

Wydział Fizyki
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu

Praca doktorska

**Dynamika molekularna
w ligandach makrocyklicznych typu Podand
badana za pomocą Spektroskopii Dielektrycznej i NMR**

Bakyt Orozbaev

Promotor:

Prof. dr hab. Stefan Jurga
Zakład Fizyki Makromolekularnej
Wydział Fizyki UAM



Poznań 2012

Spis treści

Abstract.....	5
Wstęp.....	6
Rozdział I	
Materia miękka i układy makrocycliczne.....	10
1.1. Materia miękka i jej własności.....	10
1.2. Układy makrocycliczne.....	13
1.2.1. Budowa i własności układów makrocyclicznych	13
1.2.2. Podandy i kryptandy.....	17
1.2.3. Znaczenie i zastosowania podandów.....	17
1.2.4. Znaczenie i zastosowania kryptandów.....	19
1.3. Metody badań dynamiki molekularnej materii miękkiej.....	21
Rozdział II	
Magnetyczny rezonans jądrowy.....	25
2.1. Moment magnetyczny jądra atomowego.....	25
2.2. Energia jądrowego momentu magnetycznego w polu magnetycznym.....	26
2.3. Precesja Larmora.....	28
2.4. Zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego.....	30
2.5. Kwantowe podejście do zjawiska NMR.....	31
2.6. Magnetyzacja próbki.....	31
2.7. Równania Blocha.....	33
2.8. Oddziaływanie dipolowe.....	37
2.9. Drugi moment pochodnej linii NMR.....	40
2.10. Czas relaksacji T_1 (spin-siatka).....	43

Rozdział III

Spektroskopia dielektryczna.....	51
3.1. Przenikalność dielektryczna.....	51
3.2. Dyspersja dielektryczna.....	55
3.3. Czas relaksacji.....	59
3.4. Procesy relaksacji α , β , γ	60
3.5. Rozkład czasów relaksacji.....	62
3.6. Makroskopowy i molekularny czas relaksacji.....	66
3.7. Rotacja dipolowa w ciałach stałych.....	67
3.8. Modele relaksacji dielektrycznej.....	68
3.9. Statyczne teorie dyspersji dielektrycznej	71
3.10. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej.....	72

Rozdział IV

Spektroskopia w podczerwieni.....	74
--	-----------

Rozdział V

Różnicowa kalorymetria skaningowa.....	80
---	-----------

Rozdział VI

Wybór substancji i metodyka pomiarów.....	82
6.1. Wybór substancji.....	82
6.2. Synteza badanych substancji.....	86
6.3. Metodyka pomiarów.....	87
6.3.1. Wyznaczanie własności kalorymetrycznych.....	87
6.3.2. Spektroskopia w podczerwieni	88
6.3.3. Rejestracja pochodnej linii NMR	88
6.3.4. Pomiary czasów relaksacji NMR	89
6.3.5. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna.....	90

Rozdział VII

Prezentacja wyników badań i ich analiza.....	91
7.1. Kalorymetria DSC.....	91
7.1.1. Podand oksyetylenowo-etylenowy (<i>Podand P10.3H</i>).....	91
7.1.2. Podand oksyetylenowy (<i>Podand P15.3H</i>).....	95
7.1.3. Podand etylenowy (<i>Podand P17.3H</i>).....	97
7.2. Spektroskopia w podczerwieni	102
7.2.1. Prezentacja wyników badań FTIR.....	102
7.2.2. Analiza obszaru wysoko-energetycznego.....	109
7.2.3. Analiza obszaru nisko-energetycznego.....	116
7.2.4. Analiza obszaru średnio-energetycznego	121
7.3. Spektroskopia fali ciągłej NMR	126
7.3.1. Podand oksyetylenowo-etylenowy (<i>Podand P10.3H</i>).....	126
7.3.2. Podand oksyetylenowy (<i>Podand P15.3H</i>).....	133
7.3.3. Podand etylenowy (<i>Podand P17.3H</i>).....	137
7.4. Relaksometria NMR spin-sieć	142
7.4.1. Podand oksyetylenowo-etylenowy (<i>Podand P10.3H</i>).....	142
7.4.2. Podand oksyetylenowy (<i>Podand P15.3H</i>).....	146
7.4.3. Podand etylenowy (<i>Podand P17.3H</i>).....	148
7.5. Spektroskopia dielektryczna.....	150
7.5.1. Podand oksyetylenowo-etylenowy (<i>Podand P10.3H</i>).....	150
7.5.2. Podand oksyetylenowy (<i>Podand P15.3H</i>).....	162
7.5.3. Podand etylenowy (<i>Podand P17.3H</i>).....	167

Rozdział VIII

Podsumowanie i wnioski.....	176
------------------------------------	------------

Bibliografia.....	181
--------------------------	------------

ABSTRACT

Molecular Dynamics of P-Podand macrocyclic ligands investigated by Dielectric Spectroscopy and NMR

Bakyt Orozbaev

Department of Macromolecular Physics, Faculty of Physics, Adam Mickiewicz

University, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland.

Macrocyclic ligands are cyclic molecules forming organic frames, into which heteroatoms capable of binding to substrates have been interspersed. The P-Podand macrocyclic ligand belongs to a class of these organic ligands, which depending on the phosphorus valence bound together three or five greater structures. In this thesis three different P-Podand systems with trivalent phosphor are investigated, mainly by spectroscopy methods, to elucidate the relation between their chemical structure and molecular dynamics. Phosphorus atom, which is the central part of each molecule through the oxygen bridge binds three short polymer chains consisting of glycol or alkyl monomers. The compounds studied involve two systems having these chains separately and the third one containing glycol and alkyl chains' fragments. The lengths of the chains for all substances were comparable.

Before investigations all systems were dried and degassed to remove humidity and paramagnetic oxygen. Their thermal properties were checked by DSC method to reveal internal types of ordering, their phase behavior, and the amorphous to the crystal phase ratio. CW NMR method and spin-lattice relaxation measurements, helped to identify the local motions of the methyl groups at low temperatures and the internal motions in the chains at higher temperatures. Infrared spectroscopy revealed rich and complicated nature of internal motions inside the polymers fragments different for alkyl and glycol monomers. The observations were corroborated by the broadband dielectric spectroscopy investigations, which made it possible describe these motions and to propose proper models for molecular dynamics revealed and finally to estimate activation parameters for each mechanism occurring in the systems.

Dynamics on molecular level as well as thermal and other properties uncovered in the investigated P-Podand systems are consequences of their chemical structure and changes in the ratio of the amorphous and the ordered phases caused by temperature changes. Revealed molecular rotations, local motions, segmental motions and changes in conformation of the glycol and alkyl chains for non-ordered and ordered phases and the activations parameters derived are discussed and compared with the data available in literature.

Wstęp

Organizacja układów biologicznych pokazuje, jak bardzo skomplikowanym procesom mogą ulegać proste cząsteczki w czasie. Z racji faktu, że olbrzymia część związków pochodzenia naturalnego zawiera w swojej strukturze atomy azotu lub tlenu, właśnie te związki stanowią znaczący obiekt zainteresowania fizyków, chemików i biologów. Większość z nich jest zdolnych do tworzenia kompleksów z jonami nieorganicznymi i organicznymi oraz małymi obojętnymi cząsteczkami. Proces kompleksacji, który ma miejsce w wielu procesach biologicznych ma fundamentalne znaczenie dla funkcjonowania organizmów żywych.

Związki makrocycliczne bardzo dobrze odzwierciedlają procesy zachodzące w układach naturalnych. Głównym impulsem rozwoju chemii związków makrocyclicznych było między innymi odkrycie naturalnych antybiotyków makrocyclicznych, wykorzystujących zdolności selektywnego kompleksowania biologicznie ważnych kationów: sodu, potasu, wapnia, magnezu oraz możliwości badania transportu tych kationów przez błony komórkowe.

Celem pracy było zbadanie dynamiki molekularnej układów typu *podand* z rodziny *makrocyclicznych ligandów* kompleksotwórczych metodami Szerokopasmowej Spektroskopii Dielektrycznej (BDS - *ang. Broadband Dielectric Spectroscopy*) oraz Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (NMR - *ang. Nuclear Magnetic Resonance*), w zależności od typu i długości łańcucha tworzonego z fragmentów oksyetylenowych i etylenowych.

Ze względu na swoją budowę i wynikające z tego konsekwencje, *ligandy makrocycliczne* typu *podand* znajdują szerokie zastosowanie: a) w prowadzeniu reakcji chemicznych; b) jako rozpuszczalniki lub rozpuszczalniki mieszane z klasycznymi rozpuszczalnikami organicznymi, c) jako związki kompleksotwórcze dla metali alkalicznych i ziem alkalicznych, z wykorzystaniem zasady *gość-gospodarz*; d) w badaniu mechanizmów dopasowania tzw. *klucza do zamka*, tak jak ma to miejsce w enzymach, białkach, oraz receptorach, przeciwciałach i antygenach [1]. Te cztery główne kierunki potencjalnych komercyjnych i czysto naukowych badań czynią z *podandów* związki godnymi zainteresowania.

Układy *podandowe*, stanowiące pomost między *eterami koronowymi* i *kryptandami*, są z powodu łatwości ich otrzymywania i dużej wydajności oraz niskich kosztów syntezy, szczególnie interesujące w wielu dziedzinach chemii. Estry *podandowe* otrzymane na bazie: fosforu, boru czy siarki tworzą nową grupę rozpuszczalników o wyjątkowych właściwościach i wykazują tzw. solwatację wewnątrzcząsteczkową, oraz umożliwiają izolację kationów (jonów) od wpływu innych cząsteczek. Wewnątrzcząsteczkowa solwatacja reagentów poprzez cząsteczki rozpuszczalnika pozwala przeprowadzić wiele reakcji z bardzo wysoką wydajnością, oraz uzyskać produkty reakcji trudne do otrzymania przy użyciu klasycznych rozpuszczalników.

W pracy przedstawiono wyniki badań Spektroskopii Dielektrycznej, Magnetycznego Rezonansu Jądrowego oraz dodatkowe informacje o wewnętrznej ruchliwości łańcuchów uzyskane za pomocą Spektroskopii w podczerwieni. Ponadto określono historię termiczną badanych *podandów* z wykorzystaniem techniki Różnicowej Kalorymetrii Skaningowej. Wyniki wszystkich badań poddano szczegółowej analizie opartej na spektroskopowych modelach relaksacyjnych z uwzględnieniem ich stanu fizycznego i historii termicznej.

Zastosowane techniki spektroskopowe umożliwiły bezpośrednią obserwację lokalnych zmian konformacyjnych w łańcuchach w badanych układach ze szczególnym uwzględnieniem związku pomiędzy ich wewnętrzną mobilnością a uporządkowaniem, które znalazło swoje odbicie i potwierdzenie w wynikach badań kalorymetrii DSC.

Pracę podzielono na dwa główne bloki. Pierwszy z nich zawiera część teoretyczną i opisową dotyczącą badanych substancji jak i metodyki pomiarowej. Druga część pracy zawiera wyniki badań eksperymentalnych i ich opracowania a także dyskusje tychże wyników w oparciu o założone modele relaksacyjne. Całość pracy kończy się podsumowaniem i wnioskami.

Rozdział I pod tytułem „*Materia miękka i układy makrocycliczne*” wprowadza niezbędne terminy i definicje w celu klarownego omówienia przedmiotu badań, to jest makrocyclicznych ligandów kompleksotwórczych, w dziale fizyki dotyczącym materii miękkiej. Wyróżnia on grupę związków chemii supramolekularnej – podandów, które są głównym przedmiotem przedstawionych badań. Szeroko omawia zagadnienia stosowalności tej gałęzi chemii do rozwiązywania problemów o naturze biologicznej, medycznej, szeroko pojętego przemysłu chemicznego jak i zagadnień czysto naukowych, zarówno w ujęciu materiałowym jak i historycznym. W dalszej części rozdział przedstawia wyselekcjonowane metody badań materii miękkiej, które zostały z powodzeniem zastosowane w tych badaniach.

Kolejne rozdziały: drugi p.t. „*Magnetyczny Rezonans Jądrowy*”, trzeci p.t. „*Spektroskopia dielektryczna*”, czwarty p.t. „*Spektroskopia w podczerwieni*” oraz piąty p.t. „*Różnicowa kalorymetria skaningowa*” wprowadzają niezbędne pojęcia, definicje oraz wyjaśnienia wraz z odpowiednim opisem matematycznym, konieczne do zrozumienia technik badawczych użytych w celu rozwiązania postawionego problemu naukowego poprzez analizę i wnioskowanie otrzymanych przy ich użyciu wyników eksperymentalnych.

Następny rozdział VI p.t. „*Wybór substancji i metodyka pomiarów*” zawiera informacje o badanych materiałach, w tym o motywacji wyboru badanych substancji, sposobie ich otrzymywania, a także o budowie chemicznej z uwzględnieniem proporcji udziałów w ich budowie poszczególnych typów monomerów. Ostatnia część tego rozdziału sukcesywnie przedstawia bardzo istotne kwestie metodyki pomiarów dla poszczególnych zaproponowanych wcześniej technik eksperymentalnych.

Dalszy, najbardziej obszerny rozdział VII p.t. „*Prezentacja wyników badań i ich analiza*” w kolejnych podrozdziałach przedstawia wyniki badań eksperymentalnych dla każdej zastosowanej techniki pomiarowej, dla każdego z trzech badanych związków wraz z ich analizą i szeroką dyskusją w nawiązaniu z wynikami i analizami na bazie innych technik pomiarowych.

Pracę kończy rozdział VIII, w którym znajduje się podsumowanie oraz wnioski powstałe w wyniku przeprowadzonych analiz danych eksperymentalnych.

Rozdział I

Materia miękka i układy makrocykliczne.

1.1. Materia miękka i jej własności.

Substancje, które wykazują uporządkowanie molekularne o charakterze pośrednim pomiędzy ciałami stałymi i cieczami nazywamy materią miękką albo płynami złożonymi. Termin materia miękka wynika z makroskopowych właściwości mechanicznych, które istotnie pozwalają odróżnić je od materiałów z grupy ciał stałych lub cieczy [2]. Nagroda Nobla z Fizyki dla Pierre Gilles de Gennes'a z 1991 roku, przyznana za pracę w dziedzinie ciekłych kryształów i polimerów, stała się początkiem rozwoju ery fizyki materii miękkiej. Od tego czasu do grupy materiałów materii miękkiej zalicza się takie materiały jak: koloidy, surfaktanty, ciekłe kryształy a także polimery w stopie lub w roztworach stałych lub płynnych; w zależności od ich własności mechanicznych i budowy, które je różnicują [3]. Głównym czynnikiem pozwalającym dokonać tego rozróżnienia jest występujące w nich pełne lub częściowe daleko-zasięgowe trójwymiarowe uporządkowanie atomowe, jak to ma miejsce w fazie krystalicznej ciał stałych, które może przejawiać także częściowe uporządkowanie translacyjne lub orientacyjne i cechuje się jego zmiennością pod wpływem, różnych warunków fizycznych. Ze względu na bardzo szerokie zastosowanie substancji z grupy materiałów materii miękkiej, głównie do badań laboratoryjnych czy też zastosowań w produkcji nowych materiałów, fizyka materii miękkiej jest obecnie bardzo interesującym i przyszłościowym działem nauki.

Dla związków chemicznych z grupy materii miękkiej charakterystyczną cechą jest obecność w tych układach dwóch typów oddziaływań, mianowicie: oddziaływania typu dipol-dipol, lub wodorowego; oraz oddziaływań sterycznego i strukturalnego, do których zaliczyć można także oddziaływanie hydrofobowe, które mają charakter organizacyjny.

O ile oddziaływania typu dipol-dipol lub wodorowe kształtują przestrzenną organizację atomów w cząsteczce, o tyle krótko-zasięgowe oddziaływanie steryczne, wynikające z zakazu Pauli'ego, nadają cząsteczkom ich kształt i są odpowiedzialne za ich położenie w przestrzeni względem sąsiadów, co ma decydujący wpływ na strukturę lokalną całego roztworu. Ponadto oddziaływania hydrofobowe odgrywają decydującą rolę w organizacji przestrzennej substancji, co pozwala przenieść własności mikroskopowe do skali mezoskopowej ze względu na skalowalność tych własności do struktury całej objętości substancji.

To ostatnie oddziaływanie, hydrofobowe, przejawiające się antagonistycznymi zachowaniami w stosunku do cząsteczek wody, odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu wzajemnej relacji organizacji pomiędzy niepolarnymi atomami lub grupami atomów w stosunku to elementów polarnych – hydrofilowych. Na wielkość tego oddziaływania istotny wpływ ma nie tylko odległość, ale również typ uporządkowania cząsteczek wody generowanych przez obecnych w układzie polarnych sąsiadów, a zatem zarówno wielkość jak i układ otoczenia hydratacyjnego. Na krótkich odległościach przewyższa ono o rząd wielkości potencjał van der Waalsa, natomiast zanika eksponencjalnie wraz ze wzrostem odległości (zasięg rzędu $10 \div 20 \text{ \AA}$). Znaczenie naukowo-przyrodnicze tego typu oddziaływania, jest nie do przecenienia, zważywszy na fakt, że jest ono odpowiedzialne, czy wręcz w większości przypadków niezbędne, do prawidłowego formowania się większości struktur biologicznych, co przyczynia się w konsekwencji do wypełniania przez te struktury swoich „zaplanowanych” biologicznie funkcji.

Szczególnie istotne znaczenie poznawcze i techniczne mają dwie grupy związków z zakresu materiałów materii miękkiej, a mianowicie są to surfaktanty oraz polimery.

Surfaktanty, określane również, jako substancje powierzchniowo czynne, zbudowane są z połączonych ze sobą wiązaniem kowalencyjnym łańcuchów hydrofobowych, najczęściej węglowodorowych, oraz polarnych grup hydrofilowych [4]. Silnie powinowaty do wody fragment hydrofilowy surfaktanta, może tworzyć w swym otoczeniu wiązania wodorowe lub jonowe z wodą lub poprzez wodę z fragmentami

hydrofilowymi innych cząsteczek. Z kolei wskutek oddziaływań hydrofobowych, surfaktanty doznają oddziaływań odpychających względem wody. Te dwa przeciwstawne sobie procesy są przyczyną szeroko pojmowalnego zjawiska samoporzędkowania, które prowadzi do wytwarzania zależności przestrzenno-fazowych w funkcji stężenia jednego ze składników bądź innego parametru, którym może być ciśnienie w przypadku układów termotropowych czy też temperatura dla układów liotropowych [5, 6]. Ogólnie rozumiana zasada samo-organizacji układów surfaktantów w różnych typach rozpuszczalników polarnych bądź niepolarnych, uwzględnia także własności mieszanin podwójnych lub potrójnych z udziałem stopnia polarności samych fragmentów cząsteczki surfaktanta. Z tego powodu własności te w prosty sposób przenosi się na układy polimerowe jednego typu, lub układy złożone o różnym stopniu komplikacji budowy wewnętrznej. Jest to bardzo ciekawa grupa materiałów ze względu na stopień komplikacji zagadnień opisujących stan fizyczny tego typu materiałów, co w szczególności jest widoczne dla układów mieszanin polimerowych, w szczególności stopów przy założeniu różnorodności heterogenicznej poszczególnych fragmentów polimerowych [7].

Wszystkie układy materii miękkiej, czy to są mieszaniny polimerowe, roztwory kwasu dezoksyrybonukleinowego (DNA - *ang. Deoxyribonucleic acid*), czy chociażby ciekłe kryształy, łączy je jedna wspólna cecha, a mianowicie taka, że jeden ze składników (dla układów dwuskładnikowych), bądź fragment molekuly (dla układów jednoskładnikowych), czy też pewien wyróżniony obszar diagramu fazowego, ma charakter uporządkowania ciekłego, albo inaczej braku uporządkowania daleko-zasięgowego. W nauce o materii miękkiej mówi się wówczas o tworzeniu się obszarów o uporządkowaniu zwanym mezofazą, którego stopień uporządkowania jest określany pomiędzy brakiem uporządkowania cieczy izotropowej a porządkiem mającym miejsce w pełni uporządkowanym kryształ. Ta własność odróżnia je od klasycznych cieczy, które są izotropowe i nie posiadają uporządkowania orientacyjno-translacyjnego, a także zdecydowanie odróżnia je od pełnych i dobrze uporządkowanych materiałów krystalicznych.

Posiadanie przez różne grupy materiałów różnego stopnia uporządkowania, krótko bądź daleko zasięgowego, prowadzi do różnorodności własności tych materiałów pod każdym względem. W pierwszej kolejności można określać własności mechaniczne, następnie można określać ich lepkość a w konsekwencji o posiadanych przez nie

własnościach termicznych. Dla przykładu w polimerach brak porządku krystalicznego prowadzi do mechanicznego mięknienia materiałów. W przypadku surfaktantów może pojawiać się pewien częściowy porządek translacyjny lub orientacyjny molekuł w skutek formowania się mezofazy termotropowych ciekłych kryształach lub amfifili w wodzie [8]. Z kolei stopy polimerowe w roztworach także klasyfikowane są, jako materiały miękkie, chociaż nie obserwuje się w nich daleko-zasięgowego uporządkowania translacyjnego lub orientacyjnego [9].

Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku roztworów czy to wodnych czy polimerowych rozpatrywanie ich własności mechanicznych, co jest konsekwencją stopnia ich uporządkowania, jest ściśle ograniczone do zakresu temperaturowego lub ciśnieniowego (diagram fazowy i np. punkt potrójny) ze względu na obecność w pewnym jego obszarze nadmiernej ilości jednego składnika w stosunku do drugiego (dla układów podwójnych), bądź pozostałych (w przypadku układów wieloskładnikowych) dwoma zjawiskami. Są to temperatury topnienia i wrzenia rozpuszczalnika, czyli składnika o znaczeniu dominującym. Czyli punktami termodynamicznymi, w których układ traci możliwość dalszego samoorganizowania się ze względu na istniejące zjawiska dyfuzji, masy drugiego składnika, bądź punktu degradacji chemicznej rozpuszczalnika. Stąd obszar zainteresowań badań materiałów materii miękkiej ma swoje naturalne ograniczenia termodynamiczne.

1.2. Układy makrocykliczne.

1.2.1. Budowa i własności układów makrocyklicznych.

Pojęcie *makrocyklicznego ligandu kompleksotwórczego* jest jednym z podstawowych określeń w chemii supramolekularnej [10]. Makrocykliczne ligandy kompleksotwórcze w chemii supramolekularnej są nazywane *gospodarzem* lub *receptorem molekularnym*. Ligandy te zawierają w swej strukturze elektrodonorowe atomy tlenu, azotu, siarki lub trójwartościowego fosforu. Mogą tworzyć kompleksy z jonami metali, anionami i cząsteczkami obojętnymi, czyli cząsteczkami *gościa*. Są to, zatem kompleksy typu *gość-gospodarz*, które tworzą się selektywnie na podstawie rozpoznania molekularnego, wynikającego z komplementarności odpowiednich rozmiarów

molekularnych cząsteczek, zarówno *gościa* jak i *gospodarza*, a także innych informacji zawartych w budowie obu tych cząsteczek. Podczas „dopasowywania się” cząsteczki *ligandu* do cząsteczki *gościa* obowiązuje zasada dopasowania, tak zwana zasada *klucza do zamka* [11, 12]. Pojęcie to wprowadził w 1894 roku E. Fisher [13]. Jest to fundamentalna zasada chemii supramolekularnej, tak zwana zasada *podwójnej geometryczno-energetycznej komplementarności* receptora i substratu. W przyrodzie ożywionej na takiej zasadzie funkcjonują na poziomie molekularnym enzymy, czy też przeciwciała i antygeny.

W *ligandach makrocyklicznych* atomy elektrodonorowe są wbudowane w szkielet makrocykliczny lub są do niego przyłączone, wchodząc w skład grup bocznych. Uważa się, że dany ligand jest makrocykliczny, jeśli zawiera co najmniej 3 atomy donorowe, natomiast jego pierścień składa się z co najmniej 9 atomów [14, 15]. Ze względu na rodzaj atomów donorowych wyróżniamy dwie głównie grupy *ligandów makrocyklicznych*: do pierwszej należą związki zawierające takie atomy donorowe jak azot, siarka, które wykazują zdolność kompleksowania przede wszystkim metali ciężkich. Do drugiej natomiast grupy zalicza się związki zawierające atomy tlenu, jako miejsca elektrodonorowe: *podandy*, *etery koronowe*, *kryptandy*, *koronandy* itd. Charakteryzują się one dobrymi właściwościami kompleksotwórczymi przede wszystkim w stosunku do pierwiastków pierwszej i drugiej grupy układu okresowego, a więc metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Na podstawie danych literaturowych wiadomo, że *podandy* tworzą trwałe kompleksy z kationami metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, a ponadto wiele z nich występuje w formie ciekłej [16, 17]. Dzięki tym właściwościom mogą być wykorzystane jako rozpuszczalniki do prowadzenia reakcji chemicznych. Prekursorami *podandów* o stosunkowo szerokim zastosowaniu praktycznym są glikole polietylenowe (PEG - *ang. Polyethylene glycol*). Glikole polietylenowe charakteryzują się powtarzającym się fragmentem $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$, który występuje także w wielu układach supramolekularnych. Fragment ten odgrywa istotną rolę w procesie kompleksowania. Glikole mogą otaczać i sferycznie wiązać kation. Ich zaletą jest to, że są niedrogie i stosunkowo łatwo dostępne na drodze syntezy. Ponadto niektóre z nich mają zastosowanie w medycynie.

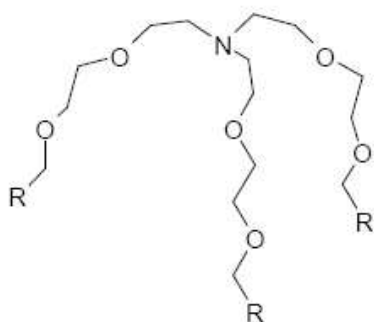
W 1967 roku amerykański chemik Charles Pedersen, jako pierwszy otrzymał tzw. *połączenia koronowe*, które charakteryzowały się niezwykle właściwościami rozpuszczania związków jonowych oraz soli nieorganicznych w rozpuszczalnikach

niepolarnych, takich jak benzen, heksan i tetrahydrofuran. Stwierdził on, że połączenia te mogą tworzyć trwałe kompleksy z metalami alkalicznymi i ziem rzadkich. Późniejsze odkrycie naturalnych antybiotyków makrocyklicznych, które są zdolne do kompleksowania biologicznie ważnych kationów takich jak: Na, K, Mg, i Ca oraz możliwości badania transportu kationów metali alkalicznych przez błony komórkowe przez te związki, spowodowały gwałtowny rozwój chemii związków makrocyklicznych [18].

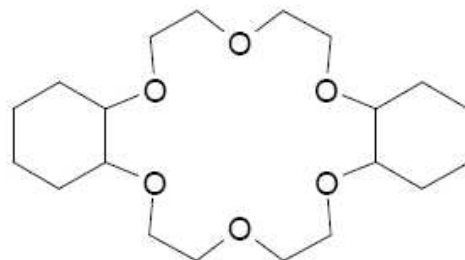
Za odkrycie reakcji syntezy oraz ustalenie właściwości i dalsze zastosowania związków makrocyklicznych, specyficznie oddziałujących z kationami, anionami albo neutralnymi molekułami w 1987 roku Charles Pedersen, Donald Cram i Jean-Marie Lehn [19] otrzymali Nagrodę Nobla z chemii. Autorzy tego odkrycia wyjaśnili mechanizm oddziaływania tych związków z jonami i obojętnymi molekułami w roztworach oraz selektywne tworzenie kompleksów typu: *gość-gospodarz* (ang. *host – guest complex*), *kanapkowego* (ang. *sandwich complex*), *klatkowego* (ang. *cage complex*) oraz *klatratowego* (ang. *cryptato-cavitate clathrate complex*), co pozwoliło na otrzymanie szeregu związków ze zbliżonymi właściwościami do enzymów oraz na zrozumienie procesów zachodzących przy oddziaływaniu substratu z receptorem. Kompleksy te są podstawą dzisiejszej chemii supramolekularnej [20-25].

W ostatnich latach, poszukiwanie potencjalnie skutecznych, a przy tym dobrze tolerowanych leków na różne choroby cywilizacyjne oraz poznawanie i zrozumienie ich potencjalnego znaczenia dla organizmu stanowi bardzo ważną sferę badań i dyskusji dla wielu grup naukowo-badawczych, np. farmakologów, biologów i biochemików. Pod tym kątem badane są między innymi związki makrocykliczne, które ze względu na swoją bogatą różnorodność strukturalną podzielone są na różne grupy związków. Wśród nich bardzo istotną rolę w projektowaniu tzw. nośników leków i katalizatorów pełnią między innymi *podandy* (związki acykliczne o długich łańcuchach odchodzących od centralnego atomu lub grupy atomów), *kryptandy* (związki makrobicykliczne), *koronandy* (najprostsze związki makrocykliczne) i *podando-koronandy* (połączenie makrocyklicznych związków z łańcuchami podandowymi) [18, 25, 26]. Ze względu na przyjęty w pracy temat badawczy w dalszej części rozprawy zostaną omówione tylko dwie pierwsze wymienione grupy związków z rodziny układów makrocyklicznych, a mianowicie *podandy* i *kryptandy*.

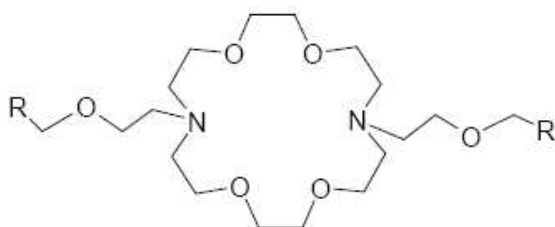
Na rysunku **Rys.1.1** przedstawione zostały struktury wybranych związków makrocyklicznych i makropolicyklicznych.



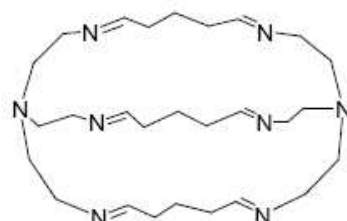
podand



koronand



podando-koronand



kryptand

Rys.1.1. Przykładowe struktury wybranych związków makrocyklicznych i makropolicyklicznych.

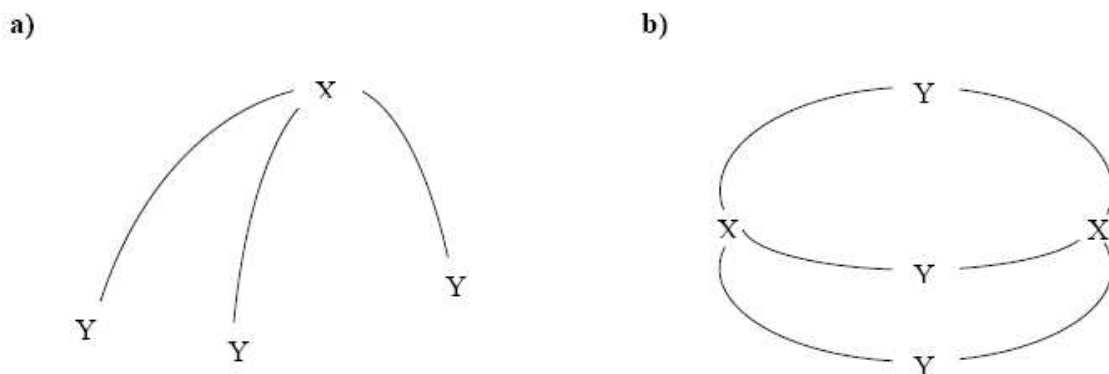
Wszystkie wymienione wyżej układy są obiektem badań chemii supramolekularnej, zainicjonowanej przez Jean-Marie Lecha [27]. W 1987 roku Lechn wraz Charles Pedersenem i Donald Cramem otrzymali Nagrodę Nobla z chemii za osiągnięcia w zakresie chemii supramolekularnej, mianowicie za zsyntezowanie sztucznych makromolekuł do modelowania reakcji w żywych organizmach. Chemia supramolekularna jest nauką o słabszych oddziaływaniach [28], które występują w różnorodnych układach, począwszy od wiązań wodorowych między cząsteczkami wody aż do skomplikowanych mechanizmów biologicznych, w których te oddziaływania odgrywają znaczącą rolę w rozpoznawaniu molekularnym. Podstawą procesów rozpoznawania molekularnego, transportu i reakcji występujących między innymi w biologii, np. w tworzeniu kompleksów białko-białko, translacji i transkrypcji kodu genetycznego oraz rozpoznaniu komórkowym, jest oddziaływanie międzycząsteczkowe [29-35]. Oddziaływania tego typu występują również w enzymach. Pod tym względem modele enzymów, które naśladują

funkcje ich naturalnych odpowiedników, mogą odgrywać bardzo ważną rolę i być pomocne w zrozumieniu funkcjonowania i ich roli katalitycznej w procesach zachodzących w organizmie ludzkim [31, 36].

1.2.2. Podandy i kryptandy.

Ze względu na swoją bardzo ważną rolę poznawczą w procesach molekularnych zachodzących w biochemii, inżynierii materiałowej, katalizie i technologii, *podandy* i *kryptandy* cieszą się dużym zainteresowaniem [37].

Związki te naśladują funkcje naturalnych nośników w selektywnym rozpoznawaniu i transporcie jonów metali, anionów lub molekuł obojętnych [32, 33]. Ich zastosowanie w wielu gałęziach wiedzy przyczynia się także do lepszego zrozumienia i odtwarzania aktywności katalitycznej metaloenzymów i białek [38-40].

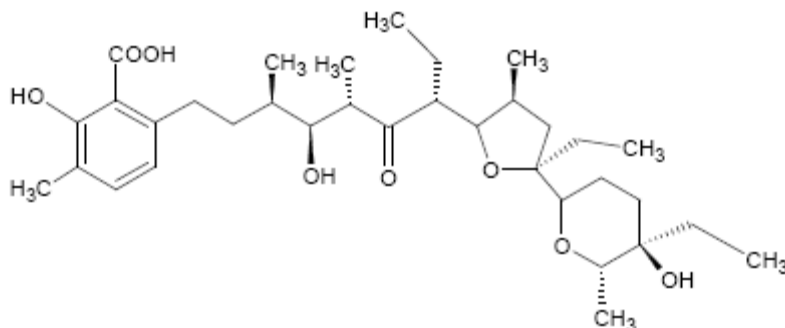


Rys.1.2. Ogólne wzory struktury : **a)** podandu; **b)** kryptandu (X, Y – atomy lub grupy atomów).

1.2.3. Znaczenie i zastosowania podandów.

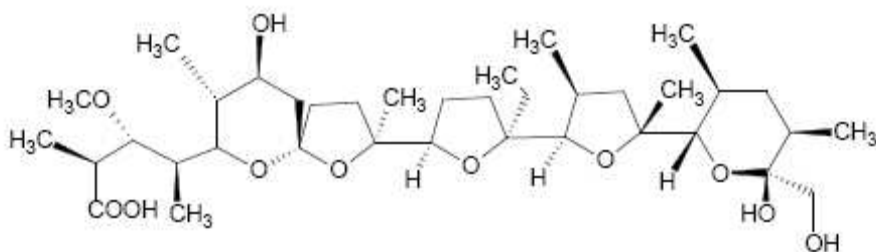
Podandy (związki acykliczne o długich łańcuchach (ramionach) odchodzących od środka cząsteczki) występują w przyrodzie, jako naturalne antybiotyki jonoforowe, takie jak monenzyna i kwas lasalowy, które selektywnie wiążą kationy litowców

i efektywnie przenoszą je przez błony biologiczne [35]. Kwas lasalowy (**Rys.1.3**) stosuje się w zwalczaniu bakterii gramododatnich, mykobakterii i kokcydii [33].



Rys.1.3. Kwas lasalowy.

Monenzyna, jako jonofor biologicznie aktywny (**Rys.1.4**), poza działaniami przeciwbakteryjnymi wykazuje również funkcje przeciwmalaryczne i antybiotyczne. Wspomaga także apoptozę niektórych komórek nowotworowych i jest stymulatorem wzrostu w hodowli drobiu i bydła [41].



Rys.1.4. Monenzyna.

Cząsteczki *podandów* polialkosiowych są dobrymi modelami do badania ruchu protonów i kationów metali w błonach białkowo-lipidowych, takich jak gramicydyny i w omawianych wcześniej jonoforach [42].

Podand trójramienny zbudowany jest z centralnego atomu donorowego, który jest połączony z trzema ramionami zawierającymi miejsca donorowe którymi mogą być atomy N, S, O czy P [43]. Taka budowa tych związków chemicznych ma duży wpływ

na stabilność kompleksów tych związków z metalami [44] i mają one bardzo szerokie zastosowanie między innymi w katalitycznej polimeryzacji olefin [45].

Podandy, jako odpowiednik jonoselektywnych elektrod, o stosunkowo prostej budowie i nie dużych kosztach produkcji w porównaniu z innymi instrumentami analitycznymi [46] cieszą się dużym zainteresowaniem a ich znaczenie w medycynie, ochronie środowiska, rolnictwie i przemyśle stale wzrasta [47].

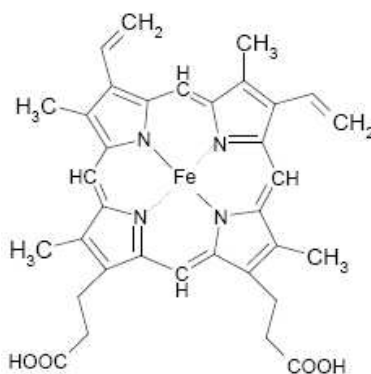
Di-, tri- i poli-podandy silikonowe wykazują właściwości katalityczne i mogą być stosowane, jako katalizatory w katalizie międzyfazowej [48, 49]. W porównaniu do katalizatorów tradycyjnych przeniesienia fazowego (*etery koronowe, kryptandy* i glikole polietylenowe), *polipodandy* otrzymuje się w drodze nieskomplikowanych reakcji chemicznych, przez co cechują się niskimi kosztami produkcji [50].

Niezwykłe ciekawe własności fizyko-chemiczne oraz interesująca i ważna strukturalna kompleksacja tych związków z metalami przejściowymi i ziem rzadkich sprzyja dużemu zainteresowaniu w ostatnich latach badań tych procesów w chemii koordynacyjnej.

1.2.4. Znaczenie i zastosowania kryptandów.

Związki makropolicykliczne (*etery koronowe, kryptandy, koronandy*) biorą udział w wielu bardzo ważnych dla życia procesach biologicznych, np. takich jak fotosynteza czy transport tlenu w układzie oddechowym.

Dla przykładu hemoglobina, mioglobina, cytochromy, peroksydazy, czy katalazy zawierają układy makrocykliczne o szkieletcie porfirynowym z donorowymi atomami azotu, skoordynowanymi z jonem żelaza (**Rys.1.5**) [25].



Rys.1.5. Hem, składnik wielu enzymów, m.in. hemoglobiny, mioglobiny i cytochromów.

W 1969 roku Lechn, jako pierwszy zsyntezował związki makropolicykliczne [51]. Jak wspomniano wcześniej, związki te mają zastosowanie w wielu obszarach chemii, biochemii i technologii, ponadto są szeroko wykorzystywane w obszarach rozpoznawania molekularnego, katalizy i transportu [51-54]. Używane są również jako receptory dla selektywnego wiązania kationów, anionów czy też cząsteczek obojętnych, oraz jako nośniki tych substratów przez błony [55-58]. Dzięki własnościom do koordynowania z dużą liczbą jonów metali przejściowych, oraz wysoką selektywnością, związki te mają zastosowanie, jako modele naśladowe naturalne metaloproteiny i metaloenzymy, nośniki elektronów w reakcjach redoks, nośniki tlenu, jonofory w wielu procesach biochemicznych a także, jako środki przeciwnowotworowe [59].

Ze względu na to, że cząsteczki te są dużych rozmiarów i tworzą duże luki o ściśle określonych kształtach, w ich budowie można wyróżnić odgałęzienia, mostki oraz połączenia pozwalające na utworzenie określonej struktury cząsteczkowej [60], spełniając przy tym wymagania stawiane sztucznym receptorom. Stąd struktury te pełnią rolę receptorów sferycznych kationów i służą ponadto, jako modele białkowych receptorów kationów metali alkalicznych [61].

Wprowadzenie *kryptandów* do układu reakcyjnego z udziałem par jonowych, ze względu na ich właściwości kompleksotwórcze, w zasadniczy sposób wpływa na mechanizm zachodzących procesów chemicznych. Zastosowanie ich w rozpoznawaniu molekularnym, katalizie i transporcie, przyczynia się do stabilizacji nietypowych stopni utlenienia jonów metali zamykanych w sztywnej klatce, jak również do ochrony zazwyczaj nietrwałych substratów. Wszystkie te własności umożliwiają prowadzenie reakcji

chemicznych, które są wrażliwe na wilgoć, dając ponadto możliwość ich wykonywania w warunkach temperatury pokojowej i ciśnienia atmosferycznego [40].

Ze względu na zdolność tych związków do formowania kompleksów z kationami metali alkalicznych i ziem alkalicznych, co w konsekwencji umożliwia rozpuszczalność jonowych związków i nieorganicznych soli w niepolarnych rozpuszczalnikach [62], czyni z nich bardzo interesującą grupę sumpramolekuł. Centralny jon, który pełni w tych układach funkcję miejsca aktywnego powoduje, że tego typu kompleksy są bardzo skutecznymi katalizatorami wielu reakcji chemicznych [63, 64].

1.3. Metody badań dynamiki molekularnej materii miękkiej.

Dokładne poznanie dynamiki molekularnej w materii miękkiej wymaga zastosowania szeregu metod eksperymentalnych, które umożliwiają śledzenie zachodzących procesów z różnych punktów widzenia, ponieważ każda z metod jest zasadniczo czuła na jeden określony efekt towarzyszący jakiemuś ogólniejszemu zjawisku. Dopiero analiza oraz korelacja wyników uzyskanych z szeregu komplementarnych pomiarów daje podstawę do wyciągania ogólniejszych wniosków na temat interesującego nas zagadnienia.

Najczęściej stosowanymi metodami badań dynamiki molekuł są: magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), spektroskopia dielektryczna, spektroskopia podczerwieni i ramanowska oraz metody kalorymetryczne lub metody mechaniczne.

Zastosowanie NMR w badaniach materii miękkiej rozwija się w ostatnim dwudziestoleciu bardzo dynamicznie. Udoskonalenie spektrometrów NMR, w szczególności opracowanie urządzeń wysokiej zdolności rozdzielczej, pracujących w wielu trybach eksperymentalnych, otwiera nowe możliwości. Technika ta dostarcza wielu istotnych informacji o dynamice molekularnej pozwalając dla przykładu rozróżnić rotację całych molekuł od rotacji poszczególnych grup molekularnych, obliczyć objętości faz krystalicznych i amorficznych, oszacować względne wartości dyfuzji spinowych dla poszczególnych faz, a na poziomie atomowym można także stwierdzić obecność dyfuzji atomów lub molekuł w badanych układach.

Jedną z wielu technik spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego, którą z powodzeniem od wielu już lat stosuje się do badań układów molekularnych z grupy materii miękkiej jest klasyczna technika tzw. fali ciągłej, opracowanej w latach 60-tych [65, 66]. Metodę fali ciągłej, określanej również nazwą szerokich linii, wykorzystuje się głównie do badań tych problemów fizyko-chemicznych, które wymagają odpowiedzi na pytania dotyczące składu fazowego i ich wzajemnych relacji (np. temperaturowych lub ciśnieniowych), a także do określenia mobilności poszczególnych grup molekularnych i kolejności ich aktywacji w funkcji wzrastającej temperatury, tworzących badaną substancję. Kształt, szerokość rejestrowanej linii i wyznaczany tzw. drugi moment linii NMR, zależą wprost od budowy łańcucha, stopnia krystaliczności i mobilności poszczególnych grup molekularnych [67, 68]. Porównując eksperymentalną wartość drugiego momentu linii NMR z teoretycznie wyliczona wartością dla danej struktury, można uzyskać informację o budowie molekularnej danego układu. W przypadku uporządkowanych strukturalnie substancji na przykład w polimerach, włóknach i foliach widma NMR zależą od kąta nachylenia głównej osi wewnętrznego uporządkowania substancji a zewnętrznego pola magnetycznego. To umożliwia uzyskanie informacji o charakterze i stopniu orientacji makromolekuł lub krystalitów. Z kolei obserwując zmiany szerokości linii lub jej składowych wraz ze zmianą temperatury uzyskać można informację o ruchach molekularnych nie tylko w całej substancji, ale także w poszczególnych typach uporządkowania. Szerokość oraz forma i struktury linii NMR zmienia się również w sytuacji, kiedy w substancji występują chemiczne i fizyczne procesy takie jak polimeryzacja, spajanie łańcuchów, destrukcja itp. Metoda NMR umożliwia także zbadanie kinetyki i mechanizmów tych procesów.

W przypadku zastosowania NMR w układach materii miękkiej, przede wszystkim trzeba podkreślić, że istotną właściwością tych materiałów jest skomplikowany charakter procesów relaksacji spin-siatka. Badanie dielektrycznych, dynamicznych i innych właściwości pokazuje, że widmo częstotliwości ruchów molekularnych może być bardzo szerokie. W większości przypadków ruchy te mają charakter kooperatywny, dlatego prostsza teoria relaksacji spin-siatka, stosowana w niskomolekularnych substancjach w przypadku materiałów o dużym stopniu złożoności chemicznej i strukturalnej, które charakteryzują się znacznym stopniem komplikacji zachodzących w nich procesach dynamicznych na poziomie molekularnym, nie daje jakościowej zgodności

z doświadczeniem. Konsekwencją badania tak skomplikowanych układów molekularnych jest skomplikowany i żmudny proces analizy uzyskanych wyników, który miałby prowadzić do jednoznacznych wniosków.

Znacznie więcej informacji o wewnętrznych procesach zachodzących w substancjach materii miękkiej można uzyskać stosując techniki rejestracji widm wysokiej zdolności rozdzielczej NMR. Z wyznaczonych przesunięć chemicznych oraz z oszacowanego rozszczepienia typu J można uzyskać informację o strukturze substancji. Zmiana widma NMR wysokiej zdolności rozdzielczej w funkcji temperatury daje informację o ruchliwości poszczególnych grup molekularnych.

Z chwilą rozwinięcia teorii relaksacji dipolowej przez Debye'a, spektroskopia dielektryczna stała się bardzo użytecznym narzędziem w badaniu konformacji, struktury i dynamiki układów materii miękkiej [69-70]. Metoda ta pozwala wykonywać pomiary w bardzo szerokim zakresie częstotliwości, od GHz do MHz, często niedostępnym dla innych metod pomiarowych. W tak dużym przedziale częstotliwości, poprzez zmianę temperatury lub ciśnienia, można obserwować zmianę własności materiału od zwykłej cieczy aż do fazy szklistej. Ponadto spektroskopia dielektryczna umożliwia obserwowanie różnych procesów relaksacyjnych występujących w badanym materiale (np. α , β i γ -relaksacja) [71-72].

Charakterystyczną cechą układów materii miękkiej w badaniach dielektrycznych jest nieeksponencjalny kształt piku relaksacyjnego. Jeśli do badanego materiału zostanie przyłożone pole elektryczne $\vec{E}$, powodujące zaburzenie struktury materiału, to molekuly nie osiągają stanu równowagi poprzez reorientację w sposób opisany zależnością eksponencjalną. Z tego powodu prosty model relaksacji dielektrycznej Debye'a, podobnie jak dla technik NMR, można stosować tylko w tych ośrodkach, gdzie z dobrym przybliżeniem spełnione jest założenie o braku oddziaływań pomiędzy identycznymi dipolami. Tymczasem w wielu układach molekularnych, zwłaszcza w pobliżu punktu zeszklenia, kiedy rosną oddziaływania międzycząsteczkowe, procesy relaksacyjne stają się zbyt złożone, aby można je było opisywać za pomocą prostego modelu Debye'a z pojedynczym czasem relaksacji. Często do opisu kształtu procesu relaksacyjnego w takich układach używa się równania Debye'a – Pellata z pewnymi empirycznymi współczynnikami, które będą szczegółowo opisane w następnych rozdziałach pracy.

Inną metodą umożliwiającą uzyskanie informacji o budowie strukturalnej i współzależności fazowej, która jest tak charakterystyczna dla materiałów z grupy substancji materii miękkiej, jest kalorymetria [73]. Informacje, jakie można uzyskać z pomiarów kalorymetrycznych przeprowadzonych różnymi metodami umożliwiają ewidencji przejść fazowych, ciepła przejścia oraz zmian entropii towarzyszących tym przejściom. W niektórych przypadkach udaje się uzyskać z zarejestrowanych zmian ciepła właściwego informacje o dynamice molekularnej.

Komplementarność wszystkich wyżej przedstawionych metod eksperymentalnych i doskonała w wielu przypadkach zgodność otrzymywanych wyników, wartości liczbowych oraz wniosków, pozwala śmiało je łączyć, dając szeroki i dogłębny wgląd w budowę i różne mechanizmy fizyko-chemiczne badanych materiałów.

Rozdział II

Magnetyczny rezonans jądrowy.

2.1. Moment magnetyczny jądra atomowego.

Większość jąder atomowych posiada własny moment pędu oraz związany z nim moment magnetyczny, charakteryzujący magnetyczne pole jądra (niektóre jądra atomowe posiadają również elektryczny moment kwadrupolowy, który jest miarą odchylenia rozkładu ładunku wewnątrz jądra od rozkładu sferyczno symetrycznego) [74-76].

Wektory magnetycznego $\vec{\mu}$ i mechanicznego $\vec{K}$ momentu są związane ze sobą zależnością:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{K}, \quad (2.1)$$

gdzie: $\vec{\mu}$ jest dipolowym momentem magnetycznym, $\vec{K}$ jest krętem jądrowym a γ jest tak zwanym jądrowym współczynnikiem magnetogirycznym i jest wielkością charakterystyczną dla danego rodzaju jądra.

W przypadku zjawiska Magnetycznego Rezonansu Jądrowego pomija się pochodzenie momentów jądrowych i ogranicza się tylko do analizowania ich własności. Spin elementarnych cząstek tworzących jądro (protonów i neutronów) jest równy $\frac{1}{2}$. Eksperymentalnie wykazano, że dla dowolnego jądra atomowego, zbudowanego

z protonów i neutronów, długość wypadkowego wektora momentu pędu jądra $|K|$ zawsze ma postać:

$$|K| = \hbar \sqrt{I(I+1)}, \quad (2.2)$$

gdzie: I jest spinem jądrowym i w zależności od typu jądra może mieć wartości 1, $\frac{1}{2}$ lub 0.

Należy podkreślić, że jądra ze spinem $\frac{1}{2}$ nie posiadają elektrycznego momentu kwadrupolowego. Jeżeli masowa liczba jądrowa (suma protonów i neutronów w jądrze) jest nieparzysta, to spin jądra ma wartość $\frac{1}{2}$. Natomiast, jeżeli masowa liczba jest parzysta, a nieparzysty jest numer porządkowy jądra (ilość protonów w składzie jądra), to wartość spinu wynosi 1. Jeżeli zaś liczba masowa i numer porządkowy jądra są parzyste, to wartość spinu jest równy 0.

Traktując kręt $\vec{K}$, jako operator kwantowy $\vec{K} = \hbar \vec{I}$ równanie (2.1) przyjmuje postać [76]:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}, \quad (2.3)$$

gdzie: γ jest współczynnikiem magnetogirycznym, charakteryzującym dany rodzaj jądra i określającym siłę, z jaką moment magnetyczny oddziałuje z zewnętrznym polem magnetycznym, $\hbar$ jest zredukowaną stałą Plancka, $\vec{I}$ jest operatorem spinu jądrowego.

2.2. Energia jądrowego momentu magnetycznego w polu magnetycznym.

Precesja μ_H wektora momentu magnetycznego $\vec{\mu}$ jądra atomowego ze spinem I , na kierunek zewnętrznego pola magnetycznego $\vec{B}_0$ skierowanego wzdłuż osi Z może mieć tylko jedną z następujących wartości:

$$\mu_H = \gamma \hbar I; \quad \gamma \hbar (I-1), \quad \dots, \quad -\gamma \hbar I. \quad (2.4)$$

W związku, z czym energia oddziaływania jądrowego E momentu magnetycznego μ z zewnętrznym polem o indukcji B_0 wynosi:

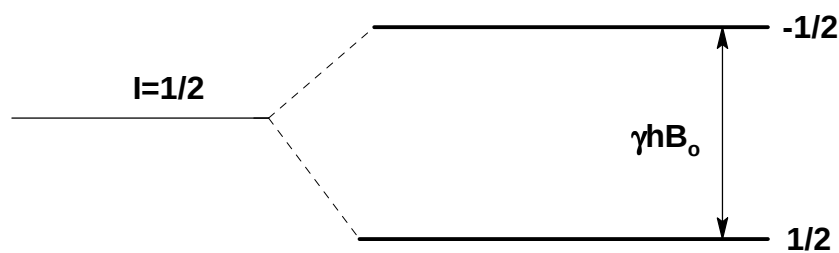
$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z B_0 = -B_0 \gamma \hbar I_z, \quad (2.5)$$

$$E(m) = -B_0 \gamma \hbar m. \quad (2.6)$$

Według zasad mechaniki kwantowej, wartości własne operatora spinu I , oznaczane przez m , mogą przyjmować $(2I+1)$ możliwych wartości. Dla spinu $I = \frac{1}{2}$ będą dwie możliwości, opisane wartościami własnymi operatora spinu $m_s = -\frac{1}{2}$ i $m_s = \frac{1}{2}$. Wartości definiują poziomy energetyczne, jakie może zajmować swobodny spin jądrowy umieszczony w polu magnetycznym $\vec{B}_0$. Odległość pomiędzy sąsiednimi poziomami energetycznymi wynosi:

$$\Delta E = E(m) - E(m-1) = \gamma \hbar B_0. \quad (2.7)$$

Można wówczas powiedzieć, że w wyniku działania zewnętrznego pola magnetycznego B_0 na zespół jąder znajdujących się w próbce dochodzi do rozszczepienia poziomów energetycznych, nazywanego również efektem Zemana (**Rys 2.1**) [77].



Rys.2.1. Rozszczepienie poziomów energetycznych dla jądra o spinie $I = \frac{1}{2}$ w obecności przyłożonego zewnętrznego pola B_0 .

2.3. Precesja Larmora.

Dynamika zmian wektora momentu magnetycznego $\vec{\mu} = \gamma \vec{K}$ w polu magnetycznym $\vec{B}_0$ podlega twierdzeniu o zachowaniu krętu:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{K}}{dt}, \quad \frac{d\vec{K}}{dt} = \vec{M}, \quad (2.8)$$

$$\vec{M} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0, \quad (2.9)$$

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0. \quad (2.10)$$

Równanie (2.10) jest równaniem różniczkowym opisującym ruch wektora $\vec{\mu}$. Najłatwiej rozwiązać je przechodząc do nowego układu współrzędnych $X'Y'Z'$, wirującego ze stałą prędkością kątową $\vec{\omega}$. Prędkość dowolnego punktu P liczona względem układu nieruchomego wynosi:

$$\vec{v} = \vec{v}_a + \vec{\omega} \times \vec{r}, \quad (2.11)$$

gdzie: $\vec{v}_a$ jest prędkością tego samego punktu P liczona względem układu wirującego, a $\vec{r}$ jest wektorem łączącym wspólny środek obu układów z punktem P.

Traktując koniec wektora $\vec{\mu}$, jako punkt P można napisać, że $\vec{r} = \vec{\mu}$ i równanie (2.11) przyjmie postać [76, 78]:

$$\left[\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_{XYZ} \right] = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_{X'Y'Z'} + \vec{\omega} \times \vec{\mu}. \quad (2.12)$$

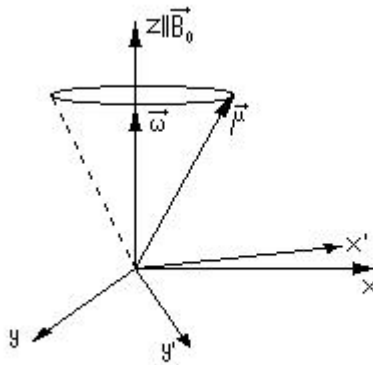
Korzystając ze wzoru (2.10) można napisać:

$$\vec{v} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_0. \quad (2.12a)$$

Podstawiając te związki do równania (2.11), otrzymuje się wówczas wzór na prędkość wektora $\vec{\mu}$ w układzie wirującym:

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_{X'Y'Z'} = \gamma \vec{\mu} \times \left(\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \quad (2.13)$$

Wynika stąd wniosek, że jeżeli $\vec{\omega} = -\gamma \vec{B}_0$, tzn., jeżeli układ $X'Y'Z'$ wiruje wokół osi wyznaczonej przez kierunek wektora $\vec{B}_0$ z prędkością kątową $\vec{\omega} = -\gamma \vec{B}_0$, to wektor $\vec{\mu}$ jest nieruchomy, a to oznacza precesję $\vec{\mu}$ w układzie laboratoryjnym (**Rys 2.2.**).



Rys.2.2. Precesja swobodna wektora $\vec{\mu}$.

Równanie (2.13) można przepisać w innej formie wprowadzając tzw. magnetyczne pole efektywne $\vec{B}_{ef}$:

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}, \quad (2.14a)$$

wówczas:

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_{X'Y'Z'} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}_{ef}. \quad (2.14b)$$

Analizując równanie (2.14b) zauważono, że pole $B_{ef} = 0$, jeśli układ wiruje z częstością Larmora $\omega = \omega_0$. Oznacza to, że wektor magnetyzacji $\vec{M}$ jest nieruchomy w wirującym układzie współrzędnych.

2.4. Zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego.

Rozpatrując ruch magnetyzacji w przypadku, gdy próbka umieszczona jest w polu magnetycznym składającym się z dwóch pól składowych:

- a) z pola $\vec{B}_0$;
- b) z pola, którego wektor $\vec{B}_1$ wiruje z prędkością kątową $\vec{\omega}$ tzn. jest nieruchomy w układzie $X'Y'Z'$.

Równanie na pole efektywne (2.14a) w tym przypadku można rozpisać:

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} + \vec{B}_1. \quad (2.15)$$

Wówczas ruch wektora $\vec{\mu}$ opisuje nadal to samo równanie (2.14b).

Gdy $\vec{\omega} = -\gamma \vec{B}_0$, wówczas pole efektywne $\vec{B}_{ef} = \vec{B}_1$ i w układzie wirującym wektor $\vec{\mu}$ precesuje tylko wokół wektora $\vec{B}_1$. Widać, więc, że za pomocą pola $\vec{B}_1$ (znacznie słabszego od pola $\vec{B}_0$) można z łatwością zmienić położenie wektora momentu magnetycznego. Zjawisko to nosi nazwę *jądrowego rezonansu magnetycznego*.

2.5. Kwantowe podejście do zjawiska NMR.

Na zjawisko jądrowego rezonansu magnetycznego można jeszcze spojrzeć od innej strony. Zakładając, że przed wystąpieniem rezonansu próbka znajdowała się w stanie równowagi termodynamicznej, wówczas energia oddziaływania z polem $\vec{B}_0$ przyjmuje możliwie najmniejszą wartość, ponieważ wektory momentów magnetycznych precesują zgodnie z kierunkiem przyłożonego pola. Proces wychylenia wektora magnetyzacji z położenia równowagi musi więc być związany z pochłanianiem energii. Spiny pobierają energię z pola magnetycznego drgającego, wytworzonego przez cewkę. Różnica energii między sąsiednimi poziomami ($\Delta m = \pm 1$) wynosi:

$$\Delta E = \pm \gamma \hbar B_0, \quad (2.16)$$

Spin może przejść do wyższego stanu energetycznego przy równoczesnym pochłonięciu kwantu promieniowania o częstości:

$$\nu = \frac{\Delta E}{\hbar} = \gamma B_0. \quad (2.17)$$

2.6. Magnetyzacja próbki.

Zakładając, że w skład naszej próbki wchodzi tylko jeden rodzaj jąder o spinie $\vec{I}$ i o jednym współczynniku giromagnetycznym γ , wówczas jądra w próbce mają do dyspozycji $2I+1$ poziomów energetycznych. Liczbę jąder znajdujących się równocześnie na poziomie m nazywa się *obsadzeniem poziomu* i oznaczana jest jako $N(m)$ [76, 79].

Zakładając następnie, że próbka znajduje się w polu magnetycznym $\vec{B}_0 \parallel z$, osiągnie ona stan równowagi, w której obsadzenia wyznaczone są prawem Boltzmana mówiącym, że obsadzenie poziomu m o energii $E(m)$ jest proporcjonalne do $\exp [-E(m) / kT]$. Wobec tego obsadzenia poszczególnych poziomów wyglądają następująco:

$$\left\{ \begin{array}{l} N(m_1) = C \exp[-E(m_1)/kT] \\ N(m_2) = C \exp[-E(m_2)/kT] \\ \\ N(m_{2I+1}) = C \exp[-E(m_{2I+1})/kT] \end{array} \right., \quad (2.18)$$

$$\Sigma N(m) = N ; \quad (2.19)$$

gdzie: N jest liczbą jąder w próbce, T jest temperaturą bezwzględną, k jest stałą Boltzmanna.

Zróznicowanie obsadzeń decyduje o istnieniu wypadkowego momentu magnetycznego próbki $\vec{M}$. Moment ten jest sumą momentów magnetycznych poszczególnych jąder

$$M_z' = \sum \mu_z = \sum_m \mu(m) N(m), \quad (2.20)$$

$$\mu_z(m) = m \gamma \hbar,$$

$$M'_x = M'_y = \sum \mu_{x,y} = 0. \quad (2.21)$$

Z równania (2.13) wynika, że w płaszczyźnie XY prostopadłej do $\vec{B}_0$ żaden kierunek nie jest wyróżniony. Korzystając z równań (2.18), (2.19) i (2.20) otrzymuje się równanie:

$$M' = \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0 N}{3kT} I(I+1). \quad (2.22)$$

Jest to moment magnetyczny próbki wynikający z częściowego uporządkowania się momentów jądrowych w stanie równowagi pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego B_0 .

Moment magnetyczny przypadający na jednostkę objętości nosi nazwę *magnetyzacji*:

$$\vec{M} = \frac{\vec{M}}{V}. \quad (2.23)$$

2.7. Równania Blocha.

Problem ruchu wektora magnetyzacji $\vec{M}$ pod wpływem sumy pól: stałego i wirującego z jednoczesnym występowaniem procesu relaksacji został po raz pierwszy opracowany przez F. Blocha. Napisał on słynne równanie, zwane dziś równaniem Blocha, które ma podstawowe znaczenie w teorii rezonansów magnetycznych [80]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) - \vec{i} \frac{M_x}{T_2} - \vec{j} \frac{M_y}{T_2} - \vec{k} \frac{M_z - M_0}{T_1}, \quad (2.24)$$

gdzie: $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ są wersorami osi X, Y, Z;

człon $\gamma(\vec{M} \times \vec{B})$ opisuje precesję,

człon $-\vec{i} \frac{M_x}{T_2} - \vec{j} \frac{M_y}{T_2} - \vec{k} \frac{M_z - M_0}{T_1}$ opisuje procesy relaksacyjne;

T_1 jest tzw. czasem relaksacji spinowo-sieciowej,

T_2 jest tzw. czasem relaksacji spinowo-spinowej.

W ogólnej postaci równanie to jest trudne do rozwiązania. Na ogół rozwiązuje się je w stanie ustalonym, który można uzyskać, gdy pole $\vec{B}_1$ działa przez pewien czas wystarczający na to, aby wytworzył się stan równowagi między ruchem precesyjnym a relaksacyjnym. Oznacza to, że wektor magnetyzacji $\vec{M}$ jest nieruchomy w wirującym układzie współrzędnych. Rozwiązując zatem równanie (2.24) dla powyższego przypadku, zakłada się, że pole efektywne B_{ef} jest sumą pola stacjonarnego $\vec{B}_0$ i prostopadłego do niego pola $\vec{B}_1$ oscylującego z częstością ω . Wówczas pole $\vec{B}_1$ można rozłożyć na składowe $\vec{B}_x$ i $\vec{B}_y$:

$$\begin{cases} B_x = B_1 \cos \omega t \\ B_y = -B_1 \sin \omega t \end{cases} \quad (2.25)$$

natomiast całkowite pole B_{ef} ma postać:

$$B_{ef} = \vec{i} B_x + \vec{j} B_y + \vec{k} B_0. \quad (2.26)$$

Wprowadzając również nowe składowe magnetyzacji $\vec{M}$ jako: u i v , które są w rzeczywistości składowymi magnetyzacji w wirującym układzie współrzędnych, można wyrazić teraz składowe M_x i M_y poprzez u i v jako:

$$\begin{cases} M_x = u \cos \omega t - v \sin \omega t, \\ M_y = -u \sin \omega t - v \cos \omega t. \end{cases} \quad (2.27)$$

Przepisując ponownie równanie (2.25) i rozpisując je na trzy równania składowe dla poszczególnych kierunków otrzymuje się:

$$\begin{cases} \frac{d M_x}{d t} - \gamma(M_y B_0 - M_z B_y) + \frac{M_x}{T_2} = 0, \\ \frac{d M_y}{d t} - \gamma(M_z B_x - M_x B_0) + \frac{M_y}{T_2} = 0, \\ \frac{d M_z}{d t} - \gamma(M_x B_y - M_y B_x) + \frac{M_z}{T_1} = \frac{M_0}{T_1}. \end{cases} \quad (2.28)$$

Po wyznaczeniu pochodnych czasowych równań (2.27), pamiętając o zależnościach transformujących (2.28) oraz przy uwzględnieniu, że $\left(\frac{d \vec{M}}{d t} \right)_{X'Y'Z'} = 0$, otrzymuje się układ równań opisujący ruch składowych magnetyzacji w wirującym układzie współrzędnych $X'Y'Z'$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{u}{T_2} + \Delta \omega v = 0 \\ \frac{v}{T_2} - \Delta \omega u + \gamma M_z B_1 = 0 \\ -\gamma B_1 v + \frac{M_z}{T_1} = \frac{M_0}{T_1} \end{array} \right. \quad (2.29)$$

gdzie: $\omega_0 = \gamma B_0$ i $\Delta \omega = \omega_0 - \omega$.

Ostatecznie rozwiązaniem układu równań czasowych zmian składowych magnetyzacji $\vec{M}$ ma postać:

$$\left\{ \begin{array}{l} u = M_0 \frac{\gamma B_1 \Delta \omega T_2^2}{1 + \Delta \omega^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \\ v = -M_0 \frac{\gamma B_1 T_2^2}{1 + \Delta \omega^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_2 T_1}, \\ M_z = M_0 \frac{1 + \Delta \omega T_2^2}{1 + \Delta \omega^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}. \end{array} \right. \quad (2.30)$$

Z polem $\vec{B}_1$ można powiązać dynamiczną podatność magnetyczną składającą się z części dyspersyjnej, zgodnej w fazie z polem oscylującym, oznaczonej, jako χ' oraz z części absorpcyjnej, przesuniętej w fazie o kąt $\pi/2$ oznaczonej, jako χ'' i stanowiącej wielkość na podstawie, której dokonujemy detekcji linii NMR. Wówczas składową magnetyzacji na przykład x-ową można przedstawić jako [78]:

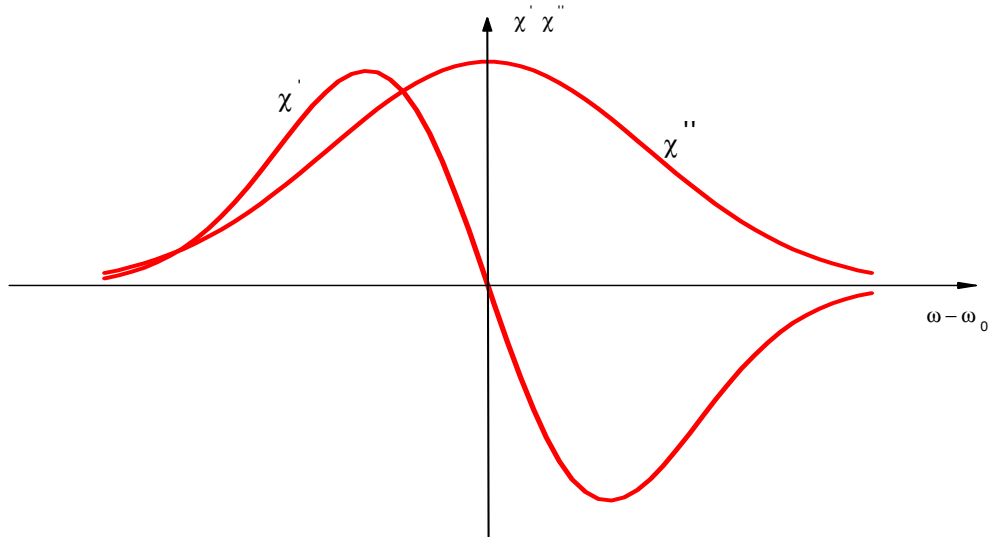
$$M_x = B_1 (\chi' \cos \omega t - \chi'' \sin \omega t), \quad (2.31)$$

gdzie:

$$\begin{cases} \chi' = \omega_0 \chi_0 T_2 \frac{\Delta \omega T_2 S}{1 + \Delta \omega^2 T_2^2 S}, \\ \chi'' = \omega_0 \chi_0 T_2 \frac{S}{1 + \Delta \omega^2 T_2^2 S}. \end{cases} \quad (2.32)$$

Wprowadza się tutaj tzw. czynnik nasycenia $S = \frac{1}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$ oraz statyczną podatność

magnetyczną zdefiniowaną jako: $\chi_0 = \frac{M_0}{B_0}$.



Rys.2.3. Wykres funkcji $\chi'(\Delta \omega)$ oraz funkcji $\chi''(\Delta \omega)$.

W warunkach rezonansu gdy częstość pola wirującego jest równa częstości Larmora ($\omega_0 = \omega$) składowa dyspersyjna χ' jest równa zero natomiast χ'' osiąga wartość maksymalną:

$$\begin{cases} \chi'(\Delta \omega) = 0, \\ \chi''(\Delta \omega) = \omega_0 \chi_0 T_2 S. \end{cases} \quad (2.33)$$

2.8. Oddziaływanie dipolowe.

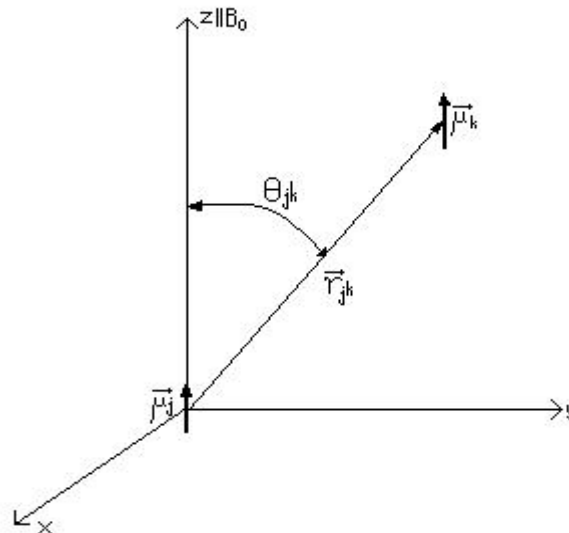
Dominującym oddziaływaniem wewnętrznym momentów magnetycznych protonów w ciele stałym, przy jednocześnie nieobecności oddziaływania kwadrupolowego, jest oddziaływanie dipolowe. Hamiltonian H dla układu spinów jądrowych jest równy sumie hamiltonianu Zeemana H_z i hamiltonianu oddziaływania dipolowego:

$$H = H_z + H_d. \quad (2.34)$$

Według klasycznej teorii pola energię potencjalną oddziałujących ze sobą dwóch dipoli o momentach magnetycznych $\vec{\mu}_j$ oraz $\vec{\mu}_k$ wyraża się wzorem:

$$E = \frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{jk})(\vec{\mu}_k \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5}, \quad (2.35)$$

gdzie: $\vec{r}_{jk}$ jest wektorem łączącym dipol $\vec{\mu}_j$ z dipolem $\vec{\mu}_k$.



Rys.2.4. Para oddziałujących dipoli o momentach magnetycznych $\vec{\mu}_j, \vec{\mu}_k$ w zewnętrznym polu magnetycznym $\vec{B}_0$.

Po podstawieniu do równania (2.35) wyrażeń $\vec{\mu}_j = \gamma_j \hbar \vec{I}_j$ i $\vec{\mu}_k = \gamma_k \hbar \vec{I}_k$ gdzie $\vec{I}_j, \vec{I}_k$ oznaczają operatory momentu pędu, hamiltonian oddziaływania dipolowego wyrażony we współrzędnych biegunowych można przedstawić następująco:

$$H_d = \frac{\gamma_j \gamma_k \hbar^2}{\vec{r}^3} (A + B + C + D + E + F), \quad (2.36)$$

gdzie: poszczególne człony hamiltonianu dipolowego wynoszą:

$$\left\{ \begin{array}{l} A = I_{jz} I_{kz} (1 - 3 \cos^2 \Theta) \\ B = -\frac{1}{4} (I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+) (1 - 3 \cos^2 \Theta) \\ C = -\frac{3}{2} (I_j^+ I_{kz} + I_{jz} I_k^+) \sin \Theta \cos \Theta \exp(-i\varphi) \\ D = -\frac{3}{2} (I_j^- I_{kz} + I_{jz} I_k^-) \sin \Theta \cos \Theta \exp(i\varphi) \\ E = -\frac{3}{4} I_j^+ I_k^+ \sin^2 \Theta \exp(-2i\varphi) \\ F = -\frac{3}{4} I_j^- I_k^- \sin^2 \Theta \exp(2i\varphi) \end{array} \right. \quad (2.37)$$

Kąty Θ i φ oznaczają odpowiednio biegunowy i azymutalny kąt wektora $\vec{r}$ w biegunowym układzie współrzędnych, w którym kierunek pola B_0 jest równoległy do osi Z. Operatory kreacji I^+ i anihilacji I^- można zdefiniować za pomocą operatorów I_x i I_y następująco:

$$\left\{ \begin{array}{l} I^+ = I_x + i I_y, \\ I^- = I_x - i I_y. \end{array} \right. \quad (2.38)$$

Znaczenie poszczególnych składników we wzorach (2.37), można zinterpretować na podstawie układu dwóch oddziałujących ze sobą momentów magnetycznych. Energia Zeemana takiego układu wynosi:

$$E_z = -\gamma \hbar B_0 m_j - \gamma \hbar B_0 m_k. \quad (2.39)$$

Oznacza to, że para jednakowych spinów może mieć trzy możliwe energie Zeemana. Składnik A hamiltonianu jest proporcjonalny do $I_{jz} I_{kz}$ i jest odpowiedzialny za przejście ze stanu $|m_j m_k\rangle$ do stanu $\langle m_j m_k|$. Składnik B jest proporcjonalny do wyrażenia $I_j^+ I_k^- + I_j^- I_k^+$ i opisuje przejście ze stanu $|m_j m_k\rangle$ do $\langle m_{j+1} m_{k-1}|$ lub do $\langle m_{j-1} m_{k+1}|$. Należy zwrócić uwagę, że składniki A i B są związane z przejściami kwantowymi niezmiennymi całkowitej energii układu. Wyrazy C i D opisują przejścia kwantowe między stanami o różnicy energii $\hbar \omega$, natomiast E i F opisują przejścia o energii $2\hbar \omega$. Jednak w układzie znajdującym się w równowadze termodynamicznej, prawdopodobieństwa przejść opisanych przez człony C, D, E i F są bardzo małe. Tak, więc do opisu zachowania się układu spinów w polu magnetycznym używa się hamiltonianu dipolowego zawierającego tylko człony A i B , co tworzy tak zwany obcięty hamiltonian dipolowy:

$$H_d = \frac{1}{2} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{\bar{r}^3} (1 - 3 \cos^2 \Theta) (3 I_{jz} I_{kz} - I_j I_k). \quad (2.40)$$

Hamiltonian uwzględniający oddziaływanie zeemanowskie oraz obcięty hamiltonian oddziaływania dipolowego ma wtedy postać:

$$H = \sum_k^N (-\gamma \hbar B_0 I_{zk}) + \frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{j,k} \frac{(1 - 3 \cos^2 \Theta_{jk})}{\bar{r}_{jk}^3} (3 I_{jz} I_{kz} - I_j I_k). \quad (2.41)$$

Kluczową rolę w oddziaływaniach dipolowych odgrywają ruchy molekularne. Odzwierciedlenie wpływu tych procesów można znaleźć w widmach NMR. Porównując widmo NMR dla cieczy z widmem uzyskanym dla ciała stałego okazuje się, że te pierwsze obejmuje bardzo wąski zakres częstości natomiast drugie są bardzo szerokie. Przyczyny tego zjawiska należy szukać w ruchach molekularnych, które uśredniając pola lokalne i prowadzą do zwężenia linii. Odwrotna sytuacja ma miejsce w ciałach stałych gdzie na skutek niezmienniczych w czasie położeń poszczególnych atomów, oddziaływania

dipolowe wytwarzają znaczące pola lokalne prowadzące do rozmycia się krzywej rezonansowej $\omega = \gamma (B_0 \pm \Delta B_{lok})$. Stąd tak duży wpływ na kształt linii NMR ma temperatura, której wzrost aktywuje ruchy od drgających przez rotacyjne aż po translacyjne prowadząc do zwięzania się linii NMR.

2.9. Drugi moment pochodnej linii NMR.

Znalezienie stanów własnych hamiltonianu $H = H_z + H_d$ jest niezwykle skomplikowane a w większości przypadków nieosiągalne. Dlatego niezwykle przydatna okazuje się metoda momentów wprowadzona przez Van Vleck'a [81]. Umożliwia ona analizę widm absorpcyjnych, z pominięciem obliczeń analitycznych. Okazuje się, że dla sieci sztywnej gdzie wzajemne położenia spinów nie ulegają zmianie w czasie, wartość drugiego momentu M_2 wiąże się ściśle z hamiltonianem oddziaływania dipolowego a konkretnie z tzw. hamiltonianem obciętym poprzez związek:

$$M_2 = \frac{-Tr \{ [H_d, I_x]^2 \}}{Tr \{ I_x^2 \}}. \quad (2.42)$$

Ostatecznie drugi moment według van Vleck'a określa wzór:

$$M_2 = \frac{3}{4} \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \frac{1}{N} \sum_{j \neq k}^N \frac{(1 - 3 \cos^2 \Theta)^2}{\bar{r}_{jk}^6}, \quad (2.43)$$

gdzie: N jest liczbą oddziałujących spinów.

Wartość drugiego momentu M_2 funkcji $g(\omega)$ możemy również opisać wyrażeniem:

$$M_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 g(\omega) d\omega, \quad (2.44)$$

gdzie: funkcja $g(\omega)$ będąca widmem absorpcyjnym musi być znormalizowana, tzn:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) d\omega = 1. \quad (2.45)$$

Najczęściej w doświadczeniu rejestruje się pochodną funkcji $g(\omega)$, którą definiuje się jako: $f(\omega) = Ag'(\omega)$, gdzie A jest współczynnikiem proporcjonalności [65]. Całkując prawą stronę równania (2.44) przez części otrzymuje się:

$$M_2 = -\frac{1}{3} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^3 g'(\omega) d\omega = -\frac{1}{3A} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^3 f(\omega) d\omega. \quad (2.46)$$

Analogicznie całkując przez części lewą stronę wyrażenia (2.45) otrzymuje się:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) d\omega = - \int_{-\infty}^{\infty} \omega g'(\omega) d\omega = -\frac{1}{A} \int_{-\infty}^{\infty} \omega f(\omega) d\omega, \quad (2.47)$$

wówczas współczynnik A można zapisać jako:

$$A = - \int_{-\infty}^{\infty} \omega f(\omega) d\omega. \quad (2.48)$$

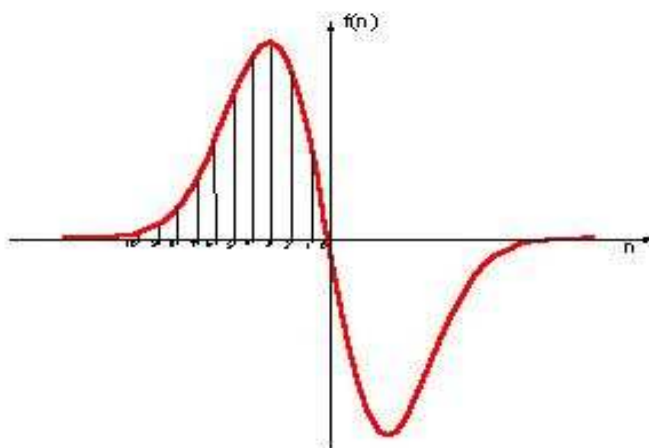
W rezultacie wartość drugiego momentu pochodnej krzywej $g(\omega)$ będzie miała postać:

$$M_2 = \frac{1}{3} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \omega^3 f(\omega) d\omega}{\int_{-\infty}^{\infty} \omega f(\omega) d\omega}. \quad (2.49)$$

W celu obliczenia wartości M_2 krzywej rezonansowej zarejestrowanej w doświadczeniu można podzielić ją na n równych części o długości c względem osi $x = \omega$. Dzięki temu można przejść z całkowania na sumowanie a wyrażenie (2.49) przyjmuje postać:

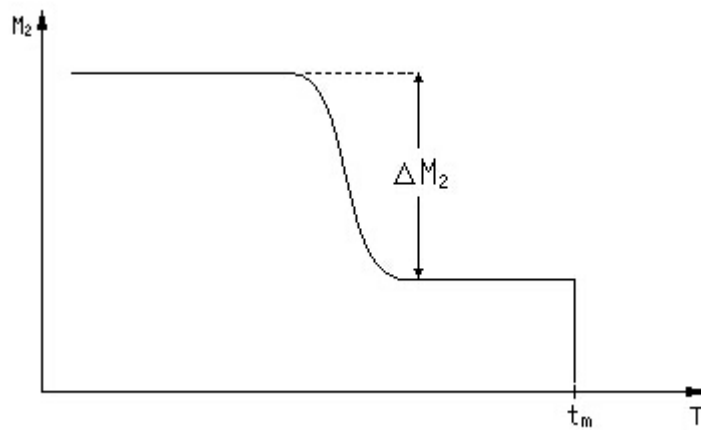
$$M_2 = \frac{c^2}{3} \frac{\sum_0^{\infty} n^3 f(n)}{\sum_0^{\infty} n f(n)}, \quad (2.50)$$

gdzie: c jest wartością zmiany pola magnetycznego przypadającego na długość odcinka c .



Rys.2.5. Krzywa rezonansowa podzielona na n części o szerokości c względem osi ω w celu obliczenia M_2 za pomocą równania (2.50).

Należy zwrócić uwagę, że jest to bardzo czuła metoda określania odległości między atomami w ciałach stałych, ponieważ drugi moment jest odwrotnie proporcjonalny do szóstej potęgi odległości międzyjądrowych [82, 83]. Dzięki temu dostarcza ona informacji o strukturze wewnętrznej badanego związku oraz jest wykorzystywana do badania ruchów wewnątrzcząsteczkowych, ponieważ wraz z ich pojawieniem się następuje gwałtowna redukcja drugiego momentu. Skokowe zmiany M_2 pochodnej linii rezonansowej są świadectwem strukturalnego przejścia fazowego [84, 85].



Rys.2.6. Redukcja drugiego momentu wraz ze wzrostem temperatury. ΔM_2 charakteryzuje aktywowany ruch, natomiast t_m jest temperaturą topnienia.

2.10. Czas relaksacji T_1 (spin-siatka).

Rozważając układ N jąder o spinie $\frac{1}{2}$ [76], umieszczonych w zewnętrznym polu magnetycznym $\vec{B}_0$, wprowadzając wartości N_+ i N_- , które będą oznaczały liczbę jąder znajdujących się odpowiednio w stanach o magnetycznej liczbie kwantowej $m = \frac{1}{2}$ i $m = -\frac{1}{2}$, w momencie, gdy przyłożone zostaje do tego układu pole $\vec{B}_1$, spełniające warunek rezonansu, zmieniają się liczby obsadzeń N_+ i N_- . Jeśli oznaczyć poprzez W_{+-} prawdopodobieństwo przejścia jądra w jednostce czasu z poziomu od $m = \frac{1}{2}$ do $m = -\frac{1}{2}$ a poprzez W_{-+} odwrotnie, wówczas zmianę obsadzenia można zapisać, jako:

$$\frac{d N_+}{d t} = N_- W_{-+} - N_+ W_{+-} . \quad (2.51)$$

Przyjmując, że prawdopodobieństwa $W_{+-} = W_{-+} = W$, po wprowadzeniu nowych parametrów w postaci:

$$\begin{aligned}
 N &= N_+ + N_-, \\
 n &= N_+ - N_-,
 \end{aligned}
 \tag{2.52}$$

równanie (2.51) będzie miało postać:

$$\begin{aligned}
 \frac{d N_+}{d t} &= W (N_- - N_+) = -W n, \\
 N_+ &= \frac{N + n}{2}, \\
 \frac{d}{d t} \left(\frac{N + n}{2} \right) &= -W n \Rightarrow \frac{d n}{d t} = -2 W n.
 \end{aligned}
 \tag{2.53}$$

Rozwiązaniem powyższego równania jest zależność:

$$n(t) = n(0) \exp(-2 W t). \tag{2.54}$$

Zgodnie z równaniem (2.54) po dostatecznie długim czasie ustali się równowaga pomiędzy układem spinów i promieniowaniem, co w rezultacie prowadziłoby do przzerwania zjawiska rezonansu. Jednakże obsadzeniami N_+ i N_- rządzi statystyka Boltzmannna i spełniony jest wówczas warunek:

$$\frac{N_-}{N_+} = \exp \left(-\frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \right). \tag{2.55}$$

Zatem istnieje mechanizm wywołujący przejścia pomiędzy stanami opisanymi liczbami N_+ i N_- : oddziaływania spinów jądrowych z siecią. Innymi słowy układ relaksuje do stanu równowagi. Bloembergen, Purcell i Pound (BPP) [86] założyli, że wymiana energii pomiędzy rezerwuarem energii spinowej i siecią zachodzi dzięki oddziaływaniu jądrowych momentów magnetycznych z momentami magnetycznymi z najbliższego otoczenia, które są źródłem pól lokalnych zmieniających się w czasie na skutek ruchów molekularnych.

Jeśli oznaczyć poprzez W_{12} prawdopodobieństwo przejścia w jednostce czasu ze stanu (+) do stanu (-) a poprzez W_{21} prawdopodobieństwo przejścia odwrotnego, wówczas równanie opisujące zmianę obsadzeń poziomów (+) i (-) w czasie w warunkach rezonansowych będzie miało postać:

$$\frac{d N_+}{d t} = N_- W_{21} - N_+ W_{12}. \quad (2.56)$$

Podobnie jak poprzednio wprowadzając nowe parametry:

$$\begin{aligned} n &= N_+ - N_- \\ N &= N_+ + N_- \end{aligned}, \quad (2.57)$$

otrzymuje się wówczas równanie:

$$\frac{d n}{d t} = N (W_{21} - W_{12}) - n (W_{21} + W_{12}). \quad (2.58)$$

Ostatecznie dochodzi się do równania:

$$\frac{d n}{d t} = \frac{n_0 - n}{T_1}, \quad (2.59)$$

gdzie:

$$n_0 = N \frac{W_{21} - W_{12}}{W_{21} + W_{12}}, \quad (2.60)$$

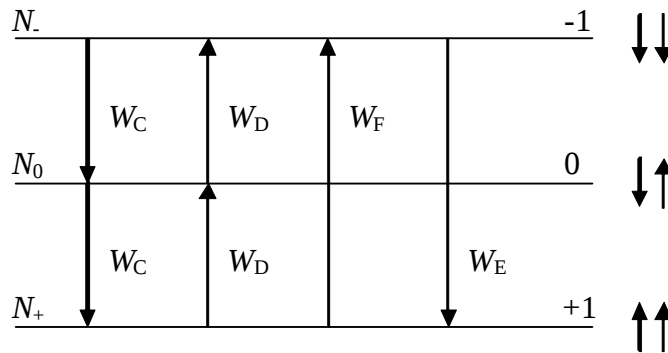
$$\frac{1}{T_1} = W_{12} + W_{21}.$$

Wartość T_1 nazywa się *czasem relaksacji spinowo-sieciowej*, gdyż jest ona miarą szybkości dochodzenia układu spinów do równowagi. Rozwiązaniem równania (2.59) przy założeniu warunków początkowych $n = 0$ dla $t = 0$ jest równanie w postaci:

$$n(t) = n_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right). \quad (2.61)$$

Mnożąc stronami powyższe równanie przez średnią wartość z-owej składowej momentu magnetycznego $\langle \mu_z \rangle$ otrzymuje się równanie opisujące dochodzenie do równowagi z-owej składowej namagnesowania M_z (2.28).

Rozważając parę oddziałujących spinów [87], która tworzy układ kwantowy opisany przez trzy poziomy energetyczne, poszczególne człony hamiltonianu oddziaływania dipolowego (2.36) odpowiedzialne są za przejścia pomiędzy tymi poziomami z określonymi prawdopodobieństwami jak pokazuje poniższy rysunek:



Rys.2.7. Poziomy energetyczne i prawdopodobieństwa przejść dla pary oddziałujących spinów. W_C , W_D , W_E , i W_F są prawdopodobieństwami przejść związanymi z członami hamiltonianu dipolowego (2.37).

Okazuje się, że dla przypadku dwóch spinów wzór (2.60) przyjmuje postać:

$$\frac{1}{T_1} = W_1 + 2 W_2, \quad (2.62)$$

gdzie:

$$W_1 = \left| \langle 0 | H_D | 1 \rangle \right|^2 J_1(\omega), \quad (2.63)$$

$$W_2 = \left| \langle -1 | H_D | 1 \rangle \right|^2 J_2(\omega),$$

gdzie: $J_1(\omega)$, $J_2(\omega)$ są, tzw. gęstościami spektralnymi, będącymi transformatami Fouriera funkcji autokorelacji (2.65) funkcji f_1 i f_2 wchodzących do hamiltonianu oddziaływania dipolowego:

$$f_1 = -\frac{3}{2} \gamma^2 \hbar^2 r_0^{-3} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}, \quad (2.64)$$

$$f_2 = -\frac{3}{2} \gamma^2 \hbar^2 r_0^{-3} \sin^2 \theta e^{i2\varphi}.$$

Tymczasem funkcja autokorelacji zdefiniowana jest jako:

$$G_m(\tau) = \overline{f_m^*(t+\tau) f_m(t)}. \quad (2.65)$$

Transformaty Fouriera funkcji autokorelacji dają szukane funkcje gęstości spektralnej:

$$J_j(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_j(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau = (\text{cons.})_j \frac{2 \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}. \quad (2.66)$$

Wynikiem teorii BPP jest znane równanie opisujące czas relaksacji T_1 :

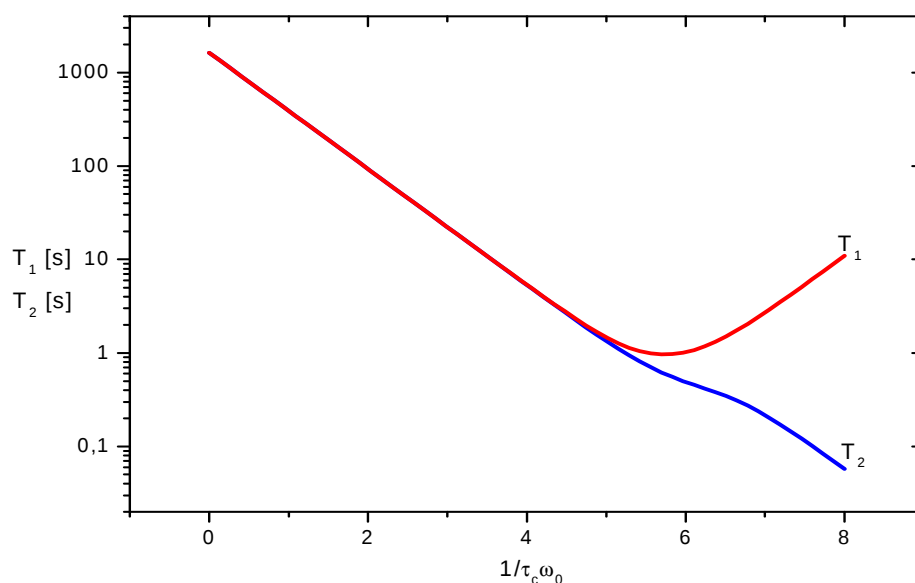
$$\frac{1}{T_1} = \frac{6}{20} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} \right), \quad (2.67)$$

które może być również wyrażone poprzez redukcję drugiego momentu ΔM_2 :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} \Delta M_2 \gamma^2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4 \tau_c}{1 + 4 \omega_0^2 \tau_c^2} \right), \quad (2.68)$$

gdzie: r jest odległością między oddziałującymi spinami, natomiast τ_c jest czasem korelacji ruchu dwuprotonowej molekuly, jako całości.

Czas ten można scharakteryzować, jako potrzebny molekułce do zmiany swojego położenia o kąt $\sqrt{2/3}$ radianów. ΔM_2 jest zmianą drugiego momentu wynikająca z uśredniania M_2 poprzez rozpatrywany ruch, w którym molekuly biorą udział [88, 89].



Rys.2.8. Zależność T_1 i T_2 od odwrotności $\frac{1}{\omega_0 \tau_c}$.

Krzywa T_1 osiąga minimum dla iloczynu $\omega \tau_c = 0.616$, gdy częstość ruchu odpowiada częstości pracy spektrometru.

Powyższe krzywe z rysunku **Rys.2.9** wykreślone są przy założeniu prawa Arrheniusa, które przedstawia się następująco:

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right). \quad (2.69)$$

Wykonując pomiary czasu relaksacji T_1 w funkcji temperatury otrzymuje się informacje o charakterze ruchu oraz o energii aktywacji tego ruchu E_a .

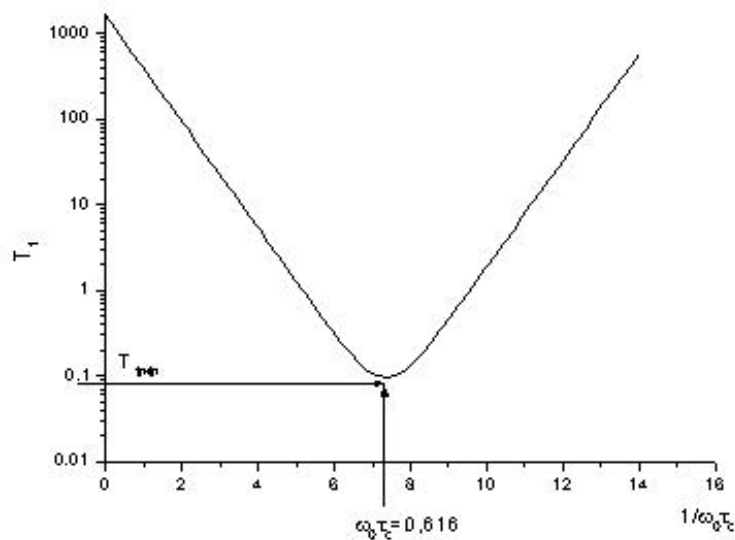
Rysunek **Rys.2.9** przedstawia teoretyczną zależność czasu relaksacji T_1 od odwrotności temperatury T przy założeniu arrheniusowskiej zależności czasu korelacji od temperatury. Po prawej stronie minimum (niższe temperatury) ruch badanej molekuly jest wolniejszy od częstości obserwacji $\omega \tau_c \gg 0.616$ i wówczas wzór BPP dla T_1 zapisać można w postaci przybliżonej:

$$\frac{1}{T_1} = C \frac{2}{\omega^2 \tau_c}, \quad (2.70)$$

gdzie: C jest stałą sprzężenia $C = \frac{2}{3} \Delta M_2 \gamma^2$.

Po prawej stronie minimum z kolei (wyższe temperatury) ruch jest szybszy i $\omega \tau_c \ll 0.616$. Tu przybliżenie BPP dla T_1 wygląda następująco:

$$\frac{1}{T_1} = C 5 \tau_c. \quad (2.71)$$



Rys.2.9. Zależność T_1 od odwrotności czasu korelacji.

Oba równania (2.70) i (2.71) w skali logarytmu T_1 od odwrotności temperatury $1/T$ opisują proste, z nachylenia, dla których można odczytać energię aktywacji charakterystyczną dla określonej reorientacji molekularnej [90].

Rozdział III

Spektroskopia dielektryczna.

3.1. Przenikalność dielektryczna.

Przenikalność dielektryczną ośrodka można określić, jako stosunek pojemności kondensatora między okładkami, w którym umieszczono badaną substancję, do pojemności tego kondensatora w próżni. Pojemność kondensatora wypełnionego nieprzewodzącym materiałem wzrasta, ponieważ część ładunku powierzchniowego zgromadzonego na okładkach kondensatora jest kompensowana przez ładunek indukowany na powierzchni dielektryka przez zewnętrzne pole elektryczne.

Miarą tego ładunku jest moment dipolowy jednostki objętości $\vec{P}$, zwany potocznie *polaryzacją*. Całkowita polaryzacja w każdym materiale jest sumą trzech efektów wywołanych przyłożeniem zewnętrznego pola elektrycznego:

- a) deformacji powłoki elektronowej atomów – polaryzacja elektronowa $\vec{P}_e$;
- b) rozsunienia się atomów w cząsteczce – polaryzacja atomowa $\vec{P}_a$;
- c) w przypadku molekuł mających trwały moment dipolowy porządkowanie orientacyjne dipoli (jeśli mają one swobodę orientacji) – polaryzacja orientacyjna $\vec{P}_o$;

Wektor $\vec{P}$ związany jest ze stałą dielektryczną ϵ' i wektorem zewnętrznego pola elektrycznego $\vec{E}$ następującym wzorem:

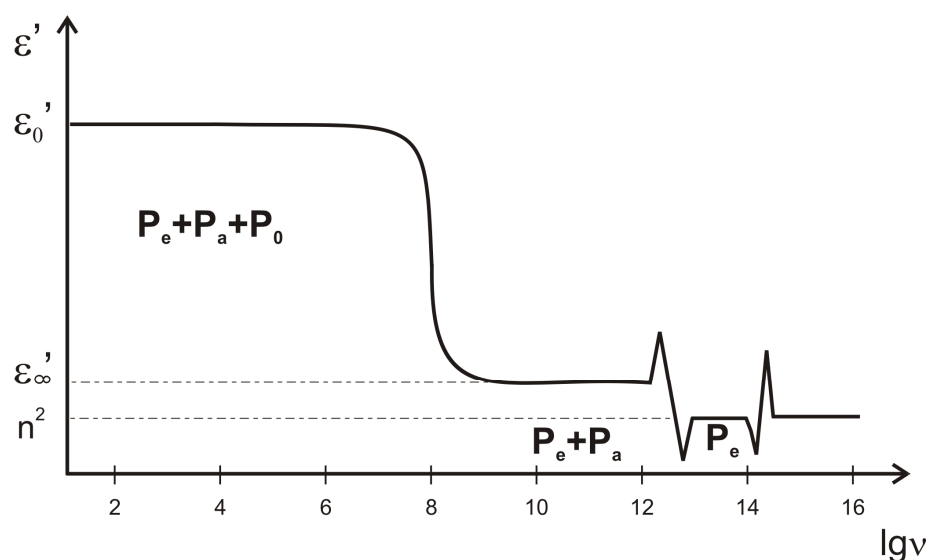
$$(\epsilon' - 1) \vec{E} = 4\pi \vec{P}. \quad (3.1)$$

Przedstawiając wektor polaryzacji $\vec{P}$, jako addytywne oddziaływanie N elementarnych dipoli $\vec{\mu}$, z których każdy powstał pod wpływem działania wewnątrz-molekularnego pola elektrycznego E_{lok} (pole lokalne), otrzymuje się równanie:

$$(\epsilon' - 1) \vec{E} = 4\pi \vec{P} = 4\pi N \alpha \vec{E}_{lok}, \quad (3.2)$$

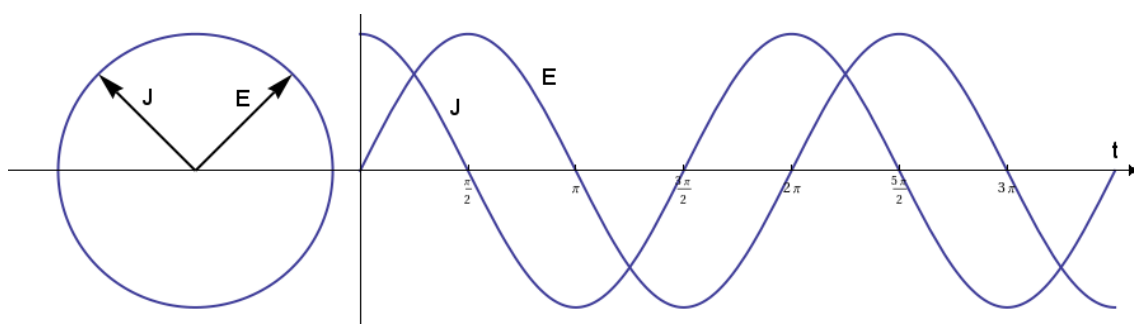
gdzie: α nosi nazwę polaryzowalności lub współczynnika polaryzacji i jest miarą średniego momentu dipoli na jednostkę natężenia pola. W zależności od modelu pola lokalnego $\vec{E}_{lok}$ otrzymuje się różne wyrażenia na równanie (3.2) [91-95].

Polaryzacja – a tym samym przenikalność dielektryczna jest funkcją częstości zewnętrznego pola elektrycznego. Szybkość ustalania się równowagi po ustąpieniu działania zewnętrznego pola jest dla poszczególnych typów polaryzacji różna. Odpowiednio czas zaniku polaryzacji elektronowej jest rzędu 10^{-15} sek., polaryzacji atomowej $10^{-12} - 10^{-13}$ sek., natomiast dla polaryzacji orientacyjnej czas ten zależy od budowy molekuł, oddziaływań międzymolekularnych, temperatury i waha się w granicach $10^{-6} - 10^{-12}$ sek. [92]. W związku z tym w miarę wzrostu częstości zewnętrznego pola, wkłady od poszczególnych typów polaryzacji będą kolejno znikać. W zakresie częstości wyższych dipole nie nadążają za zmianami pola, co powoduje zmniejszanie się polaryzacji. Zakres ten nazywany jest zakresem *dyspersji dielektrycznej* [91-92] (**Rys.3.1**).

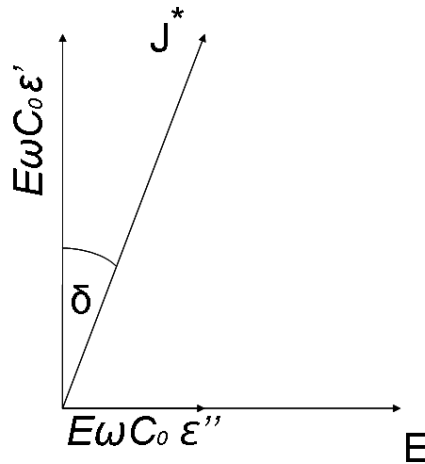


Rys.3.1. Dyspersja dielektryczna.

Rozważając kondensator wypełniony bezstratnym dielektrykiem, tzn. takim materiałem, który nie absorbuje energii pola elektrycznego, jeśli przyłożone zewnętrzne pole elektryczne zmienia się periodycznie $E = E_0 \cos \omega t$, wtedy pomiędzy napięciem i natężeniem prądu wytwarza się różnica faz równa $\pi/2$, którą można przedstawić graficznie w postaci rysunku **Rys.3.2**:



Rys.3.2. Przesunięcie fazowe prądu i napięcia w bezstratnym kondensatorze.



Rys.3.3. Diagram fazowy prądowo-napięciowy dla kondensatora ze stratnym dielektrykiem.

W przypadku, gdy dielektryk pochłania część energii pola, pojawia się składowa prądu równoległa do kierunku pola (tzw. prąd strat) i wypadkowy prąd jest przesunięty w fazie o kąt $\varphi < \pi/2$ w stosunku do napięcia (**Rys.3.3**), zwany jest on kątem strat dielektrycznych i określony jest wzorem:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}, \quad (3.3)$$

gdzie: ϵ' i ϵ'' określają odpowiednio składową rzeczywistą przenikalności elektrycznej związanej z energią gromadzoną w dielektryku i składową urojoną przenikalności elektrycznej, która jest proporcjonalna do energii traconej w jednym okresie zmiennego pola elektrycznego.

Zgodnie z rysunkiem **Rys.3.3** przenikalność elektryczną w zmiennym polu elektrycznym o częstotliwości ω należy rozpatrywać, jako wielkość zespoloną:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''. \quad (3.4)$$

Zespolona przenikalność jest wielkością opisującą własność materiału zależną od częstotliwości, temperatury, ciśnienia i struktury.

3.2. Dyspersja dielektryczna.

Proces polaryzacji orientacyjnej ma charakter relaksacyjny. Relaksacja może być określona jako opóźnienie reakcji układu na zmianę sił działających na układ. Można przyjąć, że polaryzacja dielektryka po usunięciu zewnętrznego pola elektrycznego maleje z czasem według funkcji wykładniczej:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.5)$$

gdzie: τ jest czasem relaksacji, tj. czasem, po upływie, którego polaryzacja zmaleje e razy w stosunku do swojej pierwotnej wartości.

Wychodząc z równań (3.1) i (3.5) można następujące wyrażenie na zespoloną przenikalność dielektryczną ϵ^* w funkcji częstości zewnętrznego pola ω (3.4) przedstawić w postaci tzw. równania Debye'a – Pellata [93, 96]:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (3.6)$$

gdzie: ϵ_0 jest statyczną przenikalnością elektryczną dla częstotliwości $\omega = 0$, natomiast ϵ_∞ jest przenikalnością elektryczną dla bardzo dużej częstotliwości. Wielkość $\Delta\epsilon = \epsilon'_0 - \epsilon'_\infty$ nazywana jest siłą relaksacji.

Rozdzielając równanie (3.6) na część rzeczywistą i urojoną otrzymuje się:

$$\epsilon' = \epsilon'_\infty + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (3.7)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (3.8)$$

Z równań (3.7) i (3.8) można zauważyć, że ϵ'' maleje zarówno dla małych jak i dużych częstości i osiąga maksimum przy $\omega_m = \frac{1}{\tau}$ (tzw. częstość krytyczna),

gdzie: τ jest czasem potrzebnym do ustawienia się dipoli w kierunku pola elektrycznego, zwanym czasem relaksacji. Dla częstości znacznie większych od ω_m polaryzacja pozbawiona udziału dipoli zaczyna znów nadążać za zmianami pola i absorpcja znika.

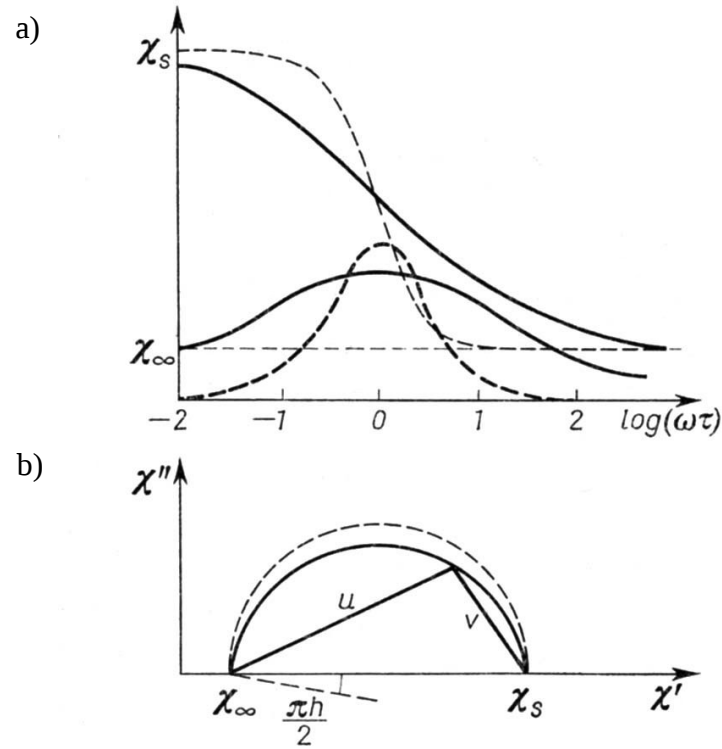
Przebieg rzeczywistej i urojonej części przenikalności elektrycznej ε' i ε'' w funkcji częstości pola przedstawia rysunek **Rys.3.4a** (linia przerywana). Cole i Cole zaproponowali wykres równania (3.6) w sposób wygodniejszy dla ilościowej interpretacji [97]. Mianowicie, przez wyeliminowanie parametru $\omega\tau$ z równań dla rzeczywistej i urojonej części przenikalności elektrycznej (3.7) i (3.8) otrzymuje się:

$$(\varepsilon'')^2 + \left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon'_0 + \varepsilon'_\infty}{2} \right)^2 = \left(\frac{\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty}{2} \right)^2, \quad (3.9)$$

które jest równaniem okręgu. Sens fizyczny ma tylko półokrąg dla ε'' dodatnich (**Rys.3.4b** -krzywa przerywana). Czas relaksacji τ wyznacza się ze związku:

$$\omega \tau = \frac{V}{U}, \quad (3.10)$$

gdzie: V i U są częściami okręgu, poprowadzonymi z punktu na okręgu odpowiadającego częstości ω do punktów $\varepsilon'' = 0$. Mianowicie przez U oznacza się odległość punktu doświadczalnego od ε_∞ , a przez V oznacza się odległość punktu doświadczalnego od ε_0 .



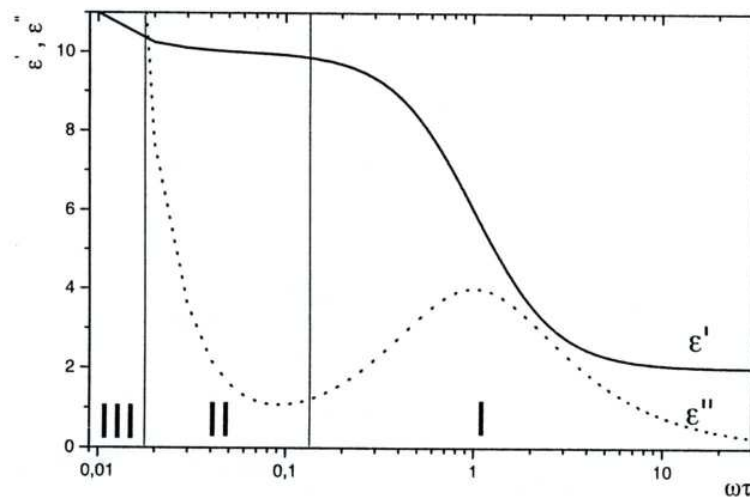
Rys.3.4. Graficzne przedstawienie równania Debeye'a - Pellatta, a) wykresy dyspersji i absorpcji; b) wykresy Cole-Cole /krzywe przerywane – dla pojedynczego czasu relaksacji, krzywe ciągłe – dla widma czasów relaksacji/.

Równania (3.7, 3.8) opisują relaksację dielektryczną dielektryka zawierającego jedynie relaksujące dipole elektryczne. Natomiast w realnych dielektrykach mogą również występować niezwiązane ładunki elektryczne, które pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego mogą się przemieszczać i przez to wpływać na urojoną część przenikalności elektrycznej ε'' . Uwzględniając przewodnictwo stałoprądowe σ , urojona część przenikalności elektrycznej przyjmuje postać:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega \tau)^2} \omega \tau + \frac{\sigma}{\omega^s}, \quad (3.11)$$

gdzie: wykładnik $s=1$ dla polaryzacji związanej tworzeniem niezwiązanych ładunków elektrycznych w niejednorodnych materiałach.

Ze wzoru (3.11) wynika, że przewodnictwo elektryczne σ badanej substancji wnosi największy wkład do urojonej części przenikalności ϵ'' dla małych częstotliwości pomiarowych ω . Oprócz przewodnictwa, interpretacje eksperymentalnych wyników pomiarów dielektrycznych utrudnia także tzw. *efekt polaryzacji elektrod* wynikający z gromadzenia się jonów przy elektrodach, który w bardzo istotny sposób wpływa zarówno na rzeczywistą ϵ' , jak i urojoną ϵ'' część przenikalności elektrycznej w zakresie bardzo małych częstotliwości pomiarowych oraz w wyższych temperaturach, gdzie zaczyna występować zjawisko *dyfuzji jonów*. Na rysunku **Rys.3.5** przedstawiono schematycznie, jak wpływają na kształt częstotliwościowej zależności ϵ' i ϵ'' efekty opisane wyżej.



Rys 3.5. Schematyczna zależność ϵ' oraz ϵ'' w funkcji częstotliwości pola mierzącego.
 obszar **I** – efekt relaksacji dielektrycznej; obszar **II** – wpływ przewodnictwa na ϵ'' ;
 obszar **III** – wpływ efektu polaryzacji elektrod na ϵ' .

W obszarze **I** obserwuje się charakterystyczne maksimum urojonej części przenikalności elektrycznej ϵ'' oraz zmianę rzeczywistej części przenikalności elektrycznej ϵ' związaną z relaksacją dielektryczną w obszarze częstotliwości mierzących spełniających warunek $\omega\tau \sim 1$. W obszarze **II** wraz ze zmniejszeniem się wartości częstotliwości ω można zauważyć gwałtowny wzrost wartości urojonej części przenikalności elektrycznej ϵ'' , co zgodnie z równaniem (3.10) jest skutkiem wpływu przewodnictwa σ . Natomiast w obszarze **III** dla najniższych częstotliwości obserwuje się

wzrost wartości rzeczywistej części przenikalności elektrycznej ε' spowodowany efektem polaryzacji elektrod [98].

3.3. Czas relaksacji.

Zgodnie z teorią Debye'a [93] czas relaksacji jest wielkością, która określa częstotliwość $f_{\max}$, przy której urojona część przenikalności dielektrycznej ε'' osiąga swoją największą wartość. Wielkość ta jest związana z własnymi drganiami cząsteczek w badanym układzie. W przypadku cząsteczek polarnych, w skutek ich ruchliwości dipole ułożą się równomiernie we wszystkich kierunkach, a ich pola elektryczne równoważą się wzajemnie. W polu elektrycznym, w wyniku działania zewnętrznego pola elektrycznego dipole ulegają częściowej orientacji. Po usunięciu zewnętrznego pola elektrycznego układ stopniowo wraca do swojego stanu równowagi. Proces, w którym układ dąży do stanu równowagi można opisać następującą funkcją:

$$\phi(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_D}\right)}, \quad (3.12)$$

gdzie: τ_D - jest czasem relaksacji dielektrycznej, która opisuje szybkość narastania i zaniku polaryzacji w czasie, t - czas.

Powrót układu do stanu równowagi jest ściśle zależny od stanu skupienia badanego układu, budowy molekuly oraz parametrów zewnętrznych, takich jak ciśnienie czy też temperatura. Funkcję (3.12) można także napisać w następujący sposób:

$$\frac{\Delta X}{\Delta X_0} = e^{-\left(\frac{t}{\tau_D}\right)}, \quad (3.13)$$

gdzie: ΔX_0 - określa stan początkowy układu, zaś ΔX - określa stan układu w nowych warunkach po zmianie temperatury lub ciśnienia.

Z zależności (3.13) można wnioskować, że czas relaksacji τ_D jest funkcją temperatury i ciśnienia. W badaniach spektroskopii dielektrycznej najczęściej bada się zależność przenikalności dielektrycznej ε w funkcji zmian temperatury.

W pomiarach przy stałej częstotliwości i zmiennej temperaturze wartości czasów relaksacji maleją wraz ze zwiększeniem się temperatury. W niskiej temperaturze czas relaksacji jest długi, polaryzacja nie nadąża za zmianami pola elektrycznego, natomiast rzeczywista część przenikalności dielektrycznej ε' dąży do ε_∞ . Z kolei w wyższej temperaturze, ε' zbliża się do ε_0 . W temperaturze maksymalnej, w której $\omega_c = \frac{1}{\tau_D}$, przenikalność dielektryczna ε osiąga wartość średnią.

3.4. Procesy relaksacji α , β , γ .

Po zaburzeniu układu przez czynnik zewnętrzny, po pewnym czasie układ wraca do stanu równowagi a czasowa zależność tego powrotu nazywana jest zjawiskiem relaksacji. Jeżeli zaburzającym czynnikiem jest zewnętrzne pole elektryczne, to natychmiast po jego włączeniu w dielektryku indukuje się polaryzacja elektronowa P_e i atomowa P_a , natomiast polaryzacja orientacyjna P_{or} narasta powoli i dopiero po pewnym czasie osiąga ona ustaloną wartość. Zjawisko narastania i zanikania polaryzacji orientacyjnej nazywane jest *relaksacją dielektryczną*.

Poznanie, mającej miejsce w złożonych układach molekularnych dynamiki molekularnej, oraz istoty zachodzących w nich procesów relaksacyjnych, jest zadaniem skomplikowanym i czasochłonnym. Wykorzystując różne metody badawcze takie jak magnetyczny rezonans jądrowy, spektroskopia dielektryczna i spektroskopia w podczerwieni można ustalić wpływ struktury na procesy fizyko-chemiczne makrocząsteczki i zachodzące w niej procesy relaksacyjne. W przypadku badań z wykorzystaniem spektroskopii dielektrycznej a w szczególności analizy relaksacji dielektrycznej ważną rolę odgrywa analiza zachowania się poszczególnych grup atomów

badanego układu w procesach związanych z dynamicznym zachowaniem się łańcucha, takich jak ruchy lokalne.

Badając związki chemiczne metodami spektroskopii dielektrycznej obserwuje się zachodzące w nich procesy relaksacyjne i wyznacza się dla tych procesów odpowiednie czasy relaksacji. Dla dielektryków zazwyczaj obserwuje się, w zależności od budowy i struktury, dwa lub trzy procesy relaksacji nazywane procesami α, β, γ , które charakteryzowane są przez różne wartości czasów relaksacji.

Proces relaksacyjny α jest związany z ruchem rotacyjnym molekuł i nazywany jest również relaksacją strukturalną. Jest on bardzo wolnym procesem relaksacyjnym, obejmującym swym zakresem czasy relaksacji ruchów segmentalnych łańcucha głównego, które związane są ze zmianami lepkości układu i wyrażają się dużymi zmianami wartości modułu sprężystości, głównie zachodzącymi w obszarze przejścia szklistego. Tego typu relaksację opisuje funkcja Havriliaka-Negami [99, 100, 101].

Proces relaksacyjny β opisuje zmiany szybsze niż w przypadku procesu α i uwidocznia się zawsze w wyższych od charakterystycznych dla α relaksacji częstotliwościach. Proces relaksacyjny β jest związany z ruchami fragmentów łańcucha głównego lub grup bocznych. Najczęściej jest on obserwowany, kiedy badany materiał jest już w stanie dynamicznego nieuporządkowania.

Z uwagi na to, że maksimum amplitud relaksacji β jest znacznie mniejsze od maksimum amplitudy relaksacji α , szybszy proces drugorzędowy często jest zamaskowany relaksacją α . To powoduje, że w pewnych zakresach temperatur jest praktycznie niemożliwie rozseparowanie obu procesów i wyznaczenie maksimum piku relaksacji β .

Omówione wyżej procesy relaksacyjne mają różną zależność temperaturową. Relaksację α nie da się opisać prawem Arrheniusa, natomiast maksimum piku relaksacji β „przesuwa” się z temperaturą zgodnie z prawem Arrheniusa.

W przypadku niektórych związków występuje ponadto trzeciorzędowa niskotemperaturowa relaksacja γ . Jest ona związana z ruchami grup przyłączonych do głównego lub bocznego łańcucha polimeru.

3.5. Rozkład czasów relaksacji.

Wiele eksperymentalnych danych wskazuje, że nie zawsze w badanych dielektrykach istnieje pojedynczy czas relaksacji. Z tego względu ogólnie należy rozpatrywać całe widmo czasów relaksacji. Równania Debye'a – Pellata (3.7, 3.8) dobrze opisują zjawisko relaksacji dipolowej, gdy w badanej substancji występuje jeden czas relaksacji τ i można pominąć oddziaływania międzymolekularne. W cieczach dipolowych, a czasami nawet niektórych ciałach stałych udaje się niekiedy interpretować wyniki, opierając się na prostym modelu Debye'a – Pellata. W większości przypadków w badanych materiałach obserwuje się kilka procesów relaksacyjnych opisanych rozkładem czasów relaksacji.

W tej sytuacji stosuje się równania Debye'a – Pellata z pewnymi empirycznymi współczynnikami. Dla symetrycznego rozkładu czasów relaksacji Cole i Cole [97] wprowadzili współczynnik $0 \leq \infty < 1$ definiowany równaniem:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty}' + \frac{\varepsilon_0' - \varepsilon_{\infty}'}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\infty}}, \quad (3.14)$$

gdzie: τ_0 oznacza najbardziej prawdopodobną wartość czasu relaksacji.

Konsekwencją rozkładu czasów relaksacji jest obniżenie środka półokręgu poniżej osi ε' oraz rozmycie krzywych dyspersji i absorpcji (**Rys.3.4b**) – krzywe ciągłe. Współczynnik ∞ można wyznaczyć z relacji wielkości kąta pomiędzy promieniem a osią ε' , natomiast czas relaksacji z równania:

$$\omega \tau_0 = \left(\frac{V}{U} \right)^{(1-\infty)}. \quad (3.10')$$

Alternatywne przedstawienie graficzne równania (3.6) z widmem czasów relaksacji zaproponowali Fuoss i Kirkwood [102]:

$$Z(\varepsilon'') \equiv \cosh^{-1} \left(\frac{\varepsilon''_{\max}}{\varepsilon''} \right) = \beta (\ln f_{\max} - \ln f), \quad (3.15)$$

gdzie: $0 \leq \beta < 1$, $\varepsilon''_{\max}$ jest maksymalną wartością strat dielektrycznych, natomiast $f_{\max} = \frac{\omega_m}{2\pi}$

jest częstotliwością krytyczną.

Wykreślając $Z(\varepsilon'')$ w funkcji $\ln f$, z nachylenia prostej otrzymuje się β , natomiast z przecięcia z osią częstotliwości - $f_{\max}$ (a tym samym τ). Parametr β związany jest z parametrem ∞ następującym związkiem [95]:

$$\beta \sqrt{2} = \frac{(1-\infty)}{\cos \left\{ \frac{(1-\infty)\pi}{4} \right\}}. \quad (3.16)$$

Wprowadzenie empirycznego parametru do równania (3.5) pozwala opisać również bardziej skomplikowany przypadek, gdy łuk okręgu od strony wysokich częstotliwości ulega spłaszczeniu. Davidson i Cole [103] wprowadzili parametr $0 \leq h < 1$, dzięki któremu zmodyfikowane równanie (3.6) dobrze wówczas opisuje eksperymentalne dane:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty}{(1 + i\omega\tau)^{1-h}}. \quad (3.17)$$

Najczęściej stosowaną funkcją w celu bardziej szczegółowego opisu zespolonej funkcji dielektrycznej odstępującej od prostego modelu Debye'a – Pellata (3.6) jest funkcja

Havriliaka-Negami [104], która zawiera w sobie parametry empiryczne wprowadzone przez Cole i Cole oraz Davidsona i Cole:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty}' + \frac{\varepsilon_0' - \varepsilon_{\infty}'}{(1 + (i\omega\tau)^{\beta})^{\alpha}}, \quad (3.18)$$

gdzie: α ($\alpha = 1 - h$) i β ($\beta = 1 - \infty$) są parametrami empirycznymi o wartościach od 0 do 1.

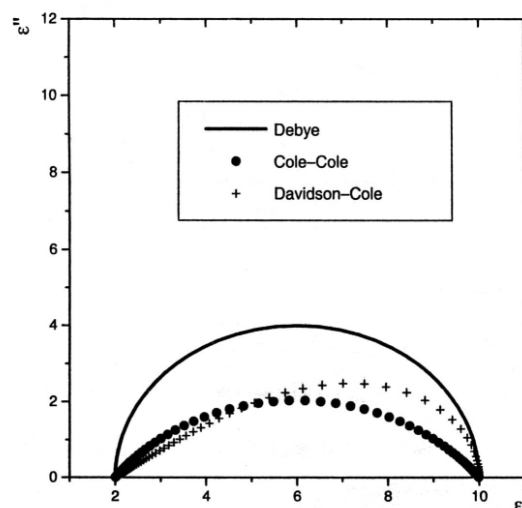
Z funkcji Havriliaka-Negami (3.18) uzyskuje się funkcje Cole i Cole, jeśli wprowadzi się $\alpha = 1$:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty}' + \frac{\varepsilon_0' - \varepsilon_{\infty}'}{1 + (j\omega\tau)^{\beta}}. \quad (3.19)$$

Jeżeli natomiast wprowadzi się w funkcji Havriliaka-Negami (3.18) $\beta = 1$, to uzyskuje się funkcję Davidsona i Cole:

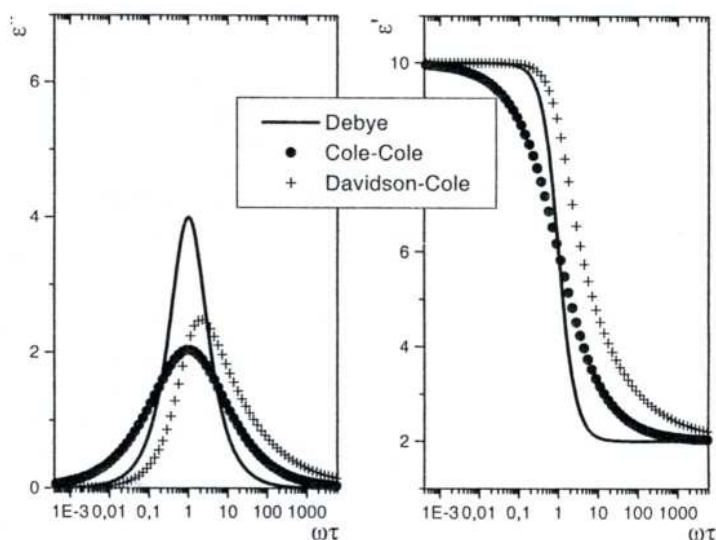
$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty}' + \frac{\varepsilon_0' - \varepsilon_{\infty}'}{(1 + i\omega\tau)^{\alpha}}. \quad (3.20)$$

Parametry α i β o wartościach mniejszych od 1 powodują poszerzenie maksimum relaksacyjnego. Parametr α powoduje poszerzenie asymetryczne, natomiast parametr β poszerzenie symetryczne. Na rysunku **Rys.3.6** na płaszczyźnie zespolonej ε' , ε'' przedstawiono wykresy dla trzech modeli funkcji dielektrycznej. Natomiast zależność ε'' oraz ε' od $\omega\tau$ dla tych funkcji przedstawiono na rysunku **Rys.3.7**.



Rys 3.6. Wykres Cole-Cole dla trzech modeli funkcji dielektrycznej.

Dla funkcji Debye'a – Pellata (3.6) wykres przedstawia półokrąg, którego środek znajduje się na osi ϵ' . Dla funkcji Cole i Cole (3.19) środek półokręgu leży poniżej osi ϵ' , natomiast dla funkcji Davidsona i Cole (3.20) półokrąg jest niesymetrycznie spłaszczony.



Rys. 3.7. Zależność ϵ' oraz ϵ'' od $\omega\tau$ dla trzech modeli funkcji dielektrycznej.

Poszerzenie maksimum relaksacyjnego ε'' (**Rys.3.7**) świadczy o tym, że w badanym materiale dipole poszczególnych molekuł nie znajdują się w identycznych otoczeniach na skutek, czego ich czas relaksacji się różni. W makromolekułach, a w szczególności w polimerach, reorientacji mogą podlegać poszczególne części molekuł, a nie tylko całe molekuły, co powoduje, że może istnieć kilka różnych czasów relaksacji mających różne rozkłady.

3.6. Makroskopowy i molekularny czas relaksacji.

Czas relaksacji dielektrycznej τ występujący w równaniu Debye'a – Pellata jest mierzony eksperymentalnie efektywną stałą czasową opisującą procesy zachodzące w całym badanym ośrodku i jest nazywany *makroskopowym* czasem relaksacji.

Identyčną postać równania uzyskał Debye [93] uwzględniając procesy molekularne zachodzące w zmiennym zewnętrznym polu elektrycznym. Założył on, że molekula w cieczy obracając się doznaje tarcia proporcjonalnego do prędkości kątowej i po drugie, że znajduje się ona pod działaniem wewnętrznego pola elektrycznego typu Lorentza [91-96]. Oczywiście brany był w tym przypadku pod uwagę *mikroskopowy*, odnoszący się do rotacji pojedynczych molekuł, czas relaksacji τ' , który z czasem *makroskopowym* τ związany jest następującym wzorem:

$$\tau = \frac{\varepsilon_0' + 2}{\varepsilon_\infty' + 2} \tau'. \quad (3.21)$$

Przy założeniu innych modeli pola wewnętrznego otrzymano szereg dalszych współczynników proporcjonalności między τ i τ' (dla cieczy). Z zestawienia sporządzonego przez Daviesa wynika, iż średnia teoretyczna wartość stosunku τ'/τ wynosi około 0.72 [95].

Otrzymany z teorii Debye'a mikroskopowy czas relaksacji τ' związany jest z makroskopowym współczynnikiem lepkości η wzorem Stokesa:

$$\tau' = \frac{\xi}{2kT} = \frac{4\pi\eta r^3}{kT}, \quad (3.22)$$

gdzie: r jest promieniem kulistej cząsteczki a ξ współczynnikiem tarcia.

Wzór (3.22) oparty jest na bardziej złożonych założeniach molekularnych [105] i w wielu przypadkach nie daje dobrej zgodności z doświadczeniem. Szczególnie odnosi się to do cząsteczek o bardzo symetrycznej budowie, które zachowują swobodę reorientacji również w pewnym zakresie temperatur fazy stałej [106].

3.7. Rotacja dipolowa.

Molekuły w gazach i w cieczach mają dużą swobodę ruchu obrotowego i dlatego można uważać, że trwałe momenty dipolowe dają pełny wkład do polaryzacji dipolowej. W molekularnych dipolowych ciałach stałych polaryzowalność cząsteczki zależy w dużym stopniu od jej kształtu i energii oddziaływania z otoczeniem. Im bardziej kształt cząsteczki jest zbliżony do kuli i im mniejszy jest trwały moment dipolowy cząsteczki, tym łatwiej może cząsteczka wykonywać ruch obrotowy.

Rotacja w cząsteczkach o niższej symetrii polega na przeskokach cząsteczki pomiędzy kolejnymi stałymi położeniami minimum energii potencjalnej. Cząsteczka może przechodzić z jednego trwałego położenia do drugiego w pewnym czasie zwanym jak wspomniano wcześniej czasem relaksacji τ .

O występowaniu lub niewystępowaniu rotacji świadczy między innymi zachowanie się przenikalności elektrycznej w różnych temperaturach. W przypadku cząsteczek niedipolowych w punkcie krzepnięcia następuje niewielki wzrost przenikalności elektrycznej spowodowany zwiększeniem liczby cząsteczek w jednostce objętości. W większości przypadków dla cząsteczek dipolowych przenikalność elektryczna przy krzepnięciu dielektryka spada do małej wartości. Mała wartość przenikalności elektrycznej dielektryków niedipolowych wynika z przesunięcia ładunków indukowanych w cząsteczce. Natomiast wysoka wartość przenikalności elektrycznej dielektryków dipolowych wskazuje na istnienie swobodnej rotacji cząsteczek.

3.8. Modele relaksacji dielektrycznej.

Zgodnie teoria Debye'a molekuly w fazie ciekłej mogą podlegać dowolnym orientacjom, i na skutek wzbudzeń termicznych w sposób ciągły zmieniać kierunek. W ciałach stałych istnienie pola krystalicznego w znacznym stopniu ogranicza możliwość orientacji molekuł. Można przyjąć, że molekula w sieci krystalicznej zajmuje pewną liczbę położeń równowagi oddzielonych od siebie barierą potencjalną. W takich wyróżnionych połozeniach molekula spędza większość czasu, by po uzyskaniu dostatecznej energii termicznej przeskoczyć do następnej pozycji równowagi. Każda zmiana położenia molekuly prowadzi do zmiany jej energii potencjalnej, co można przedstawić w postaci dwu lub więcej jam potencjalnych, odpowiadających różnym połozeniom równowagi molekuly, oddzielonych od siebie barierą energetyczną ΔE .

W oparciu o taki ogólny model rotacji molekuł dipolowych opracowanych zostało szereg teorii relaksacji dielektrycznej.

Frohlich założył istnienie dwujamowego potencjału o jednakowej głębokości [94]. Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje zwiększenie prawdopodobieństwa przeskoku molekuly do jednej z jam. Biorąc pod uwagę eksponencjalny zanik polaryzacji po zmianie kierunku pola, otrzymał on następujące równanie aktywacyjne:

$$\tau' = A \exp\left(\frac{\Delta H_A}{RT}\right), \quad (3.23)$$

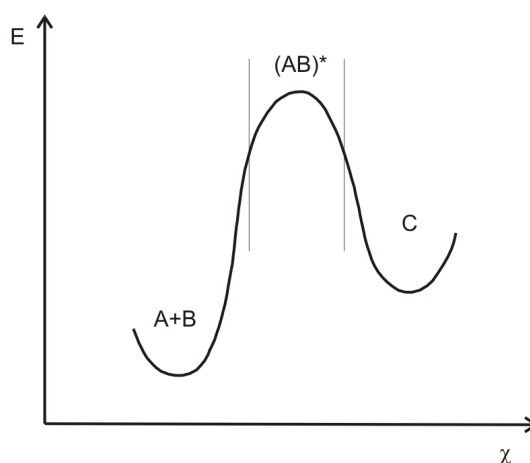
gdzie: A jest wielkością tylko nieznacznie zależną od temperatury, a ΔH_A jest molekularną entalpią aktywacji. Równanie to jest znane pod nazwą równania Arrheniusa [95].

Najczęściej do opisu zjawiska relaksacji dielektrycznej zarówno w cieczach jak i w ciałach stałych używa się zmodyfikowanej teorii Eyringa absolutnych szybkości reakcji chemicznych [107]. Punktem startowym tej teorii jest założenie, że dwa składniki A i B mogą ze sobą wejść w reakcję chemiczną typu $(A+B) \rightleftharpoons C$, lecz muszą najpierw

utworzyć „wzbudzony kompleks” $(AB)^*$. Utworzą go wtedy, gdy osiągną dostateczną energię termiczną. Kwantowo-mechaniczne podejście do tego problemu doprowadziło Eyringa do następującego wyrażenia na absolutną szybkość reakcji chemicznych N :

$$N = \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(- \frac{\Delta G}{RT} \right), \quad (3.24)$$

gdzie: ΔG jest różnicą entalpii swobodnej, przypadającej na mol cząstek tj. różnicą pomiędzy entalpią swobodną stanu wzbudzonego i stanu podstawowego, N jest liczbą przeskoków na sekundę.



Rys.3.8. Ilustracja modelu Eyringa.

Przyjmując tę teorię dla przypadku rotacji dipolowej, Kauzmann [108] interpretuje dwa stany „A+B” oraz „C”, jako dwa różne położenia orientacyjne równowagi dipola (**Rys.3.8.**), a stan wzbudzony $(AB)^*$ jako stan, w którym dipol mający „dostateczną” energię przeskakuje z jednego położenia równowagi do drugiego ponad barierą potencjalną.

Dalej Kauzmann identyfikując N z mikroskopowym czasem relaksacji $\frac{1}{\tau'}$, otrzymuje:

$$\frac{1}{N} = \tau' = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S_E}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_E}{RT}\right), \quad (3.25)$$

gdzie: ΔS_E jest molarną entropią aktywacji, a ΔH_E molarną entalpią aktywacji.

Z teorii Eyringa otrzymuje się również podobne równanie dla lepkości cieczy w postaci:

$$\eta = \left(\frac{Nh}{V}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_\eta}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_\eta}{RT}\right), \quad (3.26)$$

gdzie: V jest molarną objętością cieczy, a N liczbą Avogadro.

Bauer opracował teorię bardzo podobną do szybkości reakcji Eyringa, ale dotyczącą wyłącznie rotacji dipolowej [109]. Rozwazał on jednostkową sferę rotacji, którą podzielił na dwie domeny oddzielone barierą potencjalną. Punkty leżące na sferze reprezentują poszczególne dipole układu. Przy przejściu dipola z jednej domeny do drugiej (przy rotacji molekuly) jest uwzględniany moment bezwładności J molekuly. Otrzymane równanie aktywacyjne różni się do równania Eyringa (3.24, 3.25) jedynie czynnikiem przedeksponencjalnym:

$$\tau' = \left(\frac{2\pi J}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta S_B}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_B}{RT}\right). \quad (3.27)$$

Rola tego czynnika jest dosyć istotna. Widać to wyraźnie przy wyznaczaniu za pomocą równań (3.23), (3.25) i (3.27) energii aktywacji dla rotacji dipolowej. Mianowicie, jeśli wykreślić $\ln(\tau' T^n)$ (gdzie: $n = 0, \frac{1}{2}, 1$) w funkcji $1/T$, otrzymuje się prostą, z nachylenia której można wyliczyć barierę aktywacyjną:

$$\frac{d \ln(\tau' T^n)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H}{R}. \quad (3.28)$$

W zależności od wykładnika n , którego wartość zależy od zastosowanego modelu, otrzymuje się następujące zależności:

$$\Delta H_A = \Delta H_B + \frac{1}{2} R T = \Delta H_E + R T. \quad (3.29)$$

Czynniki przedeksponencjalne w równaniach (3.23), (3.25) i (3.27) interpretowane są, jako odwrotności częstości drgań libracyjnych molekuł w jamie potencjalnej [110, 111]. Wobec tego interesujące jest porównanie czynników korekcyjnych:

$$P = \exp(\Delta S / R), \quad (3.30)$$

gdzie: ΔS jest różnicą entropii molekuł w stanie podstawowym (molekuła na dnie jamy) i w stanie wzbudzonym (molekuła w trakcie przeskoku) wynikających z modeli Eyringa i Bauera, który z nich wnosi większą poprawkę do czynnika częstotliwościowego.

Clemett i Davies [112, 95] zrobili zestawienie parametrów otrzymanych przy pomocy tych dwóch równań dla kilku substancji. Wyniki eksperymentalne wskazały na to, że równanie Bauera lepiej przewiduje częstość libracji molekuł w jamie. Również porównanie entropii aktywacji otrzymanych z obu modeli przemawia na korzyść modelu Bauera.

3.9. Statyczne teorie dyspersji dielektrycznej.

Równanie dyspersji dielektrycznej Debye'a-Pellata (3.6), bazujące na założeniu eksponencjalnego zaniku polaryzacji po usunięciu zewnętrznego pola elektrycznego, dość dobrze opisuje zachowanie się molekuł dipolowych w cieczach i ciałach stałych, jednakże w ograniczonym zakresie częstości. Mianowicie dla $\omega \rightarrow \infty$ współczynnik absorpcji dąży do stałej wartości. Tymczasem pomiary w dalekiej podczerwieni wykazują szybki spadek absorpcji do zera po stronie wysokich częstości [113, 114]. Dlatego więc ε'_∞ w równaniu

(3.6) należy rozumieć, jako graniczną wartość przenikalności dielektrycznej w sensie przeskoku molekuly ponad barierą potencjalną, czyli zmiany orientacji o kąt rzędu 180° . W zakresie częstości sub-milimetrowych zaczynają odgrywać rolę stosunkowo niewielkie zmiany orientacji, związane z libracją molekuly w jamie potencjalnej. Miały miejsce próby uwzględnienia w modelu Debye'a wpływu drgań libracyjnych poprzez uwzględnienie momentu bezładności molekuly [115, 116], ale bez skutku. Istota zagadnienia polega, więc na niedoskonałości samych założeń modelu.

Niedostatki klasycznej teorii relaksacji dielektrycznej zostały uwzględnione między innymi w statycznej teorii Brota i innych naukowców [117, 118, 119]. Reasumując, należy podkreślić, iż teoria Brota nie podważa słuszności modelu dyspersji dielektrycznej Debye'a, lecz ogranicza jedynie jego adekwatność do zakresu częstości mikrofalowych.

3.10. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej.

W równaniach opisujących zależność przenikalności elektrycznej od częstotliwości pola mierzącego wielkościami zależnymi od temperatury są siła relaksacji $\Delta \varepsilon = \varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty$ oraz czas relaksacji τ . Przyjmuje się, że reorientacja molekuł w ciele stałym jest procesem aktywacyjnym i wówczas temperaturową zależność czasu relaksacji opisuje równanie Arrheniusa:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (3.31)$$

gdzie: E jest energią aktywacji, natomiast τ_0 czynnikiem przedeksponencjalnym.

Należy zaznaczyć, że wyznaczana doświadczalnie energia aktywacji jest w istocie entalpią aktywacji, ponieważ energia aktywacji powinna być wyznaczona w warunkach stałej objętości, co jest trudne do uzyskania w eksperymencie. Zgodnie z równaniem (3.31) wykres $\log(\tau)$ w funkcji odwrotności temperatury T^{-1} jest liniowy i z nachylenia prostej wyznacza się energię aktywacji oraz czynnik τ_0 , którego wartości są rzędu od 10^{-10} do 10^{13} s. W wielu materiałach, a zwłaszcza w polimerach, występują dwa procesy relaksacyjne zwane w literaturze α -relaksacją oraz β -relaksacją. Powszechnie przyjmuje

się, że stosunkowo szybka β -relaksacja związana jest ze zlokalizowanymi fluktuacjami dipola elektrycznego i jej czas relaksacji opisuje równanie Arrheniusa. Z kolei α -relaksacja związana jest natomiast z przemianą szklistą i temperaturowa zależność czasu relaksacji opisana jest wzorem Vogela-Fulchera:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left(\frac{E}{R(T - T_0)} \right), \quad (3.32)$$

gdzie: T_0 jest temperaturą nieco niższą od temperatury T_g przemiany szklistej.

Siła relaksacji $\Delta \varepsilon = \varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty$ może zależeć od kilku czynników. Teoria Debye'a uzupełniona przez Onagera, Frohlicha i Kirkwooda prowadzi do temperaturowej zależności siły relaksacji:

$$\Delta \varepsilon(T) = \varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty = F_{On} g \left(\frac{N \mu^2}{3kT} \right), \quad (3.33)$$

gdzie: F_{On} jest współczynnikiem pola wewnętrznego Onagera, N jest liczbą dipoli, natomiast g jest współczynnikiem korelacji wprowadzonym przez Kirkwooda [120].

Współczynnik g opisuje korelacje dipoli, które w ciele stałym nie można traktować jako niezależne:

$$g = 1 + \langle \cos \theta_{i,j} \rangle, \quad (3.34)$$

gdzie: $\theta_{i,j}$ jest kątem i -tego dipola względem j -tego najbliższego sąsiada.

Oddziaływania dipoli elektrycznych mogą preferować równoległe bądź antyrównoległe ustawienia dipoli, co powoduje przeciwne temperaturowe zależności współczynnika g dla tych oddziaływań. Zależność temperaturowa urojonej części przenikalności elektrycznej jest podobna do zależności częstotliwościowej, tzn. w pewnej temperaturze obserwuje się maksimum.

Rozdział IV

Spektroskopia w podczerwieni.

Spektroskopia w podczerwieni jest jedną z głównych metod analizy oddziaływań wewnątrz i międzymolekularnych w związkach organicznych, np. tworzenie wiązań wodorowych. Pozwala identyfikować i charakteryzować wiązania chemiczne, badać rozkład ładunków w cząsteczkach a także obserwować kinetykę zachodzących reakcji chemicznych. Ta metoda obserwacji mikroświata wykorzystuje analizę rejestrowanych widm w modzie transmisyjnym i absorpcyjnym w zakresie podczerwieni, czyli od 10^{-6} do 10^{-3} m długości fali elektromagnetycznej.

W widmie fal promieniowania elektromagnetycznego w obszarze podczerwieni znajduje się większość oscylacyjnych i rotacyjnych modów, które związane są zarówno z budową jak i liczbą stopni swobody oscylatorów molekularnych. Przy przechodzeniu promieniowania podczerwonego przez badane substancje, odbywa się jego selektywne pochłanianie w pewnych zakresach częstotliwości, pokrywających się z własnymi oscylacyjnymi i rotacyjnymi częstotliwościami molekuł tworzących badaną substancję, lub wynikającymi z elementów symetrii siatki krystalicznej. W konsekwencji intensywność przechodzącej przez badaną substancję wiązki promieniowania podczerwonego, w tych charakterystycznych zakresach częstotliwości, zmniejsza się, co jest przyczyną ujawniania się pasm absorpcyjnych (pasm pochłaniania).

Zestaw pasm o różnych długościach fali z zakresu promieniowania elektromagnetycznego w podczerwieni o określonych intensywnościach, przedstawia sobą skomplikowaną krzywą z dużą ilością maksimów i minimów (pasem transmisyjno-absorbcyjnych), tworzących obraz spektralny badanej substancji. Te spektralne charakterystyki – zwane widmami, czyli położenia maksimów poszczególnych pasm i ich intensywności, oraz szerokości dla każdej z molekuł tworzących badaną substancję, zależą głównie od masy budujących je atomów, ich struktury geometrycznej oraz własności sił międzyatomowych. Dlatego widma w podczerwieni cechują się dużą indywidualnością, co czyni je niezwykle cennymi przy identyfikacji budowy molekularnej oraz określania typów wiązań w badanych substancjach.

Spektroskopia w podczerwieni ze względu na to, że cząsteczka może absorbować lub emitować promieniowanie podczerwone o częstości wzbudzającej ją z jednego oscylacyjnego lub rotacyjnego poziomu na drugi, ponadto obejmuje badanie widma promieniowania zaabsorbowanego lub emitowanego. W spektroskopii w podczerwieni mierzy się liczbę kwantów energii promieniowania przechodzącego, emitowanego lub odbijanego od próbki i odpowiednio porównuje się tę ilość energii z porcją energii przechodzącej, emitowanej lub odbitej przez odpowiednie wzorce.

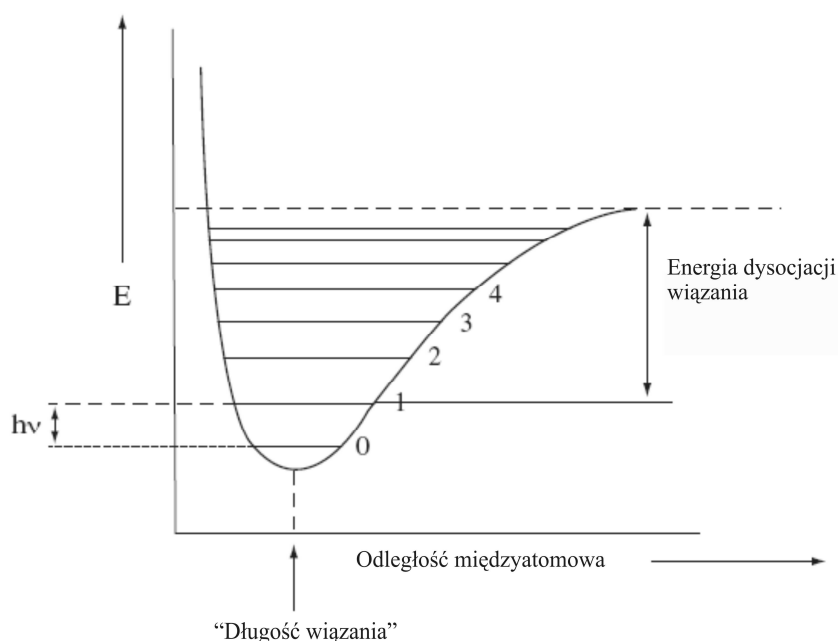
Tworzące poszczególne makrocząsteczki grupy molekularne oscylują niezależnie od siebie wokół położenia równowagi z różną częstotliwością. Ruchy te są opisywane klasycznym modelem oscylatora anharmonicznego. Zakłada on, że siła działająca na połączone przez wiązania chemiczne atomy podczas drgań nie rośnie wprost proporcjonalnie do wychylenia atomu q z położenia równowagi. Wskutek zmniejszania się odległości między atomami rośnie wartość energii ich wzajemnego odpychania. Energia potencjalna $U(q)$ takiego układu wyraża się zależnością:

$$U(q) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 U}{dq^3} \right)_{q=0} q^3 + \dots, \quad (4.1)$$

Natomiast energia kinetyczna $T(q)$ molekuly zależy od mas i prędkości tworzących ją atomów:

$$T(q) = \frac{1}{2} m_{red} q^2, \quad (4.2)$$

gdzie: m_{red} jest masą zredukowaną układu.



Rys.4.1. Energia oscylatora anharmonicznego.

Kwantowa energia oscylatora anharmonicznego, wyznaczona poprzez rozwiązania równania Schrodingera, która jest sumą energii potencjalnej i kinetycznej drgających atomów układu ma postać następującą:

$$E_{osc} = h \nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - h \nu_0 x \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (4.3)$$

gdzie: h jest stałą Plancka, $\nu = 0, 1, 2, \dots$ jest kwantową liczbą oscylacji, która rozróżnia poziomy oscylacyjne, ν_0 - częstością drgań, odpowiadająca przejściu ze stanu $\nu = 0$ do $\nu = 1$., x jest współczynnikiem anharmoniczności, który określa odstępstwo w zachowaniu się oscylatora rzeczywistego od oscylatora harmonicznego [121, 122].

W przypadku oscylatora anharmonicznego promieniowanie o energii odpowiadającej przejściom ze stanu $\nu = 0$ do $\nu = 2$ lub 3 również może ulegać absorpcji. W rzeczywistych układach, to jest w takich, dla których $x > 0$, różnica energii pomiędzy kolejnymi poziomami oscylacji zmniejsza się wraz ze wzrastającą liczbą poziomów. Częstość drgań odpowiadających przejściom ze stanu $\nu = 0$ do $\nu = 2$, nazywana pierwszym nadtonem, jest w przybliżeniu dwukrotnie większa od częstości podstawowej, lecz intensywność nadtonów jest znacznie mniejsza od intensywności przejść podstawowych.

Energię oscylatora można również przedstawić, jako funkcję stałej siłowej f_0 , która charakteryzuje siłę oddziaływania między atomami:

$$E_{osc} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f_0}{m_{red}}} \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) - x \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (4.4)$$

Różnica energii pomiędzy różnymi poziomami energetycznymi oscylatora anharmonicznego wynosi odpowiednio:

$$\Delta E_{osc} = E_{\nu+1} - E_{\nu} = h \nu_0 [1 - 2x(\nu + 1)]; \quad (4.5)$$

uwzględniając, że częstość drgań można określić jako:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_0}{m_{red}}}, \quad (4.6)$$

wówczas różnica między sąsiednimi poziomami wynosi:

$$\Delta E_{osc} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{f_0}{m_{red}}} [1 - 2 \times (\nu + 1)]. \quad (4.7)$$

Wskutek absorpcję padającego promieniowania podczerwonego o określonej długości fali na cząsteczkę, dochodzi do zwiększenia jej częstości oscylacji. Powoduje to naruszenie stanu równowagi obsadzeń poziomów energetycznych układu. Ten proces zachodzi tylko w przypadku spełnienia określonych reguł:

- a) energia fotonów padającego promieniowania musi być równa różnicy energii oscylacyjnych poziomów energetycznych,
- b) kwantowa liczba oscylacji musi zmieniać się skokowo o wartość $\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$,
- c) podczas drgania musi się zmieniać moment dipolowy μ molekuly, $\frac{d\mu}{dq} \neq 0$ [122].

Ostatni warunek c wynika z teorii Einsteina opisującej prawdopodobieństwo W przejść między poziomami energetycznymi l i m , gdy następuje absorpcja promieniowania [123]. Prawdopodobieństwo tego procesu określone jest następująco:

$$W = B_{lm} p, \quad (4.8)$$

gdzie: p jest gęstością promieniowania, czyli liczbą fotonów na jednostkę objętości układu;

B_{lm} jest współczynnikiem Einsteina dla przejść ze stanu l do m wyrażającym się wzorem:

$$B_{lm} = \frac{\pi}{3h \nu_{lm} m_{red}} \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_{q=0}^2. \quad (4.9)$$

Jeżeli podczas drgania nie zmienia się moment dipolowy, tzn. $\frac{d\mu}{dq} = 0$, czyli moment dipolowy się nie zmienia w trakcie drgania, to nie zachodzi absorpcja. Mówi się wówczas o nieaktywnym modzie drgania.

Częstości oscylacyjne molekuł, przy których jest absorbowane promieniowanie podczerwone przez poszczególne molekularne oscylatory, są charakterystyczne dla poszczególnych grup molekularnych badanego układu. Z tego powodu zarejestrowane w widmie IR pasma odpowiadają drganiom własnym molekuły, których występowanie ściśle zależy od jej struktury. Rozróżnia się dwa podstawowe typy drgań w cząsteczkach:

- a) drgania walencyjne (rozciągające), podczas których zmieniają się tylko odległości między atomami;
- b) drgania deformacyjne (zginające, wahadłowe, skręcające), gdzie zmianie ulegają kąty między wiązaniami.

Analiza położenia oraz intensywności poszczególnych pasm absorpcyjnych w widmach dostarcza informacje o strukturze molekuł, siłę wiązań i oddziaływań między atomami [122, 124].

Metoda spektroskopii w podczerwieni jest, zatem uniwersalną metodą fizykochemiczną, którą stosuje się w badaniu właściwości strukturalnych i dynamicznych bardzo szerokiej gamy związków organicznych i nie organicznych.

Rozwój metod spektroskopii w podczerwieni umożliwił obserwację procesów zachodzących w bardzo krótkich fragmentach czasów rzędu femtosekund, o dużej rozdzielczości dla różnych stanów skupienia przy jednoczesnej analizie zarówno widm rotacyjnych jak i oscylacyjnych. Niezaprzeczalną zaletą tej metody badawczej jest nieinwazyjność i brak wpływu na badaną substancję, co pozwala przeprowadzać eksperyment wielokrotnie [125].

Rozdział V

Różnicowa kalorymetria skaningowa.

W celu wyznaczenia temperatur przejść fazowych badanych *podandów* zastosowano metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC – *ang. Differential Scanning Calorimetry*).

Metoda ta umożliwia wykrywanie efektów cieplnych przebiegających z pochłanianiem lub wydzielaniem ciepła towarzyszących przemianom fizycznym lub chemicznym i przeznaczona jest do badania właściwości fizycznych materiałów w funkcji temperatury. Różnicowa kalorymetria skaningowa jest metodą, w której mierzy się różnicę temperatur pomiędzy substancją badaną a wzorcem, w którym nie zachodzą żadne przemiany, podczas ich kontrolowanego ogrzewania lub chłodzenia w funkcji temperatury lub czasu. W celu przeprowadzenia pomiaru, pojemniki z substancją badaną oraz substancją wzorcową, umieszczane są w specjalnym piecu, który zapewnia jednakowe warunki i pozwala ogrzewać jednocześnie obydwa tygle.

W zakresie temperatury, w której wykonuje się analizę, próbka wzorcowa musi być termicznie stabilna. Najczęściej, jako próbkę referencyjną stosuje się pusty tygiel. Jeśli w badanej substancji w trakcie analizy nie zachodzą żadne przemiany, to temperatura tej substancji i próbki referencyjnej zmienia się w jednakowy sposób zgodnie z ustalonymi warunkami analizy. Gdy w badanym materiale zachodzi przemiana egzotermiczna to temperatura badanej substancji będzie większa od temperatury próbki referencyjnej. Natomiast, gdy temperatura próbki referencyjnej będzie wyższa od temperatury badanej

próbki to oznacza, że mamy do czynienia z przemianą endotermiczną. Elementy grzewcze, w które wyposażony jest aparat DSC dostarczają ciepło tak, aby utrzymać jednakową temperaturę w obu tyglach. W wyniku pomiaru otrzymuje się termogram, czyli zależność dostarczonej energii cieplnej od temperatury. Ilość ciepła dostarczona w celu wyrównania temperatur próbki referencyjnej i badanego materiału rejestrowana jest w postaci krzywej, jako efekt cieplny (związany z danym procesem termicznym/przemiany) przebiegającego procesu, przy czym powierzchnia pola pod krzywą równa jest entalpii tej przemiany [126, 127].

Otrzymane wyniki eksperymentów dostarczają informacji o termicznej stabilności układów oraz obecności w nich przemian fazowych. Służą także do określenia ciepła przemiany lub ciepła właściwego substancji.

Proces topnienia, w którym występuje zmiana entalpii swobodnej ΔH układu polimerowego, co z kolei powoduje zmianę ciepła właściwego w funkcji temperatury jest procesem endotermicznym i zależy głównie od stopnia krystaliczności, masy cząsteczkowej badanej substancji oraz szybkości ogrzewania. Wartość Temperatury topnienia ($T_m = \Delta H / \Delta S$, gdzie ΔS jest zmianą entropii) wyznacza się na podstawie maksimów endotermii w zarejestrowanych termogramach DSC.

Polimery w fazie stopionej, schłodzone z odpowiednią szybkością przechodzą w stan szklisty. Zaszklenie jest związane ze zmianą pojemności cieplnej układu. Przemiana zachodzi w określonym przedziale temperatur, a na krzywej DSC widoczna jest jako odchylenie od linii podstawy. Temperaturę zeszklenia T_g wyznacza się w punkcie przegięcia termogramu lub też w miejscach przecięcia stycznych do linii podstawy i odchylenia od niej. Temperatura ta zależy od szybkości chłodzenia próbki podczas pomiaru oraz czułości aparatury, a także budowy chemicznej badanego układu [128].

Należy pamiętać, że pomiar kalorymetryczny jest pomiarem dynamicznym, tzn. takim, w którym nie osiąga się stanu równowagi termodynamicznej. Stąd wyznaczone metodą DSC temperatury przemian mogą odbiegać od temperatur przemian w stanie równowagi termodynamicznej [129].

Rozdział VI

Wybór substancji i metodyka pomiarów.

6.1. Wybór substancji.

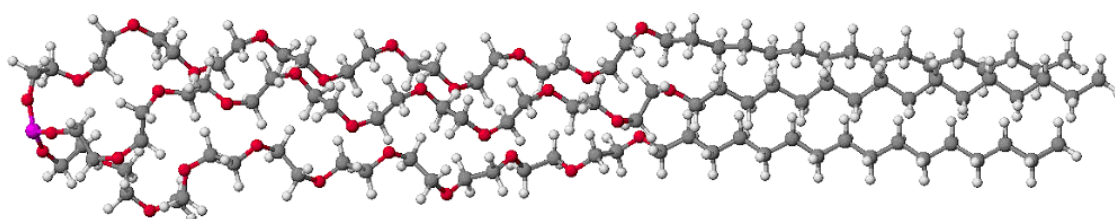
Badanie dynamiki molekularnej *makrocyklicznych ligandów*, wybranej grupy *podandów fosforowych*, charakteryzujących się posiadaniem dwóch morfologicznie różnych fragmentów polimeru, zostało przeprowadzone dla trzech znacząco różniących się między sobą w budowie chemicznej związków tej grupy.

W badaniach skupiono się na obserwacji wewnętrznej dynamiki molekularnej fragmentów łańcuchów poszczególnych typów poprzez wykorzystanie ich różnic w budowie. Zbiór badanych substancji ograniczał się do trzech związków. Pierwszy w swej budowie posiadał w łańcuchach tylko grupy etylenowe, drugi tylko grupy oksyetylenowe, natomiast trzeci w swojej budowie miał łańcuchy zbudowane z obu typów monomerów zarówno oksyetylenowych jak i etylenowych. Taki wybór substancji zapewniał zbadanie wewnętrznej dynamiki molekularnej poszczególnych typów łańcuchów połączonych przez mostek tlenowy do trójwartościowego fosforu, co zapewniało zachowanie zarówno steryczności układu jak i jego własnego wewnętrznego uporządkowania (łańcuchy polimerowe w każdym z tych przypadków miały szansę wzajemnie wewnątrznie się porządkować w zależności od ich własnych zdolności do samoorganizacji).

O ile w przypadku *podandu oksyetylenowego* (w strukturze *podandu oksyetylenowego* do mostków tlenowych z fosforem dołączone są tylko monomery oksyetylenowe) i *podandu etylenowego* (w strukturze *podandu etylenowego* do mostków tlenowych z fosforem dołączone są tylko monomery etylenowe), różnica w stopniu uporządkowania i dynamiki powinna być uzależniona od typu monomeru występującego w łańcuchu, o tyle dla *podandu złożonego* (oksyetylenowo-etylenowego) własności te powinny się wzajemnie nakładać, uzupełniać lub mieszać.

Oczywistym jest fakt, że występowanie różnych typów uporządkowania stereochemicznego i dynamicznego dla różnych fragmentów łańcuchów utworzonych z różnych monomerów, tworzących potrójny szkielet *podandu*, jest konsekwencją ich własności porządkowania się i wzajemnego oddziaływania. Stąd należało się spodziewać, że te dwa znacząco różniące się fragmenty łańcuchów, zbudowanych z różnych typów monomerów, powinny przyczyniać się do rejestracji wyników eksperymentalnych dających w wyniku ich analiz znacznie różniące się wnioski odnośnie wewnętrznej dynamiki molekularnej. Ponadto w *podandzie* zbudowanym tylko i wyłącznie z monomerów oksyetylenowych, obecność tlenu w monomerze oksyetylenowym sprzyja, podobnie jak w czystym politlenku etylenu (PEO - *ang. polyethylene oxide*), procesowi tworzenia się mostków tlenowych pomiędzy fragmentami łańcuchów oksyetylenowych w obrębie potrójnego szkieletu cząsteczki *podandu* jak i pomiędzy różnymi cząsteczkami *podandów*, co prowadzi do sieciowania całej struktury tworząc domeny opierające się o fragmenty łańcuchów oksyetylenowych. Efekt wewnętrznego porządkowania o charakterze cząsteczkowym jak i międzycząsteczkowym powinien również być obserwowany w *podandzie* złożonym (oksyetylenowo-etylenowym), gdzie w strukturze łańcucha występuje także fragment oksyetylenowy. Zmieniając długość fragmentów oksyetylenowych i etylenowych dla *podandów* posiadających w potrójnym szkielecie polimerowym monomery tylko jednego typu, jak i wzajemną ilość obu monomerów w *podandach* o szkielecie polimerowym mieszanym (blokowym), można projektować założone własności fizyko-chemiczne zarówno, co do struktury i jej mobilności, a także określone własności dla przykładu takie jak temperatura zeszklenia, temperatura topnienia, potencjały elektrostatyczne związane z kompleksowaniem i tworzeniem *ligandów*, co w konsekwencji ma bezpośrednie znaczenie w technicznych zastosowaniach tych substancji.

Do badań zostały wybrane trzy *podandy fosforowe* różniące się budową łańcucha. Mianowicie: *podand oksyetylenowo - etylenowy* $P-[O-(CH_2CH_2O)_{10}-(CH_2)_{15}-CH_3]_3$ (*Podand P10.3H*), *podand oksyetylenowy* $P-[O-(CH_2CH_2O)_{15}-CH_3]_3$ (*Podand P15.3H*) oraz *podand etylenowy* $P-[O-(CH_2)_{17}-CH_3]_3$ (*Podand P17.3H*). Podstawowe informacje dotyczące budowy wewnętrznej badanych *podandów* zostały zebrane w tabeli **Tabela 6.1**, natomiast przykładowa struktura *podandu oksyetylenowo-etylenowego* stworzona przy użyciu metod chemii kwantowej została zaprezentowana na rysunku **Rys.6.1**.



Rys.6.1. Struktura pojedynczej molekuly podandu Podand P10.3H wygenerowanego metodami półempirycznymi PM5.

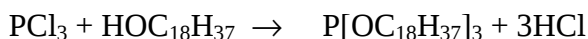
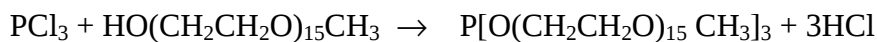
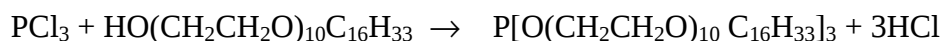
Nazwa substancji	Wzór strukturalny	Symbol	Wzór sumaryczny	CH ₃	CH ₂	CH ₂ a)	CH ₂ b)	M c)
tris(1,4,7,10,13,16,19,22,25,28,31-undecanoxahaptatetracontanyl)phosphine	$\begin{array}{c} \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{10}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{P}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{10}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{10}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3 \end{array}$	P10.3H	PO ₃₃ C ₁₀₈ H ₂₁₉	3	105	60	45	2074
tris(1,4,7,10,13,16,19,22,25,28,31,34,37,40,43,46-hexadecanoxheptatetracontanyl)phosphine	$\begin{array}{c} \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{15}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{P}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{15}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{15}-\text{CH}_3 \end{array}$	P15.3H	PO ₄₈ C ₉₃ H ₁₈₉	3	90	90	brak	2104
tris(1,4,7,10,13,16,19,22,25,28,31,34,37,40,43,46-hexadecanoxheptatetracontanyl)phosphine	$\begin{array}{c} \text{O}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{P}-\text{O}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3 \end{array}$	P17.3H	PO ₃ C ₅₄ H ₁₁₁	3	51	brak	51	838

Tabela 6.1. Budowa chemiczna badanych podandów.

- a) ilość grup CH₂ w podłańcu glikolowym;
b) ilość grup CH₂ w podłańcu alkilowym;
c) masa molowa [g/mol].

6.2. Synteza badanych substancji.

Syntezę badanych substancji przeprowadzono na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w zakładzie Chemii Supramolekularnej. W celu zsyntezowania substancji *podandów* niezbędnych do realizacji założonych celów badań, spełniających kryteria doboru tak, aby istniała możliwość określenia dynamiki na poziomie molekularnym do odpowiednio wcześniej przygotowanego glikolu dodawano kropelkowo bezwodny trójtlenek fosforu (PCl₃), aż do całkowitej redukcji substratu wyjściowego. Następnie otrzymane mieszaniny intensywnie mieszano i podgrzewano przez 8 godzin w układzie z chłodnicą zwrotną, aż do całkowitej eliminacji chlorowodoru z mieszanin poreakcyjnych. Zapis reakcji chemicznych przeprowadzonych podczas syntezy związków przedstawia się następująco:



Po przeprowadzeniu syntez substancje zostały oczyszczone przy użyciu ograniczonej destylacji. Poprawność syntez oraz ostateczna czystość substancji została zwerifikowana w badaniach spektrometrii masowej opartej na jonizacji przez rozpylanie w polu elektrycznym (*ang. ESI-MS - electrospray ionization mass spectrometry*), na spektrometrze masowym Waters/Micromass (Manchester, UK) ZQ, wyposażonym w pompę przepłukującą produkcji Harvard Apparatus, którą oszacowano na poziomie 99.9%.

Na wiele tygodni przed pomiarami substancje były przechowywane w eksykatorze w obecności pięciotlenku fosforu (P₂O₅), w celu eliminacji pozostałości wody ze względu na ich higroskopijny charakter, rozcieńczalników oraz gazowych frakcji substancji poreakcyjnych (HCl).

6.3. Metodyka pomiarów.

6.3.1. Wyznaczanie własności kalorymetrycznych.

Właściwości termiczne *podandu oksyetylenowo-etylenowego (Podand P10.3H)*, *podandu oksyetylenowego (Podand P15.3H)* oraz *podandu etylenowego (Podand P17.3H)*, zostały wyznaczone przy zastosowaniu metody różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC - *ang. Differential Scanning Calorimetry*) przeprowadzonych z użyciem kalorymetru Netzsch, model Phoenix-204 DSC, który był wyposażony w system chłodzenia ciekłym azotem. Skala temperaturowa przyrządu została skalibrowana poprzez aproksymację temperatur eksperymentalnych w oparciu o siedem temperatur charakterystycznych dla substancji kalibracyjnych (cykloheksan, rtęć, ind, cyna, bizmut, cynk oraz chlorek cezu). Kalibracja wartości skali entalpii została przeprowadzona z wykorzystaniem wartości entalpii wyżej wymienionych siedmiu substancji kalibracyjnych. Obie kalibracje zostały wykonane odpowiednio wcześniej przed właściwymi pomiarami substancji *podandów* dla wybranego tempa skanu grzania i chłodzenia, które zostało określone na 10 K/min.

Badane substancje były umieszczane w aluminiowych naczyniach, zamykanych wieczkiem, również wykonanym z aluminium, w atmosferze powietrza pod normalnym ciśnieniem, w prasie mechanicznej, a ich masy wynosiły odpowiednio 6.56 mg dla *podandu Podand P10.3H*, 5.71 mg dla *podandu Podand P15.3H* oraz 5.85 mg dla *podandu Podand P17.3H*. Próbkę odniesienia stanowiło puste naczynie aluminiowe z przekłutym wieczkiem aluminiowym.

Badane substancje umieszczane w piecu kalorymetru ogrzewano i chłodzono w suchej atmosferze gazowego helu z szybkością 10 K na minutę według następującego schematu pomiarowego. Program pomiarowy rozpoczynał się stabilizacją temperatury w układzie pieca kalorymetrycznego do 293 K, następnie po uzyskaniu równowagi mniejszej niż 0.1 K rozpoczynał się proces chłodzenia do temperatury 173 K z przyjętym tempem chłodzenia (10 K/min). Po uzyskaniu temperatury 173 K substancja była stabilizowana w tej temperaturze przez okres 10-ciu minut, by następnie rozpocząć skan grzania do temperatury 393 K z tempem 10 K/min. Po osiągnięciu maksymalnej temperatury, układ stabilizował się 10 minut by następnie ulec schłodzeniu z tym samym

tempem (10 K/min) do temperatury 173 K. Następnie etap grzania i chłodzenia był wykonany ponownie.

6.3.2. Spektroskopia w podczerwieni.

Pomiar w podczerwieni badanych *podandów* został przeprowadzony przy użyciu spektrometru Bruker IFS 66/s, wyposażonego w źródło promieniowania podczerwonego Globar, interferometr Michelsona pracującego z szybkością $6 \div 10$ kHz, beamsplitter germanowy na podkładzie bromku potasu (KBr), oraz detektor piezoelektryczny DTGS; natomiast średnica przesłony wynosiła 9 mm. Procedura przygotowania próbki polegała na umieszczeniu cienkiej płytki bromku potasu (KBr), w której rozpuszczona była badana substancja w stosunku $2 \div 200$, uprzednio sprasowana w prasie ciśnieniowej pomiędzy płytkami o średnicy 20 mm; przechowywana wcześniej w eksykatorze ze względu na higroskopijne właściwości bromku potasu. Tak przygotowaną próbkę umieszczano w statywie pomiarowym do komory próżniowej (podciśnieniowej) wyposażonej w okienka pomiarowe wykonane z NaCl. Bezpośrednio przed właściwym pomiarem (serią pomiarów) rejestrowano linię podkładu widmowego, która była uwzględniana w każdym z pomiarów wykonywanych w funkcji temperatury od 183 do 318 K, zapewniając inkubację termiczną 15 minutową w celu stabilizacji każdej przyjętej w eksperymencie temperatury. Pomiarów temperatury rozpoczynały się zawsze od najniższej temperatury. Widma rejestrowano z rozdzielczością 1 cm^{-1} w zakresie spektralnym $600 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$, akumulując interferogramy 1024 razy, a następnie wypełniając je zero-filling factor 2. Ostatecznie, tak przetransformowane transformatą Fouriera interferogramy, poddawano procedurze apodyzacji algorytmem Blackman-Harris 3, używając jednocześnie pierwszego poziomu linii bazowej.

6.3.3. Rejestracja pochodnej linii NMR.

Temperaturowe zmiany wewnętrznej mobilności grup molekularnych tworzących badane układy zostały zbadane przy użyciu metod analizy kształtu linii protonów ^1H NMR rejestrowanych techniką fali ciągłej (CW - *ang. Continuous Wave*). W tym celu został wykorzystany spektrometr tzw. szerokich linii z podwójną modulacją pola, pracujący przy

częstotliwości 27 MHz dla jąder wodoru. Bezpośrednio przed pomiarem substancje były umieszczane w szklanych fiolkach ze szkła cienkościennego o małej zawartości paramagnetyków. Fiolki z umieszczoną w nich substancją były odgazowywane przez 16 godzin z użyciem pompy próżniowej olejowej i dyfuzyjnej w celu usunięcia gazowych frakcji paramagnetycznych, w tym tlenu paramagnetycznego, a następnie zatapiane w płomieniu palnika propanowio - tlenowego.

Rejestracja pochodnych widm absorpcji ^1H NMR w celu uzyskania lepszego stosunku sygnału do szumu była przeprowadzana 4 krotnie dla każdej temperatury. Wartości drugiego momentu M_2 były wyznaczone przy zastosowaniu autorskiego oprogramowania dra Zbigniewa Fojuda z roku 2007, umożliwiającego całkowanie numeryczne z uwzględnieniem korekty (tzw. poprawki) modulacji amplitudy (tzw. drugiej modulacji). Rejestracje pochodnych widm absorpcji wykonano w zakresie temperatur od 130 do 307 K. Temperatury badanych substancji były kontrolowane za pomocą kriostatu azotowego z dokładnością do 0.5 K.

6.3.4. Pomiary czasów relaksacji NMR.

Wartości czasów relaksacji spin-sieć T_1 w laboratoryjnym układzie odniesienia zostały wyznaczone przy użyciu komercyjnego impulsowego spektrometru CXP 200 MHz firmy Bruker. Czasy relaksacji spin-sieć T_1 były mierzone przy użyciu standardowej sekwencji nasyceniowej składającej się z 32 90° - wych radioimpulsów o długości 2.3 μs każdy i sondującego radioimpulsu $\pi/2$ generowanym po ustalonym – zmiennym – czasie τ . Rejestrowane magnetyzacje dla wszystkich badanych substancji w całym zakresie temperatur można było opisać funkcją jednoeksponencjalną. Błąd wyznaczenia wartości T_1 został oszacowany na około 3%. Temperatury badanych próbek były kontrolowane z użyciem gazowego kriostatu przepływowego z dokładnością do 0.5 K. Okres czasu, niezbędny do osiągnięcia równowagi termicznej systemu pomiarowego po każdej zmianie temperatury, wynosił nie mniej niż 20 minut. W celu zapewnienia powtarzalności i poprawności wyznaczanych wartości czasów relaksacji spin-siatka, pomiary każdorazowo były przeprowadzane poprzez wstępne chłodzenie badanego układu do najniższej z możliwych temperatur, a następnie grzane do zadanej temperatury.

6.3.5. Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna.

Widma relaksacji dielektrycznej były rejestrowane przy użyciu szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego BDS-80 firmy Novocontrol. Pomiary wykonano w dwóch zakresach częstotliwości: od 0.01 Hz do 3 MHz przy użyciu mostka BDC-S (Alpha Analyzer – analizator dielektryczny wysokiej rozdzielczości), oraz w zakresie od 1 MHz do 1.8 GHz przy użyciu mostka Hewlett Packard Analyzer 4291 B. Temperatura badanych próbek była kontrolowana przy użyciu systemu regulacji i kontroli temperatury Novocontrol Quatro Cryosystem. Badane materiały były umieszczane pomiędzy dwoma elektrodami wykonanymi z mosiądzu pokrytymi obustronnie cienką warstwą złota w celu optymalizacji kontaktu elektrycznego. W celu zapewnienia odpowiedniej grubości warstwy materiału pomiędzy elektrodami stosowano przekładkę teflonową w postaci pierścienia o średnicach zewnętrznych 20 i 10 mm odpowiednio dla mostków niskoczęstotliwościowego i wysokoczęstotliwościowego o grubości 50 μm . Pomiary zostały przeprowadzone w trakcie grzania i chłodzenia w zakresie temperatur od 214 do 353 K, z krokiem 1 K.

Rozdział VII

Prezentacja wyników badań i ich analiza.

7.1. Kalorymetria DSC.

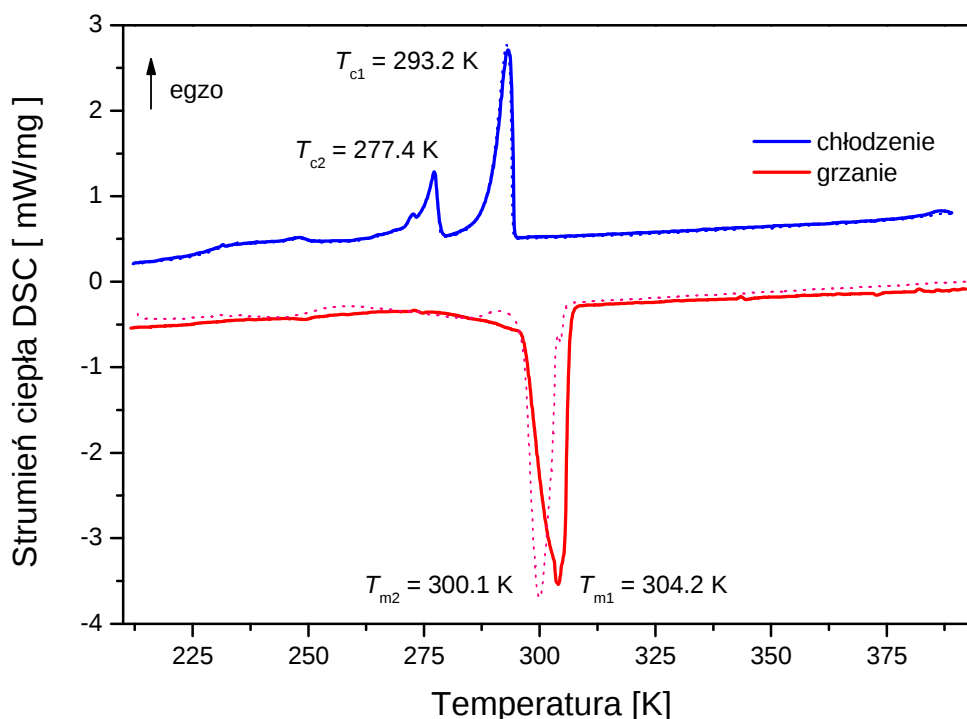
7.1.1. Podand oksyetylenowo-etylenowy (*Podand P10.3H*).

Przedstawiony na rysunku **Rys.7.1.1** zestaw termogramów DSC dla podandu *Podand P10.3H* został zarejestrowany zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale VI pt. „Wybór substancji i metodyka pomiarów”, w podrozdziale 6.3.1. „Wyznaczanie własności kalorymetrycznych”.

Pierwszy termogram zarejestrowany w modzie grzania ujawnia pik endotermiczny w temperaturze $T_{m1} = 304.2$ K jest związany z procesem topnienia (T_m to temperatura topnienia. m- ang. *melting*). Ciepło entalpii tego procesu wynosi $\Delta H = 102.9$ J·g⁻¹, której wartość została oszacowana z pola powierzchni pod krzywą DSC w zakresie występowania piku endotermicznego ($297.5 \div 307.2$ K)¹⁾. Uwzględniając obecność zarejestrowanych procesów przedprzejściowych pomiędzy 278.3 a 297.5 K, całkowite ciepło przemiany bez tego zakresu temperatur wynosi $\Delta H = 117.4$ J·g⁻¹. Drugi przebieg grzania nieznacznie różni się od pierwotnego (linia przerywana) obniżeniem temperatury topnienia o około 4 K, to jest do wartości $T_{m2} = 300.1$ K.

¹⁾ Temperatuty początku i końca wszystkich procesów termodynamicznych reprezentowanych na krzywych termicznych jako piki endo- i egzo-termiczne zostały wyznaczone zgodnie z przyjętymi normami jako *onset* lub *endpeak*, względem linii bazowej głównego sygnału.

Prawie dwa identyczne termogramy chłodzenia (linia ciągła i linia przerywana) ujawniły dwa egzotermiczne procesy w temperaturach $T_{c1} = 293.2$ i $T_{c2} = 277.4$ K (T_c to temperatura krystalizacji - c- *ang.* *crystallization*),. Wyznaczone wartości entalpii dla obu procesów wynoszą odpowiednio 49.9 i 28.6 J·g⁻¹ dla wysoko- ($T_{c1} = 293.2$ K) i nisko-temperaturowego procesu ($T_{c2} = 277.4$ K).



Rys.7.1.1. Termogram DSC dla podandu Podand P10.3H w modzie grzania i chłodzenia. W modzie grzania: (-) pierwszy przebieg, (---) drugi przebieg.

Jeśli uwzględnić oba procesy krystalizacyjne i efekty przejściowe, szacowana wartość entalpii wynosi 111.3 J·g⁻¹ dla wszystkich procesów egzotermicznych, występujących w zakresie temperatur 296.0 a 221.1 K, której wartość jest porównywalna z wyznaczoną wartością ΔH dla procesów endotermicznych podczas skanu grzania. Podobne wyniki obserwowano dla niezależnych procesów egzotermicznych interpretowanych, jako zjawisko podwójnej krystalizacji bloków polietylenowych (PE - *ang.* *polyethylene*) oraz bloków polioksetylenowych (PEO - *ang.* *polyethylene oxide*), co było zauważone przez

Suna i innych w kopolimerach dwublokowych [130]. Podobne obserwacje poczynił także Ding [131], który zaobserwował niezależną krystalizację segmentów etylenowych i oksyetylenowych w oligomerach trójblokowych i kopolimerach mikroblokowych. Dodatkowym atutem przemawiającym na korzyść dwuetapowej krystalizacji i odpowiednio złożonego procesu mięknięcia *podandu* w wyniku wzrostu temperatury jest obserwowana w badaniach strukturalnych obecność dwóch typów uporządkowania obserwowanego dla obu typów fragmentów łańcucha (fragment łańcucha etylenowy i fragment łańcucha oksyetylenowy tworzą osobne domeny krystaliczne) [132].

Zatem wydaje się rozsądne wyjaśnić dwuetapowy proces egzotermiczny jako niezależną krystalizację podłańcuchów etylenowych i oksyetylenowych. Jeśli porównać wartości entalpii ΔH podczas skanów grzania i chłodzenia, potwierdza to również wzajemną zgodność termiczną (entalpie wyznaczone dla skanu grzania i skanu chłodzenia, wszystkich rejestrowanych procesów przemian termicznych są ze sobą porównywalne) rejestrowanych egzo- i endo-termicznych procesów również mających charakter dwuetapowy. Innym możliwym wyjaśnieniem tego dwuetapowego procesu jest wstępne porządkowanie w mezofazie prowadzące do bardziej stabilnej fazy w niższych temperaturach.

Występowanie polarnego wiązania C–O–C we fragmentach oksyetylenowych przyczynia się do osłabienia struktury, która może formować się w niższej temperaturze w porównaniu do tej, która tworzyłaby się w układzie z fragmentem etylenowym, zwiększając jednocześnie mobilność łańcuchów na poziomie ruchów Browna, co prowadzi w konsekwencji do przesunięcia temperatury topnienia do niższych temperatur [133]. Ten wniosek potwierdzają badania punktu topnienia hexadecanu ($289 \div 291$ K) [134] z glikolem, który miał porównywalną ilość węgla w łańcuchu (PEG400: $277 \div 281$ K) [135]. Zatem, uwzględniając powyższe fakty, można założyć, że wysokotemperaturowy (~ 293 K) i niskotemperaturowy (~ 277 K) proces egzotermiczny *podandu* *Podand P10.3H* odpowiada krystalizacji łańcuchów etylenowych i oksyetylenowych.

Oszacowane ciepło topnienia wyznaczone z eksperymentu znormalizowane w stosunku do części łańcuchów oksyetylenowych (62 %) wynosi $\sim 47 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, podczas gdy dla frakcji etylenowej (32 %) wynosi $\sim 156 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. W związku z tym możliwe było oszacowanie stopnia krystaliczności χ_c , które obliczono ze wzoru:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0}; \quad (7.1)$$

gdzie: ΔH_m jest znormalizowaną wartością ciepła topnienia a ΔH_m^0 odpowiada teoretycznej wartości ciepła topnienia dla homopolimeru charakteryzującego się 100 % krystalicznością.

Zakładając, że całkowicie krystaliczny PEO o dużym ciężarze molekularnym charakteryzuje się ciepłem topnienia $\Delta H_m^0 = 206.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [136] a dla PE $\Delta H_m^0 = 293.0 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [137], oszacowany stopień krystaliczności dla fragmentu oksyetylenowego wynosi w przybliżeniu 23 %, natomiast dla bloków etylenowych wynosi ~53 %.

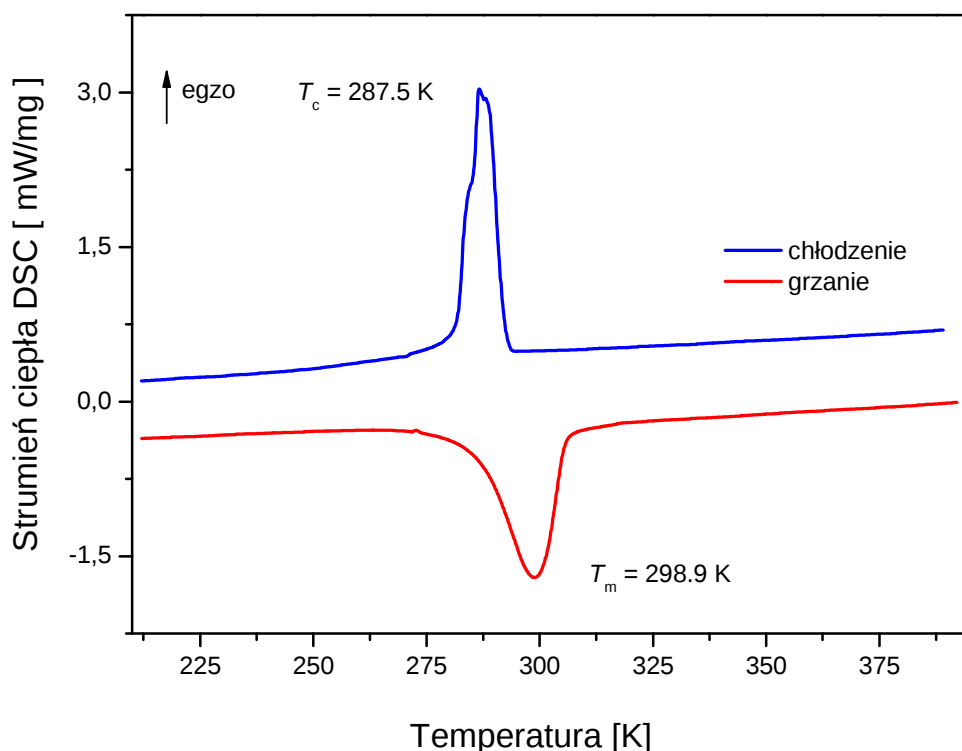
Badania kalorymetryczne dla podandu *Podand P10.3H*, jako pierwszego badanego podandu były przeprowadzane kilkakrotnie w różnych terminach zarówno dla próbek „dziewiczych” jak i wcześniej już używanych, otrzymując za każdym razem te same wnioski.

Jeśli wyznaczyć różnicę temperatur pomiędzy T_{m1} i T_{m2} dla pierwszego i drugiego grzania, to można zauważyć, że maksimum procesów endotermicznych przesuwają się zaledwie o 4.1 K w stronę niższych temperatur dla drugiego grzania. Tak mała zmiana temperatury punktu topnienia dla substancji przechowywanej wstępnie przez wiele miesięcy do wartości rejestrowanej tuż po pierwszym pierwotnym pomiarze, świadczy o braku historii termicznej.

Ponadto punkty temperaturowe T_{m1} i T_{m2} względem T_{c1} uwidaczniają słabą histerezę termiczną procesu topnienia względem pierwszej krystalizacji ($T_{c1} = 293.2 \text{ K}$) i aż około 30-stopniową histerezę ($T_{c2} = 277.4 \text{ K}$) dla drugiej krystalizacji zarówno dla pierwszego jak i drugiego chłodzenia. Jeśli założyć, że fragmenty etylenowe i oksyetylenowe krystalizują niezależnie, to również oznacza to, że dynamika wewnętrzna łańcuchów obu typów nie jest czuła na upływ czasu przechowywania substancji.

7.1.2. Podand oksyetylenowy (Podand P15.3H).

Na rysunku **Rys.7.1.2** przedstawione zostały termogramy DSC dla podandu *Podand P15.3H*. Opis procedury pomiarowej podobnie jak dla podandu *Podand P10.3H* został zawarty w rozdziale VI pt. „Wybór substancji i metodyka pomiarów”, w podrozdziale 6.3.1. „Wyznaczanie własności kalorymetrycznych”.



Rys.7.1.2. Termogram DSC dla podandu *Podand P15.3H* w modzie grzania i chłodzenia.

Na termogramie zarejestrowanym w modzie grzania ujawnia się związany z procesem topnienia pik endotermiczny w temperaturze $T_m = 298.9$ K. Ciepło entalpii procesu topnienia oszacowane z pola powierzchni pod krzywą DSC w zakresie temperatur występowania tej przemiany fazowej ($268.8 \div 317.6$ K) wynosi $\Delta H = 123.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Odpowiadający mu proces egzotermiczny, mający charakter krystalizacji, ujawnia się w modzie chłodzenia w temperaturze $T_c = 287.5$ K, a oszacowana wartość ciepła entalpii ΔH wyznaczona z pola powierzchni w zakresie występowania tej przemiany

(265.3 ÷ 299.6 K) wynosi $\Delta H = 118.9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ i jest porównywalna z wartością ciepła entalpii ΔH przemiany topnienia.

Porównując szerokość termiczną procesu topnienia ($T_m = 298.9 \text{ K}$) i procesu krystalizacji ($T_c = 287.5 \text{ K}$) można zauważyć, że proces krystalizacji zachodzi zdecydowanie bardziej gwałtownie niż proces topnienia. Prawie dwukrotnie temperaturowo szerszy proces topnienia świadczy o dużym udziale efektów mięknięcia łańcuchów w trakcie podgrzewania układu, które stają się prekursorem przemiany fazowej. Tymczasem kształt krzywej termicznej związanej z przemianą porządkującą, mającej postać krzywej asymetrycznej potwierdza zdecydowanie złożoność wzajemnych relacji ruchliwości i porządkowania w temperaturach poniżej punktu topnienia. Gwałtowność procesu krystalizacji w stosunku do topnienia wiąże się z poszukiwaniem przez układ jak najmniejszej wartości entropii, poniżej której układ porządkuje się na drodze dynamiczno-molekularnej, przechodząc dwie lub trzy formy lokalnego porządku, prawdopodobnie w obrębie łańcucha, mającego charakter lokalny - intra - bądź szerzej - inter - strukturalny, co ujawnia się poprzez niewielką histerezę termiczną około 10 K.

W porównaniu do wcześniej prezentowanych wyników podandu *Podand 10.3H* można także uznać, że proces krystalizacji ma charakter złożony, z tym, że obecnie ma on miejsce tylko w obrębie jednego typu łańcucha.

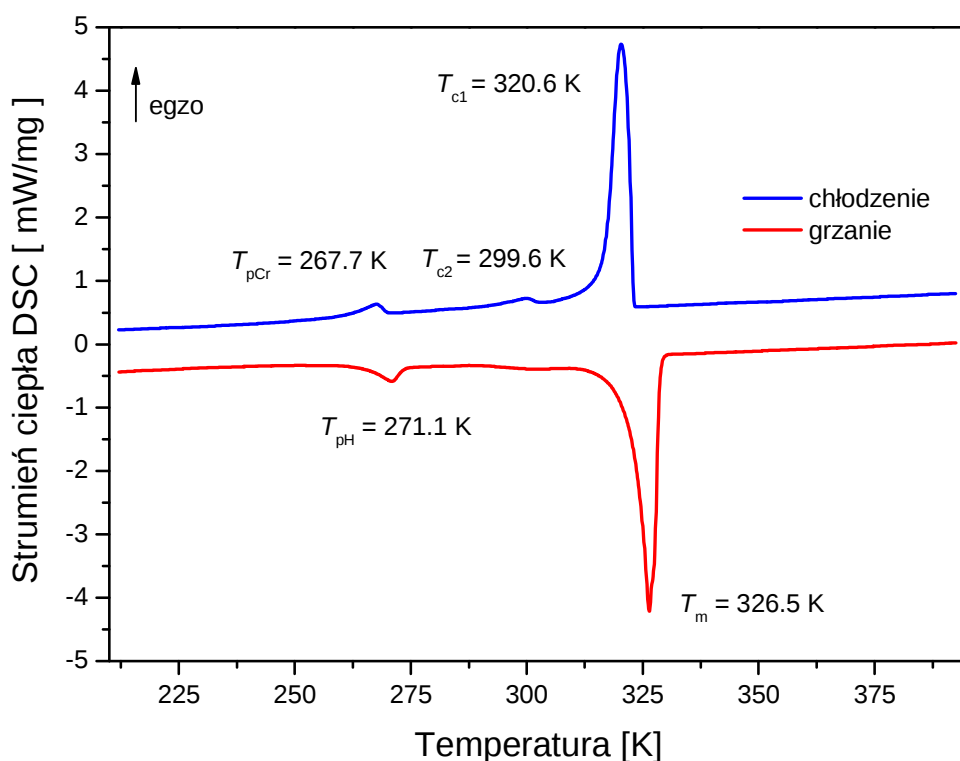
Uwzględniając ciepło topnienia w pełni krystalicznego PEO, $\Delta H_m^0 = 206.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [136], charakteryzującym się dużym ciężarem molekularnym i korzystając ze wzoru (7.1), przy założeniu wyznaczonego procentowego udziału łańcucha PEO w strukturze podandu *Podand P15.3H*, na poziomie 96.2 %, stopień krystaliczności χ_c wynosi około 62.2 %. Oszacowana wartość krystaliczności nie uwzględnia faktu, że struktura podandu wymusza wyeliminowanie z rozważań o krystaliczności przynajmniej pierwszych dwóch monomerów oksyetylenowych w każdym z łańcuchów cząsteczki podandu, ze względu na steryczny charakter wiązań fosforowych. Zatem ma ona wartość orientacyjną.

7.1.3. Podand etylenowy (Podand P17.3H).

Na rysunku **Rys.7.1.3** zostały przedstawione krzywe kalorymetryczne DSC dla podandu *Podand P17.3H*. Opis procedury pomiarowej podobnie jak dla poprzednich dwóch badanych *podandów* jest zawarty w rozdziale VI pt. „Wybór substancji i metodyka pomiarów”.

Poczynając od najniższej temperatury 173 do 393 K, grzejąc układ z tempem 10 K na minutę, zarejestrowano dwie przemiany endotermiczne o charakterze przemian fazowych pierwszego rodzaju. Pierwsza z nich $T_{pH} = 271.1$ K (T_{pH} - temperatura przemiany fazowej rejestrowana w modzie grzania, p- *ang. phase transition*, H – *ang. Heating*) ujawniająca się w zakresie temperatur $256.2 \div 273.8$ K, charakteryzuje się ciepłem entalpii $\Delta H = 8.3$ J·g⁻¹. Przemiana ta ma swój termodynamiczny odpowiednik ujawniający się w modzie chłodzenia w zakresie temperatur od 270.7 do 253.0 K maksymalnego strumienia ciepła w temperaturze $T_{pCr} = 267.7$ K (Cr – *ang. crystallization*). Następnie wraz ze wzrostem temperatury od około 286 K na termogramie ujawnia się zmiana poziomu sygnału w stosunku do wcześniejszej linii bazowej, co skutkuje skokową zmianą ciepła właściwego o wartość $\Delta C_p = 0.2$ J/(g·K). Z kolei w jeszcze wyższych temperaturach, to jest powyżej 322.8 K, która jest wartością oszacowanego punktu onsetu głównej przemiany fazowej związanej z procesem topnienia i jednocześnie punktem końcowym procesów przedprzejściowych, ujawnia się pik endotermiczny w temperaturze $T_m = 326.5$ K. Oszacowana wartość ciepła entalpii ΔH z pola powierzchni dla tej przemiany (procesów przedprzejściowych i głównej przemiany fazowej) w zakresie temperatur $286.3 \div 328.9$ K, wynosi $\Delta H = 131.1$ J·g⁻¹. Termogram chłodzenia tymczasem ujawnia odpowiedni proces egzotermiczny w temperaturze $T_{c1} = 320.6$ K. Wyznaczona wartość ciepła entalpii dla procesu krzepnięcia w zakresie temperatur $274.7 \div 329.3$ K wynosi $\Delta H = 132.9$ J·g⁻¹. Tak jak w przypadku dwóch wcześniej prezentowanych zestawów wyników DSC dla *podandów Podand P10.3H* i *Podand P15.3H*, jak i w tym przypadku procesy grzania i chłodzenia są w pełni odwracalne. Na uwagę zasługuje fakt ujawniania się procesu egzotermicznego w trakcie chłodzenia o charakterze krystalizacji w temperaturze $T_{c2} = 299.6$ K, który występuje w podobnym zakresie temperatur jak wspomniane wcześniej procesy przedprzejściowe ujawniające się w modzie grzania ($286.3 \div 322.8$ K). Jednakże ciepło entalpii ΔH rozważanych procesów odwracalnych ma postać sumy rejestrowanych

w modzie chłodzenia obu procesów egzotermicznych. Porównanie sumy ciepła przemiany ΔH procesów przedprzejściowych i procesu topnienia w modzie grzania względem zarejestrowanych całkowitych wartości ciepła przemiany w modzie chłodzenia, potwierdza ich pełną odwracalność.



Rys.7.1.3. Termogram DSC dla podandu Podand P17.3H w modzie grzania i chłodzenia.

Przemiana fazowa rejestrowana w trybie grzania ($T_{ph} = 271.1\text{ K}$) wskazuje jednoznacznie, że ma ona charakter przemiany pierwszego rodzaju. Zakres temperaturowy tej przemiany (punkt onsetu i endpeak'u $256.2 \div 273.8\text{ K}$), wskazywałby w pierwszym przybliżeniu, że w badanym układzie ujawnia się proces topnienia zamrożonej wody. Wyznaczona wartość pola podcałkowego tej przemiany $\Delta H = 8.3\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, przy założeniu, że jest to woda, umożliwia określenie masy wody, która została zaabsorbowana przez substancję i uwięziona bądź to na jej powierzchni lub w tak zwanej wolnej objętości. Przyjmując z ogólnie dostępnych danych kalorymetrycznych, że ciepło przemiany lód-woda wynosi $\Delta H = 333.5\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, procent masy zaabsorbowanej wody w podandzie Podand P17.3H wynosi 2.5 %. Korzystając z tabeli **Tabela 6.1** z rozdziału VI, masa jednego mola

podandu *Podand P17.3H* wynosi 838 g, zatem 2.5 % masy zaabsorbowanej wody na jedną cząsteczkę podandu wynosi 20.95 g. Wynika stąd, że na jedną cząsteczkę podandu *Podand P17.3H* przypada jedna molekula wody ($H_2O - 16 + 2 \times 1 = 18$, co jest bliskie 20.95g).

Nawet, jeśli uwzględnimy fakt, że przemiana ta może zachodzić dla różnych postaci struktur krystalicznych faz lodu I, Ic, II i III, to maksymalny błąd wynosi zaledwie 6.6 % tego oszacowania. Przystępując do rozważań, czy faktycznie w układzie została zaadsorbowana woda, należy zastanowić się w jaki sposób jedna molekula wody „przyłączona” do molekuly podandu, traci swoje uporządkowanie daleko-zasięgowe przechodząc do fazy ciekłej, dając tak wyraźny sygnał pikowy topnienia. Wydaje się rzeczą niemożliwą, aby jedna cząsteczka nie mając innych takich samych sąsiadów mogła ulegać przemianie strukturalnej, gdyż niezbędna jest zmiana koordynacyjna związana ze zmianą liczby stopni swobody w otoczeniu tego samego typu sąsiada, co oznacza, że niemożna w analizie stopnia masy wody zaadsorbowanej korzystać z danych kalorymetrycznych ciepła przemiany lodu w wodę. Nawet, jeśli przyjąć założenie, że cząsteczki podandu mają charakter kompleksotwórczy i posiadają naturalną tendencję do pułapkowania różnych jonów, atomów i małych cząsteczek wewnątrz struktury łańcuchów podandu, to w przypadku tego przedstawiciela podandu etylenowego, dochodzi do antagonizowania oddziaływań elektrostatycznych cząsteczki wody i łańcuchów etylenowych ze względu na to, że podstawową cechą polimerów typu PE jest oddziaływanie hydrofobowe. Biorąc to pod uwagę, nawet jeśli dochodzi do absorpcji wody, to powinna ona ulegać klasteryzacji poza obszarem łańcucha wypełniając obszary wolnej objętości. Nie powinno to zatem mieć wpływ na wewnętrzne uporządkowanie i dynamikę łańcuchów tego podandu. Wydaje się jednak zasadnym, aby rozważyć inne źródło ujawniania się tej przemiany fazowej. W wielu pracach poświęconych przemianom fazowym ciał stałych n-alkanów o dużych masach molekularnych oraz LLDPE (*ang. linear low density polyethylene*) [138, 139, 140, 141], podejmuje się dyskusję wyników badań kalorymetrycznych, spektroskopowych oraz symulacji komputerowych, dotyczących stopnia i typu uporządkowania łańcucha w zależności od rejestrowanej wartości ciepła przemiany. Analizy te podpierają się również wraz obserwacjami zmian temperatur przemian szklistych i fazowych w powiązaniu z wynikami symulacji dynamiki molekularnej w funkcji długości łańcucha poliolefinowego.

Z pracy Maroncelli'ego wynika, że dla n-alkanów o długościach od 13 do 17 grup etylenowych (długość łańcucha w cząsteczce podandu *Podand P17.3H* wynosi 17 grup CH₂ oraz terminalna grupa CH₃, zaś uwzględniając efekty steryczne związane z fosforem będzie to tylko 14 grup CH₂ i końcowa grupa CH₃) przemiana fazowa mająca charakter przejścia z fazy uporządkowania all-trans (brak ruchu) do fazy trans-gauche (mający charakter dynamiczny), ujawnia się w temperaturach od 248 do 284 K [138]. W literaturze przemiana tego rodzaju określana jest jako tak zwane topnienie dynamiczne łańcucha, któremu towarzyszą zmiany stopnia uporządkowania wewnątrz łańcucha, objawiające się w badaniach kalorymetrycznych właśnie jako procesy pobierania ciepła. Jeśli uwzględnić, że początek dyskutowanych efektów cieplnych w podandzie *Podand P17.3H* ma miejsce około 20 stopni poniżej punktu topnienia wody (onset 256.2 K), a kończy się w termodynamicznym punkcie topnienia wody (endpeak 273.8 K), wydaje się być zasadnym przyjąć tezę, że rejestrowane w eksperymencie efekty cieplne związane są z omawianą dynamiczną zmianą strukturalną w obrębie łańcucha etylenowego, zaś woda (nawet jeśli jest zaabsorbowana) nie ma wpływu na strukturalne i dynamiczne własności cząsteczek podandu i z dynamicznego punktu widzenia nie należy jej rozważać.

Dodatkowym eksperymentalnym potwierdzeniem braku wody w układzie, w szczególności tzw. wody swobodnej (*free water, bulk water*), jest niezmienny poziom sygnału linii bazowej DSC w zakresie wysokich temperatur, co świadczy o braku zmiany ciepła właściwego badanego układu, z którego w takim przypadku powinna parować woda w temperaturze bliskiej 373 K, jeśli byłaby ona obecna w badanym układzie. Również brak zmiany masy naczynka pomiarowego zawierającego badaną substancję przed jak i po pomiarze DSC, jednoznacznie potwierdza przynajmniej brak wody swobodnej lub słabo zagregowanej na powierzchni substancji.

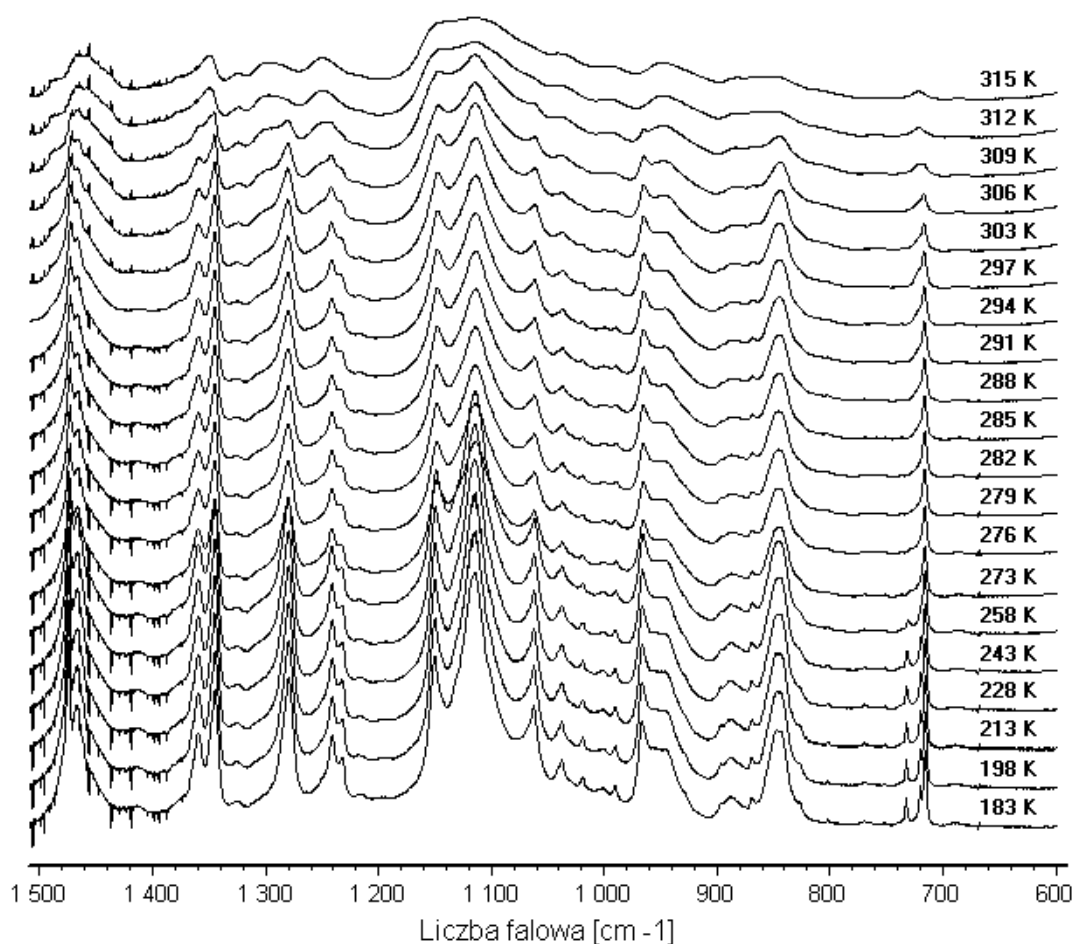
Postępując podobnie jak dla dwóch wcześniejszych badanych *podandów*, z sygnału DSC zarejestrowanego dla przemiany termicznej związanej z procesem topnienia w temperaturze $T_m = 326.5$ K, można było oszacować stopień krystaliczności χ_c łańcuchów etylenowych. Wiedząc, że procentowy udział łańcucha etylenowego w strukturze podandu *Podand P17.3H* wynosi ~90.6 % i przy założeniu, że ciepło topnienia całkowicie krystalicznego PE wynosi $\Delta H_m^0 = 293.0$ J·g⁻¹ [137], stopień krystaliczności χ_c łańcuchów

etylenowych w strukturze podandu *Podand P17.3H* oszacowano w przybliżeniu na poziomie 49.3 %. Podobnie jak, dla podandu *Podand P15.3H*, szacowanie stopnia krystaliczności ma charakter przybliżony ze względu na to, że pierwsza potrójna trójka monomerów etylenowych związanych przez mostek tlenowy z fosforem nie jest w stanie stworzyć struktury uporządkowanej pomiędzy łańcuchami nadając im charakter uporządkowania krystalicznego zgodnego w fazie z pozostałą częścią łańcuchów w cząsteczce podandu.

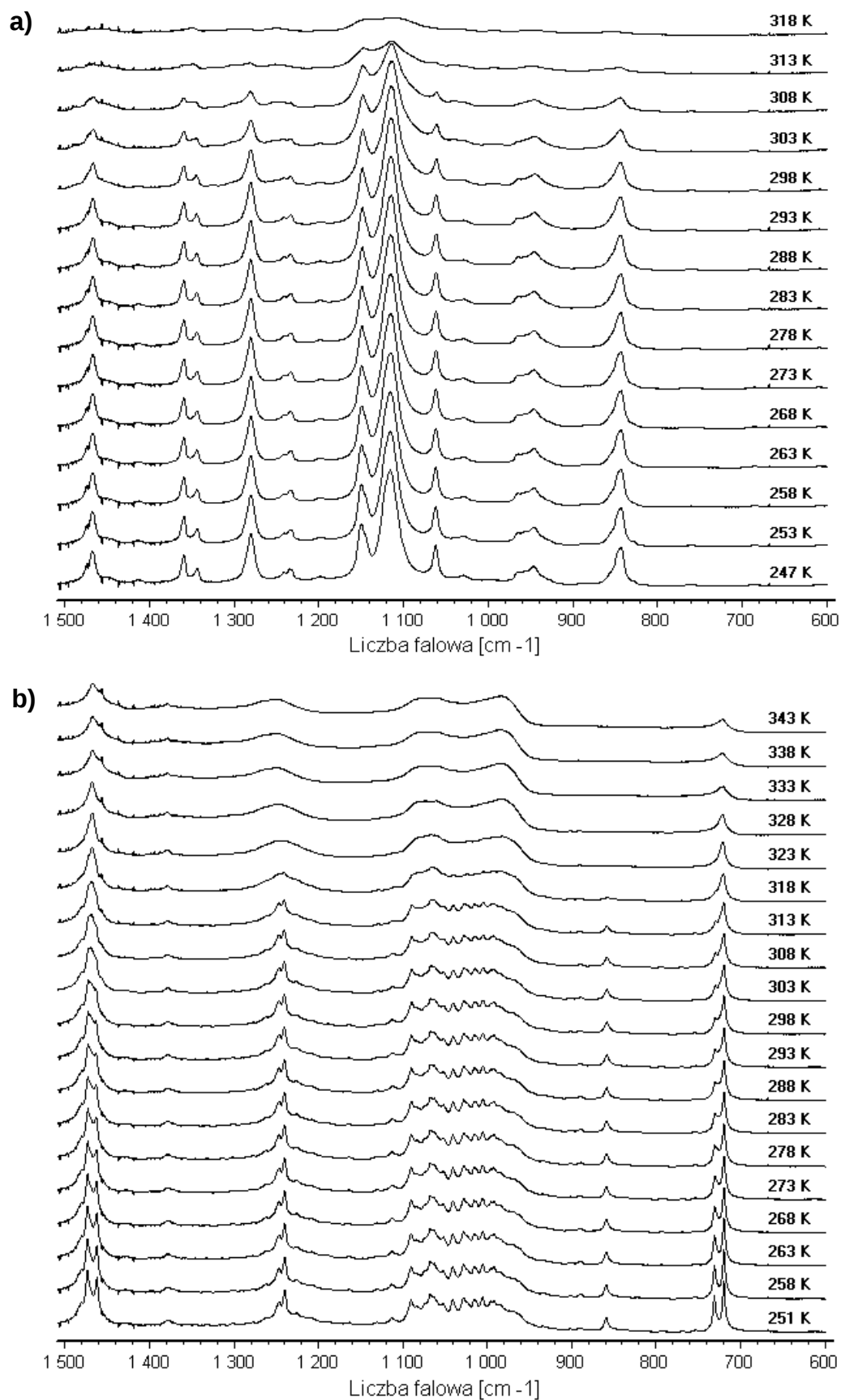
7.2. Spektroskopia w podczerwieni.

7.2.1. Prezentacja wyników badań FTIR.

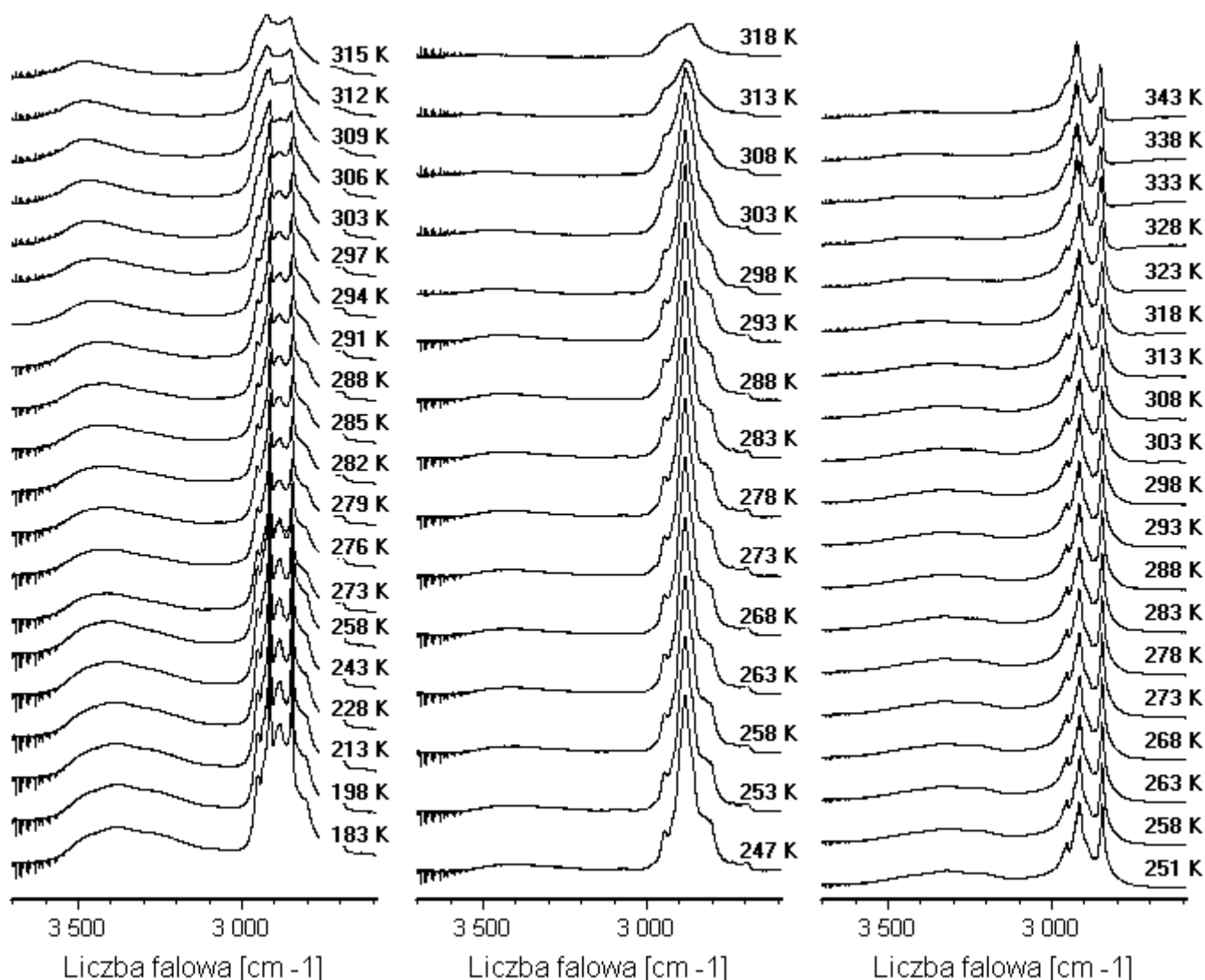
Rejestrację widm w podczerwieni w funkcji temperatury przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale VI pt. „Wybór substancji i metodyka pomiarów”, w podrozdziale 6.3.2. „Spektroskopia w podczerwieni”. Wyniki badań wykonanych w szerokim zakresie temperatur od 183 do 315 K dla trzech badanych podandów zaprezentowano dla dwóch charakterystycznych obszarów widmowych. Pierwszy z nich obejmuje zakres od 600 do 1500 cm^{-1} , a drugi od 2600 do 3700 cm^{-1} . Na rysunkach **Rys.7.2.1**, **Rys.7.2.2a** i **Rys.7.2.2b**, przedstawiono widma zarejestrowane w modzie absorpcyjnym dla pierwszego zakresu widmowego, natomiast na rysunku **Rys.7.2.3** zebrano trzy zestawy widm w drugim zakresie widmowym dla każdego z podandów.



Rys.7.2.1. Zestawienie widm FTIR dla podandu Podand P10.3H w funkcji temperatury.



Rys.7.2.2. Widma FTIR dla podandu a) Podand P15.3H; b) Podand P17.3H.



Podand P10.3H

Podand P15.3H

Podand P17.3H

Rys.7.2.3. Zestawy widm FTIR dla trzech badanych podandów.

Pełny opis widmowych pasm absorpcyjnych rejestrowanych w dostępnym zakresie spektralnym od 600 do 3700 cm⁻¹, dla trzech badanych podandów, został zestawiony w tabeli **Tabela 7.2.1**. W kolumnie pierwszej zawarto mod drgania z przypisaniem do odpowiedniego wiązania w określonej grupie chemicznej, oraz pasma absorpcyjne z nim związane rejestrowane w eksperymentach FTIR w poszczególnych substancjach w kolejnych kolumnach. Dodatkowo określono intensywność poszczególnych modów drgań.

Przypisanie	Maksimum pasma [cm^{-1}]		
	<i>Podand</i>		
	<i>P10.3H</i>	<i>P15.3H</i>	<i>P17.3H</i>
ρ (CH_2), δ (CH_2)	685 (vw)	638 (vw)	
ρ (CH_2)	715 (vs)		
	719 (s)		719 (s)
	732 (m)		732 (m)
γ (OH)	751 (vw)		751 (vw)
	770 (vw)	760 (vw)	770 (vw)
			794 (vw)
γ (CH_2)	802 (vw)		
	826 (sh)	826 (s)	
γ (CH_2), ν (C-O)	845 (vs)	843 (vs)	
			857 (s)
γ (CH_2)	879 (sh)		
	887 (w)		887 (s)
	897 (sh)		
			902 (w)
γ (CH_2)	945 (m)	945 (m)	
γ (CH)		957 (m)	
	967 (s)	967 (m)	
			982 (s), 992 (s), 996 (s)
			1006 (s)
δ (CH)			1015 (s)
	1049 (s)	1028 (w)	1023 (sh), 1028 (s)
			1041 (s)
			1052 (s)
		1063 (s)	1063 (s), 1068 (s)
			1075 (s)
			1090 (s)
ω (CH_2), δ (CH)	1115 (vs)	1115 (vs)	1115 (w)
			1131 (w)
ω (CH_2), γ (CH_2), δ (CH), τ (CH_2)		1148 (vs)	
ω (CH_2), γ (CH_2)			1162 (w)
			1188 (w)
ν_s (C-O-C), ω (CH_2), γ (CH_2)		1200 (w)	1208 (w)
ω (CH_2), γ (CH_2)			1225 (sh)
	1232 (s)	1236 (w)	
	1240 (s)	1240 (sh)	
ν_{as} (C-O-C), ω (CH_2), γ (CH_2)			1240 (vs)
scr (C-O), scr (C-C), ω (CH_2), γ (CH_2)	1280 (vs)	1280 (vs)	1247 (vs)
ω (CH_2), γ (CH_2)	1344 (vs)	1344 (s)	
	1359 (vs)	1359 (s)	
δ (CH)			1378 (w)
scr (CH_2), δ (CH_2)	1466 (sh)	1466 (s)	1462 (s)
ν (C-C), scr (CH_2), δ (CH_2)	1474 (vs)	1474 (m)	1474 (s)
		2645 (w)	
	2695 (w)		
ν (CH_2)	2743 (w)	2743 (vw)	
ν (CH_2), ν_{as} (CH_2)	2805 (sh)	2805 (sh)	
ν (CH_2)	2849 (vs)		2846 (vs)
		2860 (sh)	
			2872 (m)
	2886 (s)	2886 (vs)	
ν (CH_2), ν_{as} (CH_2)	2915 (vs)		2916 (s)
ν (CH_2)	2952 (sh)	2952 (sh)	2956 (sh)
ν (OH)	3500-3200 (m)	3500-3200 (w)	3500-3200 (m)

Tabela 7.2.1. Zestawienie pasm absorpcyjnych w zakresie spektralnym od 600 do 3700 cm^{-1} .

ν - stretching; δ - in-plane bending; γ - out-of-plane bending; ρ - rocking; τ - twisting; ω - wagging; scr - scissoring
s - symmetric; as - asymmetric.

vw - very weak; w - weak; m - medium, s - strong; vs - very strong; sh - shoulder.

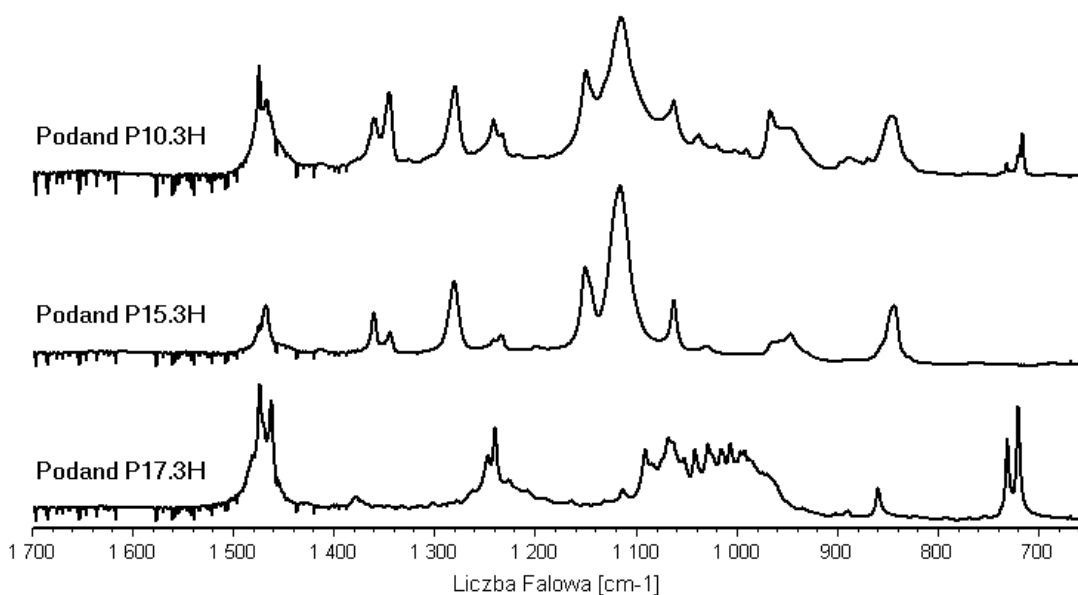
Z przedstawionych na rysunkach **Rys.7.2.1**, **Rys.7.2.2a** i **7.2.2b** rezultatów badań FTIR, pobieżna analiza widm pozwala zauważyć, że we wszystkich trzech substancjach dominują mody oscylacyjne. Ponadto ujawniają się zarówno zmiany w intensywności jak i w kształcie większości rejestrowanych pasm w funkcji temperatury. W wysokich temperaturach niektóre z pasm tak się rozmywają poszerzając swój zakres widmowy, że prawie całkowicie zanikają lub stapiają się z sąsiednimi pasmami. W widmach dla niektórych pasm można także wyszczególnić efekty sprzężeniowe w postaci nierozdzielonych pasm dubletowych, które wraz ze wzrostem temperatury transformują się do pasm singletowych.

Cały rejestrowany zakres widmowy podzielono na trzy części:

- obszar wysoko-energetyczny od 2600 do 3700 cm^{-1} ;
- obszar średnio-energetyczny od 1650 do 2600 cm^{-1} ;
- obszar nisko-energetyczny od 600 do 1650 cm^{-1} , dla którego można dodatkowo wyszczególnić następujące podzakresy widmowe reprezentujące określone mody drgań wiązań w grupie CH_2 :

- 600 ÷ 1190 cm^{-1} - mody kołyszące (*ang. rocking*);
- 1190 ÷ 1350 cm^{-1} - mody wachlarzowe (*ang. wagging*);
- 1350 ÷ 1480 cm^{-1} - mody zginające (*ang. bending*).

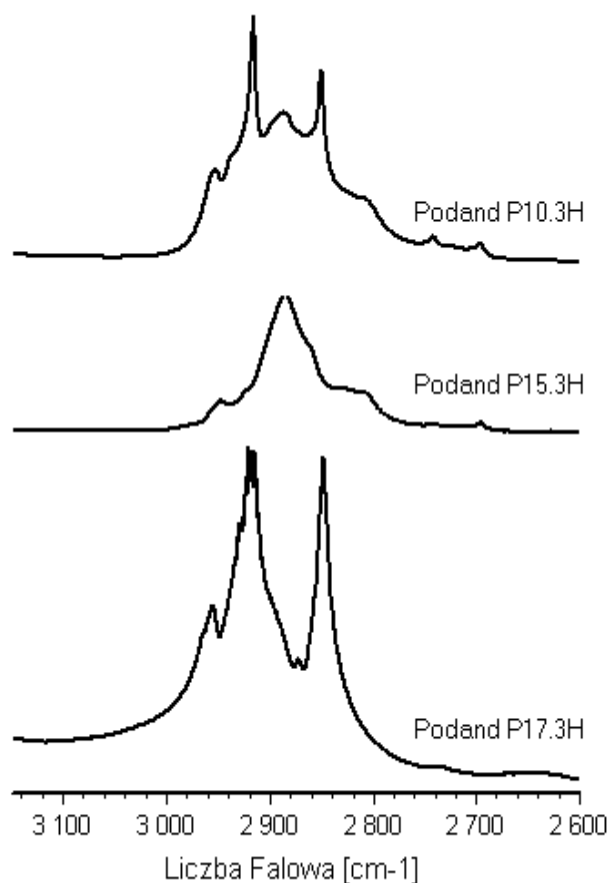
Ponadto fragment nisko-energetyczny, w zakresie od 870 do 1100 cm^{-1} stanowi tzw. odcisk palca (*ang. finger-print*), który umożliwia jednoznaczną identyfikację substancji [142].



Rys.7.2.4. Charakterystyczne widma typu *finger-print* dla trzech badanych podandów.

Widma typu *finger-print* z rysunku **Rys.7.2.4** wskazują na odmienną budowę chemiczną badanych substancji. Niezwykle ciekawym jest fakt złożenia widmowego modów drgań pasm FTIR dla podandu *Podand P10.3H*, które jest reprezentacją spektralną modów dla obu typów monomerów oksyetylenowych i etylenowych, dobrze rozpoznawalnych na widmach typu *finger-print* pozostałych dwóch badanych związków w tym zakresie widmowym.

Chociaż zwyczajowo nie uznaje się obszaru wysoko-energetycznego za *finger-print*, to w przypadku badanych podandów, obszar $2600 \div 3150 \text{ cm}^{-1}$ potwierdza również złożony charakter budowy i obecność modów drgań w obrębie obu typów monomerów polimerowych dla podandu *Podand P10.3H*, jako proste addytywne złożenie modów drgań pochodzących od różnych monomerów tworzących łańcuchy pozostałych dwóch podandów (**Rys.7.2.5**).



Rys.7.2.5. Zakres widmowy wysoko-energetyczny $2600 \div 3150 \text{ cm}^{-1}$.

Analiza spektralna widm FTIR w dalszej części pracy będzie prowadzona pod kątem określenia wewnętrznej dynamiki molekularnej badanych układów, w wyszczególnionych wcześniej zakresach widmowych. W przypadku obszaru średnio-energetycznego pod uwagę zostanie wzięty tylko jego fragment, a mianowicie $1580 \div 1700 \text{ cm}^{-1}$ zawierający pasma absorpcyjne modów zginających wiązań O – H $\delta(\text{OH})$ w molekułach wody.

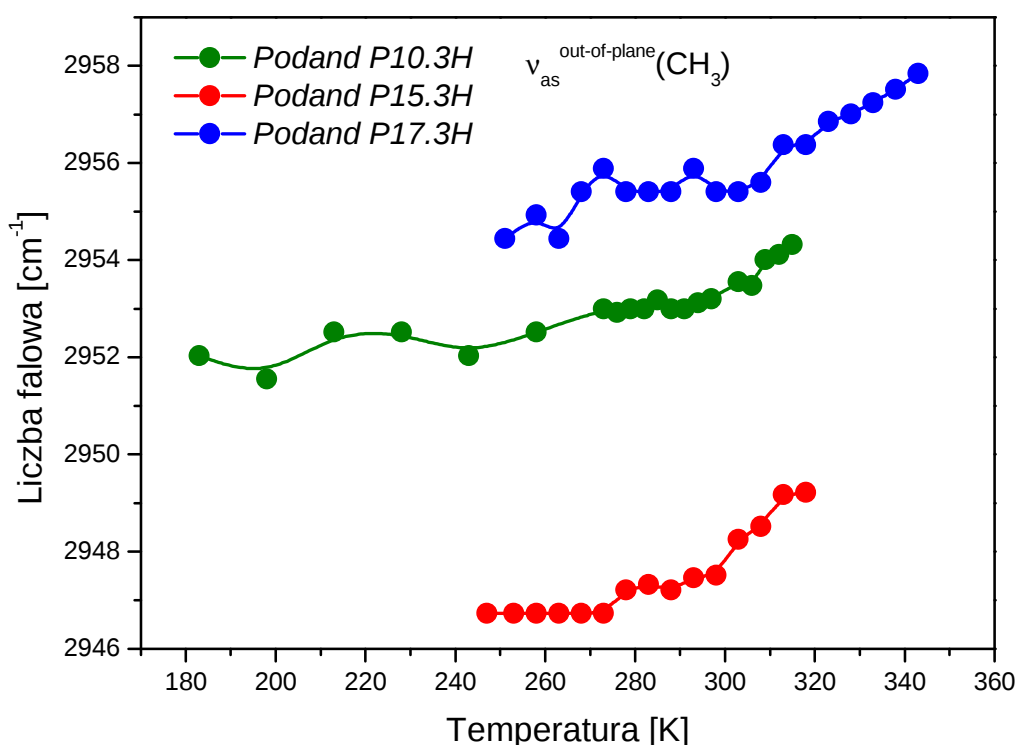
7.2.2. Analiza obszaru wysoko-energetycznego.

Rysunek **Rys.7.2.3** zawiera bardzo interesujący obraz spektralny modów drgań rozciągających charakterystycznych dla wiązań C – H w grupach CH₂, oraz CH₃, wszystkich trzech badanych podandów. Rozważając zachowanie mechaniczne fragmentów łańcuchów polimerowych, budujących strukturę podandów, należy rozróżnić obecność grup metylenowych we fragmentach łańcuchów etylenowych i oksyetylenowych. Z porównania widm FTIR wynika, że w dynamice łańcucha podandu *Podand P10.3H* udział biorą zarówno grupy CH₂ we fragmentach etylenowych jak i oksyetylenowych. Szczególnie jest to dobrze widoczne w niskich temperaturach.

W przypadku nasyconych węglowodorów, jakimi są fragmenty łańcuchów w badanych podandach, pasma absorpcyjne drgań wiązań C – H grup metylowych i metylenowych ujawniają się we wspólnym zakresie widmowym. Jednakże atomy wodoru związane chemicznie z węglem, tworzące razem grupę CH₃ mają swoją reprezentację widmową w znacznie szerszym zakresie częstości od 2900 do 3000 cm⁻¹ niż w przypadku grup CH₂ - 2840 ÷ 2900 cm⁻¹. W przypadku równego udziału ilości rezonatorów mechanicznych grup CH₂ w stosunku do grup CH₃, trudno jednoznacznie określić, jakie pasma są związane z modami rozciągającymi w grupach CH₃ a jakie w grupach CH₂. Jednakże biorąc pod uwagę, że ilość modów rozciągających wiązań C – H w grupach CH₂ w badanych związkach jest dominujący (większa ilość grup CH₂ niż CH₃) oraz to, że zakres widmowy modów rozciągających dla CH₂ jest zdecydowanie węższy (charakteryzuje się także mniejszym rozkładem częstości) niż dla grup CH₃, obserwowane na widmach FTIR pasmo 2953 cm⁻¹ jednoznacznie przypisano do modu rozciągającego asymetrycznego poza płaszczyznowego dla grup CH₃ $\nu_{as}^{out-of-plane}(CH_3)$ (**Rys.7.2.6**). Z pasmem tym zazwyczaj skojarzony jest mod rozciągający asymetryczny płaszczyznowy $\nu_{as}^{in-plane}(CH_3)$ ujawniający się w 2964 cm⁻¹, który w badaniach nie odwzorowuje się jako niezależne pasmo, a jedynie poszerza pasmo 2953 cm⁻¹ od strony wyższych częstości. W podandzie zbudowanym z tylko z łańcuchów etylenowych (*Podand P17.3H*) można zauważyć, że pasma 2964 i 2953 cm⁻¹ są wąskie w niskich temperaturach, zaś powyżej 333 K następuje ich zdecydowane poszerzenie i jednocześnie „stapianie” z pasmem 2916 cm⁻¹.

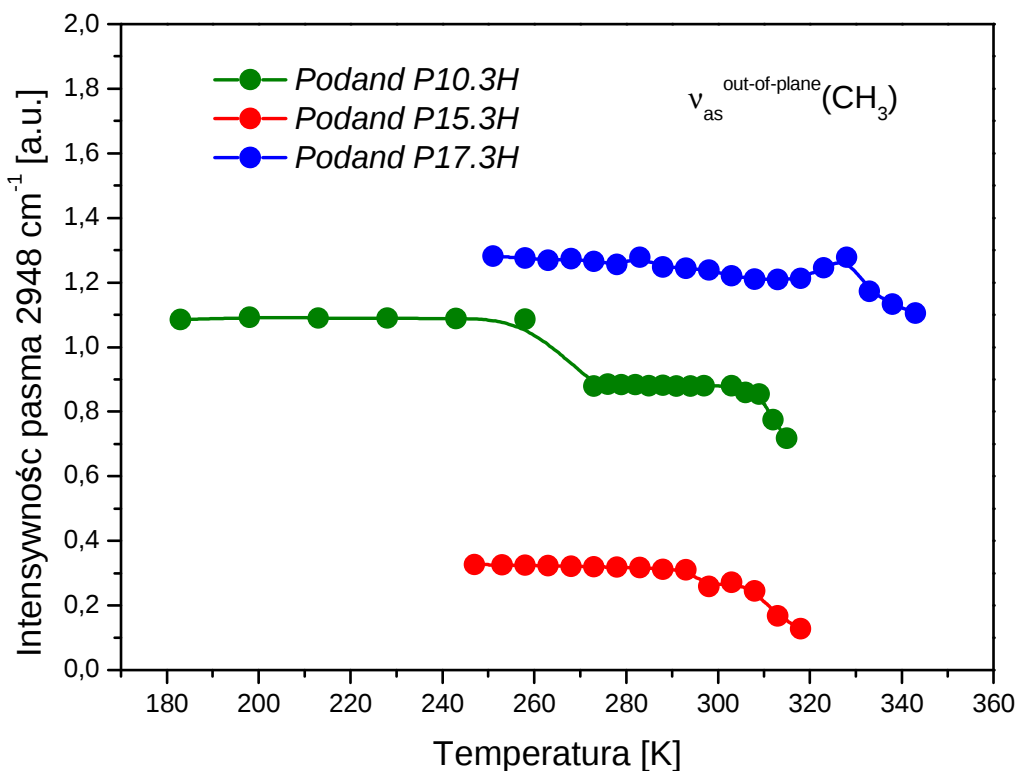
Porównując tę obserwację dla układu *Podand P10.3H* i *Podand 15.3H* pasma te (2964 i 2953 cm^{-1}) w obu związkach mają większą szerokość spektralną a zmiana ich kształtu w funkcji temperatury nie jest już tak jednoznaczna.

Ze względu na bardzo szeroki rozkład spektralny obu pasm oraz ich złożoną strukturę (mody *out-of-plane* i *in-plane*), efekty poszerzania i zmiany w intensywności związane ze zmianą temperatury, a także wzajemne nakładanie się modów symetrycznych $\nu_s(\text{CH}_3) - 2918\text{ cm}^{-1}$ w grupach CH_3 i modów asymetrycznych $\nu_{as}(\text{CH}_2)^{\text{alkyl}} - 2916\text{ cm}^{-1}$ pochodzących od grup CH_2 , nie można przeprowadzić szczegółowych analiz wpływu temperatury na parametry spektralne takie jak liczba falowa, szerokość spektralna czy też amplituda bezwzględna lub integralna. Jedynie ocena jakościowa-wizualna pozwala wnioskować, że drganie asymetryczne poza płaszczyznę dla grupy CH_3 jest dominujące i wraz ze wzrostem temperatury oscylacje w płaszczyźnie zanikają stąd udział składnika *in-plane* w strukturze linii 2964 cm^{-1} zmniejsza się.



Rys.7.2.6. Temperaturowa zależność częstości drgań modu asymetrycznego poza-płaszczyznowego grup CH_3 , dla trzech badanych podandów.

Porównanie omawianego zakresu widmowego gdzie występuje pasmo 2964 i 2953 cm^{-1} dla wszystkich trzech podandów (modów rozciągających), pozwala ocenić, że grupa terminalna $-\text{CH}_3$ posiada mniejszy rozkład spektralny modów rozciągających w podandzie *Podand P17.3H* niż dla dwóch pozostałych związków.

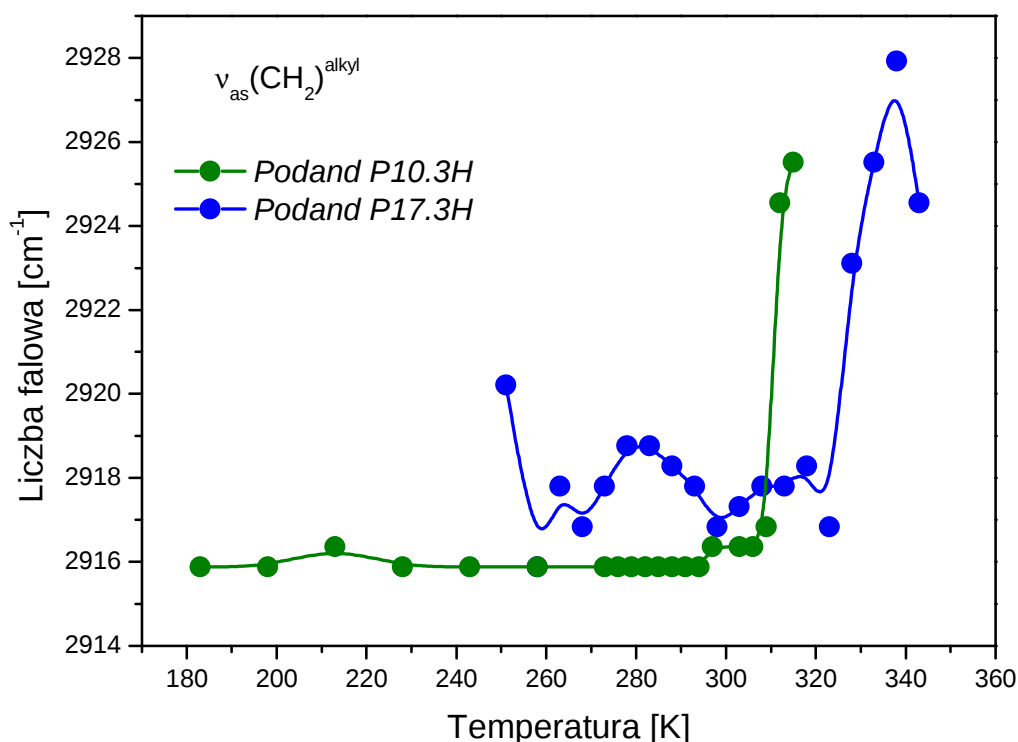


Rys.7.2.7. Intensywności modu pozapłaszczyznowego asymetrycznego CH_3 .

Dodać należy, że wraz ze wzrostem temperatury pasmo modu pozapłaszczyznowego (2953 cm^{-1}) całkowicie się wypłaszcza dla wszystkich trzech związków, co można zaobserwować na rysunku **Rys.7.2.7**, jako obniżanie wartości intensywności.

Również szczegółowych informacji o zachowaniu się końcówki łańcucha we wszystkich badanych układach dostarcza mod rozciągający symetryczny $\nu_s(\text{CH}_3)$ grup CH_3 , który występuje dla liczby falowej 2918 cm^{-1} . Jednak w przypadku substancji *Podand P10.3H* oraz *Podand P17.3H* pasmo to jest całkowicie przekryte przez mody rozciągające asymetryczne grup CH_2 - $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)^{\text{alkyl}}$ - 2916 cm^{-1} , zaś w podandzie *Podand P15.3H* odwzorowuje się ono na widmie jedynie jako *shoulder* głównego pasma o częstotliwości centralnej 2884 cm^{-1} pochodzącego od symetrycznych modów rozciągających grup CH_2 z fragmentów oksyetylenowych $\nu_s(\text{CH}_2)^{\text{glycol}}$.

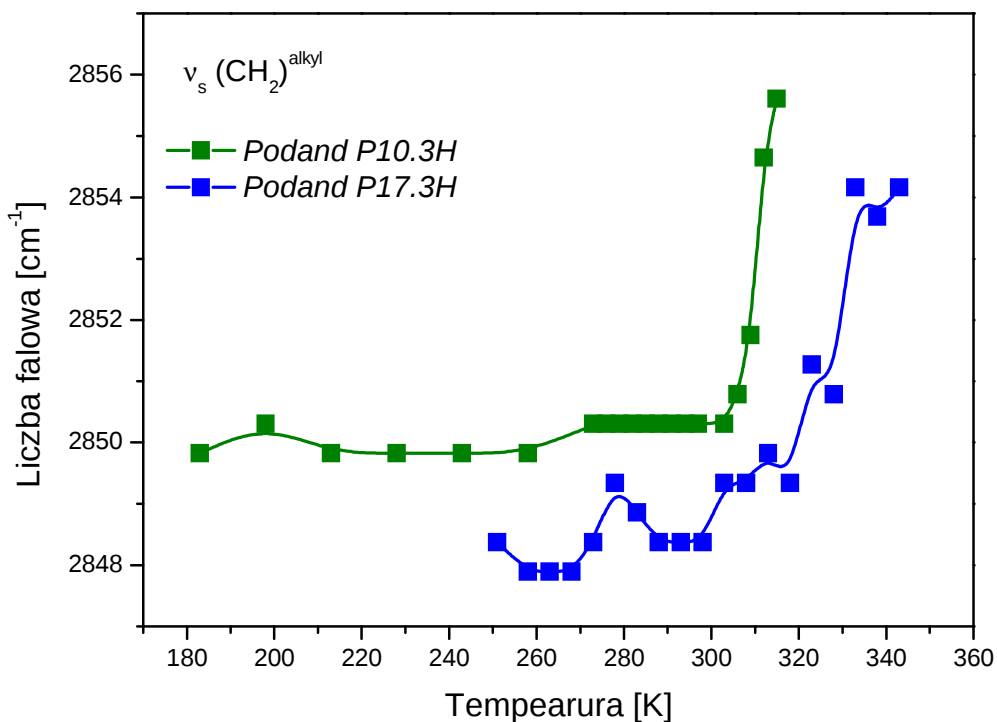
Na rysunku **Rys.7.2.8** przedstawiono temperaturową zależność częstości oscylacyjnej modu rozciągającego asymetrycznego dla podandu *Podand P10.3H* i *Podand P17.3H* charakterystycznych dla monomerów etylenowych $\nu_{as}(\text{CH}_2)^{\text{alkyl}}$. Mod ten z oczywistych względów w podandzie *Podand P15.3H* nie występuje. Można również zaobserwować, że termiczne zmiany liczby falowej 2916 cm^{-1} są znacznie silniej zależne od temperatury dla podandu *Podand P17.3H* niż dla podandu *Podand P10.3H*. W szczególności bardzo ciekawy jest zakres temperatur od 260 do 300 K, gdzie początkowo wraz ze wzrostem temperatury wartość ta maleje, następnie powyżej 273 K rośnie, by po osiągnięciu maksimum w ok. 280 K znów maleć. Jeżeli przypomnieć zależności kalorymetryczne objawiające się w temperaturach z omawianego zakresu temperaturowego (Podrozdział 7.1. „Kalorymetria DSC”), to można interpretować obserwowane zmiany liczby falowej dla $\nu_{as}(\text{CH}_2)^{\text{alkyl}}$ podandu *Podand P17.3H* w powiązaniu do zarejestrowanego punktu T_{pH} na termogramie DSC, a w wyższych temperaturach T_m , jako konsekwencję zwiększania wewnętrznej mobilności i nieporządku w obrębie łańcucha, która została zinterpretowana jako procesy „dynamicznego topnienia” łańcucha.



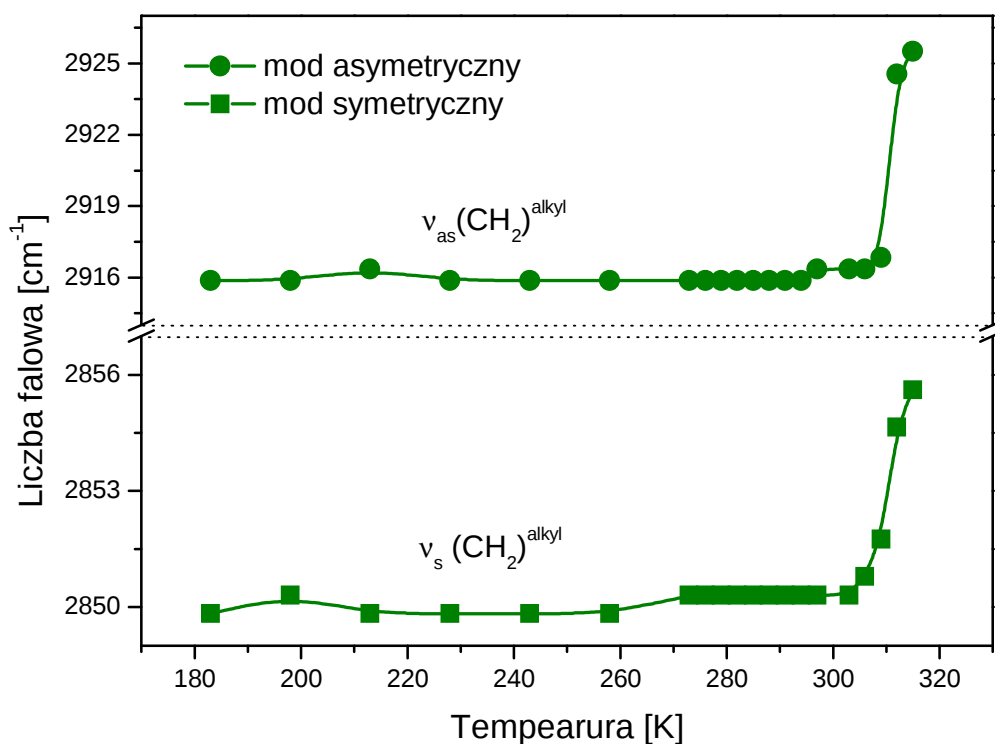
Rys.7.2.8. Temperaturowa zależność częstotliwości pasma głównego modu rozciągającego asymetrycznego w grupach CH_2 we fragmentach etylenowych badanych podandów.

Mimo, że podand *Podand P10.3H* posiada w swej strukturze łańcuch etylenowy, to jednak nie można stwierdzić w pełni odpowiedzialnie, że rejestrowane zmiany DSC odzwierciedlają się w zmianach liczby falowej $\nu_{as}(\text{CH}_2)^{\text{alkyl}}$.

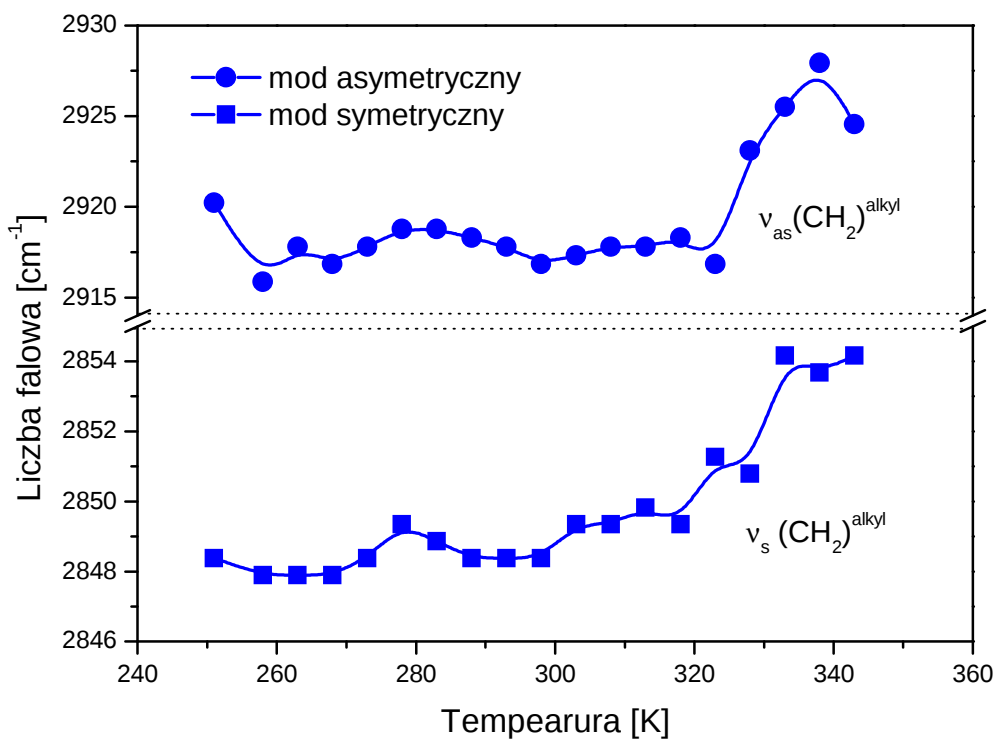
O obecności ruchu i zmianach strukturalnych we fragmentach etylenowych w podandzie *Podand P10.3H* i *Podand P17.3H* można wnioskować na podstawie obserwacji zmian parametrów widmowych pasma modu symetrycznego dla grup CH_2 przy 2849 cm^{-1} monomerów etylenowych $\nu_s(\text{CH}_2)^{\text{alkyl}}$. Oba mody zarówno symetryczny 2849 cm^{-1} jak i wcześniej dyskutowany mod asymetryczny 2916 cm^{-1} są ze sobą sprzężone, stąd obserwowane zależności temperaturowe są zbliżone. Na rysunku **Rys.7.2.9** przedstawiono bliźniaczą zależność temperaturową modu symetrycznego rozciągającego 2849 cm^{-1} w grupach CH_2 fragmentów etylenowych. Na kolejnych dwóch zestawieniach **Rys.7.2.10** i **Rys.7.2.11** zebrano parami mody rozciągające symetryczne i asymetryczne obu podandów *Podand P10.3H* i *Podand P17.3H*.



Rys.7.2.9. Temperaturowa zależność liczby falowej pasma głównego modu rozciągającego symetrycznego w grupach CH_2 we fragmentach etylenowych.



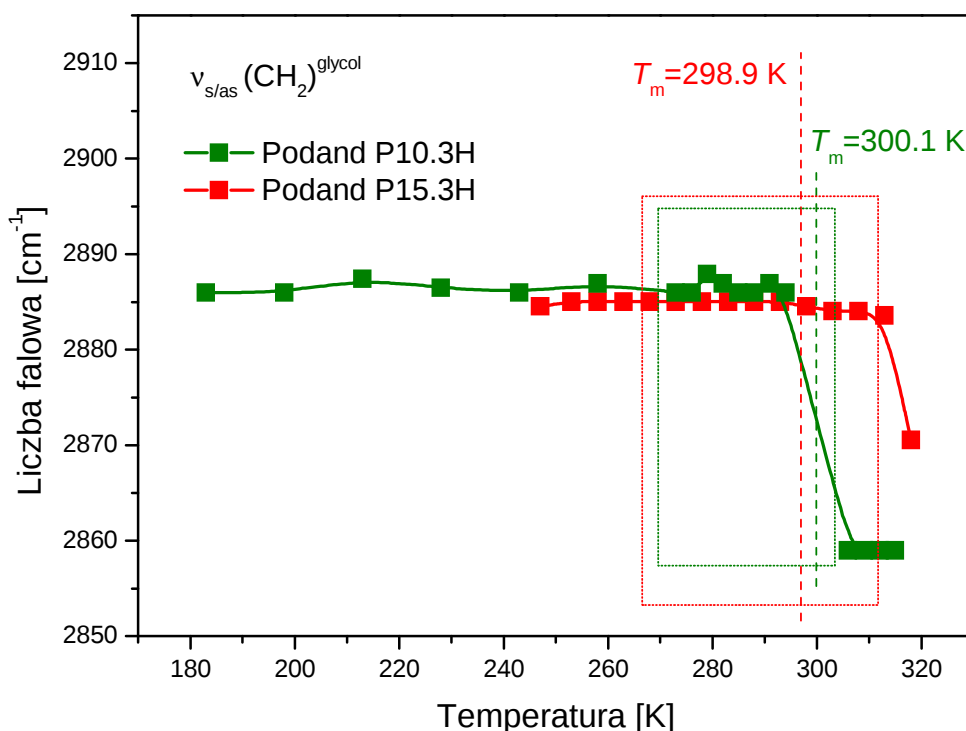
Rys.7.2.10. Temperaturowe zależności liczby falowej modów rozciągających symetrycznych i asymetrycznych związanych z oscylacjami w grupach CH₂ we fragmentach etylenowych podandu Podand P10.3H.



Rys.7.2.11. Temperaturowe zmiany symetrycznych i asymetrycznych modów rozciągających grup CH₂ we fragmentach etylenowych dla podandu Podand P17.3H.

Zarówno rozciągające tryby symetryczne jak i asymetryczne wykazują podobną zależność termiczną. Szczególnie jest to dobrze widoczne dla trybu symetrycznego $\nu_s(\text{CH}_2)^{\text{alkyl}}$ w podandzie *Podand P17.3H*. Zmiana liczby falowej $\nu_s(\text{CH}_2)^{\text{alkyl}}$ w zakresie temperatur $260 \div 280$ K jest również odwzorowana w postaci przemiany termicznej szeroko dyskutowanej w podrozdziale 7.1.3., omawiającym wyniki kalorymetryczne.

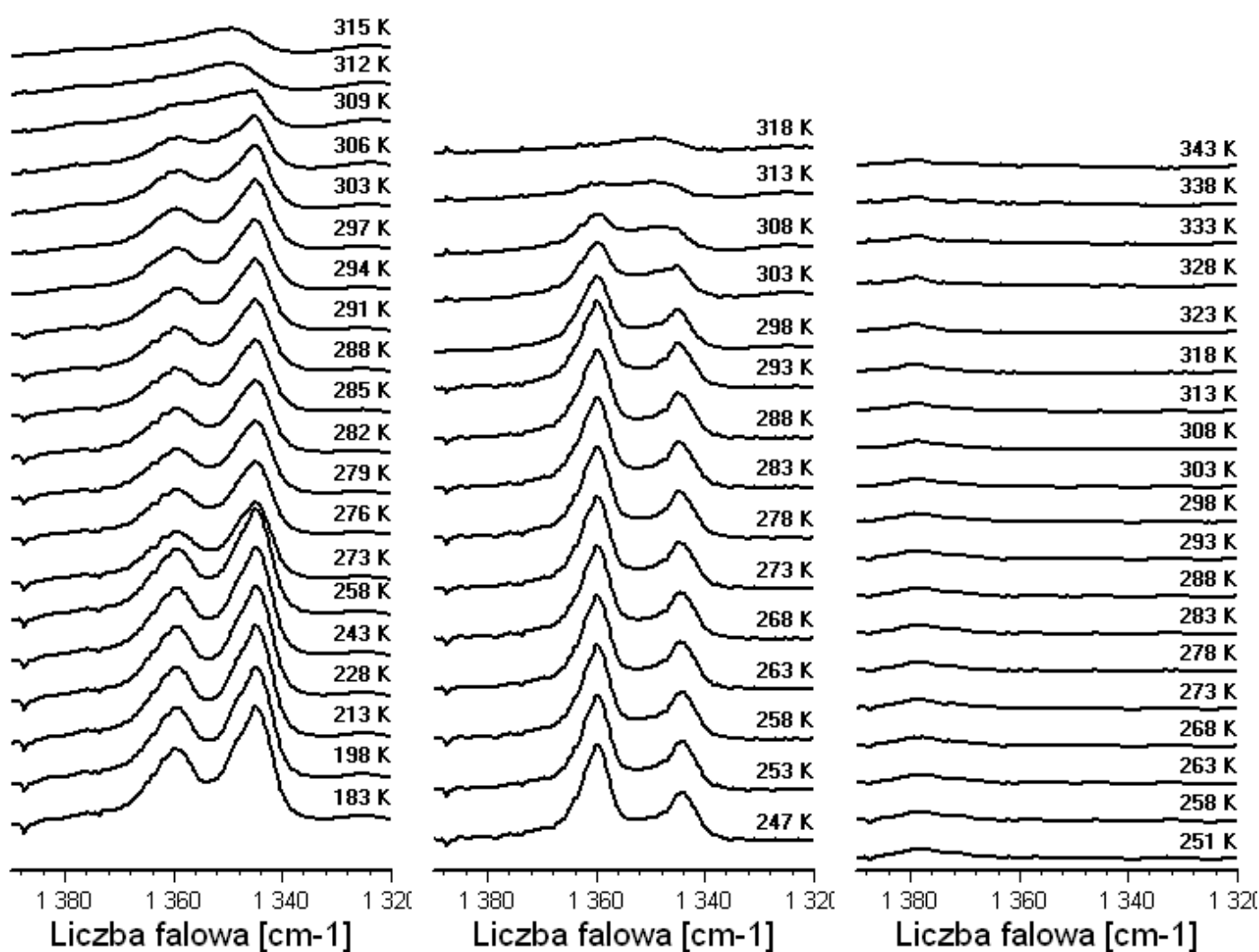
Przechodząc do analizy trybów symetrycznych i asymetrycznych grup CH_2 dla fragmentów oksyetylenowych $\nu_{s/as}(\text{CH}_2)^{\text{glycol}}$ obecnych w podandach *Podand P10.3H* i *Podand P15.3H*, szerokie i intensywne pasmo 2886 cm^{-1} jest złożeniem obu tych trybów (**Rys.7.2.3**). Jak wynika z temperaturowych zależności liczb falowych wyznaczonych dla tego pasma, przedstawionych na rysunku **Rys.7.2.12**, pasmo to nie jest znacząco czułe na zmiany temperatury. Dopiero powyżej temperatur topnienia T_m , obserwuje się gwałtowny spadek liczby falowej. Jednak na uwagę zasługuje fakt, że o ile dla podandu *Podand P10.3H* zmiana liczby falowej następuje natychmiast po przejściu przez punkt topnienia, $T_m = 300.1$ K, to dla podandu *Podand P15.3H* następuje dopiero w temperaturze powyżej 312 K czyli około 15 K powyżej punktu topnienia $T_m = 298.9$ K.



Rys.7.2.12. Temperaturowe zależności liczby falowej trybów rozciągających związanych z oscylacjami grup CH_2 we fragmentach oksyetylenowych dla podandów *Podand P10.3H* i *Podand P15.3H*.

7.2.3. Analiza obszaru nisko-energetycznego.

Prezentowane na rysunkach *Rys.7.2.1*, *Rys.7.2.2a* i *Rys.7.2.2b* temperaturowe zestawienia widm FTIR obszaru nisko-energetycznego pozwoliły przypisać poszczególne pasma do określonych modów drgań (*Tabela 7.2.1*). W tym zakresie widmowym $1500 - 580 \text{ cm}^{-1}$ interferogramy podczerwieni ujawniają mody nożycowe, płaszczyznowe i pozapłaszczyznowe grup CH_2 a także mody kołyszące CH_2 , które można bezpośrednio skojarzyć z wewnętrzną dynamiką łańcucha.



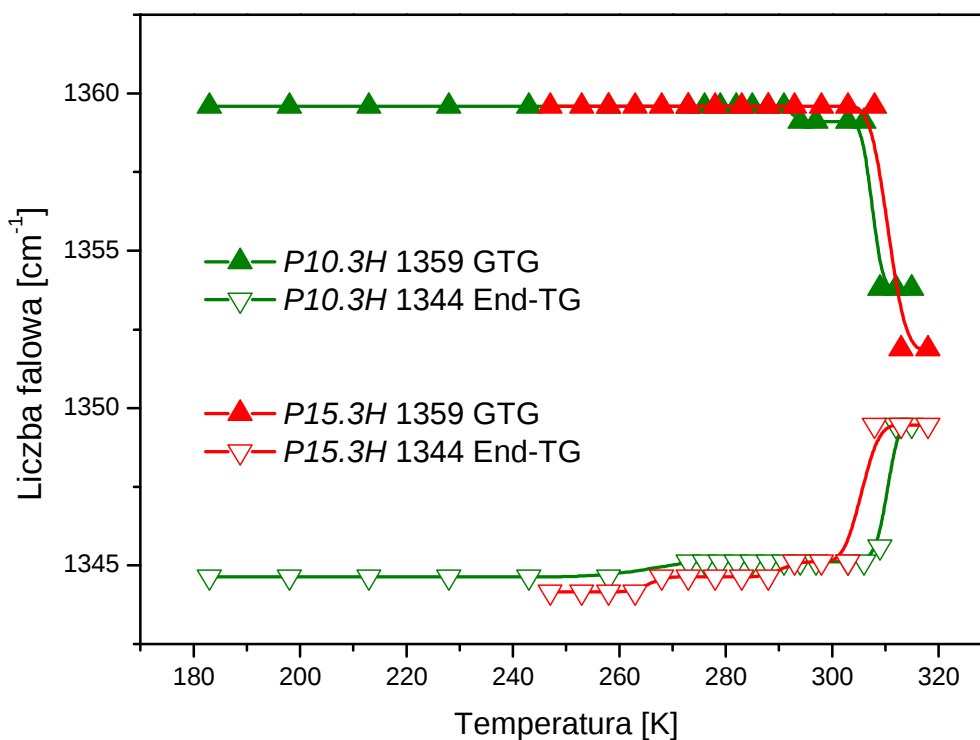
Podand P10.3H

Podand P15.3H

Podand P17.3H

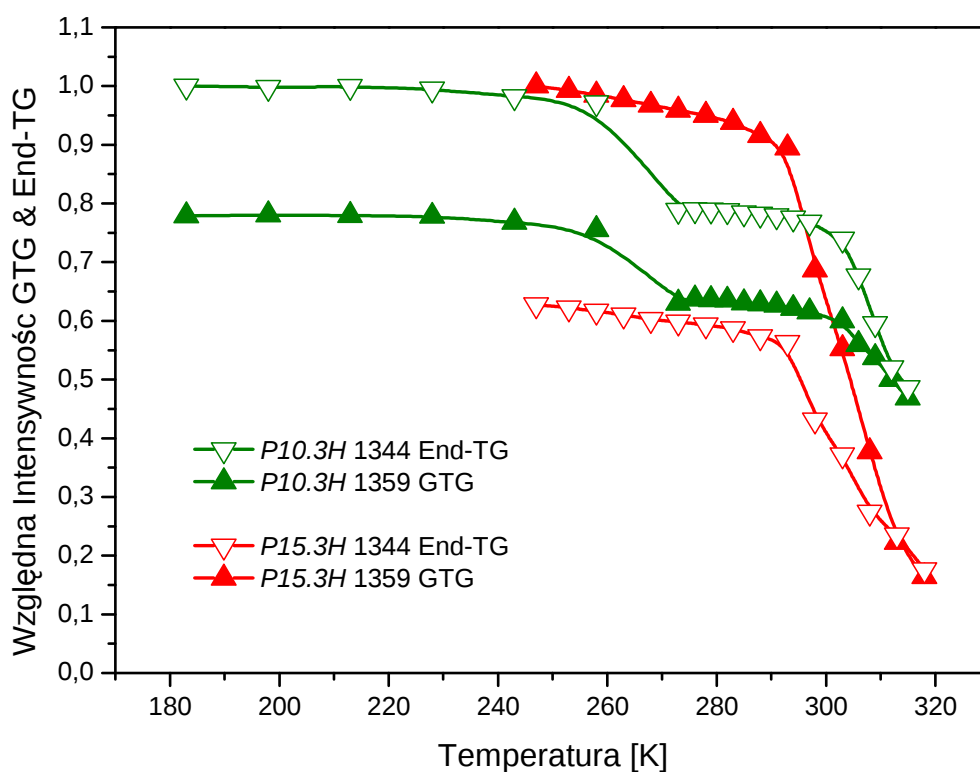
Rys.7.2.16. Temperaturowe zależności widm FTIR obszaru widmowego drgań grup CH_2 w obszarze głównego łańcucha podandów.

Na rysunku **Rys.7.2.16** zebrano temperaturowe zmiany modów drgań wachlarzowych (od 1380 do 1320 cm^{-1}) CH_2 związane ze zmianami konformacyjnymi wewnątrz głównego łańcucha podandów. Są to drgania wiązań C – H w grupach CH_2 , skojarzone ze zmianą reorientacyjną i tak: *end-gauche* (endG) oznaczany również jako *terminalny trans-gauche* (tTG) lub (End-TG), lub jako *trans-gauche* (TG), występujący przy 1344 cm^{-1} ; mod: *double-gauche* (GG) przy 1354 cm^{-1} ; oraz mod *gauche-trans-gauche* (GTG), który jest równoważny konformacji *gauche-trans-gauche* (GTG⁻) przy 1359 cm^{-1} [143-147]. Zestawienia widm w szczególności dla podandów *Podand P10.3H* i *Podand P15.3H* wskazują, że w wewnętrznej dynamice łańcucha przeważa udział modów GTG, GTG⁻, oraz End-TG, natomiast mod GG, który powinien się odwzorować przy częstotliwości 1354 cm^{-1} praktycznie nie występuje. Można ponadto zauważyć, że w układzie *Podand P17.3H* mody GTG i End-TG się nie ujawniają.



Rys.7.2.17. Zmiany liczby falowej modów GTG oraz End-TG w funkcji temperatury podandów *Podand P10.3H* i *Podand P15.3H*.

Jedynie ujawniające się pasmo absorpcyjne z tego zakresu dla podandu *Podand P17.3H* to pasmo występujące przy około 1379 cm^{-1} , które zostało zinterpretowane jako mod oddychający (wachlarzowy) grupy CH_3 , którego amplituda wraz ze wzrostem temperatury nieznacznie ulega zmniejszaniu. Mod oddychający grup CH_3 występuje również dla dwóch pozostałych związków, lecz ze względu na intensywne pasmo modu związanego z izomeryzacją *trans-gauche* jest on zamaskowany. Zestawienie zmian liczb falowych dla omawianych modów zostało zaprezentowane na rysunku **Rys.7.2.17**. Jak można zauważyć w zakresie temperatur od 250 do 280 K następuje nieznaczna lecz skokowa zmiana liczb falowych dla modu End-TG ($\Delta\nu = 0.49$ i 0.46 cm^{-1}), podczas gdy dla modu GTG takich efektów się nie obserwuje.

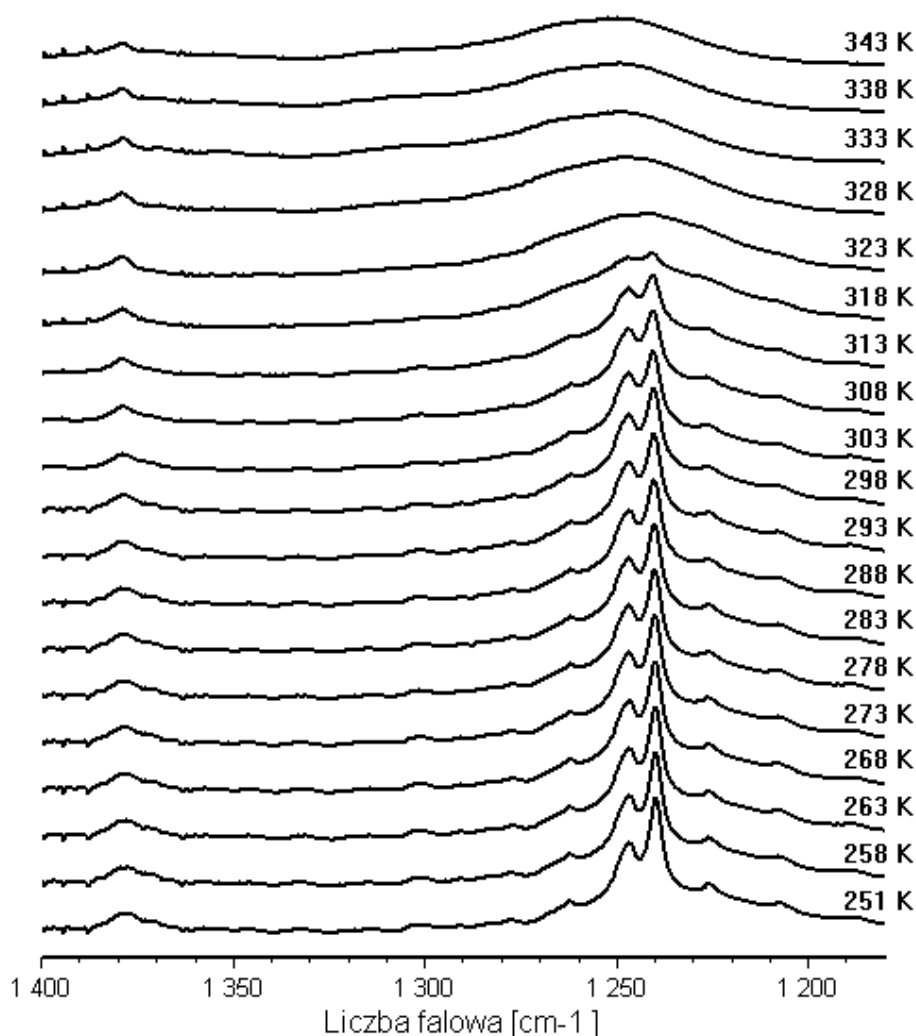


Rys.7.2.18. Względne intensywności modów GTG oraz End-TG w podandach *Podand P10.3H* i *Podand P15.3H*.

Zależność temperaturowa względnej intensywności modów GTG oraz End-TG unormowana względem największego wkładu w całym zakresie temperatur dla każdego z nich, została przedstawiona na rysunku **Rys.7.2.18**. Porównując obie zależności **Rys.7.2.17** i **Rys.7.2.18** można zauważyć, że mody End-TG są bardziej czułe na zmiany termiczne

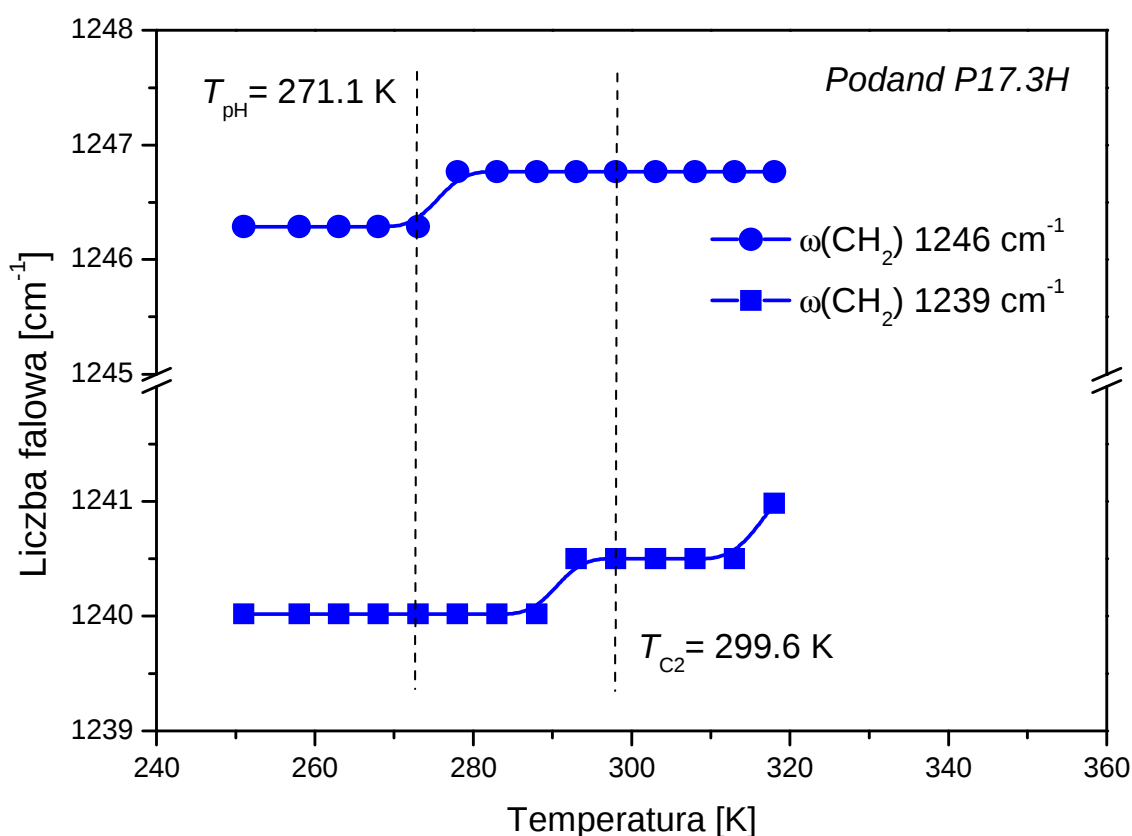
w podandzie *Podand P10.3H* niż dla podandu *Podand P15.3H*. Jak wynika z wyznaczonych temperaturowych zależności powyżej 260 K ujawniają się zmiany względnych intensywności obu modów świadczące o wewnętrznych zmianach konformacyjnych łańcucha w podandzie *Podand P10.3H*, podczas gdy dla podandu *Podand P15.3H* ujawniają się one dopiero powyżej 290 K.

W przypadku podandu *Podand P17.3H* wewnętrzna dynamika łańcucha prócz modów wachlarzowych (tzw. oddychający) grupy CH_3 (1379 cm^{-1}) ujawnia się także poprzez mody wachlarzowe $\omega(\text{CH}_2)$ dla liczb falowych 1239 i 1246 cm^{-1} , których widma FTIR zostały zaprezentowane na rysunku **Rys.7.2.19**.



Rys.7.2.19. Temperaturowe zestawienie pasm absorpcyjnych modu wachlarzowego CH_2 i modu oddychającego CH_3 dla podandu *Podand P17.3H*.

Zarejestrowane mody wachlarzowe $\omega(\text{CH}_2)$ są charakterystyczne dla faz krystalicznych w układach polietylenowych o średnich i dużych ciężarach molekularnych. Jak wynika z zestawienia widm (**Rys.7.2.19**) można wnioskować, że wzajemne uporządkowanie wewnątrz łańcuchowe, uzewnętrznia się w postaci złożonego pasma dubletowego, zanikającego w temperaturze około 318 K, które „przechodzi” do postaci pasma singletowego w temperaturze punktu onsetu (~ 320.2 K) głównej przemiany fazowej $T_m = 326.5$ K.



Rys.7.2.20. Temperaturowe zależności liczb falowych modów wachlarzowych grup CH_2 dla podandu Podand P17.3H.

Jak ukazują temperaturowe zależności liczb falowych modów wachlarzowych $\omega(\text{CH}_2) 1239$ i 1249 cm^{-1} dla podandu Podand P17.3H (**Rys.7.2.20**), w temperaturze 271 K następuje skokowa zmiana częstości oscylacyjnej modu 1246 cm^{-1} , co ma swoje odzwierciedlenie w badaniach kalorymetrycznych DSC (**Rys.7.1.3**).

7.2.4 Analiza obszaru średnio-energetycznego.

We wcześniejszym rozdziale dotyczącym rejestracji zmian i własności kalorymetrycznych podandów (podrozdział 7.1), pojawiła się kwestia obecności wody w układzie *Podand P17.3H*, ze względu na ujawnianie się w termogramie DSC procesu egzotermicznego w temperaturze, około 271 K. Była ona szeroko dyskutowana, rozważana i ostatecznie zinterpretowana jako efekt dynamicznego topnienia łańcucha etylenowego. W pozostałych dwóch związkach (*Podand P10.3H* i *Podand P15.3H*), zagadnienie to nie było rozważane z racji braku dowodów eksperymentalnych w analizowanych termogramach DSC: brak efektów termicznych w okolicy 271 K, oraz 373 K, oraz innych, które mogłyby wskazywać na obecność wody.

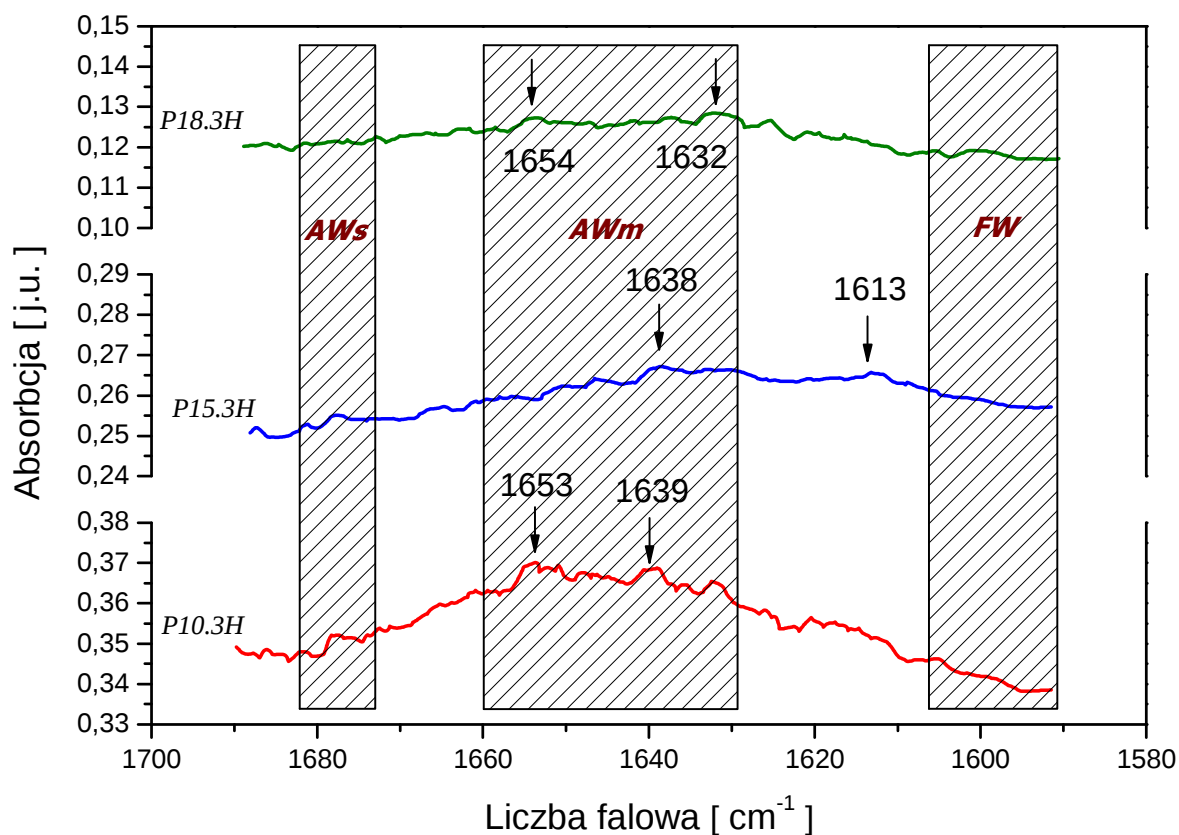
Powszechnie uznaje się, że spektroskopia IR jest doskonałym narzędziem eksperymentalnym umożliwiającym identyfikację obecności wody, poprzez rejestrację pasm widmowych dla odpowiednich modów drgań, charakterystycznych dla wiązań cząsteczki wody. Są to mody rozciągające wiązania O – H $\nu(\text{OH})$, oraz zginające w płaszczyźnie $\delta(\text{OH})$.

Na rysunku **Rys. 7.2.3** przedstawiono zestawy widm w funkcji temperatury dla badanych substancji w zakresie od 2600 do 3700 cm^{-1} . Podstawowe drganie rozciągające wiązania wodorowego $\nu(\text{OH})$ występuje w zakresie od 2900 do 3900 cm^{-1} , tymczasem pasma te mają umiarkowaną amplitudę w przypadku podandu *Podand P10.3H*, zaś dla podandów *Podand P15.3H* i *Podand P17.3H* są słabe. Wskazywałoby to na brak aktywności spektroskopowej oscylatorów O – H, które występują w wodzie, zarówno mającej postać fazy cieczy jak i wody związanej a także wody strukturalnej (lodu). Z badań kalorymetrycznych wywnioskowano, że obecność wody (jedna cząsteczka wody na jedną molekułę podandu, mowa o substancji *Podand P17.3H*) nie może być czynnikiem decydującym o strukturyzacji łańcucha polimerowego, nawet gdyby dochodziło w jego obrębie do enkapsulacji molekuly wody pomiędzy trzema łańcuchami polimerowymi. Nadto, szacowania ilości cząsteczek wody z pomiarów DSC, wykluczają powstawanie obszarów wody strukturalnej – do powstania struktury lodu potrzeba kilku cząsteczek. Zatem obecność pasma $\nu(\text{OH})$ w badaniach w podczerwieni w szczególności dla podandu *Podand P10.3H* wymaga szerszej dyskusji.

Istnieje techniczna możliwość analizy składu widmowego tego pasma przy założeniu obecności drgań rozciągających wiązań O – H, zarówno w molekułach wody jak i tworzących się dynamicznie mostków wodorowych, w szczególności w podandach *Podand P10.3H* i *Podand P15.3H*, gdzie występują grupy oksyetylenowe. Jednakże powszechne wiadomo, że mody rozciągające w takiej sytuacji zarówno od wody jak i polimeru będą się wzajemnie nakładały. Jeśli dodatkowo uwzględnić, że pasmo rozciągające wiązań O – H dla wody jest w tym przypadku mało intensywne i złożone ze względu na sprzężenie symetryczne i antysymetryczne, to rozstrzygnięcie bezwzględnej wartości amplitudy pasma rozciągającego O – H dla wody, nawet przy użyciu metod numerycznych jest bardzo trudne. Dlatego nie można rozważać braku czy też obecności jakiegokolwiek postaci wody opierając się na wynikach z tego zakresu widmowego (2900 do 3900 cm^{-1}).

Innym alternatywnym podejściem rozstrzygającym jednoznacznie kwestię obecności wody w układzie, jest analiza pasma skojarzonego z modami zginającymi w płaszczyźnie dla wiązania O – H $\delta(\text{OH})$ z zakresu 1490-1800 cm^{-1} dla wody w układach zagregowanych lub uporządkowanych [148]. Charakterystyczny obszar widmowy tego procesu w badanych substancjach ujawnia się pomiędzy 1580 a 1700 cm^{-1} . Spektroskopia w podczerwieni w szczególności dla układów biologicznych i układów polimerowych, pozwala wyróżnić trzy zakresy widmowe związane z obecnością modów zginających w płaszczyźnie wiązania O – H charakterystycznych dla różnych typów oddziaływania substancji z wodą.. Pierwszy z nich 1670-1685 cm^{-1} odpowiada drganiom zginającym O – H $\delta(\text{OH})$ wody zagregowanej silnym wiązaniem wodorowym. Sytuacja taka występuje w układach o silnej sorbcji powierzchniowej, charakteryzującej się dużymi siłami przyciągania elektrostatycznego. Drugi obszar widmowy to 1628-1670 cm^{-1} , w którym woda agreguje się z powierzchnią poprzez umiarkowanie silne wiązanie wodorowe. Mówimy wówczas o zwilżaniu powierzchni, a siła tego oddziaływania uzależniona jest od elektrostatycznych właściwości powierzchni, którą woda zwilża. Ostatni obszar widmowy 1590-1606 cm^{-1} jest charakterystyczny dla modu drgania zginającego O – H w cząsteczce wody mającej postać wody swobodnej, określanej ogólnie, jako ‘free water’ lub ‘bulk’. Wówczas tworzące się wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami wody, proces ten ma charakter dynamiczny, definiują mniejsze częstotliwości (mniejsze energie) modów

wewnątrz cząsteczki wody na wiązaniu O–H, a co za tym idzie ich reprezentacja widmowa znajduje się z tego powodu w niższych zakresach widma IR.



Rys.7.2.21. Obszar drgania zginającego $\delta(\text{OH})$ dla trzech badanych podandów w temperaturze 250 K.

Na rysunku **Rys.7.2.21** przedstawiono trzy widma podczerwieni zarejestrowane w temperaturze 250 K w zakresie widmowym odpowiadającym modom drgania zginającego wiązania O–H $\delta(\text{OH})$ dla trzech badanych podandów. Na rysunku znajdują się również graficzne reprezentacje omawianych wcześniej zakresów widmowych jako obszary zakreskowane: wody zagregowanej poprzez silne wiązanie wodorowe – **AWs** (ang. *Aggregated Water with strong hydrogen bond*), wody związanej poprzez umiarkowanie silne wiązanie wodorowe – **AWm** (ang. *Aggregated Water with moderate strong hydrogen bond*) i wody swobodnej – **FW** (ang. *Free Water*).

Wszystkie trzy widma nie zawierają istotnych pasm w zakresie widmowym charakterystycznym dla modu zginającego wiązania O – H w sytuacji silnie związanej wody (wiązania O – H) – obszar **AWs**. Należy również wykluczyć obecność wody swobodnej w przestrzeni lub poza matrycą polimerową obu typów (bądź to w obszarze krystalicznym bądź to amorficznym), gdyż nie obserwuje się pasm absorpcyjnych charakterystycznych dla modu zginającego wiązania O – H w płaszczyźnie przy 1592 cm^{-1} (obszar **FW**). Z kolei w zakresie widmowym **AWm** ujawniają się pasma absorpcyjne dla liczb falowych ~ 1654 i $\sim 1638\text{ cm}^{-1}$ świadczące o istnieniu dwóch umiarkowanie silnych oddziaływań wodorowych widocznych poprzez mod wiązania O – H jednak o bardzo słabych intensywnościach. Może to świadczyć, że w układzie występują cząsteczki wody, które mogłyby się agregować wzajemnie tworząc mikro-klastry bądź zwilżając powierzchnię łańcucha polimerowego.

Jednakże wcześniej prezentowane analizy DSC, oraz zebrane dane literaturowe na temat topnienia łańcucha polimerowego i zwiększania stopnia jego nieporządku wzdłuż jego długiej osi, pozwalają wnioskować, że efekt obecności wody we wszystkich trzech badanych podandach, w szczególności w podandzie *Podand P17.3H*, jest zaniedbywalny i w zasadzie należy go wykluczyć, mimo tak dużego efektu termicznego w badaniach DSC w okolicach 271 K.

Jeśli natomiast brać pod uwagę obszar wysokoenergetyczny zarejestrowanych widm FTIR (**Rys.7.2.3**), to bardzo słabe pasma modu rozciągającego $\nu(\text{OH})$ mogłyby mieć swoje źródło w drganiach O – H cząsteczek wody w liczbie, w jakiej wskazują analizy wyników DSC (jedna cząsteczka wody na jedną cząsteczkę podandu *Podand P17.3H*), jednak przy założeniu, że musiałby być spełniony warunek powinowactwa łańcucha polimeru etylenowego do wody. Tymczasem łańcuch etylenowy ma charakter hydrofobowy i raczej będzie wypychał wodę ze swojej struktury wewnętrznej jak i powierzchniowej. W pozostałych dwóch podandach (*Podand P10.3H* i *Podand P15.3H*), woda powinna silniej się absorbować, właśnie ze względu na powinowactwo łańcucha oksyetylenowego do wody. W pewnym sensie prezentowane na rysunku **Rys.7.2.21** kształty pasm z zakresu **AWm** potwierdzają, że efekt ten najsilniej ujawnia się dla podandu *Podand P10.3H*, gdzie amplituda integralna dla tego pasma absorpcyjnego jest największa.

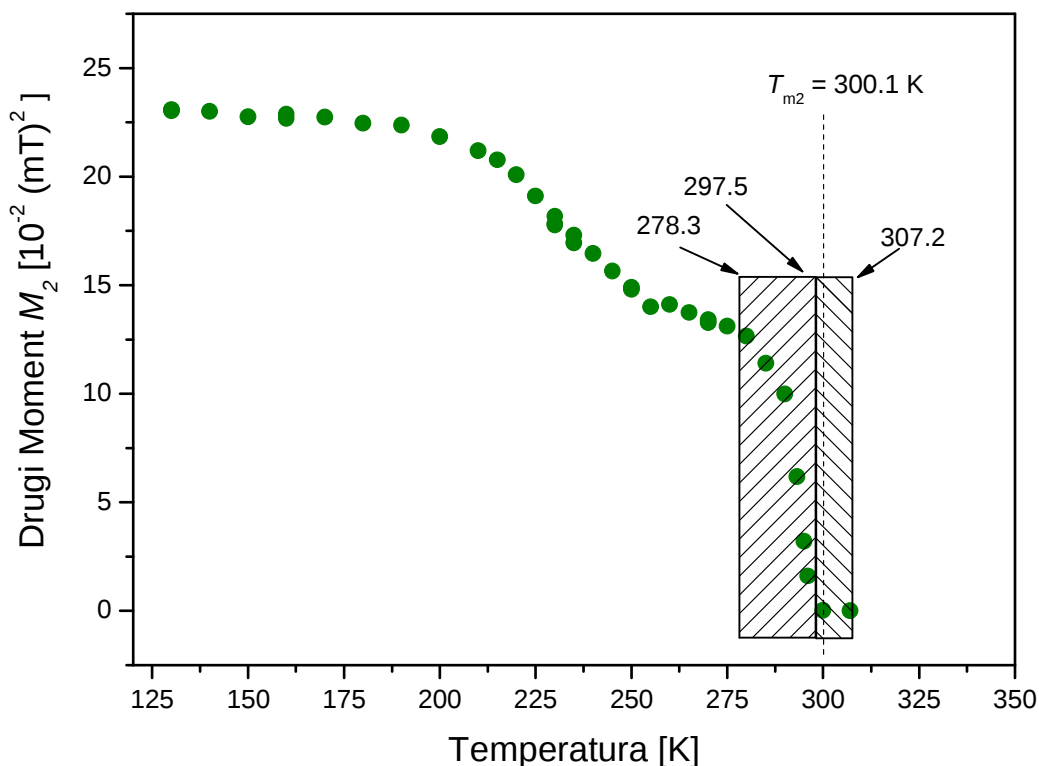
Podsumowując, cząsteczki wody mogą występować w układach *Podand P10.3H* i *Podand P15.3H* w symbolicznych ilościach, nie prowadząc do jakichkolwiek zmian konformacyjnych, strukturalnych i dynamicznych. W podandzie *Podand P17.3H* nie powinno być wody w jakiegokolwiek postaci, zaś obserwowany efekt termiczny w pomiarach DSC w temperaturze $T_{pH} = 271.1$ K ma charakter czysto dynamiczny, pochodzący od łańcucha polimerowego.

7.3. Spektroskopia fali ciągłej NMR.

7.3.1. Podand oksyetylenowo-etylenowy (Podand P10.3H).

Zgodnie z teorią dotyczącą zależności pomiędzy aktywowującym się w wyniku zmian temperatury ruchem molekularnym w układzie spinów jądrowych w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, prowadzącym do zwięźnienia linii NMR i numeryczną wartością „opisującą” kształt pierwszej pochodnej linii absorpcji, opisanej w rozdziale II pt. „Magnetyczny rezonans jądrowy” w podrozdziale 2.9 pt. „Drugi moment pochodnej linii NMR”; a procedurą rejestracji tej pochodnej (rozdział VI pt. „Wybór substancji i metodyka pomiarów”, podrozdział 6.3.3. pt. „Rejestracja pochodnej linii NMR”); na rysunkach **Rys.7.3.1**, **Rys.7.3.3** oraz **Rys.7.3.5** przedstawiono temperaturowe zależności zmian wyznaczonych wartości drugiego momentu M_2 dla wszystkich trzech badanych związków.

Rysunek **Rys.7.3.1** przedstawia temperaturową zależność drugiego momentu M_2 linii NMR dla podandu Podand P10.3H.



Rys.7.3.1. Temperaturowe zmiany drugiego momentu M_2 dla podandu Podand P10.3H.

Wykazane na rysunku **Rys.7.3.1** wartości temperatur odnoszą się do wyznaczonych punktów charakterystycznych na termogramach DSC (**Rys.7.1.1**). W najniższej eksperymentalnie osiągalnej temperaturze 130 K wartość M_2 wynosi $23.03 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$. Wartość M_2 w niskich temperaturach pozostaje niezmienna i w granicach od 130 do 190 K wynosi około $22.6 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$. Powyżej temperatury 190 K wartość M_2 powoli zmniejsza się i w temperaturze 256 K wynosi około $13.8 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$. Następnie w zakresie od 256 do około 265 K można zaobserwować praktycznie niezmienną wartość M_2 , którą można utożsamiać z plateau. Powyżej 265 K wraz ze wzrostem temperatury aż do 278.3 K następuje systematyczny powolny spadek wartości M_2 od 13.8 do $12.7 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$. W chwili przekroczenia temperaturowej granicy 278.3 K, która jest temperaturą rozpoczęcia uaktywniania się procesów przedprzejściowych zarejestrowanych w pomiarach DSC (**Rys.7.1.1**), wyznaczone wartości drugiego momentu M_2 gwałtownie maleją do wartości $0.2 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$ w chwili osiągnięcia w układzie temperatury topnienia $T_{m2} = 300.1 \text{ K}$.

Wykorzystując wzór (2.42), oraz znając jednocześnie położenia spinów jądrowych w cząsteczkach tworzących polikryształ, można oszacować teoretyczną wartość drugiego momentu w oparciu o schemat obliczeń zaproponowany przez Gutowsky'ego i Meyera [149], który jest sumą oddziaływań pochodzących od spinów tego samego rodzaju (w przypadku oddziaływania homojądrowego) w poszczególnych grupach molekularnych, oraz wzajemnego oddziaływania różnych grup wzajemnie na siebie, a także oddziaływania międzymolekularnego. Metoda ta równoważna jest z metodą G. W. Smitha [150]. Do oddziaływania wewnątrz-molekularnego (część *intra*) zalicza się oddziaływania w grupach metylowych CH_3 i metylenowych CH_2 (w przypadku oddziaływania dipolowego wodorów). Z kolei część oddziaływania międzymolekularnego oznaczana jest jako *inter*.

Zatem całkowity drugi moment M_2^{total} dla struktury sztywnej przedstawia się wzorem:

$$M_2^{total} = M_2^{intra} + M_2^{intra} + M_2^{inter} . \quad (7.2)$$

Oddziaływania wewnątrzgrupowe			
Grupa	$M_2 [(mT)^2 \cdot 10^{-2}]$	Waga	Wkład do $M_2 [(mT)^2 \cdot 10^{-2}]$
CH ₃	22.51	$\frac{9}{219}$	0.93
CH ₂ (gly)	10.88	$\frac{120}{219}$	5.96
CH ₂ (alkyl)	10.88	$\frac{90}{219}$	4.47
Oddziaływania międzygrupowe			
CH ₃ –CH ₂	1.70	$\frac{9}{219}$	0.07
CH ₂ –CH ₃	1.70	$\frac{6}{219}$	0.05
CH ₂ –CH ₂ (gly)	7.30	$\frac{(4 \times 10) \times 3}{219} = \frac{120}{219}$	4.00
CH ₂ –CH ₂ (alkyl)	7.30	$\frac{(15 \times 2) \times 3}{219} = \frac{90}{219}$	3.00
Oddziaływania międzymolekularne			5.00
Drugi moment sieci sztywnej			23.48

Tabela 7.3.1. Wkłady grup molekularnych do teoretycznej wartości drugiego momentu M_2 struktury sztywnej podandu Podand P10.3H.

W skład oddziaływania wewnątrzmolekularnego poszczególnych grup M_2^{intra} i oddziaływania wewnątrzmolekularnego pomiędzy grupami M_2^{intra} , wchodzi oddziaływania pomiędzy protonami w grupach i pomiędzy protonami różnych grup w obrębie jednej molekule, dla których odległości są mniejsze niż 5 Å.

Zatem korzystając z równania (7.2), na całkowitą wartość drugiego momentu należy indywidualnie dla poszczególnych *podandów* szacować wkłady *intra* i *inter*. Znając udział poszczególnych typów grup molekularnych i ich wzajemne interakcje w przypadku podandu *Podand P10.3H* można oszacować poszczególne wkłady korzystając z następujących równań:

$$M_2^{intra} = \frac{9}{219} M_2^{(CH_3)} + \frac{120}{219} M_2^{(CH_2)_{gly}} + \frac{90}{219} M_2^{(CH_2)_{alkyl}}, \quad (7.3)$$

$$M_2^{''intra} = \frac{9}{219} M_2^{''(CH_3-CH_2)} + \frac{6}{219} M_2^{''(CH_2-CH_3)} + \frac{120}{219} M_2^{''(CH_2-CH_2)_{gly}} + \frac{90}{219} M_2^{''(CH_2-CH_2)_{alkyl}} \quad (7.4)$$

Wykorzystując opracowaną tabelę **Tabela 7.3.1** wkładów wartości drugiego momentu M_2 grup CH_3 i CH_2 występujących w podandzie *Podand P10.3H*, dla standartowych odległości między protonami, wyznaczono wartości redukcji drugiego momentu M_2 przy założonych typach reorientacji.

W eksperymencie fali ciągłej najniższą temperaturą, jaką osiągnięto była temperatura 130 K, dla której wartość drugiego momentu M_2 wynosiła $23.03 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$. Tymczasem teoretycznie oszacowana wartość M_2 dla struktury sztywnej wynosi $23.48 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$. Z tego powodu uznano, że w eksperymencie nie osiągnięto warunków termicznych, dla których układ posiadałby strukturę sztywną. Dlatego założono, że pierwszym ruchem ujawniającym się w eksperymencie jest anizotropowa reorientacja grupy CH_3 wokół jej trójkrotnej osi symetrii. Dla tak zdefiniowanej wewnętrznej rotacji grupy metylowej czynnik redukcyjny dla części wewnątrzcząsteczkowej stacjonarnej cząsteczki ma następujące wyrażenie [151, 152]:

$$M_2^{rot} = \frac{1}{4} M_2^{intra} (1 - 3 \cos^2 \gamma). \quad (7.5)$$

Ze względu na oś symetrii cząsteczki CH_3 i jej związek z kątem, jaki tworzy wektor międzyjądrowy γ , którego wartość wynosi 90° , równanie (7.5) upraszcza się do postaci:

$$M_2^{rot} = \frac{1}{4} M_2^{intra}. \quad (7.6)$$

Tymczasem dla części międzymolekularnej wyrażenie na czynnik redukcyjny drugiego momentu M_2 w przypadku takiej reorientacji zostało opisane zmodyfikowanym wyrażeniem (7.6) przez Woessnera [153] i ma postać:

$$M_2^{inter(reor)} = \left(\frac{N-n}{N} + \frac{1}{4} \frac{n}{N} \right) M_2^{inter}, \quad (7.7)$$

gdzie: N przedstawia liczbę protonów w molekule, zaś n reprezentuje spiny, które wykonują reorientację, a M_2^{inter} przedstawia wartość drugiego momentu dla wkładu międzymolekularnego dla struktury sztywnej.

Powyżej temperaturowego punktu przemiany szklistej, długie fragmenty łańcucha wykonują przeskok między trzema nierównoważnymi położeniami równowagi, określanej, jako zmiana konfiguracyjna z położenia trans-trans na trans-gauche. Wówczas czynnik redukcyjny wynosi:

$$\rho = 1 - \frac{3a}{(1+a)^2}, \quad (7.8)$$

gdzie: parametr $a = \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$ zależy od różnicy w głębokości minimum bariery potencjałów [154, 155].

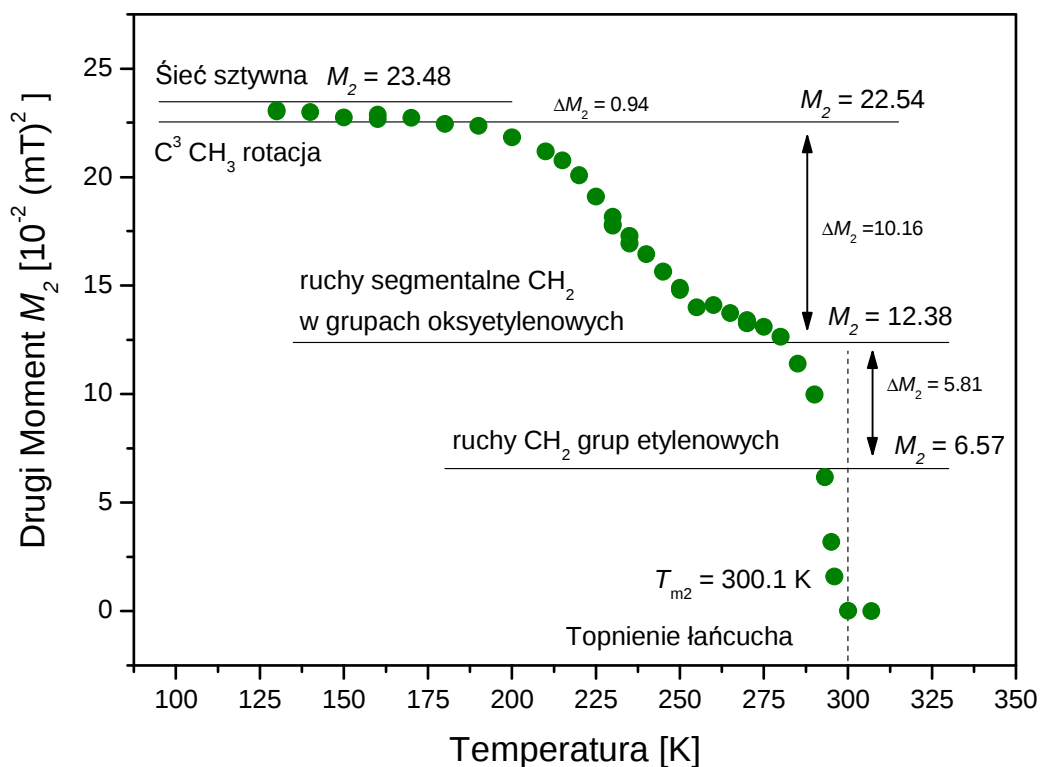
Dla izomerizacji *trans-gauche* wartość różnicy energii dla konformacji trans i gauche wynosi około 3.1 kJ/mol [156], co pozwala oszacować czynnik redukcyjny na poziomie 0.25 w zakresie temperatur 220-250 K, który jest związany w skali makroskopowej molekuly z ruchami segmentalnymi łańcuchów, zarówno we fragmentach łańcucha etylenowego i oksyetylenowego.

W tabeli **Tabela 7.3.2** zostały zawarte oszacowane redukcje drugiego momentu dla podandu *Podand P10.3H*, przy założeniu zaproponowanych powyżej modeli reorientacji molekularnych, ujawniających się w układzie wraz ze wzrostem temperatury.

	M_2^{intra}	M_2^{inter}	M_2^{total}
Struktura sztywna	18.48	5.00	23.48
<i>redukcja</i>	<i>0.79</i>	<i>0.15</i>	<i>0.94</i>
Rotacja grupy CH ₃	17.69	4.85	22.54
<i>redukcja</i>	<i>5.97</i>	<i>4.19</i>	<i>10.16</i>
Ruch łańcucha (gły)	11.72	0.66	12.38
<i>redukcja</i>	<i>5.61</i>	<i>0.20</i>	<i>5.81</i>
Ruch łańcucha (alkyl)	6.11	0.46	6.57

Tabela 7.3.2. Oszacowane wartości redukcji drugich momentów ΔM_2 dla podandu *Podand P10.3H*.
Wartości drugich momentów M_2 oraz redukcji ΔM_2 zostały podane w $10^{-2} (mT)^2$.

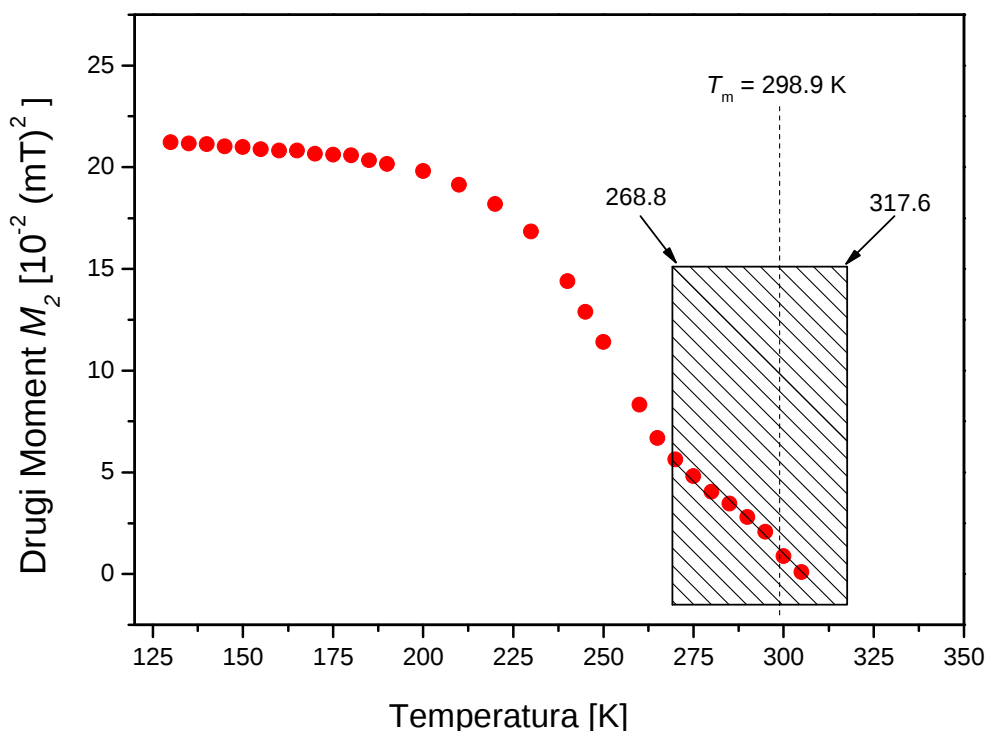
Przedstawione powyżej szacowanie wartości drugiego momentu M_2 dla podandu *Podand P10.3H*, odpowiadające strukturze sztywnej (**Tabela 7.3.1**) oraz zaproponowane modele reorientacyjne i skojarzone z nimi teoretyczne redukcje drugiego momentu (**Tabela 7.3.2**), pozwoliły nanieść wszystkie te informacje na jeden zbiorczy wykres temperaturowej zależności drugiego momentu M_2 , co zostało zaprezentowane na rysunku **Rys.7.3.2**.



Rys.7.3.2. Temperaturowe zmiany drugiego momentu M_2 dla podandu Podand P10.3H wraz z wyznaczonymi redukcjami dla zaproponowanych modeli reorientacyjnych. Wartości drugich momentów M_2 oraz redukcji ΔM_2 zostały podane w $10^{-2} (\text{mT})^2$.

7.3.2. Podand oksyetylenowy (Podand P15.3H).

Przebieg temperaturowej zależności drugiego momentu M_2 dla podandu Podand P15.3H został zaprezentowany na rysunku Rys.7.3.3.



Rys.7.3.3. Temperaturowa zależność drugiego momentu M_2 dla podandu Podand P15.3H.

Podobnie jak dla wcześniej prezentowanego temperaturowego przebiegu M_2 dla podandu Podand P10.3H, najniższą w eksperymencie rejestracji pochodnej krzywej absorpcji NMR dla podandu Podand P15.3H była temperatura 130 K. Wówczas wartość drugiego momentu M_2 osiągnęła wartość maksymalną $21.21 \times 10^{-2} (\text{mT})^2$. Wraz ze wzrostem temperatury do około 190 K następuje systematyczna jednostajna zmiana drugiego momentu do wartości około $20.16 \times 10^{-2} (\text{mT})^2$. Powyżej tej temperatury pochodna krzywej absorpcji zaczyna ulegać zwężeniu a wyznaczone wartości M_2 znacząco maleją od ~ 20 do $\sim 7 \times 10^{-2} (\text{mT})^2$ w zakresie temperatur od 190 do 265 K. Następnie wraz ze wzrostem temperatury od ~ 268 K aż do około 300 K wartość M_2 nadal ulega zmniejszaniu dążąc do $0.2 \times 10^{-2} (\text{mT})^2$. Ze względu na to, że w badaniach kolorymetrycznych DSC dla podandu Podand P15.3H (Rys.7.1.2) nie można jednoznacznie wyznaczyć zakresu temperatur, który mógłby być skojarzony z efektami

przedprzejściowymi związanymi z uplastycznieniem łańcucha, na wykresie temperaturowej zależności drugiego momentu M_2 (**Rys.7.3.3**) dla podandu *Podand P15.3H* określono tylko jeden obszar dla całego procesu topnienia w zakresie punktu onsetu i endpiku.

Porównując oba temperaturowe przebiegi M_2 (**Rys.7.3.1** i **Rys.7.3.3**) można zauważyć, że w obszarze niskich temperatur aż do około 250 K temperaturowe zmiany obu zależności są bardzo zbliżone do siebie. Charakteryzują się one wyraźnym szerokim plateau w niskich temperaturach oraz łagodnym spadkiem wartości M_2 powyżej ~190 K do około 250/260 K. Na uwagę zasługuje również obserwacja, że rejestrowane temperaturowe zmiany drugiego momentu M_2 dla obu związków (*Podand P10.3H* i *Podand P15.3H*) od temperatury 40 K poniżej głównej przemiany fazowej, aż do wystąpienia procesu topnienia (topnienie: 300.1 i 298.9 K, odpowiednio), mają zupełnie odmienny charakter. Dla podandu *Podand P10.3H* zmiany te wyraźnie ujawniają się w wąskim zakresie temperatur, to jest około 30 K i są drastyczne (redukcja o około $12 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$); podczas gdy dla podandu *Podand P15.3H* omawiane zmiany występują w zakresie temperatur około 50 K a towarzysząca im redukcja drugiego momentu ΔM_2 ma charakter ciągły i wynosi około $7 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$.

Korzystając z wcześniej opisanej zależności na całkowitą wartość drugiego momentu M_2 dla struktury sztywnej, zdefiniowanej wzorem (7.2), oszacowano wkłady *intra* i *inter* dla podandu *Podand P15.3H*. Uwzględniając poszczególne udziały grup molekularnych CH_3 i CH_2 , wzory (7.9) i (7.10) opisują wkłady *intra* i *inter*:

$$M_2^{\text{intra}} = \frac{9}{89} M_2^{(\text{CH}_3)} + \frac{180}{189} M_2^{(\text{CH}_2)_{\text{gly}}}, \quad (7.9)$$

$$M_2^{\text{intra}} = \frac{180}{189} M_2^{(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{\text{gly}}}. \quad (7.10)$$

W tym przypadku wkłady do wartości drugiego momentu grup CH_2 pochodzą tylko od fragmentów oksyetylenowych. W tabeli **Tabela 7.3.3** zawarto oszacowania wartości M_2 dla wkładów oddziaływań wewnątrzgrupowych jak i międzygrupowych. Założona wartość wkładu drugiego momentu M_2 dla oddziaływania międzymolekularnego została przyjęta na poziomie $7.30 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$.

Oddziaływania wewnątrz grupowe			
Grupa	$M_2 \left[(mT)^2 \cdot 10^{-2} \right]$	Waga	Wkład do $M_2 \left[(mT)^2 \cdot 10^{-2} \right]$
CH ₃	22.51	$\frac{9}{189}$	1.07
CH ₂ (gly)	10.88	$\frac{180}{189}$	10.36
Oddziaływania międzygrupowe			
CH ₂ –CH ₂	7.30	$\frac{(4 \times 15) \times 3}{189} = \frac{180}{189}$	6.95
Oddziaływania międzymolekularne			4.00
Drugi moment sieci sztywnej			22.39

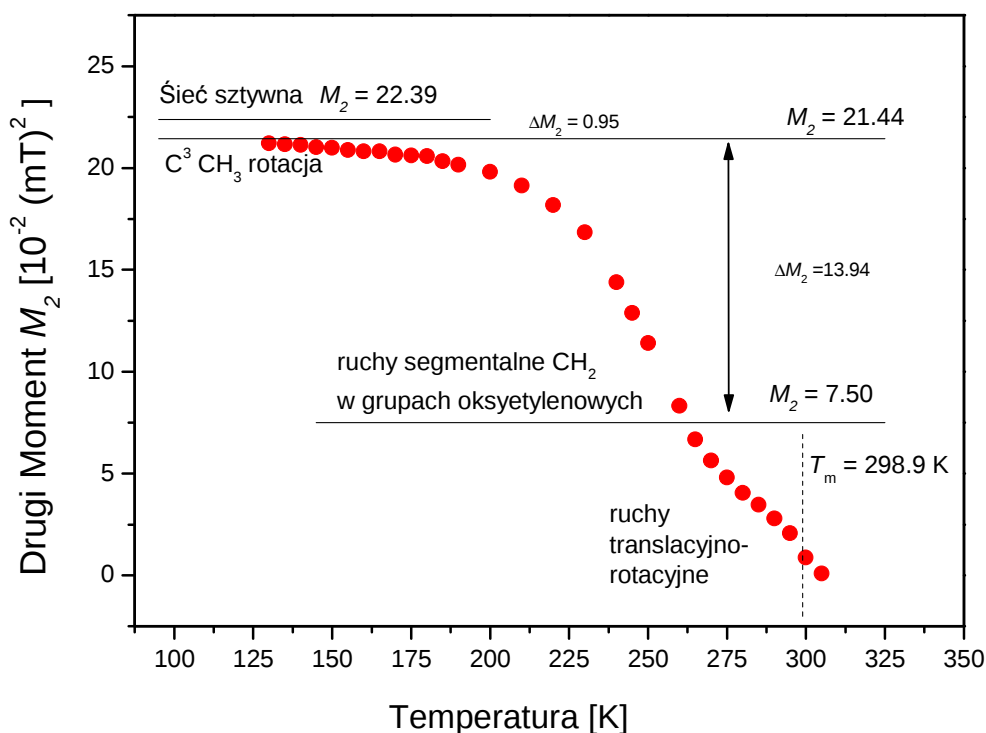
Tabela 7.3.3. Wkłady grup molekularnych do teoretycznej wartości drugiego momentu M_2 struktury sztywnej podandu Podand P15.3H.

	M_2^{intra}	M_2^{inter}	M_2^{total}
Struktura sztywna	18.39	4.00	22.39
<i>redukcja</i>	<i>0.81</i>	<i>0.14</i>	<i>0.95</i>
Rotacja grupy CH ₃	17.58	3.86	21.44
<i>redukcja</i>	<i>10.39</i>	<i>3.55</i>	<i>13.94</i>
Ruch łańcucha (gly)	7.19	0.31	7.50

Tabela 7.3.4. Oszacowane wartości redukcji drugich momentów ΔM_2 wraz z teoretycznymi wartościami M_2 przy założonych reorientacjach występujących w podandzie Podand P15.3H.

Korzystając z rozważań dotyczących redukcji drugiego momentu dla podandu *Podand P10.3H* zawartych w poprzednim rozdziale, przeprowadzono podobne rozważania możliwych redukcji drugiego momentu dla podandu *Podand P15.3H*, które mogą mieć miejsce wraz ze wzrostem temperatury przy wcześniej założonych modelach reorientacyjnych. Wyniki tych analiz zawarto w tabeli **Tabela 7.3.4**.

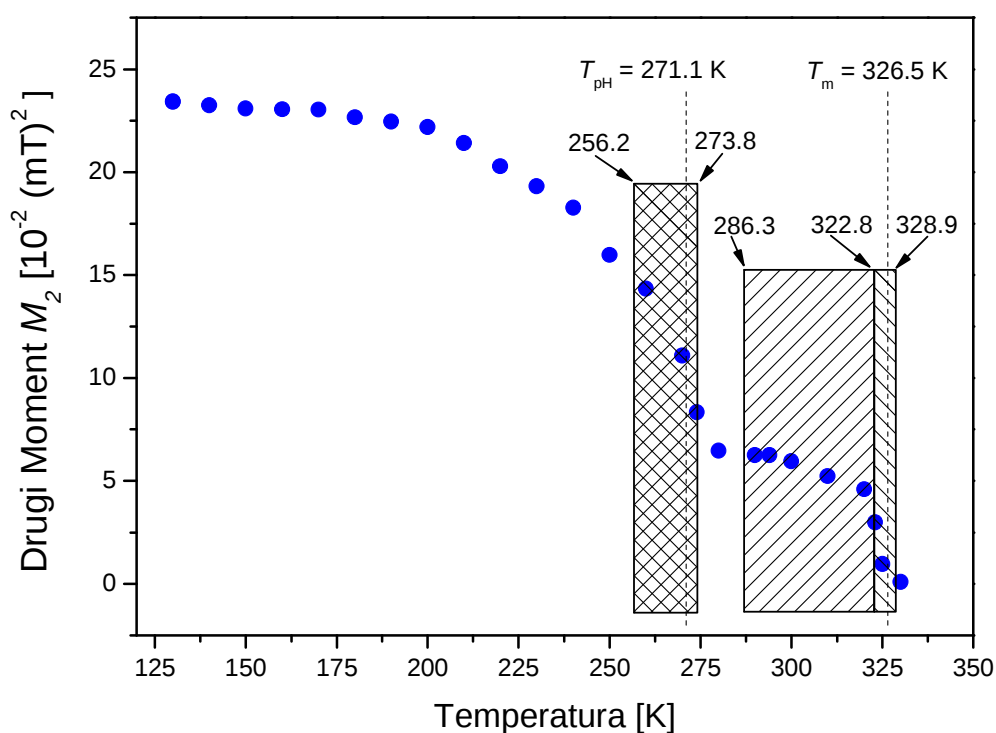
Wyznaczone wartości drugiego momentu z eksperymentu fali ciągłej, teoretyczne oszacowanie wartości M_2 dla struktury sztywnej, oraz wyznaczone wartości redukcji M_2 dla zaproponowanych modeli reorientacyjnych, mających miejsce w układzie *Podand P15.3H*, zostały zawarte w postaci wykresu zbiorczego zaprezentowanego na rysunku **Rys.7.3.4**.



Rys.7.3.4. Temperaturowe zmiany drugiego momentu M_2 dla podandu *Podand P15.3H* wraz z wyznaczonymi redukcjami drugich momentów dla zaproponowanych modeli reorientacyjnych.

7.3.3. Podand etylenowy (Podand P17.3H).

Zarejestrowane kształty pierwszych pochodnych linii absorpcji NMR w funkcji temperatury i wyznaczone z nich wartości drugiego momentu M_2 dla podandu Podand P17.3H pozwoliły na stworzenie temperaturowej zależności M_2 , która została zaprezentowana na rysunku **Rys.7.3.5**. Ponadto na rysunku **Rys.7.3.5**, podobnie jak dla dwóch wcześniejszych prezentacji temperaturowych zależności M_2 , obszarami zakreskowanymi przedstawiono efekty cieplne (przemiana fazowa, efekty przedtopnieniowe i topnienie) rejestrowane w badaniach kalorymetrycznych DSC (**Rys.7.1.3**).



Rys.7.3.5. Doświadczalne wartości drugiego momentu M_2 dla podandu Podand P17.3H w funkcji temperatury.

W przeprowadzonym eksperymencie fali ciągłej w najniższej dostępnej temperaturze (130 K) wartość drugiego momentu M_2 wynosiła $23.41 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$ i aż do temperatury $\sim 170 \text{ K}$ pozostawała praktycznie niezmienna. Wraz ze wzrostem temperatury aż do około 250 K następuje spadek wartości M_2 do $\sim 16 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$. Powyżej temperatury 256.2 K, która jest temperaturą początku procesu przemiany fazowej (maksimum tego procesu w pomiarach DSC ujawnia się w temperaturze $T_{\text{pH}} = 271.1 \text{ K}$), aż do jej zakończenia, to jest do 273.8 K, pochodne krzywej absorpcji linii NMR i wyznaczone z nich wartości M_2 ulegają drastycznej zmianie, której towarzyszy redukcja wartości M_2 od ~ 16 do $6.47 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$ w temperaturze 280 K. Powyżej tej temperatury, która jest tożsama z temperaturowym punktem rozpoczęcia procesów przedtopnieniowych (286.3 K), aż do około 300 K, drugi moment M_2 pozostaje stały i wynosi około $6.20 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$. Dalszy wzrost temperatury skutkuje zwięźaniem się rejestrowanej w eksperymencie pochodnej linii absorpcji i jednocześnie skokowym obniżaniem wartości drugiego momentu M_2 w pobliżu temperatury topnienia $T_m = 326.5 \text{ K}$, do wartości $M_2 = 0.2 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$.

Podobnie jak dla dwóch poprzednich badanych związków, w przypadku podandu *Podand P17.3H*, stosując definicję całkowitej wartości drugiego momentu M_2 dla struktury sztywnej, wzór (7.2), oraz opierając się o dwa poniżej podane wzory (7.11) i (7.12):

$$M_2^{\text{intra}} = \frac{9}{111} M_2^{\text{'(CH}_3\text{)}} + \frac{102}{111} M_2^{\text{'(CH}_2\text{)}_{\text{alkyl}}}, \quad (7.11)$$

$$M_2^{\text{''intra}} = \frac{9}{111} M_2^{\text{''(CH}_3\text{-CH}_2\text{)}} + \frac{6}{111} M_2^{\text{''(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}} + \frac{102}{111} M_2^{\text{''(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_{\text{alkyl}}}. \quad (7.12)$$

oszacowano wkłady *intra* i *inter* dla podandu *Podand P17.3H*, które zebrano w tabeli **Tabela 7.3.5**. Założona wartość wkładu drugiego momentu M_2 dla oddziaływania międzymolekularnego została tym razem oszacowana na poziomie $4.40 \times 10^{-2} \text{ (mT)}^2$. Ponieważ *Podand P17.3H* zbudowany jest tylko z łańcuchów etylenowych, wkłady do wartości drugiego momentu pochodzą tylko od grup CH_2 i trzech terminalnych grup CH_3 .

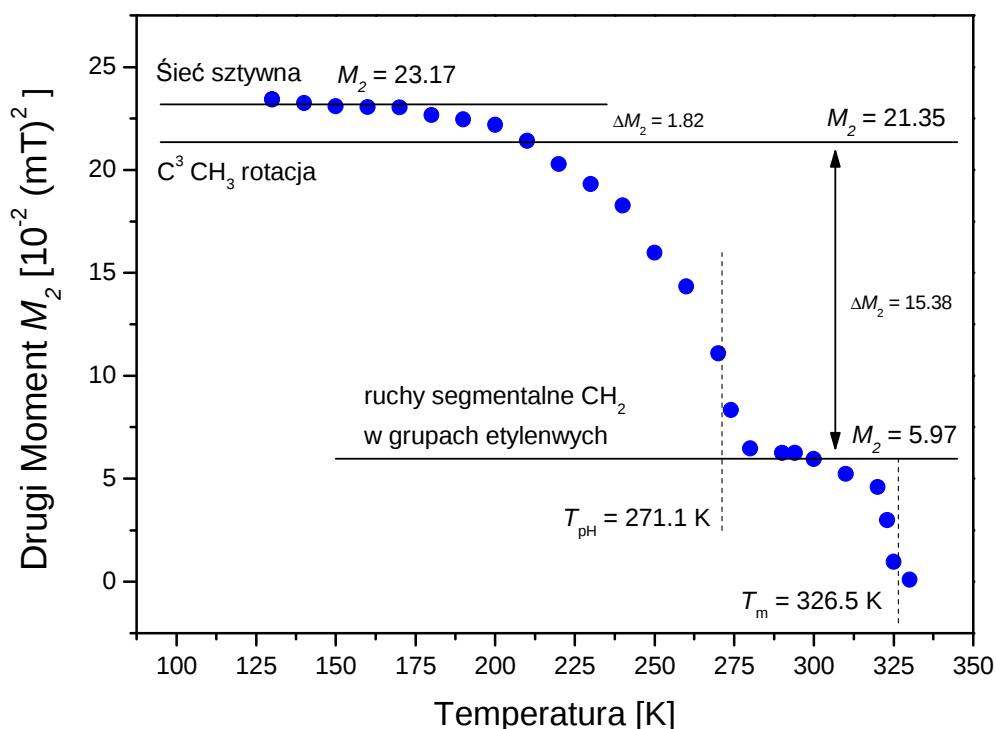
Oddziaływania wewnątrzgrupowe			
Grupa	$M_2 [(mT)^2 \cdot 10^{-2}]$	Waga	Wkład do $M_2 [(mT)^2 \cdot 10^{-2}]$
CH ₃	22.51	$\frac{9}{111}$	1.83
CH ₂ (alkyl)	10.88	$\frac{102}{111}$	10.00
Oddziaływania międzygrupowe			
CH ₃ –CH ₂	1.70	$\frac{9}{111}$	0.14
CH ₂ –CH ₃	1.70	$\frac{6}{111}$	0.09
CH ₂ –CH ₂	7.30	$\frac{(17 \times 2) \times 3}{111} = \frac{102}{111}$	6.71
Oddziaływania międzymolekularne			4.40
Drugi moment sieci sztywnej			23.17

Tabela 7.3.5. Wkłady grup molekularnych do teoretycznej wartości drugiego momentu M_2 struktury sztywnej podandu Podand P17.3H. Wartości drugich momentów M_2 zostały podane w $10^{-2} (mT)^2$.

	M_2^{intra}	M_2^{inter}	M_2^{total}
Srtuktura sztywna	18.76	4.41	23.17
<i>redukcja</i>	<i>1.54</i>	<i>0.28</i>	<i>1.82</i>
Rotacja grupy CH ₃	17.22	4.13	21.35
<i>redukcja</i>	<i>12.53</i>	<i>2.85</i>	<i>15.38</i>
Ruch łańcucha (alkyl)	4.69	1.28	5.97

Tabela 7.3.6. Oszacowane wartości redukcji drugich momentów ΔM_2 wraz z teoretycznymi wartościami M_2 przy założonych reorientacjach występujących w podandzie Podand P17.3H.

Otrzymane w eksperymencie szerokich linii pierwsze pochodne krzywych absorpcji, z których wyznaczono wartości drugiego momentu M_2 (**Rys.7.3.5**) oraz zaproponowane modele reorientacyjne i odpowiadające im redukcje drugiego momentu ΔM_2 (**Tabela 7.3.6**) wraz z oszacowaną teoretyczną wartością M_2 dla struktury sztywnej (**Tabela 7.3.5**), umożliwiły stworzenie wykresu zbiorczego, przedstawionego na rysunku **Rys.7.3.6**.



Rys.7.3.6. Temperaturowe zmiany drugiego momentu M_2 dla podandu Podand P15.3H wraz z wyznaczonymi redukcjami drugich momentów dla zaproponowanych modeli reorientacji.

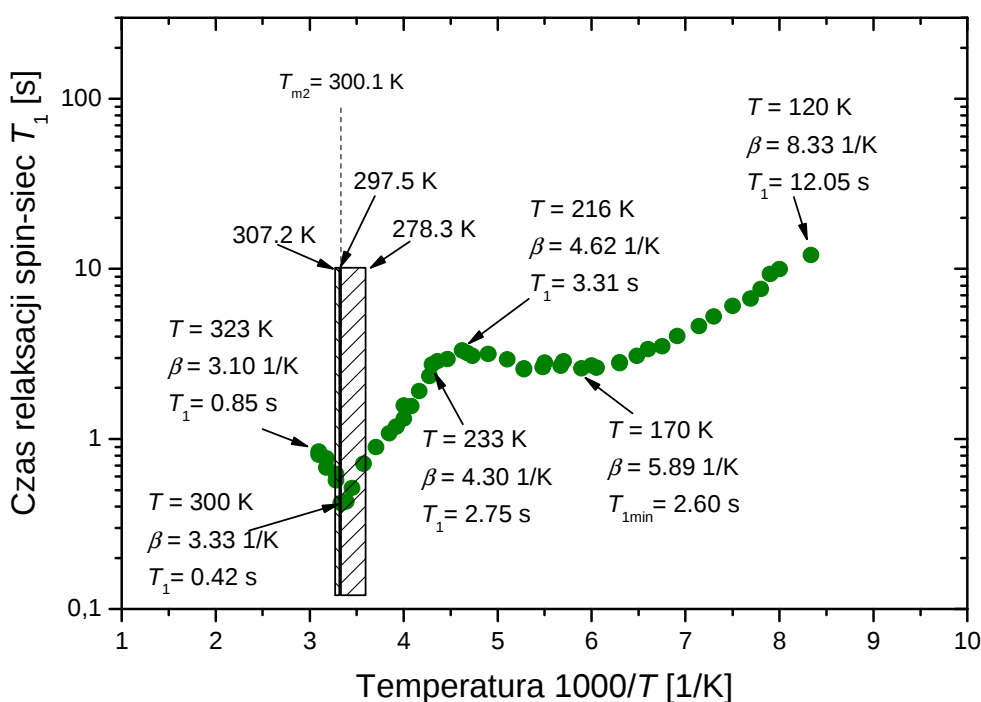
Wykonane pomiary pochodnej absorpcji linii NMR ujawniły, że we wszystkich trzech badanych substancjach w najniższych temperaturach dominującym procesem odpowiedzialnym za zwężanie linii NMR jest anizotropowa reorientacja grupy CH_3 wokół jej trójkrotnej osi symetrii. Dalsze analizy wskazują, że wraz ze wzrostem temperatury wzrasta nieuporządkowanie wewnątrz łańcucha mające swoje źródło we wzroście ruchliwości łańcucha, co objawia się jako zwężanie linii NMR prowadzące do charakterystycznego obniżania wartości M_2 w zależności od typu łańcucha i rodzaju jego dynamiki wewnętrznej.

7.4. Relaksometria NMR spin-sieć.

7.4.1. Podand oksyetylenowo-etylenowy (Podand P10.3H).

W oparciu o opisaną procedurę wyznaczania czasów relaksacji NMR, przedstawioną w rozdziale VI pt. „Wybór substancji i metodyka pomiarów”, w podrozdziale 6.3.4. pt. „Pomiary czasów relaksacji NMR”, wykonano badania temperaturowych zależności czasów relaksacji spin-siatka T_1 badanych układów, które przedstawiono w kolejnych trzech podrozdziałach.

Jako pierwszy badany był podand *Podand P10.3H*. Otrzymane wartości czasów relaksacji T_1 wyznaczone dla pola rezonansowego B_0 o indukcji 4.7 T, zostały zaprezentowane na rysunku **Rys.7.4.1**.



Rys.7.4.1. Temperaturowa zależność czasów relaksacji spin-siatka dla podandu *Podand P10.3H*, przedstawiona w odwrotnej skali temperaturowej. Obszary zakreśkowane przedstawiają temperaturowe zakresy efektów przedtopnieniowych i procesu topnienia.

Przebieg czasów relaksacji T_1 w funkcji odwrotności temperatury, który zaprezentowano na rysunku **Rys.7.4.1**, ujawnia szerokie minimum w temperaturze 170 K - $\beta = 5.89$ (1/K) ($\beta = 1000/T$) o wartości $T_{1\min} = 2.60$ s. Występuje ono w niskotemperaturowej części przebiegu badanej zależności pomiędzy 120 a 216 K (zatem od $\beta = 8.33$ aż do 4.62 (1/K)). Powyżej temperatury 233 K ($\beta = 4.30$ (1/K)) wartości czasów relaksacji T_1 istotnie maleją od wartości $T_1 = 2.78$ do 0.42 s w temperaturze 300 K, to jest około $\beta = 3.33$ (1/K). Powyżej temperatury przemiany fazowej $T_{m2} = 300.1$ K ($\beta = 3.33$ (1/K)), wartości czasów relaksacji T_1 rosną do granicznej wartości $T_1 = 0.85$ s w maksymalnej temperaturze 323 K, czyli $\beta = 3.10$ (1/K).

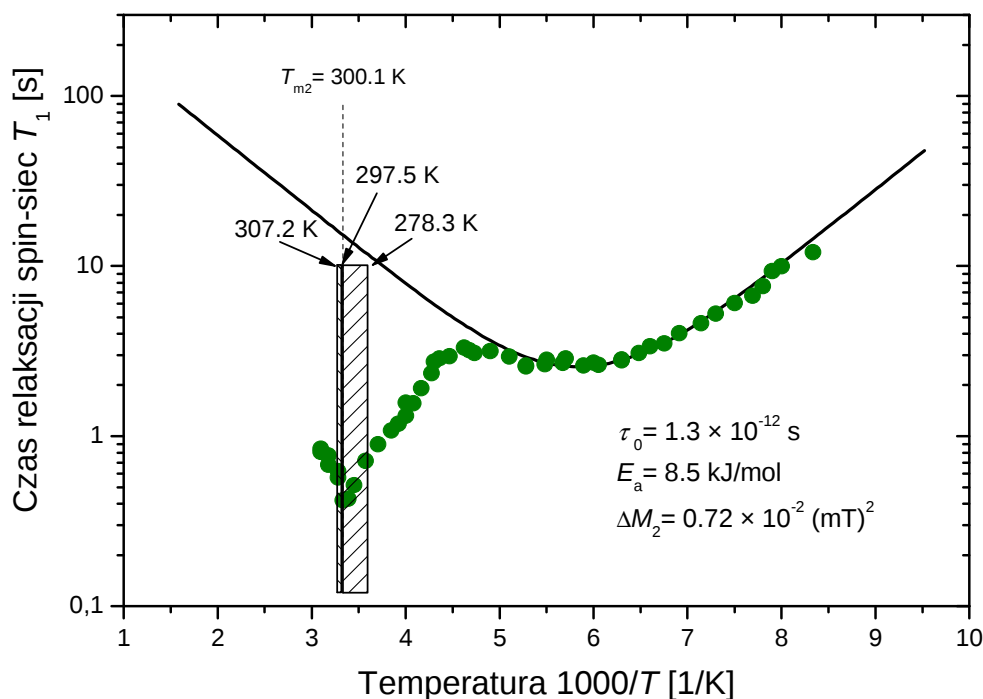
We wcześniejszym podrozdziale 2.10, traktującym o relacji pomiędzy obsadzeniem spinowych poziomów energetycznych a rejestrowaną magnetyzacją w eksperymencie NMR, szczegółowo opisano procedurę analitycznego wyznaczania czasu relaksacji spin-iatka dla układu scharakteryzowanego jednym czasem korelacji. Teoria ta określana od nazwisk jej autorów jako model BPP jest szczególnym przypadkiem rozważań teoretycznych procesów relaksacyjnych bardzo często niemożliwym do zastosowania dla układów o złożonej morfologii i skomplikowanej wewnętrznej dynamice molekularnej. Na fakt ten zwrócono szczególną uwagę w podrozdziale 3.5, gdzie opisywano zastosowanie modelu Debye'a – Pellata ze współczynnikami określającymi szerokość rozkładu czasów relaksacji (w znaczeniu spektroskopii BDS – które są równoważne czasom korelacji w znaczeniu NMR). W zależności od wybranego modelu opisu rozkładów czasów korelacji, podobnie jak w spektroskopii BDS, można skorzystać z modeli symetrycznego (Cole-Cole), asymetrycznego (Davidson-Cole) lub uniwersalnego modelu HN (Havriliaka-Negami), który został szczegółowo opisany wcześniej. Analityczna postać funkcji gęstości spektralnej uwzględniająca oba typy rozkładów zawiera informację o ich szerokościach w postaci parametrów α_{HN} i β_{HN} oraz częstotliwości spektralnej i wartości czasów korelacji τ (7.13).

$$J(\omega) = \frac{1}{\omega} \sin \left[\beta_{HN} \arctan \left\{ \frac{(\omega\tau)^{\alpha_{HN}} \sin \left(\frac{\alpha_{HN}\pi}{2} \right)}{1 + (\omega\tau)^{\alpha_{HN}} \cos \left(\frac{\alpha_{HN}\pi}{2} \right)} \right\} \right] \left[1 + 2(\omega\tau)^{\alpha_{HN}} \cos \left(\frac{\alpha_{HN}\pi}{2} \right) + (\omega\tau)^{2\alpha_{HN}} \right]^{\frac{\beta_{HN}}{2}} \quad (7.13)$$

gdzie: parametry α_{HN} i β_{HN} opisują rozkłady czasów korelacji.

W równaniu (7.13) oba parametry spełniają zależność $0 < \alpha_{HN} < 1$ i $\beta_{HN} < \alpha_{HN}^{-1}$. Podobnie jak dla opisywanego w podrozdziale 3.5 rozkładu czasów relaksacji w badaniach BDS, w spektroskopii NMR, gdy $\beta_{HN} = 1$ to funkcja gęstości spektralnej HN redukuje się do funkcji Cole-Cole, natomiast jeśli $\alpha_{HN} = 1$, to funkcja HN redukuje się do postaci funkcji Davidsona-Cole. W szczególnym przypadku, gdy $\alpha_{HN} = 1$ i $\beta_{HN} = 1$ rozkład czasów korelacji redukuje się do izotropowego rozkładu spektralnego opisanego funkcją Bloembergena-Pounda-Purcella (BPP) [160, 161].

Z rysunku **Rys.7.4.1** można zauważyć, że w niskich temperaturach w zakresie $\beta = 9$ do około 4.5 1/K występuje jedno szerokie minimum o wartości $T_{1\min} = 2.60 \text{ s}$, charakteryzujące się dobrze odwzorowaną zależnością temperaturową dla części niskotemperaturowej po prawej stronie minimum $T_{1\min}$. Tymczasem jej wysokotemperaturowa część w badaniach relaksacji czasów T_1 została zdominowana przez szybsze procesy relaksacyjne (znacznie krótsze czasy relaksacji), a charakter rejestrowanej zależności przebiegu czasów T_1 wraz ze wzrostem temperatury ulega istotniej zmianie. W związku z powyższym zastosowanie modeli relaksacyjnych, uwzględniających symetryczność, asymetryczność lub jego brak w oparciu tylko i wyłącznie o charakter zmian rejestrowanych wartości czasów relaksacji T_1 jest w tym przypadku dyskusyjny. Dlatego w analizie procesów relaksacyjnych mających miejsce w podandzie *Podand P10.3H* i w dwóch pozostałych, w najniższych temperaturach, w których ujawnia się jedno szerokie minimum, została zastosowana funkcja Havriliaka-Negami (HN), uwzględniająca wartość redukcji drugiego momentu ΔM_2 wyznaczonego teoretycznie dla anizotropowej reorientacji grupy metylowej w rozdziale 7.3, która była zgodna z eksperymentalnymi zmianami M_2 oszacowanymi z analizy pochodnych krzywych absorpcji.

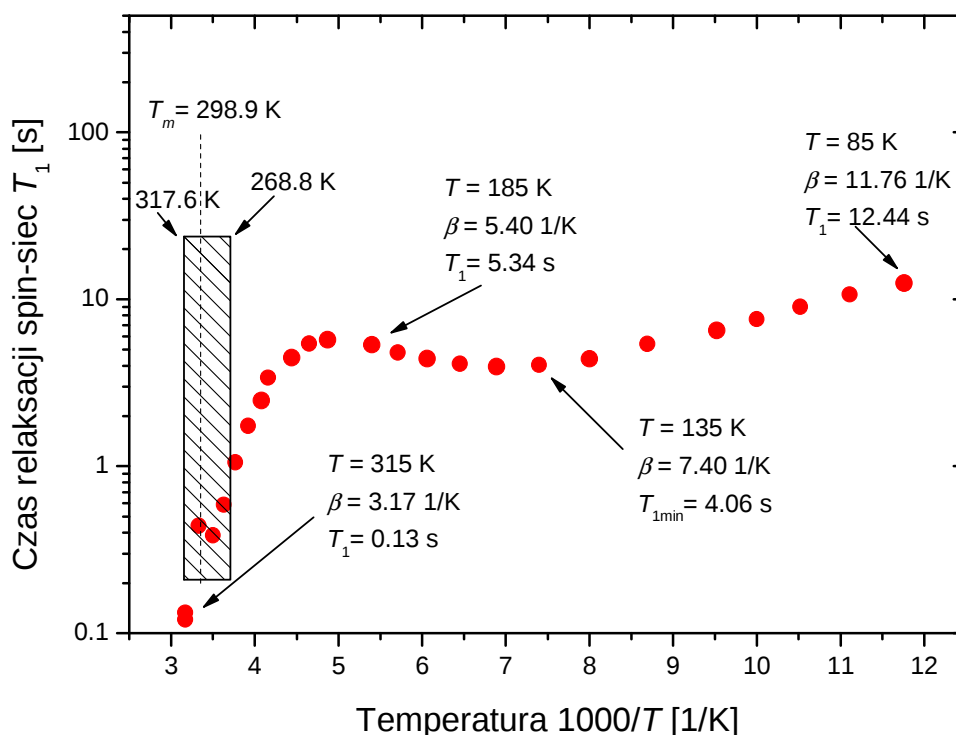


Rys.7.4.2. Temperaturowa zależność czasów relaksacji spin-siatka dla podandu Podand P10.3H, przedstawiona w odwrotnej skali temperaturowej.

Dopasowanie czasów relaksacji T_1 w niskotemperaturowym zakresie przy zastosowaniu modelu relaksacyjnego opisanego wcześniej i wzięciu pod uwagę wcześniejszych założeń pozwoliło oszacować parametry aktywacyjne procesu relaksacyjnego związanego z anizotropową reorientacją grup CH_3 na końcach fragmentów alkilowych w cząsteczce podandu Podand P10.3H. Zarówno oszacowana wartość energii aktywacji $E_a = 8.5 \text{ kJ/mol}$ jak i czas korelacji $\tau_0 = 1.3 \times 10^{-11} \text{ s}$ są w dobrej zgodności z wartościami literaturowymi. Także wartość redukcji drugiego momentu, która wcześniej została teoretycznie oszacowana w rozdziale 7.3 pozostaje w dobrej zgodności z dopasowaniem $\Delta M_2 = 0.72 \times 10^{-2} (\text{mT})^2$. Przyprorowadzone dopasowanie z parametrami rozkładów (symetryczny i asymetryczny) $\alpha_{HN} = 1$ i $\beta_{HN} = 1$ wskazuje na obecność procesów relaksacyjnych scharakteryzowanych tylko jednym czasem korelacji. Jak postulowano wcześniej brak odpowiedniej zależności po stronie wysokotemperaturowej minimum i wyznaczone parametry dopasowania mają charakter orientacyjny.

7.4.2. Podand oksyetylenowy (Podand P15.3H).

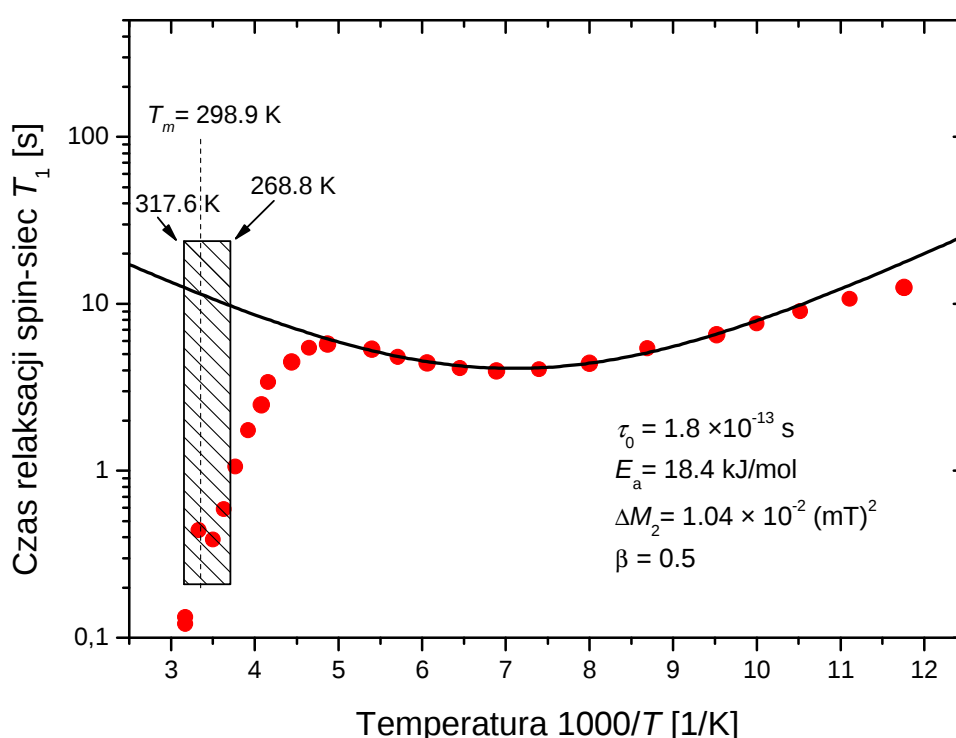
Wyniki temperaturowej zależności czasów relaksacji T_1 dla podandu oksyetylenowego Podand P15.3H, przedstawiono na rysunku **Rys.7.4.3**. Podobnie jak na rysunku temperaturowej zależności dla czasów relaksacji T_1 dla podandu Podand P10.3H (**Rys.7.4.1**), w zakresie temperatur od 268.8 do 317.6 K (od $\beta = 3.72$ do 3.15 (1/K)) zaznaczono obszar przemiany fazowej, który odpowiada procesowi topnienia, którego szczyt aktywności ujawnia się w pomiarach DSC w temperaturze $T_m = 298.9$ K (**Rys.7.1.2**).



Rys.7.4.3. Przebieg temperaturowej zależności czasów relaksacji spin-siatka dla podandu Podand P15.3H.

W najniższej z możliwych eksperymentalnie osiągalnych temperatur 85 K ($\beta = 11.76$ (1/K)) wartość czasów relaksacji T_1 wynosiła 12.44 s. Wraz ze wzrostem temperatury wartości T_1 systematycznie maleją do 4.06 s, gdzie T_1 osiąga minimum

w temperaturze 135 K ($\beta = 7.40$ (1/K)). Powyżej punktu temperaturowego minimum czasów relaksacji wraz z dalszym wzrostem temperatury wartość spin-siatka osiąga wartość maksymalną $T_1 = 5.34$ s w temperaturze 185 K ($\beta = 5.40$ (1/K)). W jeszcze wyższych temperaturach podobnie jak w poprzedniej temperaturowej zależności czasów relaksacji spin-siatka T_1 dla podandu *Podand P10.3H*, obserwuje się gwałtowne zmniejszanie wartości T_1 do 0.13 s w temperaturze 315 K ($\beta = 3.17$ (1/K)), czyli powyżej temperatury topnienia $T_m = 298.9$ K.



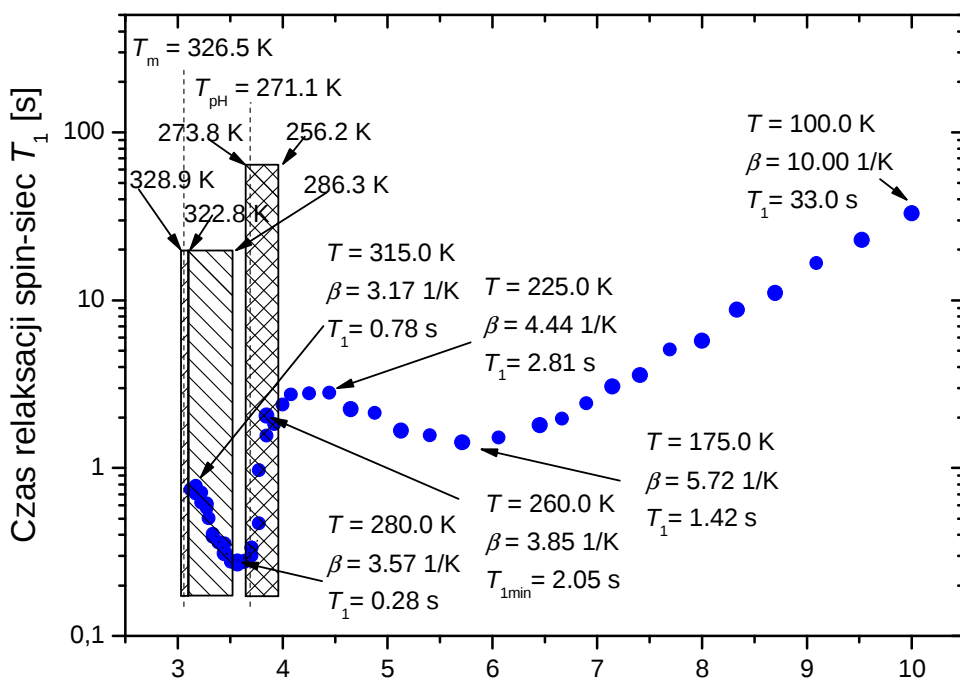
Rys.7.4.4. Temperaturowa zależność czasów relaksacji spin-siatki dla podandu *Podand P15.3H* przedstawiona w odwrotnej skali temperaturowej. Obszary zakreskowane przedstawiają temperaturowy zakres efektów przedtopnieniowych i procesu topnienia.

Podobnie jak dla podandu *Podand P10.3H* dopasowania czasów relaksacji spin-siatki dla niskotemperaturowej części przebiegu czasów relaksacji T_1 podandu *Podand P15.3H* przeprowadzono w oparciu o model relaksacyjny HN z uwzględnieniem jej problematyki i niejednoznaczności interpretacji rozkładów czasów korelacji. Wykonane

dopasowanie zaprezentowane w postaci linii ciągłej na rysunku **Rys.7.4.4** pozwoliło określić energię aktywacji reorientacji anizotropowej grupy CH_3 wokół trójkrotnej osi symetrii na poziomie $E_a = 18.4 \text{ kJ/mol}$, czas korelacji $\tau_0 = 1.8 \times 10^{-13} \text{ s}$ a redukcja drugiego momentu $\Delta M_2 = 1.04 \times 10^{-2} (\text{mT})^2$. Wyznaczony parametr rozkładu $\alpha_{HN} = 0.5$ i $\beta_{HN} = 1$ wskazuje na istotny wpływ morfologii układu w otoczeniu grupy CH_3 na rejestrowaną zależność czasów relaksacji T_1 .

7.4.3. Podand etylenowy (Podand P17.3H).

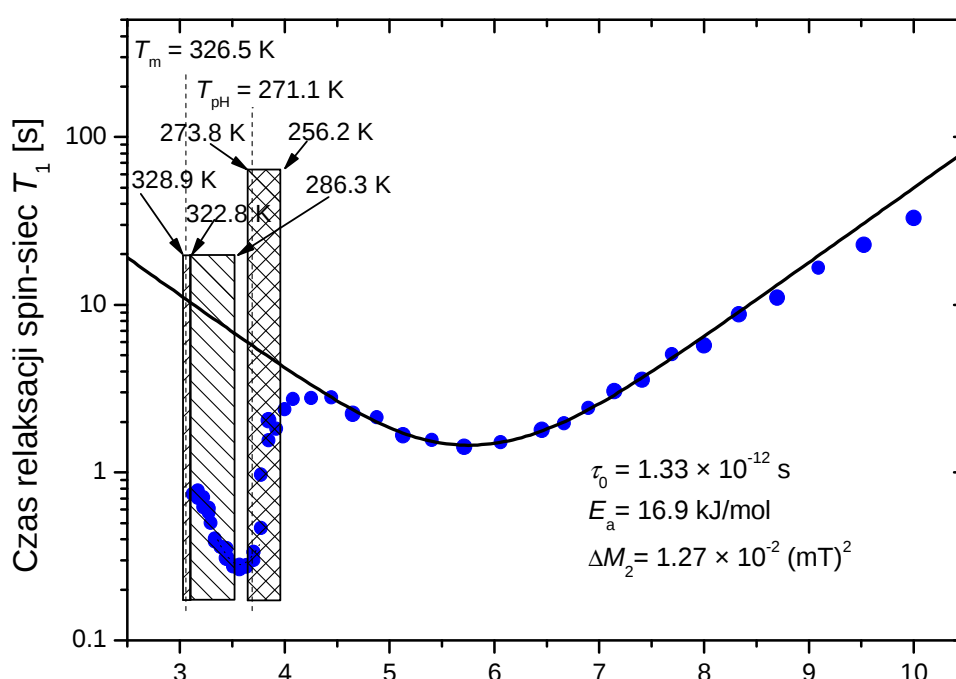
Temperaturowe zależności czasów relaksacji T_1 dla podandu etylenowego Podand P17.3H, zostały przedstawione na rysunku **Rys.7.4.5**. Prostokątnymi zakreskowanymi obszarami zaznaczono zakresy temperatur przemian fazowych, które ujawniły się w badaniach kalorymetrycznych DSC (rozdział VII, podrozdział 7.1.3).



Rys.7.4.5. Eksperymentalne wartości czasów relaksacji spin-siatki dla podandu Podand P17.3H.

W temperaturze 100 K ($\beta = 10.00 \text{ (1/K)}$) wartość czasu relaksacji T_1 osiągnęła 33.00 s. Systematyczny wzrost temperatury powodował obniżanie się wartości T_1 do 1.42 s w temperaturze 175 K, czyli $\beta = 5.72 \text{ (1/K)}$. Od tej temperatury, przy której T_1 osiąga minimum następuje wzrost wartości czasów relaksacji spin-siatki do około 2.81 s

w temperaturze 225 K ($\beta = 4.44$ (1/K)). Dalszy wzrost temperatury przyczynia się początkowo do łagodnego obniżania się wartości czasów relaksacji spin –siatka do wartości 2.05 s w 260 K ($\beta = 3.85$ (1/K)), a następnie rejestruje się gwałtowny spadek wartości T_1 do 0.28 s w temperaturze 280 K ($\beta = 3.57$ (1/K)), tuż przed temperaturą przemiany fazowej $T_{pH} = 271.1$ K. Powyżej tej temperatury wartości czasów relaksacji T_1 systematycznie rosną do $T_1 = 0.78$ s w najwyższej eksperymentalnie temperaturze dla tego związku 315 K ($\beta = 3.17$ (1/K)).



Rys.7.4.6. Przebieg wartości czasów relaksacji T_1 dla podandu Podand P17.3H wraz z dopasowaniem.

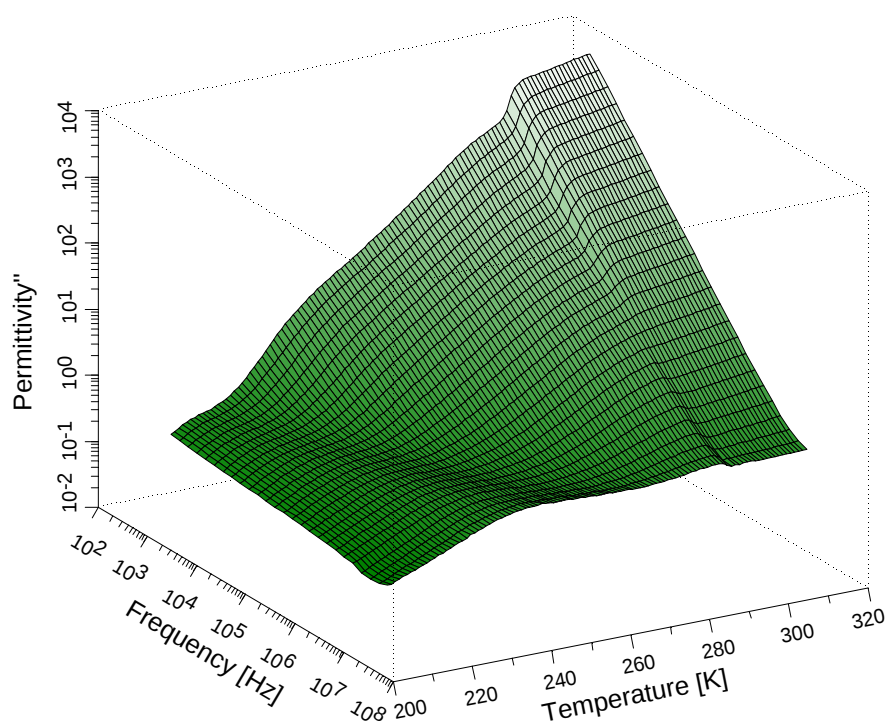
W przypadku podandu Podand P17.3H dopasowania czasów relaksacji spin-siatka dla niskotemperaturowej części przebiegu czasów relaksacji T_1 zaprezentowane jako ciągła linia na rysunku **Rys.7.4.5** umożliwiło oszacowanie energii aktywacji dla anizotropowej reorientacji grupy CH_3 o wartości $E_a = 16.9$ kJ/mol, czas korelacji $\tau_0 = 1.33 \times 10^{-12}$ s a redukcja drugiego momentu $\Delta M_2 = 1.27 \times 10^{-2}$ (mT)². Tym razem parametry rozkładów podobnie jak dla podandu Podand P10.3H wynosiły $\alpha_{HN} = 1$ i $\beta_{HN} = 1$.

7.5 . Spektroskopia dielektryczna.

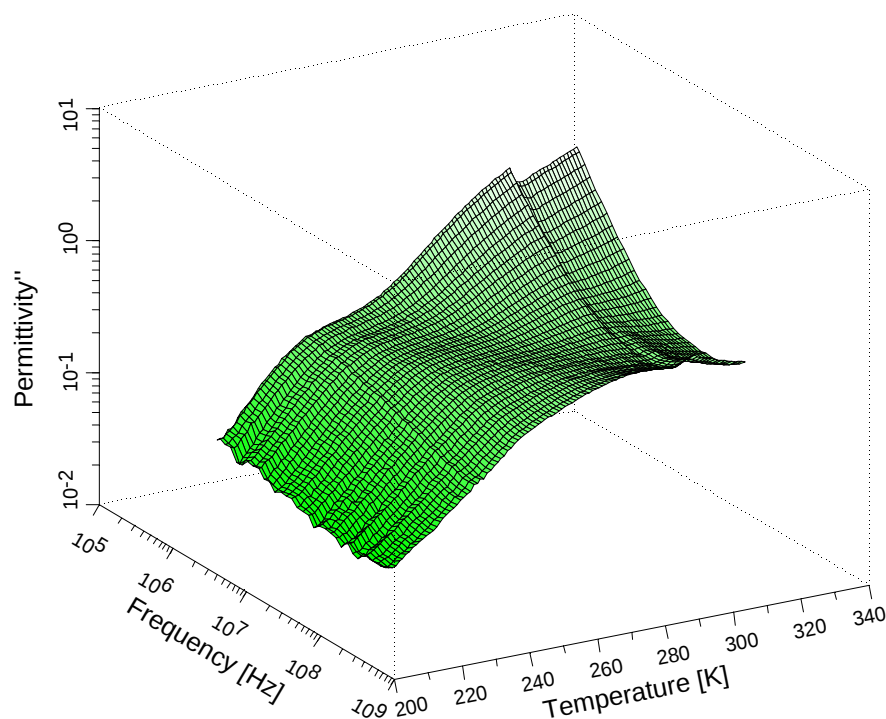
7.5.1. Podand oksyetylenowo-etylenowy (*Podand P10.3H*).

Opisana w rozdziale VI pt. „Wybór substancji i metodyka pomiarów”, w podrozdziale 6.3.5 pt. „Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna”, metodyka eksperymentalna wyznaczania zespolonej części przenikalności elektrycznej, posłużyła do określenia własności dielektrycznych trzech badanych podandów. Umożliwiła także określenie wewnętrznej dynamiki łańcuchów w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur.

Pierwszym z badanych podandów techniką BDS był *Podand P10.3H*, a zarejestrowane zależności stratnej części przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury i częstotliwości zostały zaprezentowane na rysunkach **Rys.7.5.1a** i **Rys.7.5.1b**.



Rys.7.5.1a. Częstotliwościowo-temperaturowa zależność stratnej części przenikalności elektrycznej ϵ'' dla podandu *Podand P10.3H* w zakresie częstotliwości od 10^1 do 10^7 Hz.



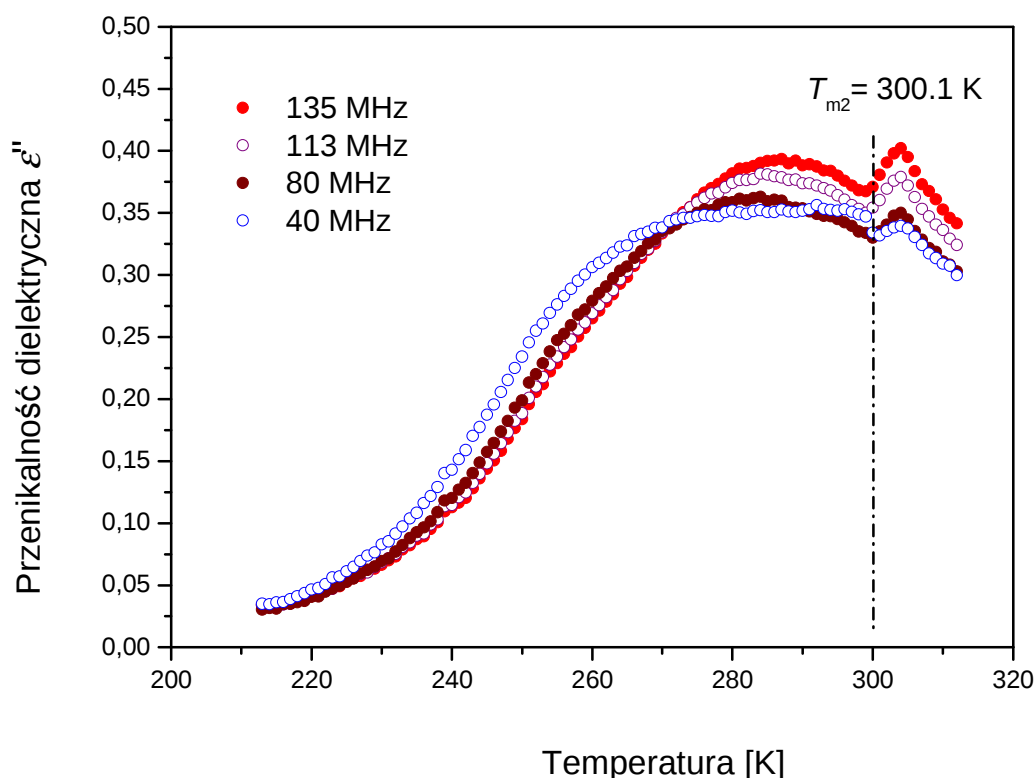
Rys.7.5.1b. Częstotliwościowo-temperaturowa zależność stratnej części przenikalności elektrycznej ϵ'' dla podandu Podand P10.3H w zakresie częstotliwości od 10^7 do 10^9 Hz.

Z reprezentacji trójwymiarowej stratnej części przenikalności elektrycznej przedstawionej na rysunkach **Rys.7.5.1a** i **Rys.7.5.1b** można wyszczególnić następujące charakterystyczne zmiany:

- 1) W zakresie niskich temperatur $223 \div 253$ K oraz od niskich do wysokich częstotliwości można wyodrębnić słaby proces relaksacyjny, którego intensywność rośnie nieznacznie wraz ze wzrostem częstotliwości poszerzając charakterystyczny zakres temperaturowych zmian od około 5 K przy niskich częstotliwościach aż do około 30 K dla wysokich częstotliwości.
- 2) W wyższych temperaturach w całym zakresie częstotliwości ujawnia się znaczący udział procesu relaksacyjnego, który najsilniej odwzorowuje się przy niskich częstotliwościach i zanika wraz ze wzrostem częstotliwości. Proces ten jest znacząco przekryty efektami przewodnictwa elektrycznego, które istotnie modyfikuje charakter zmian rejestrowanej stratnej części przenikalności elektrycznej w całym zakresie częstotliwości.

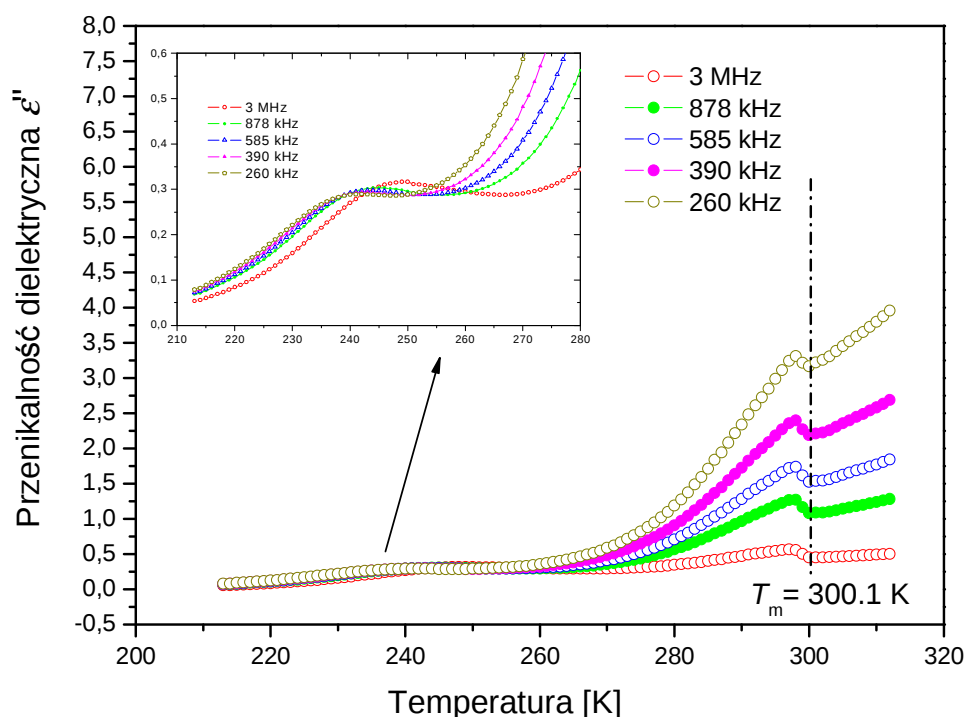
- 3) Powyżej temperatury topnienia $T_{m2} = 300.1$ K następuje istotna zmiana ε'' objawiająca się jej „wypłaszczeniem” wraz ze wzrostem temperatury i zanikiem od niskich do wysokich częstotliwości.

W celu zaprezentowania temperaturowej zależności zmian $\varepsilon''(T)$ na rysunkach **Rys.7.5.2a** i **Rys.7.5.2b** przedstawiono wyselekcjonowane przebiegi temperaturowe dla różnych częstotliwości pomiarowych.



Rys.7.5.2a. Temperaturowe zależności ε'' dla wybranych wysokich częstotliwości.

Charakter zmian temperaturowych zależności ε'' dla czterech wybranych częstotliwości z zakresu wysokoczęstotliwościowego wskazuje na obecność aktywnych procesów dielektrycznych. Nagła zmiana przebiegu ε'' w okolicach temperatury topnienia $T_{m2} = 300.1$ K potwierdza zmianę uporządkowania wewnętrznego materiału z fazy stałej (amorficznej i krystalicznej) do fazy ciekłej. Wynik ten zgodny jest ze wszystkimi poprzednimi analizami (DSC, M_2 , FTIR).

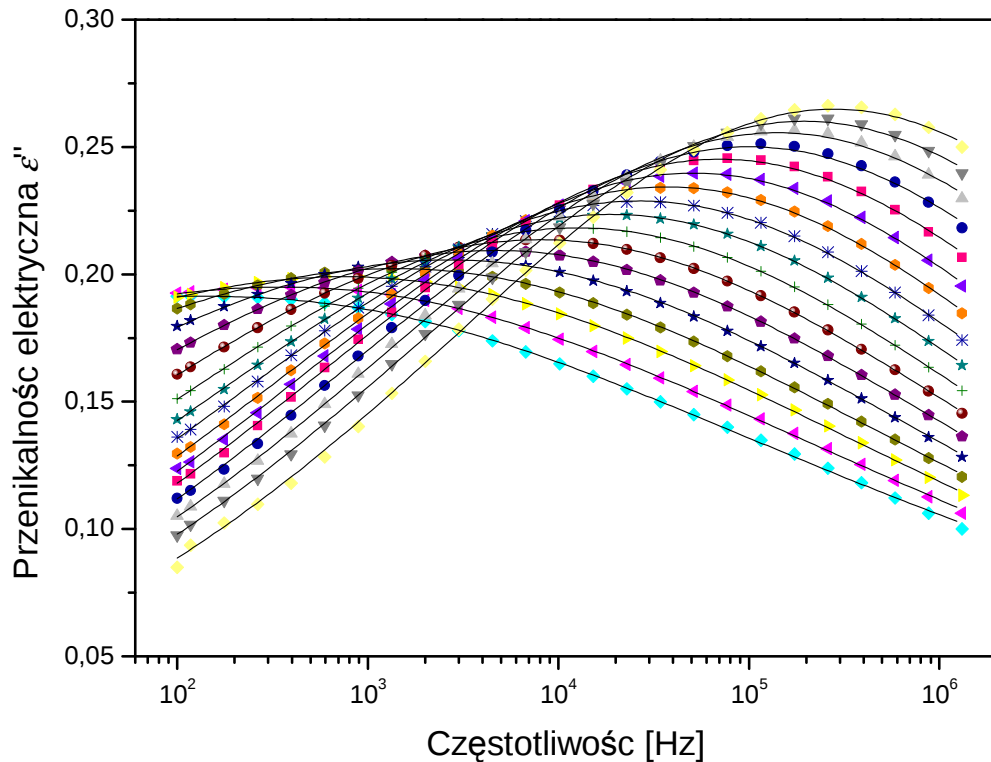


Rys.7.5.2b. Temperaturowe zależności ϵ'' dla wybranych niskich częstotliwości.

Druga reprezentacja temperaturowa przedstawiona na rysunku **Rys.7.5.2b** zawiera wybrane częstotliwości dla zakresu niskoczęstotliwościowego, w których można zauważyć znaczący wpływ przewodnictwa elektrycznego na rejestrowane wartości ϵ'' w szczególności w wyższych temperaturach.

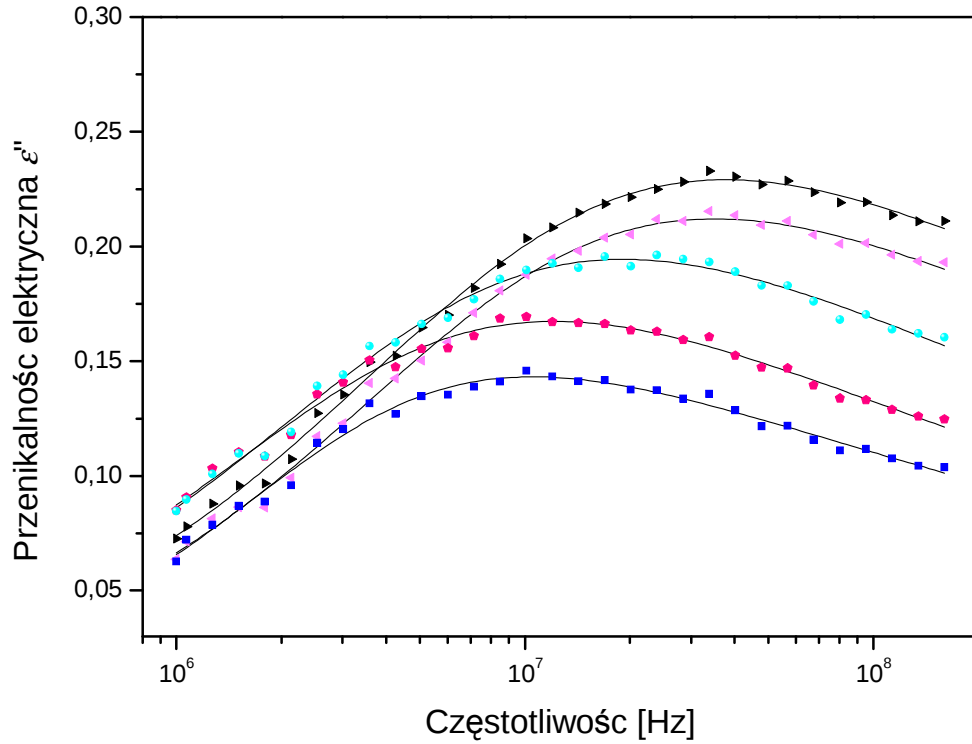
Obie temperaturowe zależności stratnej części przenikalności elektrycznej ϵ'' ukazują, że wraz ze wzrostem częstotliwości pola elektrycznego maksimum absorpcji dla całego zestawu danych przesuwa się w stronę wyższych temperatur. Ponadto we wszystkich temperaturowych zależnościach można również zauważyć istotną zmianę i charakter przebiegu ϵ'' powyżej charakterystycznej temperatury topnienia T_{m2} .

Z pomiarów stratnej części przenikalności elektrycznej ε'' w funkcji częstotliwości dla różnych temperatur (**Rys.7.5.3**) można zauważyć, że maksimum absorpcji ε'' przesuwają się także w stronę wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury zwiększając jednocześnie nieznacznie swoją amplitudę.



Rys.7.5.3. Częstotliwościowe zależności ε'' dla temperatur z zakresu $216.16 \div 236.15$ K zarejestrowane w modzie niskoczęstotliwościowym. Punkty na wykresie reprezentują dane pomiarowe a linie ciągłe ich dopasowania funkcją Havriliaka-Negami.

Podobnie jak dla przedstawionych zależności na rysunku **Rys.7.5.3** również dla modu wysokoczęstotliwościowego w zakresie temperatur $247.16 \div 258.15$ K obserwuje się przesuwanie maksimum absorpcji ε'' w stronę wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury, co zostało zaprezentowane na rysunku **Rys.7.5.4**.



Rys.7.5.4. Częstotliwościowe zależności ε'' dla kilku wybranych temperatur z zakresu $247.16 \div 258.15$ K zarejestrowane w modzie wysokoczęstotliwościowym.

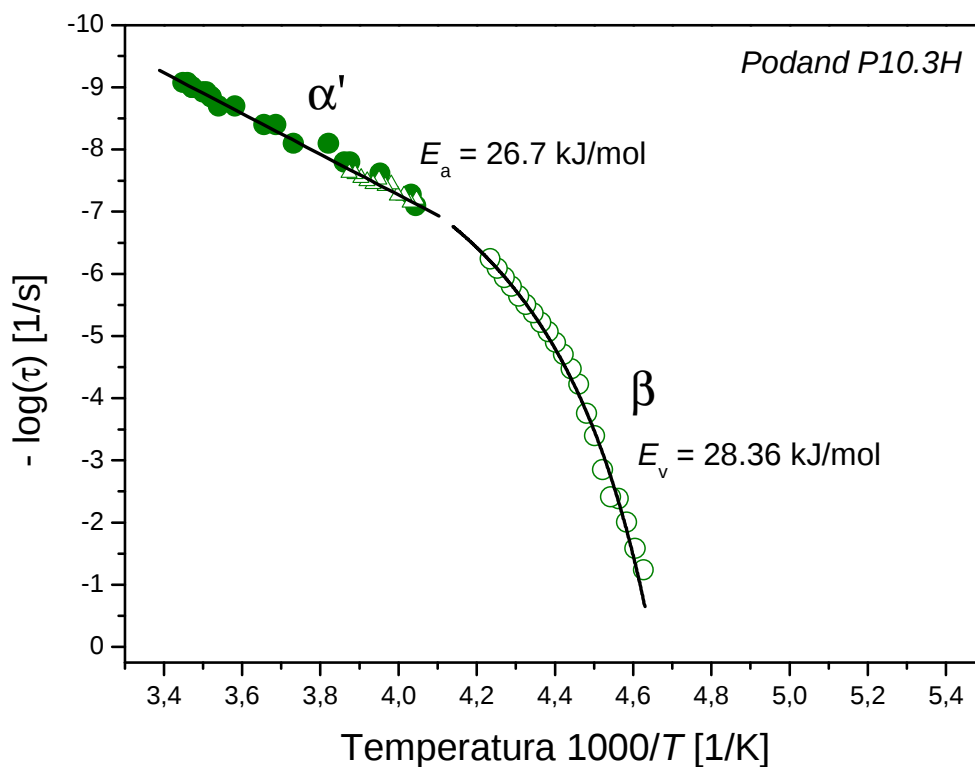
Korzystając z powszechnie znanych zależności pomiędzy stałą przenikalności elektrycznej a częstotliwością drgań pola elektrycznego dla danego typu materiału, można wyprowadzić zależność analityczną umożliwiającą oszacowanie czasów korelacji (czasów relaksacji w terminologii spektroskopii dielektrycznej) oraz parametrów rozkładów dla danego modelu relaksacyjnego. Zagadnienia te zostały szeroko opisane w części teoretycznej w rozdziale III p.t. "Spektroskopia dielektryczna", w podrozdziale 3.5. p.t. "Rozkład czasów relaksacji". Z użyciem najbardziej uniwersalnej zależności Havriliaka-Negami (zależność 3.18), uwzględniającej rozkład symetryczny i asymetryczny czasów relaksacji i upraszczając ją tylko do składowej stratnej części przenikalności elektrycznej, postać funkcji analitycznej umożliwiającej przeprowadzenie powyższych analiz przyjmuje postać:

$$\varepsilon'' = -\text{Im} \left\{ \frac{\Delta\varepsilon}{\left(1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}}\right)^{\beta_{HN}}} \right\} + \frac{\sigma}{\varepsilon_v \omega}, \quad (7.5.1)$$

gdzie: $\Delta\varepsilon$ jest siłą relaksacji a τ przedstawia średni czas relaksacji procesu relaksacyjnego. Parametry α_{HN} i β_{HN} reprezentują rozkład czasu relaksacji.

Zastosowanie oprogramowania WinFit firmy Novocontrol i oprogramowania Origin firmy OriginLab Corporation, umożliwiło dopasowanie punktów pomiarowych zaprezentowanych na wykresach nisko i wysokoczęstotliwościowych (**Rys.7.5.3** i **Rys.7.5.4**) w postaci linii ciągłych.

Przedstawione na rysunkach temperaturowe (**Rys.7.5.2a**, **Rys.7.5.2b**) i częstotliwościowe (**Rys.7.5.3**, **Rys.7.5.4**) zestawienia stratnej części przenikalności elektrycznej pozwalają skonstruować tak zwaną mapę aktywacyjną, którą dla podandu *Podand P.10.3H* przedstawiono na rysunku **Rys.7.5.5**. Każdy punkt mapy aktywacyjnej reprezentuje wartość czasu relaksacji $\tau_c = (2\pi\nu)^{-1}$ w danej temperaturze dla określonego procesu relaksacyjnego, wyznaczonego z maksimum absorpcji stratnej części przenikalności elektrycznej dla każdej rejestrowanej częstotliwości. Punkty te można również wyznaczyć z maksimum absorpcji stratnej części przenikalności elektrycznej dla każdej rejestrowanej temperatury w danej częstotliwości. Omawiana wcześniej numeryczna technika analizy danych pomiarowych BDS korzystająca z funkcji analitycznej Havriliaka-Negami, pozwala wyznaczyć ponadto parametry opisujące kształt konturu krzywych absorpcji bezpośrednio odzwierciedlającego szerokość oraz asymetrię rozkładu czasów relaksacji dla danego procesu relaksacyjnego [159]. Tym samym analiza teoretycznych wartości stratnych części przenikalności elektrycznej dla różnych temperatur i częstotliwości dostarcza dodatkowych informacji o rozkładach statystycznych czasów relaksacji. Tak wyznaczone punkty układając się na mapie aktywacyjnej, umożliwiają przy założeniu znajomości typu procesu relaksacyjnego, wyznaczenie jego energii aktywacji (E_a lub E_V) oraz inne związane z nim parametry, np. *B*-parametr kruchości w przypadku procesu VFT czy też temperaturę Vogela T_V .



Rys.7.5.5. Mapa aktywacyjna dla podandu Podand P10.3H.

W przypadku, gdy proces relaksacyjny jest aktywowany termicznie zgodnie z relacją Arrhenius'a przy określonej wartości czasu relaksacji, jego energię aktywacji (wysokość bariery aktywacyjnej) można wyznaczyć ze wzoru:

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (7.5.2)$$

gdzie: E_a jest pozorną energią aktywacji, a τ_0 czynnikiem przedeksponencjalnym. R jest stałą gazową.

Jeśli logarytmy czasów korelacji na mapie aktywacyjnej reprezentowane w funkcji odwrotności temperatury nie przedstawiają sobą zależności liniowej, wówczas oznacza to, że dany mechanizm relaksacyjny nie jest aktywowany zgodnie z prawem Arrhenius'a.

Dla układów polimerowych, w których część objętości ma charakter uporządkowany (krystaliczny) a pozostała część nieuporządkowany (amorficzny) charakterystycznym zjawiskiem, związanym bezpośrednio z procesami dynamicznymi (molekularnymi) są procesy przejścia szklistego. Zakłada się, że tego typu zmianie wewnętrznej ruchliwości molekuł towarzyszy brak zmiany uporządkowania daleko-zasięgowego. Jedynym efektem zmiany dynamiki jest zamrażanie wewnętrznej ruchliwości fragmentów lub całych molekuł. Procesy dynamiczne, które aktywują się wraz ze wzrostem temperatury prowadzą do zwiększania wewnętrznego dynamicznego nieuporządkowania kolejnych fragmentów łańcuchów. W ten sposób układ nabywa wewnętrznej ruchliwości, które w powiązaniu do procesów relaksacyjnych mogą być opisane kilkoma wartościami czasów relaksacji, a w przypadku ogólnym ich rozkładem. Model aktywacyjny, który dobrze opisuje tego typu zjawisko został zaproponowany przez Vogela, Tammana i Fulchera a w późniejszym czasie także przez Hassa. Zakłada on, że czas relaksacji jest proporcjonalny do pozornej energii aktywacji E_V a odwrotnie proporcjonalny do temperatury granicznej, tak zwanej temperatury Vogela T_V .

$$\tau_c = \tau_0 \exp \left(\frac{E_V}{R (T - T_V)} \right). \quad (7.5.3)$$

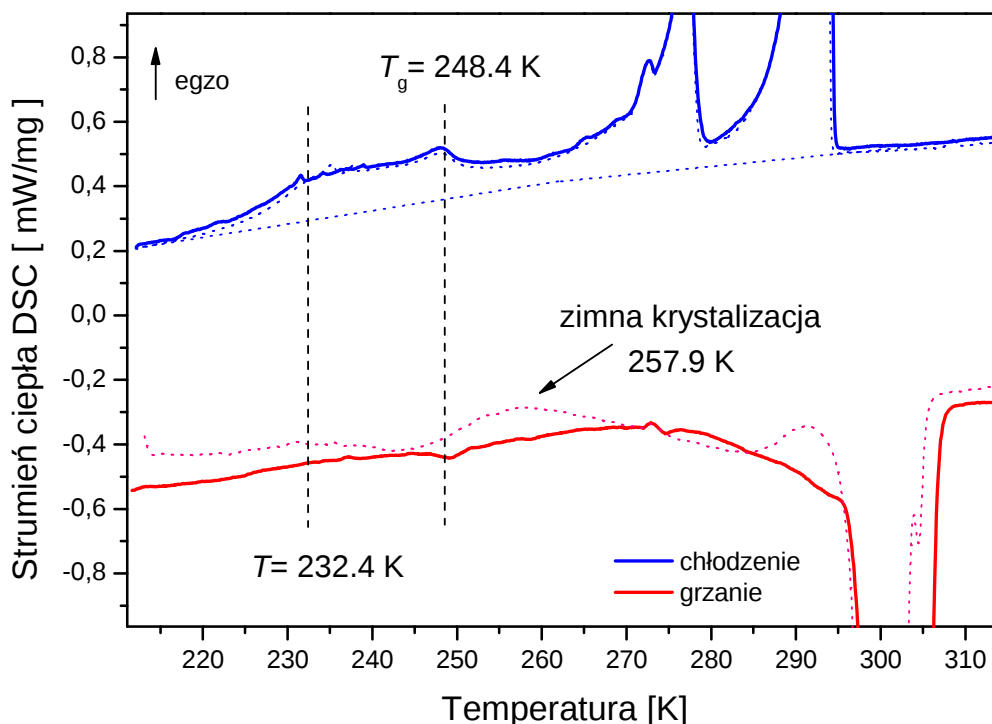
Wielu autorów bardzo często przedstawia powyższy związek korzystając z zależności pomiędzy pozorną energią aktywacji E_V a temperaturą Vogela T_V , którą dla układów polimerowych utożsamia się z temperaturą Kauffmana.

Na rysunku **Rys.7.5.5** mapy aktywacyjnej dla podandu *Podand P10.3H* można wyróżnić dwa temperaturowe przebiegi logarytmów czasów relaksacji o odmiennym charakterze. Zaczynając od niższej temperatury z zakresu $4.60 \div 4.22$ 1/K ($217.4 \div 236.5$ K) wyznaczone z dopasowania częstotliwościowych zależności ϵ'' (**Rys.7.5.3**) funkcją Havriliaka-Negami (7.5.1), wartości logarytmów czasów relaksacji nie przedstawiają sobą zależności liniowej. W związku z tym obserwowany proces relaksacyjny nie spełnia relacji Arrheniusa (7.5.2).

W wyższych temperaturach pomiędzy $4.06 \div 3.42$ 1/K ($246.3 \div 292.4$ K) wartości logarytmów czasów relaksacji zmieniają się liniowo. Wyznaczone wartości logarytmów czasów relaksacji, jako puste trójkąty, w zakresie temperatur $4.06 \div 3.87$ 1/K ($246.3 \div 258.4$ K) zostały otrzymane z dopasowania funkcją HN z zależności częstotliwościowych przedstawionych na rysunku **Rys 7.5.4**. Pozostałe punkty z tej liniowej zależności w całym omawianym zakresie od $4.06 \div 3.42$ 1/K zostały wyznaczone z maksimów stratnej części przenikalności elektrycznej ϵ'' przedstawionych na rysunkach **Rys. 7.5.2a i 7.5.2b**.

Przystępując do interpretacji wyników spektroskopii dielektrycznej dla podandu *Podand P10.3H* (**Rys.7.5.5**) należy wziąć pod uwagę złożoną strukturę cząsteczki podandu. Jak wykazały badania DSC w układzie tworzą się niezależne obszary amorficzne i uporządkowane dla obu typów monomerów etylenowych i oksyetylenowych, w których stopień krystaliczności wynosi 53% i 23% odpowiednio dla części etylenowej i oksyetylenowej. Oznacza to, że układ w znacznej części swojej objętości ma strukturę nieuporządkowaną. Zważywszy, że moment dipolowy monomeru oksyetylenowego jest dominujący w cząsteczce podandu, rejestrowana stratna część przenikalności elektrycznej w znacznym udziale będzie pochodziła od fragmentów oksyetylenowych, zarówno dla części amorficznej jak i uporządkowanej.

Rozpoczynając analizę mapy aktywacyjnej (**Rys.7.5.5**) od niskich temperatur $4.60 \div 4.22$ 1/K ($217.4 \div 236.5$ K), charakter zmian ϵ'' pierwszego nie Arrhenius'owskiego procesu wskazuje, że jest on związany z obszarami amorficznymi, którym towarzyszy przemiana szklista. Tymczasem badania DSC opisane w rozdziale VII nie wykazywały obecności procesu zeszklenia. Dopiero szczegółowa analiza termogramów DSC podandu *Podand P10.3H* (**Rys.7.5.6**) pozwoliła wyróżnić nieznaczne zmiany nachylenia sygnału DSC w zakresie temperatur od 250 do 230 K, w którym można wyróżnić zmianę poziomu linii bazowej będącej konsekwencją zmiany ciepła właściwego Δc_p bezpośrednio związanej z efektami termicznymi drugiego typu (przemiana szklista) czy też proces zimnej krystalizacji.



Rys.7.5.6. Termogramy DSC dla podandu Podand P10.3H w zakresie termicznym procesów krystalizacji i szklenia.

Z tego powodu interpretacja zmian logarytmów czasów relaksacji została przeprowadzona z zastosowaniem modelu VFT. Zgodnie z terminologią nazewnictwa procesów relaksacyjnych dla polimerów semikrystalicznych, proces ten oznaczono jako β , który jest jednocześnie procesem pierwszorzędowym. Stosując równanie zależności VFT (7.5.3) wyznaczono energie aktywacji E_V na poziomie 28.4 kJ/mol, natomiast czas relaksacji $\tau_0 = 7.36 \times 10^{-12}$ s, $D = -1.7$ a $T_V = 200.7$ K. Należy jednak wspomnieć, że dla układów niskomolekularnych zarówno PEO jak i PE wielu autorów wskazuje, że odpowiedź relaksacyjna fazy uporządkowanej i amorficznej ujawnia się jako jeden wspólny proces [160, 161].

W pracy X. Jinga [162] dotyczącej badań dielektrycznych czystego PEO wartość pozornej energii aktywacji procesu związanego z przejściem szklistym została oszacowana modelem Arrheniusa, co wydaje się być niewłaściwe, a jej wartość wynosiła $E_a = 188.0$ kJ/mol, przy czym autorzy tej pracy określają ten proces jako $\beta + \gamma$. W jednej ze starszych prac Kazuori [161] wyznaczył pozorną energię aktywacji również w czystym PEO dla

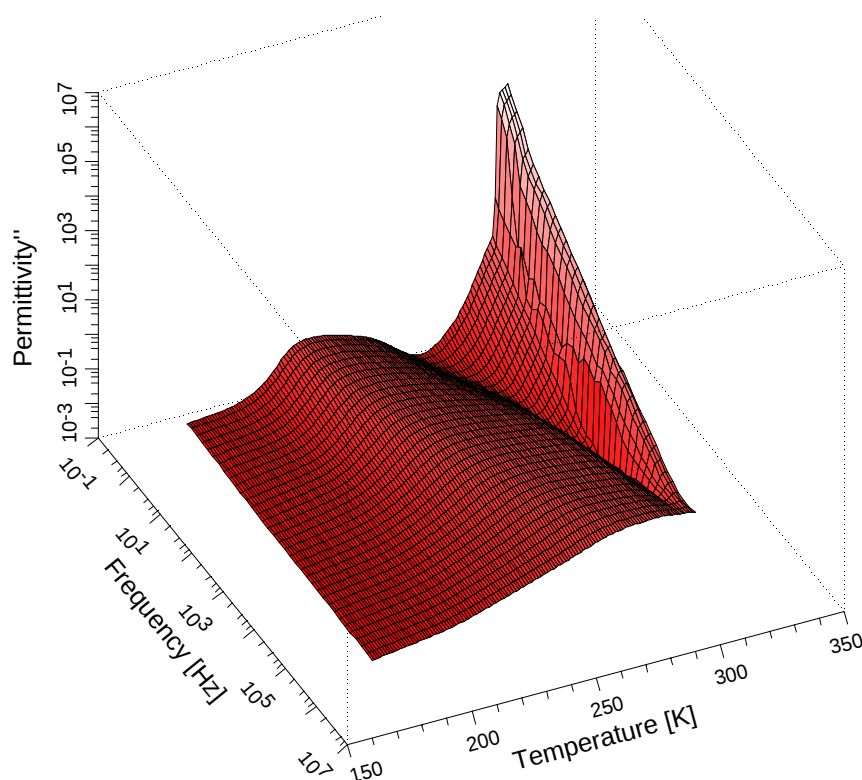
procesu β stosując założenie modelu aktywacyjnego WLF (Williams-Landel-Ferry) [163], który w swych założeniach jest zbliżony do modelu VFT. Według Kazuoriego wartość ta wynosiła $E_{WLF} = 40.0$ kJ/mol. Niższą energię aktywacji E_v procesu β dla podandu *Podand P10.3H* w stosunku do wyznaczonej energii dla czystego PEO można wytłumaczyć obecnością innych składników budujących cząsteczkę podandu (monomerów etylenowych oraz trójwartościowego fosforu łączącego trzy łańcuchy).

W wyższych temperaturach $4.06 \div 3.42$ 1/K ($246.3 \div 292.4$ K) na mapie aktywacyjnej (**Rys.7.5.5**) obserwuje się liniową zależność logarytmów czasów relaksacji w funkcji odwrotności temperatury, która ma charakter Arrheniusowski. Korzystając tym razem z równania Arrheniusa (7.5.2) oszacowana energia aktywacji E_a tego procesu wynosi 26.7 kJ/mol. W pracach Kazuoriego [161], X. Jinga [162], Sengersa [164] i innych zazwyczaj w tym zakresie temperatur ujawnia się proces α związany z fazą uporządkowaną zarówno dla czystego PEO jak i PE. Analizując wyniki literaturowe dotyczące badań BDS tylko dla czystych PEO o różnych masach molekularnych, nasuwa się ogólny wniosek, że problem rejestracji procesu α wynika nie tylko z przewodnictwa elektrycznego, ale również ma swoje źródło w wielu innych czynnikach, takich jak proces syntezy substancji i jej czystość, sposób przechowywania i jej stopień uwodnienia, stopień krystaliczności i historia termiczna. Dla przykładu jak wykazał Kazuori, nawet nieznaczna już ilość wody w czystym PEO, która ma tendencję do przyłączania się do hydrofilowego fragmentu oksyetylenowego, sprzyja tłumieniu procesu α [161]. Niemniej jednak wyznaczona wartość energii aktywacji $E_a = 26.7$ kJ/mol procesu α znacznie odbiega od wartości literaturowych czystego PEO i PE [161, 164], dla których jest ona rzędu około 120 kJ/mol. Biorąc pod uwagę różnice w energiach aktywacji oraz to, że *Podand P10.3H* zbudowany jest z obu typów monomerów tworzących fazy amorficzne i uporządkowane, to przyporządkowanie tego ruchu lokalnego do faz krystalicznych jest niejednoznaczne.

Zatem pełna interpretacja obecności tego procesu relaksacyjnego wymaga podjęcia szerszej analizy przy wykorzystaniu innych metod badawczych, dających wgląd w relacje wzajemnego uporządkowania i dynamiki molekuł podandu jak i jego fragmentów. W związku z tym obecną próbę interpretacji należy zamknąć na tym etapie.

7.5.2. Podand oksyetylenowy (Podand P15.3H).

Podobnie jak dla przedstawionych w poprzednim podrozdziale wyników podandu Podand P10.3H również dla podandu Podand P15.3H zastosowano tę samą procedurę pomiarową opisaną w podrozdziale 6.3.5.



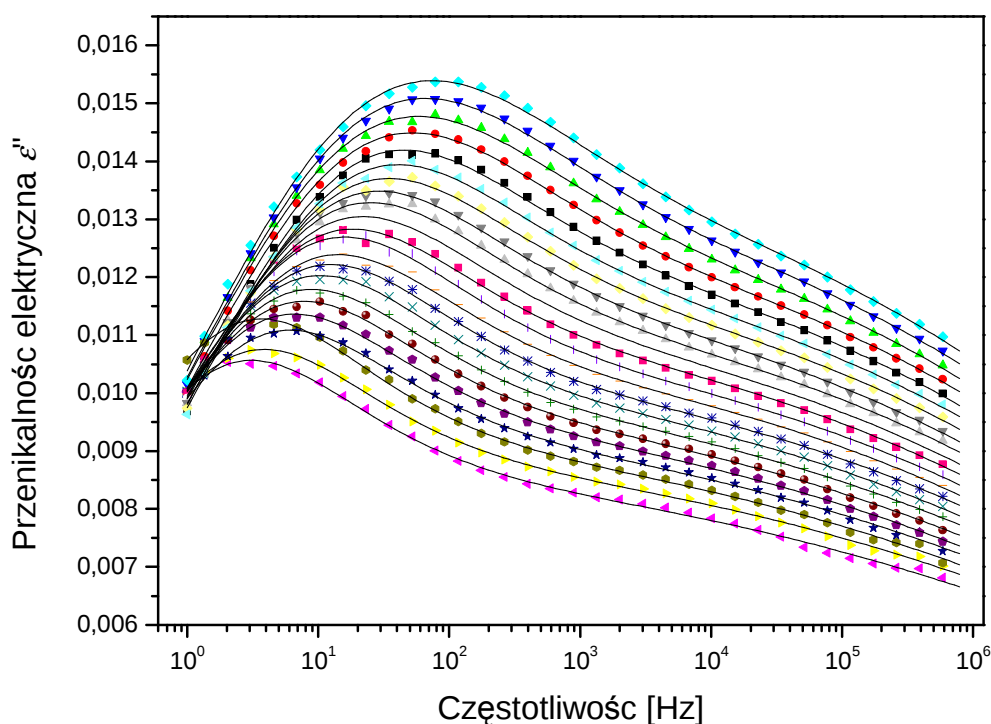
Rys.7.5.7. Częstotliwościowo-temperaturowa zależność stratnej części przenikalności elektrycznej ε'' dla podandu Podand P15.3H w zakresie częstotliwości od 10^1 do 10^7 Hz.

Częstotliwościowo-temperaturowa trójwymiarowa reprezentacja stratnej części przenikalności elektrycznej ε'' przedstawiona na rysunku **Rys.7.5.7** ujawnia kilka charakterystycznych zmian:

- 1) W zakresie temperatur $200 \div 250$ K przy niskich częstotliwościach od 0.1 do około 100 Hz występuje intensywny proces relaksacyjny, który wraz ze wzrostem

- częstotliwości przesuwają się w stronę wyższych temperatur jednocześnie poszerzając swój zakres temperaturowy i obniżając amplitudę.
- 2) Od około 1000 Hz przy temperaturze około 270 K na poprzedni proces nakłada się drugi mniej intensywny, poszerzający swój zakres temperaturowy wraz ze wzrostem częstotliwości przy jednoczesnym obniżaniu amplitudy tak, że oba procesy przy wysokich częstotliwościach (pierwszy i drugi) zlewają się.
 - 3) W całym zakresie częstotliwości powyżej 280 K obserwuje się intensywny wpływ przewodnictwa elektrycznego, które dominuje w szczególności przy najniższych częstotliwościach.

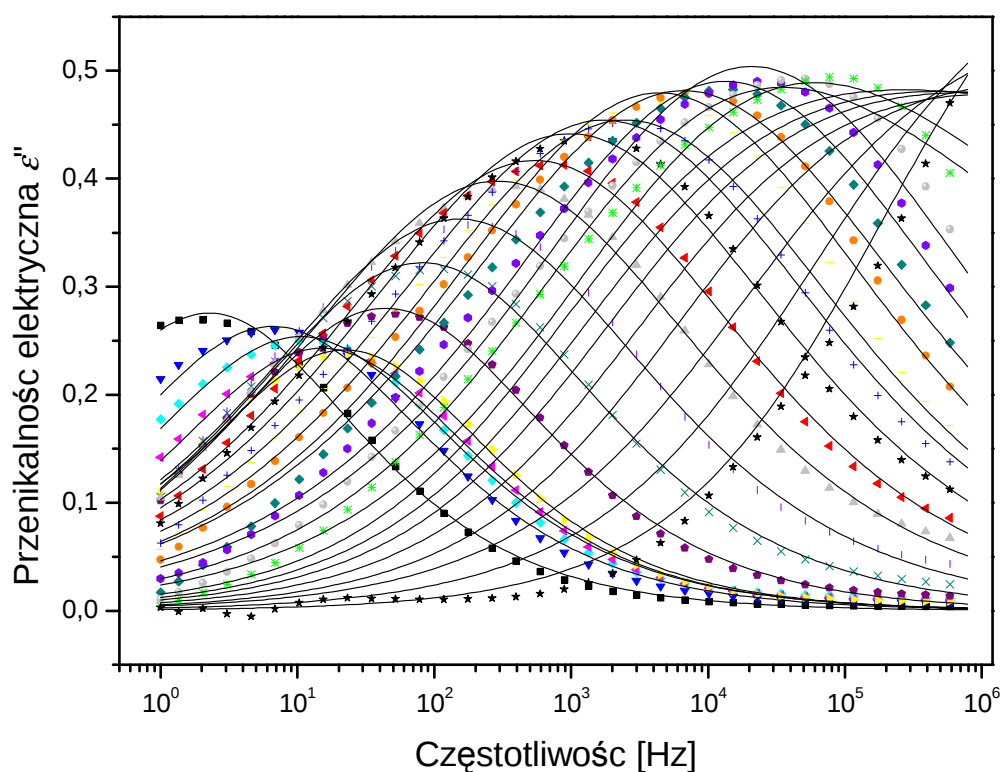
Wyniki pomiarów stratnej części przenikalności elektrycznej ε'' przedstawiono również w postaci częstotliwościowych zależności na rysunkach **Rys.7.5.8** i **Rys.7.5.9**.



Rys.7.5.8. Częstotliwościowe zależności ε'' dla temperatur z zakresu 173.00 ÷ 194.20 K zarejestrowane w modzie niskoczęstotliwościowym. Punkty na wykresie reprezentują dane pomiarowe a linie ciągłe ich dopasowania funkcją Havriliaka-Negami.

Pierwsza z zależności dla niskotemperaturowego zakresu (173.00 ÷ 194.20 K) ukazuje jedno silne maksimum, które przesuwa się od około 5 Hz do około 100 Hz wraz ze wzrostem temperatury. Daje się również rozróżnić nieznaczny udział drugiej składowej,

która ujawnia się przy wyższych częstotliwościach (10000 Hz) i również wraz ze wzrostem temperatury przesuwają się do wyższych częstotliwości obniżając swoją amplitudę. Należy zauważyć, że oba procesy przy wyższych temperaturach wzajemnie się przekrywają. Dopiero zastosowanie metod numerycznych do analitycznej postaci funkcji stratnej części przenikalności elektrycznej (7.5.1), zgodnie z procedurą wykorzystaną dla poprzedniego związku, można wyróżnić dwa niezależne procesy relaksacyjne, co pozwoliło przedstawić je na mapie aktywacyjnej (**Rys.7.5.10**).

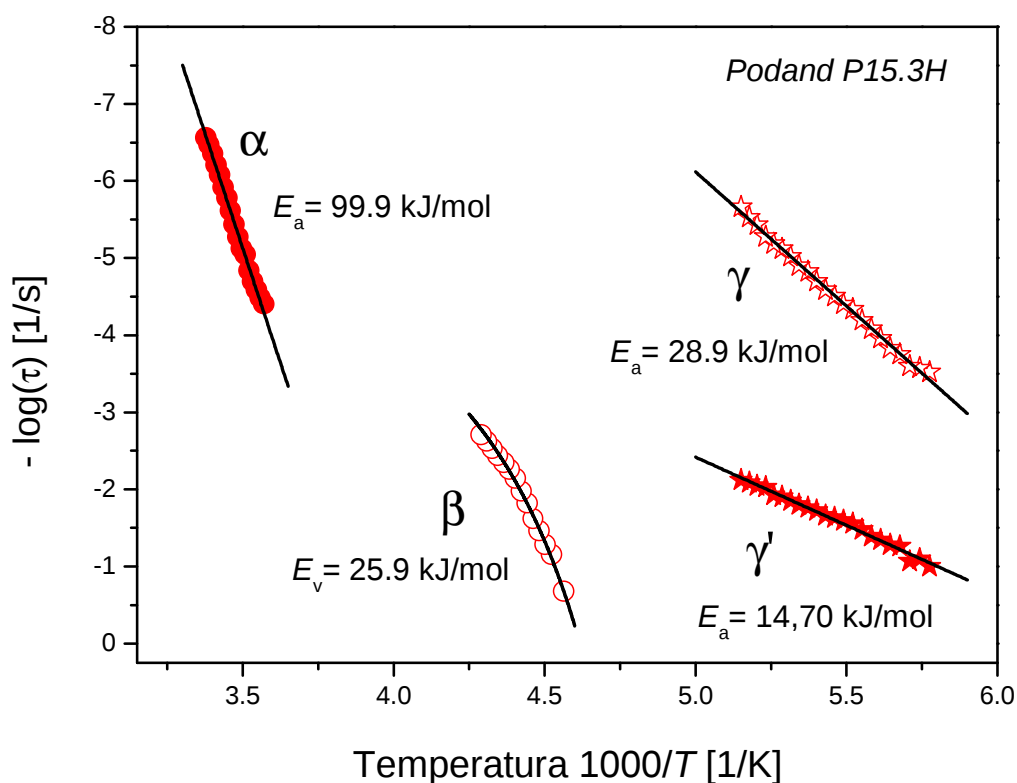


Rys.7.5.9. Wybrane częstotliwościowe zależności ε'' z zakresu temperatur 217,14 ÷ 295,80 K zarejestrowane w modzie niskoczęstotliwościowym. Punkty na wykresie reprezentują dane pomiarowe a linie ciągłe ich dopasowania funkcją Havriliaka-Negami.

Dla drugiego zakresu temperatur 217,14 do 295,80 K (**Rys.7.5.9**) można zauważyć, że ujawniają się dwa wzajemnie niezależne od siebie procesy. Pierwszy z nich o amplitudzie około 0,25 ujawnia się przy niskich częstościach około 2 Hz i wraz ze wzrostem temperatury przesuwają się do wyższych częstotliwości do około 80 Hz

nieznacznie obniżając amplitudę. Powyżej tej częstotliwości zaczyna dominować inny proces relaksacyjny aż do wysokich częstotliwości, cały czas zwiększając swoją amplitudę.

Oba wykresy zawierające zarejestrowane wartości ε'' dla danych temperatur i ich dopasowania w postaci linii ciągłych modelem HN umożliwiły przedstawienie oszacowanych czasów relaksacji w postaci wykresu tak zwanej mapy aktywacyjnej (**Rys.7.5.10**).



Rys.7.5.10. Mapa aktywacyjna dla podandu Podand P15.3H.

Rozpoczynając analizę mapy aktywacyjnej podandu Podand P15.3H od niższych temperatur należy wyróżnić trzy charakterystyczne zakresy temperaturowe. Pierwszy z nich to $5.78 \div 5.15 \text{ 1/K}$ ($173.00 \div 194.20 \text{ K}$), gdzie ujawniają się dwa niezależne o różnym nachyleniu procesy o charakterze arrheniusowskim. W drugim zakresie temperatur $4.60 \div 4.30 \text{ 1/K}$ ($217.39 \div 232.56 \text{ K}$) występuje proces, którego charakter zmian logarytmów czasów relaksacji w funkcji odwrotności temperatury jest nieliniowy.

W kolejnym ostatnim zakresie temperaturowym $3.56 \div 3.38$ 1/K ($280.89 \div 295.56$ K) uwidacznia się linowa zmiana logarytmów czasów relaksacji o dużym nachyleniu.

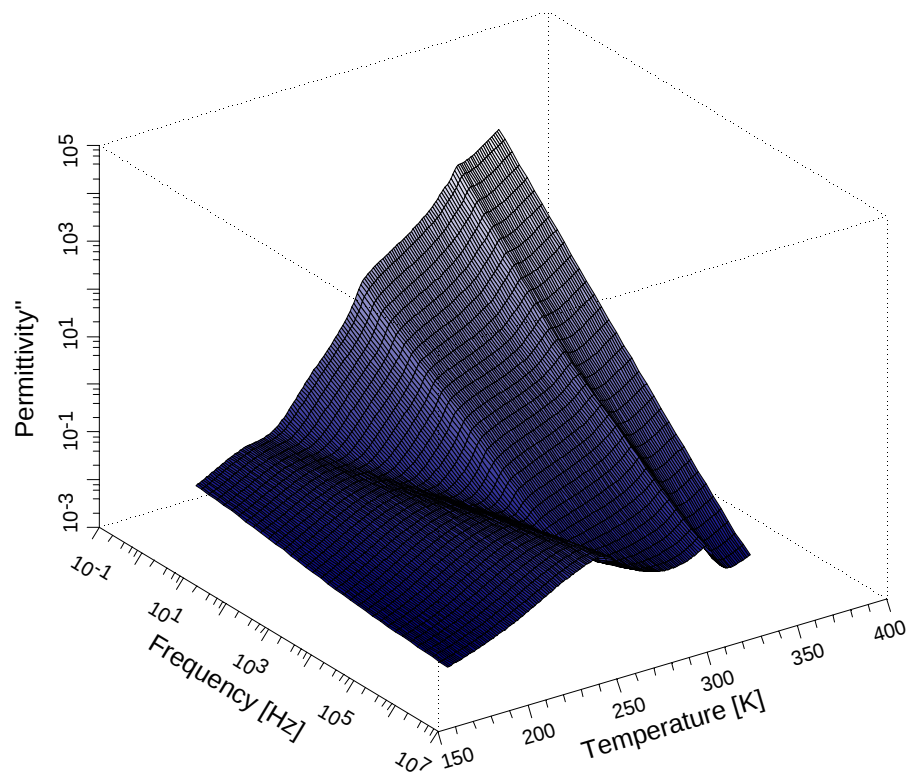
Interpretacja fizyczna procesów relaksacyjnych ujawniających się w postaci zmian logarytmów czasów relaksacji na mapie aktywacyjnej (**Rys.7.5.10**) podobnie jak dla podandu *Podand P10.3H* sprowadza się do analizy uzyskanych zależności przy założonych modelach relaksacyjnych. W najniższych temperaturach ujawniają się dwa niezależne procesy arrheniusowskie o energiach aktywacji 28.9 i 14.7 kJ/mol. Pierwszy z nich o wyższej energii aktywacji, oznaczony jako proces γ , odzwierciedla ruchy lokalne segmentów oksyetylenowych w fazie nieuporządkowanej. Drugi obserwowany proces relaksacyjny o niższej energii aktywacji, oznaczony jako γ' , został zinterpretowany jako proces ruchów lokalnych w obszarze międzyfazowym. Podobne obserwacje poczynili Johansson et al.[165] i X. Jin et al.[162] w badaniach czystego PEO, zarówno, co do zakresu temperaturowego jak i oszacowanych zmian logarytmów czasów relaksacji.

W pośrednich temperaturach, zgodnie z opisywaną wcześniej mapą aktywacyjną, ujawnia się proces niearrheniusowski. Dla podandu *Podand P15.3H*, którego łańcuchy zbudowane są tylko z monomerów oksyetylenowych, zarejestrowany proces β powiązano z fazą amorficzną. Tak jak w przypadku poprzedniego podandu, proces ten również został opisany modelem VFT (7.5.3). Oszacowane parametry aktywacyjne wynoszą: $E_V = 25.9$ kJ/mol $\tau_0 = 1.14 \times 10^{-9}$, $D = -2.37$ a $T_V = 197.5$ K i są w dobrej zgodności zarówno z literaturą jak i parametrami tego procesu dla części oksyetylenowej również dla podandu *Podand P10.3H*.

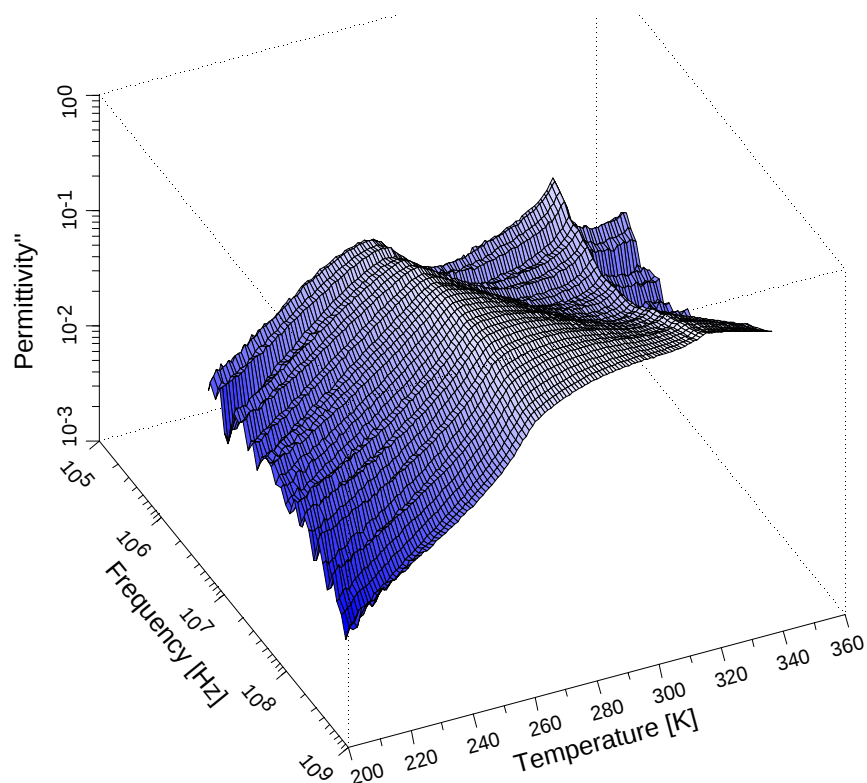
Kolejny zarejestrowany proces α dla podandu *Podand P15.3H* można jednoznacznie przypisać zmianom konformacyjnym o charakterze lokalnym w fazie uporządkowanej. Oszacowana energia aktywacji na poziomie $E_a = 99.9$ kJ/mol jest porównywalna z wartościami energii aktywacji wyznaczonymi przez Kazuoriego [161] i innych autorów dla procesu α w czystych PEO o różnych masach molekularnych i stopniach krystaliczności.

7.5.3. Podand etylenowy (Podand P17.3H).

Stosując procedury pomiarowe BDS opisane szczegółowo w podrozdziale 6.3.5 na rysunkach **Rys.7.5.11a** i **Rys.7.5.11b** przedstawiono trójwymiarowe reprezentacje stratnej części przenikalności elektrycznej ϵ'' w modzie nisko i wysokoczęstotliwościowym.



Rys.7.5.11a. Częstotliwościowo-temperaturowa zależność stratnej części przenikalności elektrycznej ϵ'' dla podandu Podand P17.3H w zakresie częstotliwości od 10^1 do 10^7 Hz.



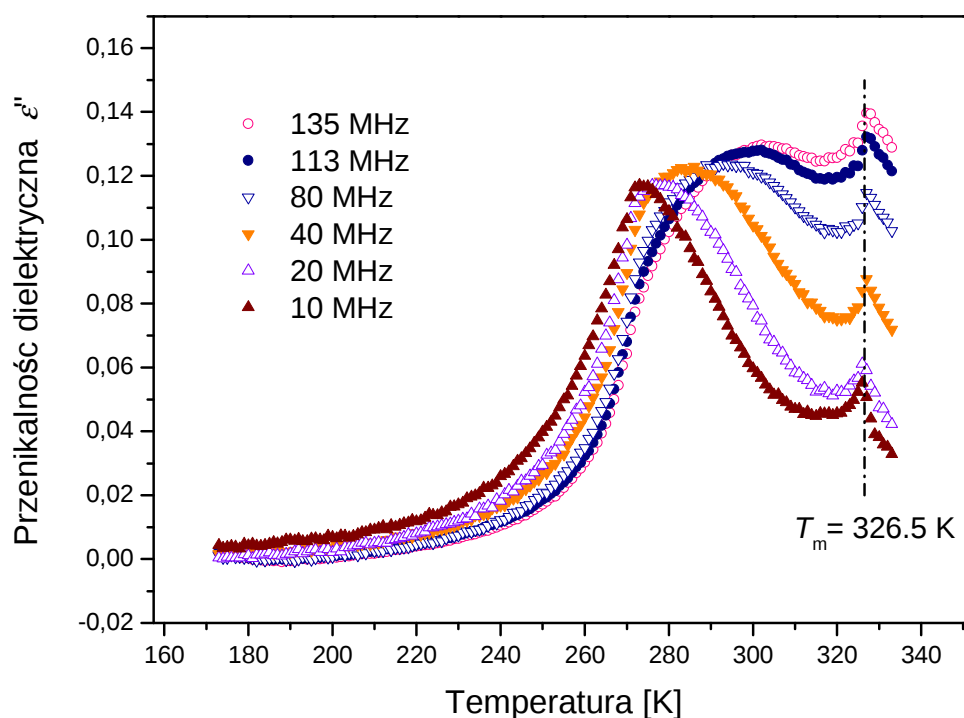
Rys.7.5.11b. Częstotliwościowo-temperaturowa zależność stratnej części przenikalności elektrycznej ϵ'' dla podandu Podand P17.3H w zakresie częstotliwości od 10^7 do 10^9 Hz.

Przedstawione na rysunkach **Rys.7.5.11a** i **Rys.7.5.11b** trójwymiarowe zależności stratnej części przenikalności elektrycznej ϵ'' jako funkcji temperatury i częstotliwości umożliwiły graficzną wizualizację występujących w podandzie *Podand P17.3H* procesów relaksacyjnych:

- 1) W granicach temperatur około od 235 do 255 K przy najniższych częstotliwościach od 0.1 do 1.0×10^8 Hz ujawnia się proces relaksacyjny, którego amplituda wraz ze wzrostem częstotliwości linowo rośnie, a jego zakres temperaturowy stale poszerza się aż do 310 K stając się jednocześnie coraz bardziej asymetryczny.

- 2) W zakresie wysokich częstotliwości po stronie niskotemperaturowej ujawnia się drugi proces o mniejszej intensywności, który jest częściowo maskowany wcześniej opisywanym.
- 3) Od 270 do około 300 K w zakresie od niskich częstotliwości do około 1.0×10^5 Hz uwidacznia się kolejny proces, którego amplituda intensywnie maleje. Cały proces maskowany jest efektami przewodnictwa elektrycznego, którego udział wraz ze wzrostem częstotliwości również maleje.
- 4) W wysokich temperaturach około 315 K w całym zakresie częstotliwości zarówno w modzie nisko i wysokoczęstotliwościowym nagła zmiana stratnej części przenikalności ϵ'' w temperaturze $T_m = 326.5$ K związana jest z procesem topnienia.

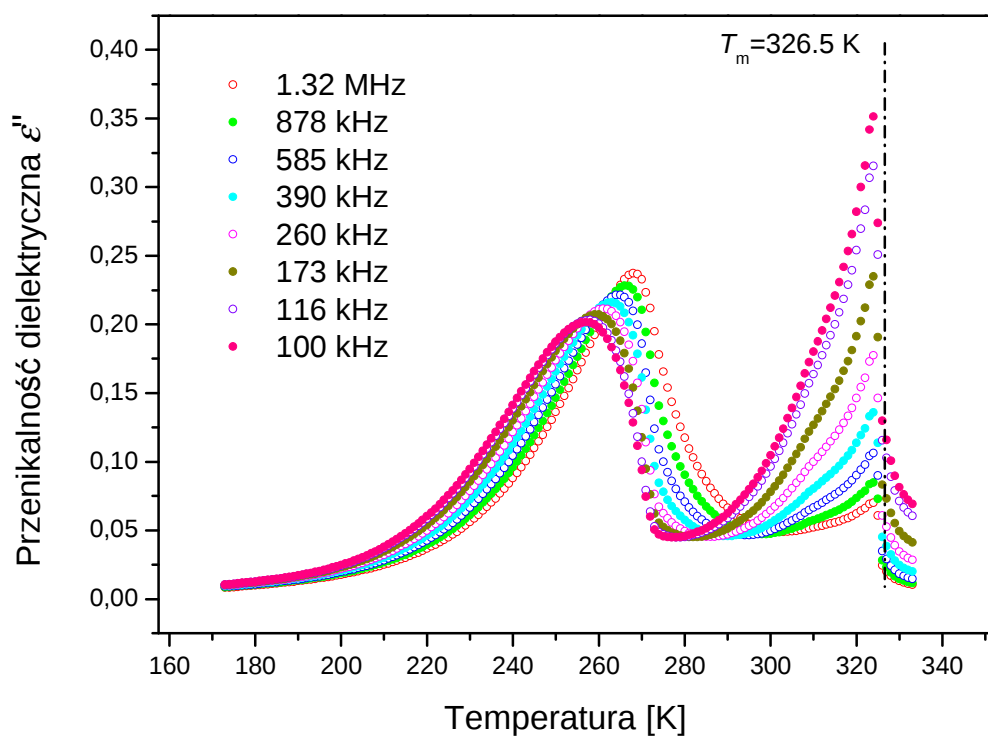
Na kolejnych rysunkach **Rys.7.5.12a** i **Rys.7.5.12b** zaprezentowano wybrane przebiegi temperaturowe stratnej części przenikalności elektrycznej ϵ'' odpowiednio dla modu nisko i wysoko częstotliwościowego.



Rys.7.5.12a. Temperaturowe zależności ϵ'' dla wybranych wysokich częstotliwości.

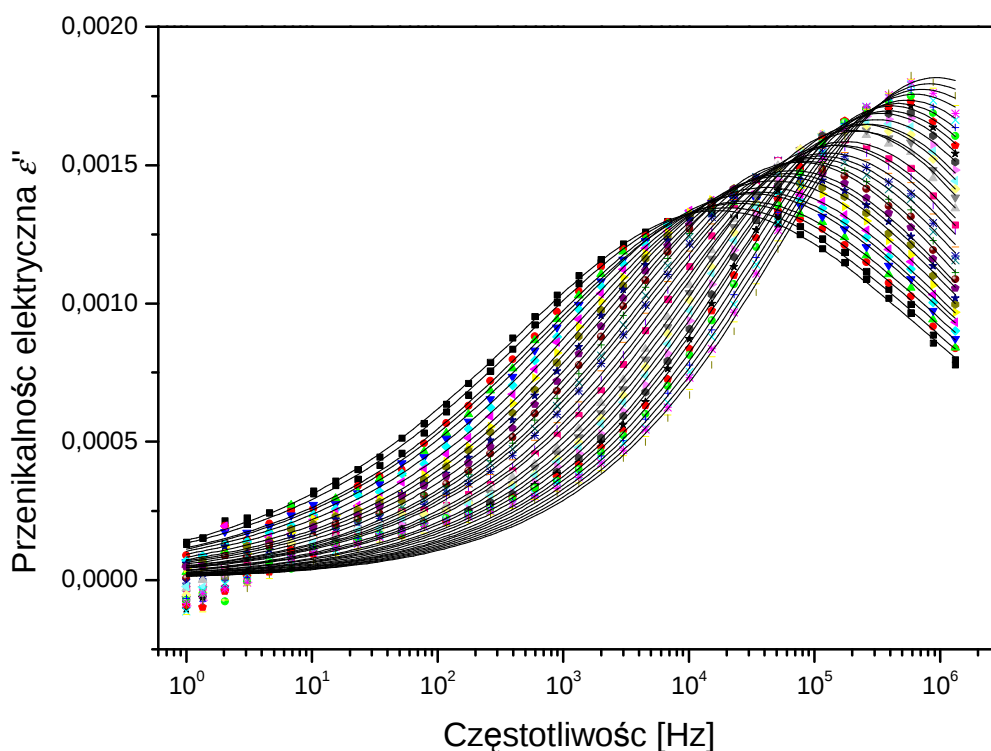
Temperaturowe zmiany ϵ'' dla wybranych częstotliwości pomiarowych (**Rys.7.5.12a** i **Rys.7.5.12b**) ukazują obecność intensywnego procesu relaksacyjnego,

którego maksimum strat przesuwają się do wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości. Wszystkie zaprezentowane temperaturowe przebiegi ujawniają nagłą zmianę ε'' w pobliżu temperatury topnienia substancji $T_m = 326.5$ K.



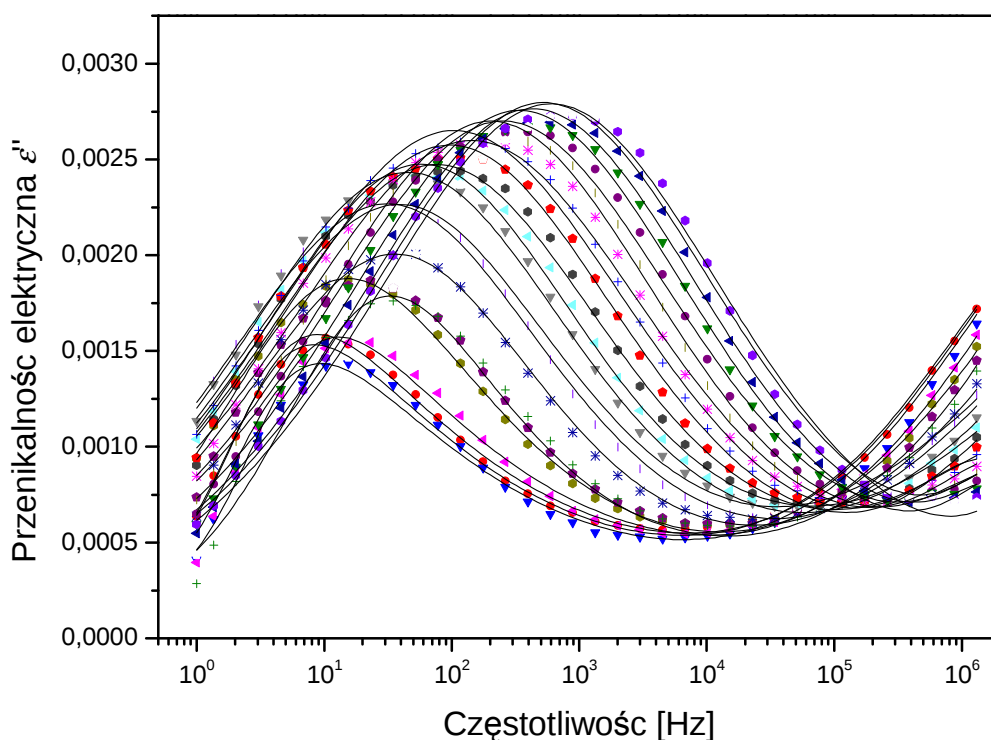
Rys.7.5.12b. Temperaturowe zależności ε'' dla wybranych niskich częstotliwości.

Zarejestrowanie wartości stratnej części przenikalności elektrycznej ε'' przeprowadzone w pomiarach szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej zarówno w funkcji częstotliwości jak i temperatury umożliwiło także prezentację wielkości ε'' w funkcji częstotliwości dla różnych temperatur (**Rys.7.5.13** i **Rys.7.5.14**).



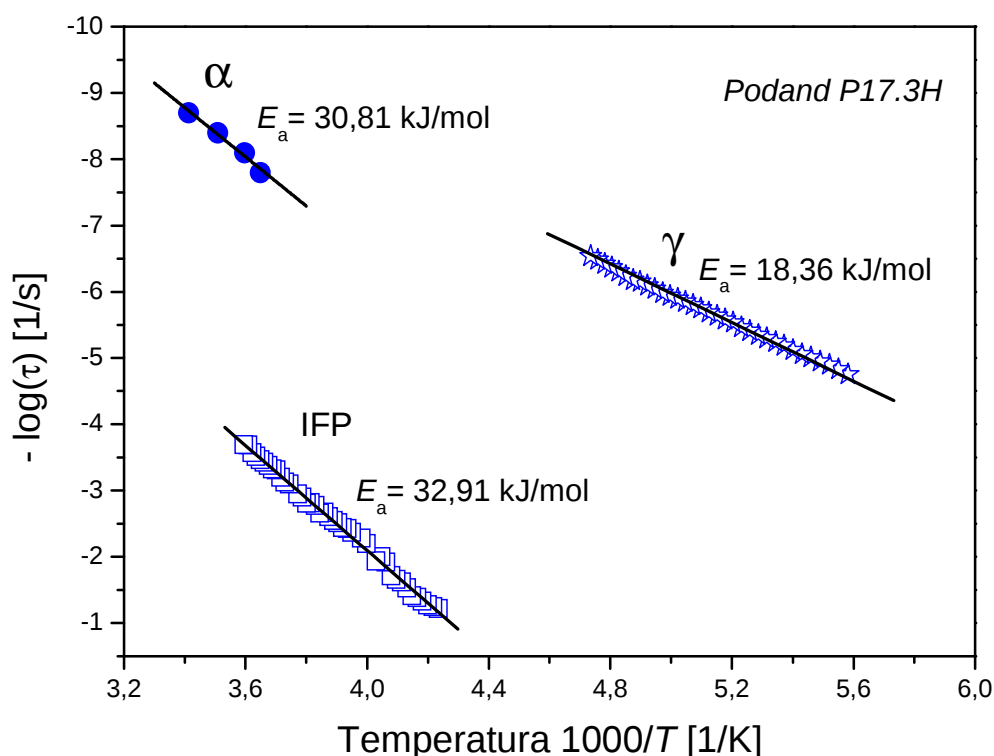
Rys.7.5.13. Częstotliwościowe zależności ε'' dla temperatur z zakresu $179.2 \div 210.9$ K zarejestrowane w modzie niskoczęstotliwościowym. Punkty na wykresie reprezentują dane pomiarowe a linie ciągłe ich dopasowania funkcją Havriliaka-Negami.

W przypadku prezentowanych na rysunku **Rys.7.5.13** częstotliwościowych zmian ε'' dla temperatur z zakresu $179.2 \div 210.9$ K można zaobserwować występowanie jednego procesu relaksacyjnego, którego maksimum absorpcji przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury. Daje się również zauważyć, że krzywa strat ε'' jest symetryczna. Tymczasem drugi zestaw zależności ε'' (**Rys.7.5.14**) zarejestrowany dla zakresu temperaturowego $236.9 \div 277.1$ K cechuje się nieznaczna asymetrią i obecnością w szczególności dla niższych temperatur dodatkowym udziałem innego procesu.



Rys.7.5.14. Wybrane częstotliwościowe zależności ε'' z zakresu temperatur $236.9 \div 277.1$ K zarejestrowane w modzie niskoczęstotliwościowym. Punkty na wykresie reprezentują dane pomiarowe a linie ciągłe ich dopasowania funkcją Havriliaka-Negami.

Użycie analitycznej postaci funkcji Havriliaka-Negami (7.5.1), podobnie jak dla dwóch poprzednich podandów, pozwoliło wyodrębnić dwa niezależne procesy relaksacyjne z zestawów częstotliwościowych zależności ε'' (**Rys.7.5.13** i **Rys.7.5.14**), oraz jeden proces relaksacyjny wyznaczony z analizy zmian temperaturowych maksimum absorpcji ε'' dla różnych częstotliwości pomiarowych (**Rys.7.5.12a** i **Rys.7.5.12b**) na mapie aktywacyjnej podandu Podand P17.3H (**Rys.7.5.15**).



Rys.7.5.15. Mapa aktywacyjna dla podandu Podand P17.3H.

W niskich temperaturach w zakresie $5.58 \div 4.74$ 1/K ($179.2 \div 210.9$ K) liniowa zmiana wartości logarytmów czasów relaksacji w funkcji odwrotności temperatury wskazuje na obecność procesu o charakterze arrheniusowskim. Następnie w zakresie temperatur $4.22 \div 3.61$ 1/K ($236.9 \div 277.1$ K) manifestuje się również proces arrheniusowski o większym nachyleniu. Ostatnim procesem relaksacyjnym ujawniającym się w zakresie temperatur $3.96 \div 3.41$ 1/K ($252.5 \div 293.3$ K) jest proces również o charakterze liniowym.

Pierwszy niskotemperaturowy proces γ z energią aktywacji $E_a = 18.4$ kJ/mol charakteryzujący się czasami relaksacji rzędu od -5 do -7 został zinterpretowany, jako ruch lokalny fazy nieuporządkowanej. Z dostępnej literatury dotyczącej badań czystego PE i jego mieszanin z PS i PP [164] wynika, że obserwowany proces γ w przypadku czystego PE charakteryzuje się energią aktywacji rzędu $E_a = 43.0$ kJ/mol a wraz ze wzrostem udziału drugiego polimeru jej wartość ulega nieznacznemu wahaniu. Prawie dwukrotnie mniejszą

energię aktywacji tego procesu w układzie *Podand P17.3H* można tłumaczyć mniejszą masą molekularną (ilością monomerów budujących łańcuch) i tendencją zachowania się łańcucha etylenowego jak dla roztworów polimerowych o niskich masach molekularnych.

Kolejnym procesem ujawniającym się na mapie aktywacyjnej jest proces IFP (*ang. Interface polarisation*) o energii aktywacji $E_{aIFP} = 32.9$ kJ/mol. Nawiązując do wyników badań czystych i mieszanych polimerów na bazie PE [164] wynika, że proces ten jest związany z różnicami przewodności elektrycznej różnych frakcji nawet tego samego polimeru, co prowadzi do gromadzenia się ładunku na jednej z nich. Zjawisko to głównie ma miejsce w fazach krystalicznych tuż przed przejściem szklistym. W odróżnieniu od procesu γ' , który jest charakterystyczny dla ruchów lokalnych w obszarze międzyfazowym, procesy relaksacyjne IFP wymagają wstępnej polaryzacji jednej z frakcji polimeru. Drugą istotną kwestią odróżniającą oba procesy, mimo że mają one miejsce w międzyfazie, jest różny zakres temperatur ich występowania, co oznacza, że również inna jest ich natura.

Ostatni wysokotemperaturowy proces relaksacyjny α o charakterze arrheniusowskim z energią aktywacji $E_a = 30.8$ kJ/mol reprezentuje szybkie ruchy lokalne tuż przed procesem topnienia. Jak jednak można zauważyć wartość energii aktywacji tego procesu w porównaniu do danych literaturowych dotyczących czystych i mieszanych polimerów na bazie PE [164] daleko od nich odbiega ($E_a = \sim 120$ kJ/mol). Jak sugerowano w analizach procesu α dla podandu *Podand P10.3H*, również dla tego związku nie można jednoznacznie przypisać obecności tego procesu do fazy uporządkowanej. Zarówno porównywalny zakres temperatur jak i zakres zmian logarytmów czasów relaksacji procesu α dla obu podandów (*Podand P10.3H* i *Podand P17.3H*), a także porównywalna wartość ich energii aktywacji sugeruje, że może to być ten sam proces relaksacyjny, o charakterze lokalnym mający miejsce we fragmentach łańcucha etylenowego.

Ciekawą obserwacją jest brak obecności nieliniowego procesu β o charakterze VFT na mapie aktywacyjnej podandu *Podand P17.3H*, który dla czystych PE był wielokrotnie rejestrowany i wiązany z fazą amorficzną. Obserwacja ta jest tym bardziej ciekawa, gdyż amorficzność układu wynosi blisko 50%. Wytlumaczeniem braku tego typu relaksacji na mapie aktywacyjnej może być fakt, że w temperaturze $T_{pH} = 271.1$ K (Rozdział VII,

podrozdział 7.1.3, **Rys.7.1.3**) występuje przemiana fazowa związana tzw. topnieniem łańcucha, od której to temperatury łańcuch etylenowy zaczyna podlegać szybkim zmianom konformacyjnym wraz z kooperatywną dynamiką z sąsiednimi łańcuchami, podczas gdy wolniejsze procesy segmentalne towarzyszące zmianom konformacyjnym łańcucha w zakresie temperatur przejścia szklistego ze względu na termiczną bliskość procesu topnienia $T_m = 326.5$ K nie mogły się ujawnić. Taka sytuacja jest bardzo powszechna dla układów niskomolekularnych, dla których istotne temperatury przemian fazowych przesuwają się w stronę wyższych temperatur w porównaniu do układów o wyższych masach molekularnych.

Rozdział VIII

Podsumowanie i wnioski.

Podstawowym celem prezentowanej pracy było zbadanie dynamiki molekularnej układów makrocyklicznych ligandów kompleksotwórczych z grupy podandów fosforowych. Do badań wybrano grupę trzech charakterystycznych podandów:

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| a) podand oksyetylenowy | - <i>Podand P15.3H</i> ; |
| b) podand etylenowy | - <i>Podand P17.3H</i> ; |
| c) podand oksyetylenowo-etylenowy | - <i>Podand P10.3H</i> . |

Aby zrealizować postawiony cel użyto następujących metod eksperymentalnych:

- a) kalorymetria DSC w zakresie temperatur 200 - 400 K;
- b) spektroskopia w podczerwieni w zakresie spektralnym 4000 - 400 cm^{-1} ;
- c) spektroskopia fali ciągłej NMR przy częstotliwości rezonansowej 27 MHz;
- d) relaksometria NMR spin-sieć przy częstotliwości rezonansowej 200 MHz;
- e) spektroskopia dielektryczna w zakresie częstotliwości $10^{-2} - 1.8 \times 10^9$ Hz.

Wyszczególnione badania spektroskopowe przeprowadzano w możliwie szerokim zakresie temperatur.

Korzystając z zebranych danych eksperymentalnych zarejestrowanych przy użyciu wyżej wymienionych metod pomiarowych, scharakteryzowano i określono dynamikę molekularną badanych układów w oparciu o:

- a) analizy procesów termodynamicznych ujawniających się na termogramach różnicowej kalorymetrii skaningowej;
- b) analizy drgań oscylacyjnych grup molekularnych CH₃, CH₂ ze szczególnym uwzględnieniem tych modów, które w istotny sposób przynależą do poszczególnych fragmentów łańcuchów;
- c) analizy pochodnych absorpcji linii NMR rejestrowanych w technice fali ciągłej, skonfrontowanych z teoretycznymi analizami wartości drugiego momentu linii NMR wraz z oszacowanymi redukcjami ΔM_2 , towarzyszącymi poszczególnym zmianom dynamicznym podczas ich termicznie aktywowanych ruchów;
- d) analizy temperaturowych zależności czasów relaksacji spin-siatka w zakresie niskich temperatur z użyciem modelu magnetycznej relaksacji jądrowej opisanej przez Havriliaka-Negami;
- e) analizy temperaturowych i częstotliwościowych zależności stratnej części przenikalności elektrycznej modelem Havriliaka-Negami i powstałych w ten sposób map aktywacyjnych.

W wyniku wyżej wymienionych analiz:

- 1) wyznaczono zakresy temperaturowe procesów termodynamicznych (*onset*, *peak*, *end peak*), w tym przejść fazowych pierwszego i drugiego rodzaju, procesów przedprzejściowych oraz topnienia;
- 2) obliczono wartości entalpii tych przemian i na ich podstawie oszacowano stopień krystaliczności i amorficzności w poszczególnych typach łańcucha polimerowego;

- 3) ujawniono dwuetapowy proces krystalizacji w podandzie *Podand P10.3H* związany z niezależnym porządkowaniem się łańcuchów polimerowych w części etylenowej i oksyetylenowej;
- 4) stwierdzono, że dla wszystkich badanych podandów brak jest efektów historii termicznej a rejestrowane procesy termodynamiczne mają charakter odwracalny; jedynie dla podandu *Podand P10.3H* ujawnia się słabo aktywny proces przejścia szklanego i zimnej krystalizacji;
- 5) w podandzie *Podand P17.3H* ujawniono procesy termodynamiczne, które na podstawie cytowanej i dyskutowanej literatury zakwalifikowano jako konsekwencja wewnętrznej izomeryzacji typu *trans-gauche* łańcucha etylenowego i reorganizacji całego układu o charakterze kooperatywnym;
- 6) stwierdzono występowanie szerokiej gamy modów drgań poszczególnych fragmentów cząsteczek podandów, którym przypisano określone role w dynamice molekularnej w tym: a) modów symetrycznych i asymetrycznych, płaszczyznowych i pozapłaszczyznowych w grupach terminalnych CH₃; b) modów rozciągających w grupach CH₂ zarówno we fragmentach etylenowych i oksyetylenowych z uwzględnieniem modów symetrycznych i asymetrycznych; c) modów kołyszących grup CH₂ w tym: *end-gauche*, *trans-gauche*, *double-gauche*, *gauche-trans-gauche*; d) interpretacji zakresu widmowego typu *fingerprint*; e) modów zginających w płaszczyźnie dla rezonatorów OH;
- 7) wykazano związek pomiędzy zarejestrowanymi termogramami DSC a określonymi modami drgań dotyczący kwestii procesu dynamicznego topnienia łańcucha etylenowego i jego kooperatywnej dynamiki w podandzie *Podand P17.3H*;
- 8) stwierdzono, że w niskich temperaturach decydującym czynnikiem prowadzącym do zwężania linii NMR jest anizotropowa reorientacja grupy CH₃, która w wyższych temperaturach staje się jednym z elementów złożonej dynamiki konformacyjnej łańcucha zarówno w części etylenowej jak

i oksyetylenowej, przyczyniając się do dalszego zwięzania linii NMR aż do jej izotropowej postaci;

- 9) wyznaczono wartości drugich momentów pochodnych linii NMR i na podstawie ich eksperymentalnych temperaturowych zależności oszacowano redukcje M_2 , które są zgodne z ich teoretycznymi wartościami dla zaproponowanych reorientacji molekularnych mających miejsce w układzie;
- 10) potwierdzono, że magnetyczna relaksacja jądrowa w niskich temperaturach zdominowana jest anizotropową reorientacją grupy CH_3 wokół jej trójkrotnej osi symetrii oraz oszacowano parametry aktywacyjne tego procesu;
- 11) stosując model Havriliaka-Negami dla zarejestrowanych stratnych części przenikalności elektrycznej w badaniach dielektrycznych, wyznaczono czasy relaksacji, które umożliwiły stworzenie map aktywacyjnych badanych podandów;
- 12) na podstawie stworzonych map aktywacyjnych scharakteryzowano rodzaj i naturę procesów relaksacyjnych, dla których oszacowano parametry aktywacyjne w oparciu o przyjęte modele aktywacyjne charakterystyczne dla określonego typu reorientacji molekularnej.

Przeprowadzone badania i opisane analizy pozwoliły sformułować następujące wnioski:

- 1) Dynamika molekularna badanych podandów scharakteryzowana jest:
 - a) anizotropową rotacją grup metylowych wokół ich trójkrotnej osi symetrii;
 - b) szybką lokalną reorientacją wewnętrzną łańcucha polimerowego określaną, jako proces γ (*Podand P15.3H*, *Podand P17.3H*) w fazach amorficznych;
 - c) szybką lokalną reorientacją wewnętrzną łańcucha polimerowego w objętościach międzyfazowych (*Podand P15.3H*);
 - d) polaryzacją obszaru międzyfazowego w podandzie *Podand P17.3H*;

- e) ruchami segmentalnymi łańcuchów oksyetylenowych związanych z procesami dewitryfikacji statycznych obszarów amorficznych, określanych jako pierwszorzędowy proces β w podandach *Podand P10.3H* i *Podand P15.3H*;
 - f) kooperatywną dynamiką molekularną łańcucha etylenowego i jego jednoczesną izomeryzacją typu *trans-gauche* w podandzie *Podand P17.3H* powyżej temperatury pierwszej przemiany fazowej związanej z konformacyjnym topnieniem łańcucha;
 - g) szybką lokalną reorientacją łańcucha części etylenowej w podandach *Podand P10.3H* i *Podand P17.3H* tuż przed procesami topnienia;
 - h) szybką lokalną reorientacją łańcucha części oksyetylenowej fazy krystalicznej w podandzie *Podand P15.3H* tuż przed procesami topnienia;
 - i) izotropową rotacją całych molekuł w temperaturach powyżej punktów topnienia.
- 2) Procesy relaksacyjne widziane zarówno przez magnetyczną relaksację jądrową jak i spektroskopią dielektryczną zostały opisane teorią Havriliaka-Negami.
- 3) Spektroskopia w podczerwieni umożliwiła identyfikację obecności i statystyczny udział poszczególnych modów drgań, podczas gdy spektroskopia NMR i BDS na podstawie zidentyfikowanych przez nie procesów relaksacyjnych pozwoliła określić występujące w badanych materiałach procesy dynamiczne.

Bibliografia

- [1] Schroeder G., *Kompleksy typu gość-gospodarz*, SERIA: Chemia Supramolekularna, Poznań, (2003).
- [2] de. Gennes P. G., Prost J., *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Inc., New York, (1993).
- [3] Jones R. A. L., *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press Inc., New York, (2002).
- [4] Zieliński R., *Surfaktanty*, Wyd. A. Ekonomicznej, Poznań, (2000).
- [5] Fojud Z., Szcześniak E., Jurga S., Stapf S., Kimmich R., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **25** (1-3), 200-206, (2004).
- [6] Wachowicz M., Jurga S., Vilfan M., *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, **70**, 031701, (2004).
- [7] Jencyk J., Makrocka-Rydzik M., Wypych A., Głowinkowski S., Jurga S., Radosz M., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356** (11-17), 582-588, (2010).
- [8] Szutkowski K., Jurga S., *The Journal of Physical Chemistry B*, **114** (1), 165-173, (2010).
- [9] Strobl G. R., *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1997).
- [10] Lehn J. M., *Chemia supramolekularna*, Ich PAN, Warszawa, (1985).
- [11] Lehn J. M., *Angew Chem*, **29**, 1304, (1990).
- [12] Cooper S. R., *Crown Compounds-Toward Future Application*, VCH Publishers, Inc., (1992).
- [13] Fisher E., *Chem. Ber*, **27**, 2985, (1894).
- [14] Pedersen C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495, (1967).
- [15] Lindoy L. F., *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, (1989).
- [16] Gokel G. W., Murillo O., *Podands, Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 1-34, (1996).

- [17] Gokel, G. W., *Grown Ethers and Cryptands*, in Semlyen J. A. (Ed), *Large Ring Molecules*, John Wiley, 263-307, New York, (1996).
- [18] Schroeder G., Wyrwał J., *Maszyny molekularne seria: Chemia Supramolekularna*, (2004).
- [19] Lehn J-M., *J. Inclusion Phen*, **6**, 103, (1988).
- [20] Pedersen C. J., *J. Am. Chem. Soc*, **89**, 2495, (1967).
- [21] Pedersen C. J., *Ibid.*, **89**, 7077, (1967).
- [22] Lehn J. M., Sauvage J. P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, , 440, (1971).
- [23] Dietrich B., Lehn J. M., Sauvage J. P., *Tetrahedron Lett.*, 2885, (1969).
- [24] Lehn J. M., Sauvage J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6700, (1975).
- [25] Schroeder G., Łęska B., *Chemia Supramolekularna*, *Wiad. Chem.*, 227-249, (1997).
- [26] B. Kołodziej *Synteza i badanie struktury iminowych podandów, kryptandów, dendrymerów oraz wybranych podatków i kryptatów o potencjalnym zastosowaniu w medycynie i nanotechnologii*, Praca doktorska, Szczecin, (2008).
- [27] Zhao Y., Truhlar D.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8440-8442, (2007)
- [28] Lehn J. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 89-112, (1988).
- [29] Lehn J. M., *Chemia Supramolekularna*, 21-32, (1993).
- [30] Newton S. P., Stoddart J. F., Hayes W., *Supramol. Sci.*, **3**, 221-236, (1996).
- [31] Chen H., Weiner W.S., Hamilton A.D., *Current Opinion in Chemical Biology*, **1**, 458-466, (1997).
- [32] Moore J.S., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **4**, 108-116, (1999).
- [33] Zhang J. Y., Cheng A. L., Gao E. Q., *J. Chem. Crystallogr*, **38**, 351-355, (2008).
- [34] Schalley Ch. A., *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, (2007).
- [35] Steed J. W., Turner D. R., Wallace K. J., *Core Concepts in Supramolecular*, John Wiley & Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, England, (2007).
- [36] Zimmerman S. C., Hamilton A. D., *Current Opinion in Chemical Biology*, **3**, 711-713, (1999).
- [37] Vigato P. A., Tamburini S., Bertolo L., *Coord. Chem. Rev*, **251**, 1311-1492, (2007).
- [38] Kozłowski C. A., Walkowiak W., Girek T., *J. Membrane Sci*, **310**, 312-320, (2008).
- [39] Di Bernardo P., Zanonato P.L., Tamburini S., Vigato P.A., *Inorganica Chimica Acta*, **360**, 1083-1094, (2007).
- [40] Vigato P. A., Tamburini S., *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 1717-2128, (2004).
- [41] http://pl.wikipedia.org/wiki/Kwas_lasalowyy/;
<http://pl.wikipedia.org/wiki/Monenzyna>

- [42] Shahrissa A., Banaei A., *Molecules*, **6**, 721-727, (2001).
- [43] Chakraborty J., Samanta B., Pilet G., Mitra S., *Inorg. Chem. Commun*, **10**, 40-44, (2007).
- [44] Brunet E., Juanes O., Rodríguez-Blasco M. A., Pereira Vila-Nova S., Carlos Rodríguez-Ubis J., *Tetrahedron Lett*, **48**, 1353-1355, (2007).
- [45] Okamatsu T., Irie R., Katsuki T., *J. Organomet. Chem*, **692**, 645-653, (2007).
- [46] Mittal S. K., Kumar A. S. K., Kaur S., Kumar S., *Sensors and Actuators B*, **121**, 386-395, (2007).
- [47] Mahajan R. K., Kaur I., Sharma V., Kumar M., *Sensors*, **2**, 417-423, (2002).
- [48] Walkowiak M., Schroeder G., Gierczyk B., Waszak D., Osińska M., *Electrochemistry Commun*, **9**, 1558-1562, (2007).
- [49] Łęska B., Pankiewicz R., Schroeder G., Gierczyk B., Maciejewski H., Marciniec B., *Catalysis Commun*, **9**, 821-825, (2008).
- [50] Łęska B., Pankiewicz R., Schroeder G., Maia A., *J. Mol. Catalysis A: Chemical* **269**, 141-148, (2007).
- [51] MacDowell D., Nelson J., *Tetrahedron Lett.*, **29**, 385-386, (1988).
- [52] Das G., Tripathi P., Tripathi A., Bharadwaj P.K., *Tetrahedron*, **56**, 1501-1504, (2000).
- [53] Ghosh T., Bandyopadhyay P., Bharadwaj P.K., Banerjee R., *Polyhedron*, **20**, 477-482, (2001).
- [54] Bag B., Mukhopadhyay P., Bharadwaj P. K., *Current Sci.*, **91**, 9-10, 1166-1175, (2006).
- [55] Krakowiak K.E., Bradshaw J.S., *J. Heterocyclic Chem.*, **33**, 1-3, (1996).
- [56] Jaźwiński J., Lehn J. M., Méric R., Vigneron J. P., Cesario M., Guilhem J., Pascard C., *Tetrahedron Lett.*, **28**, 30, 3489-3492, (1987).
- [57] Chand K., Bharadwaj P. K., *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8443-8446, (1996).
- [58] Bhattacharjee M., Datta R., *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3579-3580, (1996).
- [59] Shakir M., Khatoon S., Parveen S., Azim Y. *Trans. Met. Chem.*, **32**, 42-46, (2007).
- [60] Iwanek W., *Wiad. Chem.*, 143-170, (1997).
- [61] Ghosh P., Shukla R., Chand D. K., Bharadwaj P. K., *Tetrahedron*, **51**, 3265-3270, (1995).
- [62] Kaya D., Yıldız M., Koyuncu S., *Synthetic Met*, **128**, 267-272, (2002).
- [63] Gupta K.C., Sutar A.K., *J. Mol. Catalysis A: Chem.*, **272**, 64-74, (2007).
- [64] Martinez A., Hemmert C., Meunier B., *J. Catalysis.*, **234**, 250-255, (2005).
- [65] Слоним И. Я., Любимов А. Н., *Ядерно Магнитный Резонанс*, Москва, (1966).
- [66] Andrew E. R., *J. Chem. Phys.*, **18**, 607, (1950).
- [67] Gutowski H. S., Pake G. E., *J. Chem. Phys.*, **18**, 162, (1950).

- [68] Woessner D. E., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1, (1962).
- [69] Karasz F. E., "Dielectric properties of polymers", *Plenum*, **63**, New York, (1972).
- [70] Runt J. P., Fitzgerald J. J., "Dielectric spectroscopy of polymeric materials", American Chemical Society, Washington, DC, **69**, (1977).
- [71] Atorngitjawat P., Runt J., *J. Phys. Chem B*, **111**, 13483-13490, (2007).
- [72] Fragiadakis D., Shichen D., Ralph H. Colby, Runt J., *Macromolecules*, **41**, 5723-5728, (2008).
- [73] Przygocki W., *Metody fizyczne badań polimerów*, PWN, 211-244, Warszawa, (1990).
- [74] Stankowski J., Hilczer W., *Pierwszy krok ku radiospektroskopii rezonansów magnetycznych*, PWN, Poznań, (1994).
- [75] Stankowski J., Hilczer W., *Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych*, PWN, (2005).
- [76] Hennel J. W., Klinowski J., *Podstawy magnetycznego rezonansu jądrowego*,
- [77] Resnick R., Halliday D., *Fizyka*, PWN, Warszawa (1974). Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, (2000).
- [78] Abraham A., *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, (1961).
- [79] Levitt M. H., *Spin Dynamics. Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, John Wiley & Sons, LTD, Chichester, (2002).
- [80] Bloch F., Hansen W. W., *Nuclear Induction*, *Phys.Rev.*, **69**, 127, (1946).
- [81] Van Vleck J. H., *The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals*, *Phys.Rev.*, **74** (9), 1168-1183, (1948).
- [82] Pake G. E., Purcel E. M., *Line shape in Nuclear Paramagnetism*, *Phys.Rev.*, **74** (9), 1184-1188, (1948).
- [83] Gutowsky H. S., Meyer L. H., *J.Chem.Phys.*, **21**, 2122, (1953).
- [84] Andrew E. R., Brookeman J. R., *NMR Spectra of Reorienting Nuclear Pairs in Solids: Application to Conformational Changes*, *J.Magn.Res.*, **2**, 259-265, (1970).
- [85] Kitajgorodzki A. J., *Kryształy molekularne*, 213-226, PWN, Warszawa, (1976).
- [86] Blombergen N., Purcell E. M., Pound R.V., *Phys.Rev.*, **73**, 679, (1948).
- [87] Solomon I., *Relaxation Processes in a System of Two Spins*, *Phys.Rev.*, **99**, 559-565, (1955).
- [88] Pająk Z., *Badania dynamiki molekularnej w ciałach stałych techniką impulsową JRP*, Materiały VI Seminarium MRJ, Kraków, (1973).
- [89] Beckmann P. A., *Spectral Densities and Nuclear Spin Relaxation in Solids*, *Phys. Report* **171** (3), 85-128, (1988).
- [90] Jurga S., *Badania magnetycznej relaksacji jądrowej w ciałach stałych*, seria Fizyka Nr **41**, Wydawnictwo Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań, (1980).

- [91] Hippel A., *Dielektryki i Fale*, Warszawa, (1963)
- [92] Smyth C. P., *Dielectric Behaviour and Structure*, McCraw-Hill, New York, (1955).
- [93] Debye P., *Polar Molecules*, New York, (1921).
- [94] Frohlich H., *Theory of Dielectric*, Oxford, (1949).
- [95] Hill N. E., Vougham W. E., Price A. H., Davies M., *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, van Nostrand, London, (1969).
- [96] Davies M., *Optyczne i Elektryczne Własności Cząsteczek*, PWN Warszawa (1968).
- [97] Cole R. H., Cole K. S., *J. Chem. Phys.*, **9**, 341, (1941).
- [98] Czarnecki P., *Wysokociśnieniowe badania związków molekularnych pod redakcją Jana Wąsickiego*, WN UAM Poznań, (2001).
- [99] Danch A., *Effect of Supramolecular Structure Changes on the Glass Transition of Polymer*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **65**, 525- 535, (2001).
- [100] Danch A., Osoba W., *Effect of Supramolecular Structure on Transport Phenomenon in Polymeric Membranes*, *Desalination*, **163**, 143-153, (2004).
- [101] Maślanka S., *Praca Doktorska*, Katowice, (2008).
- [102] Fuoss R. M., Kirkwood J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 385, (1941).
- [103] Davidson D. W., Cole R. H., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1417, (1951).
- [104] Havriliak S., Negami S., *Polimer*, **8**, 161, (1967).
- [105] Hill N. E., *Proc. Roy. Soc.*, **240A**, 101, (1957).
- [106] Urban S., *Postępy fizyki*, **19**, 113, (1968).
- [107] Eyring H., *J. Chem. Phys.*, **4**, 286, (1936).
- [108] Kauzmann W., *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 12, (1942).
- [109] Bauer E., *Cahier de Phys.*, **20**, 1, 21, (1944).
- [110] Meakins R. J., *Progress in Dielectrics*, **3**, 153, (1961).
- [111] Brot C., *Disc. Faraday Soc.*, **48**, 213, (1969).
- [112] Davies M., Clemett C., *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 80, (1961).
- [113] Brot C., Lassier B., Chantry G. W., Gebbie H. A., *Spectrochimica Acta*, **24A**, 295, (1968).
- [114] Leroy Y., Constant E., Desplanques P., *J. Chim Phys.*, **64**, 1499, (1967).
- [115] Rocard Y., *J. Phys. Radium*, **7**, 247, (1933).
- [116] Hill N. E., *Proc. Phys. Soc.*, **82**, 723, (1963).
- [117] Lassier B., Brot C., *Chem. Phys. Letters*, **1**, 581, (1968).
- [118] Lassier B., Brot C., *Disc. Faraday Soc.*, **48**, 39, (1969).
- [119] Brot C., Darmon I., *Molecular Phys.*, **21**, 785, (1971).

- [120] Bottcher C. J. F., Bordewijk P., *Theory of dielectric polaryzation*, Elsevier, Amsterdam, NL, **2**, (1978).
- [121] Haken H., Wolf H. C., *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, (1988).
- [122] Kęcki Z., *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, (1988).
- [123] Twardowski J., Anzenbacher P., *Spektroskopia Ramana i podczerwień w biologii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, (1988).
- [124] Schrader B., *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*, VCH Publishers INC., VCH Verlagsgesellschaft GmbH, New York, Weinheim, (1995).
- [125] Krzaczkowska J., Szcześniak E., Jurga S, *Journal of Molecular Structure*, **794** (13), 168-172, (2006).
- [126] Przygocki W., *Metody fizyczne badań polimerów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, (1990).
- [127] Hemminger W., Höhne G.W.H., *Calorimetry — Fundamentals and Practice*, Weinheim, Verlag Chemie, (1984).
- [128] Nozirov F., Fojud Z., Jancelewicz M., Nazirov A., Jurga S, *Applied Magnetic Resonance*, **34**, 193-203, (2008).
- [129] Della Gatta G., Richardson M. J., Sagre S. M., Stolen S., *Standards, Calibration, and Guidelines in Microcalorimetry, Pure Appl. Chem.*, **78** (7), 1455-1476, (2006).
- [130] Sun L., Liu Y., Zhu L., Hsiao B. S., Avila-Orta C. A., *Polymer*, **45**, 8181, (2004).
- [131] Ding Y., Rabolt J. F., Chen Y., Olson K. L., Baker G. L., *Macromolecules*, **35**, 3914, (2002).
- [132] Orozbaev B., Fojud Z., Makrocka-Rydzik M., Schroder G., Jurga S., *Book of Abstracts of the Ampere NMR School*, Wierzba (Poland), 57, (2006).
- [133] Hedwig P., “*Dielectric spectroscopy of polymers*”, Akadémiai Kiadó, Budapest, (1977).
- [134] ATHAS Data Bank, update, (1992).
- [135] Bailey F. E., Koleske J. V., “*Poly(ethylene oxide)*”, Academic Press, New York, (1976).
- [136] Choi Y. K., Bae Y. H., Kim S.W., *Macromolecules*, **31**, 8766, (1998).
- [137] Qiu W., Sworen J., Pyda M., Nowak-Pyda E., Habenschuss A., Wagener K. B., Wunderlich B., *Macromolecules*, **39**, 204, (2006).
- [138] Maroncelli M., Qi S. P., Strauss H. L., and Snyder R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6237-6247, (1982).
- [139] Snyder R. Maroncelli G. M., Strauss H. L., Hallmark V. M., *J. Phys. Chem.*, **90**, 5623-5630, (1986).
- [140] Burfield D. R., *Macromolecules*, **20**, 3020-3023, (1987).
- [141] Han J., Gee R. H., Boyd R. H., *Macromolecules*, **27**, 7781-7784, (1994).

- [142] Stuart B., John Wiley & Sons, Ltd, Baffins Lane, Chichester, West Sussex PO19 1UD, England, (1996).
- [143] Snyder R. G., *J. Chem. Phys.* **71** (8), 3229, (1979).
- [144] Snyder R. G., Scherer J. R., *J. Chem. Phys.*, **71** (8), 3221 (1979).
- [145] Shashikala S., Wegmann J., Albert K., Muller K., *J. Phys. Chem. B*, **106**, 878-888, (2002).
- [146] Mryazawa T., Fukushima K., Ideguchi Y., *J. Chem. Phys.*, **37** (12), (1962).
- [147] Harder P., Grunze M., Dahint R., Whitesides G. M., Laibinis P. E., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 426-436, (1998).
- [148] Shen Y., Wu Peiyi, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 4224-4226, (2003).
- [149] Gutowsky H. S., Meyer L. H., *J. Chem. Phys.*, **21**, 2122, (1953).
- [150] Smith G. W., *J. Chem. Phys.*, **42**, 4229-4243, (1965).
- [151] Andrew E. R., *J. Chem. Phys.*, **18**, 607, (1950).
- [152] Gutowsky H. S., Pake G. E., *J. Chem. Phys.*, **18**, 162, (1950).
- [153] Woessner D. E., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1, (1962).
- [154] Andrew E. R., Latanowicz L., *J. Magn. Reson.*, **68**, 232, (1986).
- [155] Latanowicz L., Reynhardt E. C., *J. Magn. Reson. Series A*, **121**, 23, (1996).
- [156] Lennard-Jones J. E., *Proc. Phys. Soc.*, **43**, 461, (1931).
- [157] Havriliak S., Negami S. A., *J Polym Sci. C*, **14**, 99-117, (1966).
- [158] Beckmann P. A., *Phys Rep.*, **171**, 85-128, (1988).
- [159] Runt J. P., Fitzgerald J. J., *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, American Chemical Society, Washington DC, (1997).
- [160] Connor T. M., Read B. E., Williams E., *J. Appl. Chem.*, **14**, 74, (1964).
- [161] Kazunori S., Adachi K., Kotaka T., *Polym. J.*, **13**, 1009, (1981).
- [162] Jin X., Zhang S., Runt J. P., *Polimer*, **43**, 6247-6254, (2002).
- [163] Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D., *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms*, 3701, (1955).
- [164] Sengers W. G. F., van den Berg O., Wubbenhorst M., Gotsis A. D., Picken S. J., *Dielectric spectroscopy using dielectric probes: a New approach to study glass transition dynamics in immiscible apolar polymer blends*, *Polymer*, **46**, 6064-6074, (2005).
- [165] Johansson A., Tegenfeldt J., *Macromolecules*, **25**, 4712, (1992).