

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Badanie dynamiki molekularnej w związku
inkluzyjnym tiomocznika i bromku pirydyniowego.*

mgr Andrzej Marczak

Praca wykonana pod kierunkiem
dra hab. Piotra Czarneckiego, prof. UAM

*Pracę niniejszą dedykuję
mojej kochanej Żonie Grażynie*

Spis treści

I. Wstęp	2
<i>Związki inkluzyjne</i>	<i>2</i>
<i>Sole pirydyniowe</i>	<i>4</i>
<i>Związki inkluzyjne tiomocznika i soli pirydyniowych</i>	<i>5</i>
II. Metody pomiarowe	8
II.1. Dylatometria rentgenowska (XRD)	8
II.2. Kalorymetria różnicowa (DTA, DSC)	11
II.3. Spektroskopia dielektryczna (DS)	14
II.4. Badania ciśnieniowe	20
<i>Wpływ ciśnienia na strukturalne przemiany fazowe</i>	<i>25</i>
II.5. Kwazielastyczne rozpraszanie neutronów (QENS)	28
<i>Badanie różnych rodzajów ruchu metodą QENS</i>	<i>34</i>
<i>Długozasięgowa dyfuzja</i>	<i>36</i>
II.6. Spektroskopia mionowa	37
III. Wyniki badań i dyskusja	45
III.1. Przygotowanie próbek	45
III.2. Dylatometria rentgenowska	46
III.3. Kalorymetria różnicowa	51
III.4. Spektroskopia dielektryczna	54
III.5. Badania ciśnieniowe	62
III.6. Kwazielastyczne rozpraszanie neutronów (QENS)	68
<i>Model skoków między dwoma położeniami</i>	<i>73</i>
<i>Model ruchów wokół osi pseudosześciookątnej</i>	<i>75</i>
III.7. Spektroskopia mionowa	81
IV. Podsumowanie i wnioski	84
Literatura	87
Spis ilustracji	91

I. Wstęp

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest analiza przejść fazowych występujących w związku inkluzyjnym tiomocznika i bromku pirydyniowego (oznaczanego dalej przez TPyBr) oraz badanie dynamiki molekularnej procesów zachodzących w tym związku z wykorzystaniem różnych metod doświadczalnych. Metody te omówione zostaną w rozdziale II. W rozdziale III przedstawione zostaną wyniki badań wraz z ich omówieniem i dyskusją. Rozdział IV to podsumowanie. Na wstępie zawartych jest kilka informacji na temat badanej substancji wraz z podstawowymi definicjami.

Związki inkluzyjne

Związki inkluzyjne (zwane też związkami typu gospodarz-gość), to związki, w których jeden ze składników (zwany *gospodarzem*) tworzy strukturę przestrzenną, często w postaci długich kanałów (tuneli). W strukturze tej lokują się cząsteczki drugiego składnika związku, zwane *gościem*. Między gościem a gospodarzem występują zwykle oddziaływania typu van der Waalsa. Szczególnym przypadkiem związków inkluzyjnych są tzw. *klatraty*, w których struktura gospodarza jest zamknięta (tzw. klatka). W takich strukturach rolę gospodarza pełnią często fullereny (odmiana alotropowa węgla). Mamy wtedy często do czynienia z materiałami nadprzewodzącymi. Interesującą grupą związków inkluzyjnych tworzą również zeolity, czyli minerały o strukturze porowatej będącej złożoną siecią tuneli i klatek, w której gromadzić się mogą inne substancje – głównie gazy i ciecze. Są one często wykorzystywane w tym celu. Struktury inkluzyjne tworzone są często przez krystaliczne związki organiczne.

Bardzo powszechne wśród związków inkluzyjnych są te, w których struktura gospodarza jest tworzona przez cząsteczki mocznika bądź tiomocznika, połączone ze sobą wiązaniami wodorowymi [1-11]. Mocznik bądź tiomocznik, krystalizując samodzielnie, tworzy kryształy o strukturze, która zupełnie różni się od struktury tworzonej przez nie w związkach inkluzyjnych. Kryształy tiomocznika, pośród wielu faz, wykazują własności ferroelektryczne [12, 13, 14]. W procesie krystalizacji związków inkluzyjnych mocznika (tiomocznika) powstają charakterystyczne kanały

o przekroju rombowym bądź sześciokątnym [15, 16], które bez obecności cząsteczek gościa rozpadają się (są nietrwałe) rekrystalizując do formy krystalicznej czystego mocznika (krystalizującego w układzie tetragonalnym) bądź, odpowiednio, tiomocznika. Cząsteczki gościa lokując się w kanałach mogą tworzyć domeny o jednakowej ich orientacji względem tych kanałów [17, 18]. Zwykle w roli gościa występują w tych strukturach związki alifatyczne (łańcuchowe), tworząc struktury niewspółmierne [16, 19].

Struktura niewspółmierna to taka, w której dla dostatecznie małych liczb całkowitych p i q nie może być spełnione równanie postaci

$$p c_g = q c_h,$$

gdzie c_g i c_h oznaczają (odpowiednio) periodyczności gościa i gospodarza. Należy zwrócić uwagę, że mimo różnych periodyczności, struktury te nie są od siebie niezależne jednak oddziaływanie między nimi jest względnie słabe.

Kanały zbudowane z tiomocznika są większe w przekroju niż kanały mocznikowe, co pozwala tworzyć im większą różnorodność związków inkluzyjnych. Ponadto, wykazują one periodyczne zmiany średnicy [20], dzięki czemu molekuly gościa mogą się lokować w określonych pozycjach. Ze względu na te zmiany średnicy, można też rozważać strukturę gospodarza jako szereg klatek a nie jako tunele. Większa średnica tuneli tiomocznika powoduje również, że tworzy on związki inkluzyjne z większymi cząsteczkami o strukturze innej niż łańcuchy – związki cykloheksanu [21, 22, 23], związki zawierające pierścienie benzenowe [20]. Cząsteczki takie nie tworzą zwykle związków inkluzyjnych z mocznikiem. W przypadku takich cząsteczek gościa struktura związku jest współmierna, co wiąże się z periodycznymi zmianami średnicy tuneli [20].

Przemiany fazowe w związkach inkluzyjnych związane są zarówno z przemianami struktury gościa jak i z przemianami struktury gospodarza. Znane są przemiany fazowe związków inkluzyjnych mocznika, w których symetria gospodarza zmienia się z heksagonalnej na rombowa [1]. W strukturach inkluzyjnych, w których zarówno cząsteczki gościa jak i gospodarza nie są jonami, ich oddziaływanie jest nieznaczne (van der Waalsa). Cząsteczki gościa posiadają duży stopień swobody reorientacji i mogą stosunkowo łatwo przemieszczać się wzdłuż kanałów.

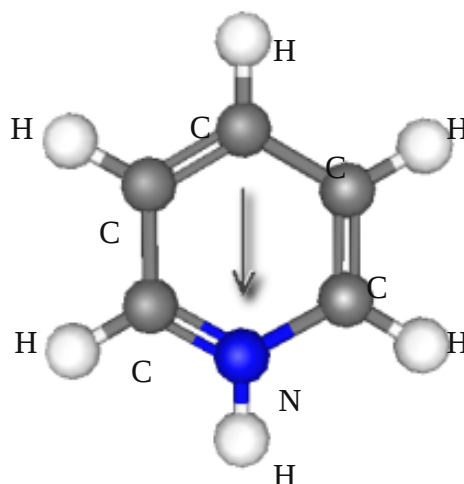
W uzyskiwaniu związków inkluzyjnych ważnym czynnikiem jest dobór rozpuszczalnika, w którym przygotowywany jest roztwór do krystalizacji. Dobór ten ma

bowiem wpływ na prawdopodobieństwo krystalizacji struktur inkluzyjnych (krystalizacji struktur gościa w strukturze gospodarza) wobec ewentualnej krystalizacji konkurencyjnych struktur z wbudowanymi cząsteczkami rozpuszczalnika. Z tego względu do krystalizacji związków tego typu stosuje się rozpuszczalniki posiadające małe cząsteczki, np. metanol [24].

Wśród związków inkluzyjnych tiomocznika znaleźć można substancje tworzone z solami pirydyniowymi. Najprostsze sole pirydyniowe składają się z kationu pirydyniowego i anionu z grupy chlorowców (halogenów), takim jak chlor, jod czy brom [10, 11]. W bardziej złożonych, aniony to cząsteczki wieloatomowe (np. BF_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , FSO_3^- , ReO_4^-) [25, 26].

Sole pirydyniowe

Pirydyna (w niniejszej pracy oznaczana jako Py) jest organicznym związkiem heterocyklicznym. Jej cząsteczka składa się z pięciu atomów węgla i jednego atomu azotu, tworzących pseudosześciokątny pierścień. Ponadto do każdego z atomów węgla przyłączony jest jeden atom wodoru. W reakcjach z kwasami daje sole pirydyniowe, w których po przyłączeniu dodatkowego wodoru staje się kationem. Specyficzny rozkład ładunku w kationie pirydyniowym powoduje powstanie momentu dipolowego skierowanego wzdłuż osi przechodzącej przez atom azotu i przeciwległy mu atom węgla (rys. 1). Dipol ten odpowiedzialny jest za własności ferroelektryczne wielu soli pirydyniowych, takich jak czterofluoroboran pirydyniowy (PyBF_4) czy nadchloran pirydyniowy (PyClO_4) [27-30]. W fazie nieuporządkowanej kation wykonuje rotacje wokół osi normalnej do jego płaszczyzny. Wtedy prawdopodobieństwo znalezienia atomu węgla na każdym wierzchołku sześciokąta wynosi $5/6$, natomiast atomu azotu – $1/6$. Z tego względu oś tę można określić jako oś pseudosześciokątną.



Rys. 1. Kation pirydyniowy (strzałka oznacza kierunek i zwrot momentu dipolowego).

Jedną z możliwych klasyfikacji soli pirydyniowych jest podział na trzy typy wg liczby strukturalnych przejść fazowych ciało stałe-ciało stałe: pierwszy (z jednym przejściem fazowym; kryształy nieferroelektryczne), drugi i trzeci (kryształy ferroelektryczne z dwoma bądź trzema przejściami fazowymi) [31, 25, 32]. Są to przejścia typu porządek-nieporządek, w których następuje porządkowanie się kationów pirydyniowych [33]. Przemiany ferroelektryczne są – za wyjątkiem przemian zachodzących w PyClO_4 – przemianami ciągłymi. Dynamika kationów pirydyniowych polega tu głównie na szybkich rotacjach wokół pseudosześciokątnej osi prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki [34, 27]. Wkład do dynamiki kationów pirydyniowych wnosi również tzw. “wobbling”, czyli wahania, kołysania molekuly wokół osi leżącej w jej płaszczyźnie [35].

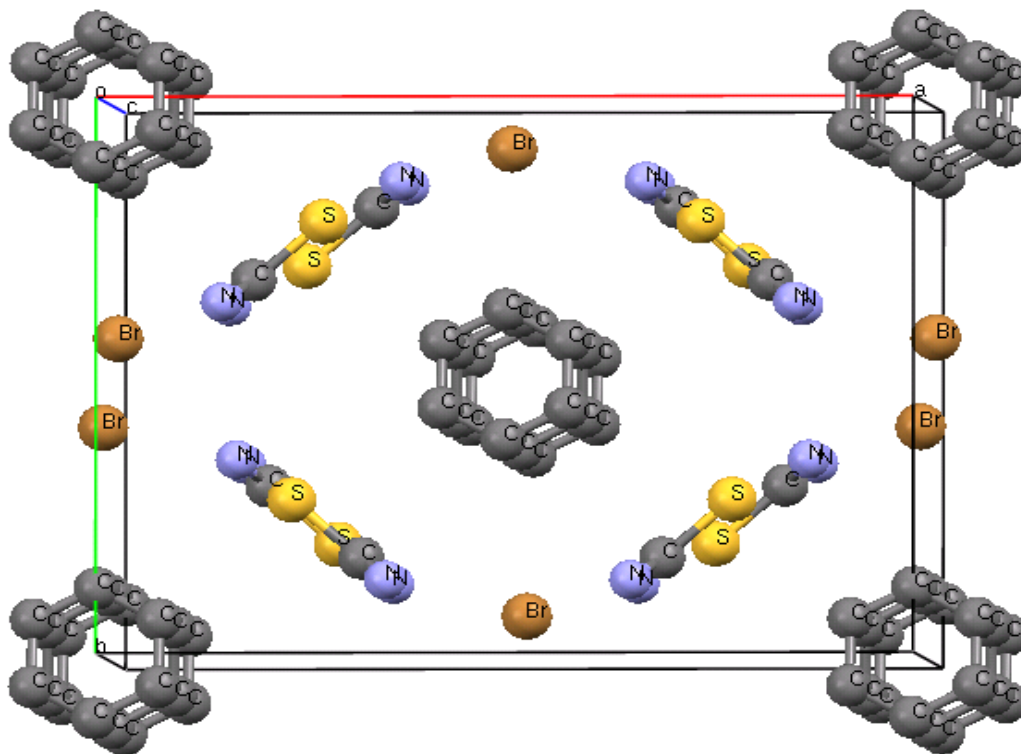
Polaryzacja spontaniczna faz ferroelektrycznych soli pirydyniowych wynika z wypadkowego momentu dipolowego komórki elementarnej. Moment ten może mieć kilka składowych: moment dipolowy kationu pirydyniowego, moment wynikający z przesunięcia anionów i kationów i związany z dystorsją (zniekształceniem) anionów tetraedrycznych [27, 36, 37, 38]. Dystorsję anionów obserwuje się również w analogicznych solach, w których kationem jest imidazol [39, 40].

Związki inkluzyjne tiomocznika i soli pirydyniowych

Ciekawą grupę związków inkluzyjnych stanowią związki tiomocznika i soli pirydyniowych. W substancji tej molekułą gościa jest zdysocjowana sól pirydyniowa halogenków. Kation rozmieszcza się wewnątrz struktury kanału, natomiast anion (jon bromu, chloru, jodu) – pomiędzy nimi (można też powiedzieć, że w kanale drugiego

typu – utworzonym na styku kanałów mieszczących kationy pirydyniowe) (rys. 2). W odróżnieniu od innych związków inkluzyjnych mocznika czy tiomocznika struktura tych związków nie jest niewspółmierna.

Struktura związku została określona przez Prouta i współpracowników [11] a także wcześniej przez Truter i Vickery [10].



Rys. 2. Struktura komórki elementarnej związku TPyBr w temperaturze pokojowej (nie zaznaczono wodorów; widok wzdłuż osi *c*, oś *a* poziomo, oś *b* pionowo).

W pracach tych nie określono jednak temperatur przejść fazowych oraz ich charakteru. Pewne wnioski na temat dynamiki molekularnej zostały jednak uzyskane na podstawie badań techniką NMR i przedstawione w pracy [11]. W pracy [11] badane były związki, w których anionem są jony bromu, jodu i chloru. W związkach jodu i chloru nie wykryto obecności dodatkowych przemian fazowych, których obecność została stwierdzona [41, 42]. To skłoniło nas do głębszej analizy przemian fazowych oraz ich charakteru w tej grupie związków.

Tab. 1. Parametry krystalograficzne związku TPyBr wg [11].

Temperatura [K]	295	150	100
grupa przestrzenna	Cmcm	Cmc2 ₁	P2 ₁ cn
rozmiary komórki elementarnej [Å]	a = 14.771(7) b = 10.897(4) c = 8.368(2)	a = 44.128(6) b = 10.7890(6) c = 8.351(1)	a = 14.431(2) b = 10.984(2) c = 8.291(5)

Parametry krystalograficzne związku tiomocznika z bromkiem pirydyniowym, $(S=C(NH_2)_2)_2 \cdot C_5H_6NBr$, (w dalszej części stosowany jest skrót *TPyBr*) przedstawiono w tabeli 1. W związku tym występują dwa strukturalne przejścia fazowe w obrębie ciała stałego. Wyznaczone przez Prouta [11] struktury określono jedynie dla trzech temperatur. Sekwencja przemian fazowych jest następująca:

- przejście Cmcm $\rightarrow$ Cmc2₁ (grupa punktowa zmienia się z niepolarnej w polarną),
- przejście Cmc2₁ $\rightarrow$ P2₁cn (grupa punktowa pozostaje niezmienniona – mm2).

Ponieważ w pracy [11] nie wyznaczono temperatur przejść fazowych i ich charakteru, jednym z głównych celów niniejszej pracy było ich określenie.

II. Metody pomiarowe

Każde metody pomiarowe stosowane w fizyce opierają się na oddziaływaniu badanej substancji z czynnikami zewnętrznymi, takimi jak: pola, promieniowanie, temperatura, ciśnienie itp. W związku z tym stosuje się różne metody aby poznać różne objawy cech badanej substancji. Metody te posiadają pewne ograniczenia, których negatywne, z punktu widzenia poznawczego, skutki można zmniejszyć poprzez stosowanie wielu metod, wzajemnie się uzupełniających.

Metody pomiarowe stosowane w badaniu kryształów często opierają się na fakcie powtarzalności struktury przestrzennej substancji krystalicznej. Stosuje się wtedy pewne abstrakcyjne pojęcia, takie jak: *sieć odwrotna* i jej wektory, *strefa Brillouina*, wprowadzone ze względu na stosowany w opisie kryształów aparat matematyczny (transformata Fouriera).

Poniżej opisane zostały metody stosowane w niniejszej pracy.

II.1. Dylatometria rentgenowska (XRD)

Promieniowanie rentgenowskie to promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali leżącej w zakresie od około 10^{-12} do około 10^{-8} m, powstające poprzez wyhamowywanie wiązki elektronów przenikających substancję o dużej liczbie atomowej (widmo ciągłe) bądź podczas przechodzenia elektronów na wewnętrzne powłoki elektronowe atomu – na luki po wybitych elektronach lub po elektronach wychwyconych przez jądro (widmo charakterystyczne). Powstające w tym procesie linie widmowe oznacza się literami K, L, M oznaczającymi powłokę elektronową oraz literami α i β oznaczającymi przejście elektronu z powłok wyższych o jedną lub dwie (odpowiednio). Promieniowanie rentgenowskie powstaje również podczas przyspieszania bądź hamowania cząstek naładowanych w polu magnetycznym. Stanowi wtedy część widma *promieniowania synchrotronowego*.

Jak każda fala elektromagnetyczna, promienie rentgenowskie podlegają zjawiskom falowym, takim jak odbicie, załamanie, rozpraszanie, absorpcja.

Do wytwarzania tego promieniowania stosuje się zwykle tzw. lampy rentgenowskie,

które emitują widmo ciągłe (polichromatyczne) oraz nałożone na nie widmo charakterystyczne, zależne od pierwiastka, z jakiego wykonano anodę lampy (najczęściej stosowane to linie K_{α} : Cu – $\lambda = 1,54433 \text{ \AA}$, Mo – $\lambda = 0,71354 \text{ \AA}$). Przepuszczanie wiązki przez folię (filtr absorpcyjny) z pierwiastka o liczbie atomowej pomniejszonej o 1 w stosunku do materiału anody powoduje obcięcie linii β z widma. Widmo ciągłe zostaje również silnie osłabione po przejściu przez taki filtr.

Do badań stosuje się zwykle wiązkę monochromatyczną.

Strukturę krystaliczną, czyli regularne ułożenie atomów lub molekuł w komórce elementarnej, określa się metodami dyfrakcyjnymi. Ponieważ dyfrakcja zachodzi dla elementów uginających o rozmiarach rzędu długości fal promieniowania uginanego, dla kryształów stosuje się promieniowanie rentgenowskie (długość fal rzędu 10^{-10} m). Promieniowanie takie oddziałuje na elektrony zawarte w próbce, więc uzyskany obraz dyfrakcyjny zależy w istocie od rozkładu elektronów w próbce. Wynika stąd, że na to oddziaływanie wpływ ma liczba atomowa (z której wynika ilość elektronów), na których fale się uginają. Mierzy się więc gęstość elektronową $\rho(r)$.

Gęstość elektronowa jest rozkładem ładunku w przestrzeni rzeczywistej określonej wektorem $\vec{r}$. Jeżeli zdefiniujemy jej transformatę Fouriera $F(\vec{H})$ następująco:

$$F(\vec{H}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i(\vec{H}, \vec{r})} dV \quad (1)$$

gdzie $\vec{H}$ jest wektorem przestrzeni odwrotnej, to natężenie wiązki ugiętej określimy jako

$$I(\vec{H}) \sim F(\vec{H}) F^*(\vec{H}) = |F(\vec{H})|^2 \quad (2)$$

Funkcję $F(\vec{H})$ nazywamy czynnikiem struktury a $I(\vec{H})$ – amplitudą struktury. Ponieważ natężenie wiązki ugiętej jest wielkością mierzoną, pojawia się problem określenia fazy (ze względu na moduł funkcji $F(H)$). Problem ten rozwiązuje metoda określana jako dyfrakcja trójwiązkowa.

Warunki dyfrakcji w monokryształach określone są bezpośrednio przez ich okresowo powtarzalną strukturę. Możemy więc napisać:

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + n\vec{a}) = \rho(\vec{r} + m\vec{b}) = \rho(\vec{r} + p\vec{c}) \quad (3)$$

gdzie n, m, p to liczby całkowite. Wektory $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ określają komórkę elementarną. Warunek dyfrakcji Lauego mówi, że w komórce elementarnej określonej tymi

wektorami natężenie wiązki ugiętej spełnia następujący warunek:

$$I(\vec{H}) \neq 0 \quad \text{wtedy, gdy} \quad \vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (4)$$

gdzie $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ to wektory komórki elementarnej w sieci odwrotnej, $\vec{H}$ jest wektorem w sieci odwrotnej odpowiadającym wektorowi $\vec{r}$ i reprezentującym płaszczyznę hkl w przestrzeni odwrotnej. W pozostałych punktach $I(H) = 0$.

Każdy promień ugięty jest związany z płaszczyzną sieciową określoną przez punkty o współrzędnych $(1/h\vec{a}, 1/h\vec{b}, 1/h\vec{c})$. Warunek dyfrakcji Ewalda wskazuje, że ugięcie fali promieniowania rentgenowskiego na płaszczyźnie sieciowej następuje wtedy, gdy

$$\vec{H} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \quad (5)$$

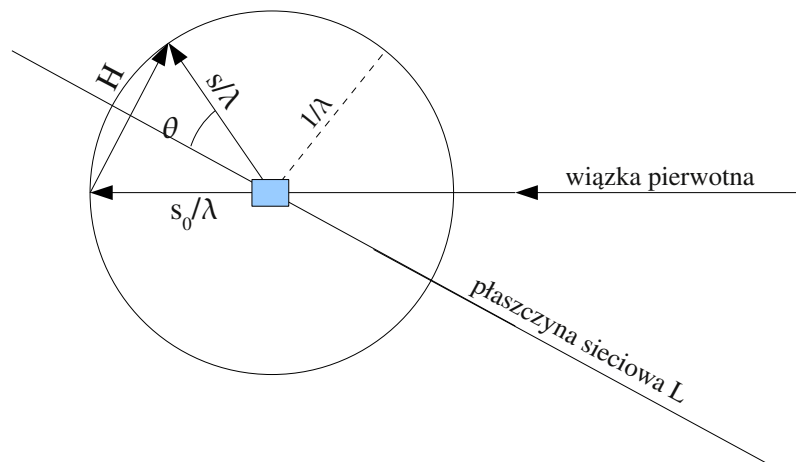
gdzie $\vec{s}_0$ i $\vec{s}$ to wektory jednostkowe w kierunkach (odpowiednio) fali padającej i ugiętej a λ oznacza długość fali promieniowania rentgenowskiego. Inaczej mówiąc, dyfrakcja ma miejsce, gdy płaszczyzna sieciowa L znajduje się w specyficznym

położeniu, w którym wektor $\vec{H}$ znajduje się na powierzchni kuli o promieniu $r_E = \frac{1}{\lambda}$, zwaną sferą Ewalda. Wiedząc, że θ oznacza połowę kąta między $\vec{s}$ i $\vec{s}_0$ (oznaczanego

zwykle 2θ) oraz oznaczając $d = \frac{1}{|\vec{H}|}$ możemy zapisać:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

co stanowi prawo Bragga.



Rys. 3. Schemat konstrukcji sfery Ewalda.

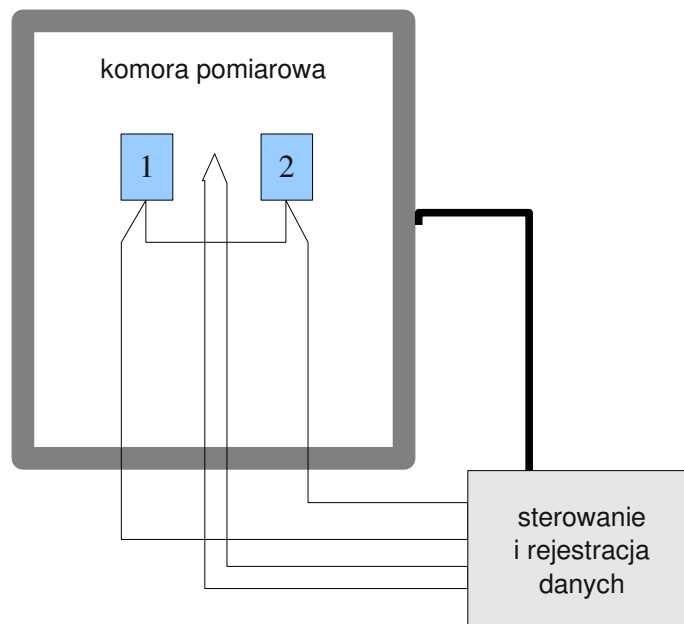
Jak widać z warunku dyfrakcji Ewalda, może się zdarzyć, że na powierzchni sfery Ewalda nie znajdzie się żaden węzeł sieci odwrotnej. Tak więc mimo jego istnienia, możemy nie otrzymać od niego refleksu.

Współczesne urządzenia do analizy strukturalnej to dyfraktometry czterokołowe. W urządzeniach tych kryształ umieszcza się na główce goniometru pozwalającego na jego obracanie. Następnie mierzy się kierunki i natężenia wiązek ugiętych. Pomiar polega na wstępnym zorientowaniu próbki, wyznaczeniu macierzy orientacji kryształu, a na jej podstawie określeniu stałych sieciowych. Dla każdego wektora sieci odwrotnej $\vec{H}$ ustala się cztery kąty, które umożliwiają usytuowanie wektora $\vec{H}$ w położeniu spełniającym warunek Ewalda. Obliczenia te wykonywane są przez komputer. W niniejszej pracy stosowany był dyfraktometr KUMA KM4. Posłużył on do określania zależności stałych sieci od temperatury oraz temperaturowej zależności intensywności refleksów świadczących o potrojeniu stałych sieci w fazie pośredniej.

II.2. Kalorymetria różnicowa (DTA, DSC)

Ogrzewając lub chłodząc badaną substancję, dochodzimy do momentu, w którym w substancji zachodzi przemiana (fizyczna bądź chemiczna). Może to być przejście fazowe strukturalne lub innego rodzaju (takie jak topnienie, parowanie, sublimacja itp.) bądź reakcja chemiczna. Przemiany te mogą objawiać się jako pobieranie bądź oddawanie ciepła z lub do otoczenia. Mówimy wtedy, odpowiednio, o przemianach *endotermicznych* lub *egzotermicznych*. Zmiany ciepła towarzyszące tym zjawiskom są bardzo subtelne. Pojawia się więc trudność doświadczalna polegająca na konieczności stosowania bardzo czulej aparatury. Ponadto należy określić czy zmiany temperatury wynikają z przemiany, czy też towarzyszą zmianom temperatury otoczenia. Wynika z tego konstrukcja urządzeń pomiarowych.

Różnicowa analiza termiczna (DTA) polega na jednoczesnym mierzeniu temperatury komory pomiarowej, i różnicy temperatur między próbką a tzw. substancją wzorcową. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rys. 4. Substancja wzorcowa nie powinna wykazywać jakichkolwiek przemian, przynajmniej w zakresie temperatur wykorzystywanym w danym eksperymencie. W praktyce najczęściej substancją tą jest powietrze. Ogólnie, stosowana substancja wzorcowa zależy od rodzaju substancji badanej [43].



Rys. 4. Schemat układu pomiarowego do różnicowej analizy termicznej. 1 i 2 to odpowiednio: substancja badana i substancja wzorcowa.

Do pomiaru temperatur stosuje się w omawianej technice termopary bądź stopy termopar. W czujniku takim wykorzystuje się zjawisko termoelektryczne (znane też jako zjawisko Seebecka), które polega na wytworzeniu się siły elektromotorycznej (zwanej siłą termoelektryczną) w złączu dwóch półprzewodników lub metali. Termopara składa się z dwóch złączy (najczęściej konstantan-miedź). Siła termoelektryczna zależna jest od różnicy temperatur obu złączy:

$$E_s = \alpha_{AB}(T_1 - T_2) \quad , \quad (7)$$

gdzie α_{AB} – siła termoelektryczna właściwa (charakterystyczna dla danej pary materiałów); stanowi różnicę między tzw. współczynnikami Seebecka dla danych substancji (które są stabelaryzowane); T_1 , T_2 – temperatury występujące w miejscach styku dwóch materiałów.

Zjawisko to tłumaczy się dyfuzją nośników prądu do miejsca o niższej temperaturze.

Efekt Seebecka jest zjawiskiem odwrotnym do efektu Peltiera.

Jeżeli w badanej próbce zachodzi reakcja endotermiczna, to jej temperatura będzie niższa od temperatury substancji wzorcowej. W przypadku, gdy w próbce zachodzi reakcja egzotermiczna, jej temperatura będzie wyższa od temperatury substancji wzorcowej. Wyniki pomiaru rejestruje się w postaci zależności różnicy temperatur w funkcji temperatury komory bądź w funkcji czasu (w przypadku pomiaru skomputeryzowanego obie funkcje zapisywane są jednocześnie).

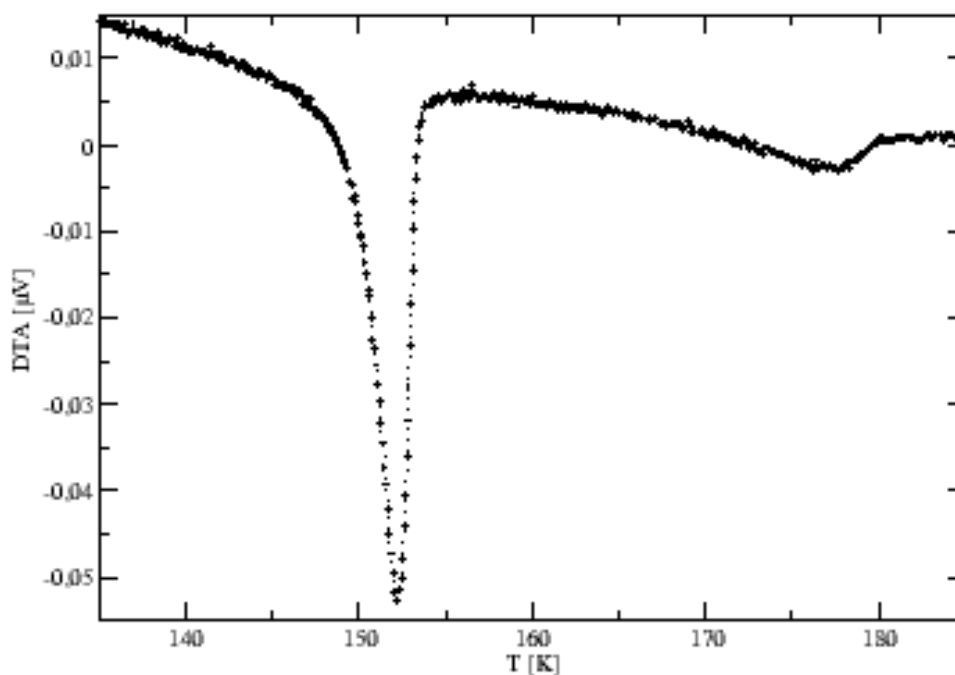
Wyniki pomiaru zależą nie tylko od własności materiału badanego, ale również od

warunków pomiaru. Według Schulze'go [43], wpływ na wyniki mają m.in.:

- początkowe temperatury próbek,
- charakter krzywej ogrzewania próbek,
- przewodnictwo cieplne, gęstość, kształt i rozmiar próbek (rozkład temperatury w próbce),
- własności i rozmieszczenie termoelementów (ewentualne dostarczanie przez nie ciepła),
- czas,
- atmosfera pieca (reakcje chemiczne, utlenianie itp.).

Wpływ na przebieg krzywej DTA ma również celowe modyfikowanie warunków pomiaru. Pomiar pod wpływem ciśnienia powoduje przesuwanie się położenia anomalii. Przy zwiększaniu szybkości ogrzewania bądź chłodzenia piki stają się wyższe i szersze a w przypadku występowania reakcji chemicznych, również ulegają przesunięciu w kierunku temperatur wyższych.

Przykładową krzywą DTA uzyskaną podczas chłodzenia próbki TPyBr pokazano na rys. 5.



Rys. 5. Przykładowa krzywa DTA uzyskana przy chłodzeniu. Widoczne dwie anomalie endotermiczne w temperaturach ok. 155K i 178K. Dane uzyskane dla TPyBr.

Interpretacja wyników pomiaru DTA wiąże się głównie z określeniem temperatury, w której zachodzi przemiana. Zaproponowano kilka metod określania tej temperatury. Pierwsza z nich określa temperaturę przemiany jako temperaturę, w której

występuje maksimum bądź minimum sygnału DTA ($T_{\max}$). Punkt ten jednak zależy od wielu czynników, również od tempa zmian temperatury. Kolejny sposób opiera się na obserwacji, że wraz ze zmniejszeniem szybkości grzania zmniejsza się gradient temperatury w próbce, więc kolejne pomiary z różnymi szybkościami oraz ich ekstrapolacja do zerowej szybkości ogrzewania powinna dać obiektywny wynik. Najczęściej stosowaną metodą określania temperatury przemiany jest odczyt temperatury, przy której krzywa zaczyna się odchylać od linii podstawowej. Tu również można stosować ekstrapolację do zerowej szybkości ogrzewania próbki. Stosowana jest również metoda, w której punkt przecięcia linii podstawowej ze styczną do punktu przegięcia krzywej (można tu zastosować różniczkowanie krzywej) stanowi poszukiwaną temperaturę przemiany.

Metodę DTA najczęściej używa się do uzyskania wyników jakościowych, tzn. stwierdzenia istnienia przemiany i jej temperatury. Z wielkości anomalii można określić wartość ciepła przemiany. Jednak w praktyce częściej wykorzystuje się do tego metodę skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), która jest wariantem różnicowej analizy termicznej. Metoda ta wymaga kalibracji przed pomiarem, jednak mierzy bezpośrednio wartość ciepła pobranego bądź oddanego przez badaną substancję.

II.3. Spektroskopia dielektryczna (DS)

Spektroskopia dielektryczna opiera się na zjawisku polaryzacji dielektryków. Dielektryki, będąc ciałami o znikomym przewodnictwie elektrycznym, nie posiadają swobodnych nośników prądu elektrycznego. Przyłożenie do nich pola elektrycznego może więc spowodować uporządkowanie położenia dipoli elektrycznych (układu dwóch punktowych ładunków elektrycznych znajdujących się w niewielkiej odległości) względem, wytworzonego przez różnicę potencjałów, pola elektrycznego. Dipole takie mogą powstać w wyniku oddziaływania pola elektrycznego z cząsteczkami tworzącymi rozważany materiał (dipole indukowane przez rozsuniecie ładunków różnoimiennych), bądź występować w nim niezależnie od zewnętrznego pola elektrycznego.

Polaryzacja dielektryka objawia się przez pojawienie się ładunku elektrycznego na powierzchni płytki z badanego materiału. Płytką taką umieszczoną między metalowymi okładzinami tworzy kondensator. Całkowita pojemność tego kondensatora zależna jest od względnej przenikalności elektrycznej dielektryka:

$$C = \varepsilon' C_0, \quad (8)$$

gdzie ε' – względna przenikalność elektryczna (przenikalność względem próżni),

C_0 – pojemność kondensatora pustego.

Zgodnie z definicją pojemności elektrycznej, możemy zapisać

$$U = \frac{Q_0}{C_0} = \frac{Q}{C} = \frac{Q}{\varepsilon' C_0} \quad \text{czyli} \quad Q_0 = \frac{Q}{\varepsilon'}. \quad (9)$$

Ładunek Q określa się jako ładunek swobodny. Pozostałą część ładunku ($Q - Q_0$) określa się jako ładunek związany. Zostaje on zneutralizowany przez ładunki powstające na powierzchni dielektryka w wyniku polaryzacji.

Wprowadzając pojęcie gęstości powierzchniowej ładunku σ możemy zapisać:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{Q}{S} \\ \sigma_0 &= \frac{Q_0}{S} \end{aligned}, \quad (10)$$

gdzie S – pole powierzchni okładki kondensatora.

Uniezależniamy się w ten sposób od wymiarów kondensatora. Przedstawiając gęstość ładunku całkowitego w postaci wektora (mnożąc wartość gęstości ładunku przez wektor jednostkowy) wprowadzamy wektor *indukcji elektrycznej* $\vec{D}$. W podobny sposób korzystając z wartości σ_0 wprowadzamy wektor natężenie *pola elektrycznego* $\vec{E}$ a przy pomocy gęstości ładunku związanego – wektor *polaryzacji elektrycznej* $\vec{P}$. Uzyskujemy w ten sposób następujące równania:

$$\vec{D} = \vec{P} + \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon' \varepsilon_0 \vec{E}, \quad (11)$$

$$\vec{P} = (\varepsilon' - 1) \varepsilon_0 \vec{E} = \chi' \varepsilon_0 \vec{E}. \quad (12)$$

χ' nazywamy *podatnością elektryczną* dielektryka. Na podstawie wzoru (12) można napisać:

$$\chi' = \frac{P}{\varepsilon_0 E}. \quad (13)$$

Równanie to jest słuszne tylko dla izotropowych dielektryków liniowych, tzn. posiadających liniową zależność polaryzacji od przyłożonego pola elektrycznego. Warunku tego nie spełniają ciekłe kryształy i piroelektryki (a wśród nich ferroelektryki). Kryształy drugiej grupy posiadają polaryzację nawet w nieobecności pola elektrycznego – jest to tzw. *polaryzacja spontaniczna*. Ponadto w ferroelektrykach polaryzację tę można odwrócić przykładając pole elektryczne o przeciwnym kierunku. W tym przypadku należy wprowadzić modyfikację wzoru (13) (która jest oczywiście ogólnie

słuszną):

$$\chi' = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{dP}{dE} . \quad (14)$$

Powyższe rozważania dotyczą wyłącznie dielektryków izotropowych (o jednakowych własnościach we wszystkich kierunkach). Jednak wiele badanych substancji stanowią substancje anizotropowe. Zapisujemy wówczas przenikalność i podatność w formie tensorowej (macierzowej).

W przypadku przykładania do dielektryka zmiennego pola elektrycznego w materiale pojawiają się straty energii wynikające z przewodnictwa omowego i innych efektów związanych z ruchem cząsteczek w polu elektrycznym (relaksacja). Dielektryk w polu zmiennym modeluje się w związku z tym jako układ złożony z pojemności i oporności połączonych ze sobą równolegle, szeregowo lub w sposób bardziej złożony. W przypadku stosowania częstotliwości z zakresu optycznego należy również ująć w modelu indukcyjność modelującą absorpcję rezonansową. Przenikalność elektryczną w polu zmiennym przedstawia się jako liczbę zespoloną

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \varepsilon'' . \quad (15)$$

Czynnik urojony powyższego wyrażenia odpowiada za straty energii w materiale, nazywa się go więc *współczynnikiem strat*.

Wielkości ε' oraz ε'' związane są równaniami zwanymi *relacjami Kramersa-Kroniga*.

Korzystając ze wspomnianego wyżej modelu połączonych pojemności i oporności pomiar ε^* opiera się na odczytywaniu impedancji kondensatora z badanym dielektrykiem w funkcji częstotliwości pola elektrycznego. Można wtedy uzyskać wartość tzw. kąta strat δ z zależności

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega RC}$$

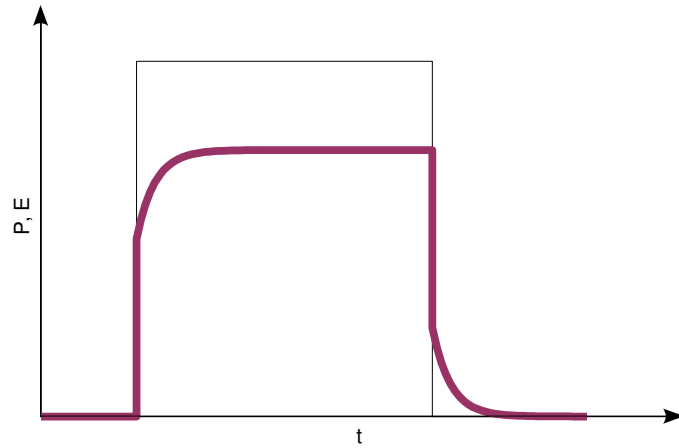
dla połączenia równoległego (odpowiednie zależności można uzyskać dla innych układów). Korzystając z własności liczb zespolonych możemy zaś zapisać:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} . \quad (16)$$

W ten sposób możliwe jest zmierzenie wartości współczynnika strat. Wyznaczenie wartości współczynnika przenikalności elektrycznej ε' dokonuje się na podstawie zależności (8) mierząc pojemność C .

Jeżeli do dielektryka przyłożymy prostokątny impuls pola elektrycznego powstanie polaryzacja związana z orientowaniem się dipoli w tym polu. Równowaga

zostanie osiągnięta po czasie τ zwanym *czasem relaksacji*. Na rys. 6 przedstawiono schematycznie zmiany polaryzacji dielektryka pod wpływem impulsu pola elektrycznego w funkcji czasu.



Rys. 6. Polaryzacja dielektryka (gruba linia) po przyłożeniu prostokątnego impulsu pola elektrycznego (cienka linia) w funkcji czasu.

Przyłożeniu pola elektrycznego towarzyszy natychmiastowy wzrost polaryzacji. Ten składnik polaryzacji nazywamy *polaryzacją indukowaną* (deformacyjną) P_{∞} . Pozostałą część polaryzacji, która narasta wolniej, nazywamy *polaryzacją dipolową* P_d .

Zespoloną przenikalność elektryczną opisuje równanie Debye'a:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}, \quad (17)$$

gdzie ε_0 – statyczna przenikalność elektryczna (dla $\omega = 0$),

ε_{∞} – przenikalność przy $\omega \rightarrow \infty$ (w praktyce $\omega \rightarrow \omega_{\text{optyczn.}}$).

Równanie powyższe można rozdzielić na część rzeczywistą i urojoną. Składniki te mają następującą postać:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (17a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau. \quad (17b)$$

Równanie (17) dobrze opisuje przypadki, gdy w badanym dielektryku występuje jeden czas relaksacji i można przyjąć, że cząsteczki nie oddziałują między sobą. W bardziej ogólnym przypadku można je zapisać następująco:

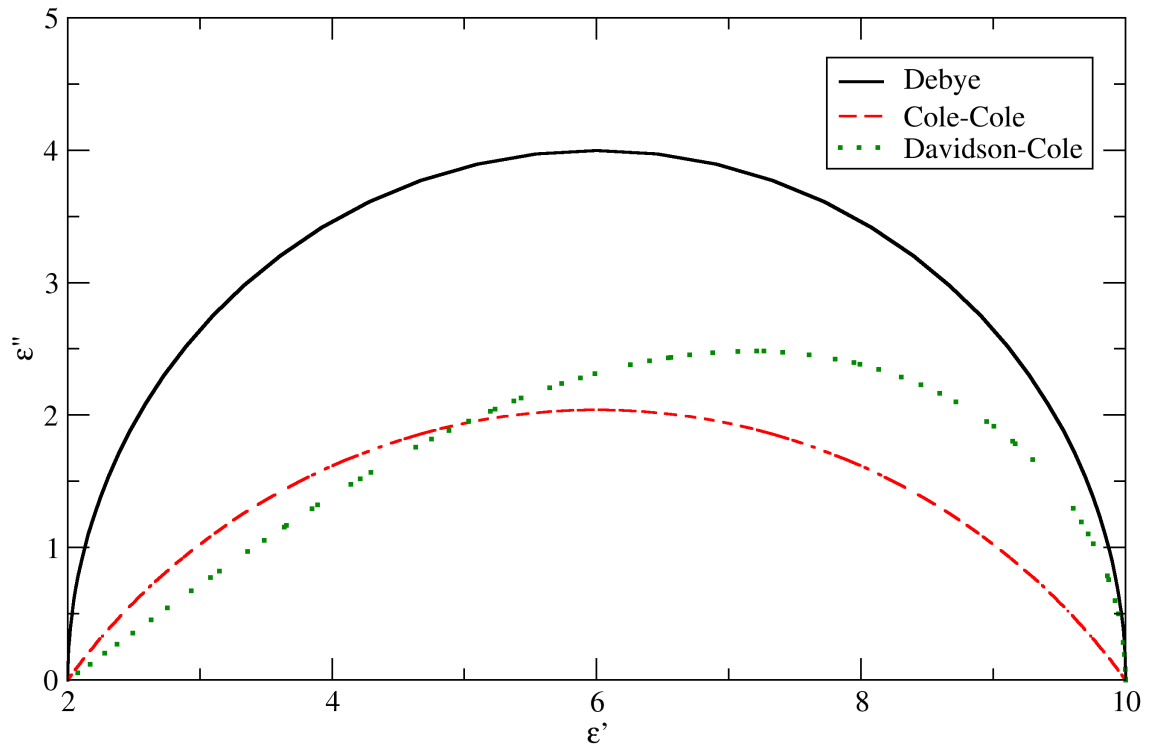
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^{\beta})^{\alpha}}. \quad (18)$$

Równanie to znane jest jako *funkcja Havriliaka-Negami*. Dla empirycznych parametrów

$\alpha = \beta = 1$ uzyskujemy równanie Debye'a, dla parametru $\alpha = 1$ – równanie Cole'a-Cole'a oraz dla $\beta = 1$ – równanie Davidsona-Cole'a [44]. Ogólnie, parametry α i β zawierają się w zakresie liczbowym $<0,1>$.

Należy również uwzględnić fakt, że pole elektryczne przyłożone do dielektryka oddziałuje nie tylko na zawarte w nim dipole elektryczne ale również na występujące tam także swobodne (niezwiązane) ładunki elektryczne. Oddziaływanie takie, jak wiadomo, objawiać się powinno ruchem tego ładunku a więc pojawieniem się prądu elektrycznego. Pojawienie się prądu elektrycznego da dodatkowy przyczynek do strat dielektrycznych (składnik urojony zespolonej przenikalności elektrycznej), tym większy im niższa jest częstotliwość pola mierzącego, a więc do równania (17b) należy dopisać składnik prądowy:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad (19)$$



Rys. 7. Modele funkcji dielektrycznej na wykresie Cole'a-Cole'a.

Wyniki pomiarów dielektrycznych przedstawia się często na płaszczyźnie zespolonej, tzn. w postaci funkcji $\varepsilon'' = F(\varepsilon')$. Jest to tzw. wykres Cole'a-Cole'a. Na wykresie takim funkcja Debye'a przedstawia się jako półkole, funkcja Cole'a-Cole'a jako wycinek okręgu, którego środek leży poniżej osi ε' natomiast funkcja Davidsona-Cole'a jako niesymetryczny (zniekształcony) łuk. Przedstawiono to na rys. 7. W przypadku zachodzenia w badanej substancji więcej niż jednego procesu

relaksacyjnego, procesy te możemy obserwować jako kolejne półkola.

Zespolona przenikalność elektryczna, poza zależnością od częstotliwości, zależy również od innych czynników – przede wszystkim temperatury – lecz także od ciśnienia i stałego pola elektrycznego przyłożonego do dielektryka.

Również czas relaksacji wykazuje zależność od temperatury. Jest to *proces aktywacyjny*. Zależności czasu relaksacji od temperatury opisują równania Arrheniusa

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \frac{E}{RT} \quad (20)$$

lub Vogela-Fulchera

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \frac{E}{R(T - T_0)} \quad (21)$$

gdzie: E – energia aktywacji,

τ – czas relaksacji,

τ_0 – parametr dopasowania,

R – stała gazowa,

T_0 – temperatura charakterystyczna, w której następuje zamrożenie reorientacji dipoli.

W zależności od rodzaju procesu relaksacyjnego korzystamy z zależności (20) lub (21). Relaksacja typu α , opisywana równaniem (21), związana zwykle z przemianami szklistymi oraz relaksacja typu β , określana jako szybka i opisywana równaniem (20). W przypadku polimerów rozważa się również γ -relaksację [44].

W przypadku ferroelektrycznych przemian fazowych zależność czasu relaksacji od temperatury ma charakter krytyczny, tzn. wartość czasu relaksacji dąży do nieskończoności w temperaturze Curie T_C . Zjawisko to nazywa się *krytycznym spowalnianiem* [44, 27]. Również w zależności przenikalności elektrycznej od temperatury obserwuje się anomalny wzrost jej wartości w pobliżu temperatury T_C opisywany *równaniem Curie-Weissa*:

$$\varepsilon(T) = \frac{C}{T - T_C}, \quad (22)$$

gdzie: C – stała Curie-Weissa.

II.4. Badania ciśnieniowe

Badania ciśnieniowe to badania wykonywane różnymi metodami w warunkach wysokiego ciśnienia. Metody stosowane w badaniach ciśnieniowych związków molekularnych to przede wszystkim spektroskopia dielektryczna, neutronowa, ramanowska, jądrowy rezonans magnetyczny, termiczna analiza różnicowa. Wykonuje się również pomiary dyfrakcji rentgenowskiej w warunkach wysokiego ciśnienia. Wysokie ciśnienie może być przykładane hydrostatycznie (wzrost ciśnienia atmosfery gazowej, w której znajduje się próbka) bądź anizotropowo – np. przy pomocy kowadeł. Kowadła dają większe wartości ciśnień, jednak trudno uzyskać tu ciśnienie hydrostatyczne (istnieją kowadła, które pozwalają uzyskać ciśnienie kwazihydrostatyczne). Niektóre metody pomiarowe utrudniają stosowanie ciśnień ze względu na konieczność dostępu do próbki z zewnątrz, np. wiązki neutronów.

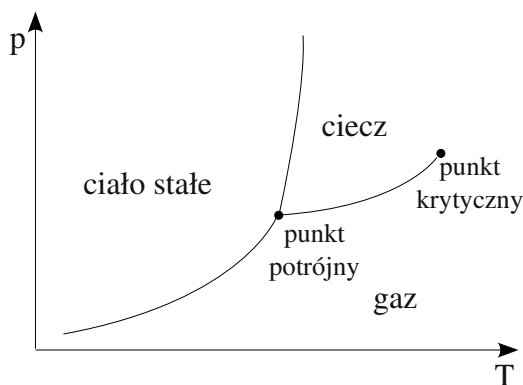
Wzrost ciśnienia powoduje przede wszystkim zmniejszenie się odległości międzyatomowych w badanych związkach. Idąca za tym zmiana warunków energetycznych w cząsteczkach może powodować przebudowę struktury krystalicznej związku (np. grafit → diament) a nawet zmiany własności, np. przejście do stanu metalicznego bądź nadprzewodzącego.

Podstawową metodą uzyskania wysokiego ciśnienia jest działanie zewnętrzną siłą na gazy, ciecze bądź ciała stałe. W przypadku gazów najczęściej stosuje się kompresory helowe. Najczęściej stosowanymi cieczami są oleje lub mieszaniny alkoholi. Stosowanie cieczy jako nośnika ciśnienia utrudnione jest jednak przez ich reaktywność i możliwość krystalizacji pod wpływem ciśnienia. W przypadku ciał stałych chodzi tu o wspomniane wyżej kowadła, w których próbkę umieszcza się między dwoma (lub więcej) powierzchniami, na które działa się siłami zewnętrznymi.

Aby określić wartość ciśnienia działającego na próbkę stosuje się różne metody jego pomiaru. W przypadku dużych ciśnień wykorzystywane są ciśnieniomierze hydrostatyczne (barometr cieczowy), obciążnikowo-tłokowe (równoważenie ciśnienia przez znany ciężar), sprężynowe (stopień odkształcania rurki metalowej) i elektryczne (zależność oporu elektrycznego, pojemności elektrycznej i innych własności elektrycznych od ciśnienia). Najczęściej stosowany czujnik rezystancyjny (np. z manganinu) wykorzystuje liniową zależność względnego przyrostu oporności od ciśnienia [44].

Do pomiaru ciśnienia stosuje się także pomiar własności znanych substancji w warunkach wysokiego ciśnienia (np. linie widmowe, piki dyfrakcyjne).

Stan substancji określony jest w każdych warunkach przez jej temperaturę oraz ciśnienie a także objętość. Zmieniając ich wartość możemy otrzymać różne fazy rozważanej substancji. Podstawowe fazy to: stała, ciekła i gazowa. Wiele substancji posiada również dodatkowe fazy w obrębie fazy stałej (różniące się strukturą) bądź ciekłej. Rozkład faz przedstawia się przy pomocy *wykresów fazowych*. Typowy wykres fazowy przedstawia rys. 8. Widzimy na nim dwa charakterystyczne punkty: *punkt potrójny*, w którym współlistnieją wszystkie stany skupienia oraz *punkt krytyczny* określający parametry (ciśnienie i temperatura), w których nie można już rozróżnić stanu ciekłego od gazowego. W punkcie krytycznym nie można skroplić gazu niezależnie od wartości ciśnienia.



Rys. 8. Typowy wykres fazowy p-T.

Stan substancji opisać można za pomocą tzw. *równania stanu* postaci

$$V = f(p, T) . \quad (23)$$

Jest to związek między *parametrami stanu*, czyli wielkościami fizycznymi charakteryzującymi makroskopowy stan układu. Podstawowe parametry stanu to m. in. ciśnienie, temperatura, objętość, energia wewnętrzna układu.

Dla gazu doskonałego prawdziwe jest równanie Clapeyrona:

$$pV = nRT \quad , \quad (24)$$

gdzie: p – ciśnienie,

V – objętość,

R – stała gazowa,

T – temperatura bezwzględna układu.

Dla gazów rzeczywistych i innych układów stosuje się empiryczne poprawki zależne od

temperatury, oddziaływań międzyatomowych oraz objętości. Przykładem takich poprawek jest równanie van der Waalsa:

$$\left(p - \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (25)$$

gdzie: a – parametr empiryczny zależny od rodzaju substancji,

b – parametr empiryczny uwzględniający objętość zajmowaną przez cząsteczkę.

W ciałach stałych do opisu stanu układu stosujemy funkcję zwaną *energią swobodną Helmholtza* postaci

$$F(T, V) = U - TS, \quad (26)$$

gdzie: U – energia wewnętrzna,

S – entropia.

Energia swobodna stanowi składnik energii całkowitej układu, który można zamienić na pracę.

Do opisu wpływu ciśnienia na stan ciała wprowadza się współczynniki izotermicznej ścisłości β oraz izobarycznej rozszerzalności temperaturowej α :

$$\alpha = \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (27)$$

$$\beta = \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (28)$$

Współczynniki te można wyznaczyć eksperymentalnie.

Różniczka wyrażenia (26), w której podstawiamy wyrażenie wynikające z I zasady termodynamiki ($dU = TdS - pdV$), ma postać

$$dF = -SdT - pdV, \quad (29)$$

stąd:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (30)$$

Pochodne tych wyrażeń muszą być sobie równe, więc:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (31)$$

Pochodną wyrażenia (23) przy stałym ciśnieniu można zapisać jako

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (32)$$

stąd uzyskujemy związek między współczynnikami α i β :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \quad , \quad (33)$$

z którego można wyznaczyć temperaturowy współczynnik prężności $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

Jak wspomniano wyżej, ciśnienie wpływa na oddziaływania międzyatomowe tworzące struktury cząsteczkowe i krystaliczne. Jeśli rozważymy energię potencjalną tego oddziaływania w funkcji odległości między atomami, to znajdziemy minimum tej energii w odległości r_0 , będącej odległością równowagową wiązania między rozważanymi atomami. Siła działająca między nimi określona jest następująco:

$$f(r) = -\left(\frac{dU(r)}{dr}\right) \quad (34)$$

i ma wartość 0 dla $r = r_0$, mniejszą od zera dla $r > r_0$ (przeważa przyciąganie) oraz większą od zera dla $r < r_0$ (co oznacza odpychanie).

Potencjał U można przedstawić jako sumę potencjału odpychającego i przyciągającego, co daje ogólną postać

$$U = U_{prz}(r) + U_{odp}(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} \quad , \quad (35)$$

gdzie: A, B – pewne stałe większe od zera,

n, m – dodatnie wykładniki.

Dla $m = 12$ i $n = 6$ otrzymujemy *potencjał Lennarda-Jonesa* (znany też jako potencjał 6-12) opisujący oddziaływanie van der Waalsa. Dla struktur krystalicznych należy wyznaczać sumy oddziaływań wszystkich składników struktury.

Ogólna postać potencjału może być zapisana następująco:

$$U(r) = \sum_i C_i r^{-n} \quad , \quad (36)$$

gdzie: $n = 1$ dla oddziaływań elektrostatycznych,

$n = 6$ dla oddziaływań van der Waalsa,

$n = 9-12$ dla oddziaływań odpychających.

Procesy aktywacyjne zachodzące w kryształach wygodnie jest opisywać równaniem Arrheniusa (20), które można zapisać jako [44]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (37)$$

dla warunków izobarycznych, gdzie ΔH^* – entalpia aktywacji. W warunkach

izochorycznych uzyskujemy wartość energii aktywacji ΔE^* a w warunkach izotermicznych – objętość aktywacji ΔV^* korzystając z temperaturowej i ciśnieniowej zależności czasu relaksacji τ [44]:

$$\Delta H^* = R \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial (T^{-1})} \right)_p, \quad (38)$$

$$\Delta E^* = R \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial (T^{-1})} \right)_V, \quad (39)$$

$$\Delta V^* = RT \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial p} \right)_T. \quad (40)$$

Wielkości te związane są zależnością

$$\Delta H^* = \Delta E^* + P_t \Delta V^*, \quad (41)$$

gdzie

$$P_t = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \frac{\alpha}{\beta} \quad (42)$$

to tzw. *ciśnienie termiczne* [44].

Czas relaksacji wyznacza się wykonując badania spektroskopii dielektrycznej lub jądrowego rezonansu magnetycznego w warunkach ciśnienia.

Objętość aktywacji interpretuje się jako objętość potrzebną do wykonania reorientacji bądź translacji przez cząsteczkę [44].

Założmy teraz liniową zależność wysokości bariery potencjalnej $E(p)$ dla ruchów molekularnych od ciśnienia p

$$E(p) = E(1 + Dp), \quad (43)$$

gdzie: E – wysokość bariery w warunkach ciśnienia normalnego,

D – parametr będący miarą entalpii aktywacji.

Współczynnik D będzie więc określony następująco:

$$D = \frac{1}{E} \frac{\partial E(p)}{\partial p} = \frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial p}. \quad (44)$$

Rozważając potencjał dla reorientacji w funkcji kąta obrotu $U(\varphi)$ postaci otrzymujemy (przy założeniu niewielkich wychyleń)

$$E = \frac{2}{N^2} \left(\frac{\partial^2 U(\varphi)}{\partial \varphi^2} \right)_{\varphi=\varphi_{min}}. \quad (45)$$

gdzie: φ – kąt wychylenia cząsteczki z położenia równowagi,

N – krotność osi.

Wstawiając potencjał o ogólnej postaci Cr^n do równania (45) otrzymujemy

$$E = \frac{2}{N^2} n(n+1) C r^{-n-2} . \quad (46)$$

Różniczkując powyższe równanie i wstawiając do (44) otrzymamy

$$D = -(n+2) \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial p} . \quad (47)$$

Wykorzystując określenie ściśliwości objętościowej (28) możemy ostatecznie zapisać:

$$D = \frac{(n+2)\beta}{3} , \quad (48)$$

$$n = \frac{3D}{\beta} - 2 . \quad (49)$$

Na podstawie wartości wykładnika n uzyskanej z powyższej zależności można określić rodzaj dominującego w rozpatrywanym układzie oddziaływania, przykładowo: dla wartości rzędu 1 są to oddziaływania elektrostatyczne, dla wartości ok. 20 i większych oddziaływania są bardzo słabe. Przy dużych wartościach wykładnika n mamy zwykle do czynienia ze zjawiskiem dyfuzji.

Wpływ ciśnienia na strukturalne przemiany fazowe

Jak wspomniano wyżej, wiele substancji wykazuje strukturalne przemiany fazowe. Ciśnienie przyłożone do tych substancji może indukować powstanie nowych faz [45]. W badaniach ciśnieniowych określa się diagram fazowy obrazujący rozdział faz wraz ze zmianą ciśnienia. Diagram ten określa zależność temperatury bądź temperatur przemiany od ciśnienia.

Przyjmijmy, że do opisu stanu badanego układu stosujemy tzw. *energię swobodną (energię swobodną Gibbsa)* G mającą postać

$$G(T, p) = U(S, V) + pV - TS , \quad (50)$$

gdzie U – energia wewnętrzna,

S – entropia,

T – temperatura termodynamiczna,

p – ciśnienie,

V – objętość.

Funkcję tę wykorzystamy do klasyfikacji przemian fazowych. Klasyfikację tę przedstawił Ehrenfest.

Ehrenfest rozróżnił przemiany fazowe w ciałach stałych rozpatrując ciągłość

funkcji (50) i jej pochodnych. Przejście jest więc n -tego rodzaju jeśli entalpia swobodna i jej pochodna $(n-1)$ -rzędu są ciągłe a n -ta pochodna jest nieciągła. Możemy więc zapisać

$$\Delta G(T, p)=0, \Delta \frac{\partial G}{\partial T}=-\Delta S \neq 0, \Delta \frac{\partial G}{\partial p}=\Delta V \neq 0 \quad (51)$$

dla przemian *pierwszego rodzaju* (przyrosty oznaczane przez Δ określają zmianę wielkości w przejściu z fazy pierwszej do drugiej). W przemianach pierwszego rodzaju następuje więc skok wartości entropii i objętości.

Dla przemiany *drugiego rodzaju* ($n = 2$) otrzymamy:

$$\begin{aligned} \Delta G(T, p)=0, \Delta \frac{\partial G}{\partial T}=-\Delta S=0, \Delta \frac{\partial G}{\partial p}=\Delta V=0, \\ \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}=-\frac{C_p}{T} \neq 0, \Delta \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \neq 0 \end{aligned} \quad (52)$$

Wynika stąd, że przejście drugiego rodzaju cechuje się skokiem ciepła właściwego C_p i rozszerzalności temperaturowej α w temperaturze przemiany.

Wykorzystując równania (51) można uzyskać wyrażenie

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S}, \quad (53)$$

znane jako *równanie Clausiusa-Clapeyrona*. Opisuje ono w zasadzie przebieg krzywej na diagramie fazowym. Jeśli więc podstawimy znane z termodynamiki wyrażenie na

entropię $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_c}$ (ΔQ to ciepło przemiany) otrzymamy zależność temperatury przemiany fazowej od ciśnienia dla przemiany fazowej pierwszego rodzaju:

$$\frac{dT_c}{dp} = T_c \frac{\Delta V}{\Delta Q}. \quad (54)$$

Korzystając z zależności (52) uzyskamy analogiczne wyrażenie dla przemian fazowych drugiego rodzaju:

$$\begin{aligned} \frac{dT_c}{dp} = T_c \frac{V_m \Delta \alpha}{\Delta C_p}, \\ \Delta \alpha = \alpha_2 - \alpha_1, \Delta C_p = C_{p2} - C_{p1} \end{aligned} \quad (55)$$

gdzie: $\Delta \alpha$ – skok współczynnika objętościowej rozszerzalności temperaturowej podczas przemiany fazowej,

α_1 – współczynnik dla $T > T_c$, α_2 – współczynnik dla $T < T_c$,

ΔC_p – skok ciepła molowego podczas przemiany fazowej,

C_{p1} – ciepło molowe dla $T > T_c$, C_{p2} – ciepło molowe dla $T < T_c$,

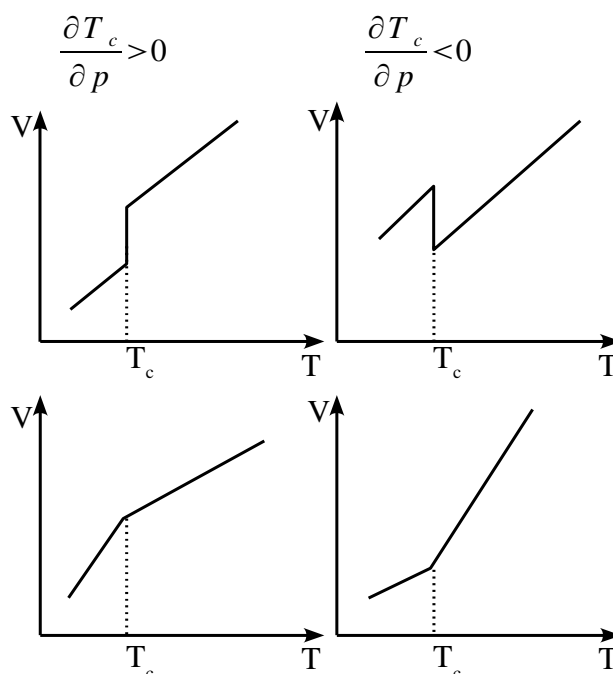
V_m – objętość molowa ciała.

Równanie (55) nazywamy *równaniem Ehrenfesta*.

Analizując równanie (54) widzimy, że jeśli ciepło przemiany fazowej jest dodatnie (a tak zwykle jest) to znak pochodnej zależy od znaku zmiany objętości. Dodatni skok objętości oznacza wzrost temperatury przemiany fazowej pierwszego rodzaju ze wzrostem przyłożonego ciśnienia.

Z kolei z analizy równania Ehrenfesta (55) wynika, że przy dodatnim znaku zmiany współczynnika rozszerzalności temperaturowej i dodatnim znaku skoku ciepła molowego obserwujemy zwiększanie się temperatury przemiany wraz ze wzrostem ciśnienia.

Rozważania te podsumowane są na wykresach na rys. 9.



Rys. 9. Schematyczna prezentacja temperaturowej zależności objętości dla przejść pierwszego rodzaju (górne wykresy) i drugiego rodzaju (dolne wykresy).

Choć nie ma to bezpośredniego związku z wpływem ciśnień na przemiany fazowe, warto w tym miejscu powiedzieć o innej klasyfikacji przemian, wynikającej z zachowania cząsteczek budujących badany związek.

Jeśli w przemianie fazowej następuje ułożenie cząsteczek wg określonego porządku (np. pozycyjnego bądź orientacyjnego) to mówimy o przejściu typu *porządek-nieporządek*. Natomiast jeśli obserwuje się przesunięcie jonów bądź cząsteczek wchodzących w skład badanego układu mówimy o przejściu typu *przesunięcia*. Mówimy również

o przemianie szklistej, w której następuje „zamrożenie” struktury fazy nieuporządkowanej.

Klasyfikacja przemian fazowych według powyższego podziału może opierać się na pomiarze zmiany entropii w przemianie. Jeśli jej wartość wynosi około $5,7 \frac{J}{mol K}$ to mówimy o przejściu typu porządek-nieporządek. Wynika to z zależności opisującej zmianę entropii określonej następująco:

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{N_1}{N_2} \right), \quad (56)$$

gdzie: R – stała gazowa,

N_1 – liczba możliwych niezależnych, równoważnych pozycji cząsteczek w komórce elementarnej w fazie wysokotemperaturowej,

N_2 – liczba możliwych niezależnych, równoważnych pozycji cząsteczek w komórce elementarnej w fazie niskotemperaturowej.

Dla $N_1 = 2$ oraz $N_2 = 1$ otrzymujemy podaną wyżej wartość ok. $5,7 \frac{J}{mol K}$.

W praktyce przyjmuje się również mniejsze wartości zmiany entropii jako świadczące o przemianie typu porządek-nieporządek. Według autorów pracy [46] dla przejść fazowych pierwszego rodzaju mierzona zmiana entropii da się rozłożyć na dwa składniki: entropię konfiguracyjną oraz entropię objętościową. Entropia konfiguracyjna jest określona wzorem (56), natomiast entropia objętościowa wiąże się ze skokiem objętości w przejściu fazowym. Ten dodatkowy składnik można oszacować jako

$$\Delta S_v = \frac{\alpha}{\beta} \Delta V. \quad (57)$$

II.5. Kwazielastyczne rozpraszanie neutronów (QENS)

Na początek omawiania techniki rozpraszania neutronów przypomnijmy podstawowe wiadomości na temat samego neutronu.

Neutron jest *cząstką elementarną*, składnikiem jądra atomowego. Podstawowe własności neutronu to:

- masa ok. $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg,
- obojętny elektrycznie,

- spin $\frac{1}{2}$,
- moment magnetyczny $-0,9662364 \cdot 10^{-26} \text{ J T}^{-1}$ ($-1,913 \mu_N$),
- średni czas życia swobodnego neutronu – ok. 15 minut.

Obecny stan wiedzy na temat składników materii pozwala nam określić, że neutron nie jest cząstką elementarną w sensie niemożności jego podziału. Składa się on z trzech kwarków – jednego *górnego* i dwóch *dolnych* związanych ze sobą *gluonami*.

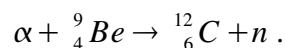
Neutrony można rozpatrywać również jako fale materii zwane falami de Broglie'a. Długość takiej fali określa zależność

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad , \quad (58)$$

gdzie: h – stała Plancka,

p – pęd.

Historycznie pierwszą metodą uzyskania wiązki swobodnych neutronów jest *reakcja jądrowa* cząstek α z izotopem berylu-9:



Silne strumienie neutronów uzyskuje się w *reakcji rozszczepienia* uranu-235. Dobrym źródłem neutronów jest również *reakcja spalacji*, w której wysokoenergetyczne protony rozbijają jądra na wiele fragmentów – wśród nich niezwiązane neutrony.

Również w wyniku oddziaływania *promieniowania kosmicznego* z atmosferą powstają wolne neutrony.

Obecnie w celach badawczych do uzyskania wiązki neutronów wykorzystuje się głównie *reaktory jądrowe* lub *źródła spalacyjne*.

W zależności od ich energii kinetycznej, neutrony można podzielić na neutrony *gorące*, *termiczne* i *zimne* (a nawet *ultrazimne*). Neutrony termiczne mają energię porównywalną z energią ruchu cieplnego. Jeśli podstawimy odpowiednie wartości, dla $T = 295 \text{ K}$ (temperatura pokojowa), otrzymamy:

$$E = k_B T \approx 25 \text{ meV}$$

oraz

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \approx 1,8 \text{ \AA} \quad .$$

Energia neutronów termicznych jest więc porównywalna z energią drgań wewnątrzcząsteczkowych oraz sieciowych (akustycznych) a długość fali de Broglie'a

bliska odległościom międzyatomowym w kryształach.

Swobodne neutrony w zależności od swojej energii mogą różnie oddziaływać z materią. Neutrony o dużych energiach wchodzi w reakcje jądrowe z jądrami materii z ich otoczenia (rozszczepienie uranu zachodzi już w wyniku oddziaływania z neutronami termicznymi) tworząc cząstki naładowane, które z kolei jonizują ośrodek (taki mechanizm jonizacji określa się jako *jonizacja pośrednia*). Wysokoenergetyczne neutrony, w przypadku oddziaływań z niewielkimi jądrami, mogą być również pochłonięte przez jądro, co powoduje przejście jądra do wyższego stanu energetycznego i emisję promieniowania γ , cząstek α lub protonów.

Neutrony o mniejszych energiach ulegają rozpraszaniu na jądram otoczenia. Rozpraszanie to może zachodzić ze zmianą energii – nazywamy je wtedy *nieelastycznym* bądź bez zmiany energii i pędów oddziałującego układu – określamy je wtedy jako *elastyczne*.

W oddziaływaniu z jądrem atomowym neutron może więc wejść w reakcję z jądrem, może być przez jądro rozproszony bądź pochłonięty. Prawdopodobieństwo zajścia dwóch ostatnich zdarzeń nazywamy odpowiednio *przekrojem czynnym na rozpraszanie* σ_s bądź *absorbpcję* σ_a i określamy następująco [47]:

$$I_s = I_0 \sigma_s, \quad I_a = I_0 \sigma_a, \quad (59)$$

gdzie: I_s – natężenie wiązki rozproszonej,

I_a – natężenie wiązki zaabsorbowanej,

I_0 – natężenie wiązki pierwotnej.

Dla niewielkich energii (rzędu kilku meV) σ_a jest proporcjonalny do długości fali de Broglie'a neutronów a więc odwrotnie proporcjonalny do prędkości neutronów.

Jednym z ważniejszych pojęć w opisie doświadczeń rozproszeniowych jest różniczkowy przekrój czynny, który określa natężenie wiązki wychodzącej w danym

kierunku (określonym kątem Ω) $\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}$ oraz podwójnie różniczkowy przekrój czynny

$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega}$, który jest proporcjonalny do natężenia wiązki rozproszonej.

Jednostką przekroju czynnego jest 1 *barn* = 10^{-24} cm^2 .

Oddziaływanie neutron-jądro polega na sprzężeniu spinów (oddziaływanie dipol-dipol), które opisywane jest pseudopotencjałem Fermiego postaci

$$V(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b_i \delta(r - R_i) \quad , \quad (60)$$

gdzie: r opisuje położenie neutronu,

R_i opisuje położenie jądra,

b_i jest długością rozpraszania.

Długość rozpraszania zależy od spinu jądra, rodzaju i izotopu pierwiastka. Ze względu na fakt, że substancja badana może składać się z elementów o różnych długościach rozpraszania, wprowadza się średnie długości rozpraszania: *koherentną* i *niekoherentną* długość rozpraszania

$$b_i^{coh} = \langle b_i \rangle$$

$$b_i^{inc} = \sqrt{\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2} \quad (61)$$

a na tej podstawie określa się przekrój czynny [47]:

$$\sigma_{coh} = 4\pi \langle b \rangle^2, \quad \sigma_{inc} = 4\pi \langle (b - \langle b \rangle)^2 \rangle \quad . \quad (62)$$

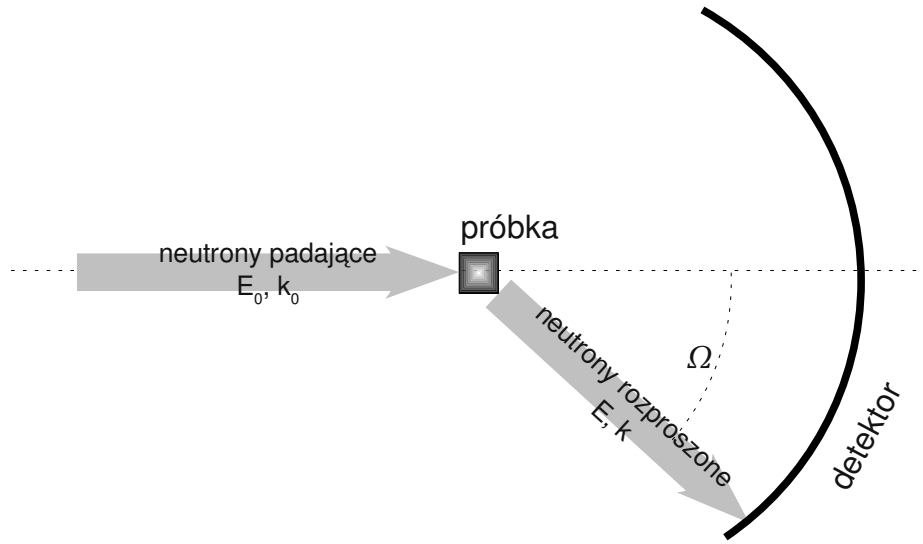
Przykładowo, przekrój czynny na koherentne rozpraszanie neutronu na jądrach wodoru wynosi $\sigma_{coh}(H) = 1,8$ barn, przekrój na niekoherentne rozpraszanie $\sigma_{inc}(H) = 79,9$ barn. Widać więc, że wodór rozprasza głównie niekoherentnie. Przekrój czynny jest sumą tych dwóch składników:

$$\sigma = \sigma_{coh} + \sigma_{inc} \quad . \quad (63)$$

Wodór ma największy przekrój czynny na rozpraszanie neutronów spośród wszystkich pierwiastków chemicznych (dla porównania, dla deuteru $\sigma(D) = 7,6$ barn). Ze względu na to rozpraszanie neutronów wykonuje się na próbkach zawierających wodór. Pozwala to również uzyskać dodatkowe informacje poprzez selektywne *deuterowanie* składowych badanego związku. Można dzięki temu rozróżnić rozpraszanie na pewnych składowych substancji badanej (np. dynamika grupy CH_3 lub grupy OH w metanolu [48]).

Przejdźmy teraz do omówienia eksperymentu rozproszeniowego. Eksperyment taki polega na analizie rozkładu kąтового promieniowania rozproszonego przez badaną substancję umieszczoną na wiązce promieniowania. Na rys. 10 przedstawiono schemat eksperymentu rozpraszania neutronów.

Monochromatyczna wiązka neutronów o energii $E_0 = \hbar\omega_0$ i wektorze falowym k_0 pada na próbkę, na której ulega rozproszeniu pod kątem Ω zmieniając swoją energię oraz wektor falowy. Wiązka rozproszona wykrywana jest przy pomocy detektora.

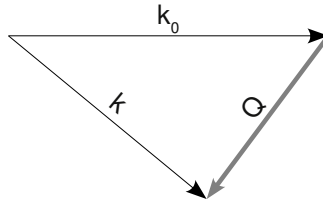


Rys. 10. Schemat eksperymentu rozproszenia neutronów.

Analiza wektorów falowych k przedstawiona została na rys. 11. Wektor Q jest różnicą wektora falowego neutronu rozproszonego i neutronu padającego

$$\begin{aligned}\vec{Q} &= \vec{k} - \vec{k}_0 \\ \Delta p &= p - p_0 = \hbar k - \hbar k_0 = \hbar Q\end{aligned}\quad (64)$$

Wektor ten reprezentuje w przestrzeni odwrotnej przekaz pędu (jak widać z powyższego rozpisania zasady zachowania pędu).



Rys. 11. Wektor przekazu pędu w przestrzeni odwrotnej.

W przypadku $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$ mamy do czynienia z rozpraszaniem sprężystym.

Jak wspomniano wyżej w eksperymencie rozproszeniowym mierzymy ilość neutronów rozproszonych w kąt $\partial\Omega$ w przedziale energii określonym przez $\partial\omega$. Wielkość ta opisywana jest podwójnie różniczkowym przekrojem czynnym, który można zapisać [47] jako

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{1}{4\pi N} \frac{k}{k_0} \left[b_{inc}^2 S_{inc}(Q, \omega) \right] \quad (65)$$

dla jednego rodzaju jąder rozpraszających. Funkcja $S(Q, \omega)$ to tzw. *prawo rozpraszania*. Ze względu na duży przekrój czynny wodoru rozpraszanie neutronów rozważa się w praktyce jako oddziaływanie wiązki neutronów z atomami wodoru badanej

substancji. W przypadku substancji nie zawierającej wodoru, istnieje możliwość badania rozpraszania neutronów. Potrzeba jednak do tego silniejszej wiązki neutronów. Takie badania wykonywane były w Instytucie Laue-Langevin w Grenoble i dotyczyły dyfuzji w gazach [49]. Rozpraszanie koherentne (opisywane koherentnym prawem rozpraszania) dotyczy zjawisk interferencyjnych i dostarcza informacji na temat krótkozasięgowego porządku czy zniekształceń sieci krystalicznej w badanej substancji [48]. Informacji na temat dynamiki poszczególnych atomów wodoru dostarcza funkcja znana jako *niekoherentne prawo rozpraszania* $S_{inc}(Q, \omega)$, którą wprowadza się (za van Hove [50, 51]) jako transformatę fourierowską funkcji korelacji własnej (ang. *self correlation function*) $G(r, t)$. Opisuje ona strukturę i dynamikę próbki. Funkcja korelacji własnej ma postać

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\langle \delta[r + R_i(o) - R_i(t)] \right\rangle, \quad (66)$$

gdzie: N – liczba rozpraszających jąder,

$R_i(t)$ – wektory wodzące i -tego atomu w chwili t .

Prawo rozpraszania możemy więc zapisać następująco:

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iQr} G(r, t) dr dt. \quad (67)$$

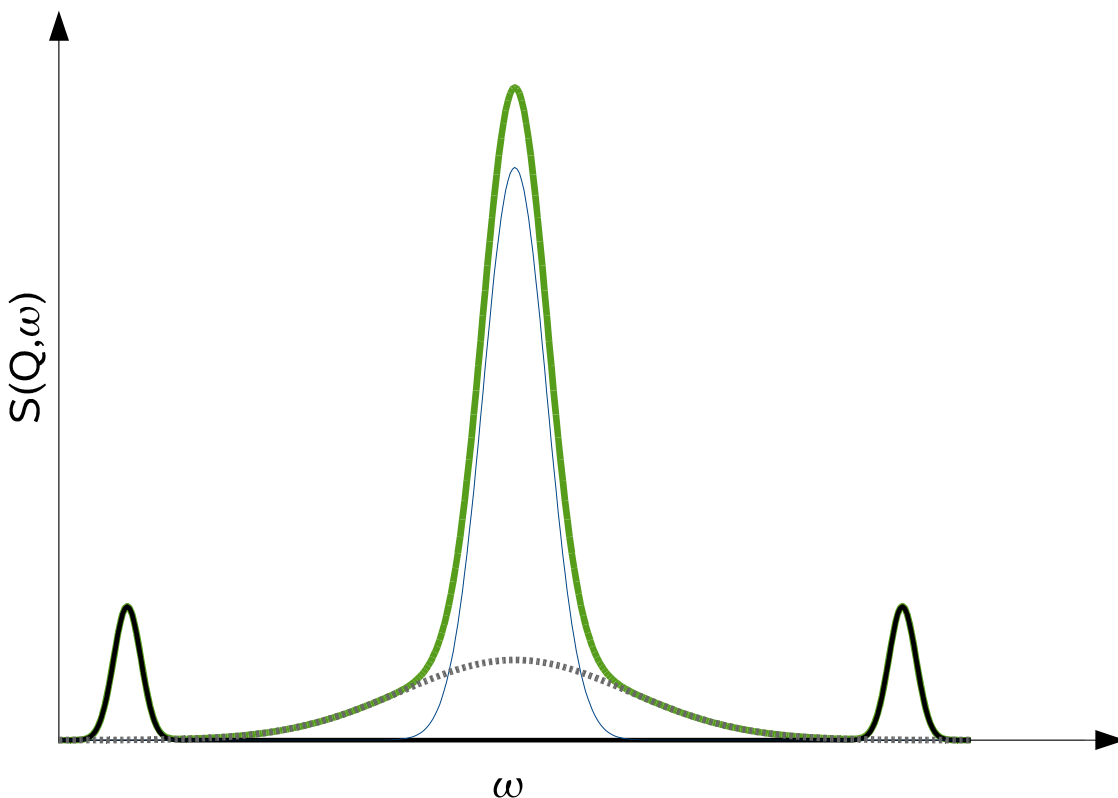
Ze względu na niemożność obliczenia trajektorii poszczególnych atomów stosuje się modele analityczne do określenia ruchów atomów. Prawo rozpraszania mierzone bezpośrednio w eksperymencie QENS jest wtedy splotem teoretycznej zależności wynikającej z założonego modelu z funkcją rozdzielczości aparatury $S_{res}(Q, \omega)$ uzyskaną z pomiaru wykonanego dla wanadu i pomnożonym przez pewien czynnik normalizacji. Wanad jest pierwiastkiem, którego przekrój czynny na niekoherentne rozpraszanie jest bardzo duży; $\sigma_{inc}/\sigma_{coh} = 276$. Z tego względu stosuje się go do kalibracji spektrometru [52].

W przypadku ruchów zlokalizowanych (krótkozasięgowych) teoretyczne (modelowe) prawo rozpraszania zapisuje się ogólnie [53] jako sumę dwóch składników: elastycznego i kwazielastycznego. Składnik elastyczny opisany jest deltą Diraca (w doświadczeniu obserwowaną z pewną szerokością wynikającą z rozdzielczości aparatury) natomiast składnik kwazielastyczny opisuje się sumą funkcji Lorentza.

$$S_{teor}(Q, \omega) = e^{-\langle u^2 \rangle Q^2} \left[A_0(Q) \delta(\omega) + \sum_n A_n(Q) L_n(\tau_n, \omega) \right], \quad (68)$$

gdzie: A_0 – elastyczny czynnik struktury (EISF),
 A_n – kwazielastyczne czynniki struktury (QISF),
 τ_n – czasy korelacji dla poszczególnych ruchów,
 $e^{-\langle u^2 \rangle Q^2}$ – czynnik Debye'a-Wallera,
 $\langle u^2 \rangle$ – średnie kwadratowe przesunięcie.

Kształt funkcji opisanej przez (68) (dla $n = 1$) przedstawia rys. 12.



Rys. 12. Prawo rozpraszania (gruba linia) wraz ze składnikami: elastycznym (ciągła cienka linia), kwazielastycznym (przerywana linia) oraz nieelastycznymi (boczne). W cieczech nie występuje składnik elastyczny.

W przypadku danych uzyskanych z pomiaru kwazielastycznego rozpraszania neutronów składnik elastyczny przybliża się zwykle krzywą Gaussa.

Badanie różnych rodzajów ruchu metodą QENS

Modele ruchów molekuł badanych przy pomocy techniki QENS dzielą się na modele opisujące długozasięgowe dyfuzje atomów bądź cząsteczek oraz modele opisujące krótkozasięgowe ruchy rotacyjne bądź oscylacyjne cząsteczek lub ich składowych.

Ze względu na złożoną postać matematyczną modeli często powstają trudności interpretacyjne dlatego stosuje się specjalne oprogramowanie do analizy danych

doświadczalnych.

Poprzez określenie analitycznej (teoretycznej) postaci funkcji $A_i(Q)$ konstruuje się model ruchu. Wstawiając te zależności do równania (68) uzyskujemy postać prawa rozpraszania, do której można dopasowywać dane doświadczalne. Z dopasowania tego uzyskuje się wartości parametrów modelu.

Skupimy się teraz na modelach ruchów zlokalizowanych. Ruchy te opisywane są jako skoki między równoważnymi lub nierównoważnymi położeniami rozmieszczonymi równomiernie na okręgu.

Ogólna postać prawa rozpraszania będzie wtedy następująca:

$$S_{inc}(Q, \omega) = A_0(Q) \delta(\omega) + \sum_{n=1}^{N-1} A_n(Q) \frac{1}{\pi} \frac{\tau_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2}, \quad (69)$$

gdzie:

$$A_n(Q) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N j_0(Q r_k) \cos\left(\frac{2nk\pi}{N}\right), \quad (70)$$

$$\tau_n^{-1} = 2 \tau^{-1} \sin^2\left(\frac{n\pi}{N}\right), \quad (71)$$

$$r_k = 2r \sin\left(\frac{k\pi}{N}\right). \quad (72)$$

Oznaczenia w powyższych wzorach:

r – promień okręgu, na którym rozmieszczone są położenia,

r_k – odległości między poszczególnymi położeniami (np. r_1 to odległość między najbliższymi położeniami),

τ - czas rezydencji protonu na określonej pozycji,

τ_n - czas korelacji dla n-tego składnika kwazielastycznego.

Sytuacja zmienia się w przypadku nierównoważnych pozycji. Wtedy należy wprowadzić osobno czasy rezydencji w poszczególnych położeniach.

Ponieważ prawo rozpraszania składa się z czynnika elastycznego oraz kwazielastycznego, można wyznaczyć ich wzajemny stosunek, co jest pomocne w określeniu modelu ruchu występującego w badanej substancji. W tym celu wprowadza się tzw. *elastyczny czynnik struktury* (ang. EISF), który definiuje się jako

$$EISF = \frac{I_{el}(Q)}{I_{el}(Q) + I_{qel}(Q)}, \quad (73)$$

gdzie: $I(Q)$ – intensywność danego składnika piku.

Z powyższej definicji widać, że w przypadku oddziaływania wyłącznie elastycznego mamy $EISF = 1$.

Długozasięgowa dyfuzja

Rozważając długozasięgową dyfuzję bierzemy pod uwagę zjawisko transportu masy. Poruszające się w przypadkowych kierunkach cząsteczki (bądź cząstki) podlegają ciągłym zderzeniom. Pomiędzy dwoma zderzeniami poruszają się prostoliniowo. Po zderzeniu poruszają się w dowolnym kierunku, niezależnym od poprzedniego. Ruch taki określa się mianem *ruchów Browna*.

Dyfuzja jest zjawiskiem związanym ze zmianą rozkładu stężenia substancji w czasie. Opisuje je prawo Ficka, które mówi, że szybkość dyfuzji j (zmiana ilości masy w danym obszarze w jednostce czasu) jest proporcjonalna do *gradientu stężenia* C . Współczynnikiem proporcjonalności jest tu *stała dyfuzji* D :

$$j = -D \text{grad } C \quad . \quad (74)$$

Niekoherentne prawo rozpraszania może być wyprowadzone z prawa Ficka i ma postać

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D Q^2}{\omega^2 + (D Q^2)^2} \quad . \quad (75)$$

Prawo rozpraszania ma tu postać *funkcji Lorentza* z parametrami ω i DQ^2 . Z dopasowania przebiegu zależności (75) można więc bezpośrednio uzyskać stałą dyfuzji D .

Prawo rozpraszania dla dyfuzji translacyjnej często dopasowuje się na podstawie modelu Chudley'a-Elliotta. Model ten rozważa swobodny ruch cząsteczek przez sieć krystaliczną zakładając równoważność wszystkich punktów przestrzeni, brak korelacji między dyfundującymi cząsteczkami i między kolejnymi położeniami. Nieistotny jest też czas przebywania na określonej pozycji, w trakcie którego cząsteczka drga wokół położenia równowagi.

W przypadku próbek monokrystalicznych przy niskich kątach rozpraszania można opisywać prawo rozpraszania funkcją analogiczną do (75), przy czym szerokość połówkowa funkcji Lorentza $\Delta\omega$ dąży do DQ^2 dla $Q \rightarrow 0$.

Dla próbek polikrystalicznych szerokość połówkowa przedstawia się następująco:

$$\Delta\omega(Q) = \frac{1}{\tau} \left[1 - \frac{\sin Ql}{Ql} \right] \quad , \quad (76)$$

gdzie l – droga swobodna cząsteczki.

Współczynnik dyfuzji określa wtedy zależność (znana jako wzór Einsteina)

$$D = \frac{l^2}{6\tau} . \quad (77)$$

W przypadku izotropowej dyfuzji w płaszczyźnie (np. membrany biologiczne) do wzoru (76) bierzemy pod uwagę składowe wektora Q prostopadłe do tej płaszczyzny. Wtedy współczynnik dyfuzji ma postać

$$D = \frac{l^2}{4\tau} . \quad (78)$$

II.6. Spektroskopia mionowa

Na wstępie omawiania technik spektroskopii mionowej podamy podstawowe informacje na temat mionów.

Mion jest cząstką elementarną, leptonem posiadającym jednostkowy ładunek elektryczny ujemny lub dodatni (antymion). Mion oznaczamy literą μ (odpowiednio μ^- lub μ^+). Mion wykazuje duże podobieństwo do elektronu (bądź pozytonu), dlatego też często podstawia się do cząsteczek tworząc rodniki (cząsteczki z niesparowanym elektronem) bądź tworzy wodoropodobny „kwaziatom” o nazwie mionium (μ^+e^-), który można rozpatrywać jako najlżejszy izotop wodoru. Mion jest jednak znacznie cięższy od elektronu – jego masa jest ok. 207 razy większa od masy elektronu (wynosi 105,6 MeV).

Mion, tak jak elektron, posiada spin połówkowy – jest więc fermionem. Jego moment magnetyczny wynosi $3,18 \mu_p$ (momentu magnetycznego protonu).

W dalszej części opisu skupimy się nad mionami o ładunku dodatnim ponieważ spośród kilku ośrodków zajmujących się badaniami mionowymi tylko jeden stosuje miony o ładunku ujemnym jak również badania przedstawione w niniejszej pracy były wykonywane z wykorzystaniem mionów μ^+ .

Miony powstają pod wpływem promieniowania kosmicznego w górnych warstwach atmosfery i stąd docierają na powierzchnię Ziemi. Ich natężenie nie jest jednak zbyt wielkie (na powierzchnię 1 m^2 może ich padać kilkadziesiąt w ciągu minuty).

Do celów badawczych stosuje się spolaryzowane wiązki otrzymywane w wyniku rozpadu pionu

$$\begin{aligned}\pi^+ &\rightarrow \mu^+ + \nu_\mu \\ \pi^- &\rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu\end{aligned}$$

powstałego w wyniku bombardowania tzw. targetu grafitowego wiązką protonów:

$$p + p \rightarrow \pi^+ + p + n$$

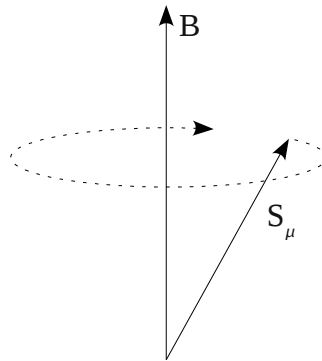
(czas życia uzyskanego w tym rozpadzie pionu wynosi ok. 26 ns). Ponieważ spin pionu wynosi 0 a skrętność h neutrino mionowego jest określona ($h = 1$ dla neutrino, $h = -1$ dla antyneutrino mionowego) to w procesie rozpadu pionu powstaje całkowicie spolaryzowana wiązka mionów [54].

Mion jest cząstką nietrwałą – jego średni czas życia wynosi 2,19 μ s. Po tym czasie rozpada się na pozyton oraz dwa neutrino:

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu \quad .$$

Powyższy proces charakteryzuje się łamaniem symetrii, co objawia się tym, że powstały pozyton porusza się w kierunku wektora spinu mionu. Łamanie symetrii polega tu na tym, że w przyrodzie występuje tylko taki proces – bez procesu lustrzanego, tzn. nie ma procesu, w którym pozyton porusza się w kierunku przeciwnym do kierunku wektora spinu mionu.

W polu magnetycznym mion podlega tzw. *precesji Larmora* (rys. 13).



Rys. 13. Precesja spinu mionu w polu magnetycznym.

Częstość precesji jest określona współczynnikiem giromagnetycznym γ_μ oraz indukcją pola magnetycznego B :

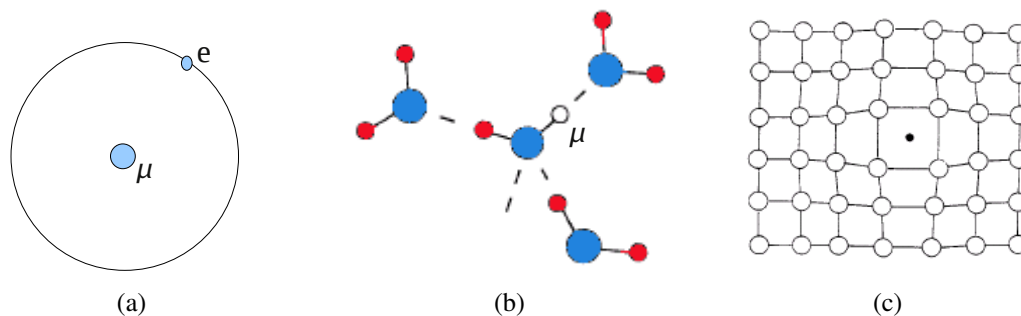
$$\omega_\mu = \gamma_\mu B \quad . \quad (79)$$

Zjawisko to wykorzystane jest także w innych rodzajach spektroskopii, takich jak jądrowy rezonans magnetyczny (precesja protonów), czy elektronowy rezonans spinowy (precesja elektronu).

Pole magnetyczne B może być polem zewnętrznym bądź polem lokalnym w próbce – ogólnie jest to złożenie wszystkich pól występujących w próbce. Ze względu na duży

moment magnetyczny mionu stanowi on bardzo czuły próbnik lokalnego pola magnetycznego.

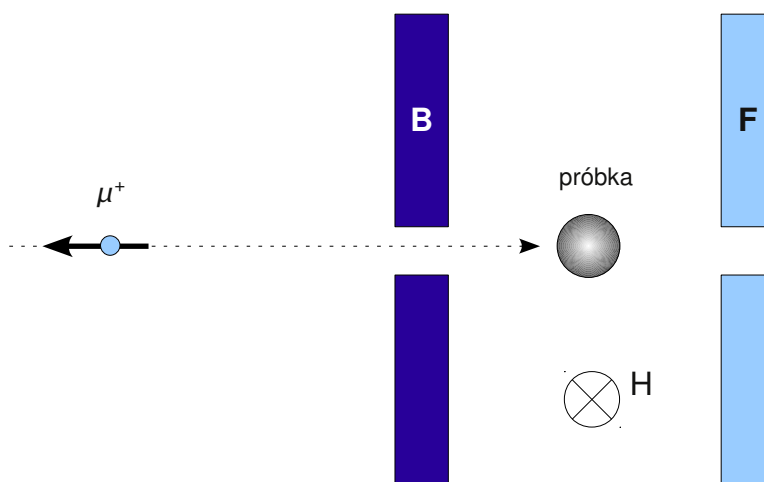
Jak już to było wspomniane, mion wraz z elektronem tworzy atom zwany mionium pełniąc w nim rolę jądra atomowego. Mion może się też podstawić w miejsce protonu w cząsteczki tworząc rodnik. Może też umieścić się w położeniu międzywęzłowym sieci krystalicznej. Sytuacje te ilustruje rys. 14.



Rys. 14. Mion tworzący (a) mionium, (b) podstawiony do cząsteczki wody, (c) w położeniu międzywęzłowym sieci krystalicznej (b, c – źródło: [55]).

Spektroskopia mionowa wykorzystuje fakt łamania symetrii podczas rozpadu mionu oraz jego czułość na pole magnetyczne. Obserwując kierunki uchodzących z próbki pozytonów i wiedząc, że wiązka mionów padających na próbkę jest praktycznie w 100% spolaryzowana, można określić wpływ otoczenia umieszczonego w próbce mionu na jego precesję.

Schemat eksperymentu przedstawia rys. 15. Spolaryzowana wiązka mionów pada na próbkę. Po rozpadzie mionu na jeden z detektorów (wsteczny B lub przedni F) pada pozyton. Próbkę umieszcza się w polu magnetycznym H .



Rys. 15. Schemat eksperymentu mionowego.

Kierunek spinu mionu wskazuje strzałka. Kierunek ten wynika z rozkładu spinów

w reakcji rozpadu pionów (tworzenia wiązki mionów). Jeśli rozpad mionu nastąpi zanim nastąpi jego implantacja, pozyton zostanie wykryty przez detektor wsteczny. Jeśli nastąpi implantacja i przed rozpadem mion zacznie precesować, pozyton będzie mógł być wykryty przez detektor przedni. Liczba zliczeń z obu detektorów w funkcji czasu daje w sumie zanik eksponencjalny, natomiast ich względna różnica stanowi tzw. *funkcję asymetrii* $A(t)$ [56]:

$$A(t) = \frac{N_B(t) - N_F(t)}{N_B(t) + N_F(t)}, \quad (80)$$

gdzie: N_B – ilość zliczeń detektora tylnego,

N_F – ilość zliczeń detektora przedniego.

Funkcja asymetrii jest funkcją okresową, której amplituda zależy m. in. od polaryzacji wiązki (której wartość jest bardzo bliska 1), efektywności wykrywania pozytonów o różnych energiach przez detektory. Opisuje ona polaryzację mionów w próbce. Znormalizowana do 1 funkcja asymetrii postaci

$$G(t) = \frac{A(t)}{A_{max}} \quad (81)$$

nosi nazwę *funkcji autokorelacji spinu* a czasem po prostu *funkcją relaksacji* ponieważ określa zależność czasową polaryzacji spinu mionu. Teoretyczna postać funkcji (81) dana jest *funkcją relaksacji Kubo-Toyabe*:

$$G(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} e^{-\Delta^2 t^2 / 2} (1 - \Delta^2 t^2), \quad (82)$$

gdzie Δ określa szybkość relaksacji [56] (lub szerokość rozkładu pola magnetycznego widzianego przez mion).

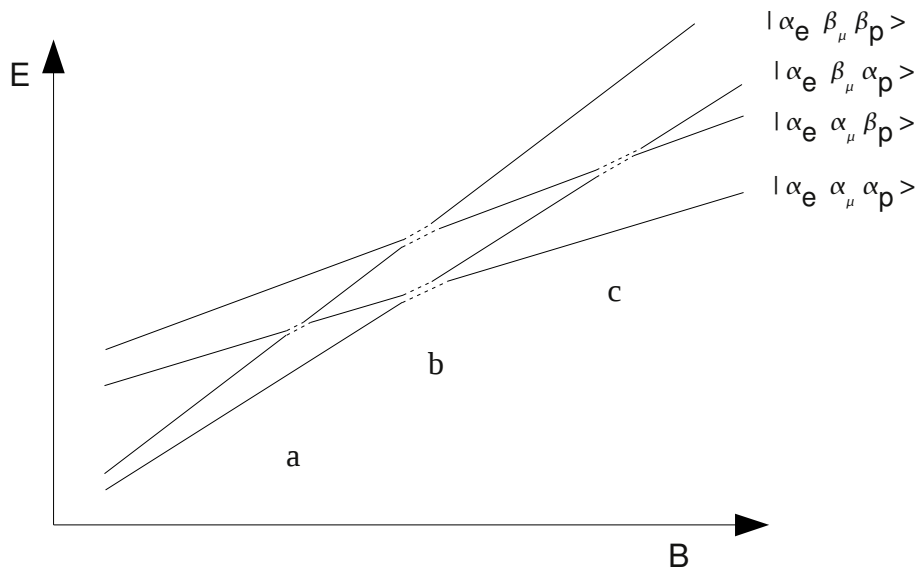
Skrót μ SR dotyczący techniki spektroskopii mionowej rozwija się na trzy sposoby:

- rotacja spinu mionu (ang. *Muon Spin Rotation*),
- relaksacja spinu mionu (ang. *Muon Spin Relaxation*),
- rezonans spinu mionu (ang. *Muon Spin Resonance*),

w zależności od sposobów reakcji mionu (a właściwie jego spinu) na warunki w jakich uległ implantacji w próbce.

Mówimy też o technice *rezonansu wzbronionych skrzyżowań poziomów energetycznych* (ang. *Muon Avoided Level Crossing Resonance*; ALC- μ SR), która wykorzystuje krzyżowanie się magnetycznych poziomów energetycznych w zewnętrznym polu

magnetycznym równoległym bądź antyrównoległym do kierunku spinu mionu. Metodę tę stosowano w niniejszej pracy. W warunkach takich stany własne energii są mieszaniną stanów zeemanowskich (tzn. wynikłych z rozszczepienia Zeemana poziomów energetycznych w zewnętrznym polu magnetycznym) spinów biorących udział w oddziaływaniu. Wtedy energia zależy liniowo od pola magnetycznego. Ponieważ wielkość rozszczepienia zależy od momentu magnetycznego cząstki, więc poszczególne linie poziomu energetycznego w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego mogą mieć różne nachylenia. Obrazuje to rys. 16, na którym dla przykładu pokazano krzyżujące się poziomy energetyczne niesparowanego elektronu, mionu i protonu (jako najprostszego przykładu jądra).



Rys. 16. Krzyżowanie się poziomów energetycznych oddziałujących cząstek: elektronu, mionu i protonu (źródło: [57]).

- a) przeskok spinów mionu i protonu w takie same stany (ang. *muon-proton spin flip-flip*),
- b) przeskok spinu mionu (ang. *muon spin flip*),
- c) przeskok spinów mionu i protonu w przeciwne stany (ang. *muon-proton spin flip-flop*).

Sytuacja taka jest typowa w mionopochodnych rodnikach, w których mamy niesparowany elektron, implantowany mion oraz jądro. W wysokim polu magnetycznym, przy założeniu, że elektron nie zmienia spinu, układ taki może mieć cztery stany

$$|\alpha_e \beta_\mu \beta_p\rangle, |\alpha_e \beta_\mu \alpha_p\rangle, |\alpha_e \alpha_\mu \beta_p\rangle, |\alpha_e \alpha_\mu \alpha_p\rangle,$$

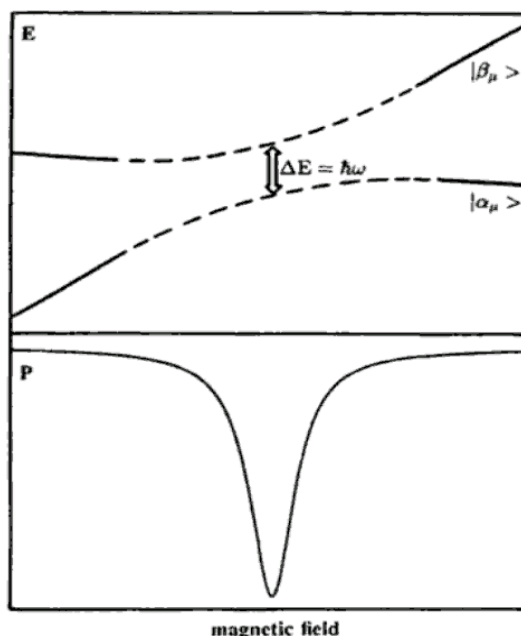
wynikające z przeskoku spinu mionu bądź protonu. Przejście obrazowane na rys. 16a ma regułę wyboru $|\Delta M| = 2$ a rezonans nazywamy rezonansem typu Δ_2

($M = m_e + m_\mu + m_p$ stanowi całkowitą liczbę kwantową).

Przypadek na rys. 16b o regule wyboru $|\Delta M| = 1$ to rezonans typu Δ_1 . Rezonans ten określa się jako precesję mionu wokół wektora pola efektywnego złożonego z poprzecznego składnika lokalnego pola magnetycznego (składnik podłużny znika w polu zewnętrznym) i pola zewnętrznego. Z tego względu jest on niezwykle czuły na anizotropię otoczenia i nieobecny w przypadkach izotropowych [58, 59]. Rezonans ten daje informacje odnośnie oddziaływania między mionem a niesparowanym elektronem.

Rys. 16c przedstawia przypadek z regułą wyboru $\Delta M = 0$. Określamy go jako rezonans Δ_0 . Amplituda pików tego rezonansu jest proporcjonalna do stałej struktury nadsubtelnej mionu i jądra. Rezonans Δ_0 jest czuły na dynamikę ruchu – jego amplituda jest proporcjonalna do szybkości ruchów molekularnych w badanej substancji [60].

Na rys. 17 pokazano wpływ krzyżowania się poziomów energetycznych na zależność polaryzacji spinu mionu w eksperymencie LF- μ SR (ang. *longitudinal field μ SR*).

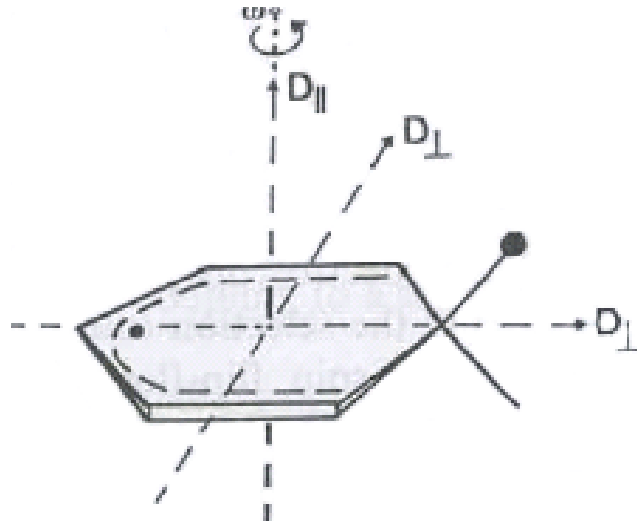


Rys. 17. Wpływ krzyżowania się poziomów energetycznych na zależność polaryzacji mionu od pola magnetycznego (źródło: [59]).

Krzywe rezonansowe dopasowuje się do odpowiednich modeli złożonych zwykle z funkcji Lorentza lub funkcji proszkowych (ang. *powder function*). Modele te zawierają zwykle wiele (nawet kilkadziesiąt) parametrów. Na kształt krzywej wpływ ma rodzaj dynamiki molekularnej obserwowanej w badanej substancji.

Oddziaływanie nadsubtelne mion-elektron w rodnikach organicznych ma charakter anizotropowy. Dynamika orientacyjna prowadzi do uśredniania tensora

opisującego anizotropię. W przypadku rotacji rodnika wokół osi, tensor ten posiada symetrię osiową. Taki tensor oznacza się przez D [60]. Składowe tensora sprzężenia mion-elektron przedstawia rys. 18, na którym pokazano rodnik cykloheksadienylu obracający się wokół swojej osi.



Rys. 18. Składowe tensora sprzężenia mion-elektron przedstawione na rodniku cykloheksadienylu (źródło: [60]).

Polaryzacja mionu określona jest zależnością

$$\overline{P}_z(B, \theta) = 1 - \frac{\frac{1}{2} q^2 P_z^0}{\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 + q^2 + (\nu_\mu - \nu_\mu^0)^2}, \quad (83)$$

gdzie:

$$q = D_{zz} = \frac{3}{2} D_\perp^\mu \cos \theta \sin \theta, \quad (84)$$

$$\nu_\mu^0 = m_s [A_{iso}^\mu + D_\perp^\mu (2 \cos^2 \theta - 1)] \quad (85)$$

P_z^0 – początkowa polaryzacja mionu,

ν_μ – częstotliwość precesji mionu,

$D_\perp^\mu$ – składowa anizotropowa tensora sprzężenia mion-elektron,

A_{iso}^μ – stała sprzężenia izotropowego,

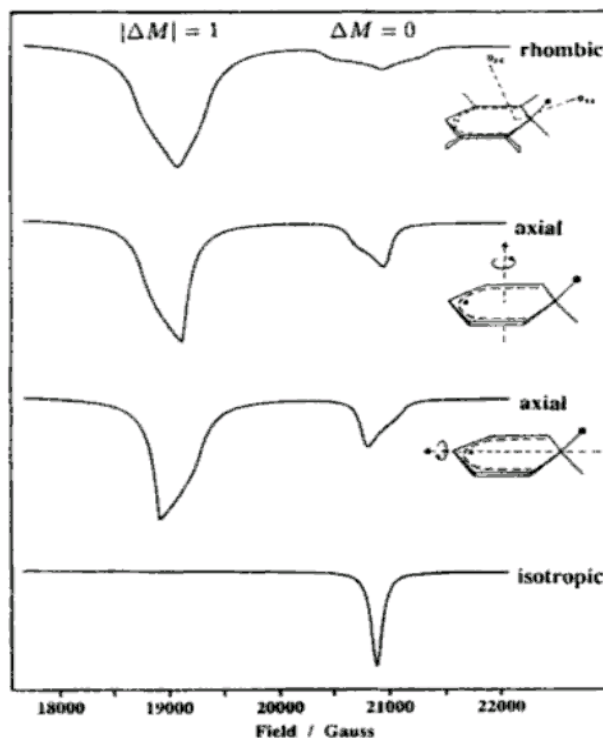
θ – kąt między osią symetrii a kierunkiem pola.

W przypadku próbki proszkowej należy powyższe równanie scałkować po kącie θ .

Polaryzacja mionu jest wielkością mierzoną w eksperymencie ALC- μ SR. Rezonans jest reprezentowany przez spadek wartości asymetrii na wykresie.

W przypadku próbki proszkowej całkowanie po kącie θ prowadzi do bardziej

złożonych kształtów linii rezonansowych. Kształt ten zależy od rodzaju dynamiki występującej w danej sytuacji (relaksacja, reorientacje, wymiana spinów). W przypadku izotropowym linia rezonansowa ma kształt funkcji Lorentza. Wpływ dynamiki na kształt linii na przykładzie reorientacji cząsteczki benzenu przedstawiono na rys. 19. Jak widać, po rodzaju linii można zidentyfikować rodzaj reorientacji.

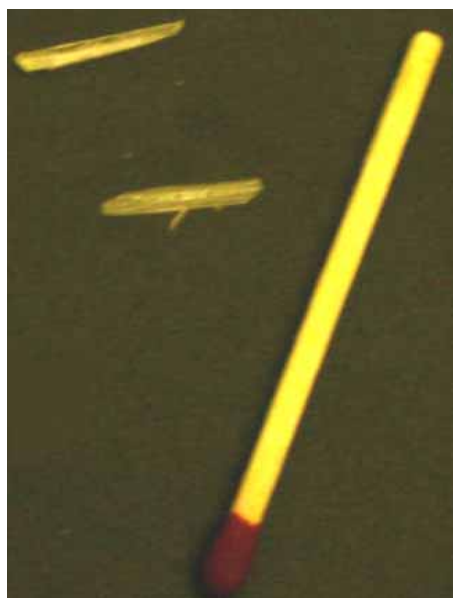


Rys. 19. Fragment symulowanego widma ALC- μ SR dla benzenu. Sposób rotacji cząsteczki wokół własnej osi wpływa na kształt linii (źródło: [59]).

III. Wyniki badań i dyskusja

III.1. Przygotowanie próbek

Przygotowanie związku inkluzyjnego tiomocznika z bromkiem pirydyniowym opisane jest szczegółowo w pracy [11]. Jest to proces kilkuetapowy i dotyczy wszystkich substancji z rodziny związków tiomocznika z solami pirydyniowymi. Pierwszym etapem jest uzyskanie soli pirydyniowej – w naszym przypadku bromku pirydyniowego $[C_5H_6N]^+Br^-$ – przez zmieszanie stechiometrycznych ilości pirydyny i kwasu bromowodorowego. Uzyskuje się to przez powolne dodawanie pirydyny do kwasu przy ciągłym mieszaniu. Po osuszeniu uzyskana substancja poddana została rekrytalizacji w etanolu. Następnie stechiometryczne ilości tiomocznika $S=C(NH_2)_2$ i bromku pirydyniowego (dwie cząsteczki tiomocznika na jedną cząsteczkę bromku pirydyniowego) zmieszano i rozpuszczano w wolno podgrzewanym, mieszanym etanolu. Uzyskany roztwór pozostawiono do ostygnięcia. Z trakcie ostygnięcia w naczyniu uzyskano niewielkie kryształy o kształcie igły o długości 1-2 cm i grubości do ok. 1 mm. Zostały one przefiltrowane i poddane rekrytalizacji. Podjęto próbę ponownej krystalizacji zarówno w roztworze wodnym jak i w roztworze z etanolem. W przypadku roztworu wodnego nie uzyskano zadowalających efektów.



Rys. 20. Przykładowe kryształy TPyBr (dla porównania pokazano zapalną).

Przykładowe egzemplarze monokryształu TPyBr uzyskane po rekrytalizacji związku

pokazano na rys. 20. Kryształy te poddano ponownej krystalizacji w etanolu. Wykonane zostały pomiary rozpuszczalności uzyskanej substancji. Na ich podstawie uzyskana została krzywa rozpuszczalności wykorzystywana w procesie krystalizacji próbek.

Na potrzeby większości wykonanych w niniejszej pracy pomiarów wykorzystywane były próbki proszkowe, mielone w moździerzu i przeważnie również pastylkowane (stosowano ciśnienie do 200 MPa). Do pomiarów dielektrycznych na powierzchni pastylek jako elektrody stosowano wyłącznie pastę srebrną.

Ze względu na rozmiary kryształów i ich kształt pomiary na próbkach monokrystalicznych były zdecydowanie utrudnione.

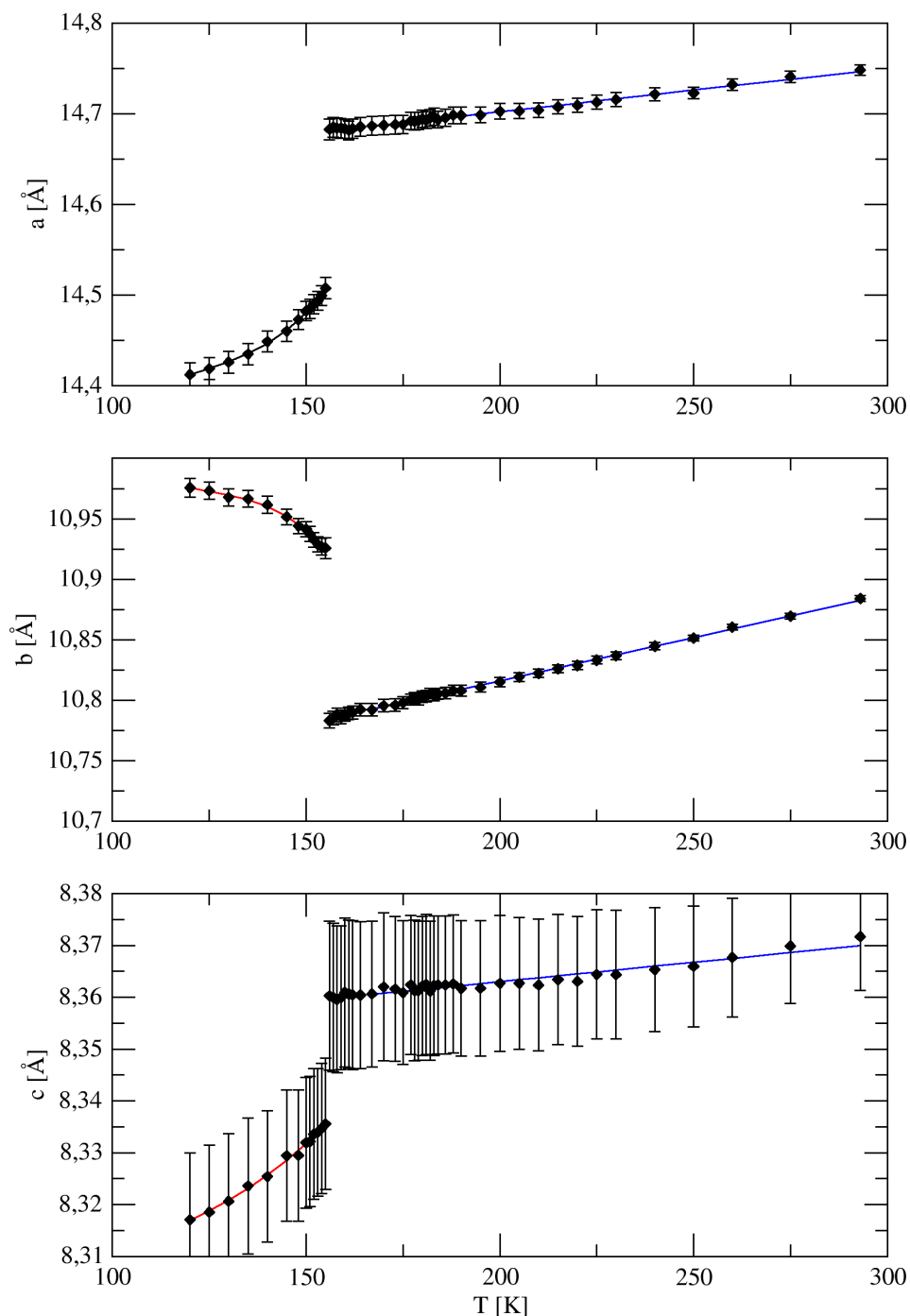
III.2. Dylatometria rentgenowska

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej wykonane były dla kryształu związku inkluzyjnego tiomocznika i bromku pirydyniowego w celu określenia stałych sieci i ich zależności od temperatury. Przy pomocy tej techniki określono też charakter jednej z przemian fazowych zachodzących w badanej substancji.

Eksperyment przeprowadzony został na czteroślupowym dyfraktometrze KUMA typu KM4 wyposażonym w lampę rentgenowską $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$), detektor punktowy oraz przystawkę niskotemperaturową typu Oxford Cryosystem 700 Series Cryostream Cooler o zakresie temperatur 80-400 K.

W celu uzyskania wyników analizowane były 32 wybrane refleksy. Pomiary wykonywano na próbce monokrystalicznej w postaci niewielkiej igiełki o długości ok. 3 mm wybranej tak, aby nie miała ona żadnych zrostów bądź innych defektów. Wiązka była skupiona na końcu próbki. Zwykle w badaniach dyfrakcyjnych stosuje się próbki o mniejszych rozmiarach. Jednak mechaniczne skrócenie próbki mogło doprowadzić do naprężeń i defektów wpływających na jakość pomiarów.

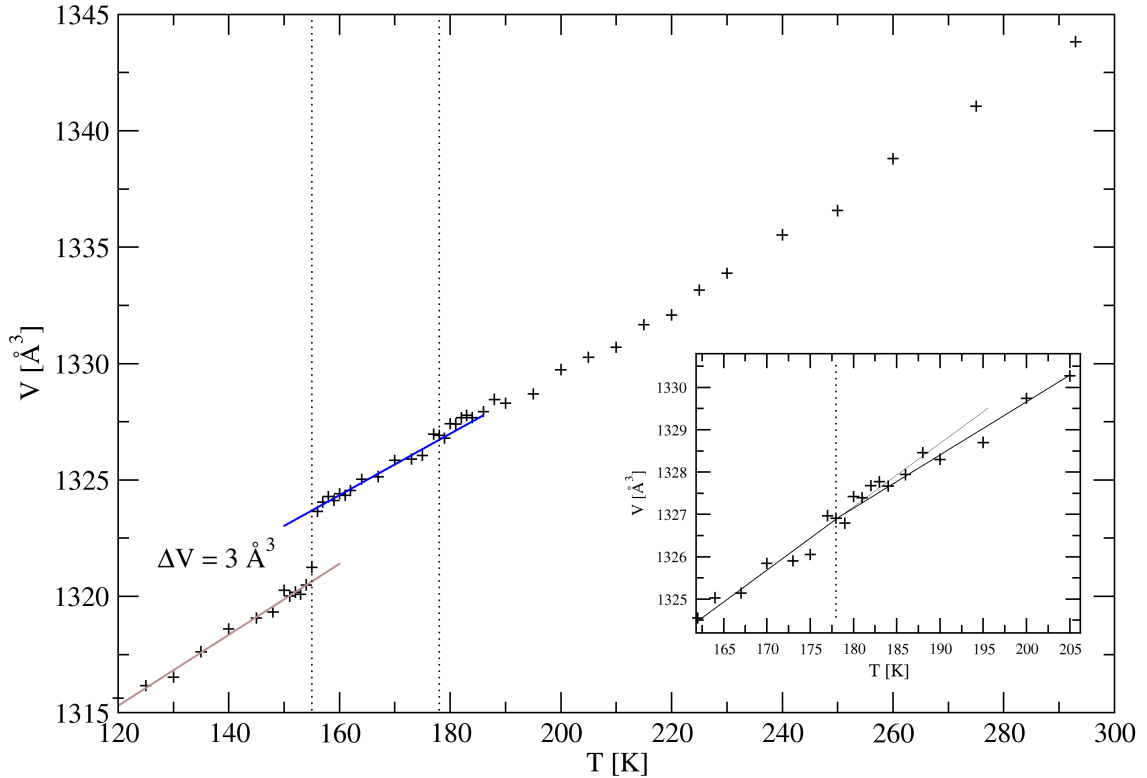
Na rys. 21 przedstawiona jest zależność temperaturowa stałych sieci kryształu TPyBr. W przypadku stałej a w fazie pośredniej przedstawiono 1/3 jej wartości (w fazie pośredniej ma miejsce potrojenie komórki elementarnej).



Rys. 21. Zależność stałych sieciowych od temperatury dla TPyBr wyznaczone metodą XRD podczas chłodzenia próbki. W fazie pośredniej dla stałej a przedstawiono 1/3 wartości.

W związku inkluzyjnym tiomocznika i bromku pirydyniowego występują dwa przejścia fazowe. Występują one w temperaturach: $T_1=178$ K i $T_2=155$ K. Przejście w temperaturze T_1 to przejście drugiego rodzaju, w zależności parametrów sieci krystalicznej od temperatury trudno dostrzegalne. Jako przemiana ciągła, uwidacznia się zwykle poprzez zmianę nachylenia zależności stałej sieci od temperatury. Nieznaczne nachylenie zależności objętości komórki elementarnej od temperatury można zauważyć w pobliżu temperatury przemiany na rys. 22 (cienka linia na wstawce rysunku stanowi

przedłużenie linii z fazy pośredniej do fazy wysokotemperaturowej). Duża wartość niepewności utrudnia uzyskanie wartości współczynnika $\frac{\partial T_c}{\partial p}$ dla przemiany ciągłej (wzór 55), chociaż można z pewnością stwierdzić, że jego wartość jest większa od zera (patrz rys. 9).



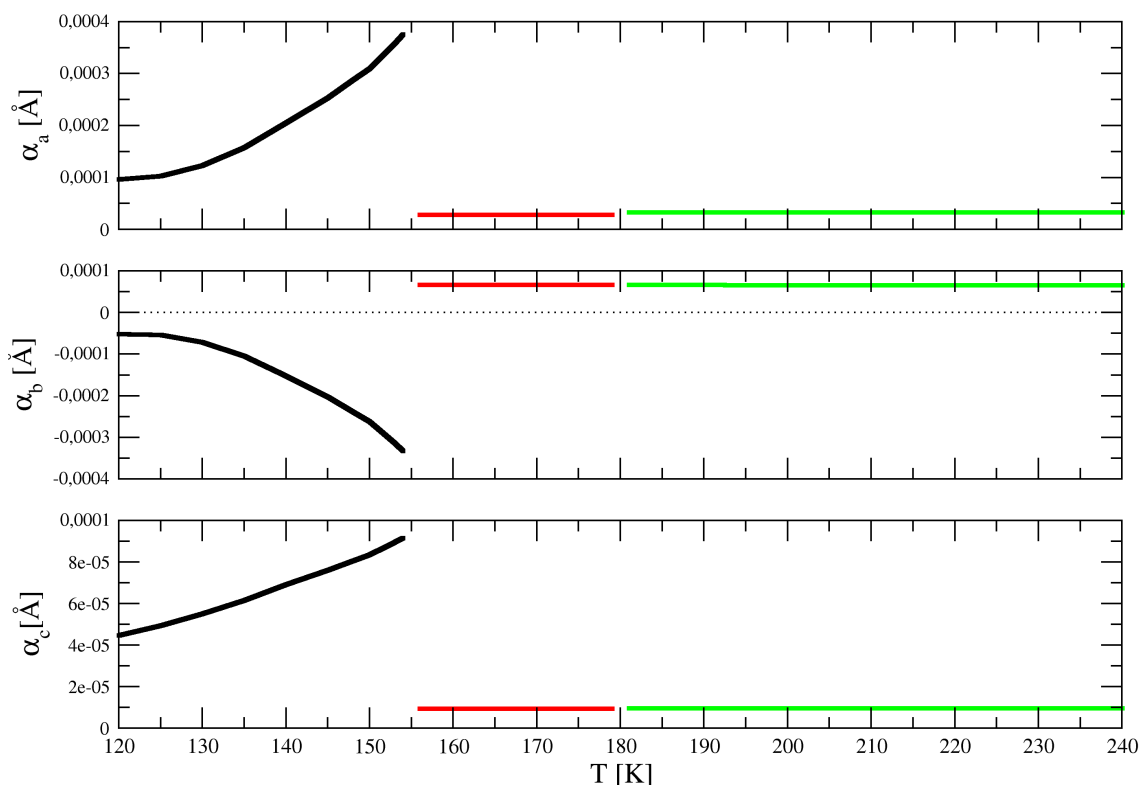
Rys. 22. Zależność temperaturowa objętości komórki elementarnej związku TPyBr.

Przejście w temperaturze T_2 ma charakter nieciągły – widoczny jest wyraźny skok objętości komórki elementarnej. Jest to uwidocznione na rys. 21 przedstawiającym zależność stałych sieci od temperatury oraz rys. 22 obrazującym zależność temperaturową objętości komórki elementarnej. Mimo dużych niepewności pomiarowych dla stałej c , punkty leżą bardzo regularnie a jej wartość w temperaturze 295 K pokrywa się z wartością podaną przez Prouta et. al. [11]. Wyznaczona wartość

skoku objętości posłużyć może do wyznaczenia wartości współczynnika $\frac{\partial T_c}{\partial p}$ (wzór 54) określającego kierunek przesunięcia temperatury przejścia fazowego pod wpływem ciśnienia.

Na podstawie pomiarów zależności parametrów sieciowych od temperatury wyznaczono współczynniki rozszerzalności liniowej. Zależność temperaturowa współczynników rozszerzalności liniowej α_i została przedstawiona na wykresie

(rys. 23). W fazie niskotemperaturowej współczynniki α_i zależą od temperatury nieliniowo. W fazie pośredniej i wysokotemperaturowej są liniowe. Ich wartości (dla fazy pośredniej i wysokotemperaturowej) zebrane zostały w tabeli 2 dla ustalonych wartości temperatury.



Rys. 23 Zależność temperaturowa współczynników rozszerzalności liniowej uzyskana z aproksymacji zależności temperaturowej stałych sieciowych.

Tab. 2. Współczynniki rozszerzalności liniowej TPyBr (na podstawie pomiarów XRD).

stała sieciowa	współczynniki rozszerzalności liniowej $\alpha_{a,b,c} [K^{-1}]$	
	faza wysokotemperaturowa (T = 210 K)	faza pośrednia (T = 166 K)
a	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
b	$(6,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(6,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
c	$(0,97 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$(0,94 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$

Wartości liniowych współczynników rozszerzalności ukazują anizotropię struktury kryształu. Współczynniki dla stałych sieciowych a i b mają porównywalne do siebie wartości natomiast dla stałej c współczynnik jest wyraźnie mniejszy. Mniejsza wartość współczynnika α_c (w porównaniu do współczynników α_a i α_b) wynika z pewnością z dużej sztywności struktury gospodarza.

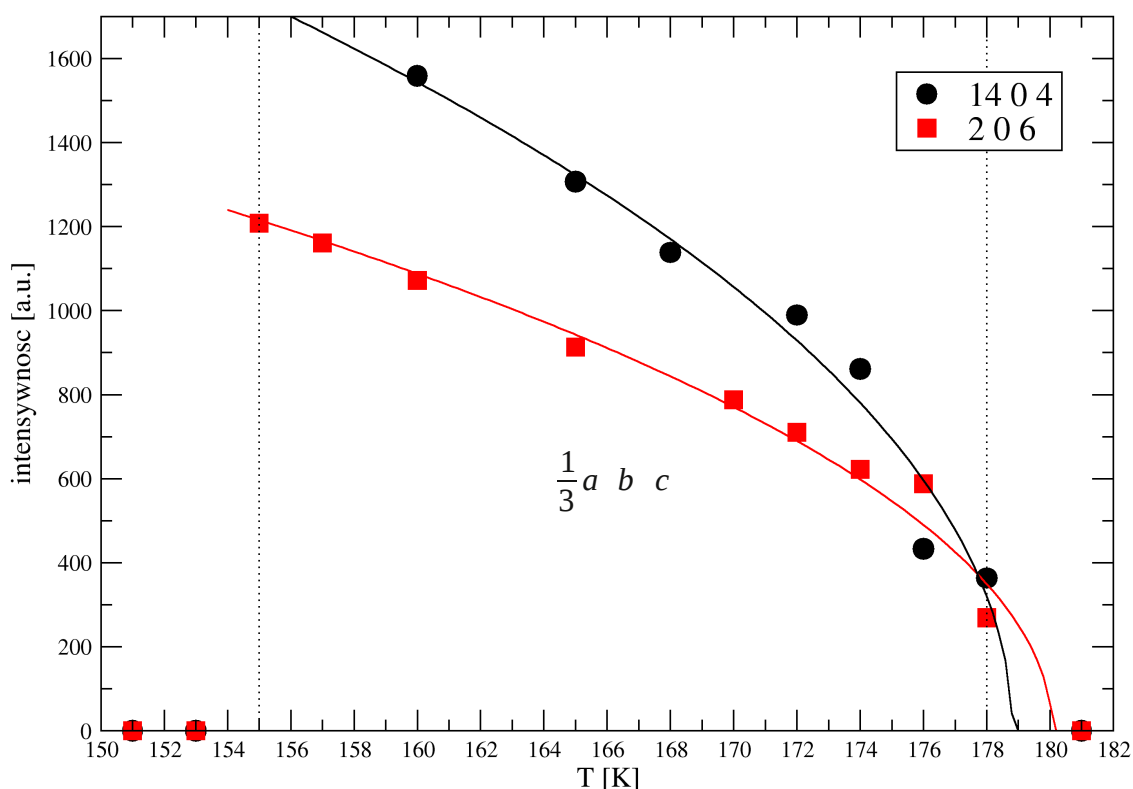
Na podstawie pomiarów parametrów sieciowych wyznaczone zostały też współczynniki

rozszerzalności objętościowej. Ich wartości dla każdej z faz przedstawione zostały w tabeli 3.

Tab. 3. Współczynniki rozszerzalności objętościowej TPyBr (na podstawie pomiarów XRD).

współczynnik rozszerzalności $\alpha_v [K^{-1}]$		
faza wysokotemperaturowa $T = 208\text{ K}$	faza pośrednia $T = 165\text{ K}$	faza niskotemperaturowa $T = 142\text{ K}$
$(10,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(10,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(11,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$

Jak widać z tabeli 3, rozszerzalność objętościowa maleje ze wzrostem temperatury, jednakże jej zmiany nie są znaczące.



Rys. 24. Zależność temperaturowa intensywności wybranych refleksów w fazie pośredniej dla związku TPyBr świadczących o potrojeniu stałej sieci a .

Autorzy pracy [11] przedstawiają fazę pośrednią między przejściami o temperaturach T_1 i T_2 jako fazę, w której występuje potrojenie się jednego z parametrów sieci (parametr a przedstawiony w tabeli 1 niniejszej pracy). Potrojenie takie powinno się obserwować jako pojawienie się dodatkowych refleksów nie występujących w fazie poprzedzającej. Wykonane zostały pomiary refleksów Bragga, które świadczą o potrojeniu stałej sieci a w fazie pośredniej. Po wycentrowaniu refleksu

mierzona była jego intensywność dla ustalonych kątów dyfraktometru. Znalezione kilkanaście słabych refleksów. Dla dwóch z nich, o największym natężeniu, zmierzona została zależność temperaturową ich intensywności. Zależność ta dla refleksów (14 0 4) oraz (2 0 6) przedstawiona jest na rys. 24. Niewielka intensywność dodatkowych refleksów może sugerować, że różnica między strukturami fazy wysokotemperaturowej i fazy pośredniej jest niewielka.

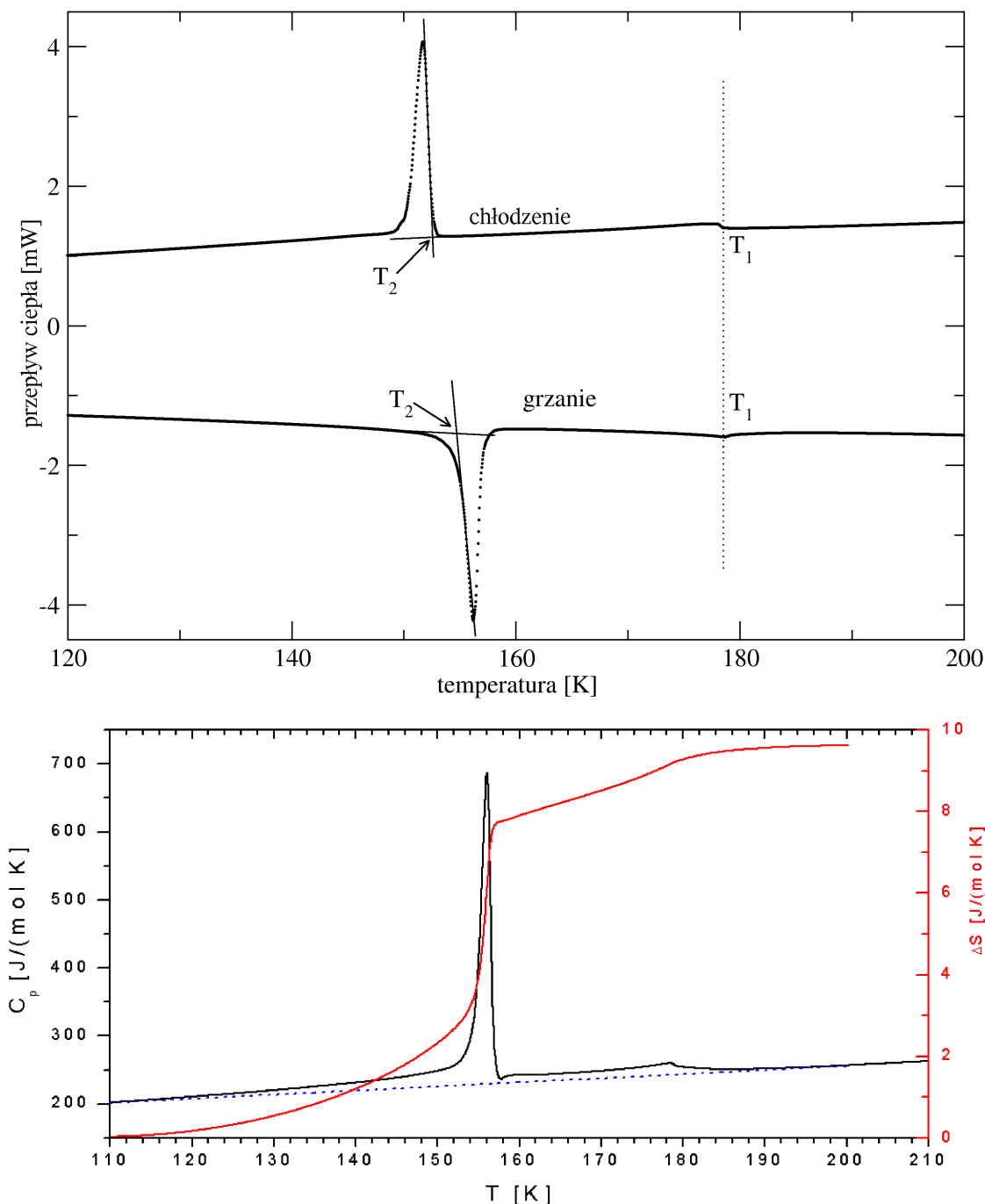
W przypadku obu refleksów ich intensywności zbiegają się do zera w temperaturze T_0 bliskiej 178 K (odpowiednio: 178,8 K oraz 180,1 K), która stanowi temperaturę przemiany fazowej T_1 . Stanowi to więc pewien argument za określeniem charakteru przemiany fazowej występującej w temperaturze T_1 jako przemiany drugiego rodzaju.

III.3. Kalorymetria różnicowa

Typowym zastosowaniem kalorymetrii różnicowej w obu opisanych w poprzednim rozdziale wariantach (DTA i DSC) jest indykacja przemian fazowych oraz określanie ich rodzaju. Również w tej pracy taki cel miało wykonanie pomiarów DSC. Wyniki pomiaru DSC pozwoliły również określić wartość zmiany entropii dla przemiany nieciągłej. Wykonano ponadto pomiary DTA, także w funkcji przyłożonego do próbki ciśnienia hydrostatycznego. Wyniki te przedstawione zostały w dalszej części niniejszej pracy.

Rys. 25 przedstawia wyniki pomiarów DSC dla próbki proszkowej związku inkluzyjnego tiomocznika i bromku pirydyniowego.

Z wykresów na rys. 25 można stwierdzić występowanie przemiany fazowej w temperaturze $T_2 = 155$ K (przy ogrzewaniu próbki) oraz $T_1 = 178,5$ K. Ze względu na wyraźną histerezę temperaturową (ok. 2,5 K) oraz skok wartości entropii przejście w temperaturze T_2 można zaklasyfikować jako przemianę pierwszego rodzaju. Anomalia cieplna występująca w temperaturze T_1 sugeruje przemianę ciągłą zachodzącą w tej temperaturze.



Rys. 25. Zależności temperaturowe sygnału DSC (przepływ ciepła przy grzaniu i chłodzeniu) oraz ciepła właściwego i zmiany entropii uzyskane przy ogrzewaniu próbki dla TPyBr. Linia przerywana określa linię bazową.

Krzywe bazowe przedstawione na dolnym wykresie na rys. 25 linią przerywaną określono przez aproksymację zależności ciepła $C_p(T)$ spoza obszaru przemiany. Zmianę entropii wyznaczono następnie na podstawie zależności

$$\Delta S(T) = \int_{T_0}^T \frac{C_p(T) - C_p^b(T)}{T} dT, \quad (86)$$

gdzie $C_p^b(T)$ oznacza krzywą bazową.

Uzyskana w ten sposób wartość zmiany entropii w przemianie fazowej pierwszego

$$\text{rodzaju wynosi } \Delta S = 7,7 \frac{J}{K \cdot mol}.$$

Zmiana entropii w przemianie fazowej jest też definiowana przez zmianę liczby niezależnych pozycji w komórce elementarnej i określona zależnością (56).

Analizując wyniki przedstawione przez Prouta i współpracowników [11] można podać, że kation pirydyniowy w temperaturze pokojowej jest silnie nieuporządkowany a jego symetria położeniowa to $2/m$ więc N_1 może wynosić 4 lub 2 [61, 41]. Wartość całkowita

ΔS (w obu przemianach) jest bliska wartości $9,6 \frac{J}{K \cdot mol}$ i jest większa od uzyskanej ze wzoru (56) dla $N_1/N_2 = 2$. W fazie uporządkowanej (poniżej T_2) liczba nierównoważnych położzeń wynosi 1, więc w temperaturze pokojowej wynosić powinna

4 ($R \cdot \ln 4 \approx 11,5 \frac{J}{K \cdot mol}$). Jednak z dalszych badań (QENS) wynika, że kation pirydyniowy wykonuje nie tylko ruch w płaszczyźnie wokół osi pseudosześcioątnej, lecz również ruch pozapłaszczyznowy. Z tego względu liczba nierównoważnych położzeń wynosi $2 \cdot 2 = 4$ (dwa położenia w płaszczyźnie i dwa poza płaszczyzną). Dlatego można przejście w temperaturze T_2 określić jako przejście typu porządek-nieporządek. Poniżej temperatury T_2 dynamika kationów pirydyniowych podlega „zamrożeniu”.

Na wykresach przedstawionych na rys. 25 widoczna jest również niewielka anomalia związana z przemianą fazową w temperaturze $T_1 = 178$ K. Jak widać, przemiana ta nie wykazuje histerezy temperaturowej oraz nie wiąże się ze skokiem wartości entropii, co oznacza, że mamy tu do czynienia z ciągłym przejściem fazowym.

Na podstawie zależności temperaturowej objętości komórki elementarnej (rys. 22) wyznaczona została wartość skoku objętości molowej (skoku objętości jednego mola substancji) w przemianie nieciągłej:

$$\Delta V_{mol} = 4,6 \cdot 10^{-7} \frac{m^3}{mol}.$$

Znając wartość tego skoku współczynnik $\frac{\partial T_2}{\partial p}$ wyznaczyć można (korzystając z wartości zmiany entropii wyznaczonej w badaniach DSC) za pomocą równania (53). Wartość tego współczynnika wynosi

$$\frac{\partial T_2}{\partial p} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = 0,89 \cdot 10^{-7} \frac{K}{Pa} = 0,089 \frac{K}{MPa}$$

dla przemiany nieciągłej. Współczynnik ten wyznaczony został również na podstawie badań ciśnieniowych, w dalszej części niniejszej pracy.

Ze względu na trudność w określeniu skoku współczynnika rozszerzalności objętościowej w przemianie ciągłej nie można było stosując równanie Ehrehfesta (55)

oszacować współczynnika $\frac{\partial T_1}{\partial p}$ w tej przemianie. Można spodziewać się niewielkiej wartości współczynnika ciśnieniowego. Współczynnik ten został określony w dalszej części, na podstawie badań ciśnieniowych.

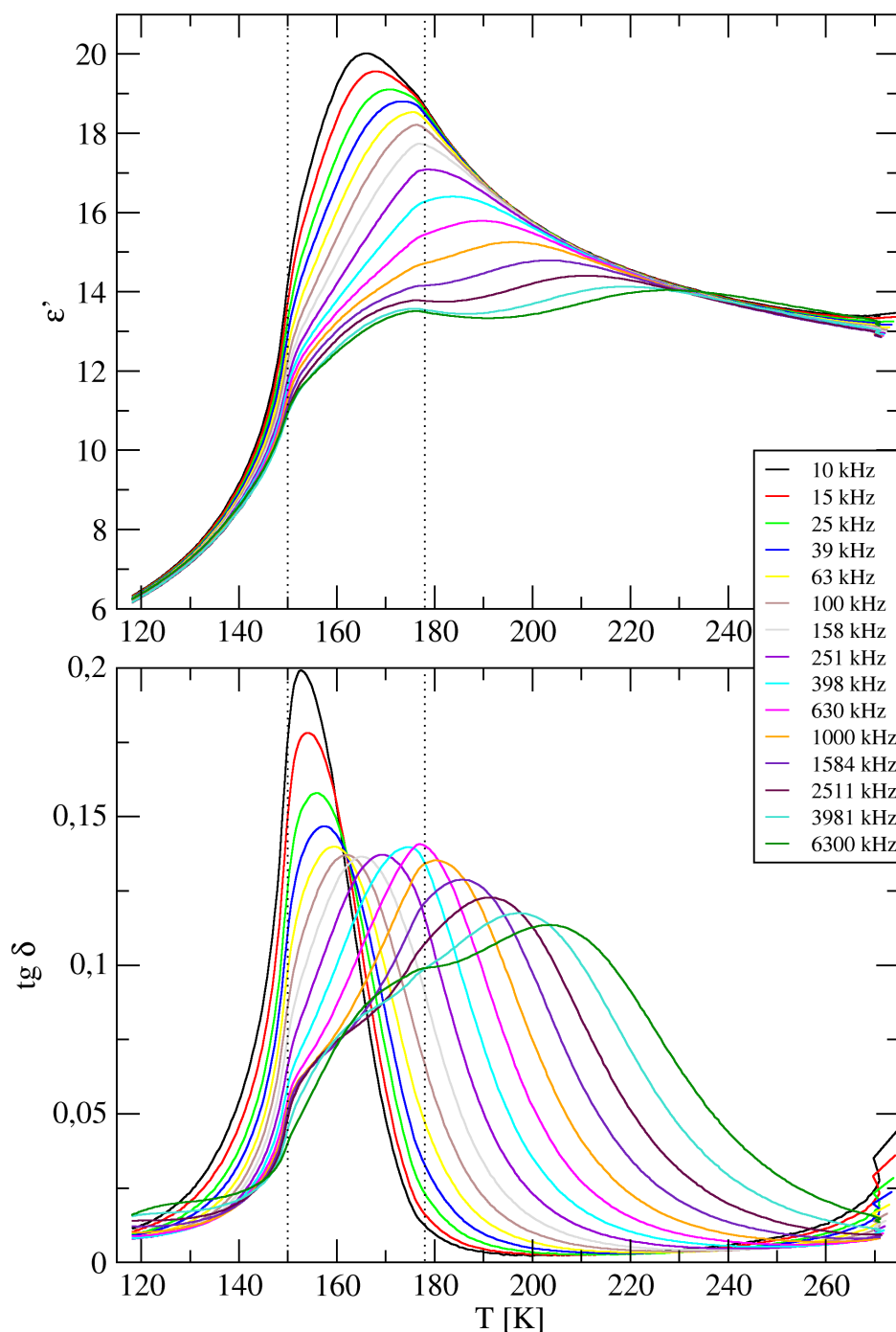
III.4. Spektroskopia dielektryczna

Pomiary spektroskopii dielektrycznej dla związku TPyBr były wykonywane na próbkach polikrystalicznych oraz na jednej próbce monokrystalicznej [62]. Ze względu na niewielkie rozmiary próbki pomiary próbki monokrystalicznej były trudne a wyniki niezadowalające. Pomiar dla próbek proszkowych wykonano również w zależności od przyłożonego ciśnienia hydrostatycznego z zakresu od ciśnienia atmosferycznego do ok. 1000 MPa (badania te omówione będą w dalszej części pracy).

Wszystkie pomiary dielektryczne wykonano przy pomocy analizatorów impedancji HP 4192A oraz HP 4291A sprzężonych z komputerem osobistym wyposażonym w odpowiednie interfejsy oraz oprogramowanie zbierające dane pomiarowe. Umożliwiają one wykonanie pomiarów dla różnych częstotliwości pola mierzącego w zakresach (odpowiednio) od 1 kHz do 13 MHz oraz od 1 MHz do 1,8 GHz. Pomiar temperatury odbywał się przy pomocy termopar typu miedź-konstantan oraz specjalnie skalibrowanej diody półprzewodnikowej (w przypadku pomiarów w wysokiej częstotliwości).

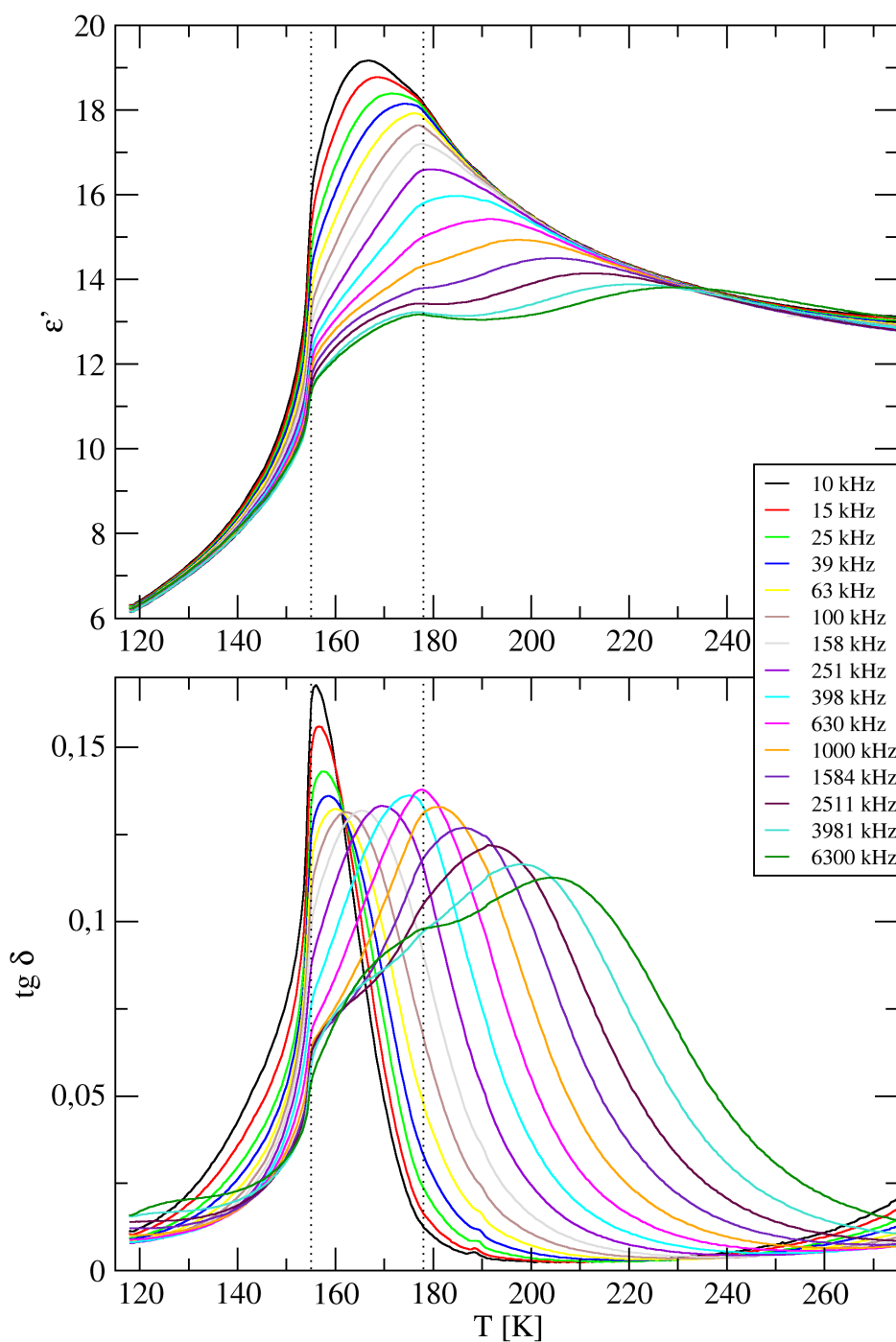
Wyniki pomiarów dielektrycznych dla próbek proszkowych związku inkluzyjnego tiomocznika i bromku pirydyniowego dla wybranych częstotliwości pola mierzącego przedstawiono na rys. 26 i rys. 27. Z wykresów przedstawionych na tych rysunkach można wnioskować o ruchach molekularnych mających miejsce w badanej próbce w poszczególnych fazach. Przemiana fazowa w przejściu nieciągłym jest przemianą typu porządek-nieporządek, co zostało stwierdzone na podstawie badań

kalorymetrycznych. Jak wynika z tych danych, dolna faza (poniżej $T_2 = 155$ K) jest fazą uporządkowaną, w której obserwuje się nieznaczną dyspersję (linie dla różnych częstotliwości pola mierzającego niemal pokrywają się). Ruch cząsteczek w tej fazie zanika i kryształ staje się kryształem uporządkowanym. Wyższe przejście (w temperaturze $T_1 = 178$ K) jest słabiej widoczne w tych pomiarach – zaobserwować można zmianę nachylenia krzywej $\varepsilon'(T)$. Inne metody dowodzą jednak wyraźnie jego istnienia. Dyspersja występująca powyżej temperatury $T_2 = 155$ K wykazuje istnienie w tej fazie procesu relaksacji.



Rys. 26. Zależność temperaturowa przenikalności elektrycznej i tangensa strat uzyskana dla TPyBr podczas chłodzenia próbki.

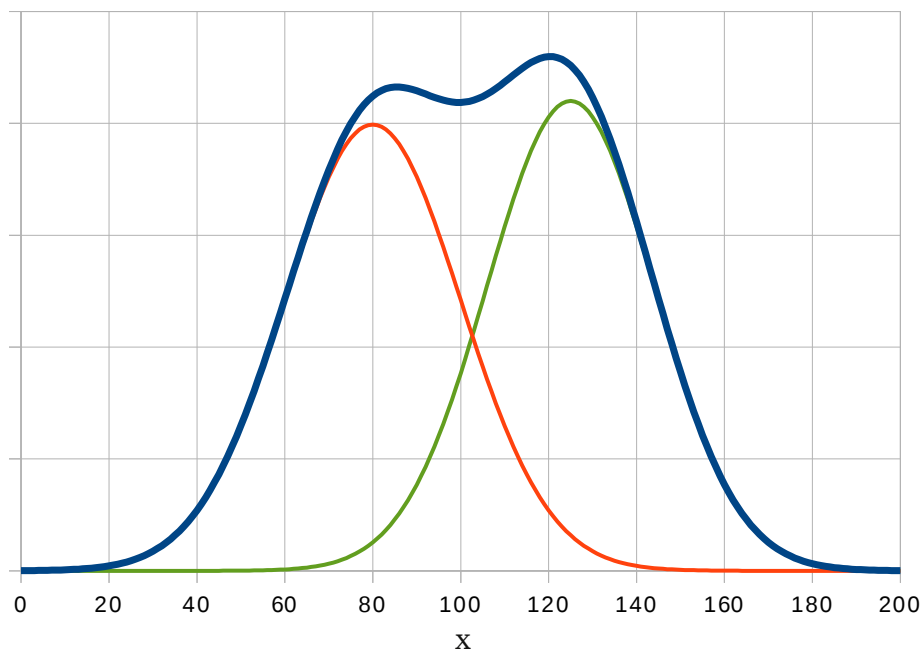
Zależność temperaturowa tangensa strat dielektrycznych wykazuje istnienie dwóch maksimów powyżej temperatury T_2 , co wskazuje na występowanie dwóch procesów relaksacyjnych w badanym związku.



Rys. 27. Zależność temperaturowa przenikalności elektrycznej i tangensa strat uzyskana dla TPyBr podczas ogrzewania próbki.

Ponieważ maksima te występują względnie blisko siebie, należy je rozłożyć na dwie składowe (krzywe typu Gaussa) pamiętając, że nakładanie się dwóch bliskich krzywych powoduje przesunięcie obserwowanych maksimów względem maksimów

rzeczywistych. Obrazuje to rys. 28, na którym przedstawione są dwie krzywe Gaussa oraz ich złożenie.



Rys. 28. Złożenie (krzywa niebieska) dwóch krzywych Gaussa (czerwona i zielona).
Maksimum krzywej zielonej przy $x=125$, czerwonej przy $x=80$, złożenia: $x=86$, $x=120$.

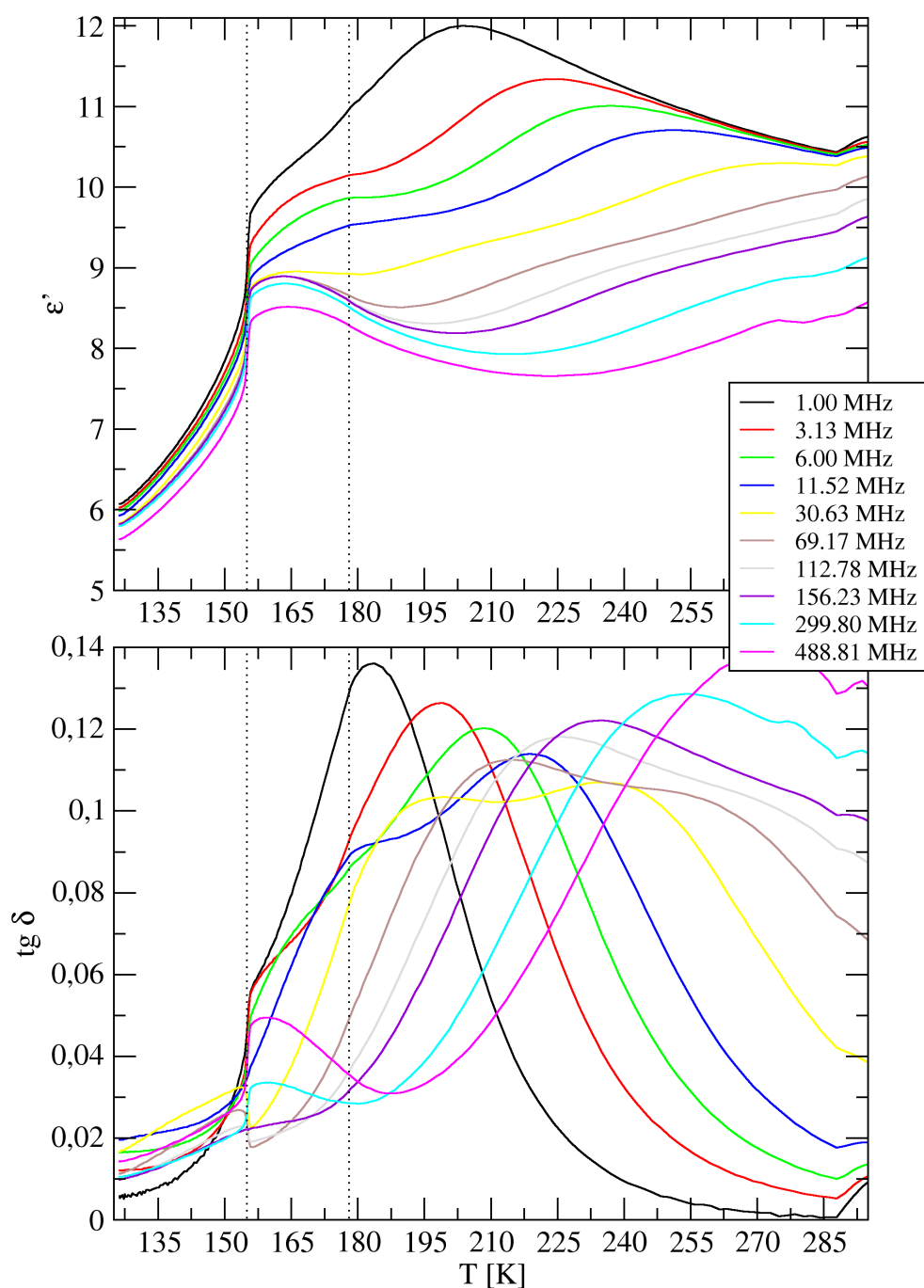
Jak można zauważyć na rys. 26 i 27, maksima zależności kąta strat od temperatury są funkcją częstotliwości pola mierzącego. Pozwala to, korzystając z zależności

$$\omega \tau = 1, \quad (87)$$

uzyskać wartości czasów relaksacji τ dla obu wykrytych procesów.

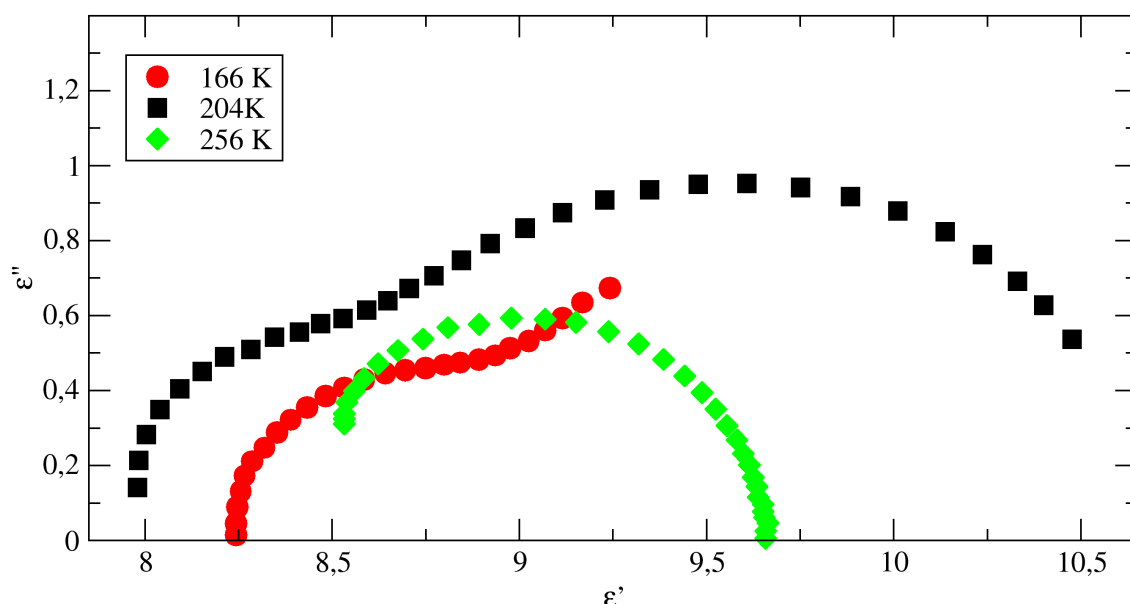
Występowanie dwóch procesów relaksacyjnych stwierdzonych na podstawie zależności tangensa kąta strat od temperatury pozwala sądzić, że reorientacje kationu pirydyniowego są bardziej złożone niż w przypadku ruchów tego kationu obserwowanych w solach pirydyniowych (opisanych w pracach [34, 27]).

Możliwe jest również, że wkład w ten efekt dają inne czynniki, takie jak ruch molekuł tiomocznika tworzących strukturę gospodarza. Jednakże ze względu na dużą sztywność tej struktury należałoby się spodziewać ruchów cząsteczek tiomocznika w wyższych temperaturach [63]. Tak więc oba procesy relaksacyjne związane są najpewniej z ruchem kationu pirydyniowego wewnątrz kanałów utworzonych z tiomocznika.



Rys. 29. Zależność temperaturowa przenikalności elektrycznej i tangensa strat przy wysokich częstościach pola mierzącego uzyskana dla TPyBr podczas ogrzewania próbki.

Występowanie obu procesów relaksacji wyraźnie uwidacznia wykres Cole-Cole'a. Jest to zależność składnika urojonego zespolonej przenikalności elektrycznej od jej składnika rzeczywistego. Wykres ten przedstawiony jest na rys. 30. Wykres Cole-Cole'a przedstawia proces relaksacji (w zależności od typu relaksacji) jako półokrąg bądź zniekształcony półokrąg [44]. Jeśli występuje więcej procesów relaksacji, można je dostrzec jako nakładające się na siebie półokręgi przesunięte względem siebie.

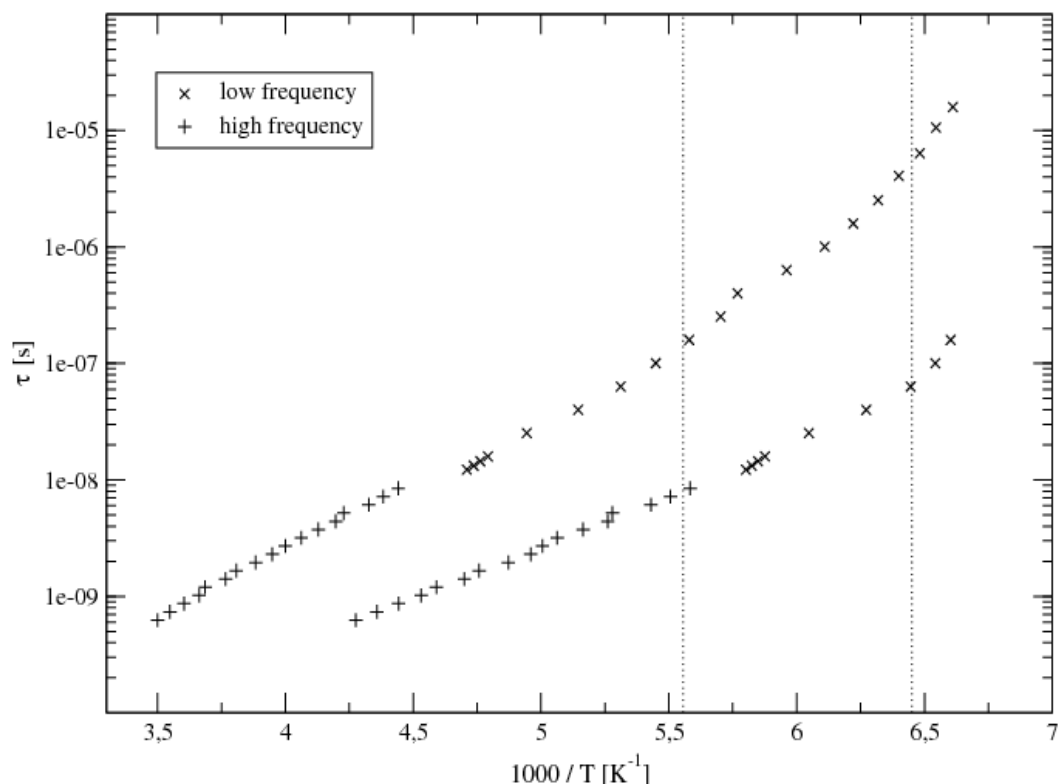


Rys. 30. Wykresy Cole-Cole'a dla TPyBr w wybranych temperaturach.

Analizując wykres z rys. 30, możemy stwierdzić, że wykresy dla danej temperatury składają się z dwóch nakładających się łuków, co wskazuje na istnienie dwóch procesów relaksacji o charakterze zbliżonym do relaksacji typu Debye'a (środek półokręgu na osi poziomej wykresu). Ze względu na to, że w modelu relaksacji Debye'a zakłada się brak oddziaływań między dipolami elektrycznymi [64], można sądzić, że oddziaływanie między kationami pirydyniowymi jest nieznaczne.

Na podstawie wyników uzyskanych z pomiarów dielektrycznych obliczone zostały z zależności (87) wartości czasów relaksacji i określona ich zależność temperaturowa. W określeniu tej zależności zostały wzięte pod uwagę serie pomiarowe wykonane przy użyciu dwóch różnych analizatorów impedancji (HP 4192A i HP 4291A) w różnych zakresach częstotliwości pola mierzącego. Zależność czasów relaksacji od odwrotności temperatury w skali półlogarytmicznej przedstawia rys. 31. W fazie niskotemperaturowej obserwuje się niewielkie efekty relaksacyjne.

Na rys. 31 widzimy dobrą zgodność obu serii pomiarowych (nie były one dopasowywane do siebie). Podobnie jak w przypadku innych zależności, także tu wyraźniej objawia się przejście fazowe w temperaturze $T_2 = 155 \text{ K}$ ($1000/T = 6,45 \text{ K}^{-1}$).



Rys. 31. Zależność temperaturowa czasów relaksacji dla TPyBr.

Z zależności tej wyznaczone zostały na podstawie wzoru Arrheniusa (zależność (20)) wartości energii aktywacji przypadającej na mol substancji dla obu procesów. Przedstawiono je w tabeli 4.

Tab. 4. Wartości energii aktywacji dla TPyBr na podstawie pomiarów dielektrycznych.

$E \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	faza wysokotemperaturowa	faza pośrednia	faza niskotemperaturowa*
proces 1	$22,9 \pm 0,4$	$30,9 \pm 1,4$	60
proces 2	$16,84 \pm 0,25$	$19,5 \pm 0,8$	65

* w fazie niskotemperaturowej wartości energii aktywacji uzyskano na podstawie dwóch lub trzech (odpowiednio) punktów pomiarowych, nie określono więc błędów pomiarowych, a wartości należy uważać za szacunkowe.

Wartości przedstawione w tabeli są zbliżone do tych uzyskanych dla procesu reorientacji kationu pirydyniowego w PyClO_4 [34] co pozwala sądzić, że głównym czynnikiem dynamiki molekularnej w badanym związku jest ruch kationu pirydyniowego wewnątrz struktury gospodarza.

W fazie wysokotemperaturowej dwa podobne procesy można interpretować jako ruch kationu wokół kilku nierównoważnych jam potencjału [65]. W drugiej (pośredniej)

fazie dwa podobne procesy stanowią najpewniej ten sam ruch kationów pirydyniowych lecz znajdujących się w nieco innym położeniu względem cząsteczek tiomocznika tworzących tunele, w których znajdują się te kationy. W fazie niskotemperaturowej mamy do czynienia z zanikaniem ruchu kationów pirydyniowych.

Cząsteczki tiomocznika tworzące strukturę tuneli, z punktu widzenia tej techniki badawczej, należy uznać za relatywnie sztywne. Jest to również zgodne z wynikami badań innych związków inkluzyjnych tiomocznika [17].

Rozważając możliwość występowania w badanej substancji ruchów molekuł gospodarza (tiomocznika) można się również odnieść do innych źródeł [63, 66, 67], zgodnie z którymi cząsteczka tiomocznika wykonuje ruchy wahadłowe wokół osi C=S a energia aktywacji tego procesu (wyznaczona metodą jądrowego rezonansu magnetycznego) wynosi ok. $40 \frac{kJ}{mol}$. Mimo że cząsteczka tiomocznika posiada moment dipolowy [68], nie zaobserwowano procesu o takiej bądź zbliżonej wartości energii aktywacji przy zastosowaniu techniki spektroskopii dielektrycznej.

Badania dielektryczne stosowane są często do określania rodzaju przemian fazowych. Dają również informacje o własnościach elektrycznych badanych substancji. Związki inkluzyjne tiomocznika i soli pirydyniowych mogą wykazywać własności ferroelektryczne [42].

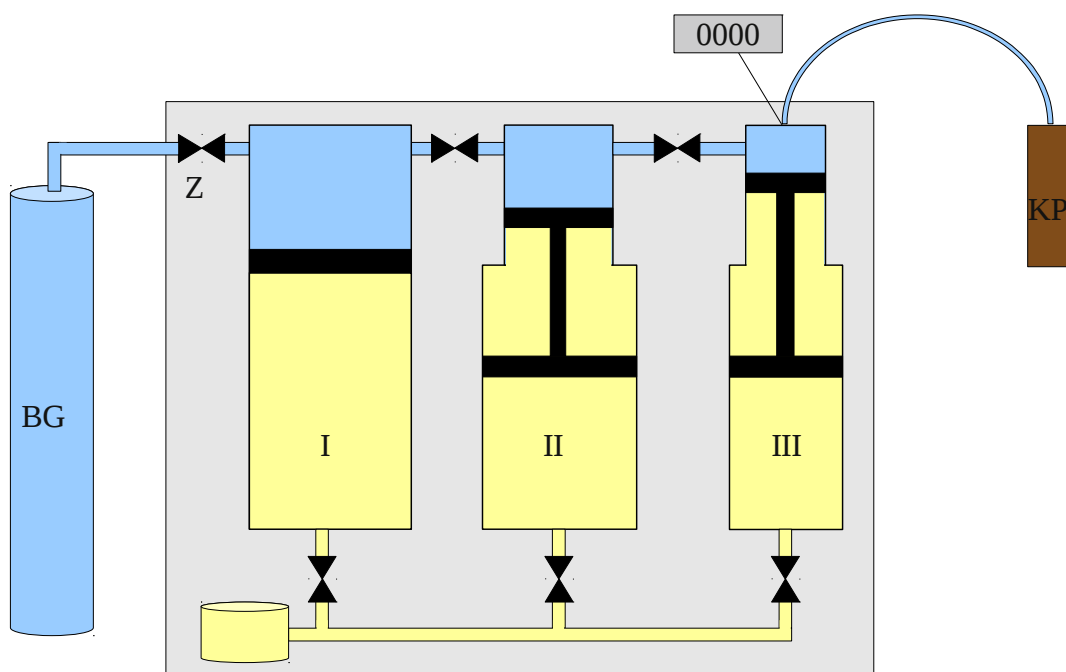
W przypadku badanej w niniejszej pracy substancji nie udało się jednoznacznie określić, czy wykazuje ona własności ferroelektryczne w którejkolwiek fazie. Fazy niskotemperaturowa oraz pośrednia posiadają niecentrosymetryczne grupy przestrzenne, co jest warunkiem występowania ferroelektryczności. Empiryczne kryterium ferroelektryczności, tj. występowanie pętli histerezy ferroelektrycznej nie mogło być sprawdzone ze względu na trudności w przygotowaniu próbki monokrystalicznej (niewielkie rozmiary kryształu), natomiast w próbce proszkowej badanie pętli histerezy ferroelektrycznej nie powiodło się. W przypadku, gdyby badany materiał był ferroelektrykiem jednoosiowym, dla próbki proszkowej, mogłoby to oznaczać, że uśredniona polaryzacja spontaniczna jest zbyt mała, aby móc stwierdzić jej występowanie dostępnymi metodami.

Pomiar pętli histerezy ferroelektrycznej przeprowadzano przy pomocy układu Sawyera-Towera.

III.5. Badania ciśnieniowe

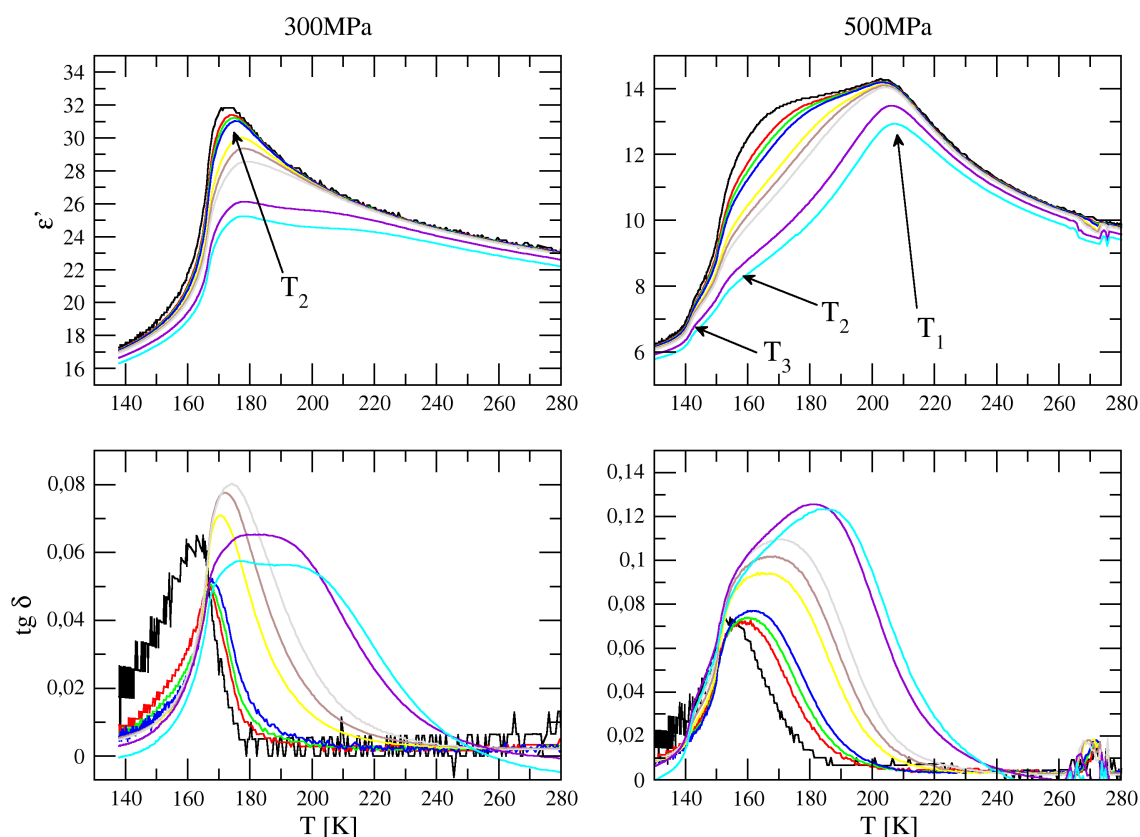
Pomiary spektroskopii dielektrycznej oraz DTA wykonano również w funkcji przyłożonego do próbki ciśnienia hydrostatycznego. Badania te wykonane były na próbkach polikrystalicznych (proszkowych) w postaci pastylek.

Pomiary ciśnieniowe wykonywane były przy pomocy kompresora gazowego typu GCA-10 firmy Unipress, w którym sprężany jest gazowy hel. Kompresor ten umożliwia uzyskanie ciśnienia hydrostatycznego w granicach do 1500 MPa. Schemat urządzenia przedstawia rys. 32. Ciśnienie doprowadzane jest do komory pomiarowej (KP) specjalną kapilarą. Komora ta jest wykonana w postaci wydrążonego walca o ścianie grubości 12 mm. Walec ten jest zamknięty nagwintowanymi korkami (przepustami) z obu stron. Jeden z nich doprowadza kapilarę a drugi stanowi przepust, przez który doprowadzone są przewody pomiarowe oraz czujniki temperatury (termopary). Zarówno komora pomiarowa, przepusty, jak i kapilara wykonane są z brązu berylowego. Pomiar ciśnienia ma miejsce przy wyjściu kapilary z kompresora i odbywa się przy pomocy odpowiednio wykalibrowanego manganinowego czujnika piezorezystancyjnego.



Rys. 32. Schemat kompresora gazowego.

Oznaczenia: BG – butla z gazem (hel), Z – zawory, KP – komora pomiarowa



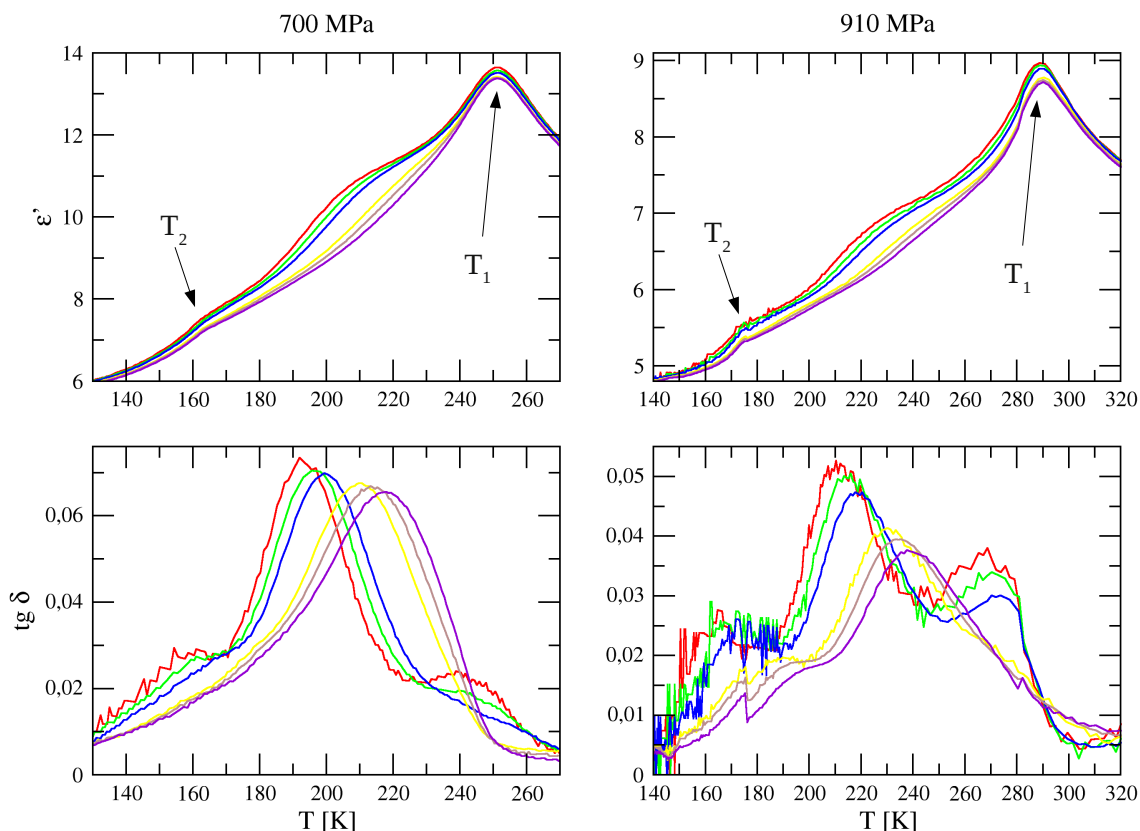
Rys. 33. Zależności ϵ' i $\text{tg } \delta$ od temperatury dla TPyBr dla ciśnień 300 MPa i 500 MPa wykonane dla różnych częstotliwości pola mierzącego (różne kolory linii). Przez T_3 oznaczona jest temperatura występowania nowej anomalii.

Na rys. 33 przedstawione są przykładowe wykresy zależności ϵ' oraz $\text{tg } \delta$ od temperatury uzyskane dla ciśnień 300 MPa i 500 MPa wykonane dla różnych częstotliwości pola mierzącego (zobrazowane tu różnymi kolorami). Widoczna jest wyraźnie dyspersja powyżej temperatury przemiany nieciągłej. Zanik dyspersji poniżej temperatury T_2 wskazuje na ustanie dynamiki kationów pirydyniowych. Charakter tych zależności wyraźnie zmieniał się ze wzrostem ciśnienia hydrostatycznego przykładanego do próbki. Przy niższych ciśnieniach dominowała anomalia związana z przejściem w temperaturze T_2 , natomiast przy wyższych – wyraźniejsze było przejście w temperaturze T_1 . Przy ciśnieniu ok. 500 MPa pojawia się, poniżej temperatury T_2 , kolejna anomalia oznaczona na rysunku przez T_3 . Świadczy to o pojawieniu się kolejnej fazy indukowanej najprawdopodobniej ciśnieniem.

Ze wzrostem ciśnienia następowało rozmycie anomalii związanych z przemianami faz, co powodowało trudności w określeniu temperatury tych przemian. Mimo to starano się uzyskać dane do wykresu fazowego p - T .

Na rys. 34 również zostały przedstawione wykresy zależności przenikalności

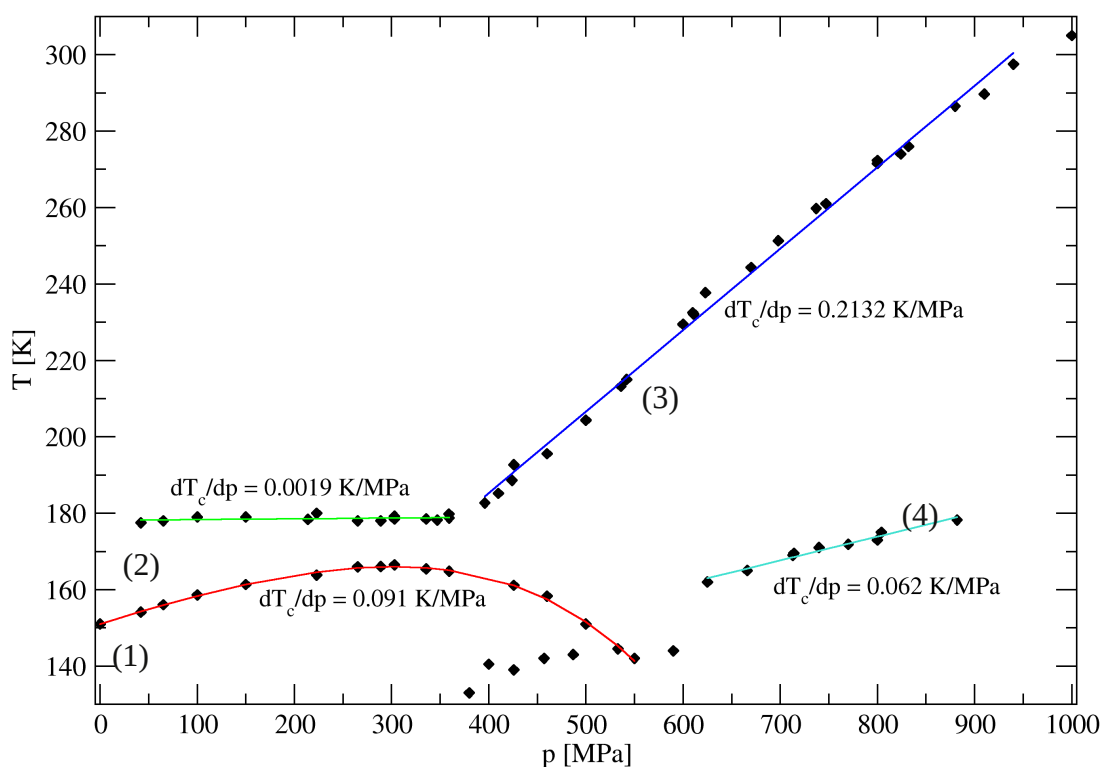
elektrycznej ϵ' oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan \delta$ od temperatury, uzyskane tu dla ciśnień 700 MPa oraz 910 MPa. Zależności te mają podobny do siebie przebieg, na którym wyraźnie dominuje przemiana ciągła w temperaturze (odpowiednio) ok. 250 K oraz 290 K. Widoczny jest więc gwałtowny przyrost tej wartości wraz z ciśnieniem w tym przedziale wartości ciśnienia. W fazie pośredniej uwidacznia się bardzo wyraźnie dyspersja.



Rys. 34. Zależności ϵ' i $\tan \delta$ od temperatury dla TPyBr dla ciśnień 700 MPa i 910 MPa wykonane dla różnych częstotliwości pola mierzącego (różne kolory linii).

Analizując wykresy przedstawione na rys. 33 i 34 należy zwrócić uwagę na to, że jakość wyników badań wykonywanych w komorze ciśnieniowej jest zwykle gorsza. Wynikają z tego szумы widoczne na zależnościach temperaturowych tangensa kąta strat dielektrycznych.

Na podstawie wyników pomiarów badań dielektrycznych w funkcji ciśnienia hydrostatycznego wyznaczony został wykres fazowy p-T związku inkluzyjnego tiomocznika i bromku pirydyniowego. Zależność temperatur przemiany fazowej od przyłożonego do próbki ciśnienia została przedstawiona na rys. 35.



Rys. 35. Wykres fazowy związku inkluzyjnego tiomocznika i bromku pirydyniowego.

Wykres na rys. 35 wyznacza dwie gałęzie opisujące zmiany temperatury przemian fazowych T_1 i T_2 wraz ze zmianą ciśnienia. Z dopasowania krzywej $T_2(p)$ uzyskanej dla zakresu ciśnień do 550 MPa (na rys. 35 oznaczona przez 1) do wielomianu czwartego

rzędu uzyskano współczynnik $\frac{\partial T_c}{\partial p}$ biorąc współczynnik przy składniku liniowym tego wielomianu. Uzyskano następującą wartość:

$$\frac{\partial T_2}{\partial p} = (0,091 \pm 0,013) \frac{K}{MPa}.$$

Współczynnik ten był również wyznaczany z zależności (53) (na stronie 54). Uzyskana

z tej zależności wartość (wynosząca $0,089 \frac{K}{MPa}$) jest, w granicach błędów pomiarowych, zgodna z wartością uzyskano na podstawie analizy powyższego wykresu fazowego p-T. Wartość zbliżoną uzyskano również dla soli pirydyniowych, np. $PyClO_4$ [69].

Dla pierwszej gałęzi zależności $T_1(p)$ (oznaczona na rys. 35 przez 2) wyznaczona została wartość współczynnika nachylenia równa

$$\frac{\partial T_1}{\partial p} = (0,0019 \pm 0,0018) \frac{K}{MPa}.$$

Wartość ta świadczy o bardzo niewielkim (w zakresie ciśnień do ok. 400 MPa) wpływie ciśnienia hydrostatycznego na temperaturę przemiany drugiego rodzaju.

Przy ciśnieniu z zakresu 400-600 MPa obserwuje się nieregularności w zależności temperatury przemiany pierwszego rodzaju (T_2) od ciśnienia. Jednocześnie w tym zakresie pojawia się wyraźna zależność temperatury przemiany fazowej ciągłej ($T_1 = 178$ K) od przyłożonego ciśnienia (na rys. 35 gałąź 3). Zależność $T(p)$ ma tu charakter liniowy o dużym nachyleniu. Wynosi ono

$$\frac{\partial T_1}{\partial p} = (0,2132 \pm 0,0029) \frac{K}{MPa}.$$

Uzyskane dane doświadczalne nie pozwalają określić charakteru przemian występujących w przedziale ciśnień 400-600 MPa w przemianie pierwszego rodzaju. Jednak ujemne nachylenie krzywej $T_2(p)$ w tym zakresie pozwala sądzić, że przejście fazowe w większych ciśnieniach zmienia swój charakter – prawdopodobnie skok objętości komórki elementarnej jest w nim ujemny.

W wyższym zakresie ciśnień (powyżej 600 MPa) ponownie obserwuje się dodatnie nachylenie krzywej $T_2(p)$ (na rys. 35 gałąź 4) o wartości

$$\frac{\partial T_1}{\partial p} = (0,062 \pm 0,004) \frac{K}{MPa}.$$

Diagram fazowy można podzielić na trzy przedziały określone przez zakresy ciśnień:

- I) dla ciśnień 0-360 MPa,
- II) dla ciśnień 360 MPa-600 MPa,
- III) dla ciśnień 600 MPa-1000 MPa.

W przedziale I wyniki są jednoznaczne. Wzrost ciśnienia powoduje zwiększanie temperatury przemiany fazowej nieciągłej. Ciśnienie niemal nie wpływa na temperaturę przemiany ciągłej.

Najwięcej trudności w interpretacji dotyczy obszaru II. Pojawia się tam dodatkowa faza pod gałęzią 1 oraz następuje drastyczna zmiana nachylenia gałęzi 3. Prawdopodobnie następują w tym obszarze zmiany strukturalne. W temperaturze ok. 140 K i ciśnieniu ok. 550 MPa występuje punkt potrójny i, najprawdopodobniej, pojawia się nowa faza. Również w innych związkach inkluzyjnych tiomocznika i soli pirydyniowych zauważona została podobna tendencja (na podstawie informacji ustnych dra hab. P. Czarneckiego).

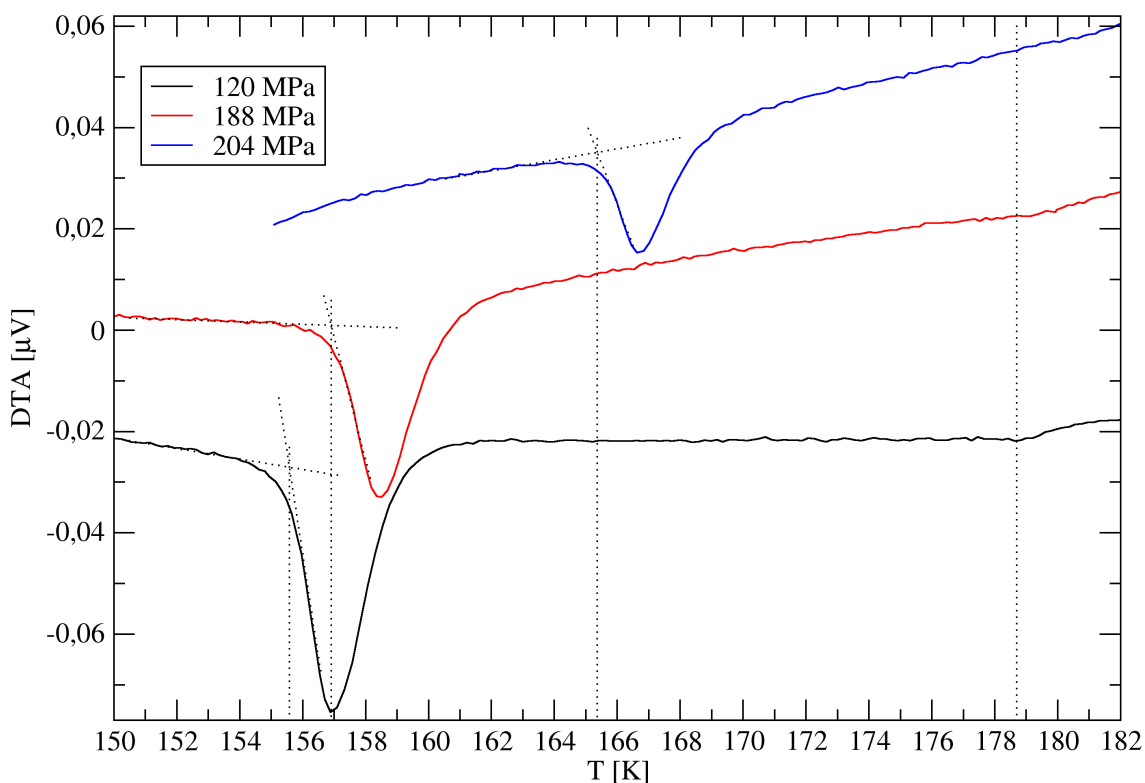
W przedziale III ponownie obserwujemy dwie gałęzie. W tym przedziale anomalia

przenikalności elektrycznej dla ciśnienia 910 MPa w temperaturze 300 K (rys. 34) przypomina przebieg zależności temperaturowej przenikalności dla przemiany ferroelektrycznej, chociaż wartość przenikalności w maksimum zależności jest mała.

W ramach badań ciśnieniowych wykonane zostały również pomiary metodą DTA w funkcji przyłożonego ciśnienia hydrostatycznego. Przejście fazowe w wyższej temperaturze (T_1) było niemal niewykrywalne w tym pomiarze (choć w kilku przebiegach można je było zaobserwować). Z tego względu można je porównać wyłącznie z danymi dla przemiany nieciągłej.

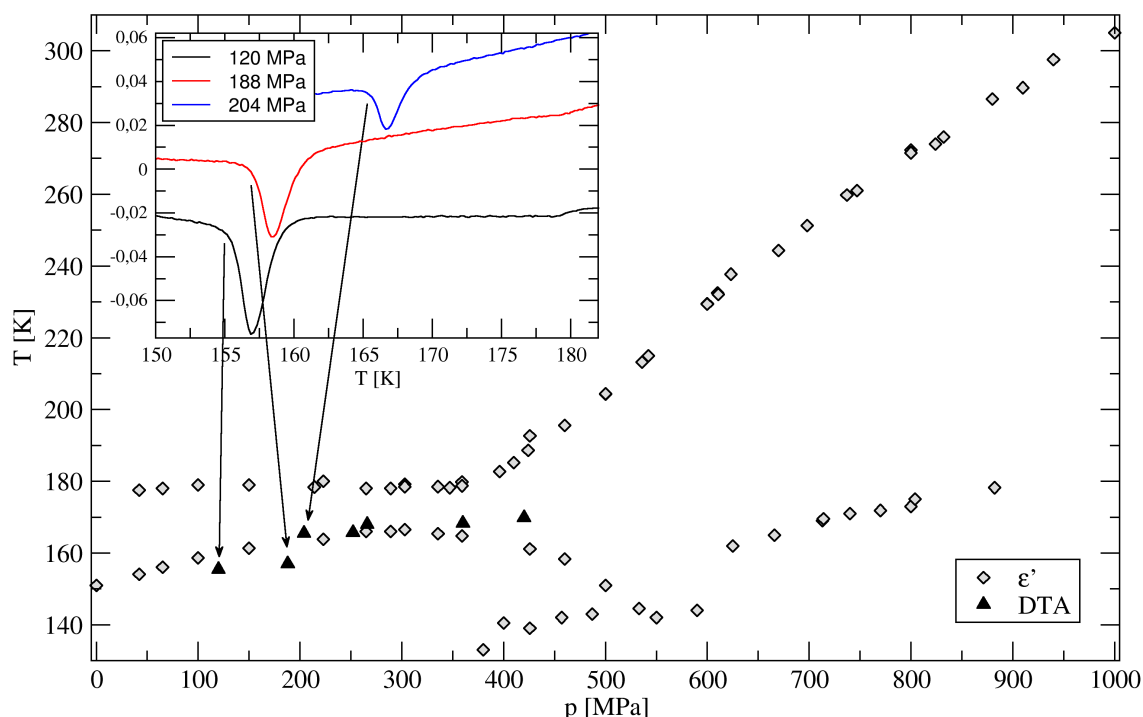
Na rys. 36 przedstawione zostały przykładowe przebiegi DTA dla trzech wartości ciśnienia hydrostatycznego przyłożonego do próbki. Pomiary wykonywane były podczas ogrzewania próbki z prędkością 2 K/min.

Dla ciśnienia o wartości 120 MPa widoczne są obie przemiany. Wyraźna jest zależność temperatury przemiany fazowej od przyłożonego do próbki ciśnienia.



Rys. 36. Zależności temperaturowe sygnału DTA dla różnych wartości ciśnienia.

Rys. 37 przedstawia wyniki ciśnieniowych badań DTA porównane z wynikami badań dielektrycznych w funkcji ciśnienia. Dane te pozwalają potwierdzić uzyskaną w pomiarach dielektrycznych zależność temperatury przemiany nieciągłej od ciśnienia w badanym zakresie ciśnień.



Rys. 37. Temperatury przejść fazowych uzyskane metodą DTA w zależności od ciśnienia dla TPyBr (dla porównania umieszczono wyniki badań dielektrycznych).

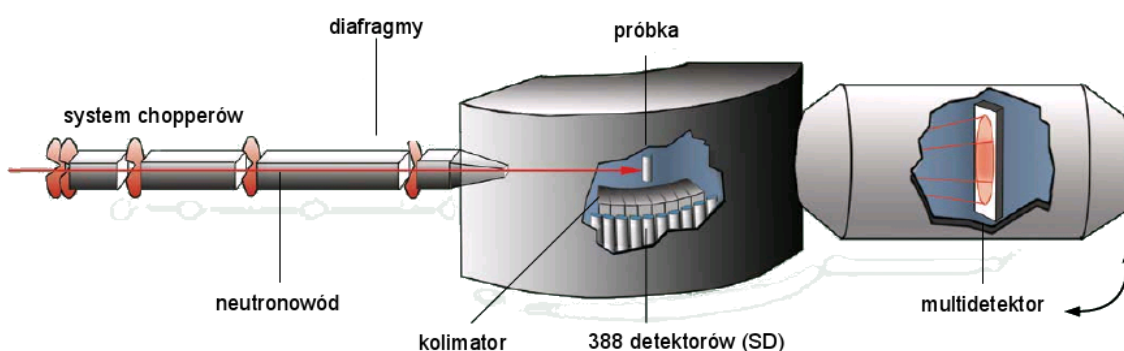
Uzyskane dane doświadczalne mieszczą się w przedziale I wykresu fazowego p-T. Jest to obszar niewielkiego przyrostu wartości temperatur przemiany fazowej w badanym związku. Również z pomiaru DTA w funkcji ciśnienia uwidacznia się taka zależność temperatur przemiany od ciśnienia.

III.6. Kwazielastyczne rozpraszanie neutronów (QENS)

Metoda kwazielastycznego rozpraszania neutronów dostarcza informacji o dyfuzyjnych bądź reorientacyjnych mechanizmach ruchu cząsteczek w badanej substancji.

W niniejszej pracy metoda kwazielastycznego rozpraszania neutronów została zastosowana w celu określenia charakteru dynamiki molekularnej kationów pirydyniowych. Do pomiarów wykorzystano próbkę proszkową umieszczoną w specjalnej kasce. Pomiary wykonane zostały w Hahn-Meitner Institut w Berlinie na spektrometrze NEAT (V3). Jest to spektrometr czasu przelotu (ang. *time-of-flight spectrometer*) z wiązką monochromatyczną ze źródła impulsowego, z siedmiofazowym *chopperem*. Chopper ten służy do zmian czasu trwania impulsu oraz energii impulsu.

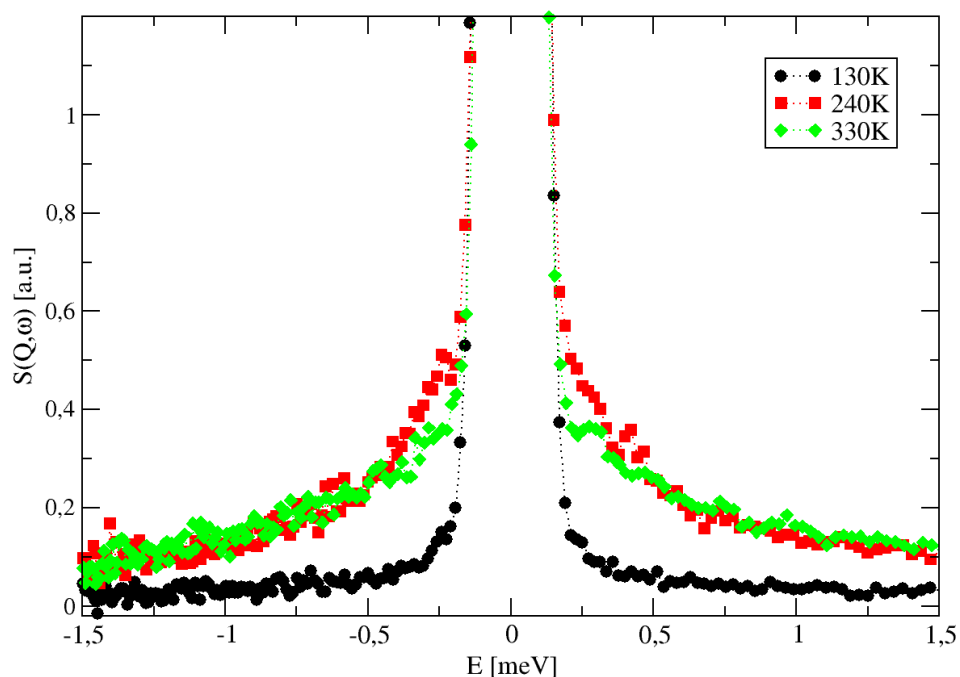
Specyfiką tego spektrometru jest to, że zawiera on dwa układy detekcji: tzw. multidetektor (*MD*) złożony z matrycy 64x64 detektorów nastawianych na jeden kąt oraz układ 388 detektorów (*single detectors*; *SD*) rozłożonych równomiernie na łuku o zakresie kątów od 13,35° do 136,55°. Rozdzielczość dla detektora SD zawiera się w przedziale 6-5400 μeV a dla detektora MD – 2-3800 μeV . Odległość próbki od detektora może być zmieniana w przypadku stosowania multidetektora natomiast dla detektora SD jest ustalona na 2,5 m (dane uzyskano ze specyfikacji spektrometru na stronie internetowej www.helmholtz-berlin.de). Schemat spektrometru przedstawia rys. 38.



Rys. 38. Schemat spektrometru NEAT (V3) (źródło: www.helmholtz-berlin.de).

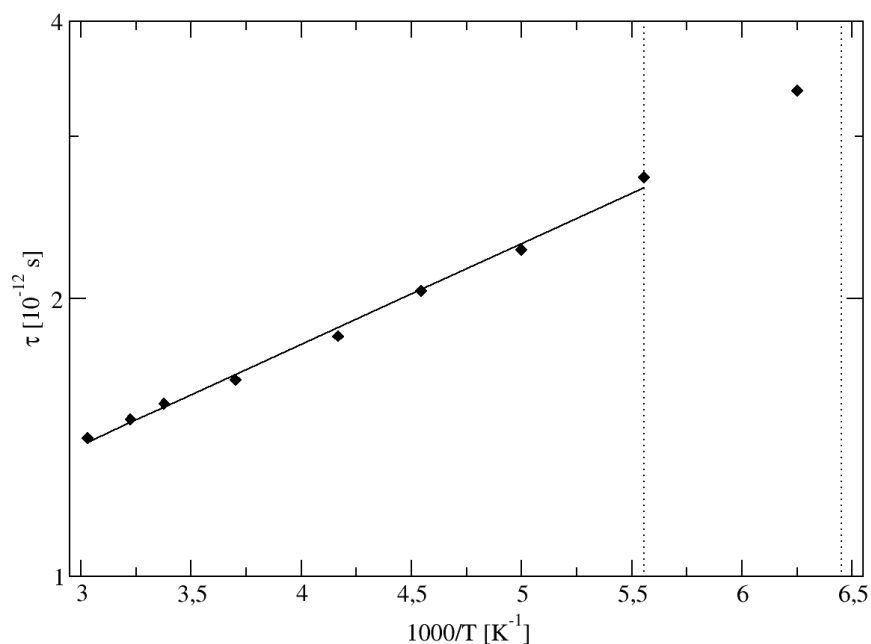
Na początku zostały wykonane wstępne pomiary w celu określenia rozdzielczości (szerokości składnika elastycznego, ΔE_{FWHM}) stosowanej w dalszych badaniach. Po kilku próbach wybrano „okno”, w którym zauważone zostały poszerzenia widma (składową kwazielastyczną) świadczące o szybkich reorientacjach występujących w badanym materiale.

Pomiary QENS były wykonywane w rozdzielczości 93 μeV ($\lambda_0 = 5.1 \text{ \AA}$) dla dziesięciu różnych wartości wektora Q . Na rys. 39 przedstawione są wybrane widma QENS dla TPyBr zmierzone dla wartości wektora $Q = 2,243 \text{ \AA}^{-1}$. Na wykresach widać wyraźnie pojawiające się w temperaturze większej od 130 K poszerzenie kwazielastyczne wokół piku elastycznego (który na rys. został obcięty). W pomiarze dla temperatury 130 K poszerzenie kwazielastyczne nie jest widoczne.



Rys. 39. Wybrane spektra QENS dla TPyBr ($Q=2,243 \text{ \AA}^{-1}$).

Ponieważ poszerzenie kwazielastyczne świadczy o istnieniu ruchów molekularnych to można stąd wywnioskować, że w fazie niskotemperaturowej w TPyBr obserwujemy „zamrożenie” dynamiki molekularnej w osiągalnym przedziale czasów relaksacji. Potwierdza to wcześniejsze wyniki spektroskopii dielektrycznej.



Rys. 40. Zależność temperaturowa czasu relaksacji dla TPyBr w QENS. Przerywanymi liniami zaznaczono przemiany fazowe.

Na podstawie widm dla różnych temperatur uzyskano przebieg zależności czasów relaksacji od temperatury (rys. 40). Zależność tę określono z pomiarów szerokości

połówkowej składnika elastycznego widma. Jest to zależność typu Arrheniusa. Z przebiegu tej zależności określono wartość energii aktywacji procesu dla fazy wysokotemperaturowej na $E = (2.10 \pm 0.06) \frac{kJ}{mol}$. Wartość ta jest zdecydowanie mniejsza od tej uzyskanej z badań spektroskopii dielektrycznej. Należy więc sądzić, że obserwowany jest tu inny proces dynamiki kationów pirydyniowych.

Opracowanie wyników pomiarów uzyskanych w eksperymencie QENS, jak wspomniano wyżej, polega na analizie zależności elastycznego czynnika struktury (73) od wektora Q , czyli funkcji $A_0(Q)$. Przy wyznaczaniu tego czynnika należy uwzględnić fakt, że część atomów wodoru, oddziałujących w eksperymencie z neutronami, zawarta jest w cząsteczkach tworzących strukturę gospodarza – tiomocznika. Z punktu widzenia techniki QENS tiomocznik stanowi cząsteczkę, której ruchy nie są widoczne w zakresie częstotliwości analizowanej w opisywanym eksperymencie [70]. Również badania dielektryczne, przedstawione wyżej, sugerują sztywność struktury tworzonej przez cząsteczki gospodarza. Cząsteczki te nie mają więc udziału w kwazielastycznym rozpraszaniu neutronów, dlatego $A_0(Q)=1$ dla tiomocznika. Na podstawie analizy składu cząsteczek badanego związku inkluzyjnego można stwierdzić, że zawiera on 14 wodorów, z czego 8 nie uczestniczy w rozpraszaniu neutronów. Z tego względu dopasowując uzyskane z eksperymentu widma należało porównać je z następującą zależnością opisującą prawo rozpraszania:

$$S(Q, \omega) = \left(\frac{8}{14} A_0^{tio}(Q) + \frac{6}{14} A_0^{Py}(Q) \right) V(\omega) + \frac{6}{14} (1 - A_0^{Py}(Q)) L(\omega), \quad (88)$$

gdzie

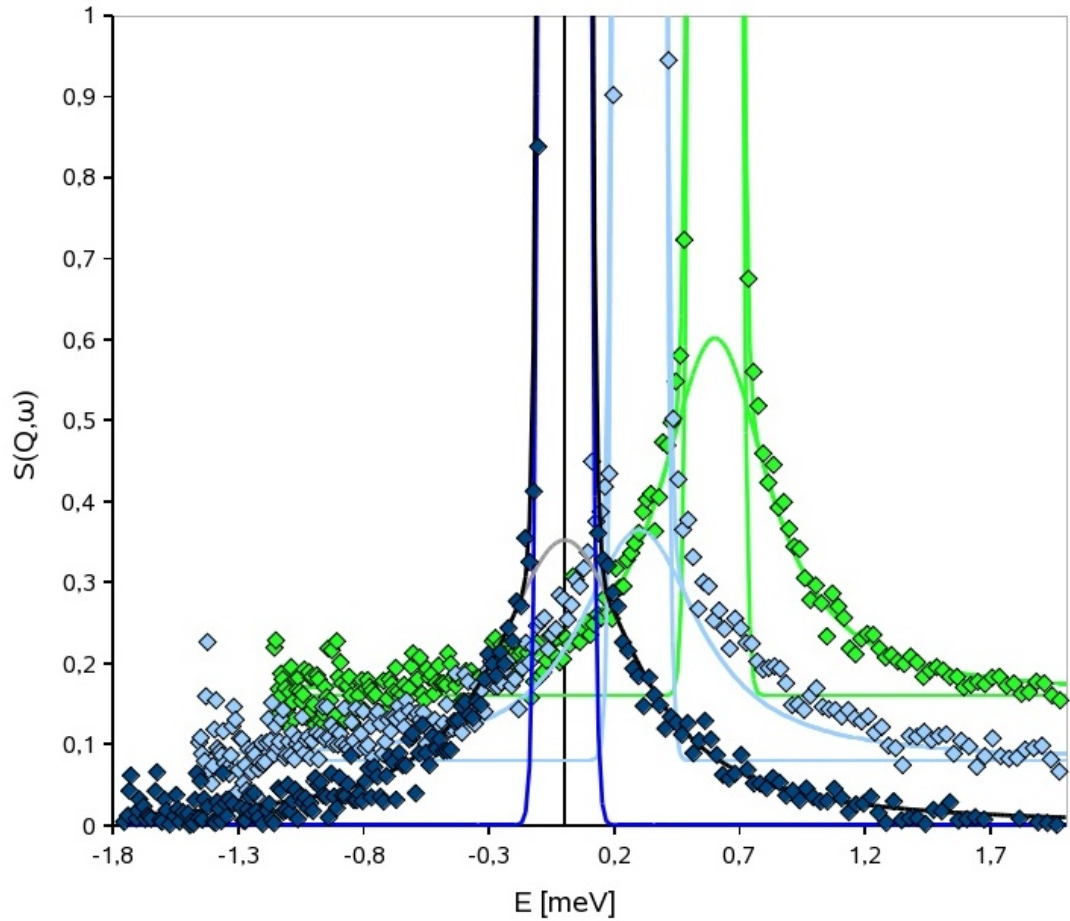
A_0^{tio} – czynnik rozpraszania dla cząsteczek tiomocznika,

A_0^{Py} – czynnik rozpraszania dla cząsteczek pirydyny.

Ze względu na ograniczenia rozdzielczości aparatury delta Diraca (69) została zastąpiona funkcją Voigta $V(\omega)$ [71], która stanowi splot funkcji Gaussa i Lorentza i jest powszechnie stosowana w analizach danych spektroskopowych. Występowanie pojedynczej funkcji Lorentza (88) oznacza, że zachodzi jeden proces dynamiki molekularnej wywołujący poszerzenie kwazielastyczne.

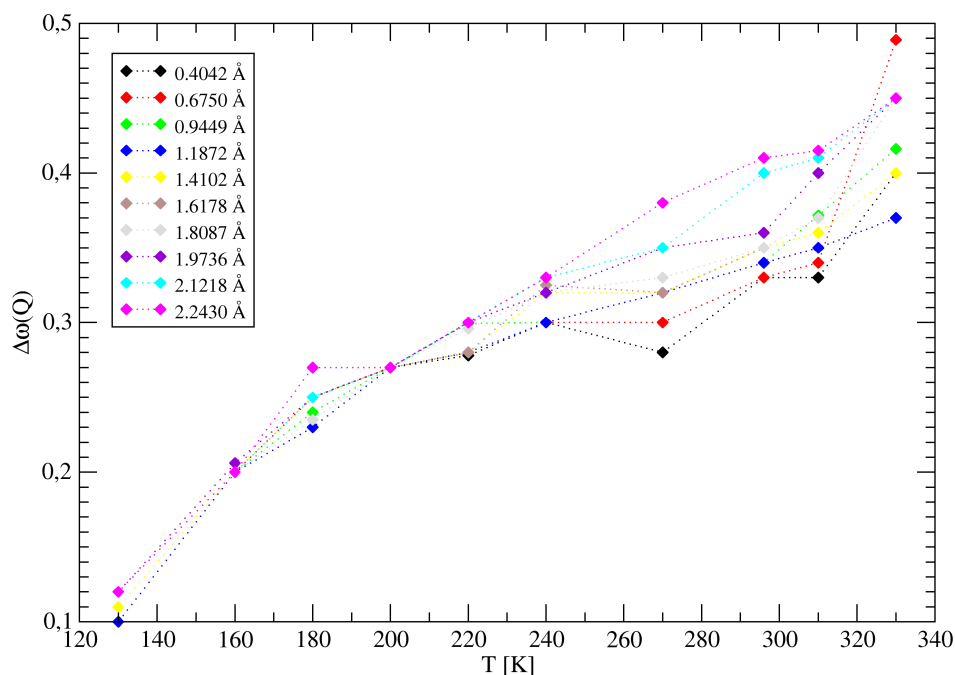
Rys. 41 przedstawia widma dla trzech wybranych temperatur wraz z ich dopasowaniem do zależności (88). Dobre dopasowanie składnika kwazielastycznego do jednej funkcji Lorentza wskazuje, że w zakresie częstotliwości ruchu osiągalnym w opisywanym

eksperymentcie występuje jeden proces dynamiki kationu pirydyniowego.



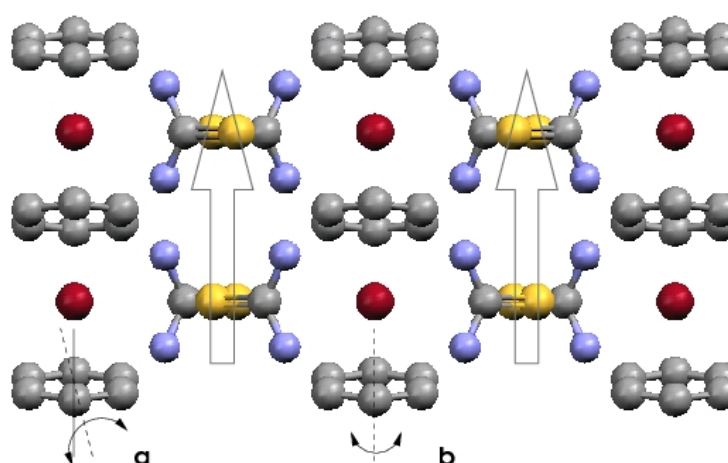
Rys. 41. Widma QENS uzyskane dla temperatur: 296K (czarne punkty), 270K (niebieskie punkty) i 180K (zielone punkty) z dopasowaniem wg zależności (88).

Szerokość składnika kwazielastycznego widma QENS w opisywanym eksperymencie nie jest zależna od wartości wektora falowego Q (w granicach błędu pomiarowego). Wraz ze wzrostem temperatury szerokość ta rośnie. Zależność temperaturowa szerokości połówkowej składnika kwazielastycznego $\Delta\omega_L$ dla różnych wartości wektora falowego Q przedstawiona została na rys. 42. Wartość $\Delta\omega_L$ jest proporcjonalna do czasu relaksacji τ i można stąd wyznaczyć jego wartość.



Rys. 42. Szerokość kwazielastycznego składnika widma QENS dla TPYBr w funkcji temperatury dla poszczególnych wartości wektora falowego Q (różne kolory linii).

K. Prout i współpracownicy [11] zaproponowali dwie możliwości dodatkowych ruchów pierścienia pirydyniowego. Rys. 43 przedstawia te możliwości. Rys. 43 (a) pokazuje tzw. *wobbling*, który można określić jako „kołysanie” natomiast (b) pokazuje librację w płaszczyźnie cząsteczki. Do opisu tych ruchów zastosowano model dwupołożeniowy, który został opisany poniżej. Ze względu na charakterystyczny ruch kationu wokół osi (obserwowany w innych badaniach) rozważono także model ruchu wokół osi pseudosześciookątnej.



Rys. 43. Dwa możliwe ruchy pierścienia pirydyniowego (poza obrotem wokół osi pseudosześciookątnej): (a) *wobbling*, (b) libracja w płaszczyźnie cząsteczki. Duże strzałki pokazują tunele tiomocznikowe.

Model skoków między dwoma położeniami

Do interpretacji wyników badań QENS nad TPyBr został wybrany model opisujący skoki cząsteczki między dwoma określonymi położeniami (ang. *jump model among two sites*).

Model ten zakłada, że cząsteczka ma dwa określone położenia, między którymi wykonuje przeskoki. Czas rezydencji, w ogólnym przypadku, może być różny dla każdego położenia. Jeśli oznaczymy te położenia przez r_1 , r_2 a czasy rezydencji na tych położeniach, odpowiednio, τ_1 i τ_2 (τ_i^{-1} stanowi wtedy prawdopodobieństwo przebywania cząsteczki w położeniu r_i) to możemy zapisać [47]:

$$I(\vec{Q}, t) = A_0(\vec{Q}) + A_1(\vec{Q}) \exp\left(\frac{-2t}{\tau}\right), \quad (89)$$

przy czym

$$\begin{aligned} A_0(\vec{Q}) &= [1 + \cos \vec{Q} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)]/2, \\ A_1(\vec{Q}) &= [1 - \cos \vec{Q} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)]/2. \end{aligned} \quad (90)$$

Transformata Fouriera równania (89) da nam prawo rozpraszania dla omawianego modelu:

$$S(\vec{Q}, \omega) = A_0(\vec{Q}) \delta(\omega) + A_1(\vec{Q}) \frac{1}{\pi} \frac{2\tau}{4 + \omega^2 \tau^2}. \quad (91)$$

W przypadku próbki proszkowej całkujemy równanie po wszystkich możliwych ω i Q . Uzyskujemy w ten sposób czynniki struktury następującej postaci:

$$\begin{aligned} A_0(Q) &= \frac{1}{2} [1 + j_0(Qd)], \\ A_1(Q) &= \frac{1}{2} [1 - j_0(Qd)], \end{aligned} \quad (92)$$

gdzie j_0 oznacza funkcję Bessela pierwszego rodzaju zerowego rzędu, $d = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ to odległość między dwoma położeniami.

W przypadku nierównoważnych położen wprowadzamy parametr $\rho = \frac{\tau_1}{\tau_2}$ określający stosunek czasów rezydencji w poszczególnych położeniach cząsteczki. Otrzymamy wówczas, dla próbki proszkowej, równania określające czynniki struktury postaci [47]

$$A_0 = \frac{1}{1+\rho^2} [1 + \rho^2 + 2\rho j_0(Qd)],$$

(93)

oraz $A_1 = \frac{2\rho}{(1+\rho)^2} [1 - j_0(Qd)].$

W badaniach QENS rozpatruje się właściwie tylko oddziaływanie neutronów z wodorami. Niektóre z nich nie biorą udziału w dynamice cząsteczki pirydyny ponieważ znajdują się na osi, wokół której występuje badany ruch. Biorąc pod uwagę geometrię cząsteczki pirydyny należy zależność opisującą czynniki struktury A_0 zapisać w bardziej złożonej postaci

$$A_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{2}{3} [1 + j_0(2Qr_1)] + \frac{1}{3} [1 + j_0(2Qr_2)] \right]$$

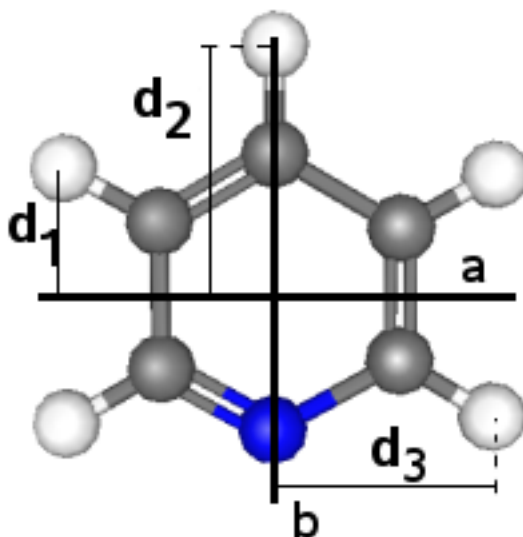
(94)

w przypadku gdy oś, wokół której występuje *wobbling*/libracja przechodzi przez środki przeciwległych wiązań C-C (rys. 44 a) lub też

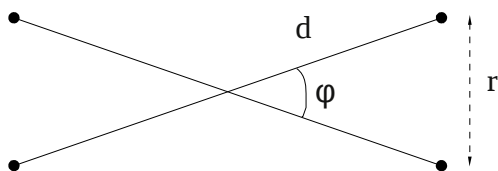
$$A_0 = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} [1 + j_0(2Qr_3)] \right),$$

(95)

gdy oś przechodzi przez atom azotu i przeciwległy do niego atom węgla (rys. 44 b), względnie przez dwa przeciwległe atomy C.



Rys. 44. Osie, wokół których może występować *wobbling*/libracja w kationie pirydyniowym.



Rys. 45. Kąt między położeniami cząsteczki pirydyny.

Pierwszy człon równania (94) dotyczy dwóch atomów wodoru w odległości d_1 od osi (rys. 44 a) a drugi człon tego równania dotyczy trzeciego atomu wodoru, leżącego w odległości d_2 od osi a . W równaniu (95) natomiast, w czynniku stałym bierzemy pod uwagę atomy nie przemieszczające się względem osi b .

Model ruchów wokół osi pseudosześciokątnej

W modelu ruchów wokół osi pseudosześciokątnej zakładamy sześć równoważnych (lub prawie równoważnych) położen kationu pirydyniowego w jego ruchu wokół osi normalnej do płaszczyzny tegoż kationu [72, 73].

W literaturze rozważa się ten model jako przypadek szczególny modelu skoków między N równoważnymi położeniami (dla $N = 6$) [47]. W tym wypadku stosujemy następującą zależność opisującą czynnik struktury A_0 :

$$A_0 = \frac{1}{6} \left[1 + 2 j_0(Qr) + 2 j_0(Qr\sqrt{3}) + j_0(2Qr) \right] . \quad (96)$$

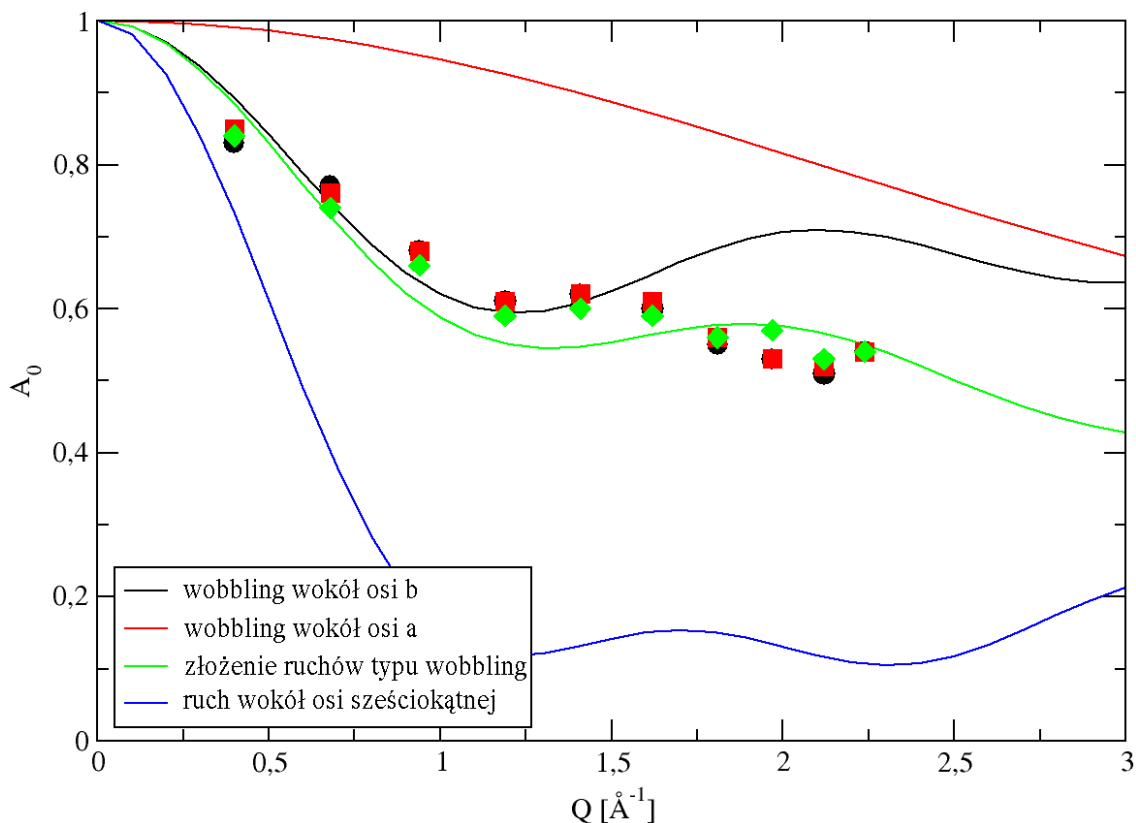
Cząsteczka pirydyny jest zbliżona w swojej symetrii do cząsteczki benzenu, która z kolei posiada oś sześciokątną. W kationie pirydyniowym taka symetria jest nieco zaburzona, ponieważ na jednej z pozycji występuje azot. Z tego względu oś, wokół której kation wykonuje obroty nazywamy osią pseudosześciokątną. W fazie wysokotemperaturowej ruchy kationu powodują uśrednienie i w każdej pozycji atomu mamy statystycznie zlokalizowane 5/6 atomu węgla i 1/6 atomu azotu.

Takie ruchy molekularne występują w badanym związku w innym zakresie czasów relaksacji w stosunku do zakresu widocznego w pomiarach metodą QENS.

Wykonując dopasowania danych doświadczalnych do określonych modeli, założono tło o przebiegu liniowym. Do analizy danych brano pod uwagę zakres energii (-2 meV, +2 meV). Analiza modeli przeprowadzona została na podstawie zależności $A_0(Q)$. Zależność tę uzyskujemy w sposób niezależny od wybranego modelu wprost z dopasowania do prawa rozpraszania (88), gdyż jest to właściwie amplituda nieelastycznego składnika widma rozpraszania.

W celu określenia charakteru dynamiki kationu pirydyniowego przeanalizowane zostały powyżej opisane modele a także model stanowiący złożenie (iloczyn) ruchów opisanych zależnościami (94) i (95). Przebieg zależności $A_0(Q)$ odpowiadających tym modelom porównano z danymi doświadczalnymi. Wyniki analizy modeli przedstawione zostały na rys. 46. Na wykresie tym pokazana jest zależność elastycznego czynnika struktury A_0 od wektora Q dla trzech różnych temperatur.

Model ruchu wokół osi sześciokątnej przedstawiono dla odniesienia się do takich ruchów dostrzegalnych innymi metodami badawczymi w analizowanym materiale. Także w innych związkach zawierających kationy pirydyniowe obserwuje się takie reorientacje – również stosując metodę QENS [73]. Jednak „okno” czasowe (wynikające z wybranej rozdzielczości) pomiaru QENS w niniejszej pracy jest inne niż to, w którym takie ruchy obserwowano. Zależność $A_0(Q)$ opisująca ruch wokół osi sześciokątnej, w odniesieniu do danych doświadczalnych, jest (poza innymi) przedstawiona na rys. 46. Jej przebieg przekonuje, że w badanym związku obserwujemy inny rodzaj dynamiki kationu.



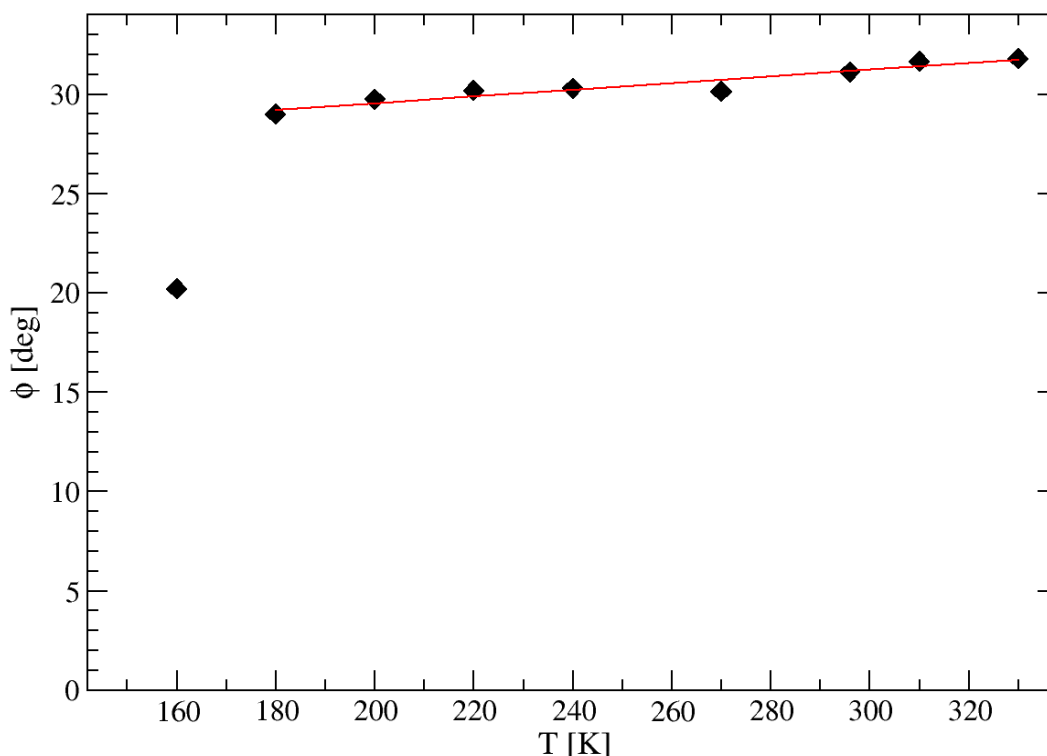
Rys. 46. Porównanie modeli QENS ruchu kationu pirydyniowego.

Przedstawione również dane doświadczalne wykonane w temperaturach 220 K, 270 K i 330 K.

Na rys. 46 przedstawiono porównanie rozważanych powyżej modeli dynamiki.

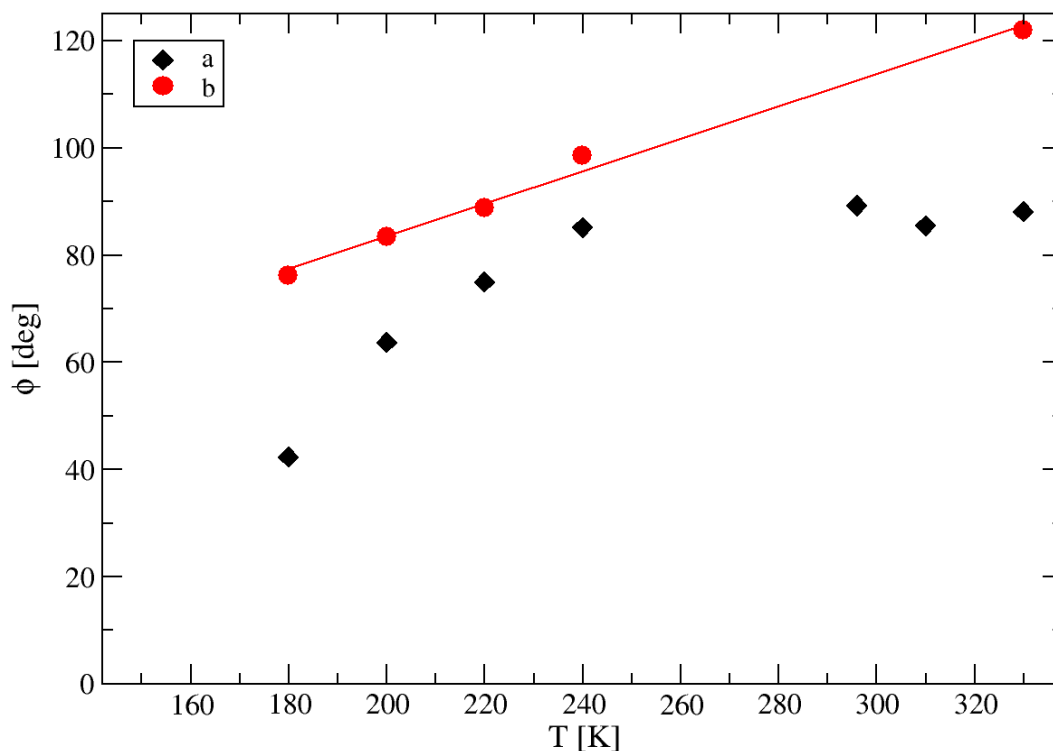
Analizując to porównanie można stwierdzić, że modele najlepiej dopasowane to: model opisujący ruch wokół osi b (rys. 44) lub złożenie obu ruchów wokół osi a i osi b cząsteczki (rys. 44), tzn. *wobbling* lub libracja wokół osi przecinającej wiązania C-C cząsteczki pirydyny i wokół osi C-C (C-N). Ponieważ założeniem wyjściowym był model opisujący skoki cząsteczki między dwoma określonymi położeniami, można więc sądzić, że ruch ten ma charakter dyskretny (skokowy) i określić go jako *wobbling*, zaproponowany również przez K. Prouta et. al [11].

Z uzyskanych danych i ich dopasowania do modeli można określić zależności temperaturowe odległości między dwoma położeniami kationu pirydyniowego (rys. 45). Znając odległości określone na rysunku symbolem d , możemy wyznaczyć kąt wychylenia ϕ . Zależności temperaturowe tego kąta (licząc od jednego skrajnego położenia cząsteczki do drugiego) dla obu wybranych modeli przedstawiają odpowiednio rys. 47 i rys. 48.



Rys. 47. Zależność temperaturowa kąta wychylenia ϕ w modelu dwupołożeniowym wokół osi b .

W przypadku ruchu kationu pirydyniowego wokół osi b zależność temperaturowa kąta ϕ (rys. 47) ma charakter liniowy (jeśli bierzemy pod uwagę fazę wysokotemperaturową) o niewielkim nachyleniu prostej. Wartość rozważanego kąta ϕ (określonego między skrajnymi położeniami kationu pirydyniowego) w tej fazie zawiera się w przedziale od ok. 29° do ok. 31.8° (średnia $30,5^\circ$).



Rys. 48. Zależność temperaturowa kątów wychylenia w złożeniu dwóch ruchów typu „wobbling”.

W przypadku złożenia dwóch ruchów (wokół osi C-C i osi przechodzącej przez środki wiązań C-C) mamy do czynienia z dwoma niezależnymi kątami wychylenia: względem osi *a* oraz względem osi *b*. Również tu, na podstawie dopasowania danych eksperymentalnych do tego modelu uzyskano wartości kątów wychylenia. Na rys. 48 przedstawiono zależności temperaturowe tych kątów. Czarne punkty przedstawiają kąty wychylenia względem osi *a*, natomiast czerwone – wokół osi *b*. Zależność kąta wychylenia wokół osi *b* ma charakter liniowy o względnie dużym nachyleniu. Oba kąty na wykresie mają bardzo duże wartości (w przedziale 40°-85° oraz 75°-120°).

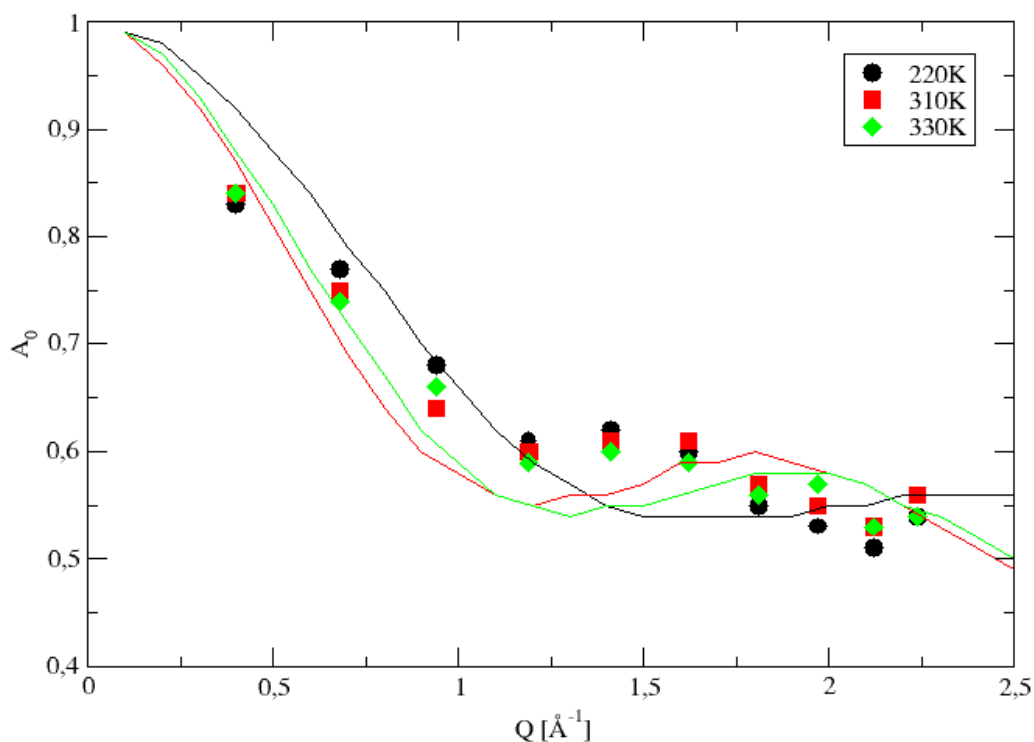
Wnioskowanie dotyczące modelu dynamiki kationu w badanym związku możemy wesprzeć wynikami badań wykonanych dla innych, podobnych strukturalnie, związków inkluzyjnych.

W pracy [42] przedstawiono wyniki strukturalnej analizy rentgenowskiej w związku inkluzyjnym tiomocznika i jodku pirydyniowego (TPyI). W badań tych wnioskuje się ruch kationu wokół osi C-C, w którym kąt wychylenia (w fazie wysokotemperaturowej) wynosi 33°. Jest to wynik zgodny z wynikiem pierwszego z dwóch rozważanych modeli.

Z kolei, w pracach [74, 70] przedstawiono analizę ruchu kationów pirydyniowych w związku inkluzyjnym tiomocznika z azotkiem pirydyniowym (TPyNO₃), również

metodą QENS. Anion soli pirydyniowej stanowi tu cząsteczka o wyraźnie większych rozmiarach niż jon bromu czy jodu. Cząsteczka taka powinna więc wykazywać mniejszą swobodę w tunelach tiomocznika (względnie pomiędzy nimi). Mimo to, obserwuje się tu ruch kationu wokół osi przecinającej wiązania C-C z wychyleniami o wartościach około 70° (licząc kąt między skrajnymi położeniami). W pracy tej rozważa się również zróżnicowanie dynamiki kationów w zależności od ich położenia w tunelu tiomocznikowym, który cechuje się periodycznymi zwężeniami. W tym modelu część kationów pirydyniowych wychyla się pod kątem 80° (między skrajnymi położeniami) a inna ich część – pod kątem 10° (mają więc wyraźnie mniejszą swobodę). Także w pracy [75] przeprowadzono analizę ruchów pozapłaszczyznowych cząsteczki pirydyny w jej związku inkluzyjnym z tricyklofosfazenem. Związek ten składa się z sześciokątnych kanałów, w których cząsteczką gościa jest pirydyna. W pracy tej wnioskuje się o ruchach wokół osi C-C lub C-N, które łącznie z ruchami w płaszczyźnie cząsteczki tworzą swoisty stożek. Kąt rozwarcia tego stożka mieści się w przedziale między 59° a 73° .

Biorąc pod uwagę powyższe wyniki, na podstawie analizy modeli przedstawionej na rys. 46 można skłonić się ku stwierdzeniu, że model złożenia ruchów wokół obu osi (rys. 44) dobrze opisuje złożony proces dynamiki wykryty za pomocą metody kwazielastycznego rozpraszania neutronów.



Rys. 49. Dopasowania zależności $A_0(Q)$ w modelu złożenia ruchów do danych doświadczalnych QENS dla TPyBr.

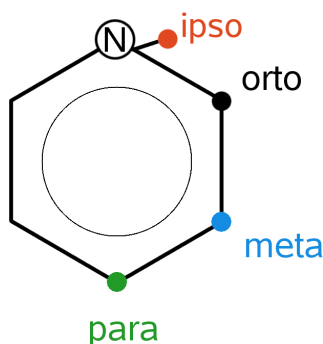
Rys. 49 przedstawia dopasowania wybranych danych doświadczalnych (dla trzech wartości temperatury) do modelu złożenia ruchów (zależność $A_0(Q)$). Model wydaje się dobrze odzwierciedlać przebieg zależności (lokalne maksimum dla $Q \approx 1,5 \text{ \AA}$).

Dynamika kationu pirydyniowego w badanym związku inkluzyjnym tiomocznika i bromku pirydyniowego jest bardzo złożona. Zgodnie z wynikami badań kwazielastycznego rozpraszania neutronów, poza ruchem w płaszczyźnie wokół osi pseudosześcioątnej, wykonuje on dwa ruchy, które można określić jako kołysanie się cząsteczki wokół osi przechodzącej przez przeciwległe atomy kationu oraz wokół osi przechodzącej przez środki przeciwległych wiązań. Większą amplitudę ma kołysanie (*wobbling*) wokół osi przechodzącej przez przeciwległe atomy (C-C lub C-N) kationu pirydyny.

III.7. Spektroskopia mionowa

Pomiary techniką spektroskopii mionowej na próbce proszkowej TPyBr zostały wykonane w Paul Scherrer Institut w Villingen w Szwajcarii. Instytut ten jest jednym z dwóch ośrodków europejskich i kilku światowych dysponujących techniką mionową. Podobnie jak w ISIS w Anglii, stosuje się tu wiązkę μ^+ . W odróżnieniu od ISIS jest to jednak wiązka ciągła.

Kation pirydyniowy może przyłączyć mion na cztery różne sposoby tworząc odpowiednie rodniki. Rodniki te określa się przedrostkami: *orto*, *meta*, *para* i *ipso* [35] zgodnie z tym, do którego atomu węgla (względem atomu azotu) przyłącza się mion. Wszystkie te sposoby przyłączania mionu do kationu pirydyniowego przedstawione zostały schematycznie na rys. 50.

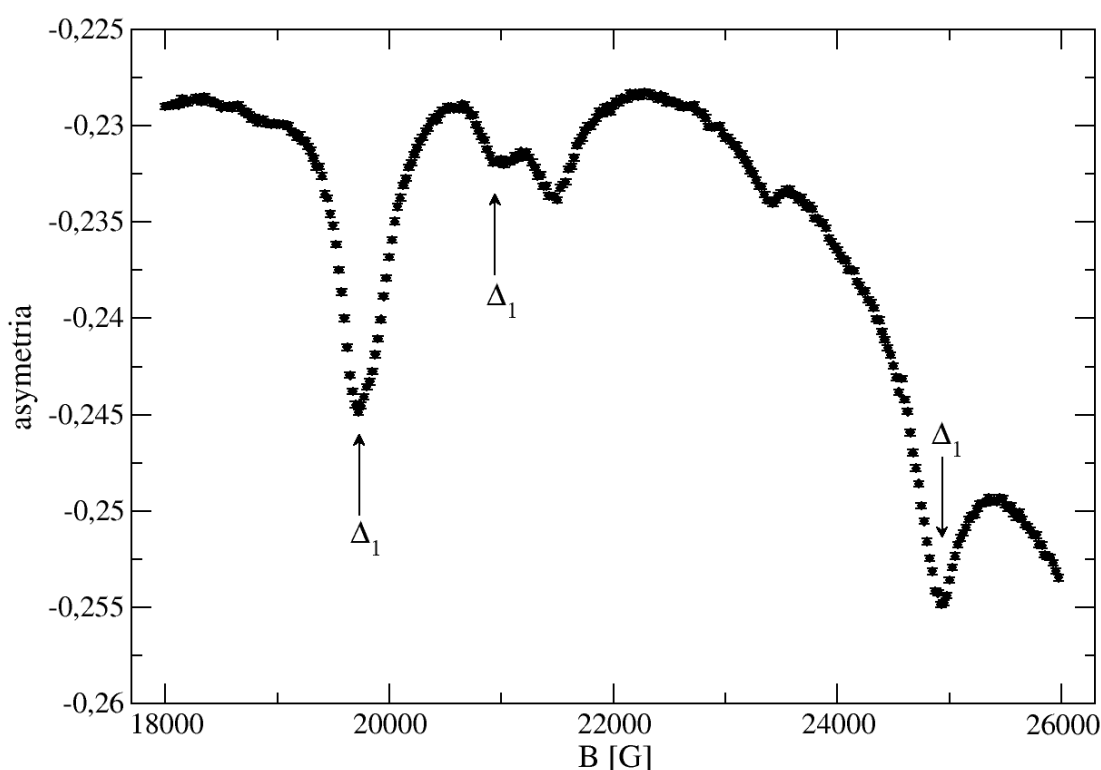


Rys. 50. Izomeria orto, meta, para oraz ipso podstawień w kationie pirydyniowym.

Typowe widmo ALC- μ SR uzyskane dla TPyBr przedstawia rys. 51. Widmo to uzyskano dla temperatury pokojowej (298 K).

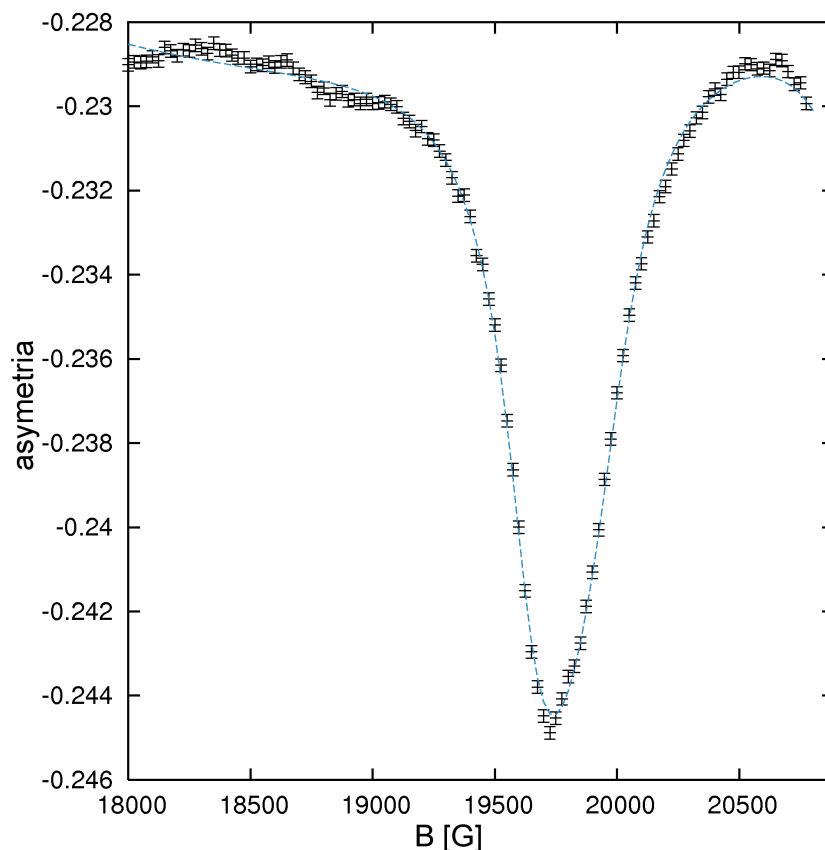
W zakresie 1,8 T – 2,6 T uwidocznione są na rysunku rezonanse typu Δ_1 . Identyfikacji rezonansów typu Δ_1 dokonano na podstawie wyników badań czterofluoroboranu pirydyniowego [35], które były wykonane na tym samym spektrometrze.

Aby przeprowadzić identyfikację rodzaju rezonansu należy wykonać pomiary rotacji spinu mionu (*Transverse Field μ SR*; TF- μ SR). W technice TF- μ SR obserwuje się precesję spinu mionu (w postaci oscylacji widocznych na wykresie zależności współczynnika asymetrii (80) od czasu). Jest to więc technika badawcza zbliżona do klasycznych rezonansów magnetycznych. Częstotliwości obserwowanych oscylacji można przyporządkować stanom magnetycznym adduktu mionowego w rodniku pirydyniowym. Porównując je następnie z danymi uzyskanymi z pomiarów ALC- μ SR można jednoznacznie zidentyfikować rodzaje rezonansów.



Rys. 51. Widmo ALC- μ SR dla TPyBr w temperaturze pokojowej.

Na rys. 52 przedstawiono dopasowanie pierwszego rezonansu Δ_1 ($B = 19\,745$ G). Na wykresie wyraźnie widoczna jest asymetria kształtu linii widmowej świadcząca o anizotropii.



Rys. 52. Pierwszy rezonans Δ_1 widma ALC- μ SR dla TPyBr w temperaturze pokojowej.

Na podstawie porównania widm z rys. 19 można stwierdzić, że przedstawiona na rys. 52 linia widmowa ma kształt odpowiadający pozapłaszczyznowym ruchom kationu pirydyniowego wokół własnej osi. Składowa tensora sprzężenia mion-elektron ma wartość $D_{zz} = 6,36(7)$ MHz (znak dodatni określa „przechylenie” minimum rezonansowego na lewą stronę).

Drugi rezonans przedstawiony na rys. 51 ($B = 20\,965$ G) również wykazuje anizotropię ($D_{zz} = 4,9(2)$ MHz), natomiast trzeci ($B = 24\,907$ G) jest symetryczny.

Wyniki przedstawione na rys. 51 zostały porównane z badaniami nad dynamiką kationu pirydyniowego w PyBF_4 , które opisano w pracy [35]. Dla substancji tej ustalono występowanie szybkiego ruchu kationu pirydyniowego wokół osi pseudosześciookątnej oraz nakładający się na ten ruch *wobbling* kationu. Występowanie podobnych rezonansów dla związku inkluzyjnego tiomocznika z bromkiem pirydyniowym pozwala stwierdzić, że także w tym związku kation pirydyniowy podlega takiej dynamice a odstępstwa od wartości rezonansowego pola (nieznaczne) wynikają z innego otoczenia tegoż kationu w obu związkach.

Wyniki spektroskopii mionowej stanowią więc potwierdzenie analiz opartych na badaniach innymi technikami pomiarowymi, przedstawionymi powyżej. Spektroskopia

dielektryczna daje informacje o ruchu wokół osi pseudosześciokątnej, natomiast kwazielastyczne rozpraszanie neutronów dostarczyło danych, których interpretacja pozwala sądzić o występowaniu szybkich ruchów płaszczyzny kationu pirydyniowego o charakterze dwupołożeniowym. Ruch taki jest adekwatnym opisem *wobblingu*.

IV. Podsumowanie i wnioski

Cel niniejszej pracy stanowi badanie dynamiki molekularnej związku inkluzyjnego tiomocznika i bromku pirydyniowego. Substancja ta należy do ciekawej grupy związków zawierających kationy pirydyniowe, których dynamika podlega rozległym badaniom. Wiele substancji z tej grupy wykazuje własności ferroelektryczne. Związki inkluzyjne stanowią w pewnym sensie wyjątkową część tej grupy, również ze względu na nietypową dla samych związków inkluzyjnych budowę (cząsteczki gościa stanowią często długie cząsteczki o niewspółmiernej do gospodarza strukturze).

W pierwszym etapie pracy został przeprowadzony kilkuetapowy proces syntezy związku. Dla otrzymanej substancji uzyskano krzywą rozpuszczalności i wykonano krystalizację związku. Otrzymano niewielkie kryształy w kształcie igły.

W związku inkluzyjnym tiomocznika i bromku pirydyniowego (oznaczanym tu jako TPyBr) stwierdzono dwa przejścia fazowe, przy czym przejście w temperaturze $T_2 = 155$ K jest nieciągłe (I rodzaju) a przejście w temperaturze $T_1 = 178$ K – ciągłe (II rodzaju).

W pracy opisano badania rozważanego związku różnorodnymi metodami, które wzajemnie się uzupełniają i potwierdzają. Wykonano badania rentgenowskie, kalorymetryczne, spektroskopii dielektrycznej, badania ciśnieniowe, rozpraszanie neutronów oraz spektroskopię mionową.

Badania kalorymetryczne miały na celu wyznaczenie temperatury przemian fazowych oraz określenie ich charakteru. Stwierdzono na ich podstawie, występowanie przejścia fazowego w temperaturze 155 K określone jako przejście pierwszego rodzaju, oraz w temperaturze 178 K, które określono jako przejście drugiego rodzaju. Uzyskano również informację o skoku entropii w przemianie nieciągłej, co jest przyczynkiem do określenia typu przejścia fazowego. Stwierdzono na tej podstawie, że przemiana ta jest typu porządek-nieporządek. Na podstawie analizy zmian entropii stwierdzono, że liczba nierównoważnych położeń kationu pirydyniowego wynosi 4.

Badania dyfrakcji rentgenowskiej pozwoliły precyzyjnie ustalić zmiany rozmiarów komórki elementarnej w funkcji temperatury oraz potwierdziły ciągły charakter przejścia fazowego występującego w temperaturze $T_1 = 178$ K na podstawie obserwacji niektórych refleksów dyfrakcyjnych. Intensywność tych refleksów jest

najpewniej związana z parametrem porządku tego przejścia i jej zależność od temperatury zanika w sposób typowy dla przejść drugiego rodzaju.

Badania te pozwoliły również uzyskać dane o skoku objętości molowej w przejściu nieciągłym. Wynik ten jest w dobrej zgodności z wartością uzyskaną na podstawie wykresu fazowego otrzymanego później w badaniach ciśnieniowych.

W badaniach tych nie określano struktury związku, która została opisana przez Prouta i współpracowników [11]. Dlatego też nie uzyskano informacji o dodatkowych położeniach atomów wynikłych z ruchu kationu określanego jako „wobbling”.

Spektroskopia dielektryczna dostarczyła informacji na temat ruchu kationu pirydyniowego wokół jego pseudosześciokątnej osi. W zakresie osiągalnym dla tej techniki nie zauważono żadnej dynamiki tiomocznika, tworzącego strukturę gospodarza w związku inkluzyjnym. Dwa procesy dynamiki molekularnej stwierdzone w badaniach dielektrycznych stanowią ruch kationów pirydyniowych.

Spektroskopia dielektryczna jest często wykorzystywana do stwierdzania stanu ferroelektrycznego w badanych substancjach. Mimo pewnych podstaw strukturalnych (krystalograficznych) nie stwierdzono tego stanu w rozważanej substancji w żadnej z faz. Zasadniczą trudność stanowiły tu rozmiary monokryształu, z kolei próbka proszkowa nie wykazała istnienia pętli histerezy ferroelektrycznej, która jest indykátorem własności ferroelektrycznych.

W badaniach ciśnieniowych określony został wykres fazowy p - T , na którym uwidacznia się nowa faza ciśnieniowa. Temperatury przemian fazowych uzyskano na podstawie pomiarów dielektrycznych w różnych ciśnieniach hydrostatycznych z zakresu 0-1000 MPa. Z uzyskanej zależności odczytano dane pozwalające określić skok objętości molowej w przejściu nieciągłym. Wyznaczono współczynniki nachylenia krzywych $T_c(p)$ dla obu przemian. Wynik ten jest w dużej zgodności z tym uzyskanym na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej oraz kalorymetrii różnicowej na podstawie zależności Clausiusa-Clapeyrona oraz Ehrenfesta. W badaniach ciśnieniowych uzyskano informacje świadczące, że w ciśnieniu powyżej 300 MPa pojawia się nowa faza.

Wyniki badań ciśnieniowych z pomiarów dielektrycznych odniesiono również do pomiarów różnicowej analizy termicznej w funkcji ciśnienia. Wykonując pomiary różnicowej analizy termicznej (DTA) w funkcji ciśnienia hydrostatycznego przyłożonego do próbki uzyskano dane pokrywające się z tymi, jakie uzyskano dla

ciśnieniowych badań spektroskopii dielektrycznej. Ponieważ przejście drugiego rodzaju jest trudno wykrywalne, dane DTA uzyskano tu jedynie dla przejścia niższego (nieciągłego).

Kwazielastyczne rozpraszanie neutronów dostarczyło informacji na temat dodatkowego składnika dynamiki ruchu kationu pirydyniowego. Jest to drganie („kołysanie”) między dwoma położeniami, określane jako *wobbling*. Zachodzi ono jednocześnie względem dwóch osi: przechodzącej przez przeciwległe atomy kationu oraz przechodzącej przez środki przeciwległych wiązań chemicznych. Amplituda tych wychyleń jest duża. Złożony charakter dynamiki kationu potwierdzają jednak badania innych związków inkluzyjnych tiomocznika i soli pirydyniowych.

Wyniki porównawcze spektroskopii mionowej pozwoliły potwierdzić, że kation pirydyniowy wbudowany w strukturę badanego związku wykonuje dwa rodzaje ruchów: obroty wokół osi pseudosześciokątnej oraz wyraźnie szybsze od nich ruchy wokół osi C-C między dwoma położeniami.

Badanie związku inkluzyjnego tiomocznika i bromku pirydyniowego (TPyBr) różnymi metodami pomiarowymi pozwoliło odpowiedzieć na wiele pytań dotyczących, w dużej mierze, zachowania się kationu pirydyniowego w tej substancji. Są to przede wszystkim następujące wnioski:

- związek badany wykazuje dwie przemiany fazowe: nieciągłą i ciągłą,
- przemiana nieciągła jest przemianą typu porządek-nieporządek,
- przemiana ciągła zachodzi między dwoma nieuporządkowanymi fazami,
- struktura gospodarza stanowi względnie sztywną strukturę,
- kationy pirydyniowe wbudowane w kanały tiomocznikowe wykonują ruch wokół osi pseudosześciokątnej prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki,
- kationy pirydyniowe wykonują również ruchy względem osi znajdujących się w płaszczyźnie cząsteczki – amplituda tych ruchów jest duża.

Wiele z pytań dotyczących badanego w niniejszej pracy związku czeka na odpowiedź, którą z pewnością przyniosą również badania analogicznych związków inkluzyjnych tiomocznika i innych soli pirydyniowych – od najprostszych po te, w których aniony stanowią bardziej rozbudowane cząsteczki, jak również badania innych związków inkluzyjnych, w których mamy do czynienia z kanałami mocznikowymi bądź tiomocznikowymi.

Literatura

- [1] K.D.M. Harris, *J. Mol. Structure* **374**, 241-250 (1996)
- [2] J.F.Fait,A.Fitzgerald,C.N.Caughlan,F.P.McCandless, *Acta Crystallogr. C* **47**, 332-337 (1991)
- [3] M.D.Hollingsworth,K.D.M.Harris, *Comprehensive Supramolecular Chemistry* **6**, 177-237 (1996)
- [4] T.Maris,M.J.Henson,S.J.Heyes,K.Prout, *Chem.Mater.* **13**, 2483-2492 (2001)
- [5] T.C.W.Mak, *J.Incl.Phenom.* **8**, 199-214 (1990)
- [6] Li Q.,T.C.W.Mak, *J.Incl.Phenom.* **20**, 73-88 (1995)
- [7] Li Q.,T.C.W.Mak, *Acta Crystallogr. B* **52**, 989-998 (1996)
- [8] Li Q.,T.C.W.Mak, *Acta Crystallogr. B* **53**, 252-261 (1997)
- [9] Li Q.,T.C.W.Mak, *J.Incl.Phenom.* **35**, 621-636 (1999)
- [10] M.R.Truter, B.L.Vickery, *Acta Crystallogr. B***28**, 387 (1972)
- [11] K.Prout, S.J.Heyes, C.M.Dobson, A.McDaid, T.Maris, M.Müller and M.J.Seaman, *Chem. Mater.* **12**, 3561 (2000)
- [12] G.J.Goldsmith and J.G.White, *J.Chem.Phys.* **31**, 1175 (1959)
- [13] K.Parlinski and K.H.Michel, *Phys.Rev.* **B29**, 396-409 (1984)
- [14] I.Takahashi,A.Onodera and Y.Shiozaki, *Phys.Rev.* **B36**, 7008-7012 (1987)
- [15] A.Desmedt,S.J.Kitchin,F.Guillaume,M.Couzi,K.D.M.Harris and E.H.Bocanegra, *Phys.Rev.* **B64**, 054106 (2001)
- [16] A.E.Smith, *Acta Cryst.* **5**, 224 (1952)
- [17] J.H.Krieger,A.M.Panich,A.R.Semenov, *Sol.State Commun.* **120**, 69 (2001)
- [18] K.D.M.Harris,S.P.Smart,M.D.Hollingsworth, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **87(20)**, 3423-3429 (1991)
- [19] K.D.M.Harris and J.M.Thomas, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **86(17)**, 2985-2996 (1990)
- [20] A.R. George and K.D.M. Harris, *J. Mol. Graphics* **13**, 138 (1995)
- [21] J.-Ch.Soetens,W.R.Rice,G.Brunaud,A.Desmedt and F.Guillaume, *Chemical Physics* **292**, 201-216 (2003)
- [22] N.-D.Morelon, M. Bée and J. Combet, *Chemical Physics* **261**, 75-88 (2000)
- [23] M.J.Jones,S.Camus,F.Guillaume,K.D.M.Harris,A.-H.Dianoux, *Physica B* **241-243**,

472-474 (1998)

- [24] I.J. Shannon, N.M. Stainton and K.D.M. Harris, *J. Mater. Chem.* **3**, 1085 (1993)
- [25] P.Czarnecki and H.Małuszyńska, *J.Phys.Condensed Matter* **12**, 4881-4892 (2000)
- [26] Z.Pająk,P.Czarnecki,H.Małuszyńska,B.Szafrańska and M.Szafran, *J.Chem.Phys.* **113**, 848-853 (2000)
- [27] P. Czarnecki, I. Szafraniak, *phys. stat. sol. (b)* **209**, 211-220 (1998)
- [28] I.Szafraniak and P.Czarnecki, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 3321–3331 (2002)
- [29] P.Czarnecki,A.Katrusiak,I.Szafraniak and J.Wąsicki, *Phys.Rev* **B57**, 3326-3332 (1998)
- [30] Z.Pająk,H.Małuszyńska,B.Szafrańska and P.Czarnecki, *J.Chem.Phys.* **117**, 5303-5310 (2002)
- [31] P.Czarnecki,J.Wąsicki,A.Katrusiak,C.Ecolivet,A.Girard and A.Belushkin, *Physica B* **234-236**, 102-103 (1997)
- [32] H.Małuszyńska,P.Czarnecki,S.Lewicki,J.Wąsicki and M.Gdaniec, *J.Phys.Condens.Matter* **13**, 11053-11065 (2001)
- [33] H.Małuszyńska,Ch.Scherf,P.Czarnecki and A.Cousson, *J.Chem.Phys.* **117**, 5663-5674 (2003)
- [34] P. Czarnecki, W. Nawrocik, Z. Pająk, J. Wąsicki, *J. Phys.: Condensed Matter* **6**, 4955 (1994)
- [35] B.Beck, E.Roduner, H.Dilger, P.Czarnecki, D.G.Fleming, I.D.Reid, Ch.J.Reid, *Physica B* **289-290**, 607-611 (2000)
- [36] Z.Pająk,P.Czarnecki,J.Wąsicki,W.Nawrocik, *J.Chem.Phys.* **109**, 6420-6423 (1998)
- [37] J.Wąsicki,P.Czarnecki,Z.Pająk,W.Nawrocik and W.Szczepański, *J.Chem.Phys.* **107**, 576-579 (1997)
- [38] P.Czarnecki, *Phase Transitions* **76**, 801-805 (2003)
- [39] Z.Pająk,P.Czarnecki,B.Szafrańska,H.Małuszyńska and Z.Fojud, *Phys.Rev.B* **69**, 132102 (3 pages) (2004)
- [40] Z.Pająk,P.Czarnecki,B.Szafrańska,H.Małuszyńska and Z.Fojud, *J.Chem.Phys.* **124**, 144502 (6 pages) (2006)
- [41] A.Pajzderska,J.Wąsicki,P.Czarnecki,L.Toupet and E.Collet, *J.Chem.Phys* **130**, 044503 (2009)
- [42] H. Małuszyńska, P. Czarnecki,Z. Fojud and J. Wąsicki, *Acta Cryst.* **B64**, 567-572

(2008)

- [43] D. Schulze, *Termiczna analiza różnicowa*, PWN, Warszawa 1974
- [44] J. Wąsicki [red.], *Wysokociśnieniowe badania związków molekularnych*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2001
- [45] P.Czarnecki,A.I.Beskrovny,L.Bobrowicz-Sarga,S.Lewicki and J.Wąsicki, *J.Phys.Condens.Matter* **17**, S3131-S3138 (2005)
- [46] M.Jenau, J.Reuter, J.L.Tamarit, A.Wuerfliger, *J. Chem Soc. Faraday Trans* **92**, 567 (1996)
- [47] M. Bée, *Quasielastic Neutron Scattering. Principles and Applications in Solid State*, Adam Hilger, Bristol 1998
- [48] B. T. M. Willis, C. J. Carlile, *Experimental Neutron Scattering*, Oxford University Press 2009
- [49] H.Jobic, D.N.Theodorou, *Microporous and Mesoporous Materials* **102**, 21-50 (2007)
- [50] A.B. Belushkin, *Wwiedzenie w mietodiku rassiejania nejtronow*, Moskwa 2000
- [51] R. Pynn, *Los Alamos Science* **19**, 1-31 (1990)
- [52] Gen Shirane, Stephen M. Shapiro, John M. Tranquada, *Neutron scattering with a triple-axis spectrometer: basic techniques*, Cambridge University Press 2002
- [53] N.Jalarvo, A.Desmedt, R.E.Lechner and F.Mezei, *J. Chem. Phys.* **125**, 184513 (2002)
- [54] K. Nagamine, *Introductory muon science*, Cambridge University Press 2003
- [55] S.J. Cox, *Introduction to muSR: what, how, where?*,
(<http://www.isis.stfc.ac.uk/groups/muons/muon-training-school/2005-introduction-cox7902.pdf>)
- [56] S.J.Blundell, *Contemporary Physics* **40**, 175-192 (1999)
- [57] Bettina Beck, *Dynamics and Ferroelectric Order in Pyridinium Salts and Host-Guest Interaction of Benzene on Faujasite*, Logos Verlag Berlin 2003
- [58] I.D.Reid,T.Azuma and E.Roduner, *Hyperfine Interactions* **65**, 879-890 (1990)
- [59] Stephen L. Lee, S. H. Kilcoyne, R. Cywinski [red.], *Muon science: muons in physics, chemistry, and materials : proceedings of the fifty first Scottish Universities Summer School in Physics, St. Andrews, August 1998*, CRC Press 1999
- [60] E. Roduner, *Hyperfine Interactions* **65**, 857-872 (1990)
- [61] A.Pajzderska,E.Collet,P.Czarnecki and J.Wąsicki, *J.Phys.Chem C* **113**, 6282-6289

(2009)

- [62] A.Marczak, P. Czarnecki and S. Mielcarek, *Z. Naturforsch.* **59a**, 857-860 (2004)
- [63] M.Grottel, A.Pajzderska and J.Wąsicki, *Z. Naturforsch.* **58a**, 638 (2003)
- [64] Gorur G. Raju, *Dielectrics in electric fields*, CRC Press 2003
- [65] Z.Pająk, B.Szafrńska, P.Czarnecki, J.Mayer and A.Kozak, *Chem.Phys.Lett* **274**, 106-111 (1997)
- [66] A.M.Panich, J.H.Krieger, A.R.Semenov, S.D.Goren and G.N.Chekhova, *J.Phys.: Condens. Matter* **12**, 5765 (2000)
- [67] A.Pajzderska, J.Wąsicki, H.Małoszyńska, P.Czarnecki, L.Toupet and E.Collet, *J.Chem.Phys.* **129**, 104501 (2008)
- [68] T.Pluta and A.J.Sadlej, *J. Chem. Phys.* **114**, 136 (2001)
- [69] P.Czarnecki, J.Wąsicki, Z.Pająk, R.Goc, H.Małoszyńska and S.Habryło, *J.Mol.Struc.* **404**, 175-180 (1997)
- [70] A.Pajzderska, M.A.Gonzalez, J.Wąsicki, *J.Chem.Phys* **128**, 084507 (2008)
- [71] J. I. Langford, *J. Appl. Cryst.* **11**, 10-14 (1978)
- [72] R.Mukhopadhyay, S.Mitra, I.Tsukushi, S.Ikeda, *Chem.Phys.Letters* **341**, 45-50 (2001)
- [73] R.Mukhopadhyay, S.Mitra, P.S.Kumar, I.Tsukushi, S.Ikeda, *Appl.Phys.* **A74** [Suppl.], S1311-S1313 (2002)
- [74] A.Pajzderska, Z.Fojud, R.Goc and J.Wąsicki, *J.Phys.: Condens.Matter* **19**, 156220 (2007)
- [75] Jorge A. Villanueva-Garibay and Klaus Muller, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **8**, 1394–1403 (2006)

Spis ilustracji

1. Kation pirydyniowy (strzałka oznacza kierunek i zwrot momentu dipolowego).	5
2. Struktura komórki elementarnej związku TPyBr w temperaturze pokojowej.	6
3. Schemat konstrukcji sfery Ewalda.	10
4. Schemat układu pomiarowego do różnicowej analizy termicznej. 1 i 2 to odpowiednio: substancja badana i substancja wzorcowa.	12
5. Przykładowa krzywa DTA uzyskana przy chłodzeniu. Widoczne dwie anomalie endotermiczne w temperaturach ok. 155K i 178K. Dane uzyskane dla TPyBr.	13
6. Polaryzacja dielektryka (gruba linia) po przyłożeniu prostokątnego impulsu pola elektrycznego (cienka linia) w funkcji czasu.	17
7. Modele funkcji dielektrycznej na wykresie Cole'a-Cole'a.	18
8. Typowy wykres fazowy p-T.	21
9. Schematyczna prezentacja temperaturowej zależności objętości dla przejść pierwszego rodzaju (górne wykresy) i drugiego rodzaju (dolne wykresy).	27
10. Schemat eksperymentu rozproszenia neutronów.	32
11. Wektor przekazu pędu w przestrzeni odwrotnej.	32
12. Prawo rozpraszania (gruba linia) wraz ze składnikami: elastycznym (ciągła cienka linia), kwazielastycznym (przerywana linia) oraz nieelastycznymi (boczne). W cieczach nie występuje składnik elastyczny.	34
13. Precesja spinu mionu w polu magnetycznym.	38
14. Mion tworzący (a) mionium, (b) podstawiony do cząsteczki wody, (c) w położeniu miedzywęzłowym sieci krystalicznej (b, c – źródło: [55]).	39
15. Schemat eksperymentu mionowego.	39
16. Krzyżowanie się poziomów energetycznych oddziałujących cząstek: elektronu, mionu i protonu (źródło: [57]).	41
17. Wpływ krzyżowania się poziomów energetycznych na zależność polaryzacji mionu od pola magnetycznego (źródło: [59]).	42
18. Składowe tensora sprężenia mion-elektron przedstawione na rodniku cykloheksadienylu (źródło: [60]).	43
19. Fragment symulowanego widma ALC- μ SR dla benzenu. Sposób rotacji cząsteczki wokół własnej osi wpływa na kształt linii (źródło: [59]).	44
20. Przykładowe kryształki TPyBr (dla porównania pokazano zapalną).	45
21. Zależność stałych sieciowych od temperatury dla TPyBr wyznaczone metodą XRD podczas chłodzenia próbek. W fazie pośredniej dla stałej a przedstawiono 1/3	

wartości.	47
22. Zależność temperaturowa objętości komórki elementarnej związku TPyBr.	48
23. Zależność temperaturowa współczynników rozszerzalności liniowej uzyskana z aproxymacji zależności temperaturowej stałych sieciowych.	49
24. Zależność temperaturowa intensywności wybranych refleksów w fazie pośredniej dla związku TPyBr świadczących o potrojeniu stałej sieci a.	50
25. Zależności temperaturowe sygnału DSC (przepływ ciepła przy grzaniu i chłodzeniu) oraz ciepła właściwego i zmiany entropii uzyskane przy ogrzewaniu próbki dla TPyBr. Linia przerywana określa linię bazową.	52
26. Zależność temperaturowa przenikalności elektrycznej i tangensa strat uzyskana dla TPyBr podczas chłodzenia próbki.	55
28. Złożenie (krzywa niebieska) dwóch krzywych Gaussa (czerwona i zielona).	57
27. Zależność temperaturowa przenikalności elektrycznej i tangensa strat uzyskana dla TPyBr podczas ogrzewania próbki.	56
30. Wykresy Cole-Cole'a dla TPyBr w wybranych temperaturach.	59
31. Zależność temperaturowa czasów relaksacji dla TPyBr.	60
33. Zależności ϵ' i $\tan \delta$ od temperatury dla TPyBr dla ciśnień 300 MPa i 500 MPa wykonane dla różnych częstotliwości pola mierzącego (różne kolory linii). Przez T3 oznaczona jest temperatura występowania nowej anomalii.	63
34. Zależności ϵ' i $\tan \delta$ od temperatury dla TPyBr dla ciśnień 700 MPa i 910 MPa wykonane dla różnych częstotliwości pola mierzącego (różne kolory linii).	64
35. Wykres fazowy związku inkluzyjnego tiomocznika i bromku pirydyniowego.	65
37. Temperatuty przejść fazowych uzyskane metodą DTA w zależności od ciśnienia dla TPyBr (dla porównania umieszczono wyniki badań dielektrycznych).	68
36. Zależności temperaturowe sygnału DTA dla różnych wartości ciśnienia.	67
38. Schemat spektrometru NEAT (V3) (źródło: www.helmholtz-berlin.de).	69
39. Wybrane spektra QENS dla TPyBr ($Q=2,243 \text{ \AA}^{-1}$).	70
40. Zależność temperaturowa czasu relaksacji dla TPyBr w QENS. Przerywanymi liniami zaznaczono przemiany fazowe.	70
41. Widma QENS uzyskane dla temperatur: 296K (czarne punkty), 270K (niebieskie punkty) i 180K (zielone punkty) z dopasowaniem wg zależności (88).	72
42. Szerokość kwazielastycznego składnika widma QENS dla TPyBr w funkcji temperatury dla poszczególnych wartości wektora falowego Q (różne kolory linii).	73
43. Dwa możliwe ruchy pierścienia pirydyniowego (poza obrotem wokół osi	

pseudosześciokątej): (a) wobbling, (b) libracja w płaszczyźnie cząsteczki. Duże strzałki pokazują tunele tiomocznikowe.	73
44. Osie, wokół których może występować wobbling/libracja w kationie pirydyniowym.	75
45. Kąt między położeniami cząsteczki pirydyny.	76
46. Porównanie modeli QENS ruchu kationu pirydyniowego. Przedstawione również dane doświadczalne wykonane w temperaturach 220 K, 270 K i 330 K.	77
47. Zależność temperaturowa kąta wychylenia φ w modelu dwupołożeniowym wokół osi b.	78
48. Zależność temperaturowa kątów wychylenia w złożeniu dwóch ruchów typu „wobbling”.	79
49. Dopasowania zależności $A_0(Q)$ w modelu złożenia ruchów do danych doświadczalnych QENS dla TPyBr.	80
50. Izomeria orto, meta, para oraz ipso podstawień w kationie pirydyniowym.	81
51. Widmo ALC- μ SR dla TPyBr w temperaturze pokojowej.	82
52. Pierwszy rezonans $\Delta 1$ widma ALC- μ SR dla TPyBr w temperaturze pokojowej. . .	83