkło nematyka w kierunku wyższych temperatur ($T_g=249$ K). W nanoporach o średnicy 8 nm temperatura zeszklenia jest niższa niż przy ciśnieniu normalnym, wynosi 207 K, dalsze jej obniżanie skorelowane jest ze zmniejszeniem średnicy porów, dla 6. nm porów T_g równe jest 197 K.

Reasumując w fazie izotropowej zależność czasów relaksacji od temperatury przebiega podobnie zarówno w nanoporach, jak i przy ciśnieniu normalnym. W fazie nematycznej obserwuje się natomiast znaczące różnice i w ograniczonych przestrzennie warunkach proces 1 posiada aktywacyjny charakter. Podobnie czasy relaksacji procesu 2 w nanoporach wykazują zależność zgodną z równaniem Arrheniusa, przeciwnie do wyników badań przeprowadzonych przy ciśnieniu 0,1 MPa, jak i 220 MPa, gdzie te procesy strukturalne odbiegały od arrheniusowskiego ich opisu. Odnosząc wartości czasów relaksacji analizowanych procesów do wyników przy ciśnieniu normalnym należy zauważyć, że podwyższenie ciśnienia powoduje spowolnienie procesów relaksacyjnych, natomiast umieszczenie substancji w nanoporach ich przyspieszenie, tym większe im mniejsza jest średnica porów. Istnienie procesu 3 charakterystyczne jest dla warunków panujących w nanoporach, nie jest on obserwowany ani przy ciśnieniu normalnym, ani podwyższonym. Ten wolniejszy względem relaksacji 1 i 2 proces w fazie izotropowej charakteryzuje się aktywacyjnym, niezależnym od średnicy porów przebiegiem zależności $\tau(1/T)$ w fazie izotropowej, która w fazie nematycznej zmienia się w zależność czułą na rozmiar porów, opisywaną równaniem Vogela-Fulchera-Tammanna.

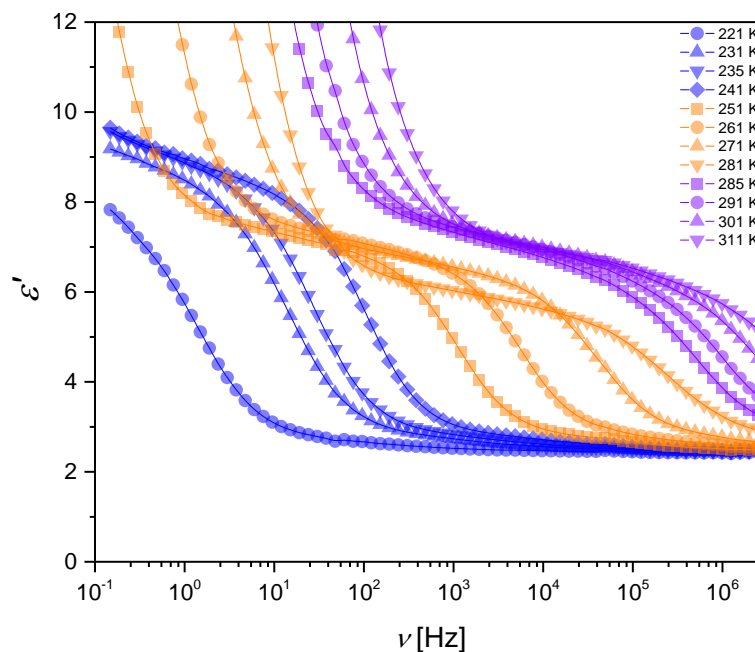
5.3.2 Pomiary podczas ogrzewania próbki

Badania własności dielektrycznych substancji przy ogrzewaniu substancji przedstawione w rozdziale 5.1.2, w zgodzie z wynikami badań polimorfizmu zebranymi w rozdziale 4, potwierdzają monotropowy układ faz w 4-butylobenzoacie 4-cyano-3-fluorofenyli. Podczas ogrzewania litej substancji w stanie szklistym, przechodziła ona do nematyka, by następnie ulegać krystalizacji i topnieniu. Jaki wpływ na porządkowanie się molekuł będzie mieć ograniczenie przestrzenne

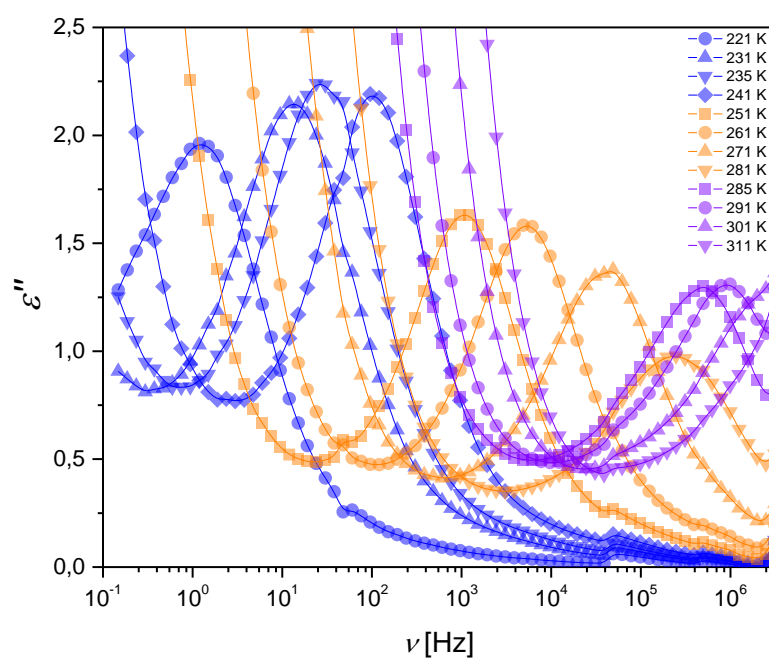
odzwierciedlające, jak się okazuje warunki, obniżonego ciśnienia? Wpływ umieszczenia substancji w matrycach nanoporowatych na dynamikę molekuł, a także polimorfizm to kluczowy problem stawiany na początku tego rozdziału.

Podczas ogrzewania litej substancji w warunkach ciśnienia normalnego, po przejściu substancji z fazy szklistej do nematycznej zaobserwowano postępujący z rosnącą temperaturą spadek wartości absorpcji dielektrycznej powyżej 240 K (rozdział 5.1.2). Fakt ten związany był ze zjawiskiem krystalizacji zachodzącym w badanej substancji. Powyżej 284 K obserwowano wzrost wartości ϵ''_{max} spowodowany przejściem do fazy izotropowej (rysunek 5.18).

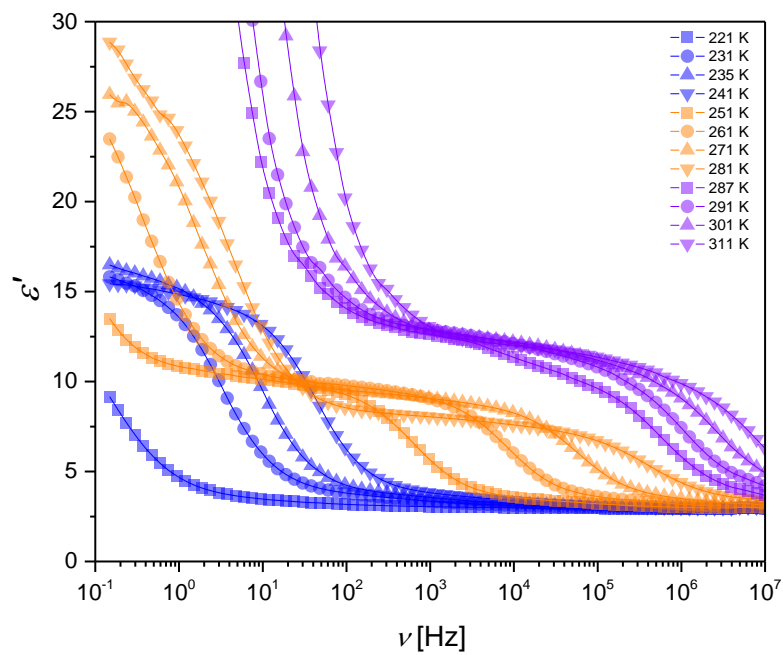
Analiza dyspersji i absorpcji dielektrycznej zarejestrowanych w nanoporach sugeruje podobne zjawisko. Przyglądając się jednak nieco bardziej wnikliwie wykresom 5.57-5.60 należy dostrzec, iż w nanoporach względny spadek wartości ϵ' oraz ϵ'' był znacznie mniejszy niż w przypadku pomiarów przeprowadzonych w warunkach ciśnienia normalnego. Sugeruje to, iż jedynie część molekuł ulega unieruchomieniu, znacznie mniej niż ma to miejsce w przypadku ulokowania się ich w sieci krystalicznej fazy CII badanej substancji. Drugą z różnic, względem widm obserwowanych w warunkach ciśnienia normalnego, jest pojawienie się dodatkowych pasm absorpcyjnych podczas ogrzewania próbki umieszczonej w porach o średnicy 8 nm, zjawisko to obrazuje rysunek 5.60.



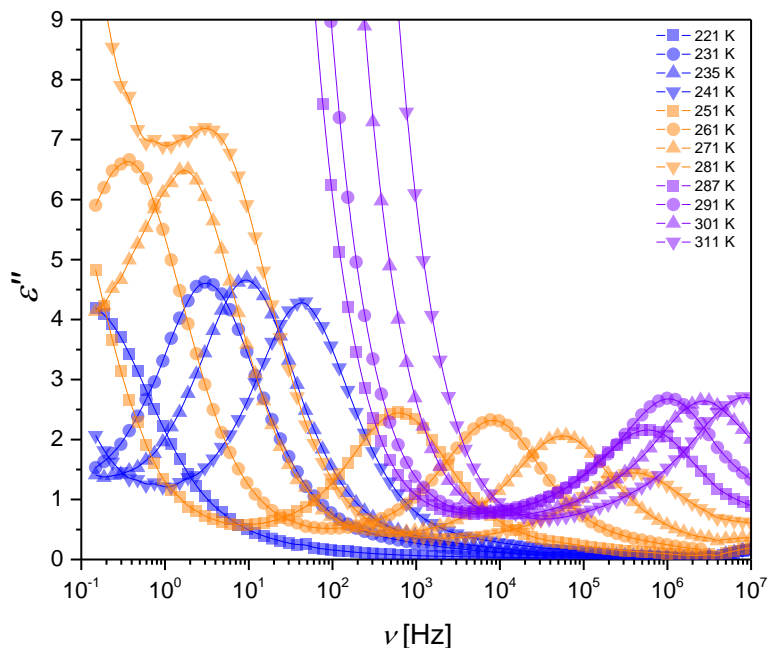
Rysunek 5.57 Dyspersja dielektryczna podczas ogrzewania substancji w nanoporach o średnicy 6 nm.



Rysunek 5.58 Absorpcja dielektryczna w funkcji częstotliwości podczas ogrzewania substancji w nanoporach o średnicy 6 nm.

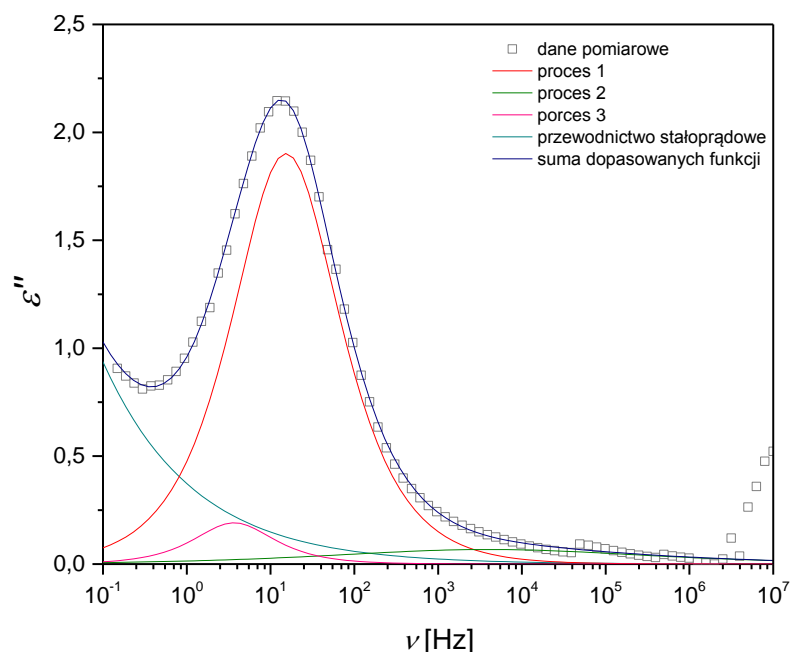


Rysunek 5.59 Dyspersja dielektryczna podczas ogrzewania substancji w nanoporach o średnicy 8 nm.



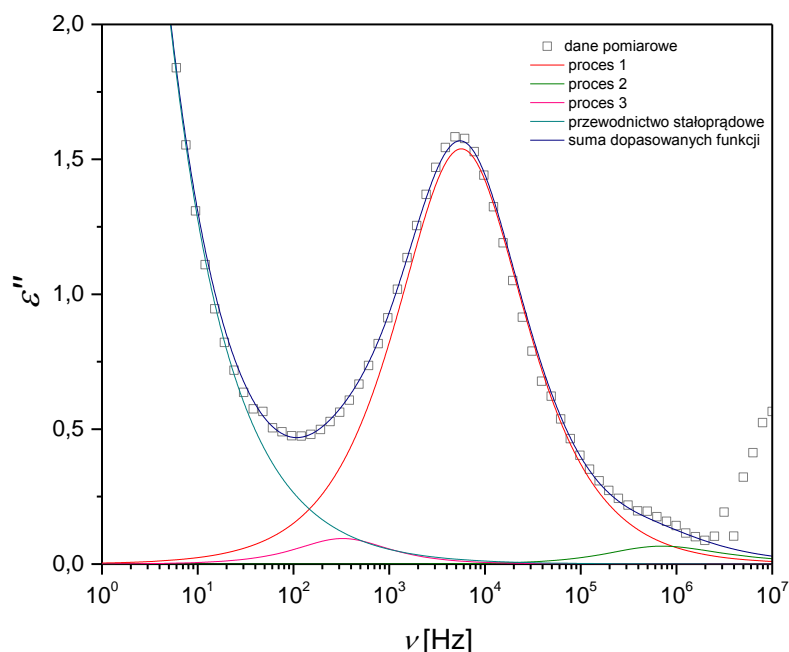
Rysunek 5.60 Absorpcja dielektryczna w funkcji częstotliwości podczas ogrzewania substancji w nanoporach o średnicy 8 nm.

Rysunki 5.57 oraz 5.58 prezentują wyniki dyspersji i absorpcji dielektrycznej podczas ogrzewania substancji w 6. nm porach. W fazie nematycznej, powyżej 241 K następuje spadek wartości ϵ' oraz ϵ'' aż do temperatury 281 K. W temperaturze 282 K następowało przejście do fazy izotropowej. Wyniki zarejestrowane podczas zwiększania temperatury 4CFPB w nanoporach o średnicy 8 nm zebrane zostały na wykresach 5.59 oraz 5.60. Początek przedziału temperatury, w której postępuje unieruchomienie części molekuł zaczynał się także powyżej 241 K. Przejście do fazy izotropowej następowało w nieco wyższej w porównaniu do nanoporów o średnicy 6 nm, temperaturze 285 K. Ciecz izotropowa podczas badań przy ciśnieniu atmosferycznym przy ogrzewaniu pojawiała się w temperaturze 288 K. Porównując rysunki 5.58 i 5.60 można zauważyć, że kolejną różnicą pomiędzy dwoma rodzajami porów jest kształt pasm absorpcyjnych, a dokładnie rzecz ujmując pojawienie się dodatkowych pasm w niższym zakresie częstotliwości jedynie w nanoporach o średnicy 8 nm.



Rysunek 5.61 Widmo absorpcyjne zarejestrowane w nanoporach o średnicy 6 nm w temperaturze 231 K podczas ogrzewania próbki.

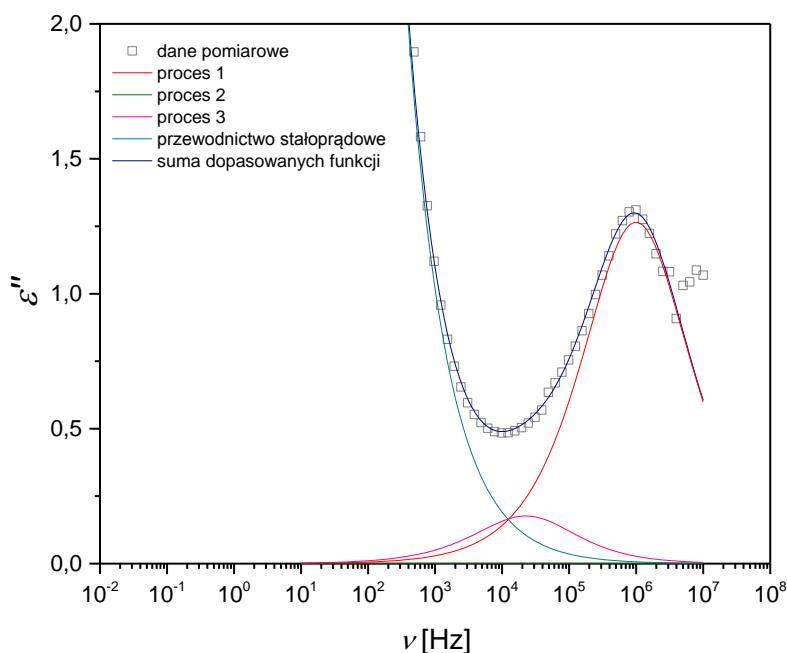
W nanoporach o średnicy 6 nm w fazie nematicznej, pasma jakie zostały wyseparowane w widmie dielektrycznym zarejestrowanym podczas ogrzewania próbki związane są z takimi samymi procesami jakie występowały w trakcie ochładzania substancji. Rysunek 5.61 przedstawia pasma procesów 1, 2 oraz 3 dla temperatury 231 K. Pasma absorpcyjne procesu 1, którego geneza leży w ruchach flip-flop opisuje równanie Cole-Cole'a z parametrem $\alpha=0,17$. Inkrement dielektryczny posiadał wartość $\epsilon_0-\epsilon_\infty=5,02$. Czas relaksacji τ wyznaczony dla procesu 1 ustalono na $1,04 \cdot 10^{-2}$ s. Proces 2 także dobrze charakteryzuje model Cole-Cole'a z parametrem $\alpha=0,6$. Pasma procesu 2 charakteryzował inkrement dielektryczny równy 0,50 oraz czas relaksacji $4,00 \cdot 10^{-5}$ s. Położony w przedziale mniejszych częstotliwości proces 3 posiada charakterystykę debajowską. Natomiast inkrement dielektryczny $\epsilon_0-\epsilon_\infty=0,38$, a czas relaksacji τ wynosił $4,35 \cdot 10^{-2}$ s. Przewodnictwo stałoprądowe, którego efekt widoczny jest w niewielkim fragmencie widma, opisano parametrami $A=3,73 \cdot 10^{-1}$, $\alpha=0,40$. Podczas ochładzania próbki 4CFPB znajdującej się w fazie nematicznej w nanoporach o średnicy 6 nm amplitudy absorpcji pasma procesu 2 oraz procesu 3 stanowiły odpowiednio 3,5 % oraz 15,9 % maksymalnej wartości absorpcji procesu 1 (dane podano dla $T=261$ K). Gdy ogrzewano badaną substancję, wówczas w temperaturze 231 K (fazie nematicznej, rysunek 5.61) amplituda pasma procesu 2 stanowi 3,5 % amplitudy pasma 1. Wartość jest zatem identyczna jak ta zarejestrowana w czasie ochładzania próbki. Proces 3 w czasie ogrzewania, podobnie jak w przypadku chłodzenia miał większy udział w widmie dielektrycznym, maksymalna wartość tego pasma stanowiła 10%.



Rysunek 5.62 Widmo absorpcyjne zarejestrowane w nanoporach o średnicy 6 nm w temperaturze 261 K podczas ogrzewania próbki.

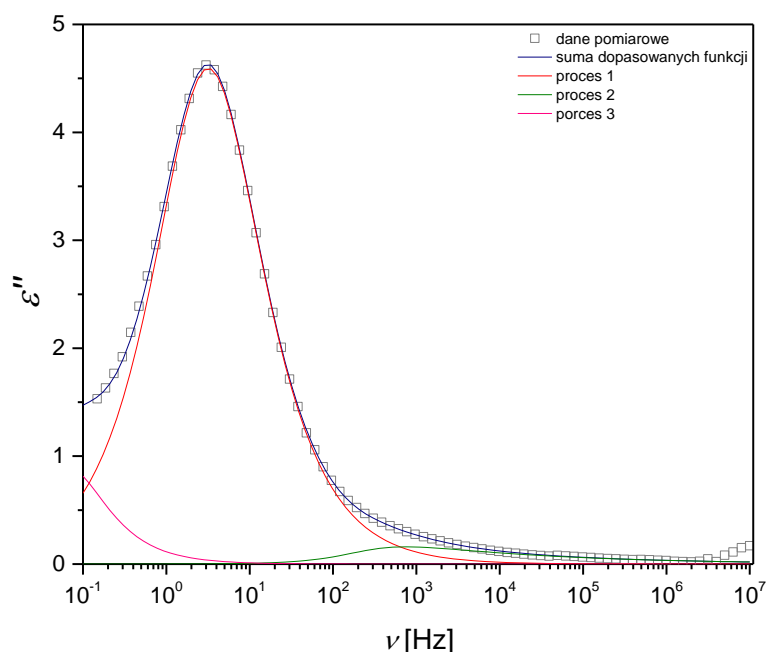
Zwiększanie temperatury 4CFPB objawia się postępującym spadkiem wartości absorpcji dielektrycznej i w temperaturze 261 K (rysunek 5.62), proces 1 charakteryzował się inkrementem dielektrycznym równym 4,20 czyli mniejszym niż w temperaturze 231 K. Czas relaksacji wynosił $2,82 \cdot 10^{-5}$ s. Kształt pasma opisywał parametr $\alpha = 0,19$. Pasma procesu 2, odmiennie wobec kształtu zarejestrowanego w temperaturze 231 K, wykazuje przy 261 K zarówno poszerzenie symetryczne ($\alpha = 0,06$) jak i asymetryczne ($\beta = 0,72$), czyli modelem je opisującym jest równanie Havriliaka-Negami. Pozostałe parametry w równaniu 5.1 miały wartość: $\tau = 3,00 \cdot 10^{-7}$ s, $\epsilon_0 - \epsilon_\infty = 0,17$. Pasma procesu 3 posiada debajowski kształt ($\alpha = 0, \beta = 1$). Czas relaksacji dla tego procesu wynosił $4,89 \cdot 10^{-4}$, a inkrement dielektryczny 0,19. Wkład od przewodnictwa stałoprądowego został dopasowany parametrami $A = 6,15 \cdot 10^0$, $a = 0,68$. Porównując zarejestrowane pasma nasuwa się wniosek, iż w niższych temperaturach zmienia się że ich udział w sumarycznym widmie absorpcyjnym zależy od temperatury. W temperaturze 261 K wartość ϵ''_{max} dla pasma procesu 2 stanowi 4,3 %, a dla pasma procesu 3 stanowi 6,2 % wartości ϵ''_{max} dla pasma procesu 1. Wydaje się, w miarę podnoszenia temperatury redukcja liczby molekuł, które dają wkład do pasma najniższej częstotliwościowego 3, jest większa niż dla dwóch pozostałych. Ogrzanie substancji w porowatej matrycy powyżej 282 K powoduje przejście substancji 4CFPB do fazy izotropowej. Straty dielektryczne w funkcji częstotliwości w temperaturze 291 K w nanoporach o średnicy 6 nm zobrazowane zostały na rysunku 5.63. Przewodnictwo stałoprądowe opisano parametrami wynoszącymi $A = 1,56 \cdot 10^2$, $a = 0,73$. Widoczne na rysunku 5.63 pasmo procesu 1 wykazuje poszerzenie symetryczne, którego współczynnik α wynosi 0,30. Nie obserwowane jest natomiast poszerzenie asymetryczne ($\beta = 1$). Czas relaksacji w $T = 291$ K miał wartość $1,60 \cdot 10^{-7}$ s, inkrement dielektryczny miał większą wartość niż zanotowana dla wyników zaprezentowanych na rysunkach 5.61, 5.62, w związku tym, że substancja znajdowała się w fazie izotropowej. W cieczy izotropowej 4CFPB w porach obserwowano także proces 3, którego kształt był czuły na przejście fazowe. Parametr α w równaniu 5.1 miał wartość 0,30, a β był równy 1. Oba procesy

1 i 3 obserwowane w fazie izotropowej wykazują kształt charakterystyczny dla modelu Cole-Cole. Proces najwyżej częstotliwościowy był poza oknem pomiarowym.



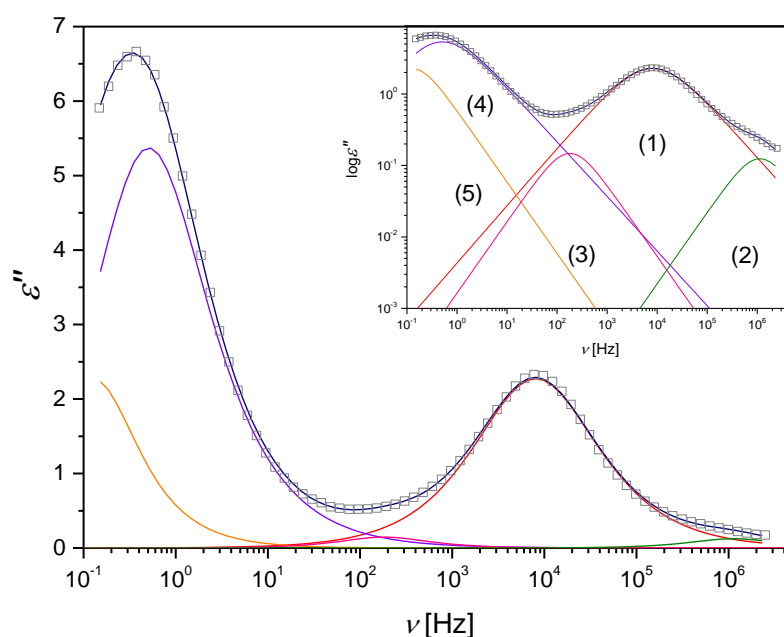
Rysunek 5.63 Widmo absorpcyjne zarejestrowane w nanoporach o średnicy 6 nm w temperaturze 291 K podczas ogrzewania próbki.

Konfrontacja wykresów 5.58 i 5.60 wskazuje na różnicę w widmie absorpcyjnym obserwowanym w czasie ogrzewania 4-butylobenzoenu 4-cyano-3-fluorofenyłu w porach o różnej średnicy. Jak zatem odmienny kształt wykresów $\epsilon''(\log \nu)$ przekłada się na parametry dopasowań równania 5.1 do danych eksperymentalnych w porach o średnicy 8 nm? Wykres sporządzony dla danych w fazie nematycznej w nanoporach o średnicy 8 nm przedstawia rysunek 5.64. W temperaturze 231 K pasmo procesu 1 charakteryzuje się zarówno poszerzeniem symetrycznym ($\alpha=0,18$), jak i asymetrycznym ($\beta=0,98$), ale parametry te nie odbiegają od wartości uzyskanych w tej samej temperaturze dla 4CFPB w mniejszych nanoporach. Czas relaksacji dla procesu 1 wynosi w 8. nm porach $5,09 \cdot 10^{-2}$ s, a inkrement dielektryczny równy jest 12,27. Czas relaksacji wyznaczony dla pasma procesu 2 wynosił $6,64 \cdot 10^{-4}$ s, a jego inkrement dielektryczny równy był 0,70. Pasma procesu 2 różni się dość znacznie swoim kształtem od pasma, które obserwowano w mniejszych porach. Wartości $\alpha=0$ i $\beta=0,25$ wskazują na to, iż modelem opisującym pasmo procesu związanego z precesją molekuł jest równanie Cole-Davidsona, a w porach o rozmiarach 6 nm parametry były to model Cole-Cole. Pasma procesu 3, którego część widoczna była w niskich częstotliwościach pomiarowych zostało nakreślone z wykorzystaniem modelu Debye'a z parametrami $\epsilon_0 - \epsilon_\infty = 1,8$ oraz $\tau = 2,5$ s (wartość jest obarczona dużym błędem, gdyż maksimum pasma nie jest widoczne w oknie pomiarowym i oszacowana wartość τ nie została użyta w analizie zależności czasów relaksacji do temperatury). Analiza wkładu każdego z pasm w widmie absorpcyjnym, wykazała iż maksimum pasma procesu 2 stanowi 3,5 % amplitudy pasma procesu 1. Wartość ta okazuje się niezmienną w fazie nematycznej niezależnie od rozmiarów porów. Oszacowana amplituda pasma procesu 3 stanowi około 18 % maksimum pasma procesu najbardziej intensywnego.



Rysunek 5.64 Widmo absorpcyjne zarejestrowane w nanoporach o średnicy 8 nm w temperaturze 231 K podczas ogrzewania próbki.

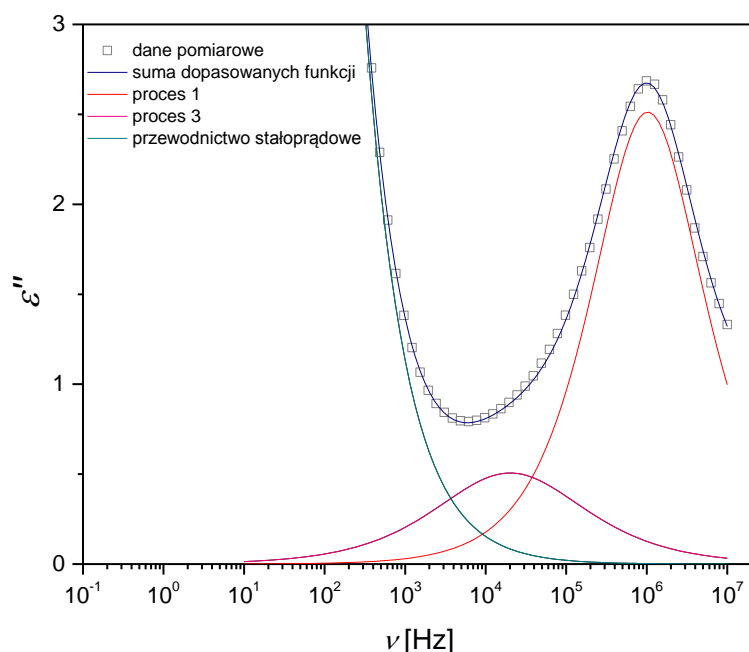
Najbardziej spektakularnym efektem zmiany rozmiarów porów z 6 nm na 8 nm jest obserwowane podczas ogrzewania próbki pojawienie się dodatkowych pasm absorpcyjnych. Rysunek 5.65 prezentuje wyniki dla temperatury 261 K otrzymane w porach o średnicy 8 nm. Zwiększanie temperatury próbki 4CFPB powoduje pojawienie się w niskich częstotliwościach dwóch dodatkowych pasm. Jeden z procesów – oznaczony jako 4 charakteryzuje równanie Havriliaka-Negami, chociaż z uwagi na parametr poszerzenia asymetrycznego $\beta=0,90$ pasmo to jest zbliżone do pasma nakreślonego przy użyciu funkcji Cole-Cole. Współczynnik poszerzenia symetrycznego α miał wartość 0,15. Pasma procesu 4 wykazywało dużą intensywność, wartość inkrementu dielektrycznego wynosi 14,22. Czas relaksacji wynosił $3,47 \cdot 10^{-1}$ s. Drugi z dodatkowych procesów – proces 5, położony w niższych częstotliwościach posiadał mniejszą amplitudę. Próba dopasowania równania 5.1 do wyników, pomimo iż maksimum dla pasma 5 nie było rejestrowane w dostępnym zakresie częstotliwościowym, wskazują na debajowski kształt pasma z czas relaksacji 1,23 s oraz inkrementem dielektrycznym 4,53. W temperaturze 261 K występowały również pasma obserwowane w niższym zakresie temperatur oraz w mniejszych nanoporach, a mianowicie pasma związane z procesami 1, 2 oraz 3 (rysunek 5.65). Dopasowanie równania 5.1 do pasma procesu 1 pozwoliło wyznaczyć czas relaksacji tego procesu $\tau=2,02 \cdot 10^{-5}$ s oraz inkrement dielektryczny $\epsilon_0-\epsilon_\infty=6,27$. Najdokładniejsze dopasowanie pasma procesu 1 uzyskano stosując model Havriliaka-Negami. Parametry kształtu miały wartość: $\alpha=0,20$ oraz $\beta=0,98$, czyli są podobne do wartości uzyskanych dla 4CFPB w nanoporach o rozmiarze 6 nm. Pasma procesu 2 wykreślone zostało na rysunku 5.65 przy użyciu modelu Cole-Davidsona. Parametr poszerzenia symetrycznego wynosił z tego względu 0, natomiast parametr β równy był 0,52. Czas relaksacji wynosił $2,50 \cdot 10^{-7}$ s, a inkrement dielektryczny 0,33. W mniejszych porach pasmo procesu 2 zaznaczone na rysunku 5.62 charakteryzują parametry bliskie modelowi Cole-Davidsona. Podobnie jak w porach o mniejszej średnicy, pasmo procesu 3 podczas ogrzewania w nanoporach 8 nm, w temperaturze 261 K zostało scharakteryzowane przy wykorzystaniu równania Debye'a. Czas relaksacji procesu 3 otrzymany z analizy widma absorpcyjnego wynosił $8,81 \cdot 10^{-4}$ s, a jego inkrement dielektryczny był równy 0,30.



Rysunek 5.65 Widmo absorpcyjne zarejestrowane w nanoporach o średnicy 8 nm w temperaturze 261 K podczas ogrzewania próbki. Wstawka prezentuje pasma pięciu procesów relaksacyjnych w skali podwójnie logarytmicznej.

Kolejnym pytaniem nasuwającym się podczas analizy pasm absorpcji w czasie ogrzewania jest jak zmieniają się proporcje amplitudy poszczególnych pasm, kiedy część molekuł ulega unieruchomieniu. Który z procesów jest najbardziej wrażliwy na podnoszenie temperatury?

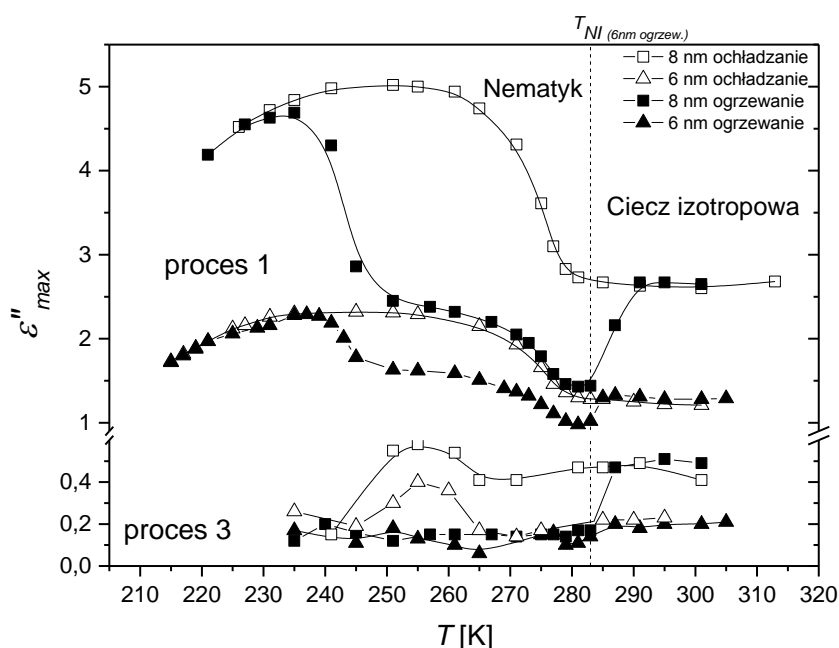
Procesy 4 i 5 obserwowane jedynie w nanoporach o średnicy 8 nm charakteryzują się dość dużą intensywnością pasm. Proces 5 porównywalny jest pod tym względem z procesem 1, jego amplituda stanowi 99% amplitudy pasma 1. Pasma procesu 4 posiada ponad dwukrotnie większą wartość ϵ''_{max} od pasma procesu 1. Amplituda pasma procesu 2 stanowi 5,2 % maksymalne wartości ϵ'' pasma procesu 1. W przypadku pasma procesu 3 wartość ta wynosiła 6,4 %. Porównując te wartości z otrzymanymi dla widma zarejestrowanego w temperaturze 231 K (rysunek 5.64) należy dostrzec, iż w stosunku do głównego pasma nieznacznie rośnie udział ruchów związanych z procesem 2, natomiast zdecydowanie maleje liczba molekuł, których ruchy są związane z procesem 3. Sytuacja ta jest analogiczna do zaobserwowanej w nanoporach o średnicy 6 nm. Redukcja amplitudy pasma 2 była mniejsza, co przemawia za tym, że porządkujące się molekuly posiadają większą zdolność do ruchu precesyjnego niż do ruchów flip-flop i związanych z procesem 3.



Rysunek 5.66 Widmo absorpcyjne zarejestrowane w nanoporach o średnicy 8 nm w temperaturze 291 K podczas ogrzewania próbki.

Ogrzanie próbki 4CFPB umieszczonej w nanoporach o średnicy 8 nm powyżej 284 K prowadziło do przejścia do cieczy izotropowej. Widmo z dwoma procesami relaksacji przedstawiono na rysunku 5.66 w temperaturze 291 K. W niskich częstotliwościach pomiarowych widoczny jest wkład pochodzący od przewodnictwa stałoprądowego, które zostało opisane parametrami $A=4,54 \cdot 10^2$ oraz $\alpha=0,87$. Pasma procesu 1 wykazywało jedynie poszerzenie symetryczne z parametrem $\alpha=0,22$ zbliżone do wartości w mniejszych porach. Czas relaksacji wynosił $1,55 \cdot 10^{-7}$ s, a parametr $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ miał wartość 7,15. Pasma procesu 3 opisane zostało równaniem Cole-Cole (podobnie jak w fazie izotropowej w porach o średnicy 6 nm). Wartość parametru poszerzenia symetrycznego w równaniu 5.1 wynosiła 0,37, współczynnik β równy był 1. Czas relaksacji wynosił $7,90 \cdot 10^{-6}$ s, wartość inkrementu dielektrycznego miał wartość 1,91.

Analiza wartości parametrów dopasowania równania 5.1 dla pasm procesów relaksacyjnych omówionych powyżej dla wykresów $\epsilon''(\log \nu)$ (rysunki 5.61-5.66) nasuwa się wniosek, iż czas relaksacji poszczególnych procesów po zwiększeniu średnicy porów ulega wydłużeniu, pasma przesunięte są w kierunku niższych częstotliwości pomiarowych. W nanoporach o większej średnicy, inkrementy dielektryczne wyseparowanych pasm absorpcyjnych mają większe wartości, co jest związane z dostępnością większej przestrzeni dla poruszających się molekuł.

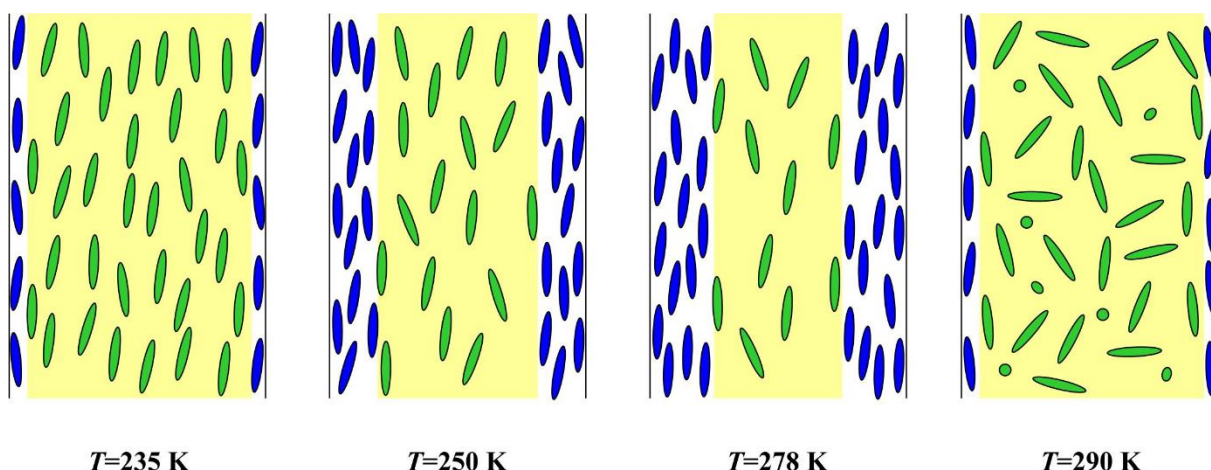


Rysunek 5.67 Temperaturowa zależność maksymalnej wartości pasm absorpcyjnych związanych z procesem 1 oraz procesem 3 podczas ogrzewania i ochładzania próbki w nanoporach o średnicy 6 nm oraz 8 nm.

Procesy 1 oraz 3 są najbardziej czułe na postępujące unieruchamianie molekuł podczas ogrzewania substancji w nanoporach. Rysunek 5.67 przedstawia zależność maksymalnej wartości absorpcji dielektrycznej dla pasm procesów 1 oraz 3 w funkcji temperatury podczas ochładzania i ogrzewania badanej substancji.

Przebieg krzywych wykreślonych na rysunku 5.67 pozwala zauważyć, iż w fazie izotropowej oraz w fazie nematycznej dla temperatur niższych od 240 K, wartości maksymalne pokrywają się niezależnie od tego czy substancja podlegała ochładzaniu, czy ogrzewaniu zarówno dla pasm, których powstawanie związane jest z procesem 1 jak i 3. Z wykresów powstałych dla danych uzyskanych podczas zmniejszania temperatury badanego układu można wyznaczyć temperatury przejścia pomiędzy fazą izotropową, a nematyczną. Dla nanoporów o średnicy 6 nm temperatura ta wynosi 275 K, a dla nanoporów o średnicy 8 nm wynosi 277 K. Temperatury te, podobnie jak wyznaczona temperatura zeszklenia substancji są niższe od tych, które odnotowano w warunkach ciśnienia normalnego. Im mniejsze są pory tym ta temperatura jest niższa. Podczas ogrzewania substancji powyżej 240 K, bez względu na rozmiary porów wartość maksymalna pasm absorpcyjnych malała. Część molekuł ulegała unieruchomieniu. Po ogrzaniu substancji znajdującej się w matrycy o średnicy porów 6 nm do 282 K następowało przejście do fazy izotropowej (co zaznaczono na rysunku 5.67). W nanoporach o średnicy 8 nm przejście do cieczy izotropowej następowało w wyżej temperaturze 284 K.

Jak układały się molekuly w nanoporach podczas ich ogrzewania? W jaki sposób następowało porządkowanie się molekuł, których ruch ulegał zatrzymaniu? Odpowiedź na to pytanie możliwe jest dzięki analizie rysunku 5.67.



Rysunek 5.68 Ilustracja układu cząstek w 8. nm porach podczas ogrzewania substancji.

Rozmiary molekuly 4CFPB oszacowane dzięki obliczeniom kwantowo-mechanicznym zostały przedstawione w rozdziale 2.3. Długość molekuly to 1,67 nm, a jej szerokość 0,46 nm. Porównując wartości $\varepsilon''_{max}(T)$ dla 4CFPB w cylindrycznych porach o średnicy 6 nm do 8 nm na rysunku 5.67 dla procesu 1, można oszacować jak gruba jest warstwa molekuł d (w nm), unieruchomionych wzdłuż ścian porów uwzględniając, że dla każdej temperatury obowiązuje relacja

$$\frac{\left(\frac{6}{2} - d\right)^2}{\left(\frac{8}{2} - d\right)^2} \sim \frac{\varepsilon''_{max 6nm}}{\varepsilon''_{max 8nm}} \quad (5.7)$$

Na rysunku 5.68 zaznaczono schematycznie kolorem niebieskim molekuly unieruchomione wzdłuż ścian porów, kolorem zielonym będące w ruchu cząsteczki, a kolorem żółtym dostępną przestrzeń, w której molekuly mogą się poruszać. Dla fazy izotropowej wyliczono wartość $d \approx 0.5$ nm, odpowiadającą warstwie pojedynczych nieruchomych lub częściowo unieruchomionych molekuł wzdłuż ścian porów. Oznacza to, że odpowiednio dla 8 nm i 6 nm porów 23% i 31% cząsteczek nie ma wkładu w rejestrowaną absorpcję dielektryczną w temperaturze 290 K [192]. Można wyliczyć, że w porach o średnicy 8 nm, w temperaturze 250 K warstwy złożone z trzech rzędów cząsteczek w pobliżu ściany nie przyczynią się do rejestrowanych strat dielektrycznych, a z czterech w temperaturze 278 K. Dla 6. nm porów w temperaturze 250 K uformowana zostanie warstwa z dwóch rzędów, a w 278 K z trzech rzędów molekuł. Mechanizm unieruchamiania molekuł wzdłuż ścian porów powoduje, że w temperaturze 250 K prawie 42% cząsteczek wciąż reorientuje w porach o średnicy 8 nm i 48% w porach o średnicy 6 nm. W temperaturze 278 K te wartości maleją odpowiednio do około 25 % i 33% [192].

Zmniejszanie się liczby molekuł podlegających reorientacji podczas ogrzewania 4CFPB jest zjawiskiem podobnym do tego, jakie obserwowano w substancji poddanej pomiarom dielektrycznym w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Mechanizm, zgodnie z którym zostają one unieruchomione jest jednak odmienny. Kiedy podczas ogrzewania badanego związku znajdującego się w fazie nematycznej przy ciśnieniu normalnym odnotowany spadek absorpcji dielektrycznej związany był z postępującym wbudowaniem molekuł do sieci krystalicznej, to w nanoporach następuje układanie się molekuł w rzędach wzdłuż ich ścian.

Znając zakres temperaturowy faz substancji umieszczonej w nanoporach oraz parametry dopasowań poszczególnych pasm związanych z licznymi procesami relaksacyjnymi pora zastanowić się nad ich pochodzeniem oraz stopniem skorelowania poszczególnych ruchów. W tym celu niezbędna jest analiza wartości współczynników dopasowań modelu Havriliaka-Negami (równanie 5.1) do danych otrzymanych w eksperymencie ogrzewania próbki. Znajdują się one w tabelach 5.17-5.21.

Tabela 5.17 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesów relaksacji strukturalnej α_1 dla nanoporów o średnicy 6 oraz 8 nm podczas ogrzewania próbki. Kolor niebieski dotyczy zakresu fazy nematycznej, kolor żółty dotyczy zakresu gdzie następował wzrost obszarów uporządkowanych, kolor fioletowy zakresu fazy izotropowej. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Pory:	6 nm				8 nm				
T [K]	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$	T [K]	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$
215	$5,08 \cdot 10^1$	0,18	1,00	3,75	227	$1,77 \cdot 10^{-1}$	0,22	0,98	12,93
217	$3,07 \cdot 10^{-1}$	0,18	1,00	4,20	231	$5,09 \cdot 10^{-2}$	0,18	0,98	12,27
219	$1,85 \cdot 10^{-1}$	0,20	1,00	4,61	235	$1,77 \cdot 10^{-2}$	0,18	0,98	12,45
221	$1,25 \cdot 10^{-1}$	0,22	1,00	5,30	241	$3,82 \cdot 10^{-3}$	0,16	0,98	11,10
225	$4,35 \cdot 10^{-2}$	0,22	1,00	5,74	245	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,17	0,98	7,50
229	$1,73 \cdot 10^{-2}$	0,21	1,00	5,81	251	$2,64 \cdot 10^{-4}$	0,20	0,98	6,70
231	$1,04 \cdot 10^{-2}$	0,17	1,00	5,02	257	$5,11 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,98	6,38
235	$5,26 \cdot 10^{-3}$	0,15	1,00	5,28	261	$2,02 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,98	6,27
241	$1,45 \cdot 10^{-3}$	0,15	1,00	5,35	267	$6,32 \cdot 10^{-6}$	0,20	0,98	6,04
245	$5,22 \cdot 10^{-4}$	0,17	1,00	4,60	271	$3,39 \cdot 10^{-6}$	0,20	0,89	5,85
251	$1,36 \cdot 10^{-4}$	0,15	1,00	4,00	273	$1,99 \cdot 10^{-6}$	0,19	1,00	5,20
255	$7,78 \cdot 10^{-5}$	0,18	1,00	4,24	275	$1,31 \cdot 10^{-6}$	0,22	1,00	4,99
261	$2,82 \cdot 10^{-5}$	0,19	1,00	4,20	277	$8,94 \cdot 10^{-7}$	0,27	1,00	4,77
265	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,22	1,00	4,24	279	$5,84 \cdot 10^{-7}$	0,28	1,00	4,55
271	$4,06 \cdot 10^{-6}$	0,22	1,00	3,88	281	$4,05 \cdot 10^{-7}$	0,29	1,00	4,49
275	$1,89 \cdot 10^{-6}$	0,22	0,95	3,35	283	$3,20 \cdot 10^{-7}$	0,29	1,00	4,49
277	$1,30 \cdot 10^{-6}$	0,24	0,95	3,12	287	$3,57 \cdot 10^{-7}$	0,20	0,80	6,25
279	$9,40 \cdot 10^{-7}$	0,30	1,00	3,31	291	$1,55 \cdot 10^{-7}$	0,22	1,00	7,15
283	$4,56 \cdot 10^{-7}$	0,30	1,00	3,25	295	$1,06 \cdot 10^{-7}$	0,23	1,00	7,15
285	$3,14 \cdot 10^{-7}$	0,26	1,00	3,80	301	$5,44 \cdot 10^{-8}$	0,23	1,00	7,30
287	$2,61 \cdot 10^{-7}$	0,28	1,00	4,07					
291	$1,60 \cdot 10^{-7}$	0,30	1,00	4,13					
295	$1,10 \cdot 10^{-7}$	0,30	1,00	4,11					
301	$6,00 \cdot 10^{-8}$	0,31	1,00	4,05					
305	$3,90 \cdot 10^{-8}$	0,31	1,00	4,16					

Tabela 5.18 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesów relaksacji strukturalnej α_2 dla nanoporów o średnicy 6 oraz 8 nm podczas ogrzewania próbki. Kolor niebieski dotyczy zakresu fazy nematycznej, kolor żółty dotyczy zakresu gdzie następował wzrost obszarów uporządkowanych. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Pory:		6 nm			8 nm				
T [K]	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$	T [K]	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$
215	$3,86 \cdot 10^{-3}$	0,18	1,00	0,26	227	$2,02 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,21	0,57
217	$1,02 \cdot 10^{-3}$	0,47	1,00	0,22	231	$6,64 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,25	0,70
219	$5,84 \cdot 10^{-4}$	0,48	1,00	0,23	235	$1,46 \cdot 10^{-4}$	0,00	0,26	0,69
221	$6,00 \cdot 10^{-4}$	0,58	1,00	0,30	241	$3,90 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,26	0,70
225	$9,94 \cdot 10^{-5}$	0,33	1,00	0,20	245	$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,25	0,57
229	$8,00 \cdot 10^{-5}$	0,46	1,00	0,30	251	$3,07 \cdot 10^{-6}$	0,00	0,27	0,47
231	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,67	1,00	0,50	257	$7,82 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,30	0,45
235	$1,92 \cdot 10^{-5}$	0,60	1,00	0,51	261	$2,50 \cdot 10^{-7}$	0,00	0,52	0,33
241	$3,68 \cdot 10^{-6}$	0,38	1,00	0,38	267	$5,43 \cdot 10^{-8}$	0,25	0,70	0,43
245	$1,75 \cdot 10^{-6}$	0,23	1,00	0,30	271	$1,00 \cdot 10^{-8}$	0,00	1,00	0,36
251	$1,02 \cdot 10^{-6}$	0,25	1,00	0,28	273	$3,68 \cdot 10^{-8}$	0,00	1,00	0,36
255	$5,96 \cdot 10^{-7}$	0,25	1,00	0,28	275	$2,63 \cdot 10^{-8}$	0,00	1,00	0,36
261	$3,00 \cdot 10^{-7}$	0,06	0,72	0,17	277	$3,00 \cdot 10^{-8}$	0,00	1,00	0,30
265	$1,00 \cdot 10^{-7}$	0,06	0,72	0,15	279	$1,75 \cdot 10^{-8}$	0,00	1,00	0,30
					281	$7,20 \cdot 10^{-9}$	0,00	1,00	0,30
					283	$8,79 \cdot 10^{-9}$	0,00	1,00	0,30

Tabela 5.19 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesów relaksacji 3 dla nanoporów o średnicy 6 oraz 8 nm podczas ogrzewania próbki. Kolor niebieski dotyczy zakresu fazy nematycznej, kolor żółty dotyczy zakresu gdzie następował wzrost obszarów uporządkowanych, kolor fioletowy zakresu fazy izotropowej. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Pory:		6 nm			8 nm				
T [K]	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$	T [K]	τ [s]	α	β	$\varepsilon_0-\varepsilon_\infty$
229	$4,40 \cdot 10^{-1}$	0,00	0,99	0,86	235	$1,11 \cdot 10^0$	0,00	1,00	1,94
231	$4,35 \cdot 10^{-2}$	0,00	1,00	0,38	241	$8,09 \cdot 10^{-2}$	0,00	1,00	0,41
235	$2,60 \cdot 10^{-2}$	0,00	1,00	0,34	245	$3,35 \cdot 10^{-2}$	0,00	1,00	0,32
241	$1,59 \cdot 10^{-2}$	0,00	1,00	0,35	251	$1,07 \cdot 10^{-2}$	0,00	1,00	0,25
245	$1,01 \cdot 10^{-2}$	0,00	1,00	0,21	257	$2,25 \cdot 10^{-3}$	0,00	1,00	0,30
251	$2,14 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,99	0,36	261	$8,81 \cdot 10^{-4}$	0,00	1,00	0,30
255	$1,84 \cdot 10^{-3}$	0,00	1,00	0,25	267	$3,03 \cdot 10^{-4}$	0,00	1,00	0,30
261	$4,89 \cdot 10^{-4}$	0,00	1,00	0,19	271	$1,60 \cdot 10^{-4}$	0,00	1,00	0,28
265	$4,81 \cdot 10^{-4}$	0,00	1,00	0,17	273	$1,47 \cdot 10^{-4}$	0,23	0,82	0,59
271	$1,46 \cdot 10^{-4}$	0,00	1,00	0,21	275	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,10	0,69	0,43
275	$3,36 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,99	0,56	277	$9,49 \cdot 10^{-5}$	0,10	0,82	0,38
277	$2,17 \cdot 10^{-5}$	0,00	1,00	0,35	279	$6,11 \cdot 10^{-5}$	0,10	0,82	0,37
279	$5,46 \cdot 10^{-5}$	0,12	1,00	0,25	281	$5,41 \cdot 10^{-5}$	0,14	0,80	0,46
283	$2,78 \cdot 10^{-5}$	0,17	1,00	0,36	283	$3,97 \cdot 10^{-5}$	0,14	0,80	0,46
285	$1,22 \cdot 10^{-5}$	0,32	1,00	0,78	287	$6,10 \cdot 10^{-6}$	0,40	1,00	1,60

287	$1,32 \cdot 10^{-5}$	0,24	1,00	0,59	291	$7,90 \cdot 10^{-6}$	0,37	1,00	1,91
291	$6,00 \cdot 10^{-6}$	0,30	1,00	0,55	295	$4,41 \cdot 10^{-6}$	0,35	1,00	1,80
295	$5,50 \cdot 10^{-6}$	0,19	1,00	0,55	301	$2,43 \cdot 10^{-6}$	0,32	1,00	1,67
301	$2,40 \cdot 10^{-6}$	0,17	1,00	0,54					
305	$2,25 \cdot 10^{-6}$	0,17	1,00	0,57					

Tabela 5.20 Parametry dopasowań do danych eksperymentalnych funkcji Havriliaka-Negami dla procesów relaksacji 4 i 5 dla nanoporów o średnicy 8 nm podczas ogrzewania próbki. Kolor żółty dotyczy zakresu gdzie następował wzrost obszarów uporządkowanych. Błędy oszacowania parametrów τ , α , β oraz $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ nie przekraczają 3 %.

Pory:	Proces 4				Proces 5			
T [K]	τ [s]	α	β	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$	τ [s]	α	β	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$
257	$7,45 \cdot 10^{-1}$	0,15	0,90	13,79				
261	$3,47 \cdot 10^{-1}$	0,15	0,90	14,22	$1,23 \cdot 10^0$	0,00	1,00	4,53
267	$1,46 \cdot 10^{-1}$	0,15	0,90	15,48	$9,98 \cdot 10^{-1}$	0,00	1,00	4,20
271	$9,25 \cdot 10^{-2}$	0,15	0,90	16,19	$1,03 \cdot 10^0$	0,00	1,00	4,80
273	$6,18 \cdot 10^{-2}$	0,22	1,00	17,13	$1,08 \cdot 10^0$	0,00	1,00	4,80
275	$6,40 \cdot 10^{-2}$	0,22	1,00	18,09	$1,30 \cdot 10^0$	0,00	1,00	5,50
277	$5,11 \cdot 10^{-2}$	0,19	1,00	17,19	$8,16 \cdot 10^{-1}$	0,00	1,00	6,50
279	$4,43 \cdot 10^{-2}$	0,21	1,00	17,54	$5,35 \cdot 10^{-1}$	0,00	1,00	6,50
281	$3,19 \cdot 10^{-1}$	0,18	1,00	15,77	$2,06 \cdot 10^{-1}$	0,00	1,00	3,45
283	$2,90 \cdot 10^{-1}$	0,19	1,00	17,86	$2,53 \cdot 10^{-1}$	0,00	1,00	18,39

W nanoporach o średnicy 6 nm, podobnie jak w pozostałych eksperymentach dielektrycznych najbardziej intensywnym pasmem w widmie absorpcyjnym jest pasmo związane z procesem 1 wywoływanych ruchami molekuł wokół ich osi krótkiej. Parametry kształtu (tabela 5.17) dla pasm tego procesu w fazie nematycznej wskazywały na podobny poziom korelacji w skali krótkiego i dalekiego zasięgu. Wyznaczone współczynniki n oraz m (por. rysunek 3.12) posiadały odpowiednio wartość 0,19 oraz 0,81. Parametr odpowiadający za opis poszerzenia pasma β_{KWW} miał wartość 0,85, co wskazuje na pewne odstępstwo od modelu Debye'a ($\beta_{KWW}=1$). Ogrzewanie powyżej 240 K substancji znajdującej się w fazie nematycznej skutkowało porządkiem się molekuł wzdłuż ścian porów (Rys. 5.68). W tym obszarze temperatur stwierdzono nieznaczny wzrost korelacji ruchów flip-flop. Średnia wartość współczynnika korelacji krótkiego zasięgu w omawianym zakresie temperatur wynosiła 0,21, a dalekiego zasięgu 0,78. Parametr β_{KWW} miał wartość 0,83. W fazie izotropowej współczynniki korelacji wskazują na zwiększenie korelacji dynamiki flip-flop zarówno w skali lokalnej, jak i daleko-zasięgowej. Wartość współczynnika n ma wartość 0,29, natomiast m wynosi 0,71. Pasma procesu 1 w fazie izotropowej są bardziej poszerzone niż ma to miejsce w fazie nematycznej o mniej skorelowanych ruchach flip-flop, a co za tym idzie odstępstwo od modelu Debye'a jest w fazie izotropowej nieco większe. Współczynnik rozmycie pasma w cieczy izotropowej posiadał wartość 0,76.

Pasma procesu 2 w nanoporach o średnicy 6 nm widoczne było na wykresie zależności $\epsilon''(\log \nu)$ w zakresie od temperatur 215 K do 265 K. W temperaturach poniżej 240 K korelacje bliskiego zasięgu były na takim samym poziomie co korelacje daleko-zasięgowe, współczynnik n wynosił bowiem 0,46, a parametr m równy był 0,54. Występowanie dość znaczących korelacji odzwierciedlone jest w szerokim paśmie absorpcyjnym, które charakteryzuje parametr Kohlrauscha-Williamsa-Wattsa równy

0,62. W temperaturach powyżej 240 K, kiedy molekuly formują się w rzędach wzdłuż ścian porów, obserwowany jest spadek korelacji. Współczynnik n wynosi wówczas 0,17, a $m=0,72$. Parametr β_{KWW} miał wartość 0,78.

Proces 3 w fazie nematycznej do 240 K charakteryzował brak korelacji ($n=0$, $m=1$), a parametr β_{KWW} wynosił 1. Dla wyższych temperatur, kiedy u części z molekuł znajdujących się w porach następował zanik reorientacji, korelacje były pomijalne (średnia wartość parametru charakteryzującego korelacje blisko-zasięgowe wynosiła 0,01, a współczynnik korelacji dalekiego zasięgu miał średnią wartość 0,98). Pasma procesu 3 nie wykazywało rozmycia, średnia wartość β_{KWW} to 0,99. Ruchy molekuł odpowiedzialne za powstawanie pasm absorpcyjnych procesu 3 są wrażliwe na przejście fazowe z fazy nematycznej do cieczy izotropowej. Współczynnik n osiąga wówczas wartość 0,22, co świadczy o pojawieniu się pewnych korelacji lokalnych. Parametr m pozostaje w całym zakresie temperaturowym fazy izotropowej równy 1, co świadczy o braku korelacji w skali dalekiego zasięgu. Parametr Kohlrauscha-Williamsa-Wattsa w fazie izotropowej dla procesu 3 osiąga wartość 0,82.

Jak zwiększenie średnicy porów wpływa na parametry opisujące procesy w czasie ogrzewania próbki? Analiza ta jest ciekawa w kontekście pojawienia się nowych procesów relaksacyjnych, a także w porównaniu z wynikami uzyskanymi w czasie ochładzania próbki, kiedy proces 2 był w fazie nematycznej najbardziej czuły na zmianę przestrzeni dostępnej dla reorientujących molekuł (rozdział 5.3.1). Analiza wyników dla substancji umieszczonej w porach o 8 nm średnicy uwzględnia, tak jak w przypadku mniejszych nanoporów wydzielony zakres temperatur, w którym molekuly porządkowały się wzdłuż ścian porów. Proces 1 w nanoporach o średnicy 8 nm w fazie nematycznej, poniżej temperatury 240 K wykazywał istnienie pewnych korelacji blisko zasięgowych ($n=0,19$) i dalekozasięgowych ($m=0,80$). Poszerzenie pasma procesu 1 opisane zostało parametrem β_{KWW} o wartości 0,84. Parametry te w mniejszych porach miały bardzo zbliżone wartości. Ogrzewanie substancji w zakresie temperatur odpowiadających lokowaniu się molekuł wzdłuż ścianek porów powodowało podobnie jak w przypadku mniejszych porów niezbyt duży, ale mierzalny wzrost korelacji bliskiego i dalekiego zasięgu. Parametry n oraz m osiągały odpowiednio wartość 0,23 oraz 0,76. Parametr β_{KWW} osiągał wartość 0,81, co świadczy o większym odejściu kształtu pasma od modelu Debye'a i występowaniu oddziaływań pomiędzy molekułami. Wartość parametru poszerzenia pasma jest bardzo zbliżona, do tej jaką w tym zakresie temperatur fazy nematycznej odnotowano dla nanoporów o średnicy 6 nm. W 8. nm porach przy przejściu substancji do fazy izotropowej nie zarejestrowano wyraźnej zmiany współczynników korelacji. W mniejszych nanoporach zmiana ta, chociaż niewielka, to była zauważalna. Parametr n osiągał w fazie izotropowej w nanoporach o średnicy 8 nm wartość 0,22, natomiast parametr m wartość 0,74. Parametr β_{KWW} wynosił 0,79.

Proces 2, podobnie jak w czasie ochładzania próbki, także kiedy temperatura była podnoszona, wykazuje w fazie nematycznej spore rozbieżności w poziomie korelacji precyzyjnych ruchów molekuł w zależności od tego czy pomiary prowadzone były w porach o średnicy 6 nm, czy 8 nm. Podczas ogrzewania 4CFBP w nanoporach 8 nm, współczynnik korelacji lokalnych miał wartość 0. Wskazuje to na brak korelacji lokalnych. W temperaturach niższych od 240 K, parametr m miał wartość 0,25, a współczynnik Kohlrauscha-Williamsa-Wattsa był równy 0,34. Korelacje dalekiego zasięgu okazują się bardzo duże, pomimo braku korelacji w skali lokalnej. Fakt ten znajduje odzwierciedlenie w wielkości parametru β_{KWW} , pasmo procesu 2 jest bardzo poszerzone, a co za tym idzie oddziaływania pomiędzy molekułami są silne. W temperaturach 245 K i wyższych, w czasie ogrzewania następuje stopniowy zanik korelacji dalekozasięgowych, a średnia wartość współczynnika m osiąga wartość 0,74. Korelacje

lokalne nie występują. Parametr β_{KWW} dla procesu 2 podczas porządkowania się molekuł wzdłuż ścian porów osiąga wartość 0,78.

W nanoporach o średnicy 8 nm proces 3 dla 4CFPB w fazie nematycznej do 241 K wykazywał, zgodnie z modelem Debye'a, jakim opisane zostały jego pasma, brak korelacji. Parametr rozmycia pasma równy był 1. W miarę zwiększania temperatury, dopiero powyżej 271 K obserwuje się pojawienie korelacji bliskiego i dalekiego zasięgu, jednak nie są to korelacje zbyt silne. Współczynniki n osiągają w zakresie temperatur od 245 K do 283 K średnią wartość 0,07. Parametr odpowiedzialny za opis korelacji dalekiego zasięgu m osiąga średnio 0,84. Współczynnik β_{KWW} odbiega od wartości charakterystycznej dla modelu Debye'a dopiero w wyższym zakresie temperatur, średnio osiąga 0,87. W fazie izotropowej proces 3 cechuje pojawienie się korelacji o podobnej wielkości w skali lokalnej ($n=0,37$) i dalekiego zasięgu ($m=0,63$). Współczynnik β_{KWW} osiągał w tej fazie 0,70.

Podczas pomiarów dielektrycznych podczas ogrzewania 4CFPB w nanoporach o średnicy 8 nm wyseparowano w widmie absorpcyjnym pasma dwóch dodatkowych procesów (rysunek 5.65). Pojawiały się one w zakresie temperatur, kiedy część molekuł lokowała się wzdłuż ścian, a wartości amplitud pasm obserwowanych wcześniej procesów (1,2,3) malały. Intensywność pasm procesów 4 oraz 5 pozostaje na stałym poziomie. Proces 4 charakteryzowały niezbyt silne korelacje blisko-zasięgowe, współczynnik n osiągał wartość 0,18. Korelacje dalekiego zasięgu były mniejsze, parametr m oscylował wokół wartości 0,79. β_{KWW} wynosiło dla tego procesu 0,83. Z kolei pasmo procesu 5 opisywał model Debye'a ($\beta_{KWW}=1$).

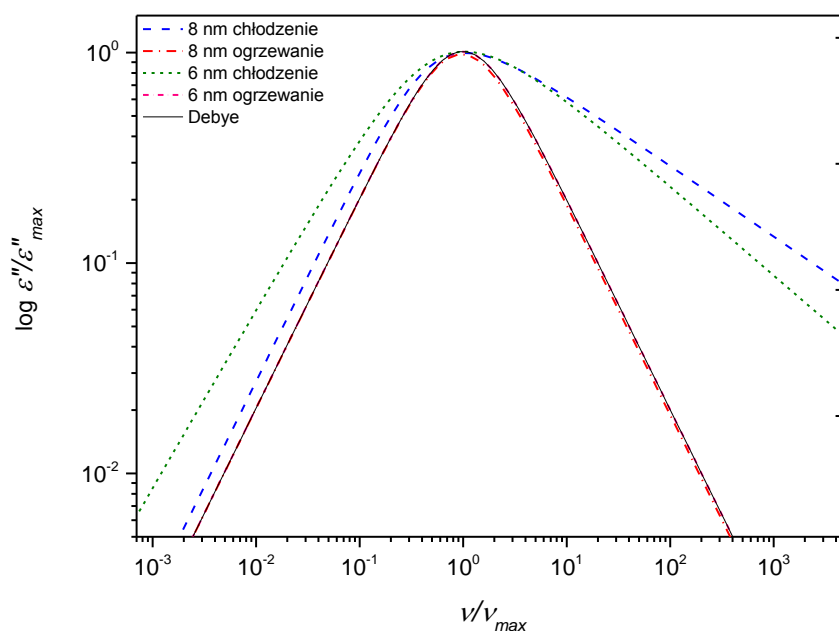
Analizę poszczególnych procesów relaksacyjnych dopełnia przedstawienie części danych zarejestrowanej w niskich częstotliwościach. Przewodnictwo stałoprądowe podczas ogrzewania substancji 4CFPB w nanoporach obserwowane było w niskich częstotliwościach na widmach absorpcyjnych w fazie nematycznej oraz izotropowej (tabela 5.21). W nanoporach o średnicy 8 nm przewodnictwo obserwowane jest w wyższych, bliskich przejściu do fazy izotropowej temperaturach, ze względu na pojawiające się pasma powodowane ruchami kolektywnymi i procesem Maxwella-Wagnera. Wykładnik a w równaniu 5.1, podobnie, jak miało to miejsce podczas ochładzania próbki, miał nieco większą wartość w fazie izotropowej. W fazie nematycznej 4CFPB w porach o średnicy 6 nm miał średnią wartość 0,73, podczas gdy w fazie izotropowej osiągał 0,80. W nanoporach o średnicy 8 nm współczynnik a osiągał średnią wartość w fazie nematycznej 0,84, a w fazie izotropowej był równy 0,86.

Tabela 5.21 Parametry charakteryzujące przewodnictwo stałoprądowe podczas ogrzewania próbki w nanoporach o średnicy 6 nm oraz 8 nm. Kolor żółty dotyczy zakresu, gdzie następował wzrost obszarów uporządkowanych, kolor fioletowy zakresu fazy izotropowej. Błędy oszacowania parametrów A , a nie przekraczają 3 %.

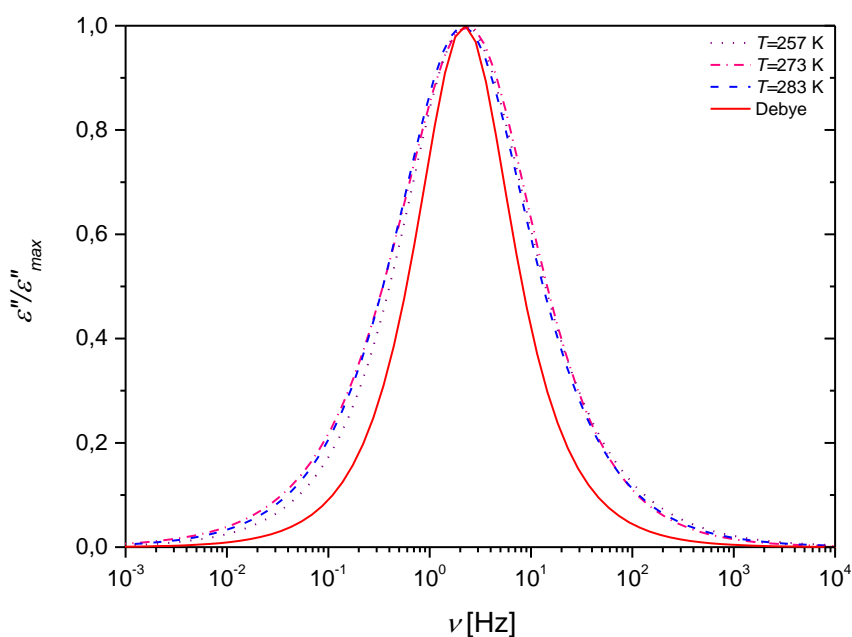
Pory:	6 nm		8 nm		
T [K]	A	a	T [K]	A	a
245	$1,04 \cdot 10^0$	0,68	281	$1,89 \cdot 10^0$	0,80
251	$2,16 \cdot 10^0$	0,70	283	$5,76 \cdot 10^1$	0,88
255	$3,43 \cdot 10^0$	0,74	287	$3,02 \cdot 10^2$	0,85
261	$6,15 \cdot 10^0$	0,68	291	$4,54 \cdot 10^2$	0,87
265	$1,18 \cdot 10^1$	0,75	295	$6,55 \cdot 10^2$	0,87
271	$2,27 \cdot 10^1$	0,75	301	$9,76 \cdot 10^2$	0,86
275	$3,26 \cdot 10^1$	0,76			

277	$3,74 \cdot 10^1$	0,76			
279	$4,88 \cdot 10^1$	0,78			
283	$8,81 \cdot 10^1$	0,78			
285	$1,61 \cdot 10^2$	0,80			
287	$1,46 \cdot 10^2$	0,76			
291	$1,56 \cdot 10^2$	0,73			
295	$3,81 \cdot 10^2$	0,81			
301	$6,68 \cdot 10^2$	0,83			
305	$1,21 \cdot 10^3$	0,87			

Na rysunku 5.69 zebrane zostały pasma procesu 3 otrzymanego w temperaturze 261 K przy ogrzewaniu i ochładzaniu próbki w dwóch rodzajach porów z zachowaniem jednakowej amplitudy pasma oraz odpowiadającej jej częstotliwości. Dzięki zabiegowi przeskalowania możliwe jest porównanie kształtu pasm $\log(\varepsilon''/\varepsilon''_{\max})$ vs. $\log(\nu/\nu_{\max})$ otrzymanych w różnych warunkach z pasmem charakterystycznym dla modelu Debye'a, które oznacza brak oddziaływania pomiędzy molekułami (zaznaczonym czerwoną ciągłą linią), a co za tym idzie zobrazowanie współczynników korelacji omówionych powyżej. Pasma, których odstępstwo od modelu Debye'a jest duże wykazują duże korelacje. Analiza widma w wysokich częstotliwościach pozwala określić stopień korelacji lokalnych $n = \alpha$. Natomiast odstępstwo od modelu Debye'a w przypadku częstotliwości mniejszych od tej, przy której obserwowana jest maksymalna wartość danego pasma świadczy o korelacjach dalekiego zasięgu mierzonych wartości $1-m$, gdzie $m = (1-\alpha)\beta$. Proces 3, charakterystyczny dla badań w ograniczonej ścianami nanoporów przestrzeni, wykazuje brak korelacji lokalnych, jak i daleko-zasięgowych podczas ogrzewania próbki, niezależnie od wielkości zastosowanych porów. Zjawisko to związane może być z faktem porządkowania się molekuł wzdłuż ścian porów, dzięki czemu pozostałe, mobilne cząsteczki posiadają większą objętość swobodną na ruch. Podczas ochładzania substancji korelacje krótko-zasięgowe (lokalne) są większe w porach o większej średnicy. W skali daleko-zasięgowej sytuacja jest odwrotna - to w przypadku porów o mniejszej średnicy odstępstwo od modelu Debye'a jest większe. Bazując na rezultatach przedstawionych na rysunku 5.69 i 5.67 stwierdzić można, że pochodzenie procesu 3 związane jest najprawdopodobniej z tzw. ruchami pełzającymi (reptation-like) segmentów molekuł [192,193]. Powstawanie tego rodzaju ruchów związane jest z wpływem ścian nanoporów, a także niskotemperaturowych własności substancji, dzięki którym wykazuje ona przejście do nematycznego szkła. Ruchy tego typu były obserwowane dla polimerów [194], małych molekuł z wiązaniem wodorowym [195], a także dla krótkich alkanów [196].



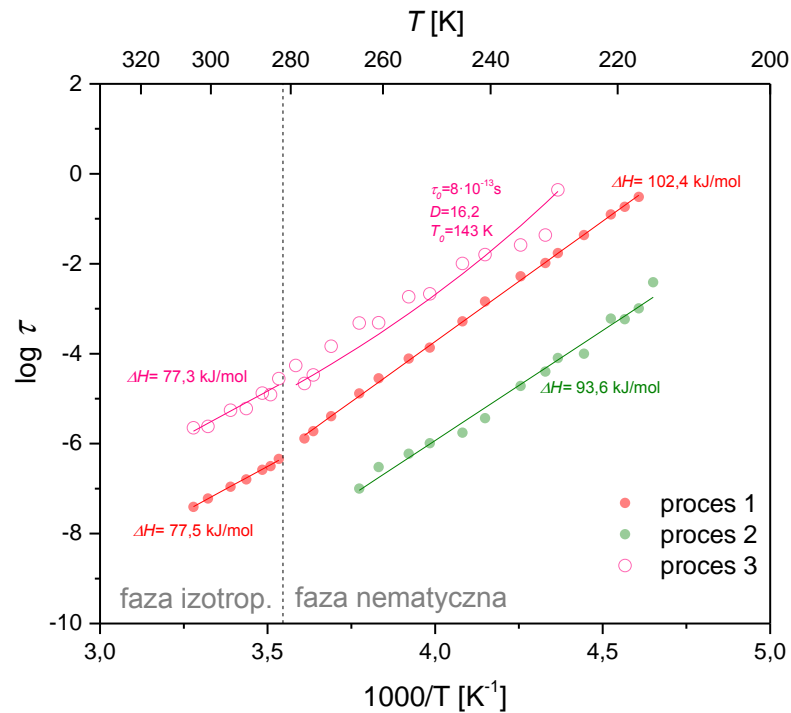
Rysunek 5.69 Pasma procesu 3 otrzymane w temperaturze 261 K. Ciągtą czarną linią wykreślono pasmo Debye'a.



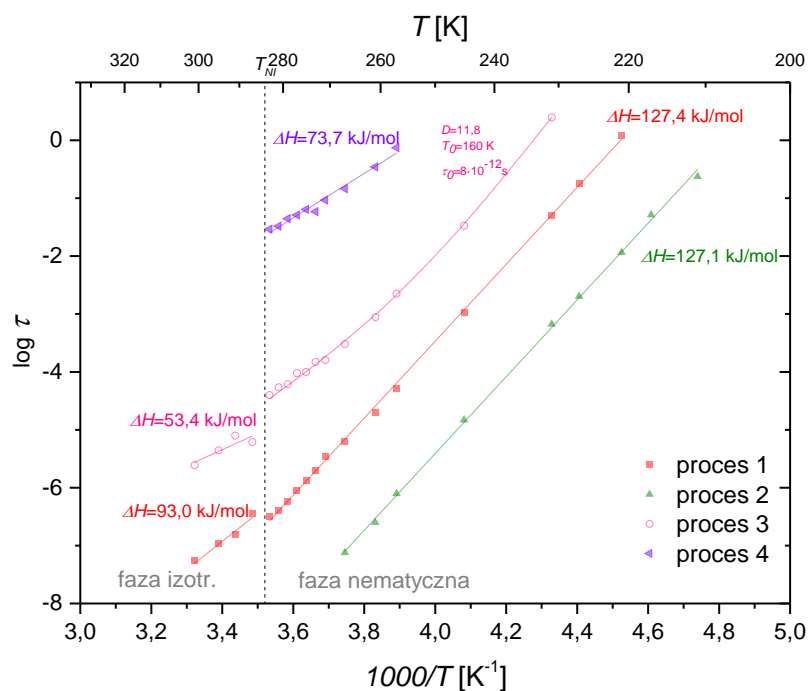
Rysunek 5.70 Pasma procesu 4 przeskalowane do pasma zarejestrowanego w temperaturze 273 K. Ciągtą czerwoną linią wykreślono pasmo Debye'a.

Rysunek 5.70 prezentuje wyseparowane w widmie dielektrycznym pasma procesu 4, który występował jedynie podczas ogrzewania substancji umieszczonej w nanoporach o średnicy 8 nm. Dane zostały przeskalowane do pasma, które zarejestrowane zostało w temperaturze 273 K. Zauważalne jest

na rysunku 5.70 odstępstwo krzywych $\varepsilon''/\varepsilon''_{\max}$ vs. $\log \nu$ od modelu Debye'a zarówno w zakresie niskich, jak i wysokich częstotliwości. Pasma procesu 4 wykazują stałe, niezależne od temperatury korelacje dalekiego i bliskiego zasięgu. Źródłem procesu 4 mogą być kolektywne ruchy molekuł w przechłodzonej fazie nematicznej w ograniczonej przestrzeni. Proces 5 (rysunek 5.65), którego pasma rejestrowane były niższych względem pasm procesu 4 częstotliwościach, przypisany zostać może mechanizmowi Maxwella-Wagnera [192].



Rysunek 5.71 Temperaturowa zależność czasów relaksacji dla trzech procesów relaksacyjnych zarejestrowanych w nanoporach o średnicy 6 nm podczas ogrzewania próbki.



Rysunek 5.72 Temperaturowa zależność czasów relaksacji dla czterech procesów relaksacyjnych zarejestrowanych w nanoporach o średnicy 8 nm podczas ogrzewania próbki.

Zależności czasów relaksacji od temperatury poszczególnych procesów podczas ogrzewania próbki zostały przedstawione dla pomiarów 4CFPB w porach o średnicy 6 nm na rysunku 5.71 oraz 8 nm na rysunku 5.72. Zależność $\log \tau$ ($1000/T$) dla procesów 1 oraz 2 ma charakter aktywacyjny. Najlepsze dopasowanie do uzyskanych wartości czasów relaksacji dla tych procesów uzyskuje się stosując równanie Arrheniusa (3.41), odmiennie niż dla wyników pomiarów przy ciśnieniu normalnym i podwyższonym. Entalpia aktywacji dla procesu 1 w nanoporach o średnicy 6 nm w fazie izotropowej osiąga wartość 102,4 kJ/mol, a w fazie izotropowej ΔH jest równe 77,5 kJ/mol. Podobnie w porach o średnicy 8 nm, różnica pomiędzy entalpią aktywacji w fazie nematycznej i izotropowej procesu związanego z ruchami flip-flop jest duża. Wartość ΔH wynosi w nematyku 127,4 kJ/mol, a 93,0 kJ/mol w cieczy izotropowej. Również bariera aktywacji dla ruchów precesyjnych jest wyższa w porach o większej średnicy. Ma ona wartość $\Delta H=127,1$ kJ/mol, natomiast w porach o średnicy 6 nm entalpia aktywacji procesu 2 wynosi 93,6 kJ/mol.

Dla procesu 3, czyli ruchów pełzających („reptation-like”), podobnie jak przy ochładzaniu substancji, także podczas zwiększania temperatury próbki w fazie nematycznej zależność $\log \tau$ ($1000/T$) mogła zostać scharakteryzowana równaniem Vogela-Fulchera-Tammanna. Chociaż dla wyników zarejestrowanych w nanoporach o średnicy 6 nm wydawać by się mogło, że czasy relaksacji wykazują arrheniusowską zależność od temperatury, to jednak najlepsze dopasowanie uzyskuje się stosując model VFT. W nanoporach o średnicy 8 nm parametry dopasowania równania 3.46 miały następujące wartości: $\tau_0=8 \cdot 10^{-12} \pm 0,5 \cdot 10^{-13}$ s, $T_0=160 \pm 1$ K, $D=11,8 \pm 0,6$. Tymczasem, funkcja Vogela-Fulchera-Tammanna może dobrze opisać temperaturową zależność czasów relaksacji w fazie nematycznej w nanoporach o średnicy 6 nm parametrami: $\tau_0=8 \cdot 10^{-13} \pm 0,5 \cdot 10^{-13}$ s, $T_0=143 \pm 1,5$ K, $D=16,2 \pm 0,9$. Parametr τ_0 w równaniu VFT określa czas relaksacji, dla którego temperatura zmierza do nieskończoności, czas ten jest krótszy dla procesu 3 w nanoporach o średnicy 8 nm. Temperatura T_0 ,

określająca temperaturę przejścia do idealnej fazy szklistej, jest większa o 17 K w przypadku procesu 3 w nanoporach o średnicy 8 nm. Parametr D w równaniu VFT osiąga natomiast mniejszą wartość dla wyników otrzymanych w porach o większych rozmiarach. Oznacza to, iż w tych warunkach temperaturowa zależność czasów relaksacji $\log \tau (1000/T)$ bardziej odbiega od liniowego przebiegu w modelu Arrheniusa.

W fazie izotropowej wykres $\log \tau (1000/T)$ dla procesu 3 ma charakter liniowy. Opisana modelem Arrheniusa zależność pozwala wyznaczyć entalpię aktywacji wynoszącą 77,3 kJ/mol w matrycy o średnicy porów 6 nm oraz 53,4 kJ/mol w nanoporach o większych rozmiarach. W porach o średnicy 8 nm obserwowany był w fazie nematycznej proces 4 związany z ruchami kolektywnymi molekuł. Bariera aktywacji wyznaczona dla tego procesu miała wartość 73,7 kJ/mol, czyli była znacznie mniejsza od wartości dla pozostałych procesów relaksacyjnych.

Procesy 1 i 2 nie różniły się znacząco wartością entalpii aktywacji, szczególnie w nanoporach o średnicy 8 nm, kiedy różnica ta jest minimalna. Natomiast podczas ogrzewania substancji procesy 1 i 3 są bardziej wrażliwe na przejście fazowe w porach o średnicy 8 nm niż ma to miejsce w porach o średnicy 6 nm.

5.3.3 Podsumowanie pomiarów dielektrycznych w nanoporach

Dokonując krótkiego podsumowania badań w tak specyficznych, jak pory o średnicy kilku nanometrów warunkach warto skupić się na wpływie umieszczenia substancji w ograniczonej przestrzeni na temperatury przejść fazowych i ruchy reorientacyjne molekuł w danej fazie.

Podczas ochładzania substancji 4CFPB w nanoporach o średnicy 8 nm w temperaturze równej 277 K następowało przejście do nematyka. Gdy ochładzano badany związek do temperatury $T_g=207$ K wówczas przechodził on do fazy szklistej. Zmniejszenie średnicy porów (6 nm) skutkowało jeszcze większym odstępstwem od temperatur przejść fazowych wyznaczonych przy ciśnieniu normalnym. Temperatura przejścia z fazy izotropowej do nematycznej wynosiła 275 K, a temperatura zeszklenia T_g była równa 197 K.

Ogrzewanie substancji powodowało unieruchomienie części molekuł wzdłuż powierzchni porów. Obniżanie wartości ϵ''_{max} związane z tym efektem odnotowano powyżej 240 K w obu rozmiarach nanoporów. W porach o średnicy 8 nm w temperaturze 250 K molekuły formowały 3 rzędy, natomiast w temperaturze 278 K tych rzędów było 4. W tych samych temperaturach w mniejszych nanoporach, molekuły tworzyły odpowiednio 2- oraz 3-rzędową warstwę. W nanoporach o średnicy 6 nm przejście do fazy izotropowej następowało w temperaturze 282 K, natomiast w porach o średnicy 8 nm w 283 K.

W fazie izotropowej obserwowano dwa procesy relaksacyjne. Proces 1 związany był z reorientacją typu flip-flop, natomiast proces 3 z ruchami pełzającymi. Niezależnie od rozmiaru porów, podczas ochładzania i ogrzewania substancji proces 1 charakteryzował się korelacjami bliskiego i dalekiego zasięgu. Ruchy pełzające również wykazywały istnienie korelacji w fazie izotropowej.

W fazie nematycznej oprócz procesu 1 i procesu 3 odnotowano także proces 2, związany z precesją molekuł. Proces 1 w fazie nematycznej wykazywał istnienie korelacji lokalnych i daleko-zasięgowych przy chłodzeniu i ogrzewaniu próbki. Wartości współczynników korelacji nieznacznie rosły wtedy, gdy następowało układanie się molekuł w rzędach wzdłuż ścian porów. Proces 2 w fazie nematycznej nie wykazywał korelacji lokalnych jedynie w większych porach zarówno podczas zwiększania, jak i zmniejszania temperatury. Korelacje daleko-zasięgowe były zawsze obserwowane,

choć mały one podczas porządkowania się molekuł wzdłuż ścian porów. Podczas ochładzania próbki proces 3, charakterystyczny dla warunków stworzonych w matrycach porowatych, wykazywał korelacje krótko- i daleko-zasięgowe na jednakowym poziomie niezależnie od rozmiaru porów. Natomiast podczas wzrostu temperatury następował zanik korelacji w fazie nematycznej. Dopiero w obszarze temperatur, kiedy znaczna część molekuł przestawała reorientować, korelacje pojawiały się ponownie.

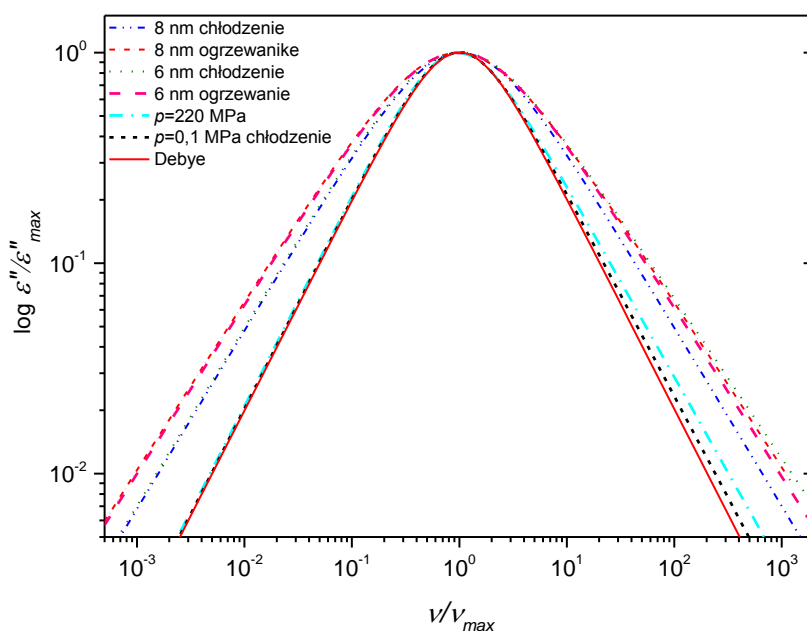
W nanoporach o średnicy 8 nm w fazie nematycznej podczas ogrzewania substancji pojawiły się nowe, nieobserwowane w innych warunkach ruchy molekuł. Procesy te widoczne były w widmie absorpcyjnym w wysokim dla fazy nematycznej zakresie temperatur, kiedy molekuły były w pewnym stopniu uporządkowane wzdłuż ścian. Proces oznaczony jako 4 związany był z kolektywnym ruchem molekuł. Charakteryzowały go niewielkie korelacje lokalne, przy braku daleko-zasięgowych.

Reasumując, badania w nanoporach przyniosły ciekawe rezultaty w kontekście badań ciśnieniowych. Obniżenie efektywnego ciśnienia jakiego doznawały molekuły 4CFPB w porach powodowało przesuwanie się pasm absorpcyjnych w kierunku wyższych częstotliwości pomiarowych. Pojawiły się charakterystyczne dla tych warunków dodatkowe procesy relaksacyjne. Temperatury przejść fazowych również okazały się dla 4-butylobenzoenu 4-cyano-3-fluorofenylu wrażliwe na ograniczenie dostępnej dla molekuł przestrzeni i na zmianę warunków jakie panowały wewnątrz porów.

5.4 Podsumowanie badań dielektrycznych dla substancji 4CFPB

Badania dielektryczne 4-butylobenzoenu 4-cyano-3-fluorofenylu prowadzone były w warunkach ciśnienia normalnego oraz podwyższonego zarówno w eksperymencie izobarycznym, jak również izotermicznym. Ciekawym i użytecznym uzupełnieniem eksperymentów ciśnieniowych były pomiary prowadzone w matrycach nanoporowatych. Dość szerokie spektrum warunków w jakich znajdowała się substancja 4CFPB rodzi konieczność zwięzłego, ale zawierającego najważniejsze informacje podsumowania wyników dotyczących badań dielektrycznych, ułatwiającego skonfrontowania ze sobą wyników poszczególnych rozdziałów poświęconych temu zagadnieniu.

Na rysunku 5.73 zebrane zostały pasma $\log(\epsilon''/\epsilon''_{\max})$ vs. $\log(\nu/\nu_{\max})$ procesu głównego α_1 , obserwowanego w różnych warunkach eksperymentalnych, otrzymane przy ochładzaniu po przeskalowaniu do pasma w warunkach ciśnienia normalnego w 261 K, z zachowaniem jednakowej amplitudy pasma oraz odpowiadającej jej częstotliwości. Dzięki temu zabiegowi możliwe było porównanie kształtu pasm otrzymanych w różnych warunkach z pasmem charakterystycznym dla modelu Debye'a, które oznacza brak oddziaływania pomiędzy molekułami (zaznaczonym czerwoną ciągłą linią), a co za tym idzie zobrazowanie wielkości korelacji omówionych powyżej. Ruchy wokół osi krótkiej w skali lokalnej są w niewielkim stopniu skorelowane w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Przy podwyższonym do 220 MPa ciśnieniu współczynniki korelacji lokalnych nieznacznie rosną. Substancja umieszczona w nanoporach w fazie nematycznej wykazuje znacznie większy stopień skorelowania ruchów flip-flop. Podobnie jak w przypadku korelacji krótkiego zasięgu, także w przypadku korelacji w skali dalekozasięgowej, największe korelacje obserwowane są dla substancji umieszczonej w najmniejszych porach. W warunkach ciśnienia atmosferycznego, a także podczas ciśnieniowego eksperymentu izobarycznego nie odnotowano korelacji daleko-zasięgowych.

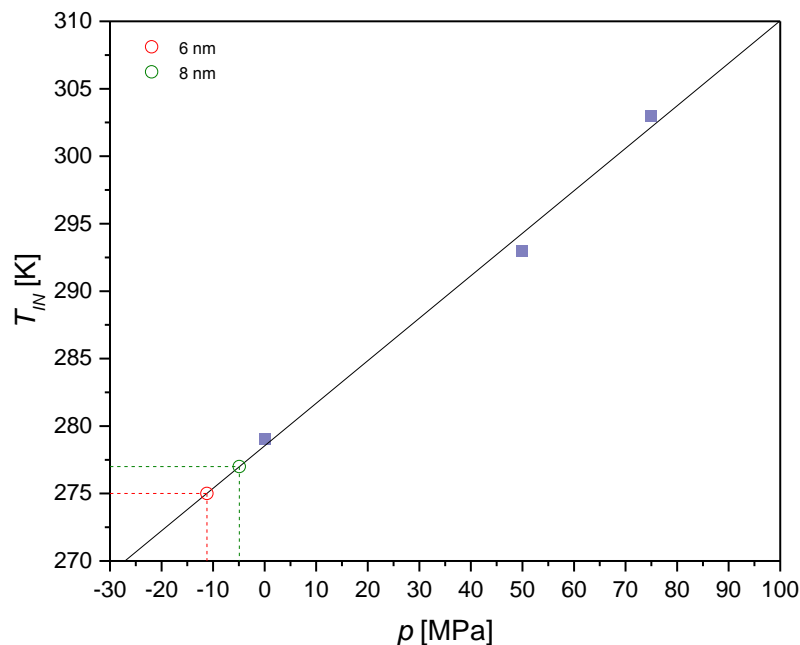


Rysunek 5.73 Pasma procesu 1 otrzymane w różnych warunkach ciśnieniowych w temperaturze 261 K, przeskalowane do pasma otrzymanego przy ciśnieniu atmosferycznym podczas chłodzenia próbki. Ciąłą czerwoną linią wykreślono pasmo Debye'a.

W próbce litej 4CFPB w fazie nematycznej czasy relaksacji głównego procesu charakteryzuje niearrheniusowska zależność od temperatury opisana równaniem Vogela-Fulchera-Tammanna z parametrami $\tau_0=1,25 \cdot 10^{-13}$ s, $D=11,6$, $T_0=167,3$ K. Przy ciśnieniu podwyższonym do 220 MPa, zależność czasów relaksacji od temperatury opisana została parametrami $\tau_0= 1,6 \cdot 10^{-13}$ s, $D= 12,1$, $T_0 = 184,0$ K. W cieczy izotropowej proces 1 posiada arrheniusowski charakter z $\Delta H= 89,6$ kJ/mol. Natomiast dla 4CFPB umieszczonej w porach proces główny ma charakter arrheniusowski w obydwu fazach termodynamicznych. Bariera aktywacji zależy od rozmiaru porów: w cieczy izotropowej 79,7 kJ/mol (6 nm) i 75,5 kJ/mol (8 nm), zaś w fazie nematycznej obserwujemy większą entalpię aktywacji procesu w większych porach, czyli 102,8 kJ/mol (6 nm) oraz 123,7 kJ/mol (8 nm).

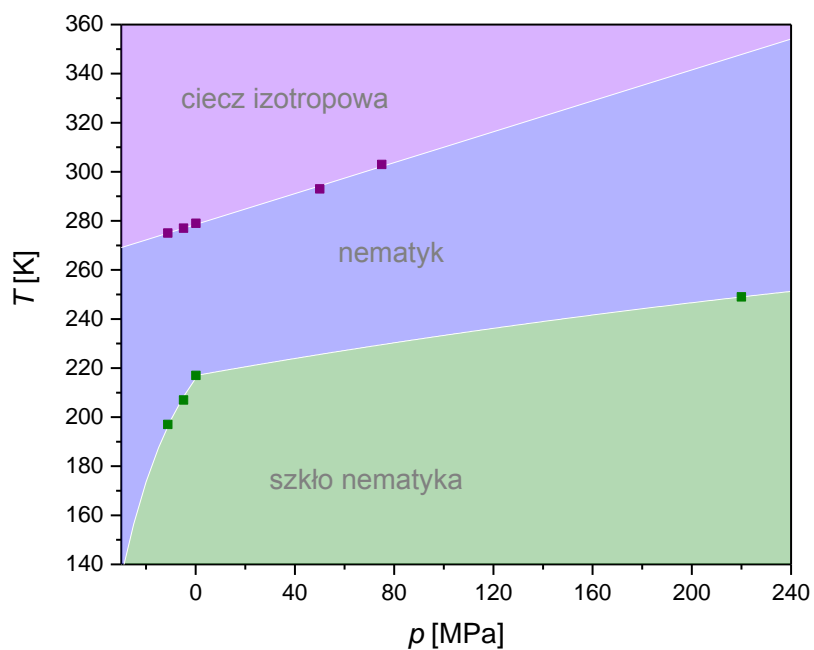
Podsumowując rozważania dotyczące badań nad wpływem ciśnienia oraz umieszczenia 4CFPB w ograniczonej ścianami nanoporów przestrzeni na jej własności, ciekawym wydaje się oszacowanie jakie ciśnienie panować może w omawianych warunkach. Wiadomo, że zwiększanie ciśnienia powodowało przesuwanie się pasm absorpcji dla 4CFPB w kierunku niższych częstotliwości, a także zwiększanie temperatur przejść fazowych. Widma dielektryczne uzyskane w nanoporach prowadzą do wniosku, iż warunki w nich panujące odpowiadają ciśnieniu niższemu niż atmosferyczne. Rozrzedzona substancja w porach o nanometrowych średnicach charakteryzuje się widmami przesuniętymi w kierunku wyższych częstotliwości. Niższe są też temperatury przejść fazowych. Korzystając z tego faktu możliwe jest sporządzenie wykresu zależności temperatury przejścia fazowego pomiędzy fazą izotropową i nematyczną od ciśnienia. Wybór tego właśnie przejścia fazowego podyktowany jest faktem, że zależność $T_M(p)$ ma charakter liniowy [197] w odróżnieniu od $T_g(p)$, którą opisuje model Anderssona [198]. Wyznaczenie ciśnienia na podstawie wykresu $T_g(p)$ mogłoby być obarczone dość dużym błędem, ze względu na to, iż nie jest znany jego przebieg w dostatecznie szerokim zakresie ciśnień. Korzystając z wykresu 5.74, na którym naniesiono temperatury przejść fazowych pomiędzy cieczą izotropową, a nematykiem dla próbki litej, możliwe było oszacowanie warunków ciśnieniowych

panujących w nanoporach. Dla badanej substancji 4CFPB okazuje się, że ciśnienie jakie panuje w porach o średnicy 8 nm odpowiada wartości -4,9 MPa, natomiast warunki w nanoporach o średnicy 6 nm charakteryzują się ciśnieniem -11,2 MPa.

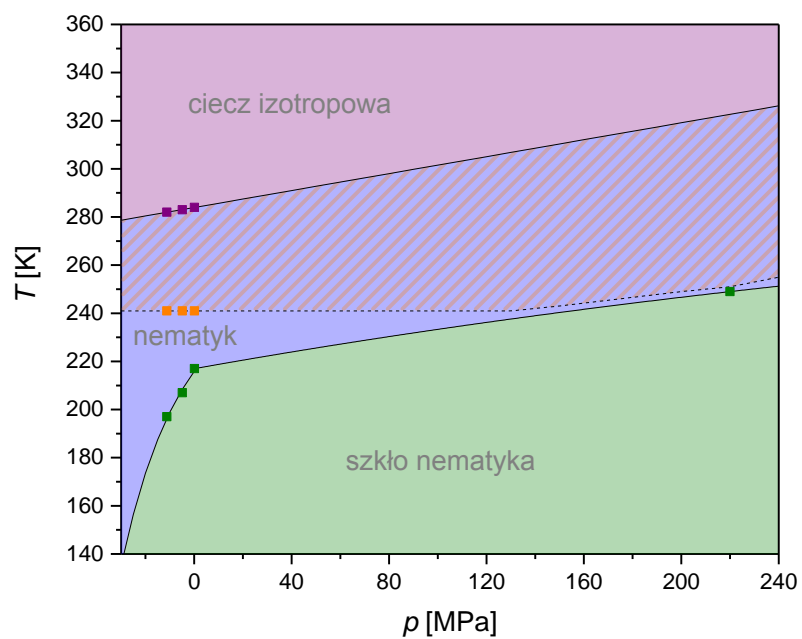


Rysunek 5.74 Liniowa zależność temperatury przejścia fazowego pomiędzy fazą izotropową, a nematiczną od ciśnienia.

Zastosowanie zmian ciśnienia pozwoliło w szerszej perspektywie spojrzeć na polimorfizm badanej substancji 4CFPB. Diagram fazowy stworzony na podstawie pomiarów przeprowadzonych metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej podczas ochładzania próbki przedstawiony został na rysunku 5.75. Zależność temperatury przejścia fazowego ciecz izotropowa-nematyk od ciśnienia ma dla tego przejścia charakter liniowy. Kompresja substancji powoduje zwiększenie się temperatury, przy której omawiane przejście fazowe zachodzi. Korzystając z oszacowań ciśnienia jakie panuje w nanoporach, tj. dla porów o średnicy 6 nm oraz 8 nm, możliwe stało się wykreślenie granicy pomiędzy fazą szkła nematyka, a fazą nematiczną. Przebieg temperaturowo-ciśnieniowej zależności tego przejścia fazowego nie jest liniowy, co zgodne jest z danymi dostępnymi w literaturze dla innych substancji ciekłokrystalicznych [121,197]. Dla próbki umieszczonej w nanoporach $T_g(p)$ ma inny przebieg niż dla próbki litej w warunkach wyższego ciśnienia. Dodatkowo należy dodać, że eksperyment ciśnieniowy prowadzony przy stałej temperaturze wykrył istnienie indukowanej wysokim ciśnieniem fazy smektycznej (SmA), co nie zostało przedstawione na rysunku 5.75. Ten stan substancji 4CFPB obserwowany był w temperaturze 293 K przy ciśnieniach powyżej 240 MPa.



Rysunek 5.75 Diagram fazowy uzyskany dzięki badaniom dielektrycznym podczas ochładzania substancji.



Rysunek 5.76 Szkic diagramu fazowego podczas ogrzewania substancji. Obszar zakreślony pokazuje fazę krystaliczną.

Badania prowadzone w czasie ogrzewania próbki wykazały monotropowy układ faz dla 4-butylobenzoenu 4-cyjano-3-fluorofenyłu. Zwiększanie temperatury lub zmniejszenie ciśnienia powoduje przejście ze stanu nematycznego szkła do fazy nematycznej (rysunek 5.76). Dalsze zwiększanie temperatury próbki wywoływało zjawisko porządkowania się molekuł 4CFPB, przy ciśnieniu atmosferycznym w sieci krystalicznej lub w rzędach przy ścianach nanoporów. Tempo ogrzewania substancji w omawianych eksperymentach wynosiło za każdym razem 3 K/min. Z tego też powodu obserwowany początek porządkowania się cząsteczek związku 4CFPB następował w podobnej temperaturze. Badania procesu krystalizacji, a dokładniej jego kinetyki jest interesującym zagadnieniem, które jednak nie jest przedmiotem niniejszej rozprawy [199]. Wymaga ona szerszych studiów. Na podstawie dostępnych wyników stwierdzić można słabą zależność temperatury wyznaczającej początek formowania się faz krystalicznych lub zatrzymania reorientacji molekuł w nanoporach od ciśnienia w przebadanym zakresie. Zaznaczona na rysunku 5.76 linią przerywaną granica pomiędzy fazą nematyczną, a krystaliczną w zakresie wyższych ciśnień jest granicą przybliżoną. W całym zakresie zależy ona głównie od tempa, z jakim prowadzony jest eksperyment. Ogrzewanie skryzalizowanej substancji, jak i umieszczonej w nanoporach, kiedy znaczna część molekuł unieruchomiona jest wzdłuż ścian porów prowadziło do jej stopienia i aktywowania dynamiki. Temperatura topnienia była nieco niższa w nanoporach niż w warunkach ciśnienia normalnego.

Ogólny wniosek dotyczący przejść fazowych w 4CFPB, jaki przynoszą badania dielektryczne jest taki, iż zwiększanie ciśnienia substancji powoduje zwiększanie się temperatury danego przejścia. Temperatura T_M zależy liniowo od ciśnienia, natomiast $T_g(p)$ ma bardziej skomplikowany, nieliniowy przebieg.

6. Wnioski końcowe

Przedstawienie studium polimorfizmu i dynamiki molekuł 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu możliwe było na drodze szeregu eksperymentów. Każdy z nich stanowił nieodłączne ogniwo pozwalające na odpowiedź na pytanie jaki wpływ niesie zmiana ciśnienia na polimorfizm oraz dynamikę molekuł omawianego związku. Wykorzystano w tym celu kalorymetrię adiabatyczną, różnicową kalorymetrię skaningową, mikroskopię polaryzacyjną oraz szerokopasmową spektroskopię dielektryczną (w zmiennych warunkach ciśnieniowych). Każdy z rozdziałów, będących analizą uzyskanych w poszczególnych pomiarach wyników, kończy się krótkim podsumowaniem ważniejszych problemów w nim poruszonych. Niemniej jednak, z uwagi na dużą objętość rozdziałów 4 oraz 5 uzasadnionym wydaje się zestawienie najistotniejszych wniosków, jakie przyniosły badania 4-butylobenzoesanu 4-cyjano-3-fluorofenyłu w rozdziale końcowym. Eksperymenty, jakim poddano związek 4CFPB, są wobec siebie komplementarne, pozwalają na wzajemną weryfikację rezultatów, a także uzupełnianie wiedzy o polimorfizmie substancji w szerszym kontekście. Warto zatem w ramach podsumowania nakreślić pomost łączący rezultaty dwóch głównych rozdziałów niniejszej rozprawy.

W rozdziale 4. omówiono termiczne własności substancji 4CFPB. Pomiary kalorymetryczne pozwoliły ustalić temperatury przejść fazowych podczas ogrzewania substancji. Zidentyfikowano trzy fazy stałe: szkło nematyka oraz dwie fazy krystaliczne CrII i CrI. Ponadto zaobserwowano dwie fazy ciekłe: nematyczną oraz izotropową. Monotropowy układ faz potwierdziły obserwacje mikroskopowe w świetle spolaryzowanym. Dzięki nim stało się możliwe ustalenie temperatury topnienia fazy C II oraz ustalenie temperatury przejścia pomiędzy fazą izotropową, a nematyczną.

4-butylobenzoesan 4-cyjano-3-fluorofenyl wykazywał łatwość w przechodzeniu do fazy szklistej, niezależnie od tempa chłodzenia próbki. Jak wykazały pomiary kalorymetryczne obserwowane szkło charakteryzuje dość niska wartość entropii rezydualnej, co wynika z występowania częściowego uporządkowania dalekiego zasięgu molekuł. Szkło związku 4CFPB okazuje się nematyczną fazą szklistą. Punkt T_g ustalony został w oparciu o metody kalorymetrii adiabatycznej i różnicowej kalorymetrii skaningowej. Analiza tego przejścia przeprowadzona została także w ujęciu dynamicznym za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Dodatkowo temperaturę T_g ustalono dzięki obserwacjom tekstur, na których w chwili odszklenia następuje znikanie charakterystycznych dla szkła spękań. Zjawisko to doskonale koresponduje z wynikami uzyskanymi wcześniej wymienionymi metodami i wprowadza do opisu przemiany szklistej dodatkową sygnaturę.

Otrzymany w warunkach ciśnienia normalnego diagram fazowy pozwolił na odpowiednie zaplanowanie eksperymentów ciśnieniowych, omówionych w rozdziale 5. Eksperyment izotermiczny koncentrował się wokół badań przejść fazowych. Ustalono dzięki niemu ciśnienia w jakich następują przejścia fazowe pomiędzy fazą izotropową a nematyczną, w wybranych temperaturach w pobliżu temperatury pokojowej. Co więcej, wysokie ciśnienie o wartościach powyżej 240 MPa indukowało nieobserwowaną wcześniej, bardziej uporządkowaną fazę ciekłokrystaliczną – cieczipodobny smektyk SmA. Z kolei eksperyment izobaryczny, przeprowadzany podczas chłodzenia fazy nematycznej, pozwolił na ustalenie punktu zeszklenia w warunkach podwyższonego do 220 MPa ciśnienia. Temperatury przejść fazowych przy podwyższonym ciśnieniu ulegały przesunięciu w kierunku wyższych wartości.

Nanopory, stanowiące ograniczenie przestrzenne dla molekuł substancji, które się w nich znajdują, stanowiły niezwykle ciekawe środowisko dla pomiarów dielektrycznych. Za ich pomocą zaobserwowano obniżenie temperatury przejścia pomiędzy fazą izotropową a nematyczną oraz dla

procesu zeszklenia tej fazy. Efekt wzrastał wraz ze zmniejszaniem średnicy porów. Ogrzewanie 4CFPB w porach powodowało przejście szkła do przechłodzonej fazy nematycznej i stopniową redukcję amplitudy rejestrowanych pasm absorpcyjnych, wywołowaną przez unieruchamianie się części molekuł wzdłuż ścian porów. Grubość tworzących się warstw zależała od średnicy porów i zmieniała się z temperaturą, aż do przejścia do fazy izotropowej. Łącząc analizę termiczną próbki, mikroskopowe obserwacje tekstur oraz badanie własności dielektrycznych w funkcji rosnącego oraz malejącego ciśnienia, możliwe było ustalenie temperaturowo-ciśnieniowego diagramu fazowego 4CFPB, również dzięki oszacowaniu efektywnego ujemnego ciśnienia jakiego w porach doznają molekuły.

Drugimi z podstawowych celów jaki postawiono przed niniejszą rozprawą było zbadanie dynamiki molekuł 4-butylobenzoenu 4-cyano-3-fluorofenyli w różnych warunkach ciśnieniowych. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna ujawniła występowanie w nematyku dwóch procesów relaksacyjnych, niezależnie od warunków pomiarowych. Genezą pierwszego są ruchy molekuł wokół ich osi krótkiej (ruchy flip-flop). Drugi z procesów strukturalnych wiązany był z precesją cząsteczek. W fazie szklistej, kiedy ruchy te ustają obserwowano nisko-amplitudowe pasma relaksacji drugorzędowej. Klasyfikacja mechanizmów powodujących powstawanie tego typu procesów nie jest łatwa. Analiza parametrów opisujących pasma procesu drugorzędowego, w tym także temperaturowej zależności czasu relaksacji w warunkach ciśnienia atmosferycznego i podwyższonego, pozwalają stwierdzić iż proces drugorzędowy ma intermolekularne pochodzenie i jest procesem typu Johari-Goldsteina.

Pasma procesów strukturalnych 1 i 2 (α_1 i α_2) będące wynikiem ruchów flip-flop oraz precesji obserwowane były w fazie nematycznej w warunkach ciśnienia atmosferycznego oraz podwyższonego w eksperymencie izobarycznym oraz izotermicznym. W nanoporach w fazie nematycznej i izotropowej pojawiało się też dodatkowe pasmo 3, które obserwowano niezależnie od wielkości użytych w eksperymencie porów i powiązano z ruchami pełzającymi molekuł. Korzystając z analizy pasm za pomocą modelu Havriliaka-Negami możliwe było ustalenie, m.in. parametrów kształtu pasm poszczególnych procesów relaksacyjnych i oszacowanie korelacji dla zarejestrowanej dynamiki. Stwierdzono, iż dla 4CFPB kompresja powodować może wzrost korelacji lokalnych dla ruchów flip-flop. Umieszczenie próbki w nanoporach powoduje natomiast znaczny wzrost korelacji tych ruchów w skali nie tylko bliskiego, ale i dalekiego zasięgu. Podczas ogrzewania, gdy znaczna część molekuł porządkowała się wzdłuż ścian, w porach o większej średnicy (8 nm) zarejestrowano ciekawy efekt pojawienia się w niższych częstotliwościach jeszcze dwóch dodatkowych pasm absorpcyjnych. Ich źródła upatruje się odpowiednio w ruchach kolektywnych (dla procesu 4) oraz w mechanizmie Maxwella-Wagnera (w przypadku procesu 5).

Niezmiernie ważnym parametrem służącym do charakterystyki dynamiki molekularnej są czasy relaksacji. Dla badanej substancji sporządzono mapę czasów relaksacji w zależności od temperatury i ciśnienia. Niezależnie od warunków ciśnieniowych w fazie izotropowej, gdzie zarejestrowano pasma procesu 1, opis czasów relaksacji był zgodny z modelem Arrheniusa. W warunkach ciśnienia normalnego stwierdzono, iż w fazie nematycznej zależność $\log \tau(1000/T)$ dla procesów strukturalnych 1 i 2 opisywana jest zależnością Vogela-Fulchera-Tammanna i odstępstwo od zależności arrheniusowskiej jest większe dla procesu związanego z precesją molekuły. W warunkach ciśnienia podwyższonego, w eksperymencie izobarycznym obserwowano również charakter zależności $\log \tau(1000/T)$ typu VFT, lecz współczynniki charakteryzujące podobieństwo do modelu Arrheniusa nieco rosły. Proces 2 okazał się być bardziej wrażliwy na kompresję próbki. W pomiarach izobarycznych przy wysokim ciśnieniu (podobnie jak przy ciśnieniu atmosferycznym) relaksację drugorzędową

opisywała zależność Arrheniusa, z inną barierą aktywacji. Natomiast powiększenie objętości swobodnej dostępnej dla reorientujących molekuł w nanoporach spowodowało, iż zależność $\log \tau(1000/T)$ dla procesów 1 i 2 opisywana była dobrze równaniem Arrheniusa. Z kolei, dodatkowy obserwowany jedynie w nanoporach proces 3 charakteryzował model VFT, natomiast proces 4 (którego istnienie odnotowano jedynie w nanoporach o średnicy 8 nm przy ogrzewaniu) charakteryzował liniowy przebieg $\log \tau(1000/T)$. Izotermiczne pomiary ciśnieniowe ujawniały liniową zależność czasów relaksacji procesów 1 i 2 od ciśnienia, niezależnie od fazy w jakiej się znajdowały, co pozwoliło na oszacowanie wartości objętości aktywacji, a także na ustalenie, iż indukowana kompresją próbki faza posiada cechy cieczipodobnego smektyka A. Korzystając z opisu dynamiki dla przechłodzonego nematyka tworzącego szkło, możliwe było dokonanie charakterystyki parametru kruchości, który często ma związek ze zdolnością do rekrytalizacji substancji podczas ogrzewania. W oparciu o mapę czasów relaksacji dla głównych procesów oraz wyznaczono temperatury zeszklenia, zależnie od warunków ciśnieniowych w jakich prowadzony był eksperyment.

W badaniach stwierdzono spowolnienie ruchów 4CFPB postępujące wraz z kompresją próbki oraz ich większe tempo w nanoporach, kiedy to obserwuje się reorientacje w częstotliwościach tym wyższych im mniejsza jest średnica porów. Wykresy fazowe sporządzone dla temperatury i ciśnienia pokazują, iż zależność temperatury przejścia fazowego pomiędzy cieczą izotropową, a nematykiem ma charakter liniowy, natomiast związek temperatury zeszklenia i ciśnienia ma bardziej skomplikowany nieliniowy przebieg.

Reasumując, w rozprawie udało się ustalić diagram fazowy substancji, zawierający temperaturowo-ciśnieniowy zakres egzystencji faz obserwowanych dla 4CFPB. Użyte w tym celu metody doświadczalne wzajemnie się uzupełniały pozwalając stworzyć spójny obraz polimorfizmu substancji. Złożona dynamika molekuł 4CFPB została opisana w różnorodnych warunkach ciśnieniowych, co pozwoliło pokazać wpływ zmian ciśnienia na tempo reorientacji molekuł i charakter zależności od temperatury. W celu ustalenia genezy poszczególnych procesów relaksacyjnych niezbędna okazała się analiza wielu parametrów charakterystycznych dla pasm absorpcyjnych, co miało niebagatelne znaczenie szczególnie przy ocenie pochodzenia relaksacji drugorzędowej charakterystycznej dla fazy szklistej.

Dodatek

Postery zaprezentowane na międzynarodowych konferencjach

International Liquid Crystal Conference, Kraków 2010

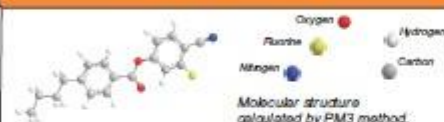
Dielectric spectroscopy studies of 4-cyano 3-fluorophenyl 4-butylbenzoate

Tomasz Rozwadowski^a, Maria Masalska-Arodz^a, Jan Krawczyk^a, Ewa Juszyńska^a, Zaneta Wojnarowska^a, Sebastian Pawlus^b, Marian Paluch^a
^a Department of Structural Research, Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, Kraków, Poland
^b Department of Biophysics and Molecular Physics, Institute of Physics, University of Silesia, Katowice, Poland

Introduction

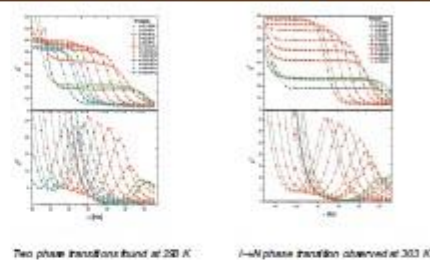
Molecular dynamics of 4-cyano 3-fluorophenyl 4-butylbenzoate was studied in frequency range: 10^3 Hz to $3 \cdot 10^8$ Hz by dielectric spectroscopy at ambient and under elevated pressures. Influence of pressure on dynamics and phase diagram is shown.

Molecular structure

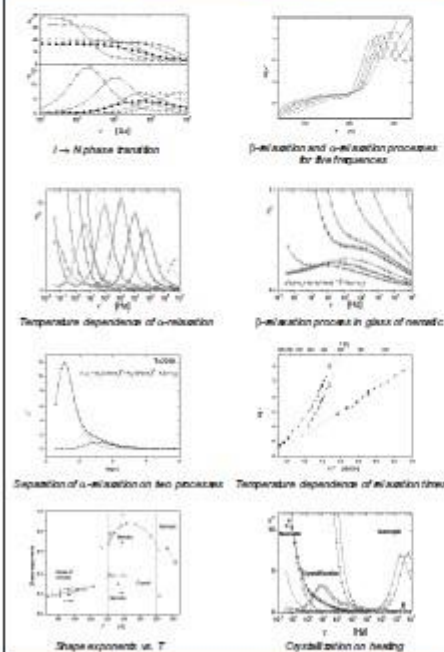


Dielectric dispersion and absorption

for various pressures shown for 293 K and 303 K



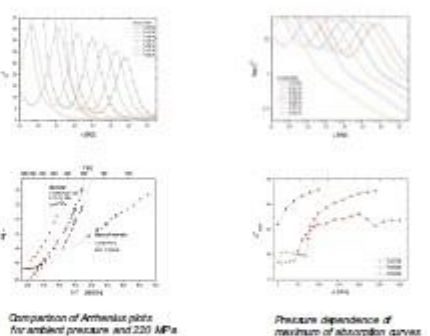
Dispersion and absorption on cooling at ambient pressure



Phase sequence observed

On cooling: $I \xrightarrow{288\text{ K}} N \xrightarrow{220\text{ K}} G$
 On heating: $G \xrightarrow{220\text{ K}} N \xrightarrow{233\text{ K}} C_1 \xrightarrow{260\text{ K}} C_2 \xrightarrow{280.4\text{ K}} I$

Temperature dependence of dielectric absorption at 220 MPa - two processes found



Conclusions

- ✓ At ambient pressure the 4-cyano 3-fluorophenyl 4-butylbenzoate occurred to be a glass former. The temperature of glass transition in the nematic phase is $T_g = 220\text{ K}$. Crystallization was detected on heating. In the nematic phase bimodal alpha relaxation and the Arrhenius beta relaxation were found.
- ✓ On growing pressure absorption curves are shifted towards lower frequencies. Both alpha and beta relaxations were detected.
- ✓ In high pressures the new phase was observed: the transition from isotropic to nematic phase was located at about 50 MPa for 293 K and at 75 MPa for 303 K. For 293 K a new phase was observed above 220 MPa.

References

Urban S., Wurlinger A., *Advan Chem. Phys.* **XCVIII** (1997) 143.
 Masalska Arodz M., Krawczyk J., Juszyńska E., Kooft A., Inaba A., *Acta Phys. Polonica A117* (2010) 532.

Studies of 4-cyano-3-fluorophenyl 4-butylbenzoate dynamics in the porous matrix and at ambient and elevated pressure

Tomasz Rozwadowski¹, Maria Massalska-Arodź¹, Małgorzata Jasiurkowska-Delaporte², Wycliffe Kipnusu²,

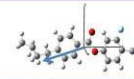
Friedrich Kremer², Ewa Juszyńska¹, Jan Krawczyk¹



1) Department of Structure Research of Condensed Matter, Institute of Nuclear Physics, Cracow, Poland
2) Institute of Experimental Physics, Faculty of Physics and Earth Sciences, Leipzig University, Germany

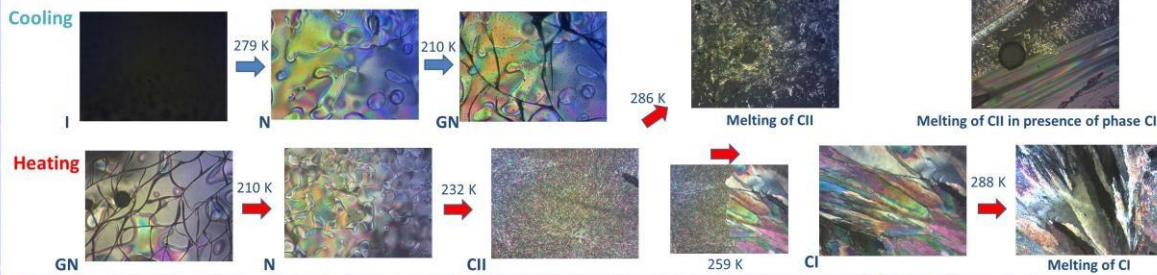
Introduction

4-cyano-3-fluorophenyl 4-butylbenzoate (4CFPB) is glassforming liquid crystalline substance. Six phases were detected: isotropic liquid, nematic, glass of nematic, two crystalline phases C II and C I and additionally liquid-like smectic phase induced by high pressure. Results of dielectric measurements are presented in frequency range from 10¹ Hz to 10⁶ Hz for ambient and elevated pressure, and in 6 nm and 8 nm cylindrical nanopores. Influence of pressure on dynamics is shown.



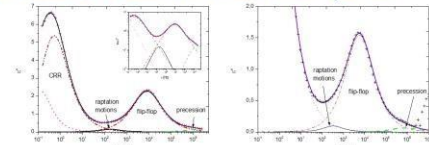
$\mu_x = -3.14$ D, $\mu_y = -0.50$ D, $\mu_z = 0.87$ D,
 $\mu = 3.30$ D
length of molecule: 1.67 nm
width of molecule: 0.46 nm

Phase polymorphism

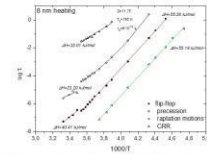


Molecular dynamics

Dielectric measurements in nanopores

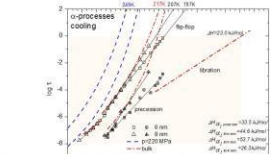


Separation of the dielectric relaxation observed for 4CFPB in 8 nm pores on heating (left) and cooling (right) at T=261 K.



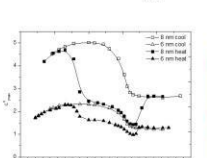
Relaxation times dependence for processes detected in 8 nm pores on heating.

Arrhenius equation
 $\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$

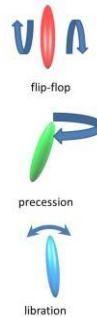
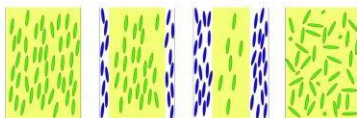


Comparison of relaxation times for two α -processes identified at ambient and elevated pressure and in nanopores. In addition librational motions in bulk are presented.

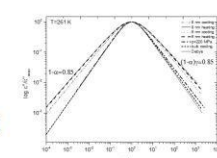
Vogel-Fulcher-Tammann equation
 $\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{D - T_0}\right)$



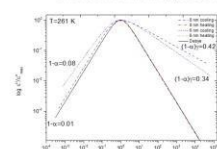
Evidence of reduction of molecular mobility on heating, illustrated by arrangement of molecules (in 8 nm pores).



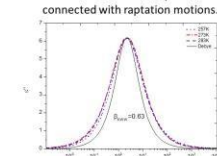
Havriliak - Negami formula
 $\epsilon'' = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{(1 + (\omega\tau)^\alpha)^{\beta/\alpha}}$



Comparison of the short and long time correlations for main α -process.

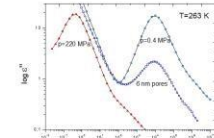


Comparison of the short and long time correlations for process connected with raptation motions.

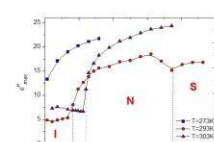


Dielectric absorption examples of process ascribed as collective motions scaled to data of 273 K.

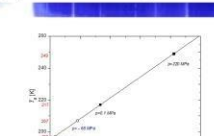
Dielectric measurements at elevated pressure



Comparison of dielectric absorption at ambient pressure, 220 MPa and in 6 nm nanopores for nematic phase.



Liquid-like smectic phase induced at room temperature by high pressure in isothermal experiment.



Pressure dependence of glass transition temperature deduced from basis of isobaric experiment.

Conclusions

4CFPB was studied at various pressure: ambient, elevated and in matrices with cylindrical nanopores. Comparison of dielectric absorption shows different molecular dynamics in listed conditions. Flip-flop, precession and librational motions were observed for ambient and elevated pressure. Increasing pressure causes slowing down of molecular motions. In nanopores another behavior of molecules was noticed. Flip-flop motions and precession were still detected but another molecular processes connected with size effect were observed in lower frequencies in 6 nm and 8 nm nanopores. They were ascribed as raptation motions. Additionally, only on heating in 8 nm nanopores extra processes, connected with collective motions and to the Maxwell-Wagner polarization effect, were observed below 10 Hz. In porous matrix on cooling vitrification seems to be found as in bulk. Above softening of glass the magnitude of dielectric permittivity was larger than on heating, when two-step transition from nematic to isotropic liquid was observed. Part of the molecules was ordered along pore walls: firstly, at T=250 K nearly 53 % of molecules still reorient in 8 nm pores and 73 % in 6 nm pores. At T=278 K these values are 28 % in 8 nm and 43 % in 6 nm.

References

- [1] A. Inaba, H. Suzuki, M. Massalska-Arodź, T. Rozwadowski, J. Chem. Thermodyn. 54 (2012) 204
- [2] T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodź, Z. Wojnarowska, M. Paluch, E. Juszyńska, J. Krawczyk, Phys. Rev. E 86 (2012) 051702
- [3] T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodź, J. Krawczyk, E. Juszyńska, Z. Wojnarowska, M. Paluch, Acta Phys. Pol. A 122 (2012) 378
- [4] A.R. Bras, S. Frunza, L. Guerrio, I.M. Fonseca, A. Corma, L. Frunza, M. Dioniso and A. Schoenhals, J. Chem. Phys. 2008, Vol. 132, p. 224508-11

Literatura

- [1] F. Reinitzer, *Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins*, *Monatsh. Chem.* 9, 1, 421 (1988)
- [2] T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, H. Stegemeyer, *Crystals that flow: Classic papers from the history of liquid crystals*, Taylor & Francis, London, 2004
- [3] S. Laschat, *Progress in liquid crystal chemistry*, *Beilstein J. Org. Chem.* 5, 48 (2009)
- [4] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH, 2006
- [5] O. Botar, I. Wunsche, *Biocentrism and Modernism*, Routledge, 2011
- [6] I. Dierking, *Liquid crystals, fractals and art*, *Liquid Crystals Today* 21, 3 (2012)
- [7] M. Schadt, *Plenary Lecture. The history of the liquid crystal display and liquid crystal material technology*, *Liquid Crystals* 5, 57 (1989)
- [8] R. H. Templer, G. S. Attard, *The 4th state of matter*, *New Scientist*, 25, 1767 (1991)
- [9] W. Zajac, S. Urban, M. Telling, *Qasielastic Neutron Scattering Studies of P, P'-DI-Heptyl-Azoxybenzene (HAB)*, *Neutron Scattering and Complementary Methods in Investigations of Condensed Phase*, Monograph No. 60 (2005)
- [10] A. T. Augousti, J. Mason, *Liquid crystals in optical fiber sensors*, *Optical Fiber Sensor Technology*, Springer, 1999
- [11] S. J. Woltman, G. D. Jay, G. P. Crawford, *Liquid-crystal materials find a new order in biomedical applications*, *Nature Materials* 6, 929 - 938 (2007)
- [12] H.J. Song, T. Nagatsuma, *Handbook of Terahertz Technologies: Devices and Applications*, Pan Stanford, 2015
- [13] D. Turchinovich, P. Knobloch, G. Luessem, M. Koch, *THz time-domain spectroscopy on 4-(trans-4'-pentylcyclohexyl)-benzotrill*, *SPIE 4463*, 65-70 (2001)
- [14] A. Adamczyk, *Niezwykły stan materii ciekłe kryształy*, Wiedza Powszechna, Warszawa, 1979
- [15] T. Tsai, C.-Y. Chen, C.-R. Pan, R.-P. Pan, X. Zhang, *Terahertz time-domain spectroscopy studies of the optical constants of the nematic liquid crystal 5CB*, *Applied Optics* 42, 2372-2376 (2003)
- [16] R.-P. Pan, C.-F. Hsieh, C.-R. Pan, C.-Y. Chen, *Temperature-dependent optical constants and birefringence of nematic liquid crystal 5CB in the terahertz frequency range*, *Journal of Applied Physics* 103, 9, 093523 (2008)
- [17] M.S. Zakerhamidi, Z. Ebrahimi, H. Tajalli, A. Ghanadzadeh, M. Moghadam, A. Ranjkesh, *Refractive indices and order parameters of some tolane-based nematic liquid crystals*, *Journal of Molecular Liquids* 157, 119-124 (2010)
- [18] N. Vieweg, M.K. Shakfa, M. Koch, *BL037: A nematic mixture with high terahertz birefringence*, *Optics Communications* 284, 7, 1887-1889 (2011)
- [19] E.R. Mueller, *Terahertz Radiation Sources for Imaging and Sensing Applications*, *Photonic Spectra* 40, 11, 60-69 (2006)
- [20] D. Turchinovich, P. Knobloch, G. Luessem, M. Koch, *THz time-domain spectroscopy on 4-(trans-4'-pentylcyclohexyl)-benzotrill*, *SPIE 4463*, 65-70 (2001)
- [21] C. Weil, St. Müller, P. Scheele, P. Best, G. Lüssem, R. Jakoby, *Highly-anisotropic liquid-crystal mixtures for tunable microwave devices*, *Electronics Letters* 39, 24, 1732-1734 (2003)

- [22] C.-Y. Chen, T.-R. Tsai, C.-L. Pan, R.-P. Pan, *Room temperature terahertz phase shifter based on magnetically controlled birefringence in liquid crystals*, Applied Physics Letters 83, 22, 4497-4499 (2003)
- [23] J. Su, H. Chen, *Terahertz wave modulator based on liquid-crystal-filled photonic crystal*, Acta Optica Sinica 30, 9, 2710-2713 (2010)
- [24] C.-Y. Chen, C.-L. Pan, C.-F. Hsieh, Y.-F. Lin, R.-P. Pan, *Liquid-crystal-based terahertz tunable Lyot filter*, Applied physics Letters 88, 10, 101107, (2006)
- [25] I. Muševic, R. Blinc, B. Zekš, *The Physics of Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, World Scientific, 2000
- [26] M. Shuai, A. Klitnick, Y. Shen, G. P. Smith, M. R. Tuchband, C. Zhu, R. G. Petschek, A. Mertelj, D. Lisjak, M. Čopič, J. E. Maclennan, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Spontaneous liquid crystal and ferromagnetic ordering of colloidal magnetic nanoplates*, Nature Communications 7, 10394 (2015)
- [27] J. M. Seddon, R. H. Templer, *Liquid-crystals and the living cell*, New Scientist 130, 1769, 45-49 (1991)
- [28] O. Lehmann, *Über fließende Krystalle*, Zeitschrift für Physikalische Chemie 4, 462-472 (1889)
- [29] H. Kelker, P. M. Knoll, *Some pictures of the history of liquid crystals*, Liquid Crystals 5, 19 (1989)
- [30] D. Vorlander, *Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1905
- [31] G. Friedel, *Les états mésomorphes de la matière*, Masson et Cie, Paris, 1922
- [32] M. Mięśowicz, M. Jeżewski, *Über den thermischen vom magnetischen Felde hervorgerufenen Effekt in anisotropen Flüssigkeiten und den Einfluß des elektrischen Feldes auf denselben*, Physikalische Zeitschrift 36, 107 (1935)
- [33] M. Mięśowicz, *Influence of a Magnetic Field on the Viscosity of Para-Azoxyanisol*, Nature 136, 261 (1935)
- [34] M. Mięśowicz, *Wpływ pola magnetycznego na lepkość cieczy w fazie nematycznej – Der Einfluß des magnetischen Feldes auf die Viskosität des Flüssigkeiten in der nematischen Phase*, Bull. Acad. Pol. A 228 (1936)
- [35] M. Mięśowicz, *The Three Coefficients of Viscosity of Anisotropic Liquids*, Nature 400, 27 (1946)
- [36] G. Heilmeyer, *Electro-Optic Liquid Crystal Device*, US Patent No. 3,499,112
- [37] H. Zervos, *The evolution of television*, Printed Electronics Europe 2 (2009)
- [38] J. L. Ferguson, M. Garbuny, T. Vogl, *Thermal Imaging Devices Utilizing a Cholesteric Liquid Crystalline Phase Material*, Patent US 3114836 A, (1963)
- [39] T.P. Brody, F.-C. Luo, Z. P. Szepesi, D. H. Davies, *A 6 × 6-in 20-lpi electroluminescent display panel*, IEEE Transactions on Electron Devices 22, 9, 739-748 (1975)
- [40] A. Chandler, *Inventing the Electronic Century*, Harvard University Press, Cambridge 2005
- [41] webofscience.com
- [42] thefreedictionary.com
- [43] J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*, Oxford Scholarship, 2007
- [44] M. Sorai, K. Saito, *Alkyl chains acting as entropy reservoir in liquid crystalline materials*, Chem. Rec. 3, 1, 29-39 (2003)
- [45] B. Wunderlich, J. Grebowicz, *Thermotropic mesophases and mesophase transitions of linear, flexible macromolecules*. Adv. Polym. Sci., 60/61, 1-59 (1984)
- [46] E. Priestley, P. Wojtowicz, P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals*, Springer US, 1975
- [47] H. Stegemeyer, *Liquid crystals*, Steinkopff-Dramstadt, Springer-New York 1994

- [48] M. J. Freiser, *Ordered States of a Nematic Liquid*, Physical Review Letters 24, 1041 (1970)
- [49] M. J. Freiser, *Successive Transitions in a Nematic Liquid*, Molecular Crystals and Liquid Crystals 14, 165 (1971)
- [50] W. Maier, A. Saupe, *Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallinflussungen phase .2*, Zeitschrift für Naturforschung A 15, 287-292 (1960)
- [51] L. J. Yu, A. Saupe, *Observation of a Biaxial Nematic Phase in Potassium Laurate-1-Decanol-Water Mixtures*, Phys. Rev. Lett. 45, 1000 (1980)
- [52] K. Severing, K. Saalwächter, *Biaxial Nematic Phase in a Thermotropic Liquid-Crystalline Side-Chain Polymer*, Phys. Rev. Lett. 92, 125501 (2004)
- [53] D. W. Bruce, *Towards the biaxial nematic phase through molecular design*, The Chemical Record 4, 10 (2004)
- [54] K. Merkel, A. Kocot, J. K. Vij, R. Korlacki, G. H. Mehl, T. Meyer, *Thermotropic Biaxial Nematic Phase in Liquid Crystalline Organo-Siloxane Tetrapodes*, Phys. Rev. Lett. 93, 237801 (2008)
- [55] D. M. Walba, *Ferroelectric Liquid Crystals, Advances in the Synthesis and Reactivity of Solids Volume 1*, 173-235, JAI Press Ltd, 1991
- [56] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, Wiley-VCH Verlag, 2003
- [57] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, New York, 1993
- [58] E. F. Gramsbergen, L. Longa, W. H. de Jeu, *Landau theory of the nematic-isotropic phase transition*, Physics Reports 135, 195 (1986)
- [59] L. Longa, H.-R. Trebin, *Spontaneous polarization in chiral biaxial liquid crystals*, Physical Review A 42, 3453 (1990)
- [60] L. Longa, G. Pająk, *Luckhurst-Romano model of thermotropic biaxial nematic phase*, Liquid Crystals 32, 1409 (2005)
- [61] D. Allender, L. Longa, *Landau-de Gennes theory of biaxial nematics reexamined*, Physical Review E 78, 011704 (2008)
- [62] D. Frenkel, *Statistical Mechanics of Liquid Crystals*, FOM – Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam, 1991
- [63] G. Vertogen, W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals: Fundamentals*, Springer-Verlag, New York, 1988
- [64] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1977
- [65] W. Zając, S. Urban, M.T.F. Telling, B.J. Gryboś, *Stochastic molecular motions in the nematic, smectic-A, and solid phases of p, p'- di-n-heptyl-azoxybenzene as seen by quasielastic neutron scattering and ¹³C cross-polarization magic-angle-spinning NMR*, Phys. Rev. E 73, 051704 (2006)
- [66] R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *Ferroelectric liquid crystals*, J. Physique Lett. 36, 69-71 (1975)
- [67] L. Longa, W. H. de Jeu, *Microscopic one-particle description of reentrant behavior in nematic liquid crystals*, Phys. Rev. A 26, 1632, 1982
- [68] G. J. Brownsey, A. J. Leadbetter, *Incommensurate Coexistent Density Fluctuations in Liquid-Crystal Phases of Cyano Compounds*, Phys. Rev. Lett. 44, 1608, 1980
- [69] S. Diele, S. Tosch, S. Mahnke, D. Demus, *Structure and Packing in Smectic E and Smectic A Phases in the Series of 4-n-Alkyloxy-4'-alkanoylbiphenyls*, Crystal Research and Technology 26, 6, 809–817 (1991)
- [70] P. E. Cladis, *New Liquid-Crystal Phase Diagram*, Phys. Rev. Lett. 35, 48 (1975)
- [71] J. V. Selinger, D. R. Nelson, *Theory of transitions among tilted hexatic phases in liquid crystals*, Phys. Rev. A 39, 3135 (1989)

- [72] L.M. Blinov, V.G. Chigrinov, *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*, Springer-Verlag New York, 1994
- [73] D. Guillon, P. E. Cladis, J. Stamatoff, *X-Ray Study and Microscopic Study of the Reentrant Nematic Phase*, Phys. Rev. Lett. 41, 1598 (1978)
- [74] P. E. Cladis, *The re-entrant nematic and the compounds of Gray*, Liquid Crystals 24 (1998)
- [75] J.W. Goodby, G.W. Gray, A.J. Leadbetter, M.A. Mazid, *The unclassified smectic phase of N-(4-n-pentyloxybenzylidene)-4-n-hexylaniline (50.6)*, J. Phys. France 41, 591-595 (1980)
- [76] S.V.R. Mastrangelo, R.W. Dornte, *Solid Solutions Treatment of Calorimetric Purity Data*, J. Am. Chem. Soc. 77, 6200–6201 (1955)
- [77] www.gaussian.com
- [78] chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Atomic_Theory/Dipole_Moments
- [79] M. Sorai, *Comprehensive Handbook of Calorimetry and Thermal Analysis*, The Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis 2004
- [80] J.M. Janik, *Fizyka Chemiczna Dynamika molekuł na tle różnych metod badawczych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1989
- [81] S. M. Sarge, G. W. H. Höhne, W. Hemminger, *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*, Wiley-VCH Verlag, 2014
- [82] C.Y. Ho, *Specific heat of solids, CINDAS Data Series on Material Properties*, Vol 1-2, Hemisphere Publishing Corporation 484, 1988
- [83] T. Tanaka, T. Atake, N. Nakayama, T. Eguchi, K. Saito, I. Ikemoto, *Heat capacity and an incommensurate phase transition of crystalline bis(4-chlorophenyl)sulfone*, J. Chem. Thermodynamics 26 1231 (1994)
- [84] A. Inaba, H. Suzuki, M. Massalska-Arodz, T. Rozwadowski, *Polymorphism and thermodynamic functions of liquid crystalline material 4-cyano-3-fluorophenyl 4-butylbenzoate*, J. Chem. Thermodynamics 54, 204–210 (2012)
- [85] *Polarizing interference microscope*. Dokumentacja techniczna, Polskie Zakłady Optyczne, Warszawa 1976
- [86] *THMS600 Heating and Freezing Stage*. Dokumentacja techniczna, Linkam Scientific Instruments, Tadworth, United Kingdom, 2009
- [87] S. J. Cowling, *Optical Microscopy Studies of Liquid Crystals Volume 1. Fundamentals of Liquid Crystals Part III. Characterization of Liquid Crystals, Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH Verlag 2014
- [88] *The Future of Thermal Analysis*, Mettler-Toledo AG, Switzerland, 2013
- [89] J.W. Dodd, K.H Tonge, *Thermal Methods*, John Wiley and Sons, Lincoln, United Kingdom, 1987
- [90] J. Thoen, *Thermal Investigations of Phase Transitions in Thermotropic Liquid Crystals*, Int. J. Mod. Phys. B 09, 2157 (1995)
- [91] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003
- [92] A.K. Jonscher: *Dielectric relaxation in solids*. Chelsea Dielectrics Press, London 1983
- [93] W. Hasse, S. Wróbel, *Relaxation Phenomena*, Springer, 2003
- [94] A. Chełkowski: *Fizyka dielektryków*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979
- [95] S. Havriliak, S. Negami, *A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems*, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia 14, 1 (1966)
- [96] S. Havriliak, S. Negami, *A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers*, Polymer 8, 161 (1967)
- [97] D. W. Davidson, R. H. Cole, *Dielectric Relaxation in Glycerine*, J. Chemical Phys. 18, 1417 (1950)

- [98] D. W. Davidson, R. H. Cole, *Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol*, J. Chemical Phys. 19,1484-1490 (1950)
- [99] K. S. Cole, R. H. Cole, *Dispersion and Absorption in Dielectrics I: Alternating Current Characteristics*, J. Chem. Phys. 9, 341-351 (1941)
- [100] F. Alvarez, A. Alegria, J. Colmenero, *Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions*, Phys. Rev. B 44, 7306 (1991)
- [101] M. Naoki, M. Matsushita, *Effects of pressure on dielectric relaxation in supercooled triphenylchloromethane-o-terphenyl solution*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 2396 (1983)
- [102] H. Forsman, P. Andersson, G. Bäckström, *Dielectric relaxation of glycerol and n-propyl alcohol at high pressure*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 557–868 (1986)
- [103] S. Urban, A. Würflinger, *Dielectric properties of liquid crystals under high pressure*, Adv. Chem. Phys. 98, 143-216 (1997)
- [104] A. Drozd-Rzoska, S. J. Rzoska, *Consistency of the Vogel — Fulcher — Tammann (VFT) Equations For The Temperature-, Pressure-, Volume-and Density- Related Evolutions of Dynamic Properties in Supercooled and Superpressed Glass Forming Liquids/Systems, Metastable Systems under Pressure*, 93-106, Springer Netherlands, 2010
- [105] K. L. Ngai, A. K. Jonscher, C. T. White, *On the origin of the universal dielectric response in condensed matter*, Nature 277, 185 (1979)
- [106] www.novocontrol.de
- [107] C. M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, R. Casalini, *Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure*, Rep. Prog. Phys. 68, 1405 (2005)
- [108] T. Matsuo, K. Kohno, A. Inaba, T. Mochida, A. Izuoka, T. Sugawara, *Calorimetric Study of Proton Tunneling in Solid 5-Bromo-9-hydroxyphenalenone and Deuteration-induced Phase Transitions in Its Deuterioxy Analog*, J. Chem. Phys. 108, 9809–9816, (1998)
- [109] H. Suzuki, A. Inaba, J. Krawczyk, M. Massalska-Arodz, *Thermodynamic properties of chiral liquid crystalline material (S)-4-(2-methylbutyl)-4'-cyanobiphenyl (5*CB)*, J. Chem. Thermodynamics 40, 1232–1242, (2008)
- [110] A. Inaba, M. Massalska-Arodz, H. Suzuki, J. Krawczyk, *(S)-4-(2-methylbutyl)-4'-cyanobiphenyl (5*CB) glass former: are the crystalline polymorphs ordered?*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 540, 102–110 (2011)
- [111] B. Frick, D. Richter, *The Microscopic Basis of the Glass Transition in Polymers from Neutron Scattering Studies*, Science 267, 1939–1945 (1995)
- [112] H. Suga, S. Seki, *Thermodynamic investigation on glassy states of pure simple compounds*, J. Non-Cryst. Solids 16, 171–194 (1974)
- [113] M. Massalska-Arodz, E. Sciesinska, J. Sciesinski, A. Inaba, J. Krawczyk, P.M. Zielinski, ed. Z. Galewski, L. Sobczyk, *Dielectric Properties of Liquid Crystals*, Transworld Research Network, India, 159–182, 2007
- [114] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley-VCH, 1998
- [115] W. Przygocki, A. Włochowicz, *Fizyka polimerów*, Polskie Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 2001
- [116] H.S. Chen, D. Turnbull, *Specific Heat and Heat of Crystallization of Amorphous Germanium*, Journal of Applied Physics 40, 4214-4215 (1969)
- [117] M.D. Ediger, C.A. Angell, S. R. Nagel, *Supercooled Liquids and Glasses*, J. Phys. Chem. 100, 31, 13200–13212 (1996)
- [118] I. Gutzow, J. Schmelzer, *The Vitreous State*, Springer-Verlag, 1995

- [119] M. Jasiurkowska-Delaporte, E. Juszyńska, Ł. Kolek, J. Krawczyk, M. Massalska-Arodź, N. Osiecka, T. Rozwadowski, *Signatures of glass transition in partially ordered phases*, Liq. Cryst. 40, 1436-1442 (2013)
- [120] T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodź, E. Juszyńska, J. Krawczyk, Ż. Wojnarowska, M. Paluch, *Dielectric spectroscopy studies of 4-cyano-3-fluorophenyl 4-butylbenzoate liquid crystal at high pressure*, Acta Phys. Pol. A 122, 378 (2012)
- [121] D. Fragiadakis, S. Urban, M. Massalska-Arodz, R. B. Bogoslovov, J. Czub, C. M. Roland, *Phase Diagram and Dynamics of the Liquid Crystal Isopentylcyanobiphenyl (5*CB)*, J. Phys. Chem. B 115, 20, 6437–6444 (2011)
- [122] M. Massalska-Arodź, J. Krawczyk, E. Juszyńska, A. Kocot, A. Inaba, *Molecular Dynamics of 4-Cyano-3-Fluorophenyl 4-Butylbenzoate as Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy*, Acta Phys. Pol. A 117, 532 (2010)
- [123] E. Kaminska, K. Kaminski, M. Paluch, K. L. Ngai, *Primary and secondary relaxations in supercooled eugenol and isoeugenol at ambient and elevated pressures: Dependence on chemical microstructure*, J. Chem. Phys. 124, 164511 (2006)
- [124] C. Leon, K.L. Ngai, C.M. Roland, *Relationship between the primary and secondary dielectric relaxation processes in propylene glycol and its oligomers*, J. Chem. Phys. 110, 11585 (1999)
- [125] K. Grzybowska, A. Grzybowski, J. Ziolo, M. Paluch, S. Capaccioli, *Dielectric secondary relaxations in polypropylene glycols*, J. Chem. Phys. 125, 044904 (2006)
- [126] G. P. Johari, *Intrinsic mobility of molecular glasses*, J. Chem. Phys. 58, 1766 (1973)
- [127] F. H. Stillinger, *A Topographic View of Supercooled Liquids and Glass Formation*, Science 267, 1935 (1995)
- [128] P.G. Debenedetti, F. H. Stillinger, *Supercooled liquids and the glass transition*, Nature 410, 259 (2001)
- [129] S. Corezzi, M. Beiner, H. Huth, K. Schröter, S. Capaccioli, R. Hense, D. Fioretto, E. Donth, *Two crossover regions in the dynamics of glass forming epoxy resins*, J. Chem. Phys. 117, 2435 (2002)
- [130] J. Rault, *Origin of the Vogel–Fulcher–Tammann law in glass-forming materials: the α – β bifurcation*, Journal of Non-Crystalline Solids 271, 177-217 (2000)
- [131] E. Kaminska, K. Kaminski, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, K.L. Ngai, *Characterization and identification of the nature of two different kinds of secondary relaxation in one glass-former*, Journal of Non-Crystalline Solids 352, 4672 (2006)
- [132] K. Grzybowska, A. Grzybowski, J. Ziolo, S.J. Rzoska, M. Paluch, *Anomalous behavior of secondary dielectric relaxation in polypropylene glycols*, J. Phys.: Condens. Matter 19, 376105 (2007)
- [133] T. Fujima, H. Frusawa, K. Ito, *Merging of α and slow β relaxation in supercooled liquids*, Phys Rev. E 66, 031503 (2002)
- [134] M. Paluch, C. M. Roland, S. Pawlus, J. Ziolo, K. L. Ngai, *Does the Arrhenius Temperature Dependence of the Johari-Goldstein Relaxation Persist above T_g ?*, Phys. Rev. Lett. 91, 115701 (2003)
- [135] J.C. Dyre, N. B. Olsen, *Minimal Model for Beta Relaxation in Viscous Liquids*, Phys. Rev. Lett. 91, 155703 (2003)
- [136] H. Tanaka, *Origin of the excess wing and slow β relaxation of glass formers: A unified picture of local orientational fluctuations*, Phys. Rev. E 69, 021502 (2004)
- [137] R. Bergman, C. Svanberg, *Comment on “Merging of α and slow β relaxation in supercooled liquids”*, Phys. Rev. E 72, 043501 (2005)

- [138] P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Williams, J. P. Carini, *Scaling in the relaxation of supercooled liquids*, Phys. Rev. Lett 65, 1108 (1990)
- [139] G. P. Sinha, F. M. Aliev, *Dielectric spectroscopy of liquid crystals in smectic, nematic, and isotropic phases confined in random porous media*, Phys. Rev. E 58,2 (1998)
- [140] D. A. Dunmur, *The determination of molecular parameters from dielectric measurements on nematic liquid crystals*, Liquid Crystals 32, 1379 (2005)
- [141] S. Urban, C. M. Roland, *Low frequency relaxation in liquid crystals in relation to structural relaxation in glass-formers*, Journal of Non-Crystalline Solids 357, 740–745, (2011)
- [142] G. Williams, *Molecular aspects of multiple dielectric relaxation processes in solid polymers*, Adv. Polym. Sci. 33, 60 (1979)
- [143] M. Paluch, K. L. Ngai, S. Hensel-Bielowka, *Pressure and temperature dependences of the relaxation dynamics of KDE: Evidence of contributions from thermodynamics and molecular interactions*, J. Chem. Phys. 114, 10872 (2001)
- [144] K. L. Ngai, *Non Debye Relaxation in Condensed Matter*, ed. T. V. Ramakrishnan, M. R. Lakshmi, World Scientific, Singapore, 1987
- [145] H. Z. Cummins, G. Li, W.M. Du, J. Hernandez, *Relaxational dynamics in supercooled liquids: experimental tests of the mode coupling theory*, Physica A 204, 169 (1994)
- [146] W. Petry, J. Wuttke, *Quasielastic neutron scattering in glass forming viscous liquids*, Transport Theory Stat. Phys. 24, 1075 (1995)
- [147] P. Lunkenheimer, A. Pimenov, M. Dressel, Yu. G. Goncharow, R. Böhmer, A. Loidl, *Fast Dynamics of Glass-Forming Glycerol Studied by Dielectric Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. 77, 318 (1996)
- [148] Y. Ishida, K. Yamafuji, *Studies in dielectric behaviors in a series of polyalkyl-methacrylates*, Kolloid-Z. 178, 97 (1961)
- [149] G. P. Johari, M. Goldstein, *Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules*, J. Chem. Phys. 53, 2372 (1970)
- [150] G. P. Johari, M. Goldstein, *Viscous Liquids and the Glass Transition. III. Secondary Relaxations in Aliphatic Alcohols and Other Nonrigid Molecules*, J. Chem. Phys. 55, 4245 (1971)
- [151] G. P. Johari, *Localized molecular motions of β -relaxation and its energy landscape*, J. Non-Cryst. Solids 307-310, 317 (2002)
- [152] G. Williams, D.C. Watts, *Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function*, Trans. Faraday Soc. 66, 80 (1970)
- [153] K. Schmidt-Rohr, A. S. Kudlik, H. W. Beckham, A. Ohlemacher, U. Pawelzik, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Molecular Nature of the Beta Relaxation in Poly(methyl methacrylate) Investigated by Multidimensional NMR*, Macromolecules 27, 4733 (1994)
- [154] F. Garwe, A. Schönhals, H. Lockwenz, M. Beiner, K. Schröter, E. Donth, *Influence of Cooperative α Dynamics on Local β Relaxation during the Development of the Dynamic Glass Transition in Poly(*n*-alkyl methacrylate)s*, Macromolecules 29, 247 (1996)
- [155] S. Kahle, K. Schröter, E. Hempel, E. Donth, *Calorimetric indications of a cooperativity onset in the crossover region of dynamic glass transition for benzoin isobutylether*, J. Chem. Phys. 111, 6462 (1999)
- [156] G. Williams, *Effect of pressure on the dielectric β -relaxation in polyethylene terephthalate*, Trans. Faraday Soc. 62, 1321 (1966)
- [157] S. Corezzi, E. Campani, P. A. Rolla, S. Capaccioli, D. Fioretto, *Changes in the dynamics of supercooled systems revealed by dielectric spectroscopy*, J. Chem. Phys. 111, 9343 (1999)
- [158] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover, New York, 1929

- [159] K.L. Ngai, *Dynamic and thermodynamic properties of glass-forming substances*, Journal of Non-Crystalline Solids 275, 7 (2000)
- [160] M. Massalska-Arodz, G. Williams, I. K. Smith, Ch. Conolly, G. A. Aldridge, R. Dabrowski, *Molecular dynamics and crystallization behaviour of isopentyl cyanobiphenyl as studied by dielectric relaxation spectroscopy*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94, 387-394, (1998)
- [161] C. A. Angell, *Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems*, J. Non-Crystalline Solids 13, 131-133 (1991)
- [162] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek, *Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers*, J. Chem. Phys. 99, 4201 (1996)
- [163] R. Kohlrausch, *Nachtrag ueber die elastische Nachwirkung beim Cocon und Glasfaden*, Pogg. Ann. Phys. (III) Vol.12, 393 (1847)
- [164] S. L. Shamblin, B. C. Hancock, Y. Dupuis, M. J. Pikal, *Interpretation of relaxation time constants for amorphous pharmaceutical systems*, Journal of Pharmaceutical Sciences 89, 417 (1999)
- [165] Ż. Wojnarowska, *Badania dynamiki molekularnej oraz fizycznej stabilności amorficznych form doustnych leków przeciwcukrzycowych będących pochodną sulfonylomocznika*, Rozprawa doktorska, Katowice 2012
- [166] V. A. Tsvetkov, Vest. Leningr. Univ. 4,26 (1970)
- [167] J. Köpflinger, G. Kasper, S. Hunklinger, *Glass transition in chlorobenzene–decalin under pressure*, J. Chem. Phys. 113, 4701 (2000)
- [168] K. L. Ngai, S. Capaccioli, *Relation between the activation energy of the Johari-Goldstein β relaxation and T_g of glass formers*, Phys. Rev. E 69, 031501 (2004)
- [169] K. L. Ngai, *Relation between some secondary relaxations and the alpha relaxations in glass-forming materials according to the coupling model*, J. Chem. Phys. 109, 6982 (1998)
- [170] R. Landau, A. Würflinger, *High pressure apparatus for PVT measurements of liquids and plastic crystals at low temperatures*, Rev. Sci. Instrum. 51, 533 (1980)
- [171] S. Urban, A. Würflinger, *Dielectric anisotropy in the nematic phase of 8PCH as a function of temperature and pressure*, Liquid Crystals 27, 1119 (2000)
- [172] S. Urban, M. Massalska-Arodz, A. Würflinger, R. Dąbrowski, *Pressure-temperature phase diagrams of smectogenic 4'-alkyl-4-cyanobiphenyls (9CB, 10CB, 11CB and 12CB)*, Liquid Crystals 30, 313 (2003)
- [173] R. Dąbrowski, S. Urban, M. Celiński, J. Herman, K. Garbat, O. Chojnowska, J. Dziaduszek, K. Czupryński, *Relaxation frequencies for flip-flop rotation of three- and four-ring compounds and dual frequency addressing mixtures with high birefringence*, Liquid Crystals 42, 3 (2015)
- [174] W.J. Lin, P.H. Keyes, W.B. Daniels, *High pressure studies of the liquid crystal phase transitions in N-p-cyano-benzylidene-p-octyloxyaniline (CBOOA)*, Physics Letters A 49, 6 (1974)
- [175] J. Köpflinger, G. Kasper, S. Hunklinger, *Glass transition in chlorobenzene-decalin under pressure*, J. Chem. Phys. 113, 4701 (2000)
- [176] K. Kaminski, E. Kaminska, S. Hensel-Bielowka, E. Chelmecka, M. Paluch, J. Ziolo, P. Włodarczyk, K. L. Ngai, *Identification of the molecular motions responsible for the slower secondary (β) relaxation in sucrose*, J. Phys. Chem. B 112, 7662 (2008)
- [177] T. Fujima, H. Furusawa, K. Ito, R. Hayakawa, *Dielectric Study on the Johari-Goldstein Mode of Glass-Forming Sorbitol*, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 744 (2000)
- [178] T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodz, Ż. Wojnarowska, M. Paluch, E. Juszyńska, J. Krawczyk, *Isothermal high-pressure studies of 4-cyano-3-fluorophenyl 4-butylbenzoate dynamics near room temperature*, Physical Review E 86, 051702 (2012)

- [179] Y. Yang, X. Liu, A. Nakamura, K. Binnemans, J. Liu, *Pressure-induced phase transitions on a liquid crystalline europium(III) complex*, J. Phys. Chem. B 17,529 (2008)
- [180] M. Mierzwa, S. Pawlus, M. Paluch, E. Kamińska, K.L. Ngai, *Correlation between primary and secondary Johari-Goldstein relaxations in supercooled liquids: invariance to changes in thermodynamic conditions*, J. Chem. Phys. 128, 044512 (2008)
- [181] C. A. Angell, *Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers*, Science 267, 1924 (1995)
- [182] H. Tanaka, *General view of a liquid-liquid phase transition*, Phys. Rev. E 62, 6968 (2000)
- [183] S. Pawlus, M. Paluch, M. Nagaraj, J. K. Vij, *Effect of high hydrostatic pressure on the dielectric relaxation in a non-crystallizable monohydroxy alcohol in its supercooled liquid and glassy states*, J. Chem. Phys. 135, 084507 (2011)
- [184] S. Pawlus, A. Grzybowski, M. Paluch, P. Włodarczyk, *Role of hydrogen bonds and molecular structure in relaxation dynamics of pentiol isomers*, Phys. Rev. E 85, 052501 (2012)
- [185] S. Pawlus, S. Klotz, M. Paluch, *Effect of Compression on the Relationship between Viscosity and Dielectric Relaxation Time in Hydrogen Bonded Primary Alcohols*, Phys. Rev. Lett. 110, 173004 (2013)
- [186] F. M. Aliev, *Liquid crystals and polymers in pores*. Editors: G.P. Zumer, W. Crawford, *Liquid crystals in complex geometries*. London: Taylor and Francis, 345–370, 1996.
- [187] G. P. Sinha, F. M. Aliev, *Dielectric spectroscopy of liquid crystals in smectic, nematic and isotropic phases confined in random porous media*. Phys. Rev. E 58, 2001–2010 (1998)
- [188] L. Frunza, S. Frunza, H. Kosslick, A. Schönhals, *Phase behavior and molecular mobility of n-octylcyanobiphenyl confined to molecular sieves: dependence on the pore size*, Phys. Rev. E 78, 51701–517011 (2008)
- [189] W.K. Kipnusu, W. Kossack, C. Iacob, M. Jasiurkowska, J.R. Sangoro, F. Kremer, *Molecular Order and Dynamics of Tris(2-ethylhexyl)phosphate Confined in Uni-Directional Nanopores*, Z. Phys. Chem. 226, 797-805 (2012)
- [190] W.K. Kipnusu, M. Elsayed, W. Kossack, S. Pawlus, K. Adrjanowicz, M. Tress, E.U. Mapesa, R. Krause-Rehberg, K. Kaminski, F. Kremer, *Confinement for More Space: A Larger Free Volume and Enhanced Glassy Dynamics of 2-Ethyl-1-hexanol in Nanopores*, J. Phys. Chem. Lett. 6, 3708–3712 (2015)
- [191] C. Iacob, J. Sangoro, P. Papadopoulos, T. Schubert, S. Naumov, R. Valiullin, J. Kärger, F. Kremer, *Charge transport and diffusion of ionic liquids in nanoporous silica membranes*, Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 13798–13803 (2010)
- [192] T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodź, J. Krawczyk, E. Juszyńska-Gałązka, *Molecular dynamics of 4-cyano-3-fluorophenyl 4-butylbenzoate (4CFPB) glass-forming liquid crystal in unidirectional silicon nanopores*, Liquid Crystals 41, 1073-1079 (2014)
- [193] P. G. De Gennes, *Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles*, The Journal of Chemical Physics (American Institute of Physics) 55, 2, 572–571 (1971)
- [194] N. Fatkullin, R. Kausik, R. Kimmich, *Cooperative polymer dynamics under nanoscopic pore confinements probed by field-cycling NMR relaxometry*, J. Chem. Phys. 126, 94904–94908 (2007)
- [195] M. Massalska-Arodź, T. Nakamoto, T. Wasiutyński, J. Mayer, J. Krawczyk, M. Sorai, *Thermal and relaxational properties of glass-forming material, 3,3-dimethyl-1-butanol*, J Chem. Thermodynamics 36,877–888 (2004)
- [196] N. G. Almarza, E. Enciso, F. J. Bermejo, *Monte Carlo simulation of liquid n-alkanes. I. Intramolecular structure and thermodynamics*, J Chem. Phys. 96, 4625–4632 (1992)

- [197] G. Floudas, M. Mierzwa, A. Schönhal, *Temperature and pressure dependence of the dynamics in a poly (methyl acrylate) side-chain liquid-crystalline polymer*, *Physical Review E* 67, 031705 (2003)
- [198] S.P. Andersson, O. Andersson, *Relaxation Studies of Poly(propylene glycol) under High Pressure*, *Macromolecules* 31, 2999 (1998)
- [199] T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodź, Ł. Kolek, K. Grzybowska, A. Bąk, K. Chłędowska, *Kinetics of Cold Crystallization of 4-Cyano-3-fluorophenyl 4-Butylbenzoate (4CFPB) Glass Forming Liquid Crystal. I. Nonisothermal Process As Studied by Microscopic, Calorimetric, and Dielectric Methods*, *Cryst. Growth Design* 15, 2891–2900 (2015)