

UNIwersytet IM. ADAMA MICKIEWICZA

W POZNANIU

WYDZIAŁ FIZYKI

ROZPRAWA DOKTORSKA

**BADANIE WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH I PRZEMIAN
FAZOWYCH SULFONIANÓW GUANIDYNIOWYCH
Z WYBRANYMI PODSTAWNIKAMI ALKOKSYLOWYMI**

MARCIN JAREK

PRACA WYKONANA POD KIERUNKIEM
PROF. DR. HAB. MARKA SZAFRAŃSKIEGO
W ZAKŁADZIE KRYSZTAŁÓW MOLEKULARNYCH
WYDZIAŁU FIZYKI UAM

POZNAŃ 2011

Składam serdeczne podziękowania
Panu prof. dr. hab. Markowi Szafrzańskiemu
za jego nieocenioną pomoc i udzielone
wskazówki podczas pisania tej pracy.

Dziękuję również Kierownictwu
i całemu Zakładowi Kryształów Molekularnych
za życzliwą pomoc oraz cenne dyskusje.

Praca współfinansowana ze środków projektu badawczo - promotorskiego
nr N N202 030236 finansowanego przez
Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	4
2. Sulfoniany guanidyniowe jako podgrupa soli guanidyniowych	6
2.1. Kation guanidyniowy	6
2.2. Sulfoniany guanidyniowe	7
3. Ferroelektryczność w solach guanidyniowych.....	13
4. Podstawy teoretyczne i zastosowane metody eksperymentalne	16
4.1. Badania ciśnieniowe.....	16
4.1.1. Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na przemiany fazowe w krysztale	19
4.2. Zjawisko relaksacji dielektrycznej	23
4.3. Pomiar odpowiedzi dielektrycznej	29
4.4. Pomiar polaryzacji spontanicznej	31
4.5. Badania kalorymetryczne.....	34
4.6. Badania dylatometryczne	37
5. Synteza i hodowla badanych krysztalów	38
6. Metoksulfonian guanidyniowy	40
6.1. Struktura metoksulfonianu guanidyniowego.....	40
6.2. Pomiary kalorymetryczne	44
6.3. Pomiary dielektryczne w ciśnieniu normalnym	46

6.4. Pomiary dielektryczne w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych	51
6.4.1. Sytuacja fazowa w zakresie ciśnień od 0.01 do 1 GPa	51
6.5. Dyskusja wyników.....	61
6.5.1. Diagram fazowy $p-T$	61
6.5.2. Zjawisko relaksacji dielektrycznej w kryształach metoksylsulfonianu guanidyniowego pod ciśnieniem hydrostatycznym	64
7. Etoksylsulfonian guanidyniowy – <i>polimorf I</i>	68
7.1. Pomiary kalorymetryczne <i>polimorfu I</i>	68
7.2. Pomiary dielektryczne <i>polimorfu I</i>	69
7.3. Struktura <i>polimorfu I</i>	71
8. Etoksylsulfonian guanidyniowy – <i>polimorf II</i>	74
8.1. Pomiary kalorymetryczne <i>polimorfu II</i>	74
8.2. Rozszerzalność cieplna <i>polimorfu II</i>	77
8.3. Struktura <i>polimorfu II</i>	78
8.4. Ferroelektryczność w kryształach <i>polimorfu II</i>	81
8.4.1. Własności dielektryczne <i>polimorfu II</i>	81
8.4.2. Polaryzacja spontaniczna w kryształach <i>polimorfu II</i>	84
8.4.3. Mechanizm powstawania polaryzacji spontanicznej.....	86
9. Badania ciśnieniowe etoksylsulfonianu guanidyniowego	88
9.1. Badania ciśnieniowe <i>polimorfu I</i>	88
9.1.1. Transformacja <i>polimorf I</i> \rightarrow <i>polimorf II</i> wymuszona ciśnieniem niehydrostatycznym	88

9.1.2. Transformacja <i>polimorf I</i> → <i>polimorf II</i> wymuszona ciśnieniem hydrostatycznym	92
9.1.3. Transformacja <i>polimorf I</i> → <i>polimorf II</i> – dyskusja wyników	94
9.2. Badania ciśnieniowe <i>polimorfu II</i>	95
9.2.1. Dyskusja diagramu fazowego <i>p-T polimorfu II</i>	100
10. Propoksysulfonianu guanidyniowy	103
10.1. Struktura propoksysulfonianu guanidyniowego.....	103
10.2. Pomiary kalorymetryczne	105
10.3. Pomiary dielektryczne	107
10.4. Badania ciśnieniowe propoksysulfonianu guanidyniowego	114
11. Podsumowanie wyników badań.....	121
Literatura	126

1. WSTĘP

Szybki rozwój techniki zmusza do intensywnych poszukiwań nowych i tanich materiałów funkcjonalnych. W urządzeniach techniki użytkowej coraz szersze zastosowanie znajdują związki organiczne. Wśród licznych zastosowań można wymienić diody LED, tranzystory, ogniwa fotoelektryczne, jak również elementy urządzeń do gromadzenia i przechowywania danych. Naukę 21-go wieku w dużym stopniu napędza i kreuje światowy przemysł i jego potrzeby. Niskie koszty wytwarzania, utylizacji oraz w znacznym stopniu obojętność dla środowiska naturalnego to cechy substancji organicznych, dzięki którym materiały te mogą stać się konkurencyjne dla tradycyjnie wykorzystywanych materiałów nieorganicznych. Dlatego też na całym świecie prowadzone są liczne badania, ukierunkowane na poszukiwanie nowych, funkcjonalnych związków organicznych [1–3]. Postęp w tej dziedzinie wymaga zrozumienia zależności występujących pomiędzy własnościami fizycznymi materiałów, a ich budową na poziomie krystalicznym i molekularnym. Wydaje się to szczególnie istotne z punktu widzenia projektowania nowych związków o zadanych własnościach fizycznych. Jak pokazały badania, struktury krystaliczne mogą być w pewnym stopniu kontrolowane na poziomie molekularnym. Można w tym celu wykorzystać np. oddziaływania elektrostatyczne, oddziaływania związane z przeniesieniem ładunku (tzw. oddziaływania *charge-transfer*), czy też wiązania wodorowe [4–8]. Szczególnie efektywne okazało się zastosowanie własności wiązań wodorowych. Ich wykorzystanie można zobrazować na przykładzie sulfonianów guanidyniowych. Związki te o wzorze ogólnym $GRSO_3$, gdzie G oznacza kation guanidyniowy $[C(NH_2)_3]^+$ a R jest podstawnikiem alifatycznym lub aromatycznym, stanowią podgrupę soli guanidyniowych [9]. Kompatybilne własności kationów $[C(NH_2)_3]^+$ oraz anionów sulfonowych zawierających grupy SO_3 sprawiają, że jony te mogą tworzyć warstwy połączone dwuwymiarową siecią wiązań wodorowych. Takie połączenie zapewnia kontrolę struktur krystalicznych w dwóch wymiarach. Wymiar trzeci można modyfikować poprzez dobór odpowiednich podstawników, co w rezultacie może prowadzić do uzyskania zadanych własności fizycznych. Opisana metodyka pozwoliła uzyskać i scharakteryzować wiele nowych materiałów o potencjalnych zastosowaniach w optyce nieliniowej [9]. Pokazano również możliwość wytwarzania materiałów porowatych [10], struktur krystalicznych typu gospodarz-gość

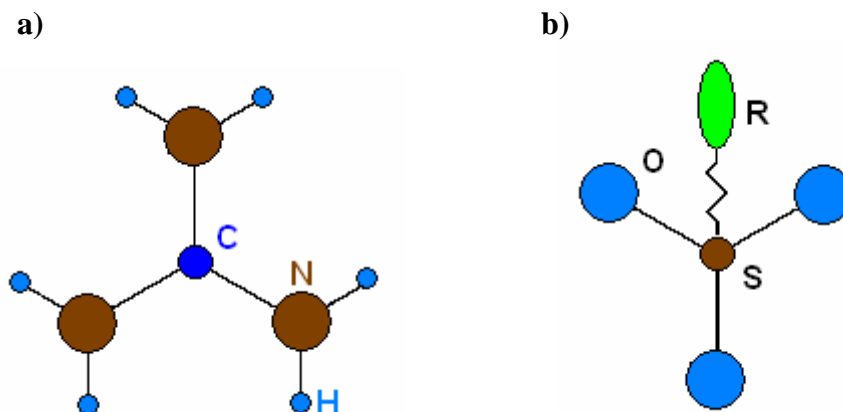
(*host-guest*) [11], czy też substancji, które po stopieniu wykazują cechy ciekłego kryształu [12, 13]. Szeroki zakres przeprowadzonych badań nie obejmował jednak własności dielektrycznych, co stanowiło impuls do podjęcia tej tematyki.

Jednym ze związków będących przedmiotem niniejszej rozprawy jest etoksylsulfonian guanidyniowy. Kryształ ten był już przedmiotem wcześniejszych badań [14]. Kontynuacja tej tematyki doprowadziła m.in. do odkrycia drugiego polimorfu tej substancji, który wykazuje własności ferroelektryczne [15, 16]. Dało to dodatkową motywację do dalszych poszukiwań w obrębie grupy alkoksylsulfonianów guanidyniowych. W rezultacie otrzymano dwa kolejne związki: metoksylsulfonian i propoksylsulfonian guanidyniowy. Scharakteryzowanie podstawowych własności kryształów metoksy-, etoksy- i propoksylsulfonianu guanidyniowego jest zasadniczym celem tej rozprawy. Szczególny nacisk położono na korelację własności fizycznych z własnościami strukturalnymi. Badania kalorymetryczne, dylatometryczne i dielektryczne wykonane w szerokim zakresie temperatur i ciśnień hydrostatycznych pozwoliły na określenie parametrów termodynamicznych obserwowanych przemian fazowych. Uzyskano również obraz sytuacji fazowej badanych związków w funkcji temperatury i ciśnienia.

2. SULFONIANY GUANIDYNIOWE JAKO PODGRUPA SOLI GUANIDYNIOWYCH

2.1. Kation guanidyniowy

Kation guanidyniowy $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ został schematycznie przedstawiony na rysunku 2.1. Jest on otrzymywany w procesie protonowania guanidyny $\text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)_2$ (pochodna mocznika o silnie zasadowych właściwościach). Ze względu na obecność trzech atomów azotu, wiązania chemiczne C–N kationu guanidyniowego mają charakter pośredni pomiędzy wiązaniami pojedynczymi i podwójnymi. W konsekwencji wpływa to na ich długość, która wynosi średnio ok. $(1.321 \pm 0.008) \text{ \AA}$ [17, 18]. W stanie swobodnym kation $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ charakteryzuje się płaską konformacją o symetrii D_{3h} , od której w ciałach stałych mogą nastąpić niewielkie odchylenia [19].



Rysunek 2.1. Schemat budowy kationu guanidyniowego $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ (a), oraz anionu kwasu sulfonowego $[\text{RSO}_3]^-$ (b).

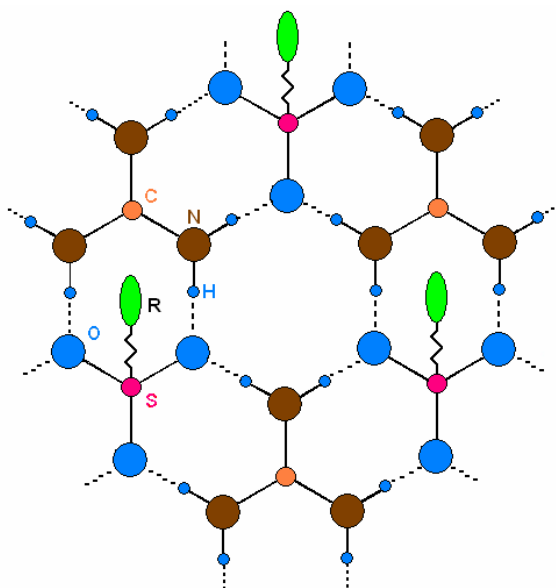
Badania soli guanidyniowych przy zastosowaniu technik NMR, pozwoliły zaobserwować różne formy dynamiki cząsteczkowej w tych substancjach [20–22]. Na ich podstawie można stwierdzić, że ruchy cząsteczkowe występujące w tych związkach to głównie tzw. reorientacje C_3 kationów guanidyniowych. Polegają one na 120° przeskokach grupy $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ wokół trójrotnej lub pseudo-trójrotnej osi symetrii, a temperatura ich uruchamiania i energia aktywacji zależne są przede wszystkim od liczby i siły tworzonych wiązań wodorowych. W pracy [23] postulowano również występowanie 180° przeskoków grup NH_2 . Ruchom kationów towarzyszyć

mogą również reorientacje anionów tak, jak obserwuje się to w kryształach $C(NH_2)_3BF_4$ [21]. Badania strukturalne pokazują, że atomy C i N kationu guanidyniowego leżą w tej samej płaszczyźnie, natomiast atomy wodoru mogą, w zależności od rodzaju struktury, przyjmować położenia poza płaszczyzną. Niezmiernie istotną cechą kationu $[C(NH_2)_3]^+$ jest fakt, że może on być donorem aż sześciu protonów co sprawia, że kation ten stosunkowo łatwo tworzy wiązania wodorowe. Jednym z wielu przykładów zastosowania tej własności jest wykorzystanie grupy $[C(NH_2)_3]^+$ do projektowania nowych funkcjonalnych materiałów organicznych poprzez wykorzystanie motywu rozety [24].

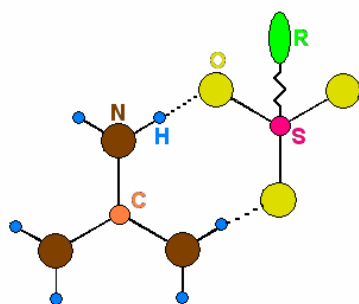
2.2. Sulfoniany guanidyniowe

Sulfoniany guanidyniowe należą do grupy materiałów, w których specyficzne własności wiązań wodorowych można wykorzystać do kontroli struktury na poziomie molekularnym. Na rysunku 2.1(b) przedstawiono schemat anionu kwasu sulfonowego. Pokazana grupa SO_3 ma podobne do kationu guanidyniowego rozmiary oraz posiada symetrię osi trójrotacyjną. Trzy atomy tlenu z grupy SO_3 dają sześć potencjalnych miejsc akceptorowych dla protonów. Zatem w układzie kation guanidyniowy – anion sulfonowy mamy zrównoważoną liczbę miejsc akceptorowych i donorowych. Ta istotna własność w połączeniu z geometrią obydwu jonów sprawia, że kationy guanidyniowe oraz aniony sulfonowe wykazują silną tendencję do agregacji w dwuwymiarowy układ, połączony systemem wiązań wodorowych. Utworzony w ten sposób motyw pokazano na rysunku 2.2.

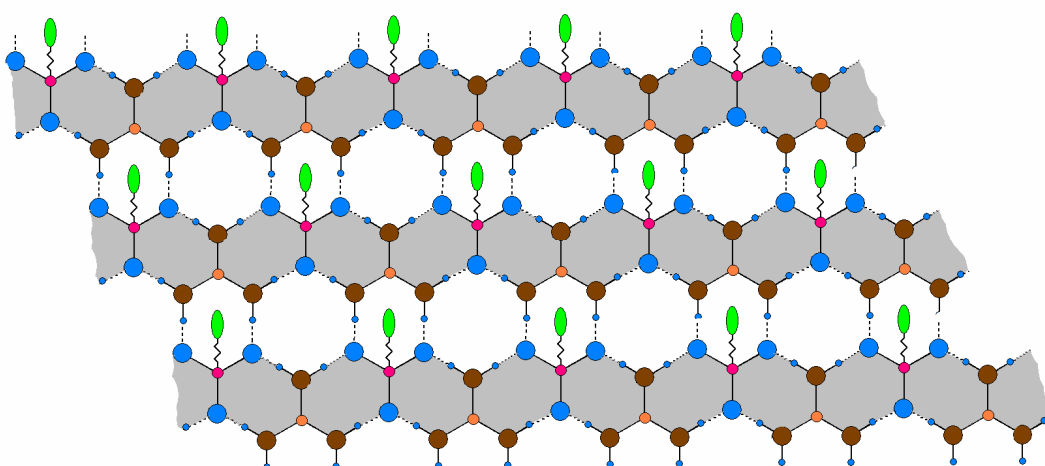
Każdy kation G łączy się z sąsiednim anionem poprzez grupę SO_3 parą równoległych wiązań wodorowych. Połączenia te można z w przybliżeniu scharakteryzować jako pewnego rodzaju dimery (rysunek 2.3), przy czym każdy następny jest ustawiony pod kątem ok. 120° w stosunku do swojego poprzednika [9].



Rysunek 2.2. Podstawowy motyw strukturalny występujący w sulfonianach guanidyniowych [9]. Linia przerywaną zaznaczono wiązania wodorowe.

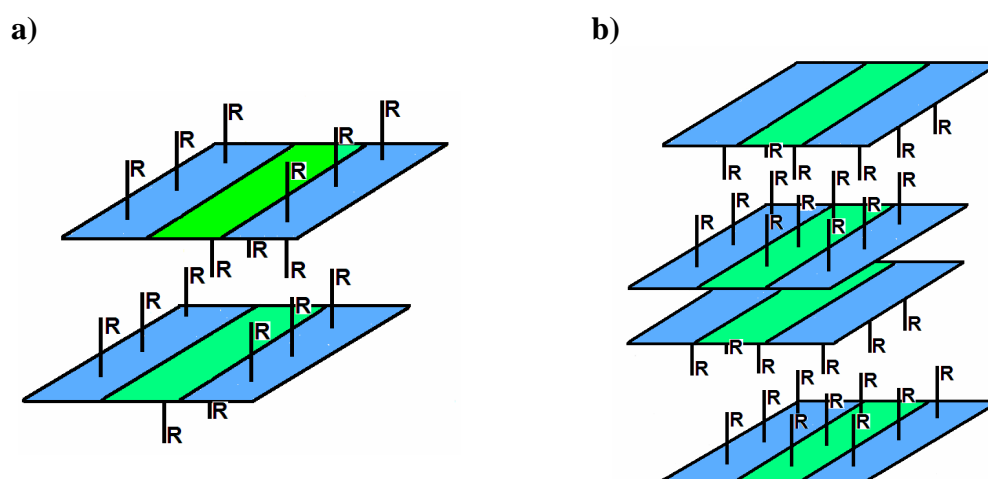


Rysunek 2.3. Para wiązań N–H...O sieci 2D tworząca dimer [9].



Rysunek 2.4. Schemat pojedynczej warstwy, wspólnego motywu strukturalnego kryształów GRSO_3 , przedstawiony w formie „taśm” (obszary zacieniowane) połączonych wiązaniami wodorowymi N–H...O [25].

Ciąg utworzony przez sąsiadujące ze sobą dimery określa się mianem „taśmy” [9] (rysunek 2.4). Taśmy połączone są ze sobą w warstwy poprzez system równoległych wiązań wodorowych. Wprowadzone pojęcie ma na celu ułatwienie identyfikacji i opisu struktur zawierających warstwy utworzone z kationów G^+ i anionów $[RSO_3]^-$ połączonych dwuwymiarową siecią wiązań wodorowych (warstwy te oznaczane będą dalej jako *GS* [26]). Agregacja kationów i anionów w charakterystyczne warstwy (rysunek 2.2) przy odpowiednim doborze *R* może prowadzić do pożądanych zmian właściwości fizycznych. Jako podstawniki można stosować różne związki organiczne dodawane w procesie syntezy. Mogą to być m.in. pierścienie aromatyczne i ich pochodne (np. izomery dinitrobenzenu, alkilobenzeny) [12, 25], łańcuchy węglowodorowe [9] oraz różne grupy funkcjonalne (np. 4-aminoazobenzen) [27]. Ostatnio w charakterze podstawników *R* zastosowano również grupy alkoksylowe [16]. W kryształach sulfonianów guanidyniowych quasi-heksagonalne warstwy *GS* tworzą architektury o charakterze jednowarstwowym lub dwuwarstwowym (rysunek 2.5).



Rysunek 2.5. Dwa podstawowe rodzaje struktur występujące w kryształach sulfonianów guanidyniowych: struktura jednowarstwowa (a) oraz struktura dwuwarstwowa (b). Niebieskie i zielone obszary płaszczyzny *GS* symbolizują „taśmy” [9].

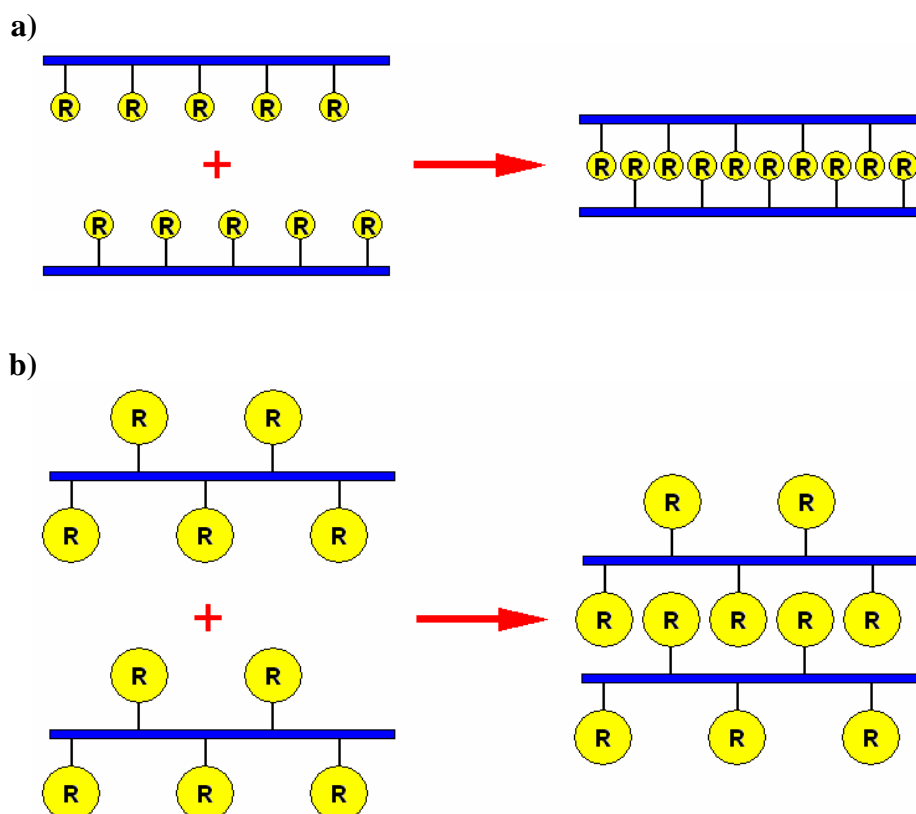
W strukturach jednowarstwowych (*single layer*) grupy *R* jonów sulfonowych występują po obu stronach pojedynczej warstwy *GS*, ale po przeciwnych stronach sąsiadujących ze sobą „taśm” (rysunek 2.5(a)). Taki układ powoduje, że wszystkie obszary międzywarstwowe są wypełnione. W przypadku struktur dwuwarstwowych (*bilayer*) sytuacja wygląda inaczej. Grupy *R* występują tylko po jednej stronie danej warstwy *GS* i w co drugiej przestrzeni międzywarstwowej skierowane są do jej środka. Takie

ułożenie sprawia, że obszary pomiędzy podwójnymi warstwami pozostają puste, co pokazano na rysunku 2.5(b).

Analiza geometryczna grupy R jonów sulfonowych pozwala, z pewnym przybliżeniem przewidzieć rodzaj preferowanej przez dany związek struktury. Grupę R można, z pewnym przybliżeniem opisać za pomocą walca o średnicy d_R . Jeżeli średnica d_R spełnia warunek:

$$d_R \leq \frac{d_{S-S}}{\sqrt{3}}, \quad (1)$$

gdzie d_{S-S} oznacza odległość pomiędzy środkami dwóch sąsiednich grup SO_3 (odległość siarka – siarka dla jednej „taśmy” $d_{S-S} \approx (7.5 \pm 0.2) \text{ \AA}$ [28]), to związek będzie preferował strukturę dwuwarstwową (rysunek 2.6(a)). W przypadku gdy średnica walca jest większa niż 4.4 \AA , grupy R jonów sulfonowych układają się w motyw struktury jednowarstwowej (rysunek 2.6(b)) [9, 25].

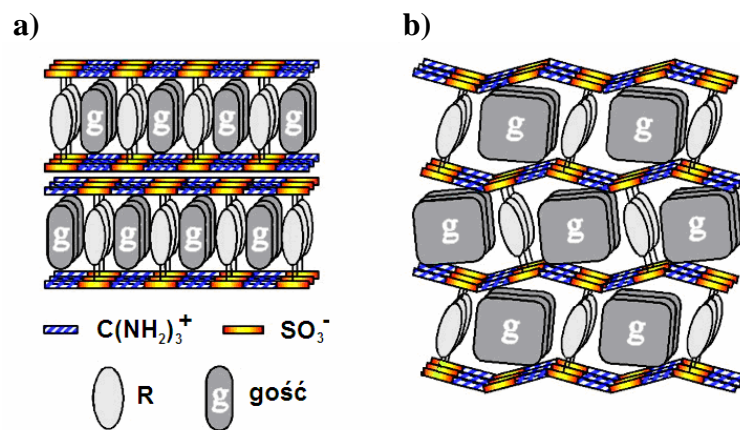


Rysunek 2.6. Schemat ilustrujący możliwe ułożenie grupy R jonów sulfonowych ze względu na ich rozmiar: a) dla $d_R < 4.4 \text{ \AA}$, b) dla $d_R > 4.4 \text{ \AA}$ [9, 25].

Jak pokazano wcześniej, połączenie kationu guanidyniowego z anionem kwasu sulfonowego tworzy charakterystyczny, dla tej grupy związków układ. Co ciekawe zamiana grupy RSO_3 na inną, o zbliżonej charakterystyce nie burzy struktury warstwy. Doskonałym przykładem jest kryształ azotanu guanidyniowego (GN), $[C(NH_2)_3]^+ \cdot NO_3^-$. Jon NO_3^- , podobnie jak grupa SO_3 , posiada symetrię osi trójkrotnej. Ponadto obecność trzech atomów tlenu sugeruje możliwość utworzenia sześciu wiązań wodorowych. Dzięki tym własnościom w strukturze GN oraz w kryształach sulfonianów guanidyniowych obserwujemy podobną sieć wiązań wodorowych [29–31]. Quasi–heksagonalny motyw warstwy GS , obserwowany w licznych związkach mono– i disulfonianów guanidyniowych [32], okazał się niezwykle trwałe, pomimo stosowania różnych podstawników R . Co więcej, dla niektórych kryształów obserwowana struktura warstw jest na tyle stabilna, że nawet powyżej temperatury topnienia połączenia jonów oraz sieć wiązań wodorowych zostają zachowane. Przykładem mogą być związki należące do grupy alkanosulfonianów guanidyniowych o wzorze sumarycznym $[C(NH_2)_3]^+ [H(CH_2)_n-SO_3]^-$ (dla $6 \leq n \leq 18$), które powyżej temperatury T_m wykazują cechy ciekłego kryształu [12, 13, 33].

Wykorzystując warstwy GS można również projektować zaawansowane struktury typu gospodarz–gość (*host-guest*). W tym przypadku grupy SO_3 znajdują się po obu stronach grupy R tworząc tzw. kolumnę, która spina płaszczyzny GS [34]. W procesie krystalizacji molekuly „gościa” (g) wbudowują się w strukturę gospodarza zajmując puste przestrzenie występujące pomiędzy płaszczyznami GS i kolumnami. Daje to możliwość wprowadzenia do struktury kryształu cząsteczek funkcjonalnych o określonych własnościach. Mogą to być np. cząsteczki polarne [34, 35] czy też różnego rodzaju barwniki [36].

Dla sieci gospodarz–gość możemy wyróżnić dwie podstawowe struktury: dwuwarstwową dla mniejszych g oraz „kostkową” (*simple brick*) – dla większych g (rysunek 2.7) [28, 37]. Możliwe jest również wytworzenie innych rodzajów struktur, uwzględniających różne rozmiary gości, które będą kombinacją tych dwóch podstawowych [36, 38].



Rysunek 2.7. Podstawowe struktury sieci gospodarz-gość: dwuwarstwowa (*bilayer*) (a) oraz „kostkowa” (*simple brick*) (b) [28, 37].

3. FERROELEKTRYCZNOŚĆ W SOLACH GUANIDYNIOWYCH

Odkrycie właściwości ferroelektrycznych kryształu $C(NH_2)_3 Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (GASH), w roku 1955, było przełomowym wydarzeniem i zapoczątkowało bardzo intensywne badania tej grupy związków [39]. Wcześniej uważano, że ferroelektryczność jest zjawiskiem raczej osobliwym, występującym jedynie w niektórych winianach, ortofosforanach czy arsenianach [40]. Intensywne badania prowadzone w wielu ośrodkach naukowych pozwoliły odkryć własności ferroelektryczne w wielu materiałach, w których istnienie anomalii dielektrycznych było znane od dawna. Przykładem mogą być ałuny [41] (nazwa wspólna dla rodziny podwójnych soli o wzorze ogólnym $[M^{1+} M^{3+} (RO_4)_2 \cdot 12H_2O]$, gdzie $M^{1+} = (NH_4^+, CH_3NH_3^+)$; $M^{3+} = (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+})$ oraz $R = (S, Se, Te)$), czy też proste siarczany (np. siarczan amonowy $(NH_4)_2SO_4$). Prowadzone na dużą skalę poszukiwania nowych materiałów ferroelektrycznych doprowadziły do odkrycia m.in. siarczanu trójglicyny $[(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4]$ (TGS) [42] i izomorficznych związków: TGSe (*tri-glycine selenate*) oraz TGFB (*tri-glycine fluoroberylate*) [42, 43] oraz wielu innych [40]. Odkrycie ferroelektryczności w sześciowodnym siarczanie guanidyniowo aluminiowym (GASH) zapoczątkowało nową grupę kryształów ferroelektrycznych o wzorze ogólnym $C(NH_2)_3 M (A O_4)_2 \cdot 6H_2O$, gdzie $M = (Al^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+})$, natomiast $A = (S, Se)$ [44]. Charakterystyczną cechą wspólną tych ferroelektryków jest brak punktu Curie (w temperaturze ok. 473 K ulegają rozkładowi przed osiągnięciem T_C). W temperaturze pokojowej sześciowodny siarczan guanidyniowo aluminiowy ma strukturę trygonalną, o grupie przestrzennej $P31m$ [45]. Badania własności dielektrycznych prowadzone przez Holden'a i współpracowników pokazały, że przenikalność elektryczna, mierzona w temperaturze pokojowej, wzdłuż osi polarnej $\epsilon_c = 6$, natomiast dla kierunku prostopadłego $\epsilon_a = 5$ [39, 46, 47]. Polaryzacja spontaniczna kryształu GASH w 300 K wynosi $0.35 \times 10^{-6} C/cm^2$ i wraz z podwyższaniem temperatury maleje w sposób liniowy. Badania ciśnieniowe kryształu $C(NH_2)_3 Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ prowadzone w temperaturze pokojowej pokazały, że wartość P_s wzrasta proporcjonalnie do wielkości przykładanego ciśnienia. Dla $p = 5000 \text{ atm}$, $P_s = 0.5 \times 10^{-6} C/cm^2$, co odpowiada wielkości polaryzacji spontanicznej w temperaturze 163 K przy ciśnieniu normalnym [48].

W ostatniej dekadzie odkryto kolejne, należące do omawianej grupy soli guanidyniowych związki wykazujące zjawisko ferroelektryczne. Kryształy dichlorosiarczanu czteroguanidyniowego $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4\text{Cl}_2\text{SO}_4$ [49] oraz dibromosiarczanu czteroguanidyniowego $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4\text{Br}_2\text{SO}_4$ [50] wykazują właściwości ferroelektryczne w temperaturze pokojowej. Podczas grzania w kryształach $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4\text{Cl}_2\text{SO}_4$ zachodzą dwie przemiany fazowe I-go rodzaju. W temperaturze 352 K związek przechodzi z niskotemperaturowej fazy ferroelektrycznej do ferroelektrycznej fazy pośredniej, a w $T_C = 356$ K do wysokotemperaturowej fazy paraelektrycznej. W cyklu chłodzenia obserwujemy tylko jedną przemianę fazową. W 352 K kryształ $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4\text{Cl}_2\text{SO}_4$ przechodzi do metastabilnej fazy ferroelektrycznej, a następnie powoli powraca do fazy wyjściowej. Dibromosiarczan czteroguanidyniowy podlega przemianie fazowej I-go rodzaju z fazy ferroelektrycznej do fazy paraelektrycznej w $T_C = 365.5$ K. Przejście powrotne następuje z niewielką histerezą temperaturową (wynoszącą ok. 1.7 K) w temperaturze 363.8 K. Fazy paraelektryczne obydwu związków są izostrukuralne (symetria układu tetragonalnego, grupa przestrzenna $I\bar{4}2m$), natomiast niskotemperaturowe fazy ferroelektryczne różnią się zarówno symetrią, jak również kierunkiem polaryzacji spontanicznej. W odniesieniu do fazy prototypowej (tetragonalnej), w kryształach $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4\text{Br}_2\text{SO}_4$ P_s występuje wzdłuż kierunku $[001]$, natomiast dla $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_4\text{Cl}_2\text{SO}_4$ jest obserwowana w płaszczyźnie prostopadłej do osi z i może występować w kierunkach $[110]$ lub $[1\bar{1}0]$, co wskazuje, że w tym przypadku mamy do czynienia z ferroelektrykiem dwukierunkowym. W obu przypadkach główny wkład do wartości P_s pochodzi od przesunięcia jonów z symetrycznych położeń zajmowanych w fazie paraelektrycznej, chociaż czynnikiem sprawczym jest porządkowanie się jonów SO_4^{2-} .

Najnowsze badania prostych soli guanidyniowych pokazały, że własności ferroelektryczne w temperaturze pokojowej wykazują również kryształy tetrafluoroboranu guanidyniowego $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+\text{BF}_4^-$ oraz nadchloranu guanidyniowego $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+\text{ClO}_4^-$ [51]. Cechuje je duża wartość polaryzacji spontanicznej oraz nietypowa zależność polaryzacji od temperatury, co jest związane z supramolekularnym charakterem obydwu struktur krystalicznych.

Własności ferroelektryczne wykryto również niedawno w kryształach etoksulfonianu guanidyniowego $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+[\text{SO}_3\text{OC}_2\text{H}_5]^-$, w fazie niskotemperaturowej poniżej 211 K

[15, 16]. Kryształ ten będzie szczegółowo omówiony w dalszej części niniejszej rozprawy.

4. PODSTAWY TEORETYCZNE I ZASTOSOWANE METODY EKSPERYMENTALNE

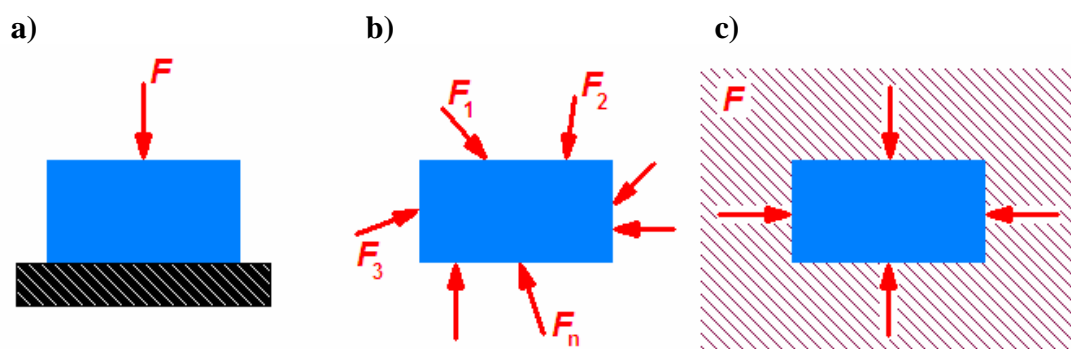
4.1. Badania ciśnieniowe

Badanie własności fizycznych substancji poddanych działaniu sił zewnętrznych może dostarczyć wiele istotnych informacji. Zastosowanie wysokich ciśnień, kierunkowych lub hydrostatycznych w procesie badawczym wydaje się szczególnie interesujące nie tylko pod względem naukowym ale również dla rozwoju nowoczesnych technologii. Jednym z wielu przykładów może być opracowanie metody wytwarzania syntetycznych diamentów. Ich produkcję zapoczątkował zespół F. P. Bundy'ego w roku 1955. Zastosowana metoda, określana skrótem *HPHT* (ang. *High Pressure and High Temperature*) polegała na bezpośredniej przemianie grafitu w diament w temperaturze ok. 2800 K oraz pod ciśnieniem 12000 MPa. Kolejnym, istotnym przykładem wykorzystania badań ciśnieniowych jest niebieska dioda laserowa zbudowana na bazie azotku galu (GaN). Po prezentacji pierwszej półprzewodnikowej diody laserowej w roku 1996 [52] wiele firm i ośrodków naukowych na całym świecie podjęło intensywne badania nad stworzeniem wydajnego i trwałego lasera półprzewodnikowego opartego na azotku galu. [53–56]. Niewątpliwy sukces w tej dziedzinie odniósł Instytut Wysokich Ciśnień PAN w Warszawie. Nowatorska technologia wytwarzania, która umożliwia otrzymywanie wysokiej jakości podłoży o bardzo niskiej ilości dyslokacji została oparta na metodzie wysokociśnieniowej syntezy azotku galu [57].

Ogólnie ciśnienie (p) można zdefiniować jako stosunek wartości siły (F) działającej prostopadle do powierzchni do pola tej powierzchni (S):

$$p = \frac{F}{S} \text{ [N/m}^2\text{]}. \quad (2)$$

Najprostszym rodzajem ciśnienia jest tzw. ciśnienie jednokierunkowe, które charakteryzuje się tym, że siła F jest przykładana do badanej próbki w ściśle określonym miejscu (rysunek 4.1(a)). Gdy na badany materiał działa więcej sił, wówczas możemy mówić o ciśnieniu n -kierunkowym (rysunek 4.1(b)). W przypadku, gdy $n \rightarrow \infty$ oraz wartości przykładanych sił są sobie równe ($F_1=F_2=\dots=F_n$) mamy do czynienia z ciśnieniem hydrostatycznym (rysunek 4.1(c)).



Rysunek 4.1. Rodzaje ciśnienia: a) jednokierunkowe, b) n -kierunkowe, c) hydrostatyczne [58].

Istnieje wiele sposobów wytwarzania wysokich ciśnień w warunkach laboratoryjnych. Można zaliczyć do nich m.in. metody wykorzystujące zjawisko rozszerzalności termicznej, reakcje chemiczne czy zjawisko zwiększania objętości substancji podczas przemiany fazowej ciec–ciało stałe. Główną wadą tych metod jest brak kontroli wartości wytwarzanego ciśnienia, co sprawia, że są one wykorzystywane niezwykle rzadko. Obecnie do wytwarzania wysokich ciśnień hydrostatycznych powszechnie stosuje się specjalistyczne urządzenia przemysłowe, których zasada działania opiera się na zmianie objętości zamkniętej substancji (najczęściej gazu lub cieczy), co w konsekwencji prowadzi do zmiany wartości ciśnienia. Ze względu na medium przenoszące ciśnienie, aparaturę wysokociśnieniową możemy podzielić na gazową i cieczową. Kompresory gazowe umożliwiają wytwarzanie ciśnień hydrostatycznych do ok. 1.5 GPa w szerokim zakresie temperatur. Aparaty cieczowe umożliwiają osiągnięcie znacznie wyższych ciśnień (nawet do 5 GPa), jednakże zakres stosowanych temperatur pomiarowych jest znacznie ograniczony. Związane jest to z właściwościami cieczy, które w niskich temperaturach zamarzają, natomiast w wysokich stają się chemicznie niestabilne [58].

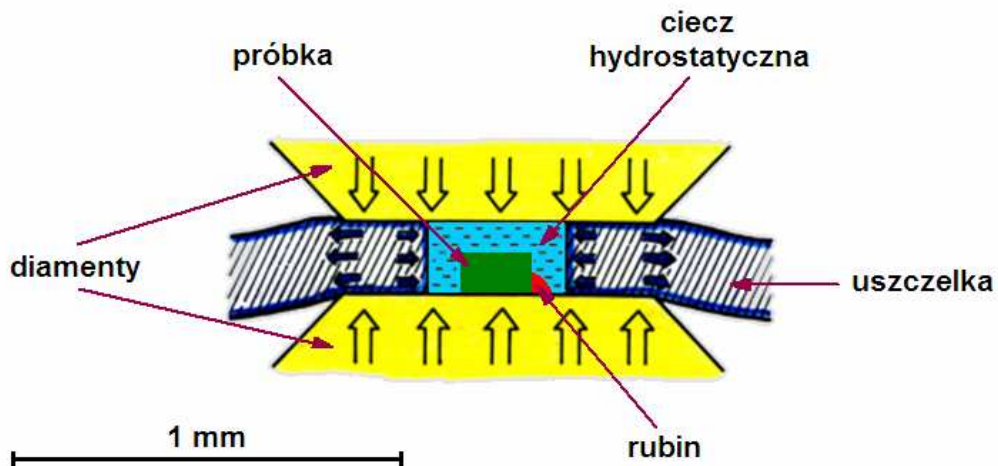
Pomiaru wartości wytworzonego ciśnienia dokonuje się za pomocą urządzeń ogólnie nazywanych ciśnieniomierzami. W zależności od ciśnienia odniesienia możemy dokonać podziału na ciśnieniomierze bezwzględne, ciśnieniomierze względne oraz ciśnieniomierze różnicowe. Do grupy pierwszej zaliczamy m.in. barometry i barografy służące do pomiaru ciśnienia absolutnego, dla których układem odniesienia jest próżnia. Natomiast do grupy drugiej należą wakuometry (pomiar podciśnienia) oraz manometry, służące do pomiaru nadciśnienia, dla których układem odniesienia jest ciśnienie otoczenia. W zależności od rozwiązań technicznych stosowanego układu pomiarowego

do pomiaru wartości wytworzonego ciśnienia możemy stosować różne rodzaje przyrządów. Mogą to być m.in. ciśnieniomierze: hydrostatyczne (cieczowe), tłokowe, dzwonowe, sprężynowe jak również elektryczne. Do ostatniej grupy należą ciśnieniomierze rezystancyjne, wykorzystujące zależność pomiędzy zmianą ciśnienia Δp a rezystancją zastosowanego przewodnika:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = k_p \Delta p, \quad (3)$$

gdzie k_p jest współczynnikiem określającym związek pomiędzy względnym przyrostem rezystancji a ciśnieniem. Najczęściej stosowanym czujnikiem rezystancyjnym jest cienki drut manganinowy (stop zawierający ok. 86% Cu, 12% Mn oraz 2% Ni) o średnicy od 0.05 do 0.1 mm, którego zaletą jest stała wartość współczynnika k_p w szerokim zakresie ciśnień (do 3 GPa) [58].

Uzyskanie wysokich ciśnień hydrostatycznych bez konieczności stosowania specjalistycznych i stosunkowo dużych urządzeń przemysłowych jest możliwe również dzięki zastosowaniu komór diamentowych (*Diamond Anvil Cell*) [59]. Uproszczoną budowę i zasadę działania takiej komory schematycznie zilustrowano na rysunku 4.2.



Rysunek 4.2. Uproszczony schemat zasady działania komory diamentowej (DAC) [60].

Ważnym elementem eksperymentu wysokociśnieniowego wykorzystującego DAC jest uszczelka oddzielająca kołoty diamentów, która pozwala na otoczenie badanej próbki przez płyn, zapewniający hydrostatyczne warunki wewnątrz komory diamentowej. Materiał i rodzaj stosowanej uszczelki może być dowolnie dobrany, w zależności

od rodzaju i warunków eksperymentu. Ze względu na rodzaj zastosowanej cieczy hydrostatycznej można osiągać różne wartości ciśnień:

- ✓ olej silikonowy – poniżej 2 GPa,
- ✓ woda – do 2.5 GPa,
- ✓ alkohol izopropylowy – do 4.3 GPa,
- ✓ mieszanina gliceryna:woda w stosunku 3:2 – do 5.3 GPa,
- ✓ metanol – do 8.6 GPa,
- ✓ mieszanina metanol:etanol w stosunku 4:1 – do ok. 10 GPa [60].

Do pomiaru ciśnienia wytworzonego wewnątrz komory diamentowej wykorzystuje się metodę zaproponowaną przez R. A. Forman'a i współpracowników [61], która została udoskonalona przez grupę G. J. Piermarini'ego [62]. Stosowana metoda wykorzystuje przesunięcie linii fluorescencyjnych R_1 oraz R_2 syntetycznego rubinu pod wpływem przykładanego ciśnienia. Znając długość fali λ linii R_1 oraz korzystając z zależności:

$$p = \frac{A}{B} \left[\left(\lambda / \lambda_0 \right)^B - 1 \right] \text{ [GPa]}, \quad (4)$$

gdzie $\lambda_0 = 694.24$ nm oznacza długość fali linii R_1 w temperaturze 298 K w ciśnieniu normalnym, natomiast A oraz B oznaczają stałe wyznaczone eksperymentalnie (odpowiednio 1904 GPa oraz 7.665), można oszacować wartość wytworzonego wewnątrz komory DAC ciśnienia [63].

4.1.1. Wpływ ciśnienia hydrostatycznego na przemiany fazowe w kryształach

Stan termodynamiczny badanego układu można opisać za pomocą funkcji zwanej potencjałem termodynamicznym Gibbsa lub energią swobodną Gibbsa:

$$G(T, p) = U(S, V) + pV - TS, \quad (5)$$

gdzie U oznacza energię wewnętrzną układu, natomiast S jest entropią.

W temperaturze przemiany fazowej ($T = T_0$) potencjał fazy pierwszej (G_I) jest równy potencjałowi fazy drugiej (G_{II}). Według P. Ehrenfesta przemiana fazowa jest rzędu n , jeżeli $G_I(T_0) = G_{II}(T_0)$ oraz wszystkie ($n-1$) pochodne cząstkowe G_I i G_{II} są sobie równe, natomiast pochodne stopnia n -tego są różne od siebie [64, 65].

Uwzględniając równanie (5), dla przemiany fazowej I-go rzędu otrzymujemy:

$$\Delta G(T, p) = (G_I)_{T_0} - (G_{II})_{T_0} = 0, \quad (6)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{T_0} = \left(\frac{\partial G_I}{\partial T} \right)_{T_0} - \left(\frac{\partial G_{II}}{\partial T} \right)_{T_0} = -\Delta S \neq 0, \quad (7)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T_0} = \left(\frac{\partial G_I}{\partial p} \right)_{T_0} - \left(\frac{\partial G_{II}}{\partial p} \right)_{T_0} = \Delta V \neq 0, \quad (8)$$

oraz

$$\Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{T_0} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{T_0}, \quad (9)$$

Ze względu na nieciągłość funkcji S w T_0 , C_p dąży do nieskończoności ($\partial S / \partial T = C_p / T$). Z powyższych równań wynika, że dla przemiany fazowej I-go rzędu, w temperaturze $T = T_0$ następują skokowe zmiany entropii oraz objętości, natomiast ciepło właściwe osiąga wartość nieskończenie wielką. Analogicznie, dla przemiany ciągłej otrzymujemy:

$$\Delta G(T, p) = (G_I)_{T_0} - (G_{II})_{T_0} = 0, \quad (10)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{T_0} = \left(\frac{\partial G_I}{\partial T} \right)_{T_0} - \left(\frac{\partial G_{II}}{\partial T} \right)_{T_0} = -\Delta S = 0, \quad (11)$$

$$\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T_0} = \left(\frac{\partial G_I}{\partial p} \right)_{T_0} - \left(\frac{\partial G_{II}}{\partial p} \right)_{T_0} = \Delta V = 0, \quad (12)$$

$$\Delta \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = - \frac{C_p}{T} \neq 0. \quad (13)$$

W przemianie fazowej II-go rzędu zmiany entropii oraz objętości zachodzą w sposób ciągły, natomiast ciepło właściwe zmienia się w sposób skokowy. Jego wartość można wyznaczyć obliczając drugą pochodną potencjału termodynamicznego Gibbsa [58, 65]. Klasyfikacja zaproponowana przez W. Ginzburga i L. Landaua pozwala wyróżnić dwa rodzaje przemian fazowych:

- ✓ przemiana I-go rodzaju, nazywana przemianą skokową, dla której pierwsza pochodna energii swobodnej (G) jest nieciągła (doznaje skoku),
- ✓ przemiana II-go rodzaju, nazywana przemianą ciągłą, dla której funkcja G oraz jej pochodne pierwszego rzędu są ciągłe, natomiast druga pochodna jest nieciągła [66].

Według teorii Landaua potencjał termodynamiczny G , przy nieobecności pól zewnętrznych można przedstawić jako funkcję p , T , η . Symbol η oznacza parametr porządku, który musi spełniać następujące warunki:

- ✓ $\eta = 0$ w fazie nieuporządkowanej,
- ✓ $\eta \neq 0$ w fazie uporządkowanej,
- ✓ dla przemian fazowych II-go rodzaju $\eta \rightarrow 0$ w sposób ciągły, gdy $T \rightarrow T_0$ (od strony fazy uporządkowanej).

W pobliżu T_0 funkcję $G(p, T, \eta)$ można rozwinąć w szereg potęgowy względem parametru η :

$$G(T, p, \eta) = G_0 + G_1\eta + G_2\eta^2 + G_3\eta^3 + G_4\eta^4 + \dots \quad (14)$$

Potencjał termodynamiczny $G(p, T, \eta)$ musi być określony zarówno dla fazy G_I jak również dla fazy G_{II} i jako wielkość skalarna powinien być niezmiennikiem przekształceń symetrii fazy wysokosymetrycznej:

$$G(\eta) = G(\eta^*), \quad (15)$$

gdzie η^* oznacza parametr porządku przekształcony elementami symetrii. Uwzględnienie warunku (15) skutkuje nieobecnością nieparzystych potęg w potencjale termodynamicznym:

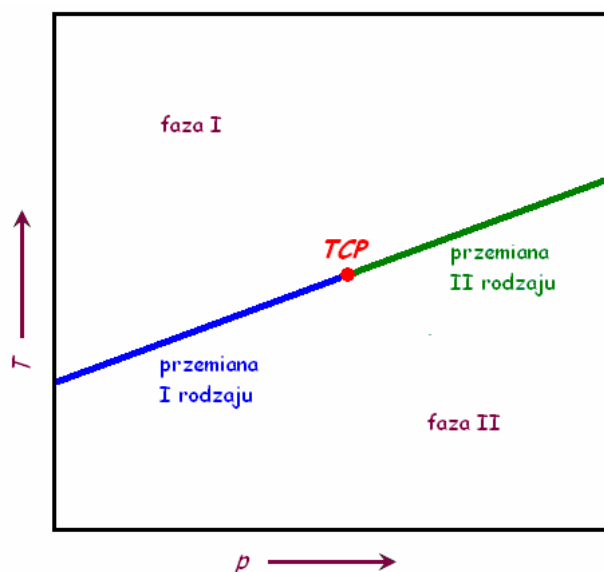
$$G(T, p, \eta) = G_0 + G_2\eta^2 + G_4\eta^4 + G_6\eta^6 + \dots \quad (16)$$

Jeżeli rozpatrujemy układ w warunkach izotermicznych i w rozwinięciu funkcji $G(p, T, \eta)$ uwzględnimy człon 6-go rzędu (przyjmując, że $G_6 > 0$) to wówczas słuszną jest zależność dla parametru G_4 [67]:

$$G_4 = G_4^0(p_0 - p), \quad (17)$$

gdzie G_4^0 jest stałą, natomiast p_0 oznacza ciśnienie, przy którym zachodzi przemiana fazowa.

Jeżeli $G_4 < 0$ to wówczas przemiana fazowa jest I-go rodzaju, natomiast dla $G_4 > 0$ mamy do czynienia z przemianą ciągłą. Dla $G_4 = 0$ obserwujemy punkt trójkrytyczny (*tricritical point*), oznaczany jako *TCP* co schematycznie pokazano na rysunku 4.3 [67].



Rysunek 4.3. Schematyczny diagram fazowy w okolicy punktu trójkrytycznego (*TCP*) na płaszczyźnie p - T [67].

Badając temperaturę przemiany fazowej w funkcji ciśnienia można sporządzić diagram p - T określający linię przejść fazowych. Dla przemian fazowych I-go rodzaju współczynnik ciśnieniowy dT_0/dp aproksymowany do ciśnienia atmosferycznego można wyrazić za pomocą skoku objętości ΔV i zmiany entropii ΔS poprzez równanie Clausiusa-Clapeyrona:

$$\frac{dT_0}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S}, \quad (18)$$

Po podstawieniu do równania (18) zależności:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_0}, \quad (19)$$

gdzie ΔQ oznacza ciepło przemiany fazowej, otrzymujemy:

$$\frac{dT}{dp} = T_0 \frac{\Delta V}{\Delta Q}. \quad (20)$$

Analogicznie uzyskujemy zależność dla przemian fazowych II-go rodzaju:

$$\frac{dT}{dp} = -T_0 V \frac{\Delta \alpha_V}{\Delta C_p}, \quad (21)$$

gdzie α_V oznacza współczynnik rozszerzalności objętościowej. Powyższe równanie, nazywane równaniem Ehrenfesta, charakteryzuje wpływ ciśnienia hydrostatycznego na temperaturę przemiany fazowej II-go rodzaju [58].

Jeżeli dla przemiany fazowej I-go rodzaju ciepło przemiany $\Delta Q > 0$, to wówczas przy dodatnim skoku objętości ΔV zwiększenie ciśnienia spowoduje przesunięcie T_0 w stronę wyższych temperatur, natomiast dla $\Delta V < 0$ w stronę niższych temperatur. Dla przemiany fazowej II-go rodzaju o kierunku przesunięcia T_0 będzie decydował znak współczynnika rozszerzalności objętościowej. Przy dodatniej zmianie $\Delta\alpha_V$ (przy $\Delta C_p > 0$) ciśnienie będzie przesuwało temperaturę przemiany fazowej w stronę niższych temperatur, natomiast dla $\Delta\alpha_V < 0$ w stronę wyższych temperatur [58].

4.2. Zjawisko relaksacji dielektrycznej

Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego do próbki dielektrycznej powoduje jej polaryzację, która jest wynikiem wzajemnego przesunięcia ładunków elektrycznych atomów i molekuł. Zaobserwowana w ten sposób polaryzacja makroskopowa (P) jest sumą polaryzacji pochodzących od poszczególnych atomów lub drobin. Ogólnie wielkość P można wyrazić równaniem:

$$P = N \langle \mu \rangle, \quad (22)$$

gdzie N stanowi liczbę atomów lub drobin w jednym centymetrze sześciennym, natomiast $\langle \mu \rangle$ oznacza średni moment dipolowy przypadający na atom lub cząsteczkę.

Analiza procesów mikroskopowych pozwala wyróżnić cztery główne mechanizmy powstawania polaryzacji:

- ✓ przesunięcie elektronów względem dodatnich jąder – polaryzacja elektronowa P_e ;
- ✓ wzajemne przesunięcie atomów lub jonów – polaryzacja atomowa P_a ;
- ✓ orientacja istniejących dipoli na kierunek linii sił pola elektrycznego – polaryzacja dipolowa P_d ;
- ✓ przesunięcie ładunku powierzchniowego lub przestrzennego (który może występować w dielektryku) – P_p .

Zmiany parametrów makroskopowych dielektryka występujące podczas włączania i/lub wyłączenia zewnętrznego pola elektrycznego (E) pozwalają uzyskać informację o dynamice orientacyjnej dipolowych molekuł badanego układu. Włączenie pola E powoduje niemal natychmiastowe pojawienie się polaryzacji deformacyjnej (P_∞) oraz

stopniowy wzrost polaryzacji orientacyjnej (P_{or}) (rysunek 4.4). Wielkości P_{∞} oraz P_{or} opisują następujące równania:

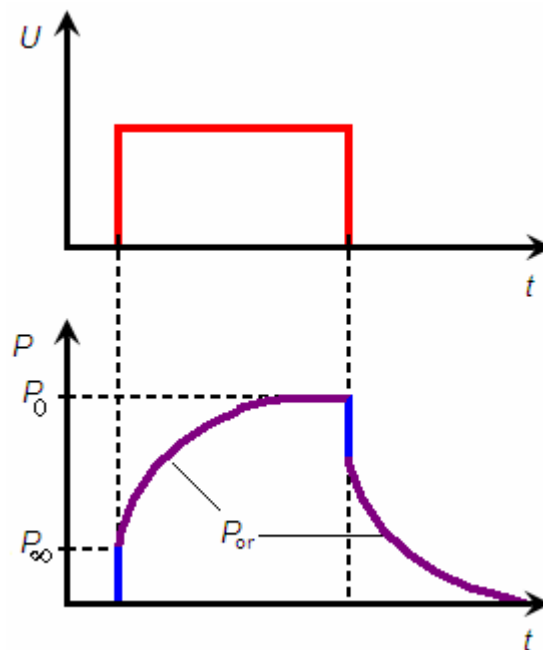
$$P_{\infty} = P_e + P_a = \epsilon_0 (\epsilon_{\infty} - 1)E, \quad (23)$$

$$P_{or} = \epsilon_0 (\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})E, \quad (24)$$

gdzie ϵ_0 oznacza przenikalność elektryczną próżni (8.853×10^{-12} F/m), ϵ_0 – statyczną przenikalność elektryczną, natomiast ϵ_{∞} – przenikalność elektryczną związaną z polaryzacją deformacyjną P_{∞} . Podczas wyłączenia zewnętrznego pola elektrycznego sytuacja przedstawia się analogicznie. Jako pierwsza zanika polaryzacja P_{∞} , a następnie polaryzacja P_{or} . Zjawisko powolnego (w stosunku do polaryzacji P_{∞}) narastania, jak również zanikania polaryzacji orientacyjnej nosi nazwę relaksacji dielektrycznej. Przedstawiony proces zmian polaryzacji w czasie można opisać za pomocą funkcji relaksacji $\Phi(t)$:

$$\Phi(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right), \quad (25)$$

gdzie τ_D oznacza stałą czasową nazywaną czasem relaksacji dielektrycznej. Czas τ_D jest silnie zależny od temperatury, stanu skupienia badanego układu, jak również od budowy molekuł oraz energii oddziaływania między nimi.



Rysunek 4.4. Polaryzacja dielektryka prostokątnym impulsem pola elektrycznego: a) kształt impulsu napięcia przyłożonego, b) zmiana polaryzacji w czasie wywołana tym impulsem [68].

W przypadku statycznym ε_0 można zdefiniować jako:

$$\varepsilon_0 = \frac{D}{\varepsilon_0 E}, \quad (26)$$

gdzie D oznacza wektor indukcji elektrycznej. Gdy pojedynczy impuls pola E zastąpimy polem sinusoidalnie zmiennym o częstotliwości ω wówczas przenikalność elektryczna dielektryka jest wielkością zespoloną zależną od częstotliwości pola:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega). \quad (27)$$

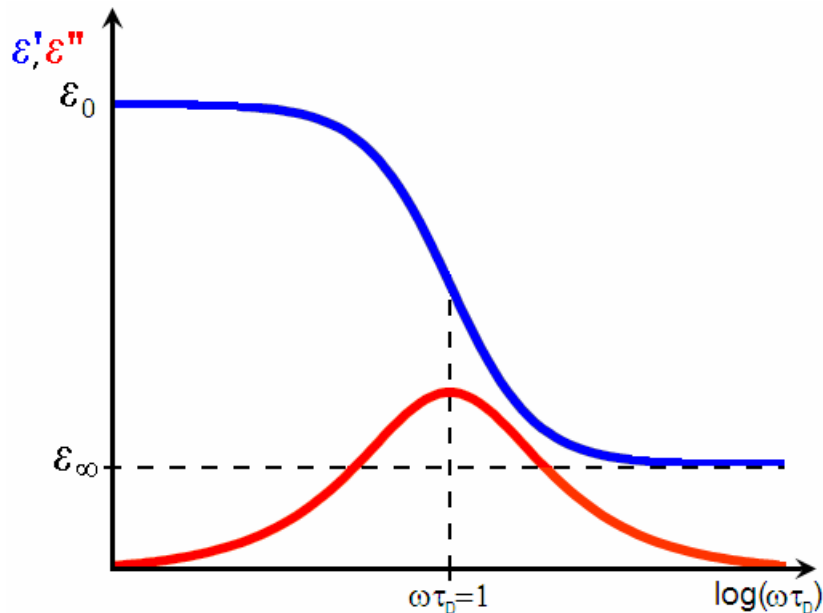
Jeżeli przyjmiemy, że w badanym układzie cząsteczki są obdarzone trwałymi momentami dipolowymi oraz założymy, że dipole te nie oddziałują ze sobą, to wówczas przy pomocy równania dyspersyjnego zaproponowanego przez Debye'a możemy określić zależność zespolonej przenikalności elektrycznej ε^* od częstotliwości ω :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_D)^2} - i \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_D)^2} \omega\tau_D. \quad (28)$$

Rozkładając równanie (28) na część rzeczywistą i część urojoną otrzymujemy:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_D)^2}, \quad (29)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_D)^2} \omega\tau_D. \quad (30)$$



Rysunek 4.5. Zależność ε' i ε'' dla procesu relaksacyjnego Debye'a [68].

Na rysunku 4.5 przedstawiono wykresy funkcji $\varepsilon'(\omega)$ oraz $\varepsilon''(\omega)$ w obszarze relaksacji typu Debye'a. Część urojona ε'' określamy jako straty dielektryczne w funkcji częstości, natomiast związek pomiędzy wielkościami ε' oraz ε'' określa zależność:

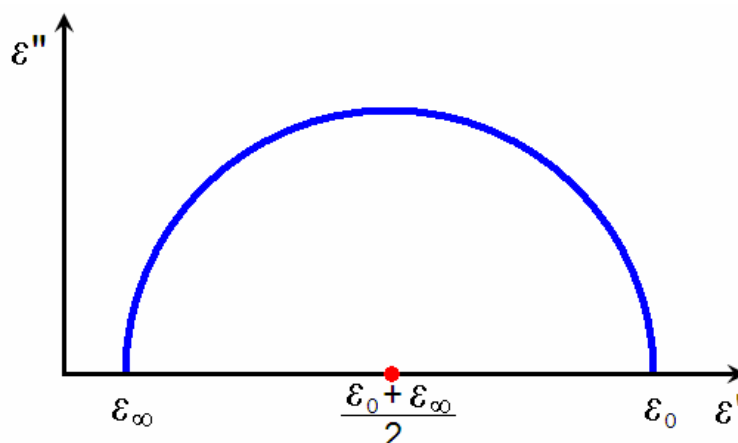
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty} \omega \tau_D, \quad (31)$$

w której δ jest kątem strat.

Równania dyspersyjne Debye'a (29–31) bardzo dobrze opisują zjawisko relaksacji dielektrycznej charakteryzujące się pojedynczym czasem τ_D . Do wyznaczenia czasu relaksacji wykorzystujemy często metodę zaproponowaną przez K. S. Cole i R. H. Cole. Eliminując z równań (29) i (30) czynnik $\omega \tau_D$ otrzymujemy równanie okręgu:

$$\left[\varepsilon'(\omega) - \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2} \right]^2 + \varepsilon''(\omega)^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2, \quad (32)$$

o promieniu równym $[(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/2]$ i środku leżącym w punkcie $[(\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)/2, 0]$, co w sposób graficzny przedstawiono jest na rysunku 4.6.



Rysunek 4.6. Diagram Cole-Cole [69].

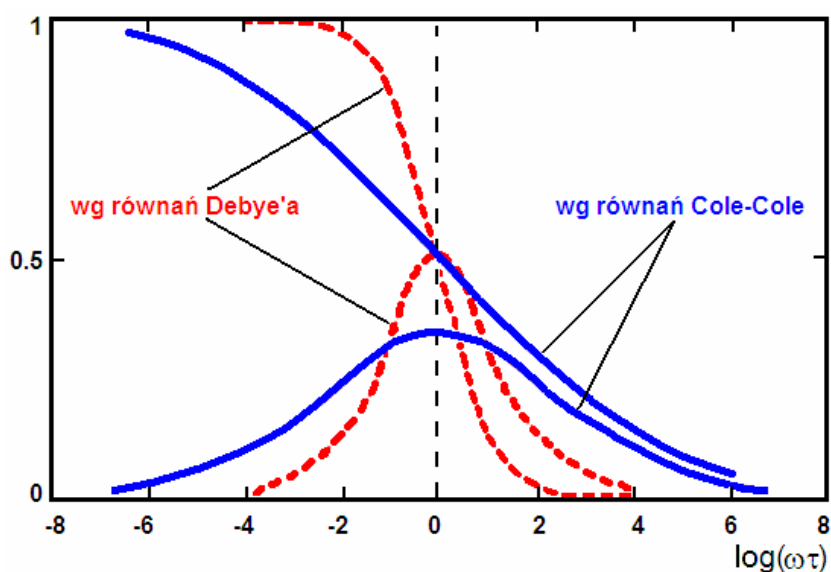
Gdy punkty doświadczalne układają się na półokręgu, wówczas relaksację dielektryczną możemy opisać wykorzystując prosty model Debye'a (pojedynczy czas relaksacji τ_D , brak oddziaływań pomiędzy dipolami). Przedstawiony diagram Cole–Cole pozwala w prosty sposób wyznaczyć czas relaksacji dielektrycznej τ_D , nawet przy małej ilości punktów pomiarowych [69].

W wielu przypadkach można zaobserwować odstępstwa od prostego modelu Debye'a. Najczęściej mamy do czynienia z poszerzeniem zakresu częstości, w którym występuje

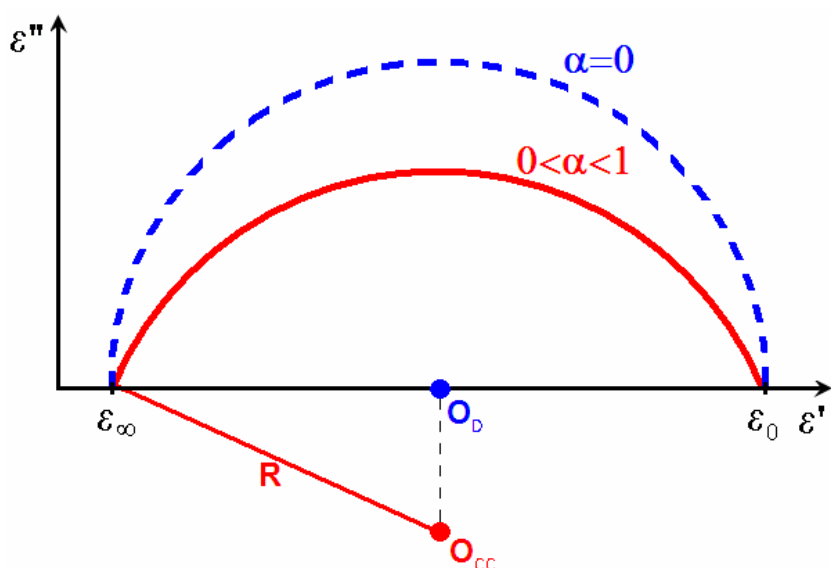
badana dyspersja $\varepsilon'(\omega)$ oraz ze zmniejszeniem absorpcji dielektrycznej $\varepsilon''(\omega)$ (rysunek 4.7) [68, 69]. W takim przypadku do opisu relaksacji dielektrycznej stosujemy równania empiryczne, np. równanie zaproponowane przez K. S. Cole i R. H. Cole [71, 72]:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{1-\alpha}}, \quad (33)$$

gdzie $0 \leq \alpha < 1$. Graficzne przedstawienie równania Cole-Cole pokazano na rysunku 4.8.



Rysunek 4.7. Porównanie modelu Debye'a z modelem Cole-Cole [69].

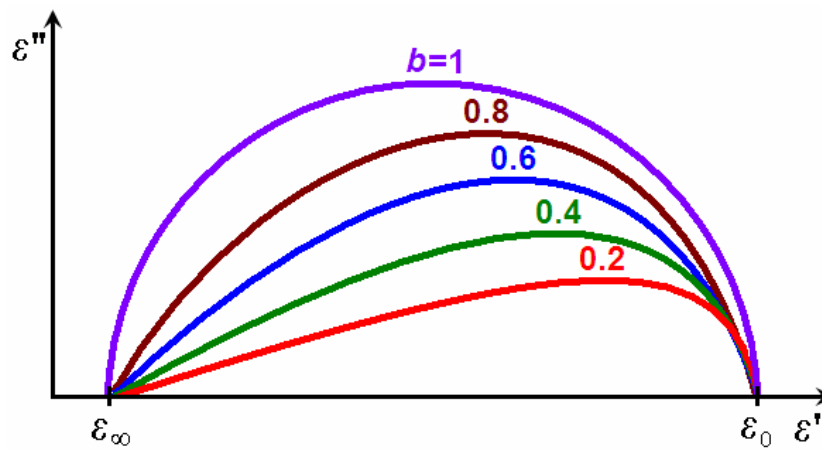


Rysunek 4.8. Wykres równania Cole-Cole [69, 70].

Wykres równania Cole–Cole (linia ciągła czerwona) przedstawia symetryczny półokrąg o środku położonym poniżej osi ε' (punkt O_{CC}). W przypadku, gdy punkty doświadczalne układają się w sposób niesymetryczny do opisu zjawiska relaksacji dielektrycznej wykorzystujemy równanie Davidsona-Cole'a [73]:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + i\omega\tau_{DC})^b}, \quad (34)$$

gdzie $0 < b \leq 1$. Dla $b = 1$ otrzymujemy równanie Debye'a, natomiast mniejsze wartości parametru b powodują, że wykres $\varepsilon''(\varepsilon')$ staje się coraz bardziej asymetryczny (rysunek 4.9).



Rysunek 4.9. Wykresy równania Davidsona-Cole w zależności od parametru b [69, 70].

Powyższe przykłady równań empirycznych, opisujących zjawisko relaksacji dielektrycznej w zależności od ułożenia punktów pomiarowych na krzywej $\varepsilon''(\varepsilon')$ obejmuje jedno równanie S. Havriliaka i S. Negami [74]:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{\left[(1 + i\omega\tau_{HN})^{1-\alpha} \right]^b}. \quad (35)$$

W zależności od wartości parametrów α i b otrzymujemy:

- ✓ równanie Debye'a dla $\alpha = 0$ i $b = 1$,
- ✓ równanie Cole–Cole dla $b = 0$,
- ✓ równanie Davidsona–Cole dla $\alpha = 0$ [70].

Czas relaksacji τ można powiązać z energią aktywacji E_a oraz temperaturą T za pomocą równania Arrheniusa:

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{k_B T}\right], \quad (36)$$

gdzie τ_0 określa się jako odwrotność częstotliwości próby przeskoku bariery potencjału, a k_B oznacza stałą Boltzmana. Przekształcenie równania (36) do postaci logarytmicznej:

$$\ln \tau = \frac{E_a}{k_B T} + \ln \tau_0, \quad (37)$$

pozwała w łatwy sposób wyznaczyć parametr τ_0 , jak również energię aktywacji badanego procesu relaksacyjnego [75].

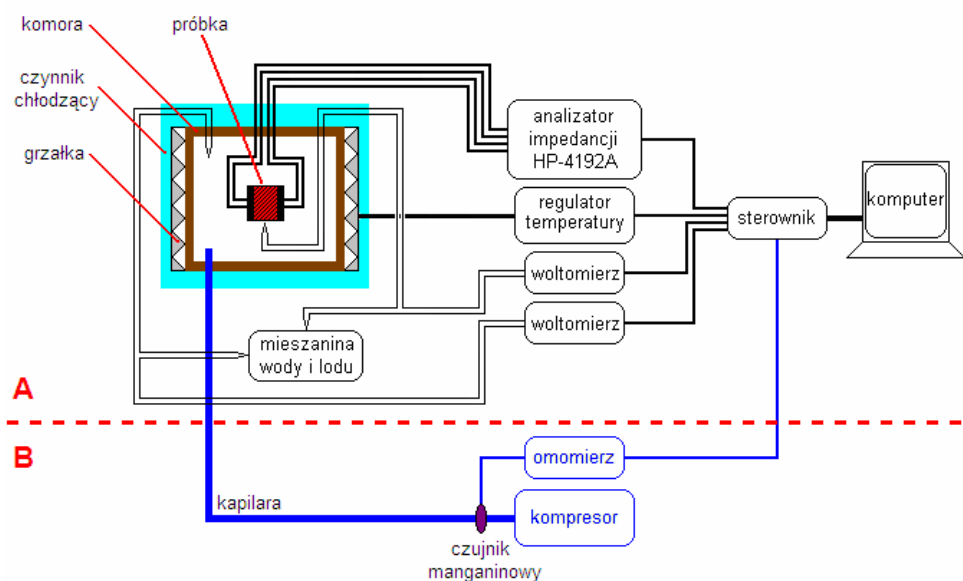
Jeżeli w badanym układzie pojawia się stan przypominający stan szkła dipolowego, dla którego przy obniżaniu temperatury reorientacje istniejących dipoli zostają spowolnione a następnie zamrożone w $T_g > 0$ K, wówczas czas relaksacji dielektrycznej τ można opisać równaniem Vogela-Fulchera [76]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{T - T_g}\right], \quad (38)$$

gdzie T_g oznacza temperaturę zamrożenia (temperatura, w której czasy relaksacji są nieskończenie długie).

4.3. Pomiar odpowiedzi dielektrycznej

Pomiary odpowiedzi dielektrycznej wykonano w ciśnieniu normalnym oraz w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych w zakresie temperatur od 85 do 380 K. Częstości pomiarowe zawierały się w przedziale od 0.1 kHz do 13 MHz. Do badań użyto aparatury pomiarowej pokazanej na rysunku 4.10, przy czym do pomiarów dielektrycznych wykonanych w ciśnieniu normalnym stosowano zwykłą komorę (układ pomiarowy bez części B)



Rysunek 4.10. Schemat układu pomiarowego do badań dielektrycznych prowadzonych pod ciśnieniem atmosferycznym oraz w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych.

Analizator HP-4192A pozwala na pomiar pojemność (C) w zakresie od 0.1 pF do 100 mF oraz tangensa kąta strat dielektrycznych ($\text{tg } \delta$) w zakresie od 10^{-4} do 19.999 z dokładnością 0.1% [77]. Rzeczywista część przenikalności elektrycznej ϵ' była wyznaczana automatycznie przy wykorzystaniu zależności dla kondensatora płaskiego:

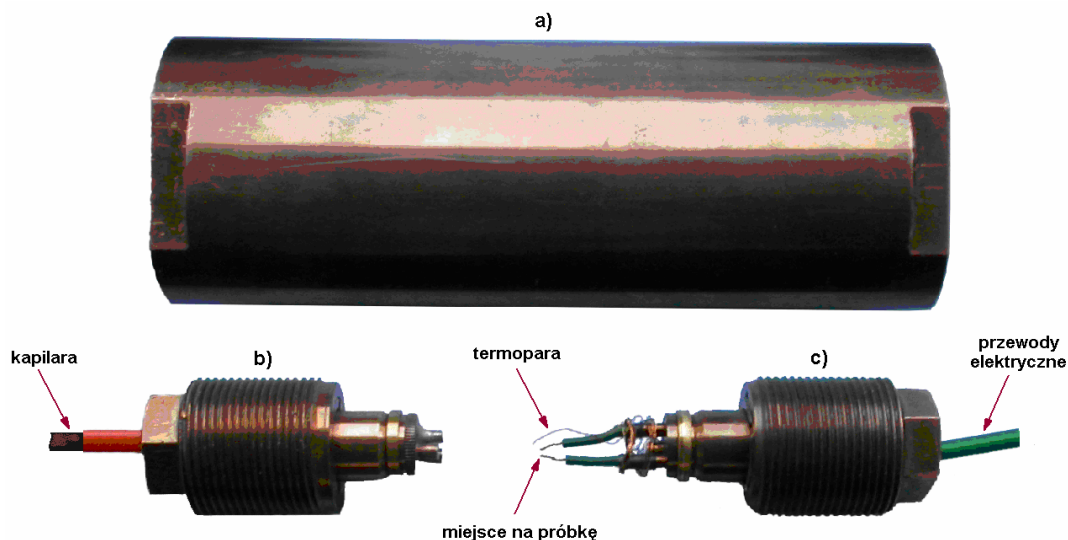
$$\epsilon' = \frac{C d}{\epsilon_0 S}, \quad (39)$$

gdzie d oznacza grubość próbki [cm], S – powierzchnię próbki [cm^2], natomiast C – pojemność [F]. Część urojona przenikalności elektrycznej ϵ'' wyznaczano z zależności:

$$\epsilon'' = \epsilon' \text{tg } \delta. \quad (40)$$

Kompresor gazowy U-11 wyprodukowany przez Centrum Badań Wysokociśnieniowych UNIPRESS pozwala na wytwarzanie ciśnień o maksymalnej wartości równej ok. 1.5 GPa. Podczas pomiarów wysokociśnieniowych jako medium przenoszące ciśnienie stosowano gazowy hel lub azot. Głównymi elementami urządzenia są: trzy stopnie sprężania działające na zasadzie multiplikatora ciśnienia, zawory gazowe, pompa hydrauliczna (80 MPa) oraz układy sterowania, zasilania i pomiaru ciśnienia (gazu oraz oleju). Maksymalne ciśnienie, jakie można uzyskać w poszczególnych stopniach wynosi: 80 MPa w I stopniu, 400 MPa w II stopniu oraz do 1500 MPa w stopniu III. Pomiar wartości wytworzonego ciśnienia realizowany jest za pomocą czujnika manganinowego połączonego z układem elektronicznym [58].

Na rysunku 4.11 przedstawiono zdjęcia wysokociśnieniowej komory pomiarowej, połączonej z kompresorem za pomocą kapilary, która umożliwia wykonywanie badań w zakresie ciśnień do 1 GPa.

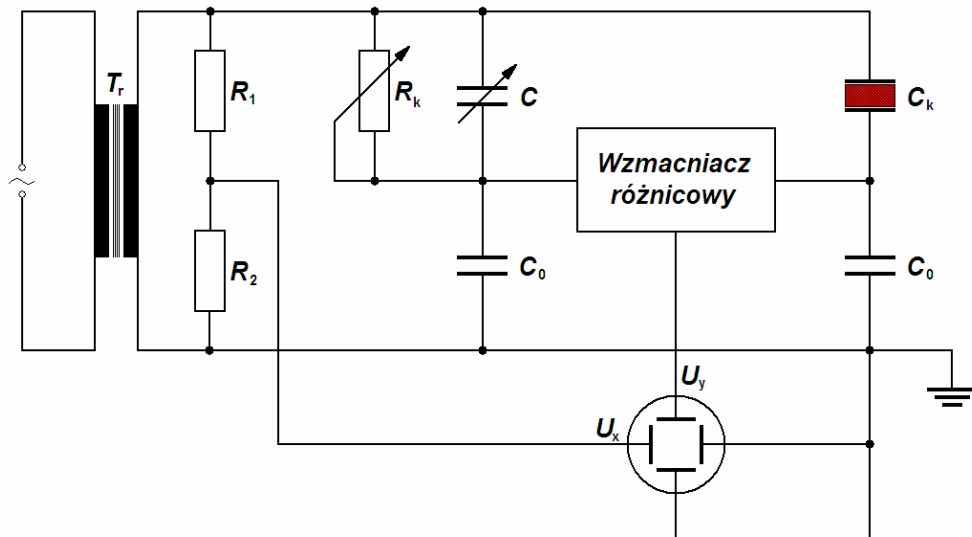


Rysunek 4.11. Widok komory ciśnieniowej (a), przepustu doprowadzającego ciśnienie do komory (b) oraz przepust pomiarowego (c).

Do pomiarów przenikalności dielektrycznej ϵ' w funkcji temperatury i ciśnienia użyto zarówno próbek polikrystalicznych jak również monokrystalicznych. Przygotowując próbkę monokrystaliczną w pierwszej kolejności należało wybrać możliwie najlepszy kryształ, pozbawiony widocznych defektów. Następnie przygotowywaną próbkę wycinano w odpowiednim kierunku i szlifowano. Przygotowanie próbki polikrystalicznej polegało na zmieleniu kilku kryształów badanego związku, a następnie po bardzo delikatnym osuszeniu, sprasowaniu ich do formy pastylki w pastylkarce. Na tak przygotowane próbki napyłano złoto lub nakładano elektrody z pasty srebrnej.

4.4. Pomiar polaryzacji spontanicznej

Do pomiarów polaryzacji spontanicznej (P_s) wykorzystano metodę opracowaną przez C. B. Sawyera i C. H. Towera [78], udoskonaloną przez H. Diamant'a, K. Drenck'a i R. Pepinsky'ego, nazywaną w skrócie metodą *DDP* [79]. Schemat układu *DDP* przedstawiono na rysunku 4.12.



Rysunek 4.12. Schemat układu DDP do pomiaru polaryzacji [80].

Ładunek elektryczny (q), indukowany na elektrodach kondensatora C_k , który stanowi badana próbka ferroelektryczna z nałożonymi elektrodami, wynosi:

$$q = C_k U_k . \quad (41)$$

Ponieważ taki sam ładunek występuje na okładkach kondensatora o znanej pojemności C_0 , przy czym $C_0 \gg C_k$, mamy:

$$U_0 = \frac{q}{C_0} = U_y . \quad (42)$$

Podstawiając zależność:

$$q = P_s S , \quad (43)$$

gdzie S oznacza powierzchnię elektrody badanej próbki, do równania (42) otrzymujemy:

$$U_y = \frac{P_s S}{C_0} = k_1 P_s . \quad (44)$$

Z równania (44) wynika, że napięcie U_y , doprowadzane do płytek odchylenia pionowego (Y) oscyloskopu (patrz rysunek 4.12) jest wprost proporcjonalne do polaryzacji spontanicznej badanej próbki ferroelektrycznej. W przypadku napięcia U_x , doprowadzanego do pytek odchylenia poziomego (X) oscyloskopu słuszna jest zależność:

$$U_x = \frac{R_2}{R_1 + R_2} U , \quad (45)$$

gdzie U oznacza napięcie wyjściowe transformatora T_r .

Znając grubość badanej próbki (d) można na podstawie zależności:

$$E = \frac{U}{d}, \quad (46)$$

wyznaczyć natężenie pola elektrycznego, w którym znajduje się badany kryształ ferroelektryczny dzięki czemu otrzymujemy:

$$U_x = \frac{R_2}{R_1 + R_2} Ed = k_2 E. \quad (47)$$

Z równań (44) i (47) wynika, że przy znanych wartościach stałych: S , C_0 , R_1 , R_2 oraz d można wyznaczyć zależność polaryzacji spontanicznej P_s od natężenia pola elektrycznego E [80].

Występowanie polaryzacji spontanicznej w kryształach można potwierdzić pomiarami wykonanymi metodą piroefektu. Zjawisko piroelektryczne polegające na generacji ładunków elektrycznych ΔQ na powierzchni badanego materiału w wyniku zmian temperatury, można opisać równaniem:

$$\Delta Q = \gamma \Delta T, \quad (48)$$

gdzie γ oznacza współczynnik piroelektryczny. Związek pomiędzy generowanym ładunkiem a polaryzacją opisuje zależność:

$$Q = \Delta P S. \quad (49)$$

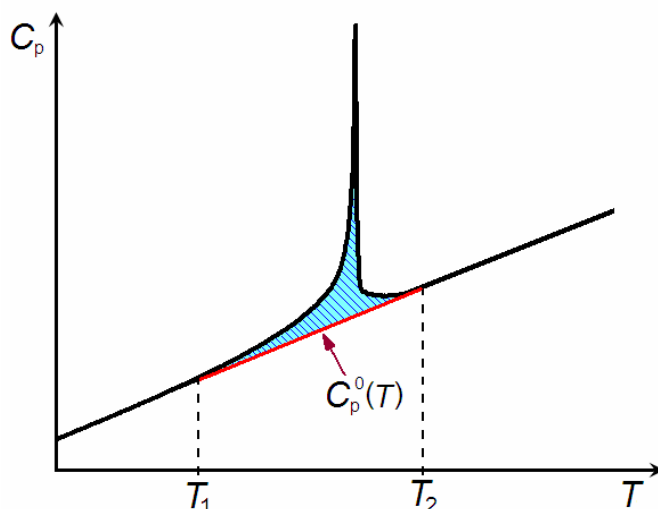
Zastosowana procedura pomiarowa wyglądała następująco. Do badanej próbki w fazie paraelektrycznej przyłożono pole o wartości E , a następnie schłodzono kryształ z przyłożonym polem elektrycznym. Po schłodzeniu próbki i odjęciu pola, elektrody zostały zwarte na ok. 10 min. Pomiar zmian polaryzacji spontanicznej wykonano w cyklu grzania przy użyciu programowalnego elektrometru typu 6514 firmy Keithley. Zastosowane urządzenie umożliwia pomiar ładunku elektrycznego generowanego na powierzchni kryształu w zakresie od 10 fC do 20 μ C. Prędkość zmiany temperatury wyniosła 2 K/min.

4.5. Badania kalorymetryczne

Badania kalorymetryczne wykonano w Wydziałowym Laboratorium Badań Strukturalnych Wydziału Fizyki UAM przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego DSC Q2000 firmy TA Instruments. Do kalibracji aparatu DSC wykorzystano ind (kalibracja temperatury i entalpii) oraz syntetyczny szafir (kalibracja C_p). Badania prowadzono dla próbek mono- i polikrystalicznych w zakresie od 93 K do 473 K. Szybkość grzania/chłodzenia wynosiła od 1 do 10 K/min. Metoda DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) może być wykorzystywana do badania substancji ulegających różnym przemianom endotermicznym lub egzotermicznym: reakcjom chemicznym (rozkładu, utleniania, redukcji) oraz przemianom fazowym. Jest szeroko stosowana do charakteryzowania m.in. polimerów, środków farmaceutycznych, preparatów biologicznych jak również innych organicznych i nieorganicznych związków chemicznych. Pomiary kalorymetryczne metodą DSC pozwalają m.in. na szybką identyfikację przemian fazowych. Na ich podstawie można określić zarówno rodzaj przemiany fazowej jak również jej typ. Dla przemian typu porządek–nieporządek zaobserwowana anomalia ciepła właściwego jest z reguły większa, niż obserwowana w przemianie typu przesunięcia. Analiza C_p pozwala na wyznaczenie zmiany entropii badanego układu (ΔS). Ogólnie zmianę entropii możemy określić za pomocą całki oznaczonej, obliczanej od stanu początkowego (T_1) do stanu końcowego (T_2):

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T) - C_p^0(T)}{T} dT, \quad (50)$$

gdzie $C_p(T)$ oznacza wyznaczoną eksperymentalnie temperaturową zależność ciepła właściwego, natomiast $C_p^0(T)$ oznacza jego przebieg temperaturowy, gdyby nie było anomalii związanej z przemianą fazową (jest to tzw. linia bazowa), co schematycznie pokazano na rysunku 4.13.



Rysunek 4.13. Wyznaczanie zmiany entropii ΔS związanej z przemianą fazową na podstawie pomiaru C_p .

Jeżeli znamy zmianę entalpii związaną z przemianą fazową (ΔH) to przy uwzględnieniu, że temperatura tej przemiany $T_0 = \text{const.}$ słuszną jest zależność:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}, \quad (51)$$

[81 – 83].

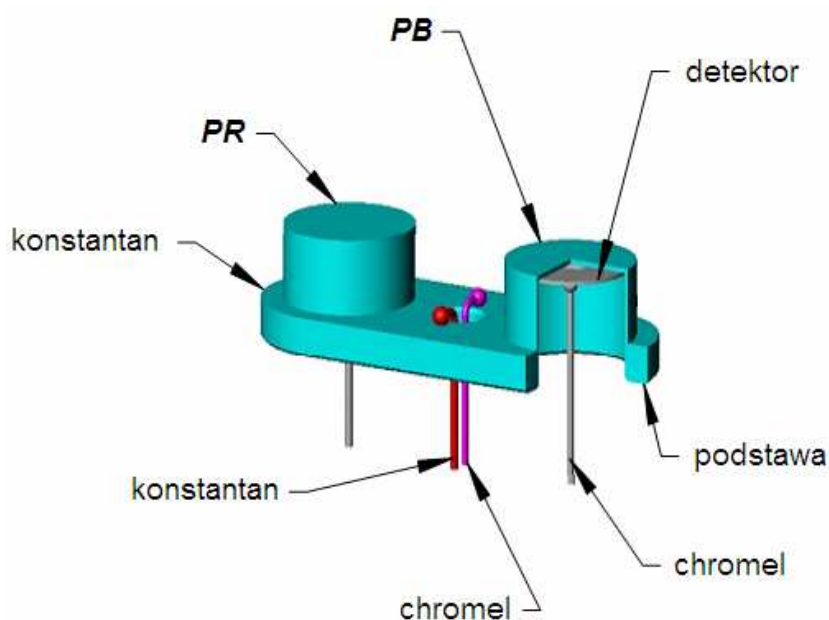
Zmianę entropii konfiguracyjnej przy przemianach fazowych można opisać za pomocą równania [84, 85]:

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{N_1}{N_2} \right), \quad (52)$$

gdzie R oznacza stałą gazową ($8.314472 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), natomiast N_1 oraz N_2 oznaczają liczbę konfiguracji odpowiednio dla fazy wysoko- i niskotemperaturowej. W kryształach, w których w fazie wysokotemperaturowej $N_1 = 2$, natomiast dla fazy niskotemperaturowej $N_2 = 1$, zgodnie z równaniem (52) otrzymujemy $\Delta S = R \ln(2/1)$, co w przybliżeniu daje wartość $5.76 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Oznacza to, że dla przemian fazowych typu porządek–nieporządek spodziewane są zbliżone lub większe wartości zmiany entalpii [58].

Obecnie w różnicowej kalorymetrii skaningowej wykorzystywane są głównie dwie metody pomiarowe, różniące się rozwiązaniami konstrukcyjnymi: metoda kompensacji mocy (*power compensated DSC*) oraz metoda pomiaru strumienia ciepła (*heat flux DSC*). W metodzie pierwszej próbka badana (*PB*) i próbka odniesienia (*PR*) znajdują się w identycznych, ale oddzielnych piecach. Piece są sterowane w taki sposób aby

temperatura próbek *PB* i *PR* utrzymywała się na stałym poziomie w trakcie realizacji zadanego programu temperaturowego. Wielkością mierzona jest moc dostarczana do elementów grzejnych (umieszczonych pod próbką badaną i referencyjną) mająca zrównoważyć różnicę temperatur między próbkami *PB* i *PR*. W metodzie drugiej (*heat flux DSC*) próbki *PB* i *PR* znajdują się w jednym piecu. W kalorymetrach DSC *Q*2000 (TA Instruments) wykorzystujących tą metodę wartość strumienia cieplnego jest wyznaczana na podstawie różnicy temperatur między próbką badaną a próbką odniesienia, przy uwzględnieniu różnic pojemności cieplnej oraz prędkości nagrzewania próbek *PB* i *PR* w trakcie przemian fazowych [86]. Na rysunku 4.14 pokazano schemat układu pomiarowego stosowanego w aparatach DSC *Q*2000 (TA Instruments).



Rysunek 4.14. Schemat układu pomiarowego umieszczonego wewnątrz pieca, stosowanego w aparatach DSC *Q*2000 (TA Instruments) wykorzystujących metodę pomiaru strumienia ciepła (*heat flux DSC*) [86].

Dokładność pomiarów w aparatach DSC zależy m.in. od zakresu temperatury pracy stosowanego kalorymetru. Szerszy zakres pomiarowy z reguły oznacza mniejszą czułość, co wiąże się z typem stosowanych termoelementów. Najczęściej stosowane kalorymetry mogą pracować w zakresie od temperatur azotowych do kilkuset stopni Celsjusza, jednakże spotyka się również aparaty działające do 1600°C. Pomiary metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej są niezwykle popularne i wygodne w stosowaniu m.in. ze względu na niewielką ilość badanej substancji

koniecznej do pomiaru (od 5 do 10 mg). Ponadto w porównaniu z innymi metodami termicznymi wyniki otrzymuje się stosunkowo szybko i są one wystarczająco dokładne [64, 87].

4.6. Badania dylatometryczne

Badania dylatometryczne wykonano w Wydziałowym Laboratorium Badań Strukturalnych Wydziału Fizyki UAM przy pomocy czteroosiowego dyfraktometru rentgenowskiego KUMA–KM4 z detektorem punktowym, wyposażonego w lampę molibdenową ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). Pomiary wykonywano dla próbek monokrystalicznych o wymiarach nie przekraczających $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Do regulacji temperatury w zakresie od 120 do 300 K użyto przystawki niskotemperaturowej Oxford Cryosystems, sterowanej regulatorem temperatury Cryostream Controller 700, zapewniającym stabilizację z dokładnością do 0.1 K. Parametry sieci określano poprzez dopasowanie komórki elementarnej do położenia kątowych zarejestrowanych refleksów (ich liczba wyniosła średnio od 30 do 35). Parametry komórki elementarnej (dla poszczególnych temperatur), udokładniano metodą najmniejszych kwadratów.

5. SYNTEZA I HODOWLA BADANYCH KRYSZTAŁÓW

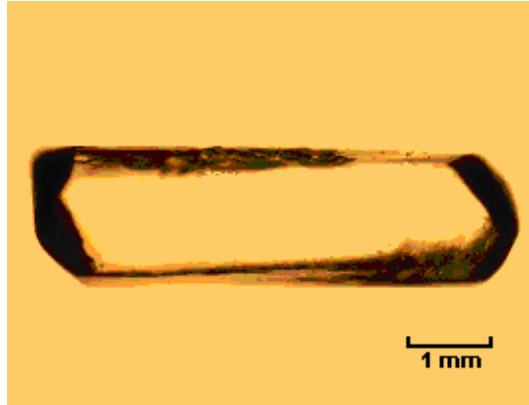
Substancjami wyjściowymi były następujące związki: alkohol metylowy (CH_3OH), alkohol etylowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), alkohol propylowy ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), kwas chlorosulfonowy 99% (HSO_3Cl) oraz węglan guanidyniowy ($[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{CO}_3$).

Reakcje chemicznej syntezy przeprowadzano w dwóch etapach. W pierwszym do zlewki o pojemności 100 ml wiano odpowiedni alkohol, do którego bardzo powoli, kropla po kropli, dodawano kwas chlorosulfonowy. Zetknięciu HSO_3Cl z alkoholem towarzyszy silnie egzotermiczny proces dlatego zlewkę, w której była przeprowadzona reakcja zanurzono w pojemniku wypełnionym mieszaniną wody z lodem oraz intensywnie mieszano roztwór. W drugim etapie syntezy dodawano węglan guanidyniowy. Ma on postać białego proszku, który dosypywano do zlewki w bardzo małych ilościach. Dodawaniu $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{CO}_3$ również towarzyszy gwałtowna reakcja podczas której wydziela się dwutlenek węgla CO_2 . Proces krystalizacji odbywał się w różnych temperaturach. W temperaturze pokojowej otrzymano kryształy metoksylsulfonianu guanidyniowego $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+ \cdot [\text{SO}_3\text{OCH}_3]^-$, propoksylosulfonianu guanidyniowego $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+ \cdot [\text{SO}_3\text{OC}_3\text{H}_7]^-$, oraz *polimorfu I* etoksylsulfonianu guanidyniowego $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+ \cdot [\text{SO}_3\text{OC}_2\text{H}_5]^-$. W obniżonej temperaturze związek etoksylsulfonianu guanidyniowego krystalizuje w innej formie niż w temperaturze pokojowej. Ta niewielka zmiana warunków termodynamicznych krystalizacji pozwoliła uzyskać dwa kryształy o różnej strukturze i właściwościach. Na rysunku 5.1 pokazano morfologię otrzymanych kryształów.

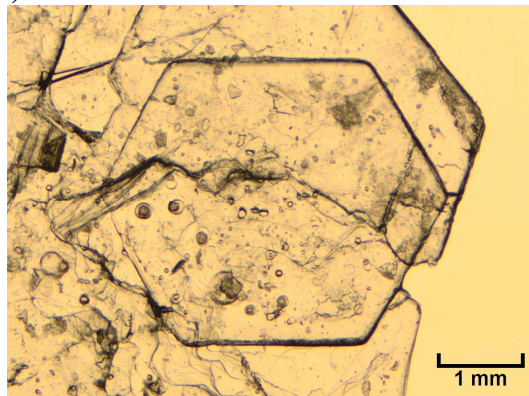
a)



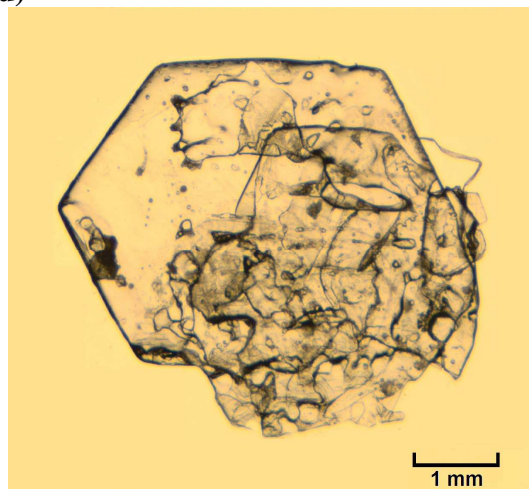
b)



c)



d)

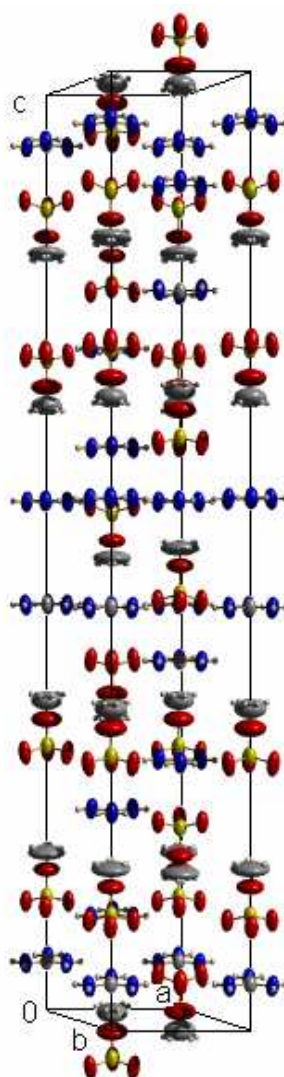


Rysunek 5.1. Morfologia otrzymanych kryształów: *polimorfu I* (a) i *polimorfu II* (b) etoksulfonianu guanidyniowego, metoksulfonianu guanidyniowego (c) oraz propoksulfonianu guanidyniowego (d).

6. METOKSYSULFONIAN GUANIDYNIOWY

6.1. Struktura metoksysulfonianu guanidyniowego¹

Metoksysulfonian guanidyniowy $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+ \cdot [\text{SO}_3\text{OCH}_3]^-$, krystalizuje w temperaturze pokojowej w grupie przestrzennej $R\bar{3}m$. W temperaturze 298 K komórka elementarna ma następujące parametry $a = 7.404(1) \text{ \AA}$, $b = 7.404(1) \text{ \AA}$, $c = 51.486(10) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 2444.3(8) \text{ \AA}^3$ (rysunek 6.1).



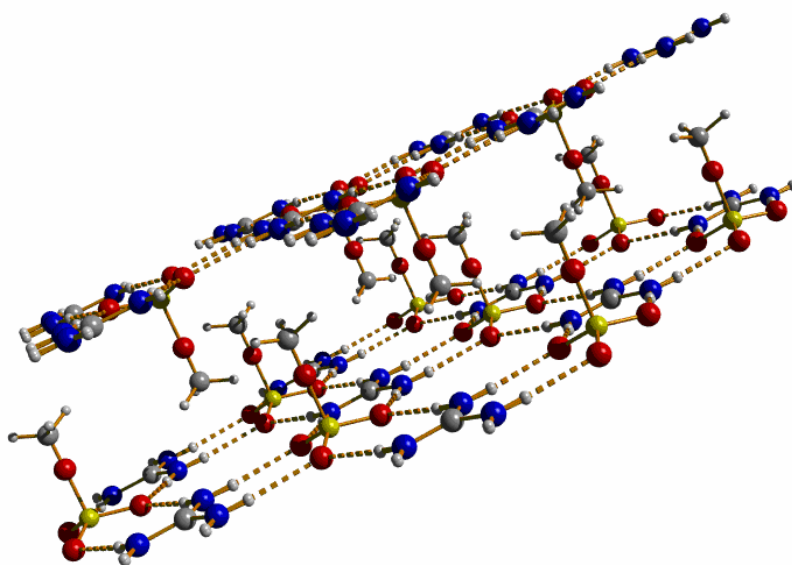
Rysunek 6.1. Komórka elementarna metoksysulfonianu guanidyniowego.

¹ Wszystkie informacje strukturalne zawarte w tej pracy zostały opracowane na podstawie wyników badań strukturalnych wykonanych w Wydziałowym Laboratorium Badań Strukturalnych Wydziału Fizyki UAM przez prof. M. Szafrąńskiego.

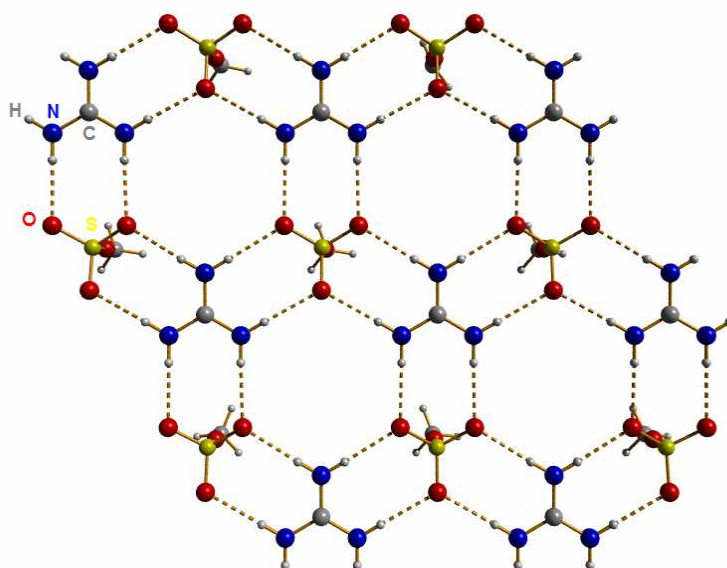
Widoczne na rysunku.6.1 stosunkowo duże elipsoidy drgań termicznych wskazują na przeskoki grup metoksyowych. Zbyt niska rozdzielczość stosowanej metody pomiarowej nie pozwala jednak na dokładne wymodelowanie obserwowanego nieuporządkowania.

Kryształ metoksylsulfonianu guanidyniowego zbudowany jest z podwójnych warstw, ułożonych w kierunku [001]. Podobny motyw strukturalny zaobserwowano m.in. w kryształach *polimorfu I* etoksylsulfonianu guanidyniowego [16].

a)

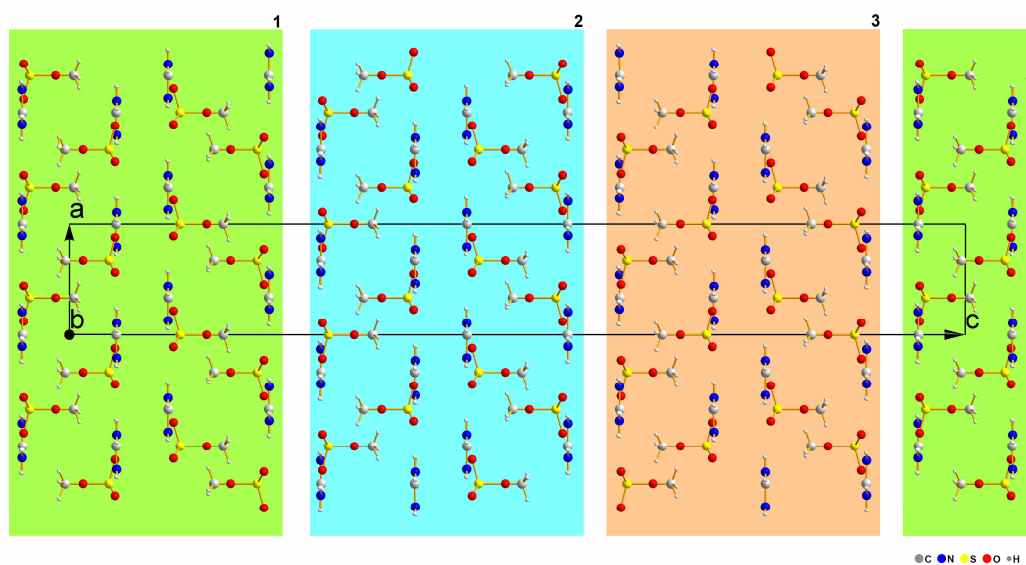


b)



Rysunek 6.2. Struktura podwójnej warstwy metoksylsulfonianu guanidyniowego (a) oraz pojedyncza warstwa złożona z kationów i anionów połączonych wiązaniami wodorowymi N-H...O (b).

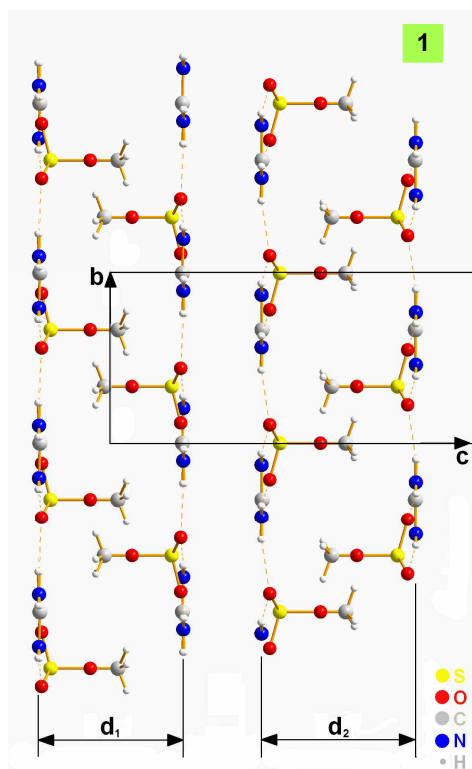
Każdą podwójną warstwę, do środka której skierowane są grupy metoksylowe $-\text{OCH}_3$ ograniczają dwie równoległe warstwy GS, składające się z kationów guanidyniowych $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ oraz grup SO_3 połączonych wiązaniami wodorowymi (rysunek 6.2(a)). Układ wiązań wodorowych N–H \cdots O pojedynczej warstwy tworzy heksagonalny motyw o trójrotnej osi symetrii (rysunek 6.2(b)). Analiza budowy komórki elementarnej pozwala stwierdzić, że w jej skład wchodzi sześć podwójnych warstw, czego dotąd nie obserwowano dla tej rodziny związków. W rezultacie parametr translacyjny w kierunku [001] osiąga ponad 51 Å, co jest długością rzadko spotykaną dla substancji zbudowanych z małych cząsteczek. Ze względu na wzajemne ułożenie, warstwy te można podzielić na trzy grupy (rysunek 6.3). Układ kationów guanidyniowych oraz anionów sulfonowych w każdej grupie jest identyczny jak w pozostałych. Różnica polega na wzajemnym przesunięciu obszarów 1, 2 i 3. Obszar 2 jest przesunięty względem obszaru 1 o 3.02 Å w kierunku [100], o 2.468 Å w kierunku [010] oraz o 17.162 Å w kierunku [001]. Identyczna sytuacja występuje między obszarami 2 i 3.



Rysunek 6.3. Schematyczna ilustracja uporządkowania warstw w kryształach metoksyksulfonianu guanidyniowego.

Każdy z zaznaczonych na rysunku 6.3 obszarów składa się z dwóch podwójnych warstw zorientowanych prostopadle do c . Jak pokazano na rysunku 6.4, dwie podwójne warstwy należące do jednego obszaru różnią się między sobą nie tylko położeniami kationów guanidyniowych i anionów sulfonowych ale również grubością. Grubości te liczone jako różnice pomiędzy współrzędnymi z odpowiednich atomów C

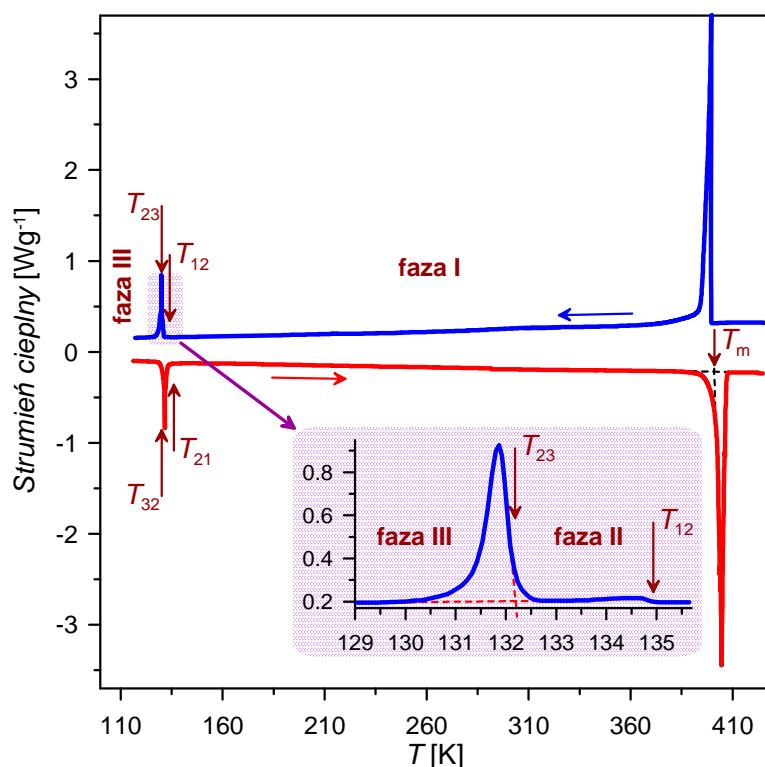
z pojedynczych warstw tworzących warstwę podwójną wynoszą odpowiednio: $d_1 = 5.3752(10)$ Å oraz $d_2 = 5.7814(11)$ Å. Analogiczna sytuacja występuje w warstwach 2 i 3 (rysunek 6.3). Różnice te wpływają na długości wiązań wodorowych. Dla podwójnej warstwy o grubości d_1 odległość N...O wynosi $2.9304(4)$ Å, natomiast dla warstwy o grubości d_2 , $2.9421(4)$ Å.



Rysunek 6.4. Fragment komórki elementarnej w kierunku [001] zawierający dwie podwójne warstwy.

6.2. Pomiary kalorymetryczne

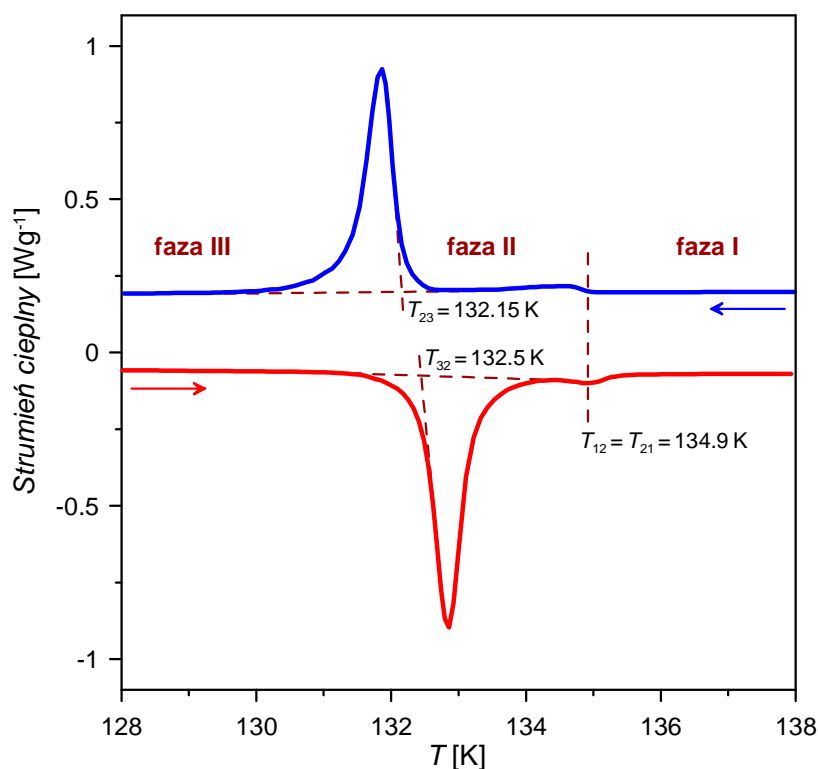
Badania kalorymetryczne metoksulfonianu guanidyniowego prowadzone były w zakresie od 93 do 430 K. Do pomiarów użyto próbek monokrystalicznych. Rysunek 6.5 przedstawia zależność strumienia ciepłego dla badanego związku w funkcji temperatury. Pomiar wykonano dla próbki o masie 5.58 mg przy szybkości grzania/chłodzenia 5 K/min.



Rysunek 6.5. Przebiegi DSC dla metoksulfonianu guanidyniowego zmierzone w cyklu chłodzenia (linia niebieska) oraz w cyklu grzania (linia czerwona) przy prędkości zmian temperatury 5 K/min.

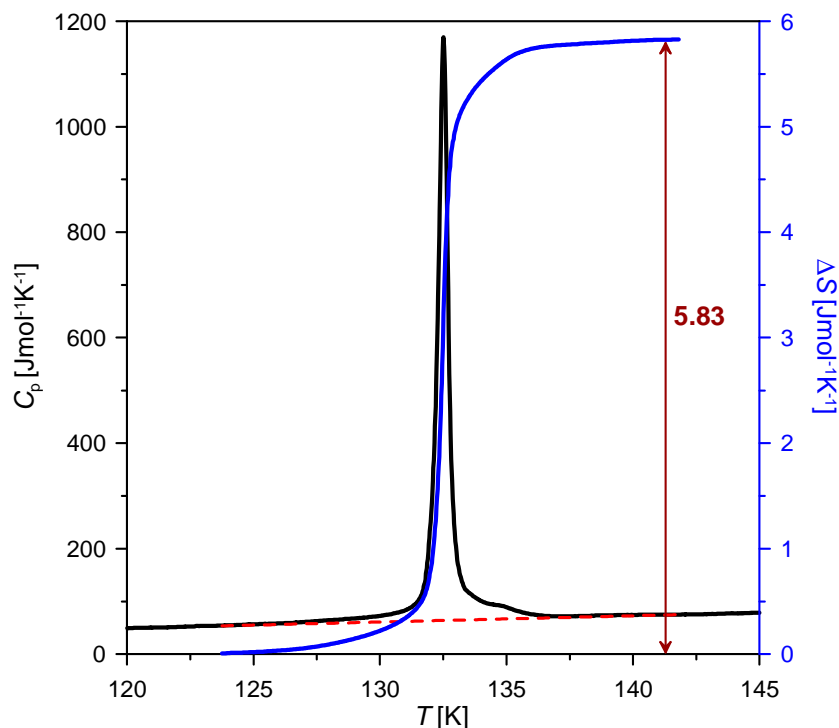
Anomalia cieplna widoczna w zakresie wysokich temperatur związana jest z procesem topnienia substancji ($T_m = 401.5$ K). W zakresie niskich temperatur w kryształach zaobserwowano dwie kolejne anomalie świadczące o dwóch przemianach fazowych. W temperaturze $T_{12} = 134.9$ K kryształ podlega przemianie fazowej II-go rodzaju, co zostało potwierdzone w kilku niezależnych pomiarach wykonanych dla różnych próbek. Natomiast w temperaturze $T_{23} = 132.15$ K metoksulfonian guanidyniowy wykazuje przemianę fazową I-go rodzaju, która przy ogrzewaniu zachodzi w $T_{32} = 132.5$ K. W badanym zakresie temperaturowym kryształ ma więc trzy fazy stałe: fazę

wysokotemperaturową (faza I), fazę pośrednią (faza II) oraz fazę niskotemperaturową (faza III), co pokazano na rysunku 6.6.



Rysunek 6.6. Przemiany niskotemperaturowe obserwowane w kryształach metoksylsulfonianu guanidyniowego.

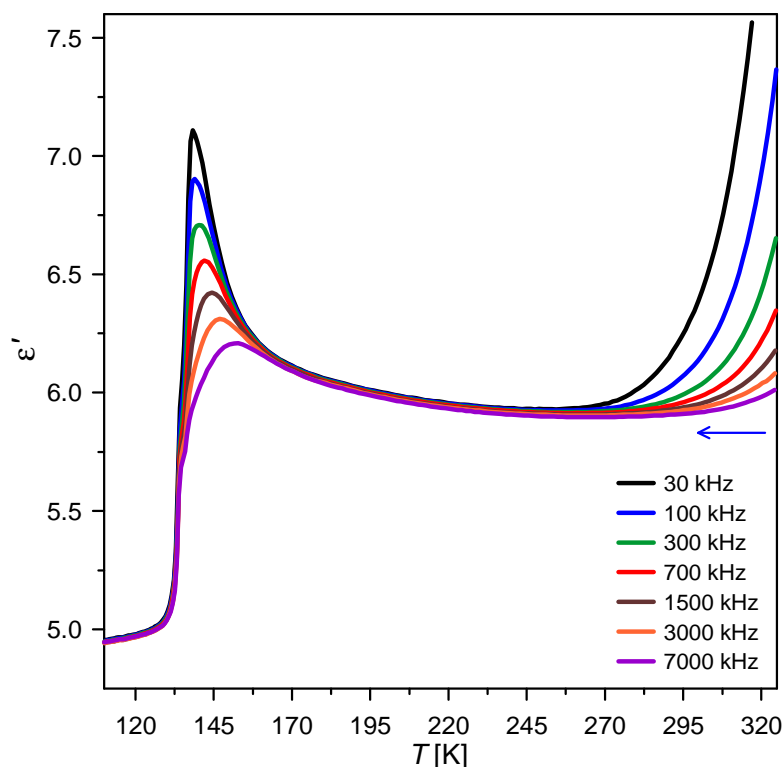
Zmiana entropii ΔS związana z niskotemperaturowymi przemianami fazowymi metoksylsulfonianu guanidyniowego została wyznaczona przy uwzględnieniu linii bazowej zaznaczonej na rysunku 6.7 linią przerywaną. Nakładanie się anomalii ciepła właściwego pochodzącej od przemiany I-go rodzaju na anomalię związaną z przemianą ciągłą utrudnia dokładną analizę. Całkowita zmiana entropii, związana z obydwoma przemianami wynosi $\Delta S = (5.8 \pm 0.6) \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, co odpowiada wartości $R \ln 2$. Zakładając, że główny wkład do ΔS pochodzi od przemiany I-go rodzaju, zgodnie z równaniem (52) można stwierdzić, że jest ona typu porządek–nieporządek. Nieporządek w fazach I i II związany jest z przeskokami grup metoksylowych, co sugerują również wyniki badań strukturalnych.



Rysunek 6.7. Ciepło właściwe C_p i zmiana entropii ΔS w zakresie temperatur obserwowanych przemian fazowych w metoksulfonianie guanidyniowym. Linia przerywaną zaznaczono linię bazową.

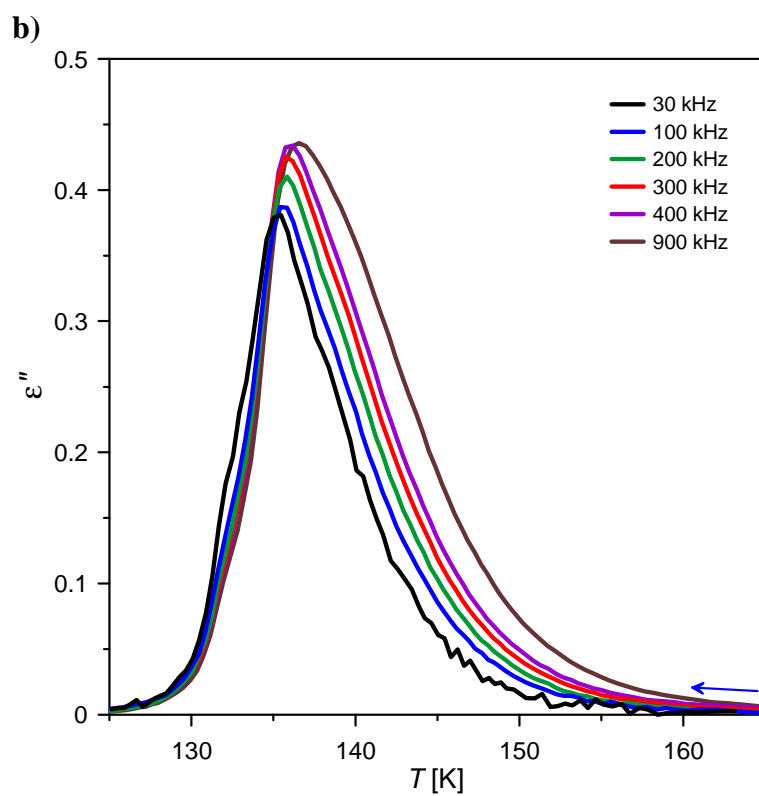
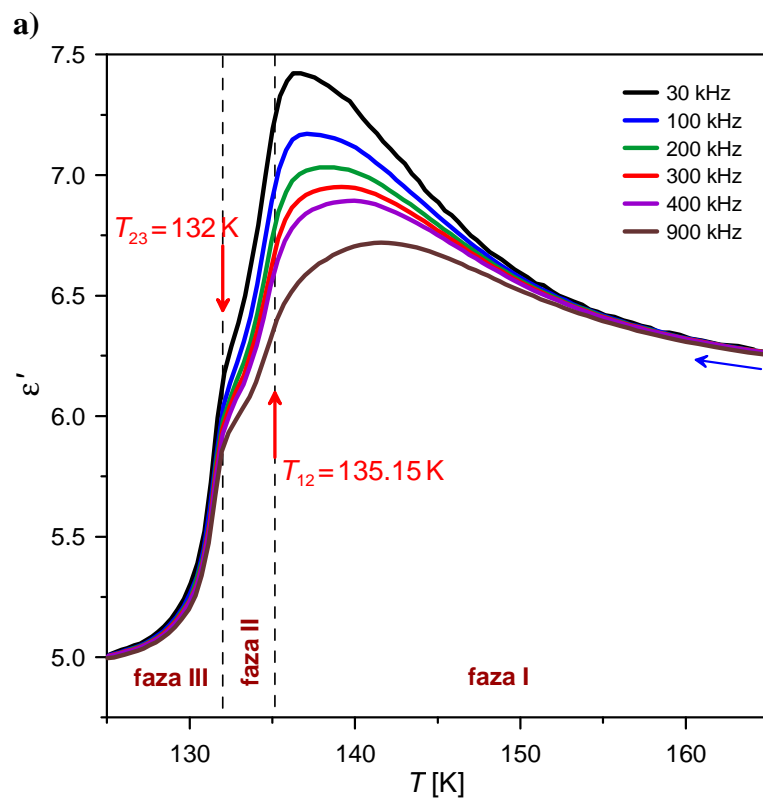
6.3. Pomiary dielektryczne w ciśnieniu normalnym

Do badań przenikalności elektrycznej metoksulfonianu guanidyniowego w funkcji temperatury użyto próbek polikrystalicznych. Badany związek jest higroskopijny, dlatego też przed pomiarem próbki wygrzewano w temperaturze ok. 335 K oraz stosowano pięciotlenek fosforu (P_2O_5) jako środek suszący. Zarówno w cyklu chłodzenia (rysunek 6.8) jak również w cyklu grzania na wartość przenikalności elektrycznej w zakresie wysokich temperatur zasadniczy wpływ miało wzrastające przewodnictwo elektryczne próbki związane z jej higroskopijnością oraz przewodnictwo jonowe, które w materiałach pochodzenia organicznego pojawia się w podwyższonej temperaturze.



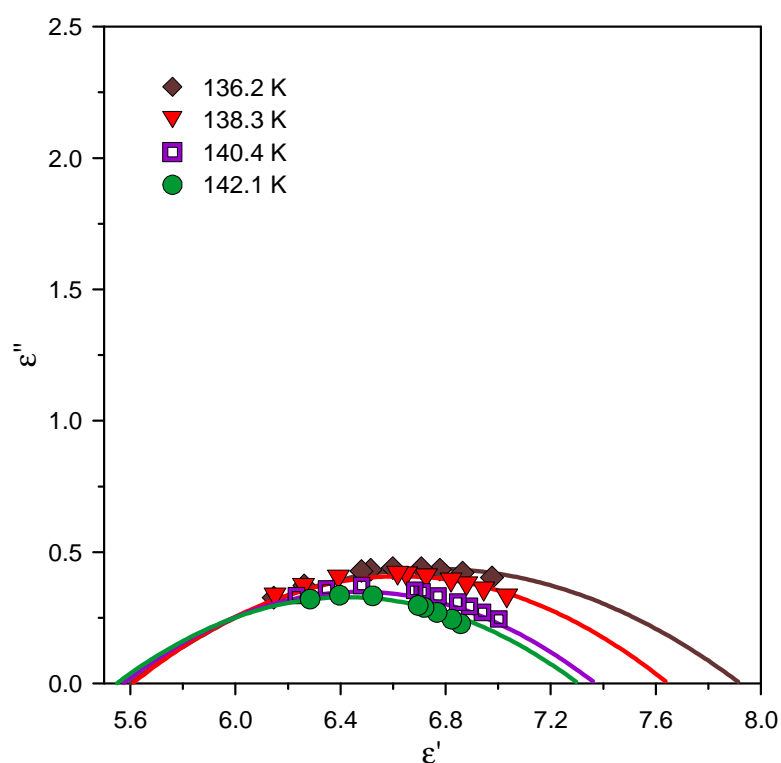
Rysunek 6.8. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej ϵ' metoksylsulfonianu guanidyniowego zmierzone w cyklu chłodzenia, przy różnych częstotliwościach pola pomiarowego.

W zakresie niskich temperatur badania dielektryczne potwierdziły wyniki uzyskane metodą DSC. Wyznaczone obydwojema metodami temperatury przemian są niemal identyczne, co widać przy porównaniu rysunków 6.6 i 6.9. Należy jednak zaznaczyć, że przemiana ciągła jest słabo widoczna w zależnościach $\epsilon'(T)$ i $\epsilon''(T)$, ponieważ nakłada się z obserwowanym w tym zakresie temperaturowym procesem relaksacyjnym. Anomalia najlepiej jest widoczna dla wysokich częstotliwości pola pomiarowego. Na rysunku 6.9 pokazano dyspersję części rzeczywistej i części urojonej przenikalności elektrycznej w pobliżu niskotemperaturowych przemian fazowych. Silnie sierpowata zależność ϵ' od częstotliwości pola mierzącego (f) widoczna na rysunku 6.9(a) powyżej temperatury T_{12} sugeruje występowanie procesu o charakterze szklistym. Wykreślenie zależności $\epsilon'(\epsilon'')$ dla różnych temperatur (rysunek 6.10) pokazało, że punkty eksperymentalne układają się na okręgach, których środki usytuowane są poniżej osi ϵ' . Dlatego do analizy odpowiedzi dielektrycznej metoksylsulfonianu guanidyniowego zastosowano równanie Cole-Cole (33).

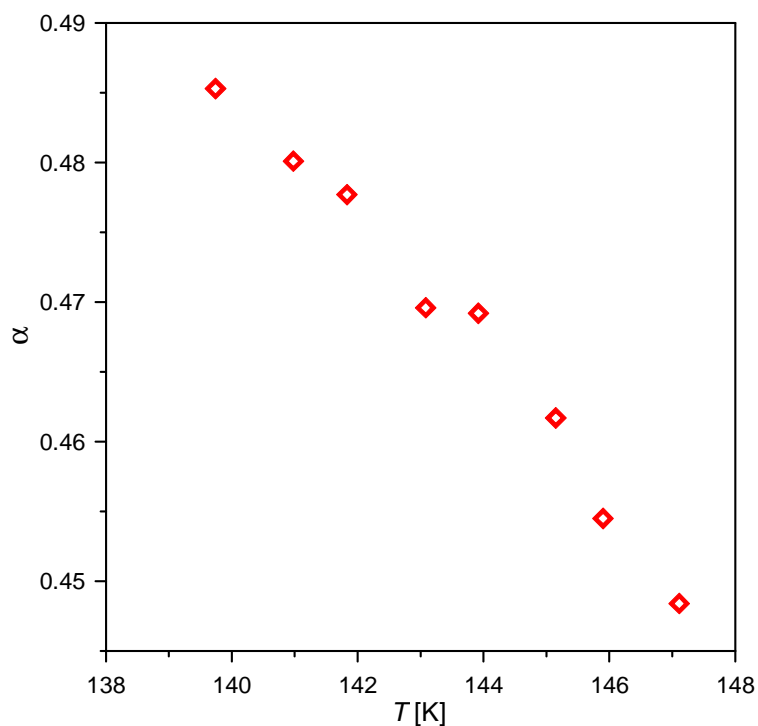


Rysunek 6.9. Temperaturowe zależności przenikalności elektrycznej metoksulfonianu guanidyniowego zmierzone w pobliżu przemian fazowych, przy różnych częstotliwościach: a) część rzeczywista, b) część urojona.

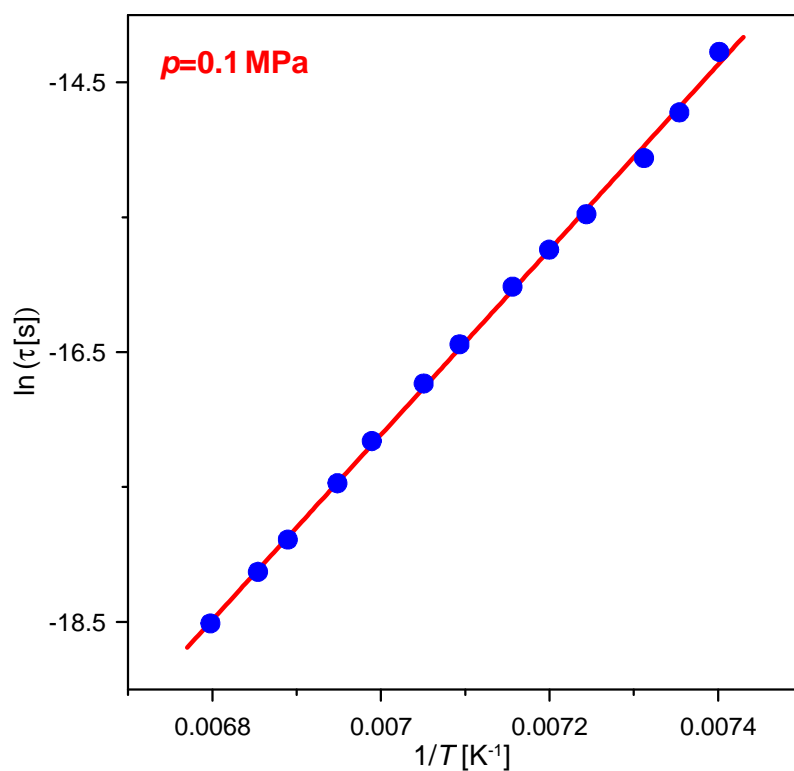
Na jakość dopasowania duży wpływ miał ograniczony zakres częstotliwości oraz silna korelacja występująca pomiędzy fitowanymi parametrami. Dopasowania wykonane dla różnych temperatur pozwoliły na wyznaczenie czasu relaksacji τ obserwowanego procesu oraz parametru α występującego w równaniu (33), w funkcji temperatury. Zależność $\alpha(T)$ pokazano na rysunku 6.11. Niemal liniowy wzrost wartości parametru α wraz z obniżaniem temperatury świadczy o poszerzeniu rozkładu czasów relaksacji w niskich temperaturach, co jest charakterystyczne dla stanu szklistego. Zależność $\ln(\tau)$ w funkcji odwrotności temperatury przedstawiono na rysunku 6.12. W przypadku procesów szklistych do opisu temperaturowej zależności charakterystycznego czasu relaksacji stosuje się zazwyczaj równanie Vogela-Fulchera (38), jednak ze względu na liniowy charakter zależności $\ln(\tau)$ od $1/T$ do jej opisu zastosowano funkcję Arrheniusa (36). Fitowanie punktów eksperymentalnych pozwoliło na wyznaczenie energii aktywacji badanego procesu i parametru τ_0 [$E_a = (57.1 \pm 0.6) \text{ kJmol}^{-1}$, $\tau_0 = (5.2 \pm 0.3) \times 10^{-29} \text{ s}$].



Rysunek 6.10. Zależność $\varepsilon''(\varepsilon')$ wykreślona dla punktów pomiarowych z zakresu dyspersji. Linie ciągłe przedstawiają dopasowanie równaniem Cole-Cole.



Rysunek 6.11. Temperaturowa zależność parametru α uzyskana z dopasowania równania Cole-Cole (33) do punktów pomiarowych z zakresu dyspersji.

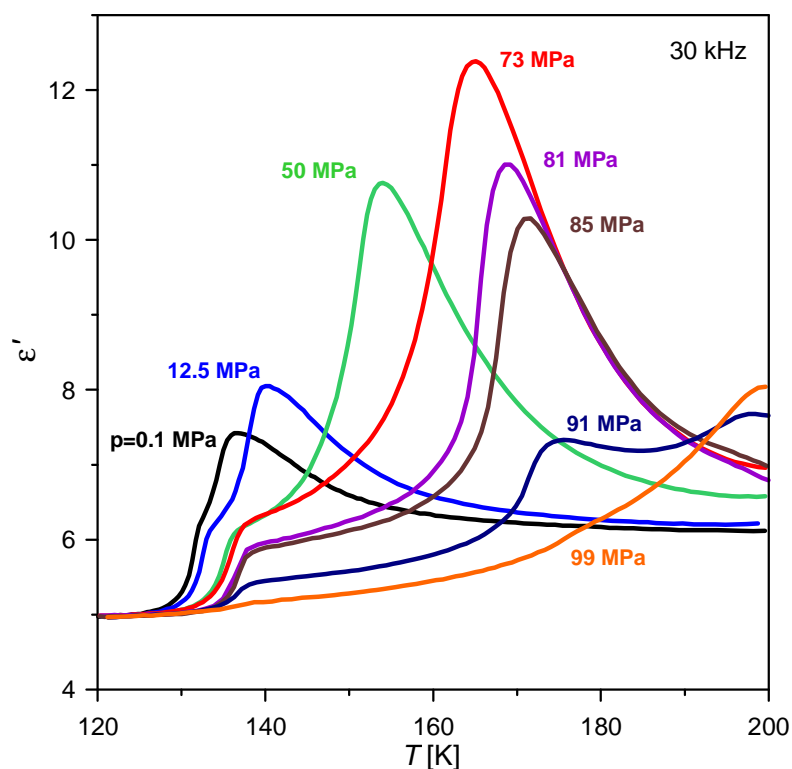


Rysunek 6.12. Zależność czasu relaksacji w funkcji odwrotności temperatury. Linia ciągła oznacza najlepsze dopasowanie zależności (37).

6.4. Pomiary dielektryczne w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych

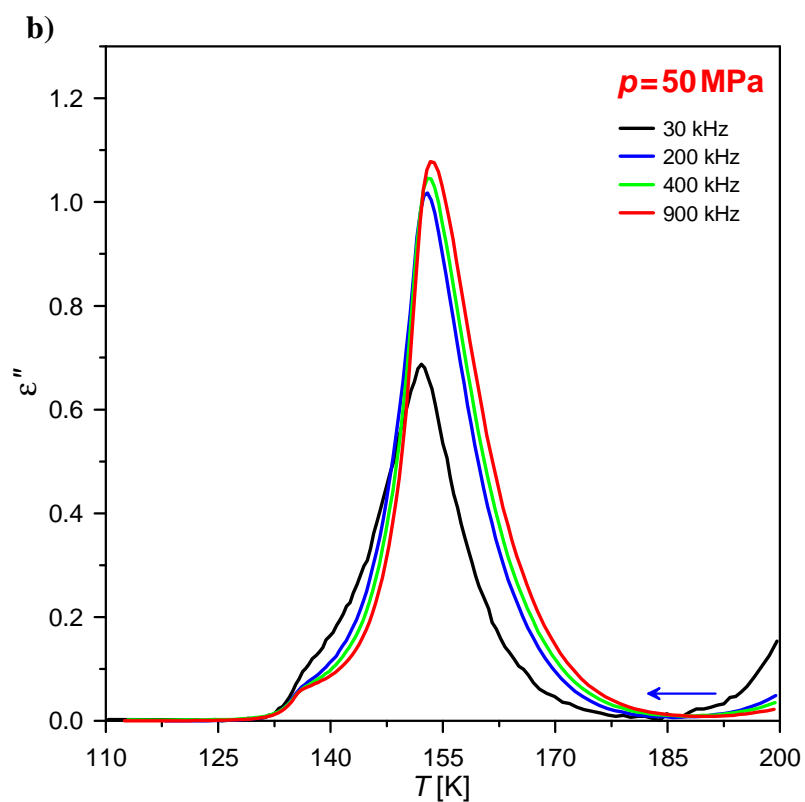
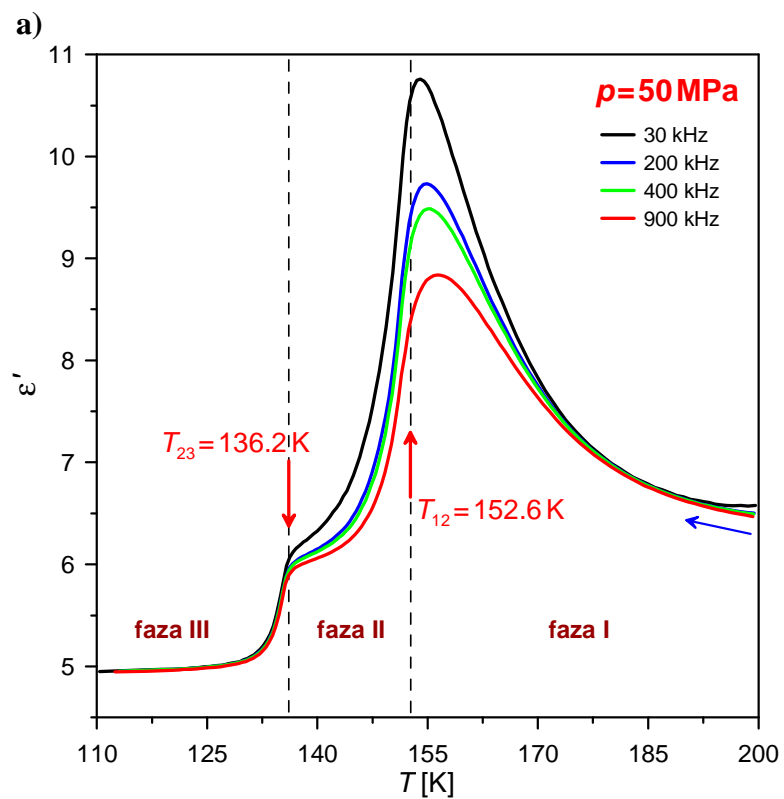
6.4.1. Sytuacja fazowa w zakresie ciśnień od 0.01 do 1 GPa

Pomiary przenikalności elektrycznej metoksulfonianu guanidyniowego w funkcji temperatury i ciśnienia wykonano dla próbek polikrystalicznych. Badania wykonano w zakresie temperatur od 85 do 380 K przy ciśnieniach od 0.1 MPa do 1 GPa. Na rysunku 6.13 przedstawiono zależności temperaturowe części rzeczywistej przenikalności elektrycznej metoksulfonianu guanidyniowego dla wybranych ciśnień hydrostatycznych z zakresu od 0.1 do 100 MPa.



Rysunek 6.13. Część rzeczywista przenikalności elektrycznej metoksulfonianu guanidyniowego dla częstotliwości 30 kHz w zakresie ciśnień od 0.1 do 100 MPa, mierzona w cyklu chłodzenia.

Zwiększenie wartości przykładanego ciśnienia hydrostatycznego spowodowało przesunięcie w stronę wyższych temperatur nie tylko niskotemperaturowych przemian fazowych lecz również obszaru relaksacji dielektrycznej (porównaj rysunki 6.14 oraz 6.9).



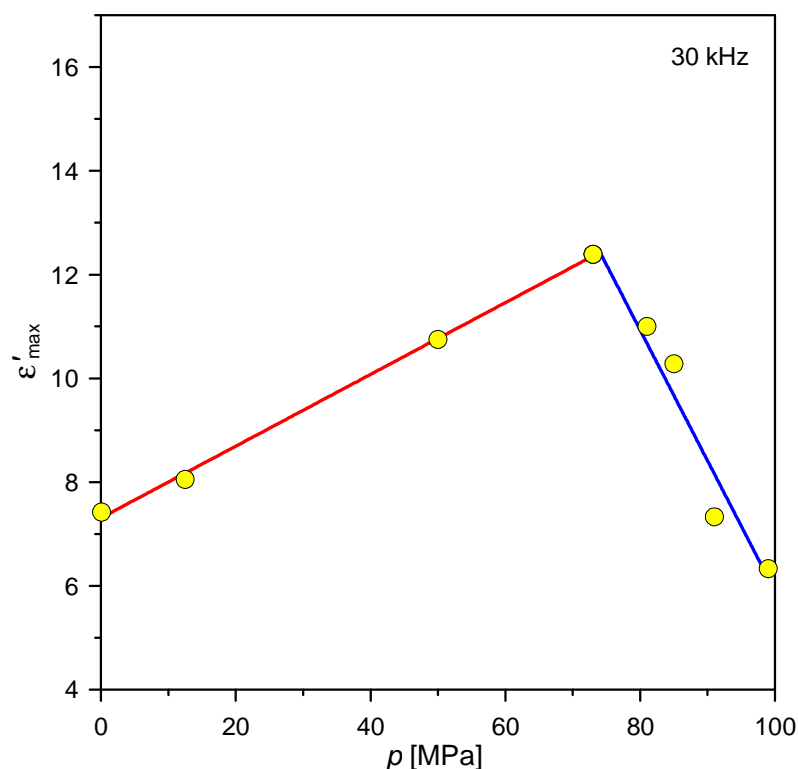
Rysunek 6.14. Odpowiedź dielektryczna metoksulfonianu guanidyniowego dla $p = 50 \text{ MPa}$ mierzona w cyklu chłodzenia: a) część rzeczywista; b) część urojona.

Wraz ze wzrostem przykładanego ciśnienia, dla częstotliwości z obszaru dyspersji zaobserwowano wzrost maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej. Dla $p=73$ MPa ε' osiąga wartość maksymalną, a następnie stopniowo maleje (patrz rysunek 6.13). Dla wszystkich częstotliwości pomiarowych w zakresie ciśnień do 73 MPa zmiany ε'_{\max} charakteryzuje dodatni współczynnik $d\varepsilon'_{\max}/dp$ (rysunek 6.15), natomiast w przedziale ciśnień od 73 do 100 MPa współczynnik ten jest ujemny (tabela 1).

Tabela 1: Współczynniki $d\varepsilon'_{\max}/dp$ dla wybranych częstotliwości pomiarowych w zakresie ciśnień od 0.1 do 100 MPa.

f [kHz]	$d\varepsilon'_{\max}/dp$	
	0.1 – 73 MPa	73 – 100 MPa
30	+ 6.9/kbar	- 25.2/kbar
700	+ 5.1/kbar	- 20.4/kbar
3000	+ 3.8/kbar	- 16.1/kbar

Dodatnie wartości $d\varepsilon'_{\max}/dp$ pokazują, że w zakresie ciśnień do 73 MPa ciśnienie hydrostatyczne powoduje „wzmocnienie” efektu zeszklenia. Wzrost ciśnienia wpływa na zmniejszenie odległości między jonami i silniejsze korelacje dipolowe. Dalsze zwiększanie ciśnienia powyżej 73 MPa prawdopodobnie ogranicza swobodę dipoli co przekłada się na systematyczny spadek ε'_{\max} .

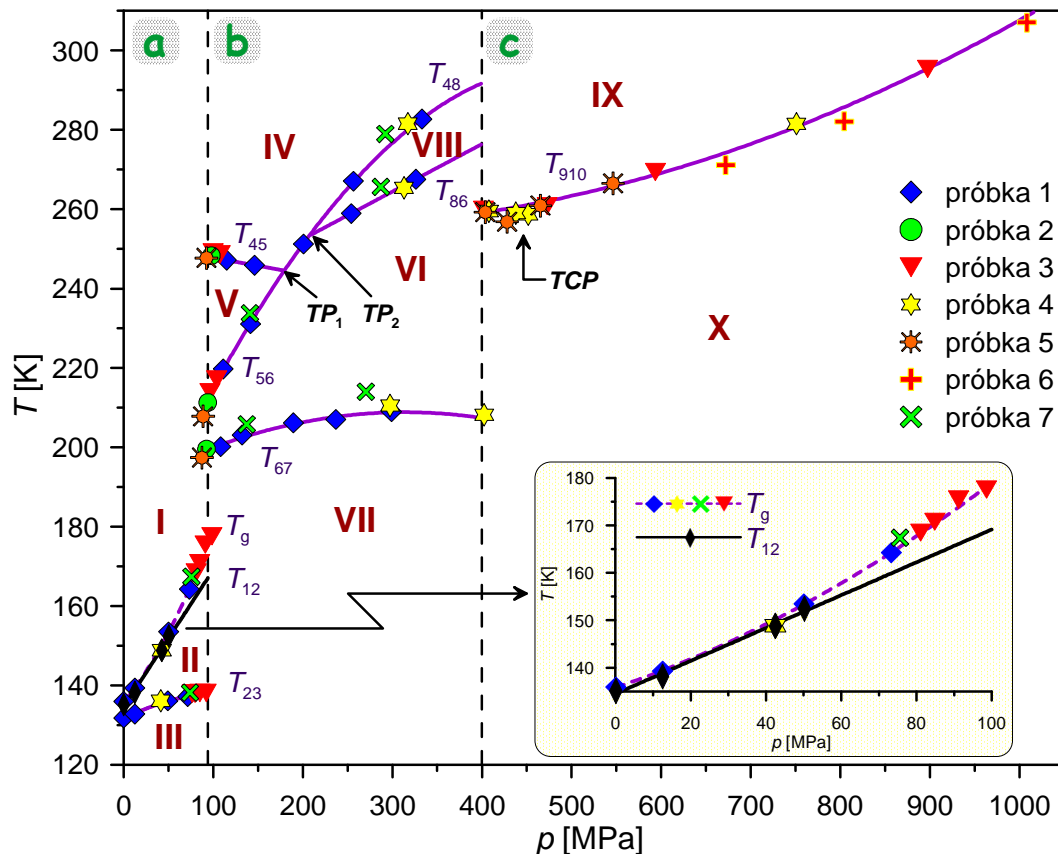


Rysunek 6.15. Ciśnieniowa zależność ϵ'_{\max} dla częstotliwości 30 kHz w zakresie ciśnień od 0.1 do 100 MPa.

Na podstawie zależności $\epsilon'(T)$ oraz $\epsilon''(T)$ uzyskanych w cyklu chłodzenia, dla różnych ciśnień hydrostatycznych wykreślono diagram fazowy $p-T$ przedstawiony na rysunku 6.16. Widoczne na diagramie symbole reprezentują temperatury zaobserwowanych przemian fazowych, przy czym każdej mierzonej próbce odpowiada inny rodzaj symbolu. Przy wyznaczaniu temperatury zeszklenia przyjęto arbitralnie jako T_g temperaturę, przy której występuje maksymalna wartość rzeczywistej części przenikalności elektrycznej dla częstotliwości 1 kHz. Linie ciągłe reprezentują linie przejść fazowych.

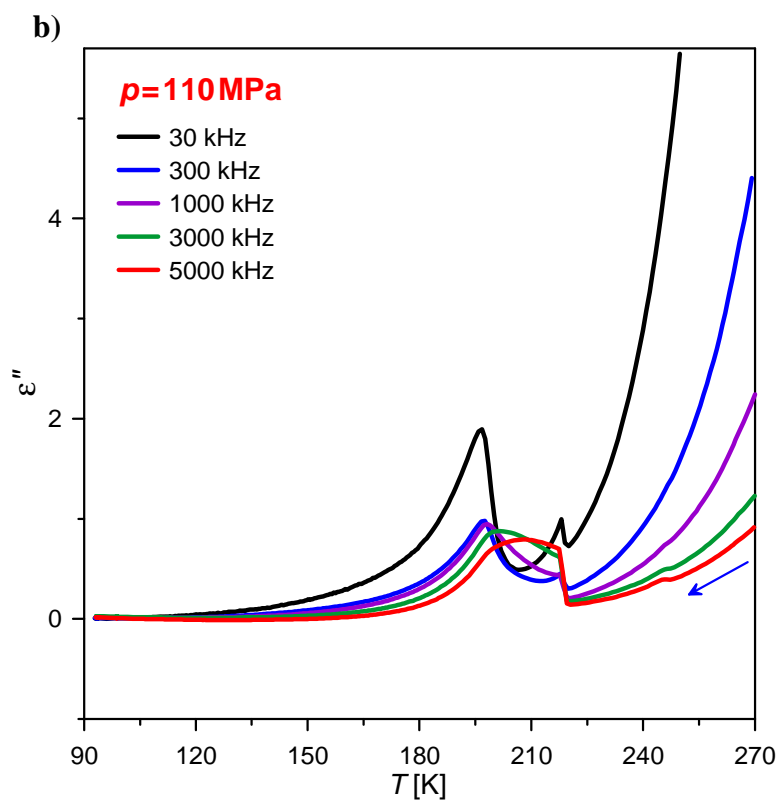
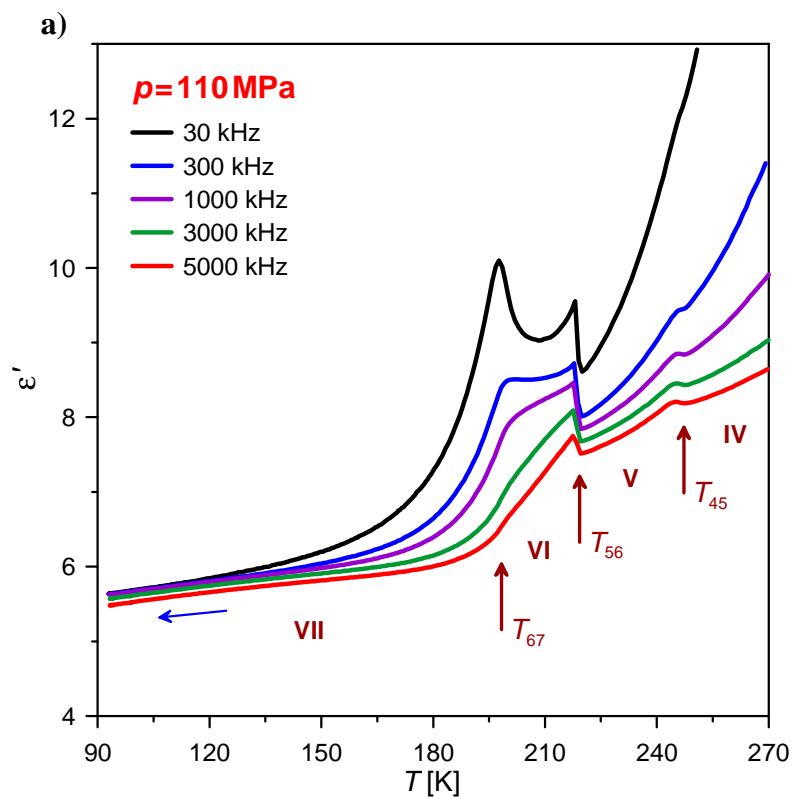
Zmniejszanie się anomalii dielektrycznych obserwowanych w części *a* diagramu fazowego w miarę podwyższania ciśnienia prowadzi w końcu do drastycznej zmiany odpowiedzi dielektrycznej próbki w pobliżu 100 MPa. Zanik anomalii widoczny jest na rysunku 6.13 dla przebiegu zarejestrowanego w 99 MPa. W ich miejsce pojawiają się trzy nowe anomalie, co ilustrują przebiegi $\epsilon'(T)$ oraz $\epsilon''(T)$ pokazane na rysunku 6.17.

Należy podkreślić, że pomiary wykonane dla kilku różnych próbek dały identyczne wyniki (patrz rysunek 6.16 – obszar *a* oraz obszar *b*). Zasadnicza zmiana odpowiedzi dielektrycznej pozwala wnioskować, że w pobliżu 100 MPa następuje przebudowa struktury krystalicznej metoksylsulfonianu guanidyniowego, w wyniku której w badanym zakresie temperaturowym pojawiają się cztery nowe fazy krysztalu.

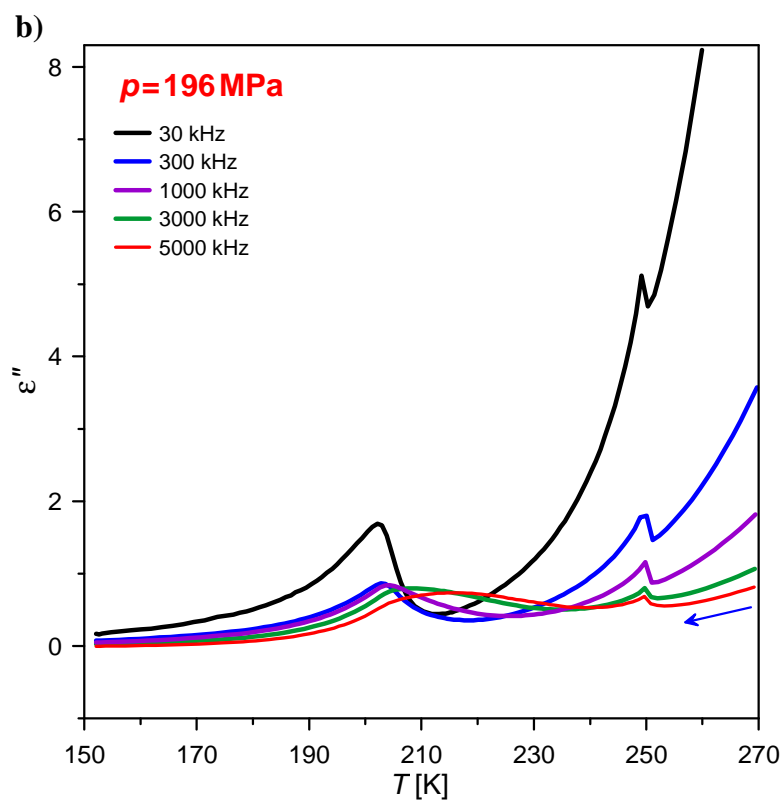
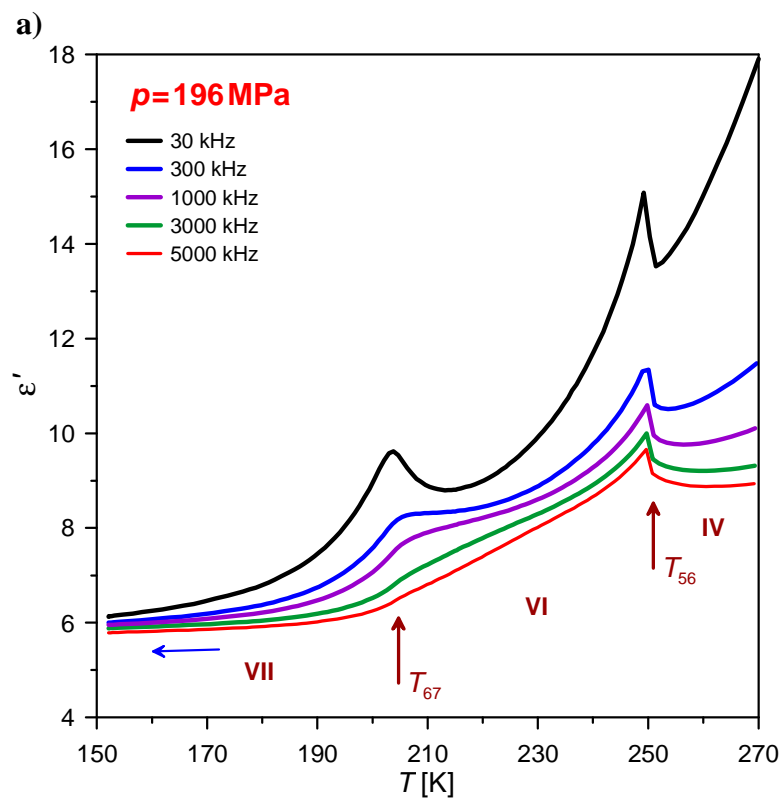


Rysunek 6.16 Diagram fazowy p - T metoksylsulfonianu guanidyniowego.

Dalsze zwiększanie ciśnienia hydrostatycznego powoduje przesunięcie temperatur T_{56} i T_{67} w stronę wyższych temperatur. Z kolei temperatura T_{45} ulega systematycznemu obniżaniu, co powoduje, że w punkcie o współrzędnych ($p = 180$ MPa, $T = 244.5$ K) obserwujemy punkt potrójny TP_1 (*triple point*), w którym zanika linia przemian fazowych z fazy IV do fazy V. Powyżej 180 MPa w badanym związku obserwujemy jedynie fazy IV, VI oraz VII (rysunek 6.18).

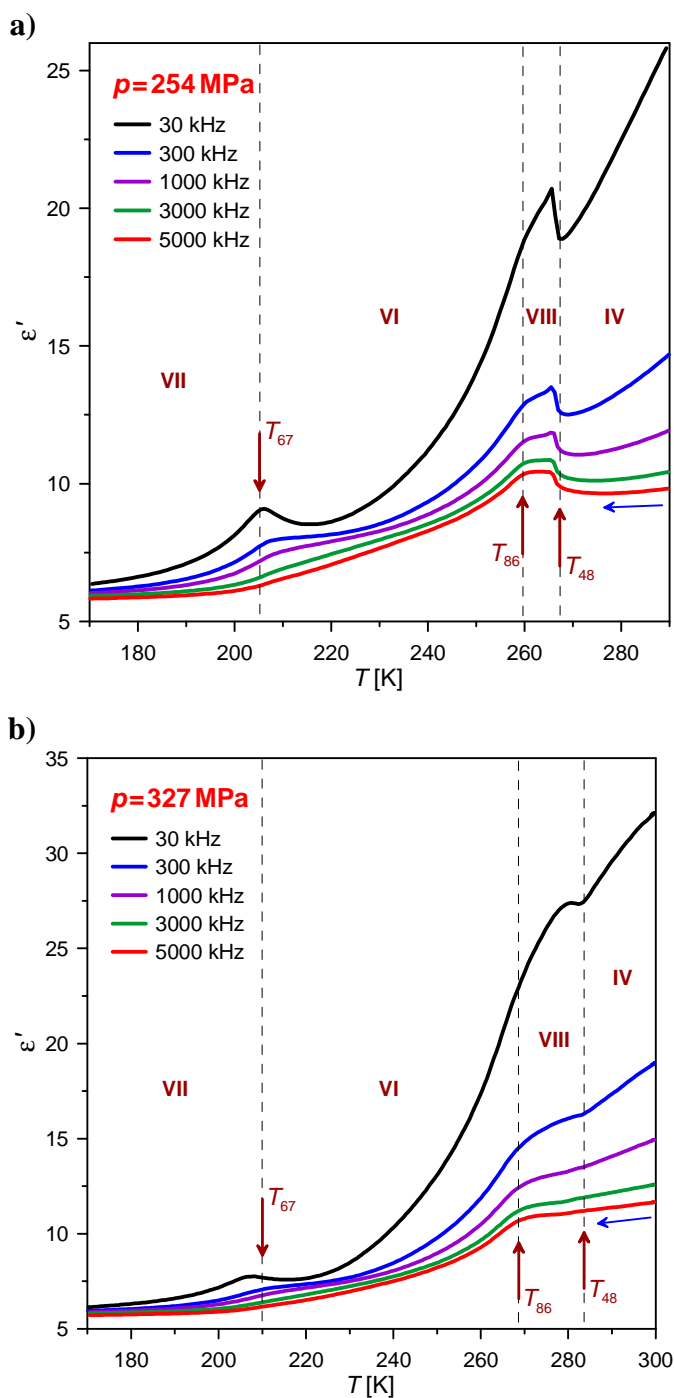


Rysunek 6.17. Odpowiedź dielektryczna metoksulfonianu guanidyniowego dla $p = 110 \text{ MPa}$ zmierzona w cyklu chłodzenia: a) część rzeczywista; b) część urojona.



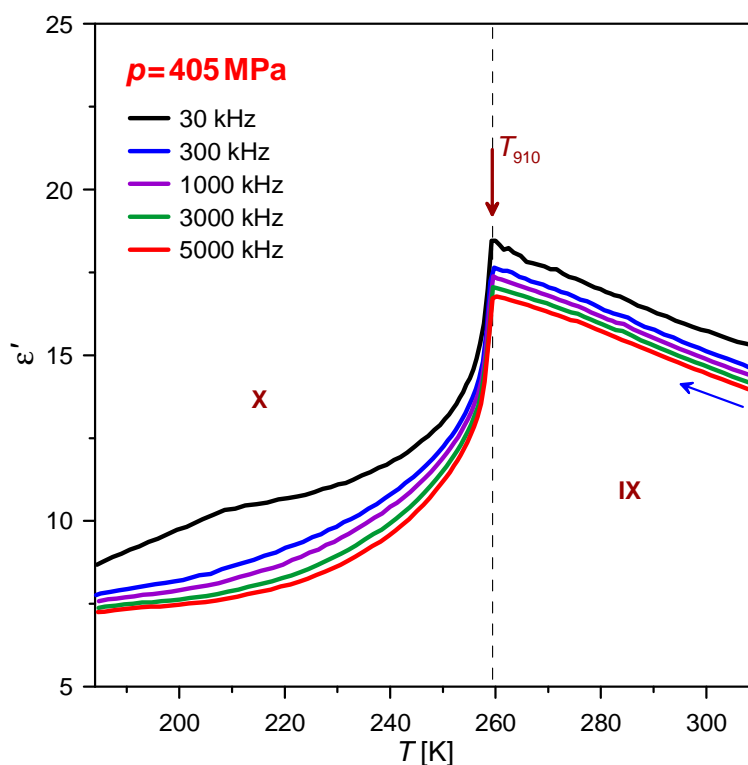
Rysunek 6.18. Odpowiedź dielektryczna metoksylsulfonianu guanidyniowego dla $p = 196 \text{ MPa}$: a) część rzeczywista; b) część urojona. Pomiar wykonano w cyklu chłodzenia.

Przy ciśnieniu 254 MPa zaobserwowano pojawienie się kolejnej anomalii dielektrycznej w temperaturze T_{86} , tuż poniżej T_{48} (rysunek 6.19(a)). Sugeruje to istnienie w tym zakresie ciśnień fazy pośredniej VIII pomiędzy fazami IV i VI. Temperatura T_{86} rośnie z ciśnieniem wolniej niż T_{48} , co powoduje poszerzenie zakresu temperaturowego występowania fazy VIII (rysunek 6.19(b)). Z fitowania granic fazowych uzyskano dokładne położenie punktu potrójnego TP_2 (210 MPa, 253.6 K) (patrz rysunek 6.16).



Rysunek 6.19. Rzeczywista część przenikalności elektrycznej metoksulfonianu guanidyniowego mierzona w cyklu chłodzenia dla 254 MPa (a) i 327 MPa (b).

W okolicy 400 MPa w badanym kryształcie występuje sytuacja analogiczna jak przy 100 MPa. Przemiany fazowe obserwowane w temperaturach T_{48} , T_{86} oraz T_{67} zanikają, a w badanym przedziale temperaturowym pojawia się tylko jedna anomalia dielektryczna (rysunek 6.20). Oznacza to kolejną rekonstrukcję struktury krystalicznej badanego materiału, w wyniku której powyżej 400 MPa obserwuje się już tylko jedną przemianę fazową pomiędzy fazami IX i X.

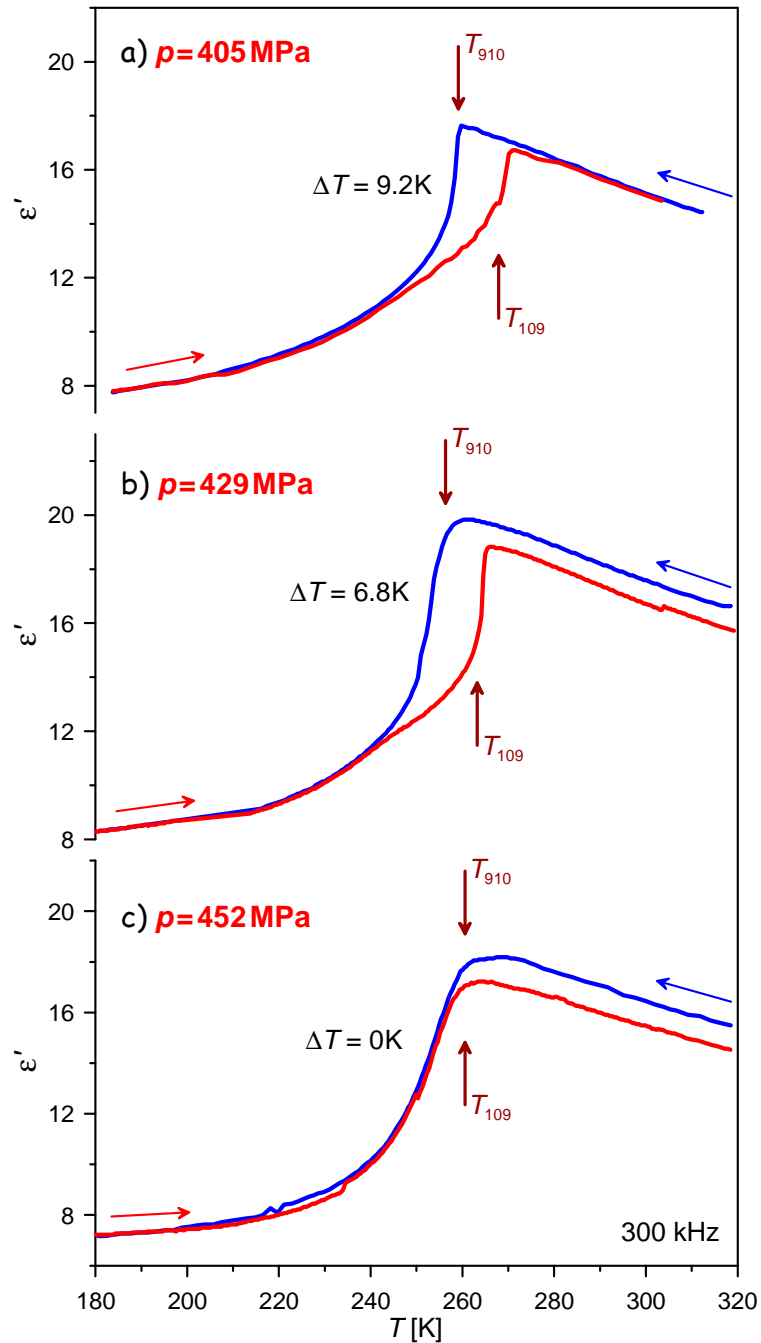


Rysunek 6.20. Część rzeczywista przenikalności elektrycznej metoksulfonianu guanidyniowego w 405 MPa. Pomiar wykonano w cyklu chłodzenia.

Przemiana ta ma charakter przemiany I-go rodzaju. Dla $p=405$ MPa histereza temperaturowa $\Delta T=9.2$ K (rysunek 6.21(a)). Zwiększanie ciśnienia powoduje systematyczne zmniejszanie tej różnicy (rysunek 6.21(b)). Zanik histerezy temperaturowej następuje w 452 MPa (rysunek 6.21(c)). Jest to punkt trójkrytyczny TCP , w którym przemiana I-go rodzaju zmienia się w przemianę II-go rodzaju. Dla wyższych ciśnień sytuacja fazowa metoksulfonianu guanidyniowego nie ulega zmianie.

Jak widać na rysunkach 6.21(b) i 6.21(c) część rzeczywista przenikalności elektrycznej mierzona w fazie wysokotemperaturowej w cyklu grzania osiąga wartości niższe niż w cyklu chłodzenia. Może to być konsekwencją zamrożenia defektów sieci

krystalicznej przy schładzaniu kryształu do fazy niskotemperaturowej pod ciśnieniem hydrostatycznym. Duże wartości ε' w okolicy przemiany fazowej oraz charakter obserwowanej anomalii dielektrycznej wskazują, że może to być przemiana o charakterze ferroelektrycznym. Problem ten wymaga dalszych szczegółowych badań.



Rysunek 6.21. Część rzeczywista przenikalności elektrycznej metoksylsulfonianu guanidyniowego w 405 MPa (a), 429 MPa (b) i 452 MPa (c), zmierzona dla częstotliwości 300 kHz w cyklu chłodzenia (linia niebieska) oraz w cyklu grzania (linia czerwona).

6.5. Dyskusja wyników

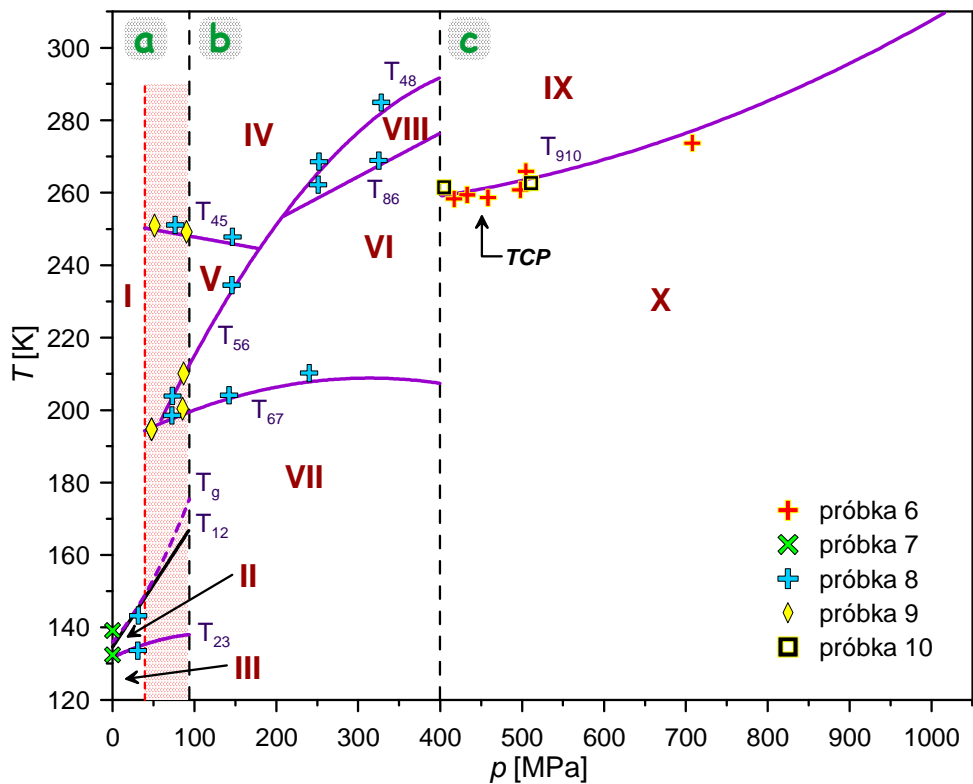
6.5.1. Diagram fazowy p - T

Przeprowadzone badania odpowiedzi dielektrycznej w funkcji temperatury i ciśnienia uwidocznily skomplikowany charakter zależności p - T metoksylsulfonianu guanidyniowego (patrz rysunek 6.16). Pomiary wykonano dla 7 różnych próbek, dla których wartość przykładanego ciśnienia była stopniowo zwiększana. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyodrębnienie dziesięciu faz. Bogaty polimorfizm metoksylsulfonianu guanidyniowego przypomina sytuację jaką obserwuje się w lodzie, który może występować w dziewięciu fazach krystalicznych i dwóch amorficznych [88] oraz w kryształach jodku dabcu (wodorójdek 1,4-diazabicyklo [2.2.2]-oktanu (DabcoHI)), w którym również można wyróżnić dziesięć faz [89]. Do pełnej identyfikacji wszystkich faz konieczne są badania strukturalne w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych. Ostatnio podjęto próbę takich badań z wykorzystaniem komór diamentowych jednak są one w fazie początkowej.

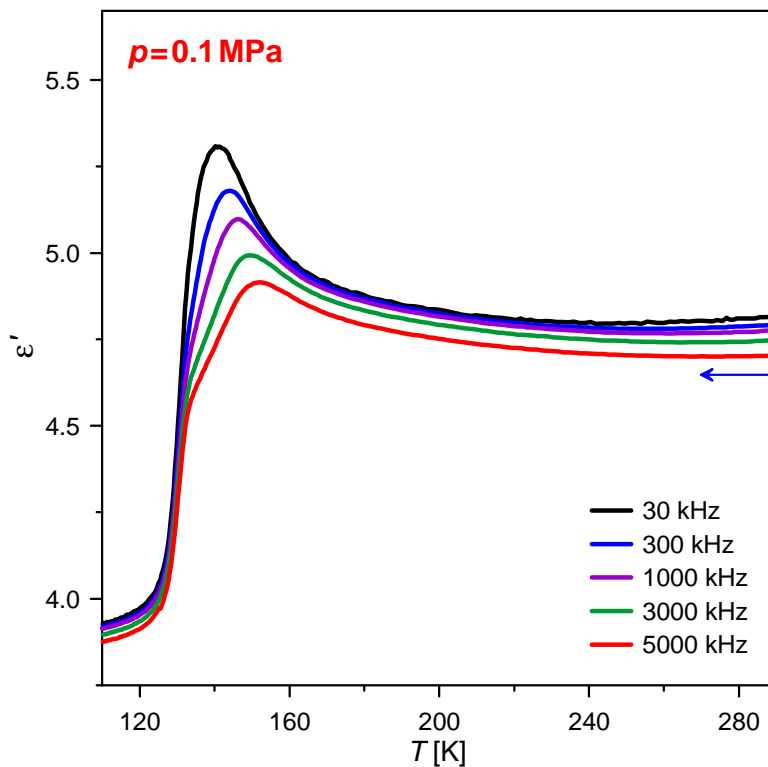
W diagramie fazowym metoksylsulfonianu guanidyniowego można wyróżnić trzy części. Część pierwsza obejmuje zakres ciśnień do ok. 100 MPa (obszar *a*), część druga zakres ciśnień pomiędzy 100 a 400 MPa (obszar *b*), natomiast część trzecia ciśnień powyżej 400 MPa (obszar *c*). W zakresie do 100 MPa zaobserwowano proces o charakterze szklistym, przemianę fazową II-go rodzaju z fazy I do fazy II oraz przemianę fazową I-go rodzaju z fazy II do fazy III. W przedziale ciśnień od 50 do 100 MPa obserwowana w fazie I relaksacja dielektryczna utrudniała precyzyjne wyznaczenie temperatury przemiany ciągłej z fazy I do fazy II, dlatego też granicę fazową w tym zakresie ciśnień wyznaczono na podstawie dopasowania funkcji liniowej do punktów pomiarowych z zakresu 0.1 – 50 MPa (linia ciągła czarna na rysunku 6.16). Równanie Clausiusa-Clapeyrona (18) pozwala oszacować względną zmianę objętości kryształu towarzyszącą przemianie fazowej I-go rodzaju. Współczynnik ciśnieniowy dT_{23}/dp aproksymowany do ciśnienia atmosferycznego wynosi 0.346 K/MPa. Całkowita zmiana entropii ΔS związana z niskotemperaturowymi przemianami fazowymi metoksylsulfonianu guanidyniowego wynosi $\Delta S = (5.8 \pm 0.6) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ale do wyznaczenia ΔV wzięto zmianę entropii związaną jedynie z pikem przemiany, pomijając efekt przedprzejściowy obserwowany w zakresie temperatur 126–131 K oraz

część związaną z przemianą ciągłą (w zakresie temperatur powyżej 133.5 K) (patrz rysunek 6.7). Tak wyznaczoną zmianę entropii $\Delta S_{32} = (4.8 \pm 0.5) \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, podstawiono do wzoru (18) i obliczono względną zmianę objętości kryształu. Zmiana ta wynosi ok. 1.35%, co oznacza, że przemiana fazowa w temperaturze T_{23} związana jest z silną deformacją struktury krystalicznej. W fazie niskotemperaturowej struktura jest gęściej upakowana, co można wiązać z uporządkowaniem grup metoksyłowych. W części *b* diagramu p - T w badanym przedziale temperaturowym obserwowano cztery nowe przemiany fazowe: trzy przemiany ciągłe zachodzące w temperaturach T_{45} , T_{67} i T_{86} oraz przemianę I-go rodzaju w temperaturze T_{56} . Fitowanie granic fazowych w obszarze *b* pozwoliło wyznaczyć współrzędne dwóch punktów potrójnych TP_1 oraz TP_2 . W części *c* diagramu w zakresie temperatur od 85 do 380 K obserwowano tylko jedną przemianę fazową w temperaturze T_{910} . Dla ciśnień mniejszych od 452 MPa przemiana ta ma charakter przemiany skokowej, natomiast powyżej punktu TCP zmienia się w przemianę ciągłą. Dalsze zwiększanie ciśnienia nie wprowadza istotnych zmian w diagramie fazowym.

Na rysunku 6.22 przedstawiono diagram fazowy p - T wykreślony na podstawie wyników otrzymanych przy obniżaniu wartości przykładanego ciśnienia. Widoczne linie przejść fazowych (linie ciągłe fioletowe) zostały przeniesione z rysunku 6.16. Pomimo wielu prób nie udało się przeprowadzić kryształu z obszaru *c* do obszaru *b* tak, aby można kontynuować pomiary dielektryczne. Zmniejszenie ciśnienia do wartości poniżej 400 MPa powodowało odklejanie się elektrod naniesionych na próbkę, co uniemożliwiało wykonywanie pomiarów w obszarze *b*. Przy powrocie próbki z obszaru *b* do obszaru *a* zaobserwowano histerezę ciśnieniową, która wyniosła ok. 60 MPa. Aproksymacja linii przejść fazowych z obszaru *b* do obszaru *a* pokrywa się z punktami uzyskanymi eksperymentalnie. Dopiero poniżej 37 MPa w badanym związku obserwujemy anomalie charakterystyczne dla części *a* diagramu p - T (patrz rysunek 6.16). Przy powrocie do ciśnienia atmosferycznego kryształ wraca do formy wyjściowej, o czym świadczy odpowiedź dielektryczna pokazana na rysunku 6.23.



Rysunek 6.22. Diagram fazowy metoksylsulfonianu guanidyniowego uzyskany przy obniżaniu ciśnienia. Linie ciągłe obrazują linie przejść fazowych wyznaczone podczas zwiększania ciśnienia hydrostatycznego (rysunek 6.16).



Rysunek 6.23. Część rzeczywista przenikalności elektrycznej metoksylsulfonianu guanidyniowego zmierzona po powrocie do ciśnienia atmosferycznego.

6.5.2. Zjawisko relaksacji dielektrycznej w kryształach metoksulfonianu guanidyniowego pod ciśnieniem hydrostatycznym

Odpowiedź dielektryczna metoksulfonianu guanidyniowego otrzymana dla różnych ciśnień hydrostatycznych wykazuje silną dyspersję ϵ' i ϵ'' świadcząca o występowaniu zjawiska relaksacji dielektrycznej (rysunek 6.24). Pomimo stosowania różnych metod, analiza części rzeczywistej i części urojonej przenikalności elektrycznej z obszaru dyspersji nie dała jednoznacznych wyników. Ze względu na specyfikę doprowadzeń elektrycznych do komory wysokociśnieniowej zakres dostępnych częstotliwości zawężony był do przedziału 30 kHz – 3 MHz.

W metodzie pierwszej podjęto próbę dopasowania równań dyspersyjnych Cole-Cole (33) oraz Davidsona-Cole (34) do otrzymanych punktów pomiarowych. Rozsądne wyniki fizyczne uzyskano jedynie dla procesu relaksacyjnego zaobserwowanego w ciśnieniu normalnym (patrz rysunki 6.10 oraz 6.12). Silna korelacja występująca pomiędzy fitowanymi parametrami oraz zbyt wąski zakres częstotliwości pomiarowych uniemożliwiały poprawny opis odpowiedzi dielektrycznej w wysokich ciśnieniach. Metoda druga polegała na rozłożeniu asymetrycznych pików $\epsilon''(\log(f))$, dla $T = \text{const.}$, na co najmniej dwie krzywe. Dekonwolucje krzywych wykonano za pomocą programu *PeakFit* przy wykorzystaniu funkcji Gaussa:

$$f(x) = a_0 \exp \left[-0.5 \left(\frac{\log f - a_1}{a_2} \right)^2 \right] \quad (53)$$

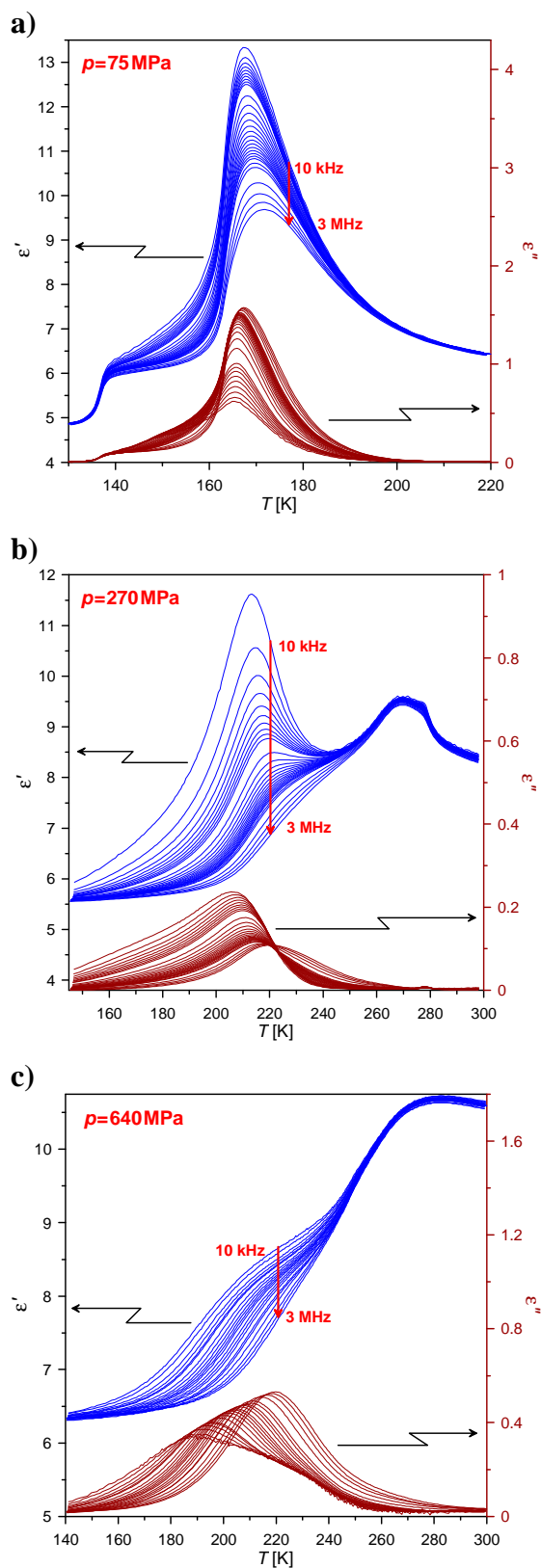
i Lorentza:

$$f(x) = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{\log f - a_1}{a_2} \right)^2}, \quad (54)$$

gdzie a_0 oznacza amplitudę, a_1 centrum, natomiast a_2 szerokość pików. Po uzyskaniu możliwie najlepszego dopasowania dla każdej krzywej wyznaczono częstotliwość odpowiadającą maksymalnej wartości a następnie przy pomocy równania:

$$\omega\tau = 1, \quad (55)$$

określono τ .



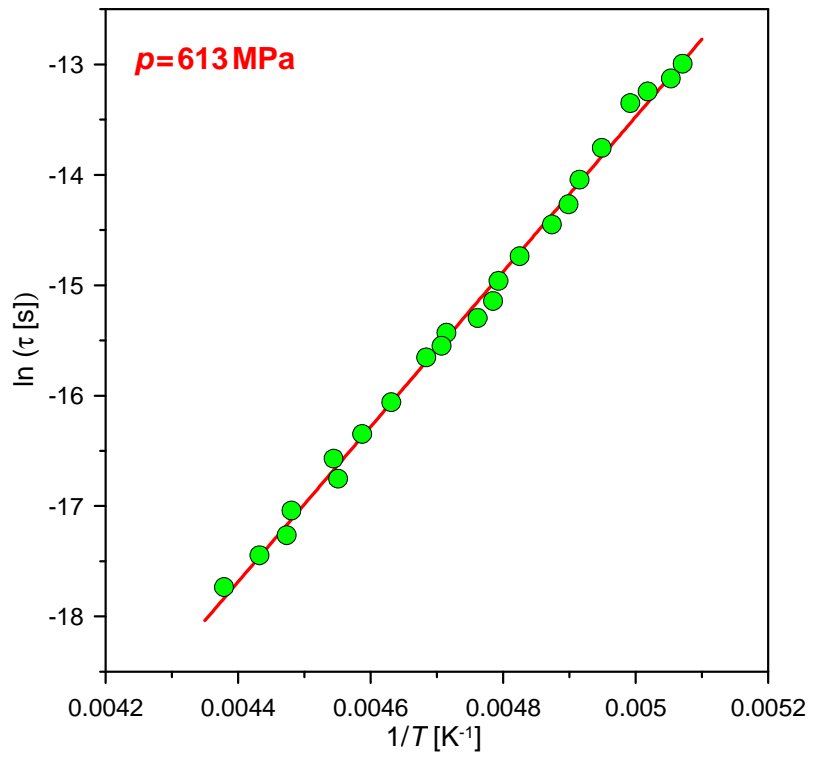
Rysunek 6.24. Dyspersja częstotliwościowa części rzeczywistej i części urojonej przenikalności elektrycznej metoksulfonianu guanidyniowego dla wybranych ciśnień hydrostatycznych: 75 MPa (a), 270 MPa (b) oraz 640 MPa (c).

Również w tym przypadku duża rozbieżność uzyskanych punktów uniemożliwiła dalszą analizę. W metodzie trzeciej do wyznaczenia rozkładu czasów relaksacji skorzystano z zależności $\varepsilon''(T)$. Dla każdej częstości określono temperaturę odpowiadającą maksymalnej wartości ε'' . Znając temperaturę i częstotliwość oraz wykorzystując równanie (55) wykreślono $\ln(\tau)$ w funkcji $1/T$. W obszarach *a* i *b* próby opisu dyspersji zakończyły się niepowodzeniem. Może to wynikać z obecności kilku procesów relaksacyjnych. Mając do dyspozycji wąski zakres częstotliwości (od 30 do 3000 kHz) trudno jest rozseparować te procesy i prawidłowo określić ich parametry. Rozsądne wyniki udało się uzyskać jedynie dla dyspersji z obszaru *c* obserwowanej powyżej punktu *TCP* diagramu fazowego. Przykładowy wynik uzyskany dla $p = 613$ MPa pokazano na rysunku 6.25. Otrzymane wartości parametrów E_a zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2: Wartości parametrów E_a oraz τ_0 otrzymane w wyniku dopasowania równania Arrheniusa (36) do punktów eksperymentalnych uzyskanych z zależności $\varepsilon''(T)$.

p [MPa]	E_a [kJ/mol]	τ_0 [s]
613	58.3 ± 0.9	$(8.1 \pm 0.7) \times 10^{-22}$
687	56.9 ± 0.7	$(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-21}$
720	47.0 ± 0.9	$(4.6 \pm 0.6) \times 10^{-19}$
818	48.2 ± 0.3	$(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-19}$
1000	54.5 ± 0.6	$(3.0 \pm 0.6) \times 10^{-20}$

Uzyskane wartości pokazują nieliniową zależność $E_a(p)$ co również może wynikać z obecności kilku procesów relaksacyjnych w badanym przedziale temperaturowym. Na ich podstawie trudno więc oszacować wpływ ciśnienia hydrostatycznego na przedstawiony parametr aktywacyjny procesu relaksacyjnego.

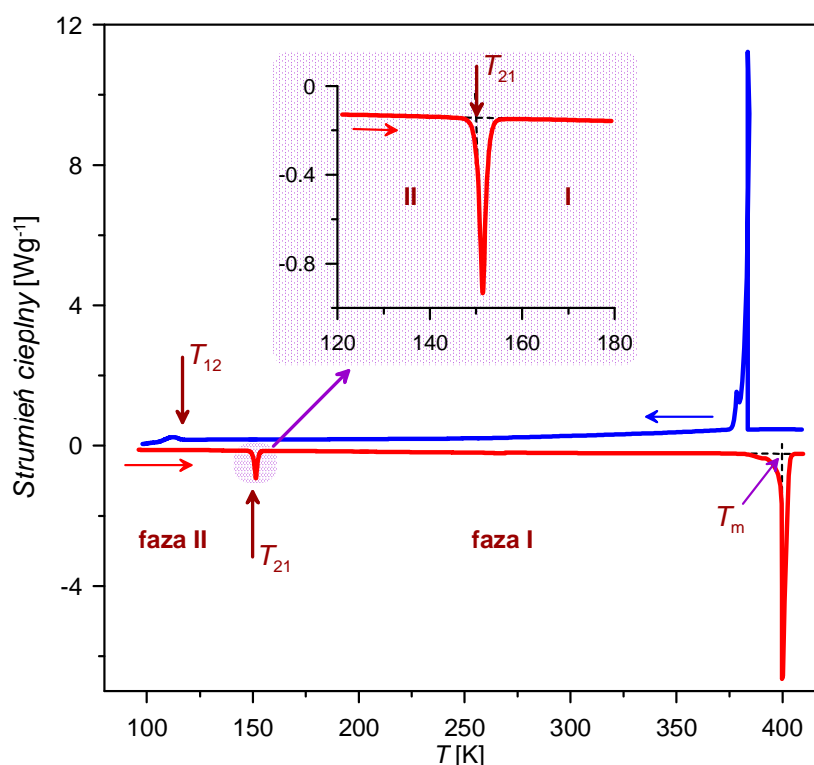


Rysunek 6.25. Zależność czasu relaksacji w funkcji odwrotności temperatury w ciśnieniu 613 MPa.

7. ETOKSYLSULFONIAN GUANIDYNIOWY – *POLIMORF I*

7.1. Pomiary kalorymetryczne *polimorfu I*

Badania DSC *polimorfu I* etoksylsulfonianu guanidyniowego wykonano w zakresie od 93 do 430 K. Wyniki uzyskane dla próbki polikrystalicznej o masie 7.59 mg przy szybkości grzania i chłodzenia 10 K/min pokazano na rysunku 7.1. Anomalia cieplna obserwowana w zakresie niskotemperaturowym świadczy o tym, że kryształ podlega przemianom fazowym I-go rodzaju w temperaturze 120 K podczas chłodzenia oraz w temperaturze 150 K podczas ogrzewania. Druga anomalia cieplna widoczna w okolicy 400 K związana jest z procesem topnienia i krzepnięcia substancji, odpowiednio w cyklu ogrzewania i w cyklu chłodzenia. Tak więc w badanym zakresie temperaturowym *polimorf I* ma dwie fazy krystaliczne. Faza wysokotemperaturowa będzie dalej oznaczana jako faza I, natomiast faza niskotemperaturowa jako faza II.

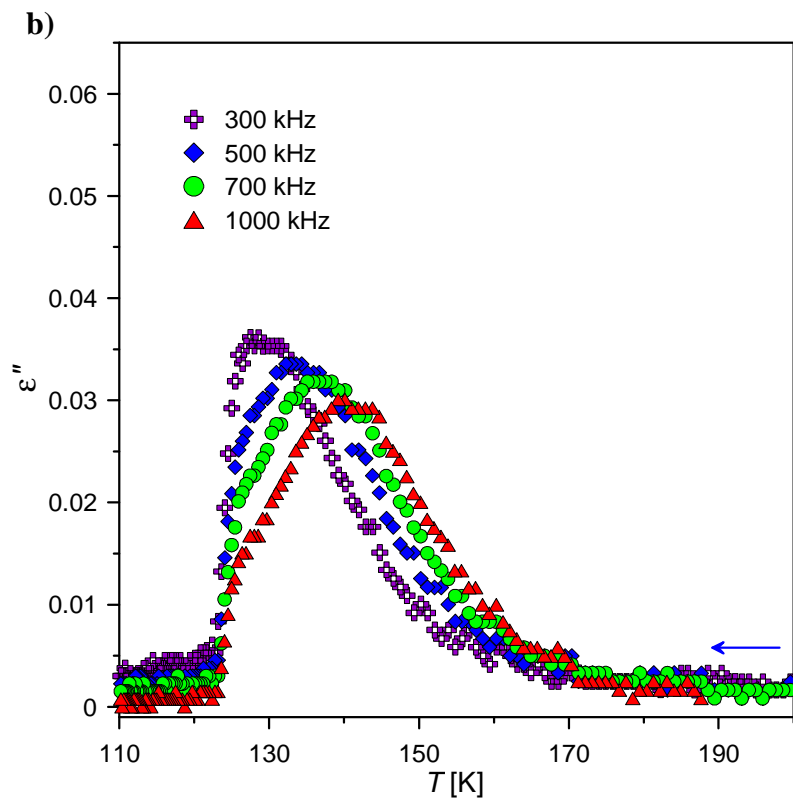
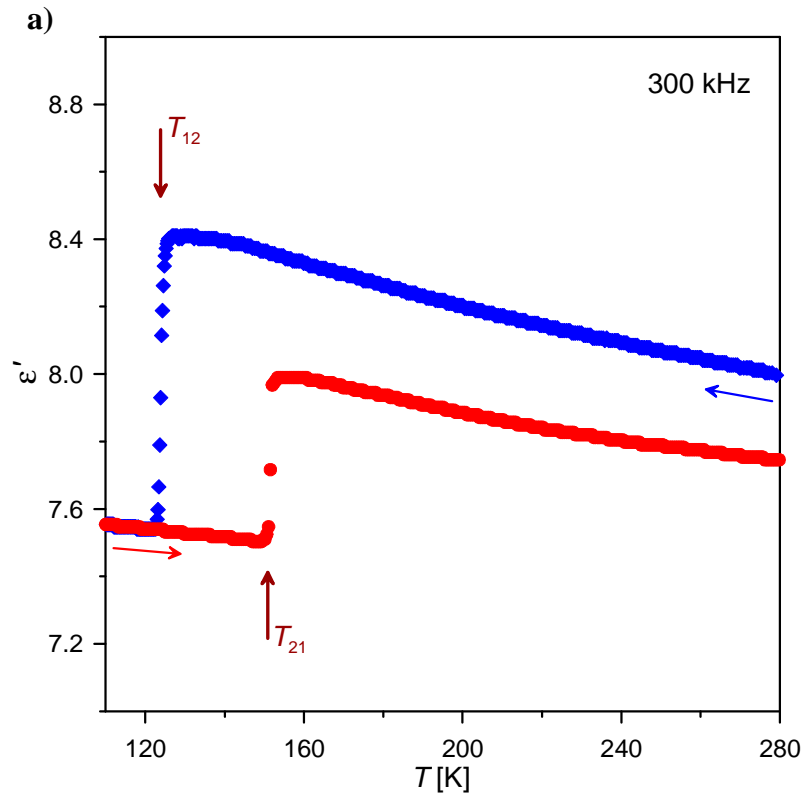


Rysunek 7.1. Pomiar DSC *polimorfu I* etoksylsulfonianu guanidyniowego wykonany w cyklu grzania (linia czerwona) oraz w cyklu chłodzenia (linia niebieska).

Entalpia niskotemperaturowego przejścia fazowego ΔH otrzymana w cyklu grzania wynosi (2.08 ± 0.06) kJmol⁻¹, co odpowiada zmianie entropii $\Delta S = (13.9 \pm 0.4)$ Jmol⁻¹K⁻¹. Otrzymaną wartość można podstawić do wzoru (52) określającego konfiguracyjną zmianę entropii. Stąd otrzymujemy $\Delta S = R \ln(5.3)$, co sugeruje, że obserwowane przejście fazowe jest typu porządek–nieporządek.

7.2. Pomiary dielektryczne *polimorfu I*

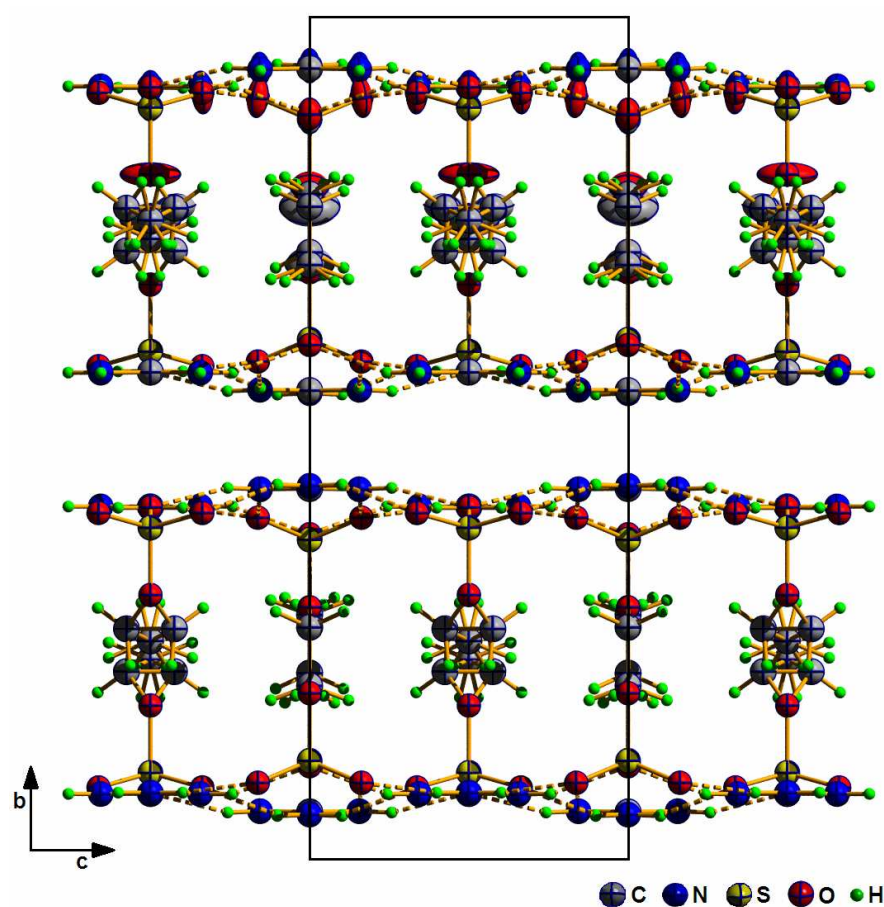
Badania przenikalności elektrycznej *polimorfu I* potwierdziły wyniki uzyskane metodą DSC. W zakresie niskich temperatur obserwujemy przemianę fazową pierwszego rodzaju z histerezą temperaturową wynoszącą 30 K (rysunek 7.2(a)). Wraz z obniżaniem temperatury część rzeczywista przenikalności elektrycznej stopniowo wzrasta. W punkcie przemiany T_{12} obserwujemy nagły spadek wartości ϵ' . Dla przejścia powrotnego mamy do czynienia z sytuacją odwrotną. W temperaturze T_{21} obserwujemy skokowy wzrost przenikalności elektrycznej, przy ogrzewaniu próbki, a następnie stopniowy spadek. Chociaż temperaturowe zmiany przenikalności elektrycznej zmierzone w cyklu chłodzenia i w cyklu grzania są w fazie wysokotemperaturowej jakościowo zgodne, to jednak wartości ϵ' w poszczególnych cyklach różnią się istotnie. Po powrocie kryształu z fazy II do fazy I przenikalność próbki jest wyraźnie mniejsza. Niższe wartości ϵ' w fazie II obserwowano również w kolejnych cyklach pomiarowych. Efekt ten może być spowodowany silną deformacją sieci krystalicznej, która prawdopodobnie towarzyszy przemianie fazowej, co prowadzi do pogorszenia kontaktu pomiędzy elektrodami a próbką. Straty dielektryczne przedstawiono na rysunku 7.2(b). W okolicy przejścia fazowego można zaobserwować słaby proces relaksacyjny, który zanika w punkcie przemiany. Brak relaksacji dielektrycznej w fazie niskotemperaturowej może wskazywać na porządkowanie się struktury krystalicznej poniżej T_{12} , co potwierdza wyniki uzyskane metodą DSC.



Rysunek 7.2. Odpowiedź dielektryczna *polimorfu I* etoksulfonianu guanidyniowego: a) część rzeczywista mierzona podczas ochładzania i ogrzewania próbki, b) część urojona mierzona podczas ochładzania próbki dla wybranych częstotliwości pomiarowych.

7.3. Struktura polimorfu I

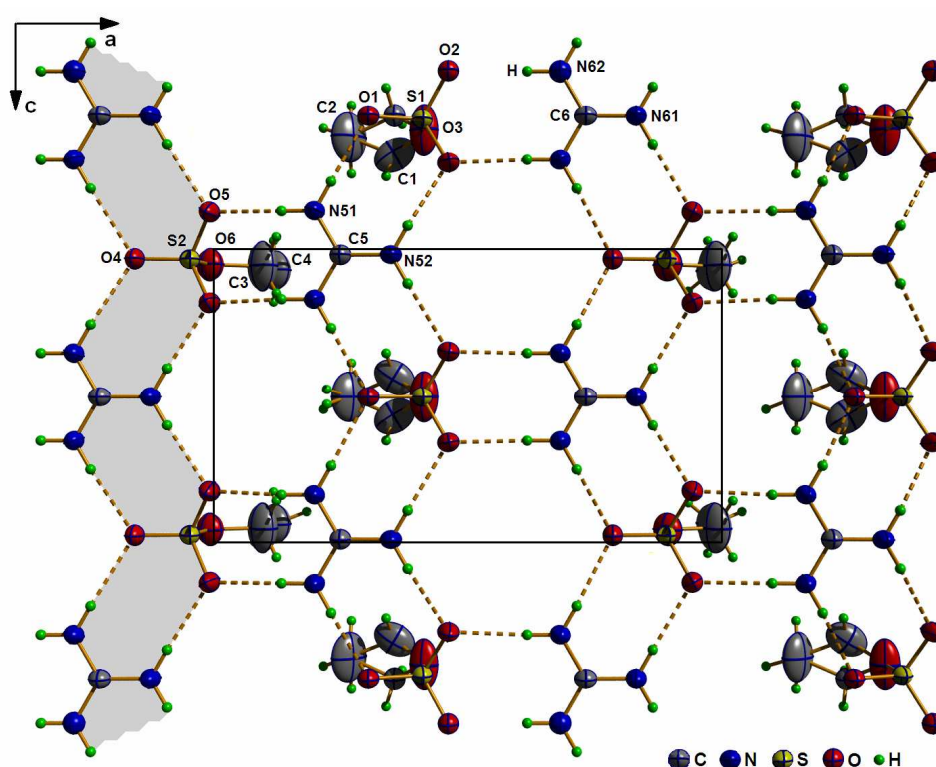
Badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykonane w 298 i 150 K pokazały, że w fazie I kryształ ma strukturę rombową, o symetrii grupy przestrzennej $Pbam$. W temperaturze 150 K komórka elementarna ma następujące parametry: $a = 12.661(3) \text{ \AA}$, $b = 19.420(4) \text{ \AA}$, $c = 7.333(1) \text{ \AA}$, $V = 1803.0(6) \text{ \AA}^3$. Na rysunku 7.3 pokazano model struktury fazy I polimorfu I uzyskany w temperaturze 150 K.



Rysunek 7.3. Struktura polimorfu I w fazie I, w temperaturze 150 K, w rzucie na płaszczyznę (100). Linią przerywaną zaznaczono wiązania wodorowe N-H...O.

Kryształ zbudowany jest z podwójnych warstw, ułożonych w kierunku [010]. Podobny motyw strukturalny zaobserwowano m.in. w związkach metanosulfonianu, benzenosulfonianu i naftalenosulfonianu guanidyniowego [9]. Każda podwójna warstwa zawiera dwie równoległe, lekko pofałdowane warstwy, składające się z kationów guanidyny $[C(NH_2)_3]^+$ oraz grup SO_3 połączonych wiązaniami wodorowymi N-H...O (rysunek 7.4). Wiązania te tworzą motyw plastra miodu, o trójkrotnej

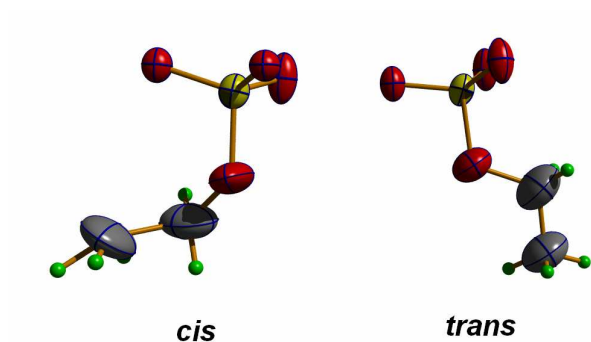
osi symetrii. Długości wiązań N–H···O zawierają się w przedziale od 2.890(3) do 2.960(3) Å.



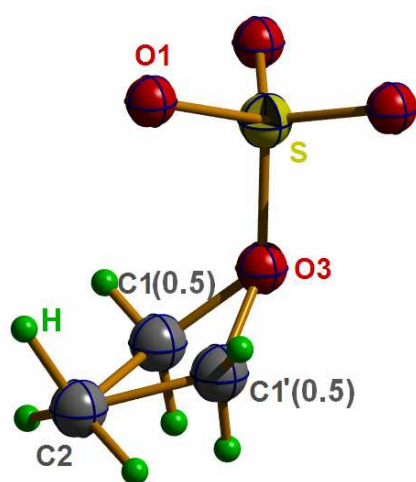
Rysunek 7.4. Pojedyncza warstwa powiązanych wiązaniami wodorowymi N–H···O kationów guanidyniowych i anionów sulfonowych w strukturze *polimorfu I*, w temperaturze 150 K. Kolorem szarym zakreślono pojedynczą „taśmę” (patrz rysunek 2.4).

Wnętrze podwójnej warstwy wypełniają grupy etoksyłowe C_2H_5O , skierowane do jej środka, co powoduje, że przestrzeń pomiędzy podwójnymi warstwami pozostaje pusta. W *polimorfie I* aniony sulfonowe występują w dwóch konformacjach: *cis* i *trans* (rysunek 7.5). Dla warstwy pokazanej w rzucie na płaszczyznę (010) (rysunek 7.4) występują one naprzemiennie, w co drugiej „taśmie”, przy czym każda „taśma” zawiera tylko jeden rodzaj konformacji. Pomiar strukturalne pokazały, że aniony sulfonowe o konformacji *cis* są nieuporządkowane zarówno w temperaturze pokojowej, jak również w 150 K, co potwierdza wyniki uzyskane zarówno w pomiarach kalorymetrycznych jak również w pomiarach dielektrycznych. Atom C1 z grupy etoksyłowej zajmuje dwa położenia z tym samym obsadzeniem 0.5, co schematycznie pokazano na rysunku 7.6 (patrz również rysunek 7.4). Analiza oddziaływań van der Waalsa pozwala stwierdzić, że węgiel C1 ma więcej miejsca niż atomy O3 i C2, których ruchy są ograniczone przez ścisłe kontakty z sąsiadami. Wydłużone elipsoidy

drgań termicznych atomów tlenu (O6) i węgla (C3, C4) grupy etoksyłowej o konformacji *trans* (patrz rysunek 7.4) mogą sugerować, że również ten jon jest nieuporządkowany w fazie wysokotemperaturowej.



Rysunek 7.5. Konformacje anionu sulfonowego obserwowane w fazie I *polimorfu I*.

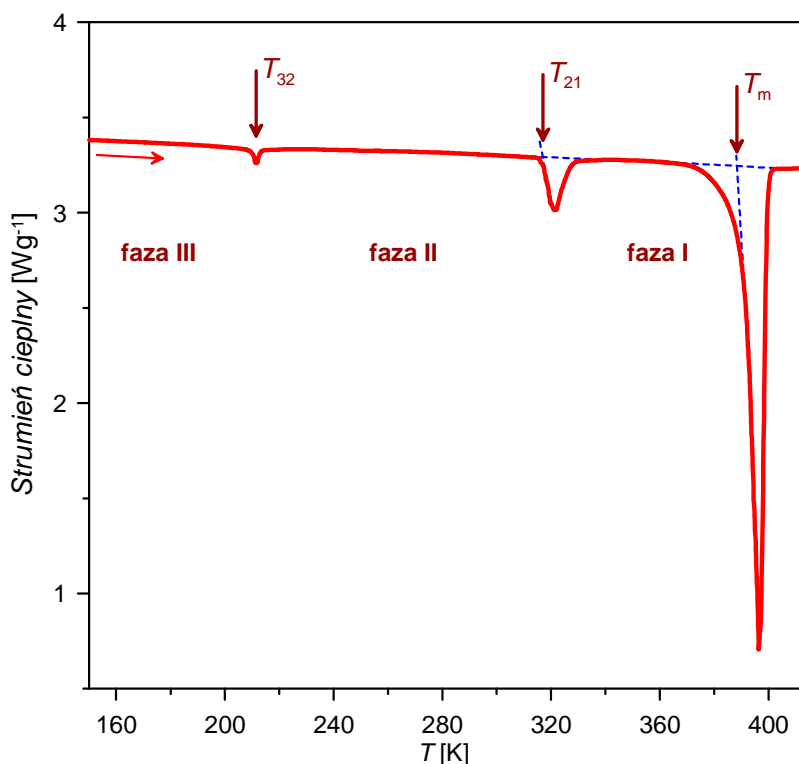


Rysunek 7.6. Nieuporządkowanie grupy etoksyłowej jonu $(\text{SO}_3\text{-OC}_2\text{H}_5)^-$ o konformacji *cis* w temperaturze 150 K.

8. ETOKSYLSULFONIAN GUANIDYNIOWY – *POLIMORF II*

8.1. Pomiary kalorymetryczne *polimorfu II*

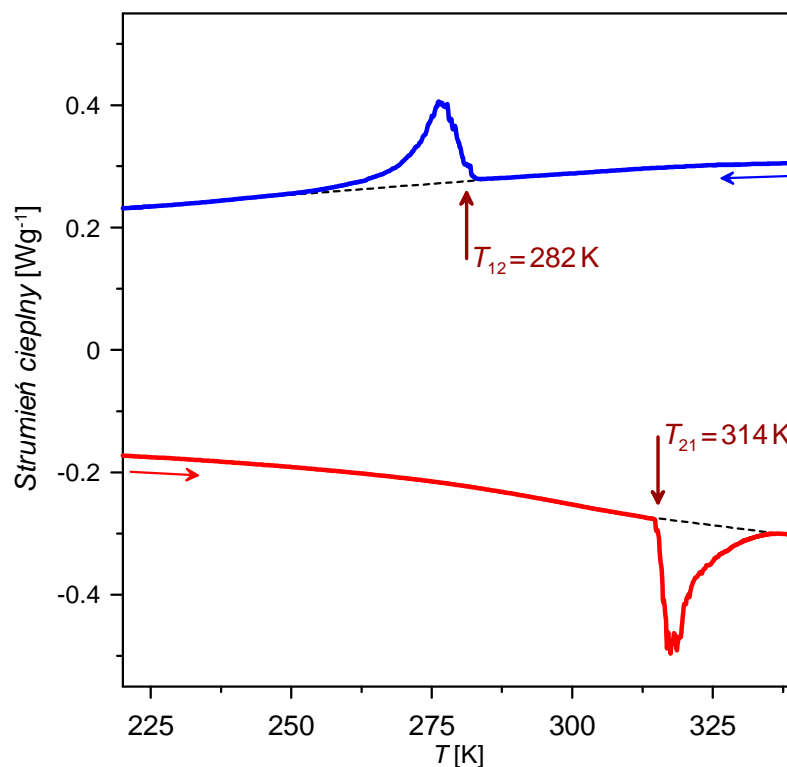
Badania kalorymetryczne *polimorfu II* etoksylsulfonianu guanidyniowego wykonano dla próbek mono- i polikrystalicznych w zakresie od 93 do 420 K. W tym przedziale temperaturowym zaobserwowano trzy anomalie cieplne (rysunek 8.1). W temperaturze $T_m = 390$ K kryształ ma punkt topnienia, natomiast dwie pozostałe anomalie świadczą o dwóch przemianach fazowych typu ciało stałe – ciało stałe. Oznacza to, że przy ciśnieniu normalnym kryształ ma trzy fazy oznaczane dalej jako faza I, faza II oraz faza III, począwszy od fazy wysokotemperaturowej.



Rysunek 8.1. Pomiar DSC wykonany w cyklu grzania (10 K/min) dla kryształu *polimorfu II* etoksylsulfonianu guanidyniowego o masie 7.8 mg.

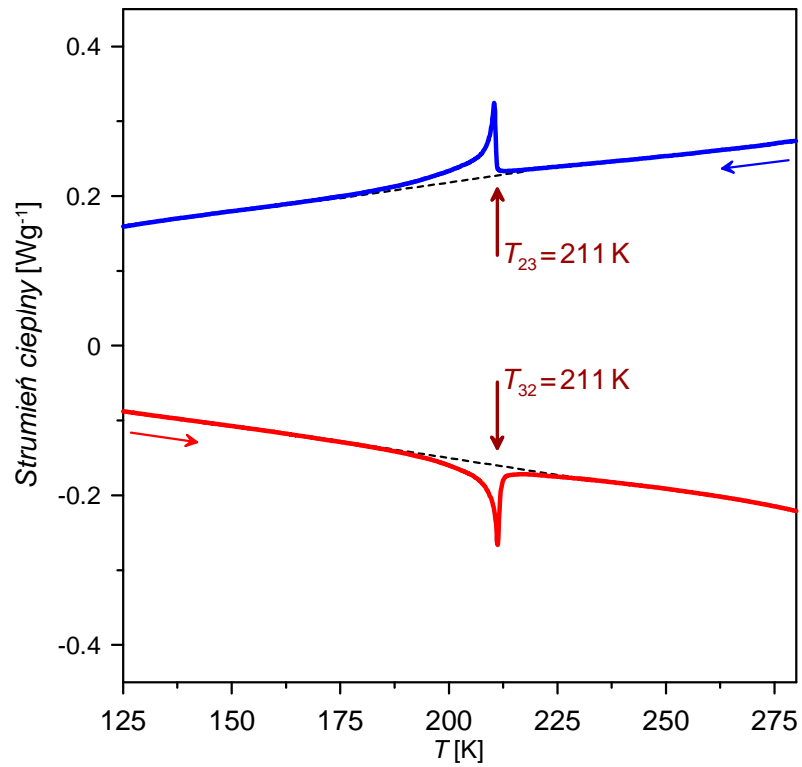
Przemiana wysokotemperaturowa w T_{21} jest przemianą fazową I-go rodzaju. W cyklu grzania zachodzi w temperaturze 314 K, a w cyklu chłodzenia w 282 K (rysunek 8.2). Entalpia tej przemiany ΔH_{21} zmierzona w cyklu grzania wynosi (2.22 ± 0.07) kJmol⁻¹,

co odpowiada zmianie entropii $\Delta S = (7.1 \pm 0.2) \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Podstawiając otrzymaną wartość do równania (52) otrzymujemy $\Delta S = R \ln(2.3)$, co oznacza, że obserwowane przejście fazowe jest typu porządek–nieporządek.

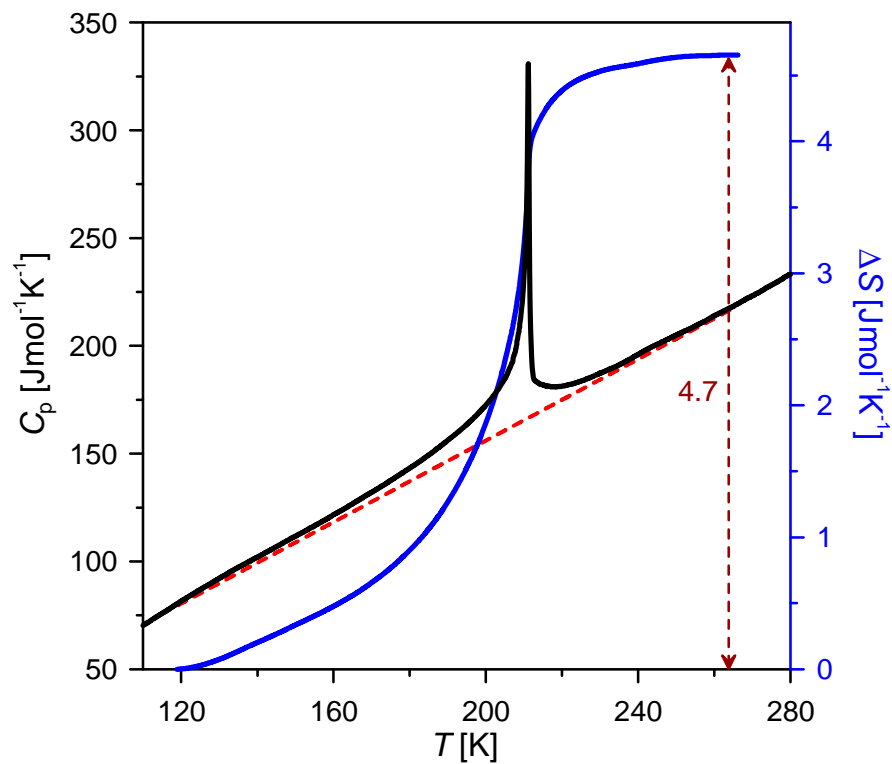


Rysunek 8.2. Przemiana wysokotemperaturowa *polimorfu II*.

W zakresie niskich temperatur kryształy podlega przemianie fazowej II-go rodzaju (rysunek 8.3). W temperaturze przemiany $T_{23} = 211 \text{ K}$ zaobserwowano skok ciepła właściwego $\Delta C_p = (163 \pm 5) \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Zmiana entropii ΔS związana z przemianą została wyznaczona przy uwzględnieniu linii bazowej zaznaczonej na rysunku 8.4 linią przerywaną. Ze względu na to, że efekt cieplny obejmuje szeroki zakres temperaturowy trudno jest w sposób precyzyjny określić przebieg normalnej części C_p (czyli tzw. linii bazowej). Ma to istotny wpływ zarówno na wartość ΔS oraz związany z nią błąd pomiarowy.



Rysunek 8.3. Przemiana niskotemperaturowa polimorfu II.

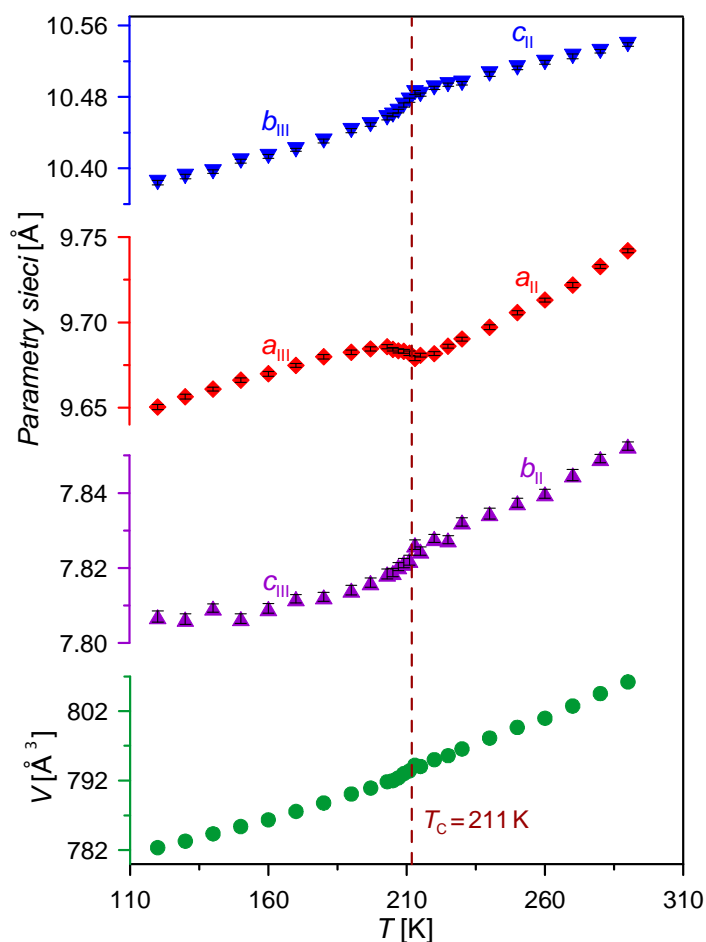


Rysunek 8.4. Ciepło właściwe C_p oraz zmiana entropii ΔS w okolicy przemiany niskotemperaturowej polimorfu II.

W omawianym przypadku do wyznaczenia linii bazowej zastosowano następującą procedurę. Z zależności $C_p(T)$ pokazanej na rysunku 8.4 wyodrębniono dwa odcinki: jeden poniżej 120 K oraz drugi powyżej 270 K. Następnie do wydzielonych w ten sposób punktów pomiarowych dopasowano funkcje wielomianową trzeciego stopnia. Po uzyskaniu możliwie najlepszego dopasowania od funkcji $C_p(T)$ odjęto linię bazową uzyskując w ten sposób anomalną część ciepła właściwego. W wyniku całkowania anomalii cieplnej otrzymano $\Delta S = (4.7 \pm 0.5) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, co odpowiada wartości $R \ln(1.8)$ (patrz równanie (52)). Wynik ten sugeruje, że do mechanizmu przemiany fazowej znaczny wkład wnosi porządkowanie się struktury krystalicznej.

8.2. Rozszerzalność cieplna *polimorfu II*

Badania dylatometryczne *polimorfu II* były wykonane w zakresie od 120 do 300 K w okolicy ciągłej przemiany fazowej.

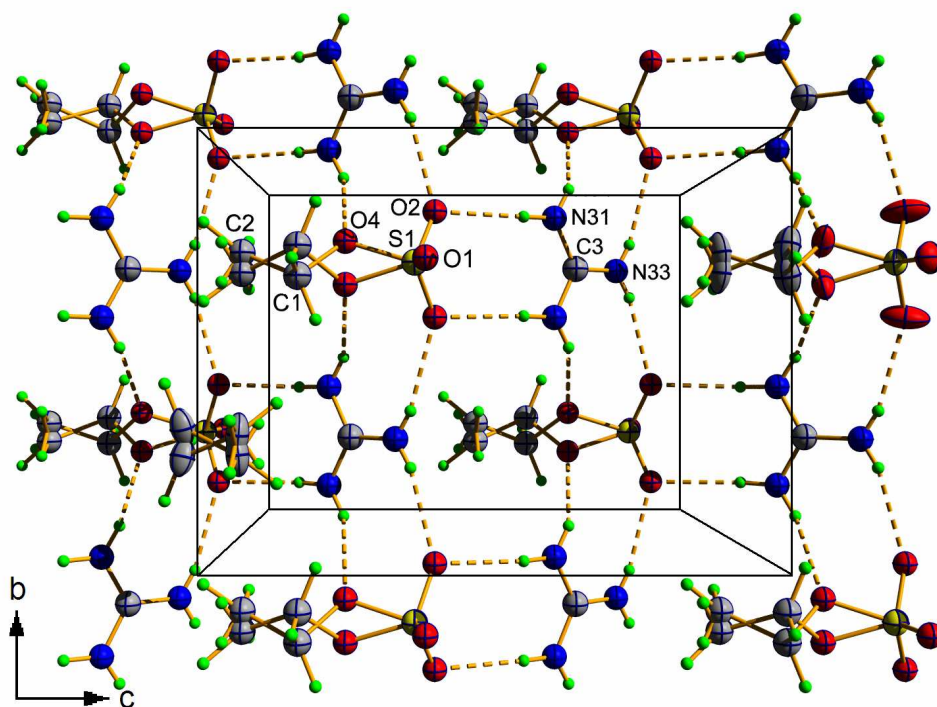


Rysunek 8.5. Zależności temperaturowe parametrów komórki elementarnej *polimorfu II*.

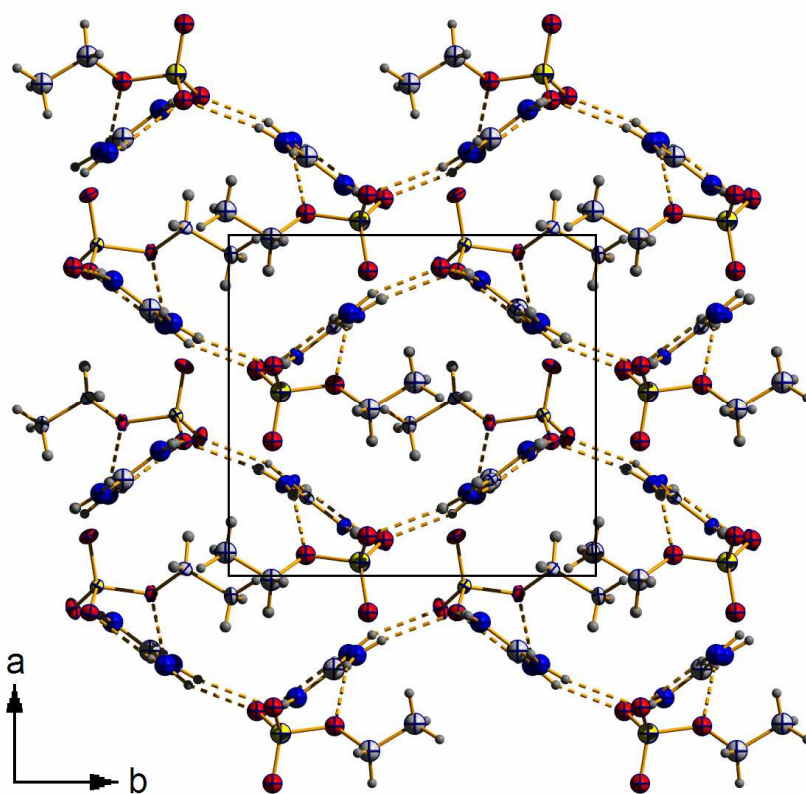
Ze względu na zgodny z konwencją krystalograficzną wybór komórek elementarnych, pomiędzy parametrami sieciowymi niskotemperaturowej fazy III i pośredniej fazy II zachodzą następujące relacje: $a_{II} = a_{III}$, $b_{II} = c_{III}$ oraz $c_{II} = b_{III}$. Zależności temperaturowe parametrów komórki elementarnej przedstawiono na rysunku 8.5. Obserwowane anomalie rozszerzalności cieplnej w pobliżu przemiany fazowej mają charakter ciągły. Warto zauważyć, że zmiany parametrów b_{III} i a_{III} tuż poniżej T_C mają przeciwny znak. W związku z tym anomalne wydłużenie a_{III} przy obniżaniu temperatury jest kompensowane jednoczesnym skróceniem b_{III} i w rezultacie nie obserwujemy istotnych zmian w zależności $V(T)$.

8.3. Struktura polimorfu II

W temperaturze pokojowej kryształ formy drugiej etoksylsulfonianu guanidyniowego ma strukturę rombową, o grupie przestrzennej $Pnma$. W odróżnieniu od *polimorfu I* wszystkie aniony sulfonowe mają konformację *trans*. Badania strukturalne fazy II pokazały, że grupy etoksyłowe C_2H_5O są nieuporządkowane (rysunek 8.6). Atomy O4, C1 i C2 znajdują się w dwóch pozycjach związanych płaszczyzną symetrii m prostopadłą do kierunku b , z prawdopodobieństwem obsadzenia równym 0.5. Kationy guanidyniowe oraz aniony sulfonowe są połączone systemem wiązań wodorowych. Stworzony w ten sposób układ jest jednak inny, niż ten obserwowany dla *polimorfu I*, czy też pozostałych związków z grupy pojedynczych oraz podwójnych sulfonianów guanidyniowych [9–11]. Dokładna analiza struktury pokazuje, że każdy kation guanidyniowy bierze udział w sześciu wiązaniach wodorowych, co obserwowano również wcześniej dla innych struktur. Różnica polega na tym, że jedynie dwa atomy tlenu (O2 i O2') z grupy SO_3 są związane, natomiast atom trzeci O1 nie uczestniczy w wiązaniu $N-H\cdots O$ i wystaje poza warstwę. W wiązaniu wodorowym uczestniczy natomiast atom tlenu O4 z grupy etoksyłowej. Jest ono jednak na tyle słabe, że dynamiczny nieporządek grupy C_2H_5O powoduje jego zrywanie i ponowne tworzenie po przeciwległej stronie płaszczyzny symetrii m . Utworzona w ten sposób sieć wiązań wodorowych jest silnie pofałdowana. Widać to wyraźnie na rysunku 8.7, gdzie pokazano widok struktury w rzucie na płaszczyznę ab . Pofałdowanie warstw występuje w fazie III, jak również w fazie II.

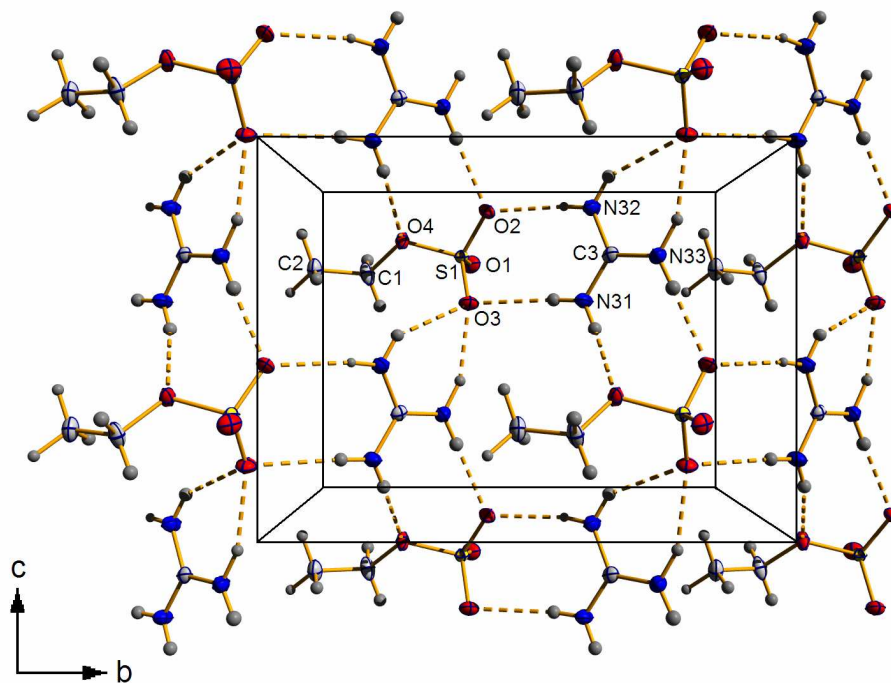


Rysunek 8.6. Struktura *polimorfu II* etoksulfonianu guanidyniowego w rzucie perspektywicznym na płaszczyznę *bc*, w temperaturze 215 K. Dla przejrzystości na rysunku pokazano tylko jedną warstwę kationów i anionów połączonych wiązaniami wodorowymi N–H···O.



Rysunek 8.7. Struktura *polimorfu II* etoksulfonianu guanidyniowego w temperaturze 120 K (faza III), w rzucie na płaszczyznę *ab*. Linia przerywaną zaznaczono wiązania wodorowe N–H···O.

Podobnie jak ma to miejsce w innych związkach o strukturze jednowarstwowej [9], grupy R jonów sulfonowych występują naprzemiennie, po obu stronach pojedynczej warstwy GS , co sprawia, że wszystkie obszary międzywarstwowe są wypełnione. W temperaturze 211 K płaszczyzna symetrii m znika, a kryształ podlega ciągłej przemianie fazowej z fazy niepolarnej o symetrii $Pnma$ do niskotemperaturowej fazy polarnej o symetrii $Pna2_1$. Zmiany strukturalne, związane z przesunięciem jonów wzdłuż osi polarnej wymuszają porządkowanie się grup etoksyłowych, ponieważ jedna z dwóch pozycji staje się bardziej uprzywilejowana. Dla $T=206$ K obsadzenie alternatywnych położenia atomu O4 wynosi odpowiednio 0.87 oraz 0.13. W temperaturze 120 K struktura *polimorfu II* jest już całkowicie uporządkowana. Uzyskany wynik doskonale odzwierciedla badania DSC, dla których widoczna na rysunku 8.4 anomalna część C_p zanika dopiero w okolicy 120 K. Nieznaczne przesunięcie jonów spowodowało istotną zmianę w sieci wiązań wodorowych. Tlen O4 z powodu zbyt dużej odległości akceptor–donor nie tworzy już wiązania z azotem N32, a jedynie z N31 (rysunek 8.8). Wiązania N–H...O *polimorfu II* są słabsze niż te obserwowane dla *polimorfu I*, a ich średnia długości wynosi 3.027 Å.

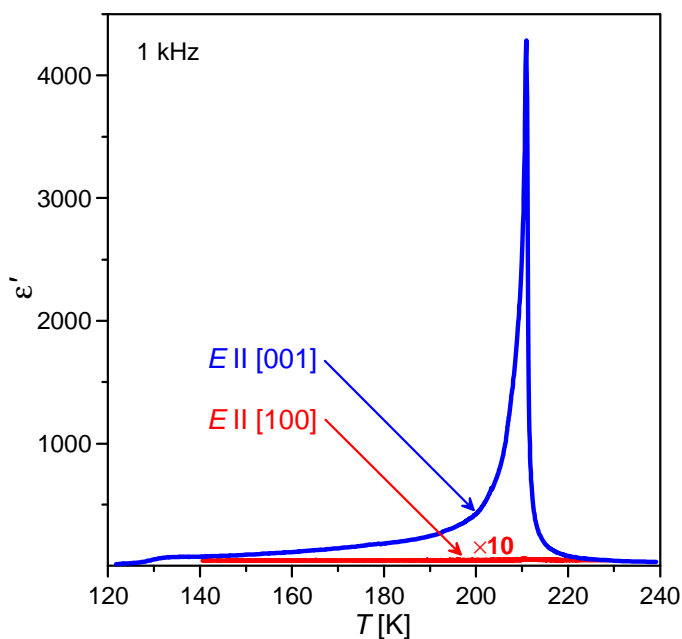


Rysunek 8.8. Uporządkowana struktura *polimorfu II* etoksylsulfonianu guanidyniowego w temperaturze 120 K, w rzucie na płaszczyznę ab .

8.4. Ferroelektryczność w kryształach *polimorfu II*

8.4.1. Własności dielektryczne *polimorfu II*

Pomiary przenikalności elektrycznej *polimorfu II* wykonano dla próbek monokrystalicznych wyciętych z kryształu prostopadle do kierunków [100] i [001]. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 8.9. Na ich podstawie można stwierdzić, że stała dielektryczna wykazuje silną anizotropię. Analiza temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej ϵ'_a pokazuje, że przemiana fazowa obserwowana w pomiarach kalorymetrycznych jest niemal niewidoczna a stała dielektryczna osiąga wartości obserwowane w typowych materiałach dielektrycznych.



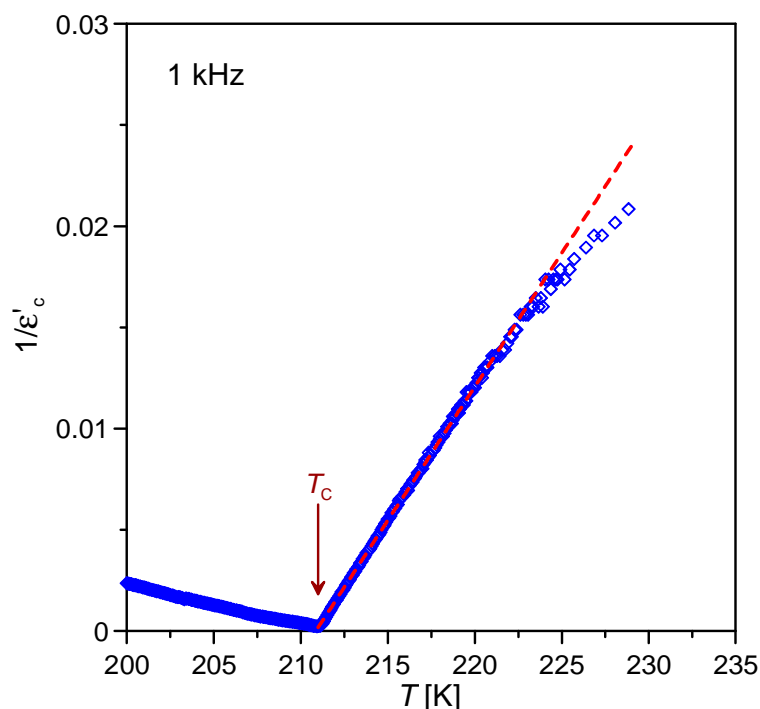
Rysunek 8.9. Zależność rzeczywistej części przenikalności elektrycznej ϵ' w funkcji temperatury dla kierunków [100] oraz [001]. Aby lepiej uwidocznili wyniki uzyskane dla kierunku [100] otrzymane wartości ϵ'_a pomnożono przez 10.

Dla kierunku [001] obserwujemy inne zachowanie. W okolicy przemiany zarejestrowano ostry pik o wartości maksymalnej przekraczającej 4000. Obserwowana anomalia jest charakterystyczna dla przemiany paraelektryk–ferroelektryk. Powyżej $T_C = 211$ K, a więc w fazie paraelektrycznej temperaturową zależność

niskoczęstotliwościowej przenikalności elektrycznej $\varepsilon'_c(T)$ można opisać za pomocą prawa Curie–Weissa:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0}, \quad (56)$$

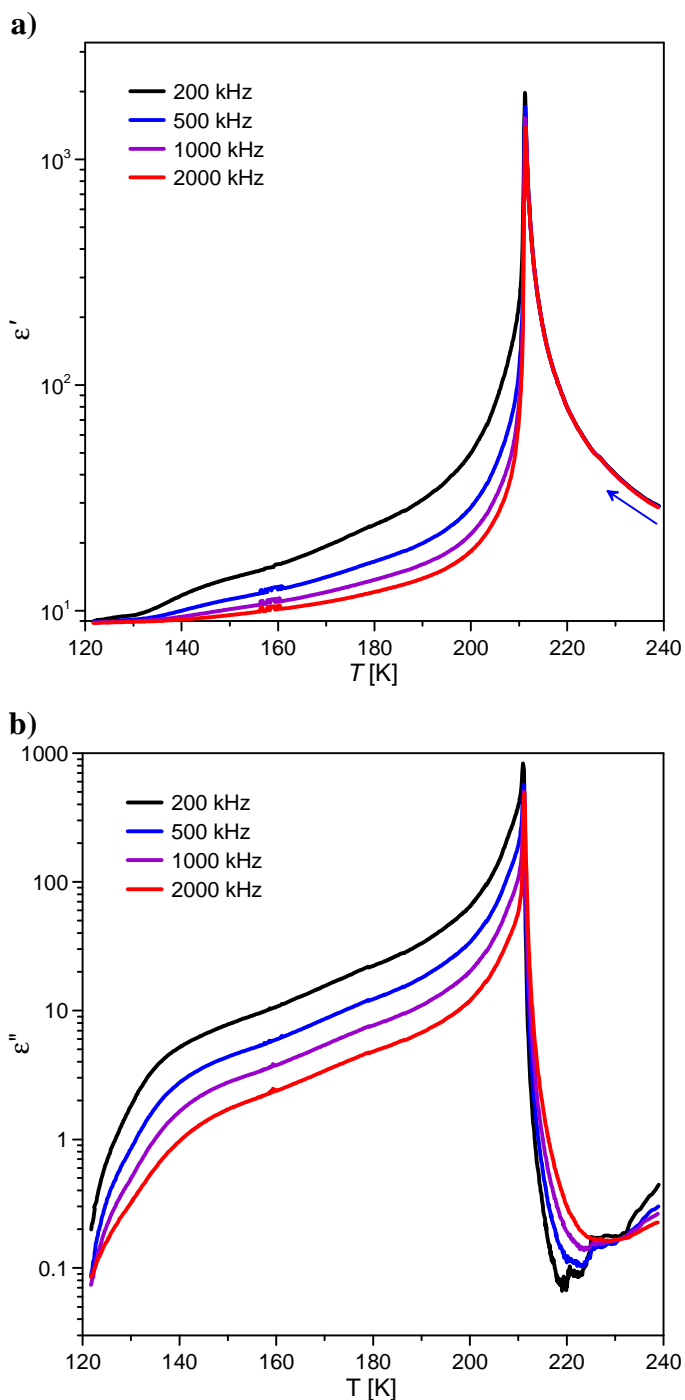
gdzie C oznacza stałą Curie, a T_0 temperaturę Curie–Weissa. Zależność $1/\varepsilon'_c(T)$ przedstawiono na rysunku 8.10.



Rysunek 8.10. Zależność odwrotności przenikalności elektrycznej $1/\varepsilon'_c$ polimorfu II w funkcji temperatury dla częstotliwości 1 kHz.

Dopasowanie funkcji liniowej (linia czerwona przerywana) do punktów pomiarowych uzyskanych w fazie paraelektrycznej w zakresie temperatur od 211 K do 223 K, przy uwzględnieniu równania (56) pozwoliło wyznaczyć stałą Curie: $C = 749.1$ K oraz temperaturę Curie–Weissa: $T_0 = 210.9$ K. Parametr T_0 jest zbliżony do wartości T_C , co jest charakterystyczne dla przemian ciągłych ($T_C = T_0$). Dla przemian fazowych paraelektryk–ferroelektryk typu porządek–nieporządek wartość stałej Curie jest rzędu T_C , natomiast przemiany typu przesunięcia charakteryzują się stałymi C nawet o kilka rzędów większymi od T_C . W tym przypadku stała Curie kilkukrotnie przewyższa wartość T_C , co sugeruje wkład przesunięciowy do mechanizmu obserwowanej przemiany ferroelektrycznej.

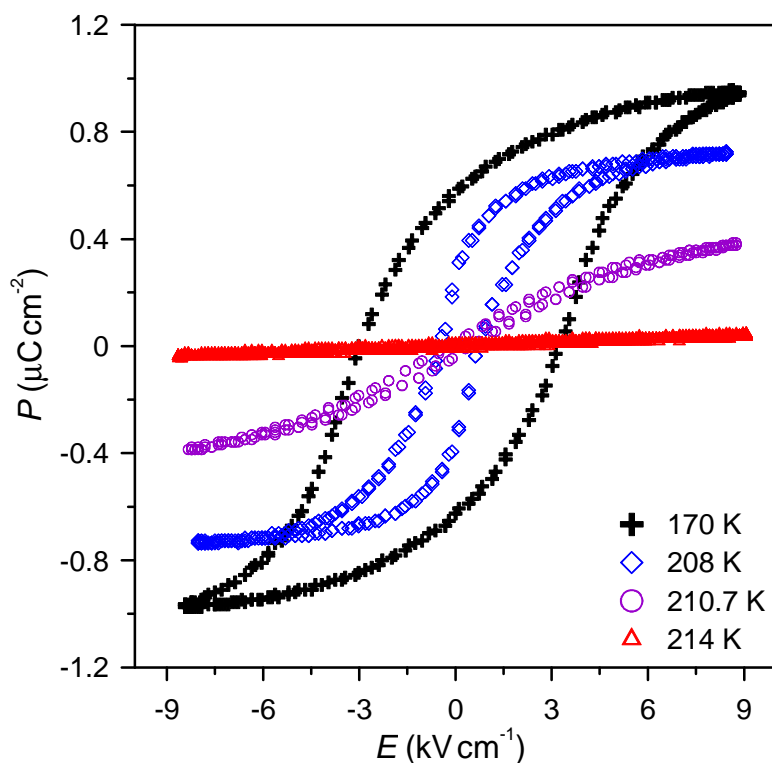
Odpowiedź dielektryczną *polimorfu II* etoksulfonianu guanidyniowego w zakresie niskich temperatur pokazano na rysunku 8.11. Dyspersja częstotliwościowa obserwowana poniżej T_C jest spowodowana występowaniem ferroelektrycznej struktury domenowej.



Rysunek 8.11. Część rzeczywista (a) i część urojona (b) przenikalności elektrycznej *polimorfu II* w zakresie niskich temperatur mierzona w cyklu chłodzenia. Aby lepiej uwidocznic dyspersję częstotliwościową występującą w fazie ferroelektrycznej zastosowano skalę logarymiczną.

8.4.2. Polaryzacja spontaniczna w kryształach *polimorfu II*

Pętle histerezy dielektrycznej przedstawione na rysunku 8.12 są klasycznym dowodem potwierdzającym istnienie fazy ferroelektrycznej w badanym kryształach.

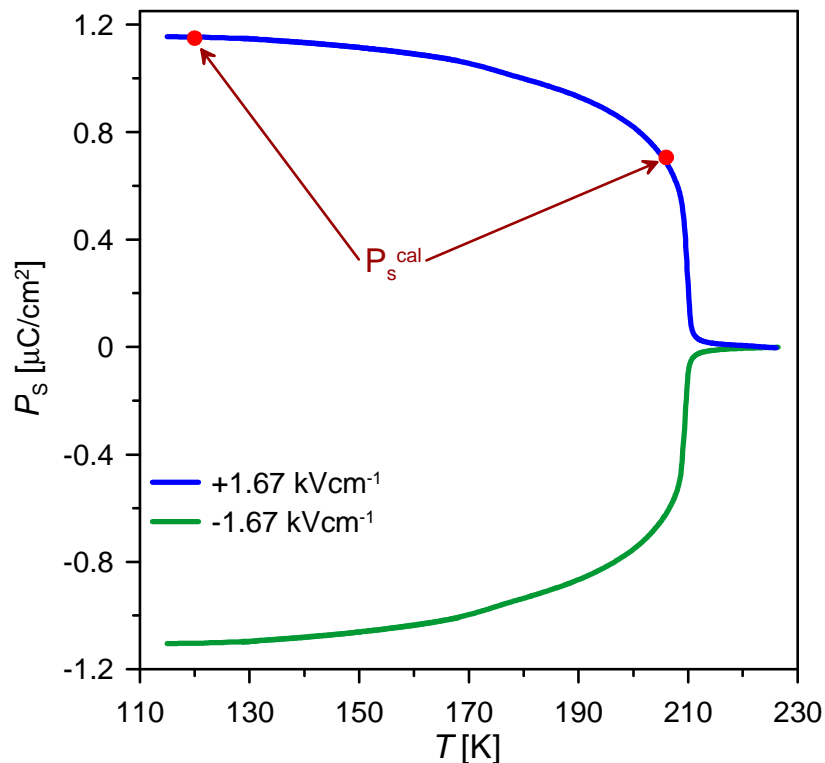


Rysunek 8.12. Pętle histerezy dielektrycznej *polimorfu II* zmierzone w cyklu grzania dla kryształu zorientowanego w kierunku [001].

W fazie ferroelektrycznej, wzdłuż kierunku [001] przykładano pole elektryczne o częstotliwości 50 Hz. Pomiar wykonano w cyklu grzania, w zakresie od 160 do 220 K. Stopniowe zwiększanie temperatury powodowało systematyczne zmniejszanie pola koercji E_c oraz wartości polaryzacji spontanicznej. Zmiany P_s potwierdzają ciągły charakter obserwowanej przemiany fazowej. W fazie paraelektrycznej, tuż powyżej T_C można było zauważyć występowanie śladowej polaryzacji. Efekt ten może być spowodowany występowaniem defektów w sieci krystalicznej na których polaryzacja może być zamocowana.

Obecność polaryzacji spontanicznej w kryształach *polimorfu II* etoksylsulfonianu guanidyniowego została potwierdzona pomiarami wykonanymi metodą piroefektu. Do badań użyto próbki monokrystalicznej, o grubości (0.60 ± 0.01) mm i polu

powierzchni ok. 17 mm^2 . W 218 K do próbki przyłożono pole o natężeniu 1.67 kVcm^{-1} , a następnie schłodzono kryształ. W temperaturze 155 K napięcie zostało odłączone a elektrody zwarto na 10 min . Pomiar ładunku piroelektrycznego wykonano w cyklu grzania przy prędkości ogrzewania 2 K/min . Powyższą procedurę powtórzono dla pola o natężeniu $E = -1.67 \text{ kVcm}^{-1}$. Otrzymane zależności polaryzacji spontanicznej w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 8.13.

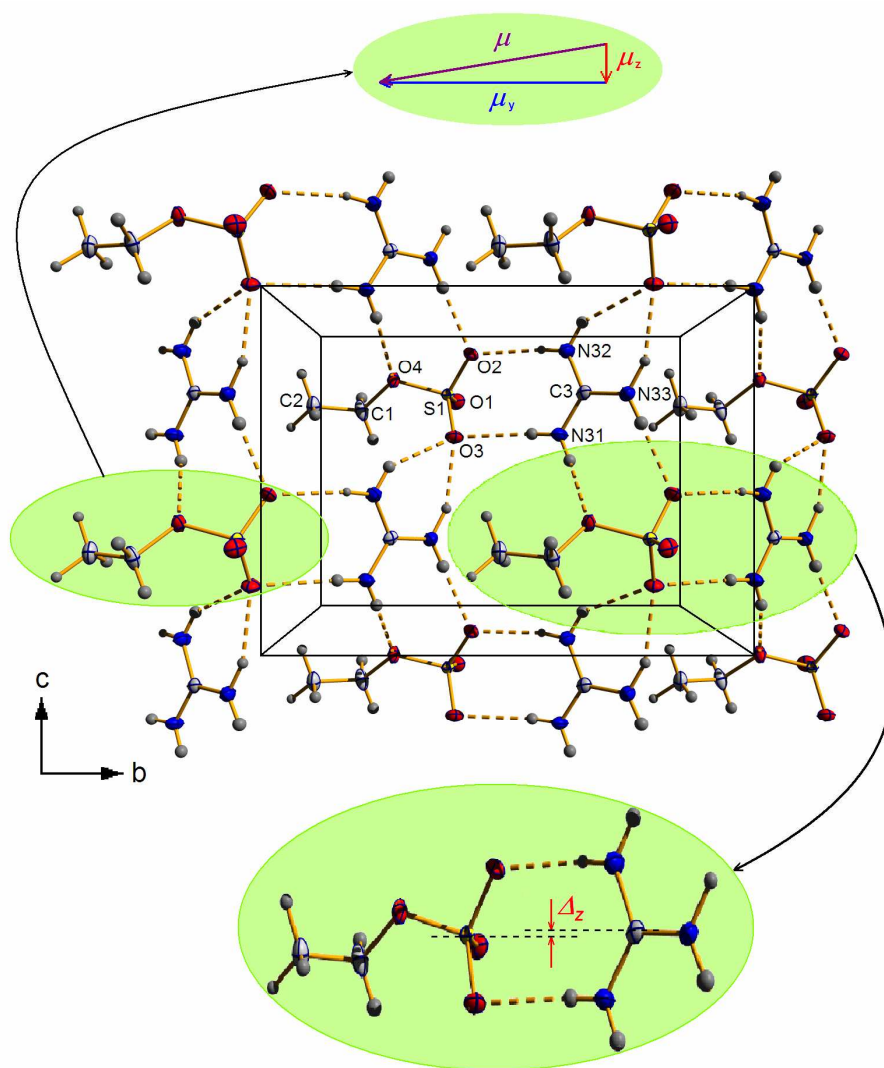


Rysunek 8.13. Temperaturowe zależności polaryzacji spontanicznej *polimorfu II* zmierzone metodą piroefektu. Czerwone punkty oznaczają wartość P_s wyznaczoną teoretycznie.

Zależności $P_s(T)$ uzyskane dla dodatniej i ujemnej wartości natężenia przykładanego pola elektrycznego są niemal symetryczne. Niewielka resztkowa polaryzacja widoczna w fazie paraelektrycznej jest najprawdopodobniej spowodowana obecnością defektów i w zależności od próbki była obserwowana w zakresie od jednego do kilku stopni powyżej T_C .

8.4.3. Mechanizm powstawania polaryzacji spontanicznej

Analiza struktury krystalicznej *polimorfu II* etoksylsulfonianu guanidyniowego w fazie paraelektrycznej i w fazie ferroelektrycznej pozwala stwierdzić, że na mechanizm powstawania P_s składają się dwa główne wkłady: rozsuniecie kationów i anionów w przeciwnych kierunkach wzdłuż osi c na odległość Δ_z oraz porządkowanie grup C_2H_5O (rysunek 8.14).



Rysunek 8.14. Schemat ilustrujący zmiany w strukturze krystalicznej w fazie ferroelektrycznej prowadzące do powstawania polaryzacji spontanicznej.

W celu oszacowania wkładu do P_s pochodzącego od przesunięcia jonów zastosowano uproszczony model ładunków punktowych. W modelu tym przyjęto, że ładunek dodatni kationu skupiony jest na jego centralnym atomie węgla, natomiast ujemny ładunek

anionu usytuowany jest w centrum jego polarnej części, czyli na atomie siarki. W temperaturze $T=120$ K przesunięcie $\Delta_z=0.101(1)$ Å, co daje wkład do polaryzacji $P_s^\Delta=0.824$ μCcm^{-2} . Moment dipolowy anionu etoksylsulfonowego $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O-SO}_3]^-$ został wyznaczony przy użyciu metody INDO [90] za pomocą programu Gaussian 98W [91]. Wyliczona wartość momentu dipolowego $\mu=25.4 \times 10^{-30}$ Cm jest bardzo duża, ale jego główna składowa leży w kierunku [010]. Z powodu antyrównoległego ustawienia anionów etoksylsulfonowych w dwóch sąsiadujących warstwach *GS* (patrz rysunek 8.7), składowe μ_y i μ_x momentu dipolowego kompensują się i tylko μ_z wnosi wkład do polaryzacji spontanicznej kryształu. Składowa $\mu_z=0.637 \times 10^{-30}$ Cm, co daje wkład $P_{\mu z}=0.332$ μCcm^{-2} . Ostatecznie sumując obydwa wkłady otrzymujemy całkowitą polaryzację spontaniczną dla $T=120$ K, która wynosi $P_s^{\text{cal}}(120 \text{ K})=1.15$ μCcm^{-2} . Obliczona wartość P_s doskonale zgadza się z wynikiem eksperymentalnym (patrz rysunek 8.13).

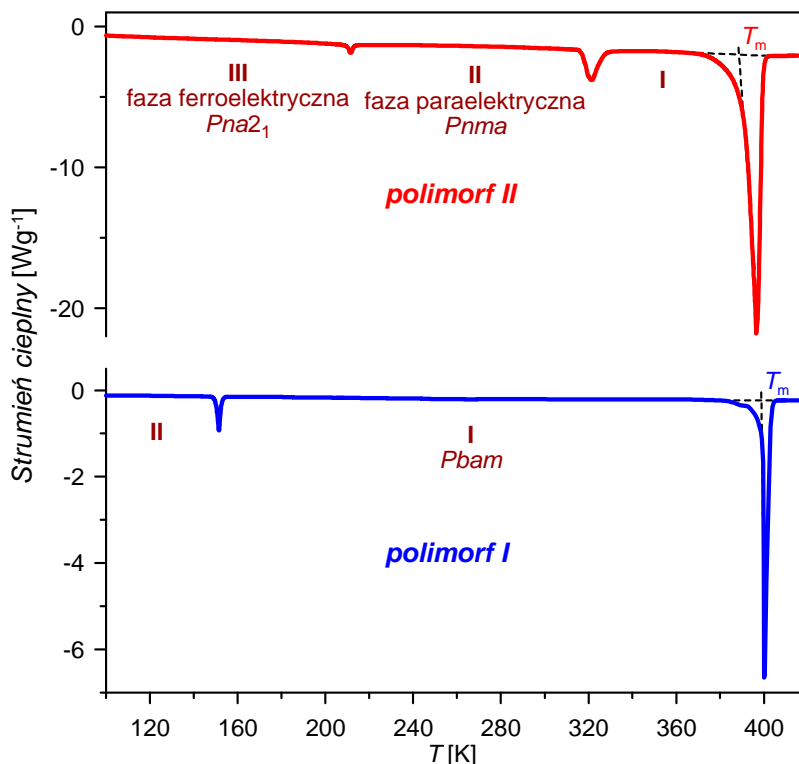
Do obliczenia wartości polaryzacji spontanicznej na podstawie danych strukturalnych uzyskanych w 206 K zastosowano analogiczny model ładunków punktowych. W $T=206$ K względne przesunięcie kationów i anionów jest mniejsze i wynosi $\Delta_z=0.058$ Å, co przekłada się na wartość $P_s^\Delta=0.467$ μCcm^{-2} . Ponadto badania strukturalne pokazały, że w 206 K grupy etoksylowe są częściowo nieuporządkowane a ich obsadzenie w dwóch alternatywnych pozycjach wynosi 0.87 oraz 0.13. Powoduje to zmniejszenie składowej μ_z momentu dipolowego, która jest częściowo kompensowana na skutek nieuporządkowania, co prowadzi do zmniejszenia $P_{\mu z}$ do wartości 0.238 μCcm^{-2} . Ostatecznie po zsumowaniu otrzymano $P_s^{\text{cal}}(206 \text{ K})=0.705$ μCcm^{-2} . Wartości teoretyczne P_s uzyskane dla temperatur 120 i 206 K w sposób bardzo dobry odzwierciedlają temperaturową zależność polaryzacji spontanicznej.

9. BADANIA CIŚNIENIOWE ETOKSYLSULFONIANU GUANIDYNIOWEGO

9.1. Badania ciśnieniowe *polimorfu I*

9.1.1. Transformacja *polimorf I* → *polimorf II* wymuszona ciśnieniem niehydrostatycznym

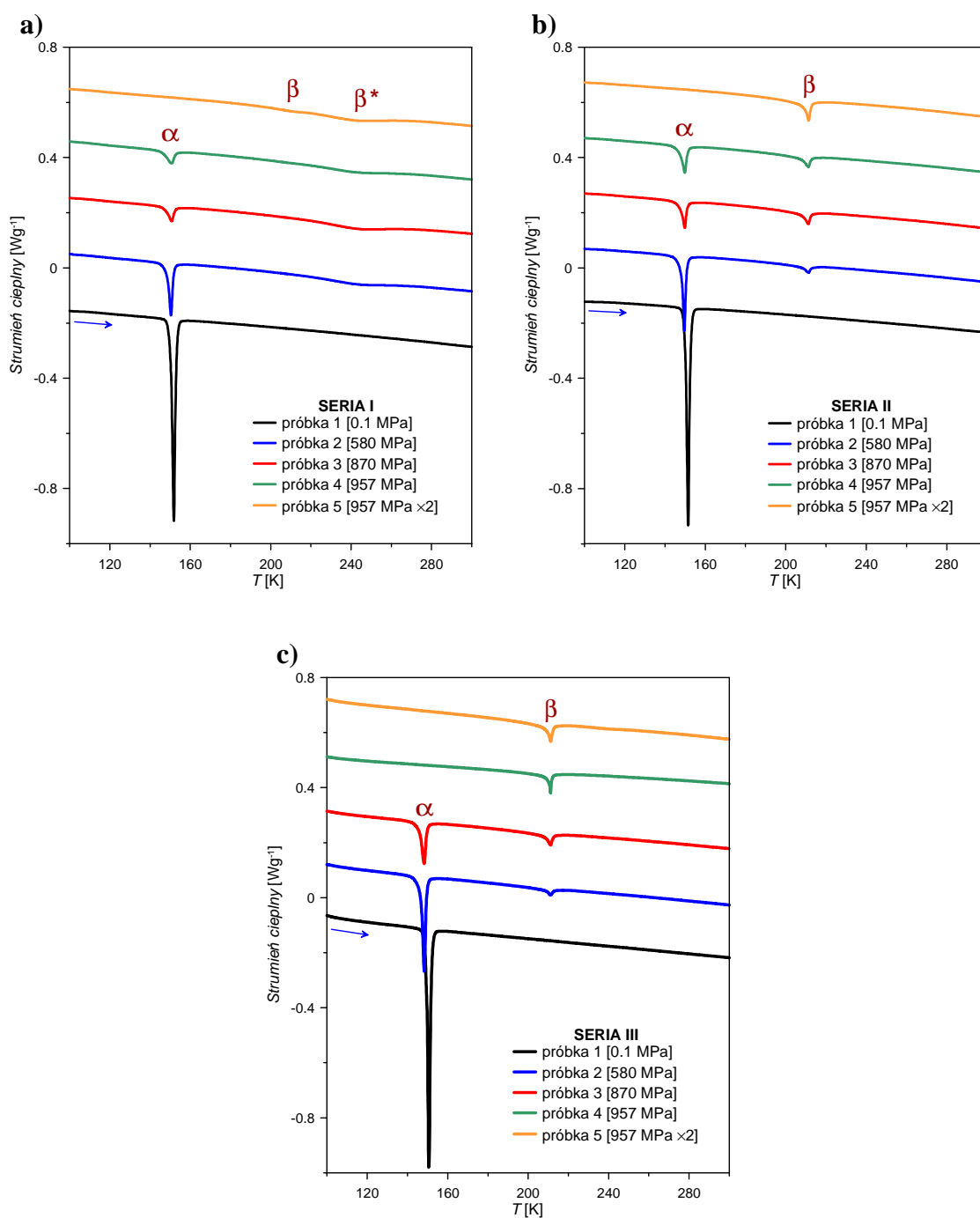
Badania kalorymetryczne pokazały, że obie formy etoksylsulfonianu guanidyniowego są stabilne w szerokim zakresie temperatur aż do temperatury topnienia (rysunek 9.1). Oznacza to, że niemożliwe jest przekształcenie jednej formy w drugą przy użyciu temperatury jako parametru termodynamicznego. Dlatego też podjęto próbę zbadania wpływu wysokiego ciśnienia na własności fizyczne i przemiany fazowe w kryształach *polimorfu I* etoksylsulfonianu guanidyniowego.



Rysunek 9.1. Sytuacja fazowa *polimorfu I* i *polimorfu II* w ciśnieniu normalnym. Pomiary wykonano w cyklu grzania z prędkością 10 K/min.

Kryształy *polimorfu I* zostały osuszone i zmielone. Następnie przy użyciu prasy hydraulicznej do czterech z pięciu próbek przyłożono ciśnienie o różnej wartości. Czas, w którym przykładano maksymalne (odpowiednie dla danej próbki) ciśnienie był porównywalny i wynosił od 20 do 25 sekund. Po obniżeniu ciśnienia w celu zbadania sytuacji fazowej przygotowanych materiałów wykonano pomiary metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 9.2(a). Aby uniknąć nakładania się przebiegów do wyników uzyskanych dla próbek od 2 do 5 dodano stałą wartość liczbową. Dla próbki 1, do której nie przykładano ciśnienia, w cyklu grzania zaobserwowano pojedynczy ostry pik, charakterystyczny dla przemiany fazowej występującej w *polimorfie I*, dalej oznaczany jako α . Próbka numer 2 została poddana ciśnieniu ok. 580 MPa. Charakter anomalii został zachowany, jednakże pole powierzchni pików znacznie zmalało. Ponadto w temperaturze ok. 240 K zaobserwowano dodatkową rozmytą anomalię (dalej oznaczaną jako β^*). Przyłożenie ciśnienia 870 i 957 MPa, odpowiednio dla próbek 3 i 4, spowodowało dalsze zmniejszanie powierzchni pików anomalii α , natomiast dla próbki numer 5, do której ciśnienie przykładano dwukrotnie, zaobserwowano całkowity jej zanik. Dokładna analiza krzywej nr 5 pozwala stwierdzić, że posiada ona dwa niewielkie minima (patrz rysunek 9.2(a) – linia pomarańczowa). Oprócz anomalii β^* występującej w okolicy 245 K pojawiła się anomalia przy 211 K, oznaczana dalej jako β . Należy podkreślić, że anomalia β występuje w temperaturze, w której obserwuje się przemianę fazową II-go rodzaju w *polimorfie II*.

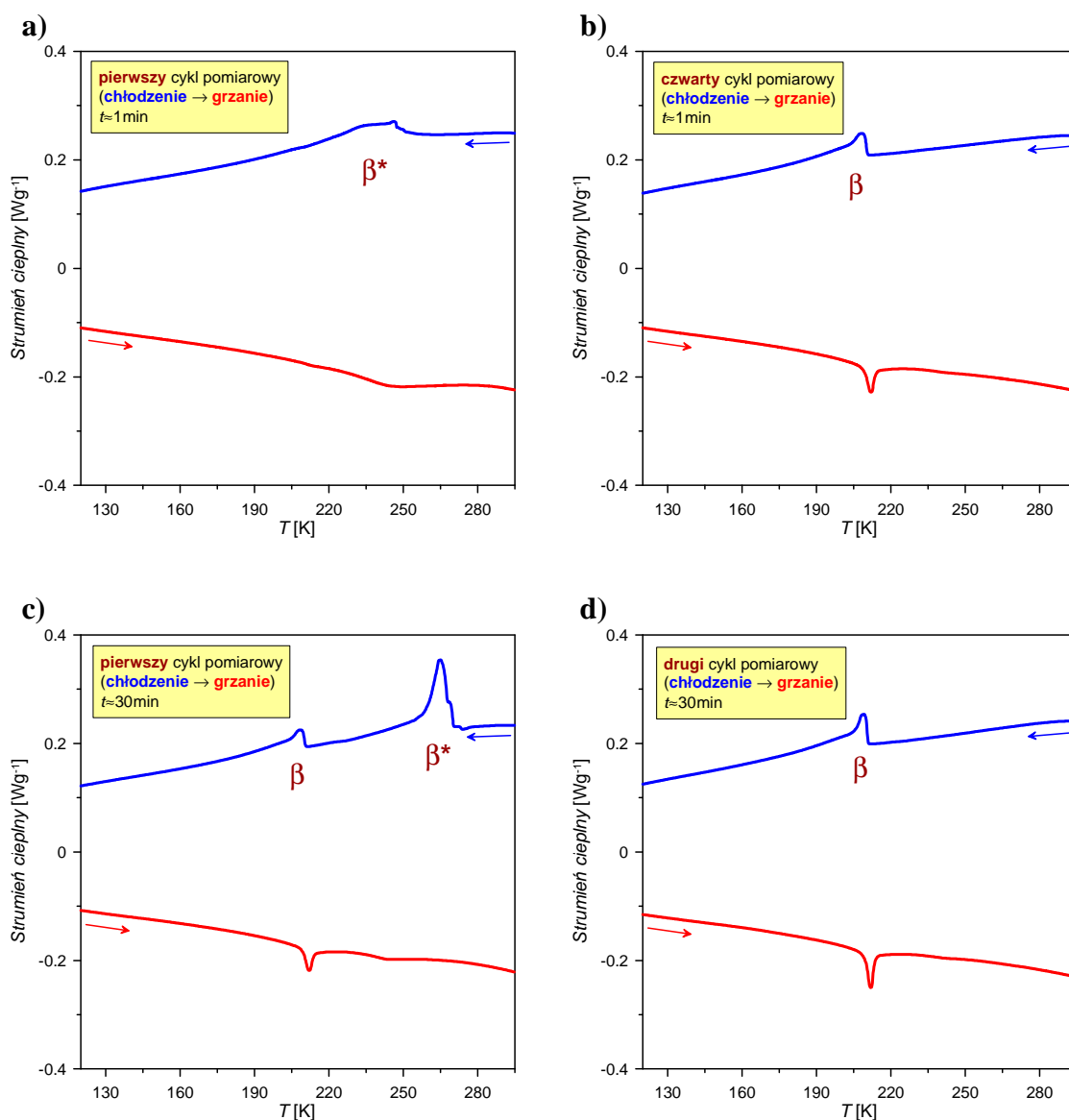
Pomiary DSC zostały powtórzone dla tych samych próbek po 19 (seria 2) i 125 dniach (seria 3). W serii 2 (rysunek 9.2(b)) charakter przemiany fazowej oraz pole powierzchni pików obserwowane dla próbki 1 pozostały niezmiennicze, co potwierdza jej stabilność w czasie, natomiast dla pozostałych próbek (2–5) zaobserwowano zanik anomalii β^* . Możliwość całkowitego przeprowadzenia *polimorfu I* w *polimorf II* przy zastosowaniu ciśnienia potwierdza krzywa zarejestrowana dla próbki nr 5. W badanym zakresie temperaturowym zaobserwowano tylko jedną anomalię β charakterystyczną dla *polimorfu II*, co świadczy o całkowitej przebudowie *polimorfu I* w *polimorf II*. W serii 3 pomiary wykonano po 125 dniach od momentu przyłożenia ciśnienia (rysunek 9.2(c)). Najistotniejszą zmianę zaobserwowano dla próbki nr 4, w której nastąpiła całkowita transformacja *polimorf I* \rightarrow *polimorf II*, czego dowodem jest zanik anomalii α .



Rysunek 9.2. Transformacja *polimorf I* \rightarrow *polimorf II* wymuszona ciśnieniem niehydrostatycznym. Pomiary DSC wykonane: a) bezpośrednio po przyłożeniu ciśnienia; b) 19 dni po przyłożeniu ciśnienia; c) 125 dni po przyłożeniu ciśnienia.

W zastosowanej metodzie do trzech z pięciu badanych próbek przykładano różne wartości ciśnienia w jednakowym (porównywalnym) czasie, natomiast do próbki nr 5 ciśnienie przykładano dwukrotnie. W kolejnym etapie badań zmieniono warunki początkowe. Wartość przykładanego ciśnienia była jednakowa dla wszystkich badanych próbek ($p \approx 870$ MPa), natomiast czas (t) w którym przykładano ciśnienie był różny

i maksymalnie wyniósł ok. 30 minut. Wyniki otrzymane z pomiarów metodą DSC dla $t \approx 1$ oraz $t \approx 30$ min przedstawiono na rysunku 9.3.



Rysunek 9.3. Proces transformacji *polimorf I* → *polimorf II* dla próbek poddanych działaniu ciśnienia $p \approx 870$ MPa w czasie $t \approx 1$ min (a, b) oraz $t \approx 30$ min (c, d).

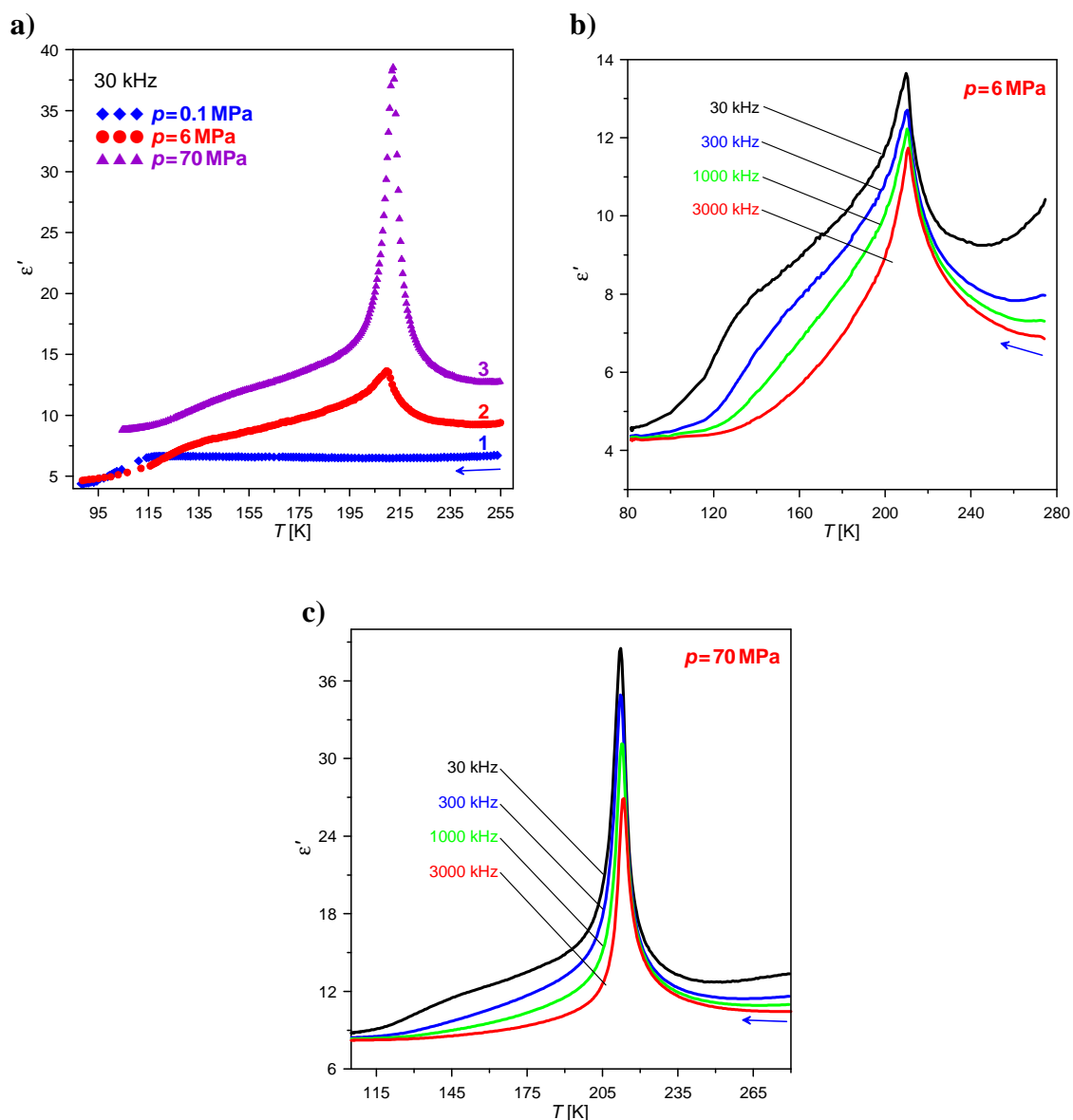
Dla próbki, do której ciśnienie przykładane było przez ok. 1 min, w pierwszym cyklu pomiarowym (chłodzenie → grzanie) zaobserwowano tylko występowanie rozmytej anomalii β^* (rysunek 9.3(a)), natomiast nie zarejestrowano anomalii α właściwej dla *polimorfu I* oraz anomalii β charakterystycznej dla *polimorfu II*. Cykliczne powtarzanie procedury (chłodzenie → grzanie) powodowało stopniowy zanik anomalii β^* oraz wzrost anomalii β . Podczas cyklu czwartego w badanym zakresie temperaturowym występuje już tylko anomalia β , co pokazano na rysunku 9.3(b).

Wyniki uzyskane dla próbki poddanej działaniu ciśnienia w czasie $t = 30$ min przedstawiono na rysunku 9.3(c). Widać wyraźnie, że już w pierwszym cyklu pomiarowym oprócz anomalii β^* zarejestrowano również występowanie anomalii β . Wyniki uzyskane w drugim cyklu pomiarowym pokazują, że w badanej próbce nastąpiła całkowita transformacja formy I do formy II etoksulfonianu guanidyniowego (rysunek 9.3(d)). Kolejne cykle pomiarowe nie wpłynęły na charakter zaobserwowanych anomalii oraz na sytuację fazową próbki.

9.1.2. Transformacja *polimorf I* \rightarrow *polimorf II* wymuszona ciśnieniem hydrostatycznym

W celu potwierdzenia uzyskanych wyników w kolejnym etapie badań wykonano pomiary temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej *polimorfu I* dla różnych ciśnień hydrostatycznych. Do pomiaru użyto próbek polikrystalicznych przygotowanych w pastylkarce. Pastylki były wykonywane przy użyciu możliwie najniższego ciśnienia a następnie sprawdzane metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej. Pomiary DSC pokazały, że tak przygotowane próbki wykazują tylko przemianę charakterystyczną dla *polimorfu I*.

Zmiany temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej wywołane na skutek przyłożonego ciśnienia hydrostatycznego przedstawiono na rysunku 9.4(a). W pierwszej fazie wykonano pomiar w ciśnieniu normalnym (rysunek 9.4(a) – krzywa nr 1). Uzyskane dane potwierdziły temperaturę oraz charakter niskotemperaturowej przemiany fazowej *polimorfu I*. W kolejnym kroku zwiększono ciśnienie hydrostatyczne do ok. 6 MPa (rysunek 9.4(a) – krzywa nr 2). Okazało się, że w badanym przedziale temperaturowym widoczna jest tylko anomalia charakterystyczna dla *polimorfu II* etoksulfonianu guanidyniowego. Świadczy o tym zarówno charakter krzywej oraz temperatura zaobserwowanej przemiany fazowej $T_C = 211$ K. Ugięcie krzywej nr 2 w okolicy 130 K związane jest z dyspersją częstotliwościową występująca w fazie niskotemperaturowej *polimorfu II*, co dokładnie pokazano na rysunku 9.4(b).



Rysunek 9.4. Część rzeczywista przenikalności elektrycznej etoksulfonianu guanidyniowego zmierzona w cyklu chłodzenia: a) dla wybranych ciśnień hydrostatycznych przy częstotliwości 30 kHz, b) w ciśnieniu 6 MPa dla różnych częstotliwości oraz c) w ciśnieniu 70 MPa dla różnych częstotliwości.

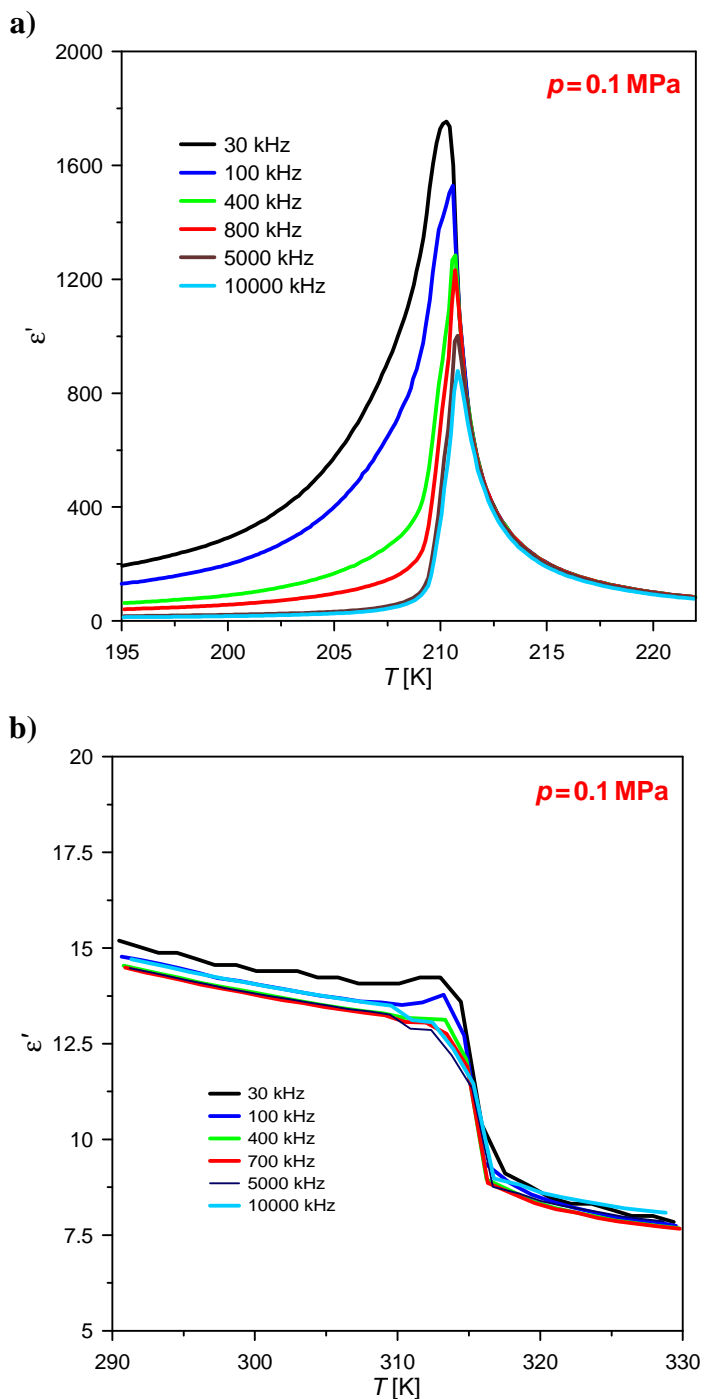
Przykładanie wyższych ciśnień powoduje zwiększenie stopnia transformacji z formy I do formy II (rysunek 9.4(a) – krzywa nr 3). Obszary o zdefektowanej strukturze, powstałe po przyłożeniu ciśnienia hydrostatycznego, wraz z jego wzrostem porządkują się, co przekłada się na systematyczny wzrost przenikalności elektrycznej ϵ'_{\max} (rysunek 9.4(c)). Zwiększanie ciśnienia powoduje również przesuwanie T_C w stronę wyższych temperatur.

9.1.3. Transformacja *polimorf I* → *polimorf II* – dyskusja wyników

Zastosowanie wyżej przedstawionych metod pozwoliło na trwałe w czasie przeprowadzenie formy I etoksulfonianu guanidyniowego w formę II. Jednak ze względu na różną metodykę, proces transformacji przebiegał w odmienny sposób. W metodzie pierwszej i drugiej wysokie ciśnienie (niehydrostatyczne) przykładano jedynie na początku – w temperaturze pokojowej, natomiast pomiar odbywał się w ciśnieniu normalnym w zakresie od 300 do 95 K. W metodzie trzeciej zakres mierzonych temperatur był podobny (od 320 do 90 K), natomiast główną różnicą była stała obecność ciśnienia hydrostatycznego o określonej wartości, przykładanego w temperaturze pokojowej. Porównując wyniki uzyskane metodami pierwszą i drugą można stwierdzić, że istotniejszą rolę w procesie transformacji *polimorf I* → *polimorf II* odgrywa czas, w którym ciśnienie jest przykładane do próbki niż wartość tego ciśnienia. Bardzo ważny okazał się również czynnik temperaturowy. Doskonałym przykładem są pomiary DSC wykonane dla próbki, do której ciśnienie niehydrostatyczne przykładano przez ok. 1 min. Jak pokazano, cykliczne powtarzanie procedury pomiarowej chłodzenie → grzanie, a więc zmiana temperatury, pomaga w przebudowie struktury powodując zanik anomalii β^* i wzrost anomalii β . Przeprowadzone badania pokazały, że najbardziej efektywną metodą jest metoda trzecia, w której przyłożenie stosunkowo niskiego ciśnienia hydrostatycznego oraz zmiana temperatury skutkuje przejściem formy I w formę II.

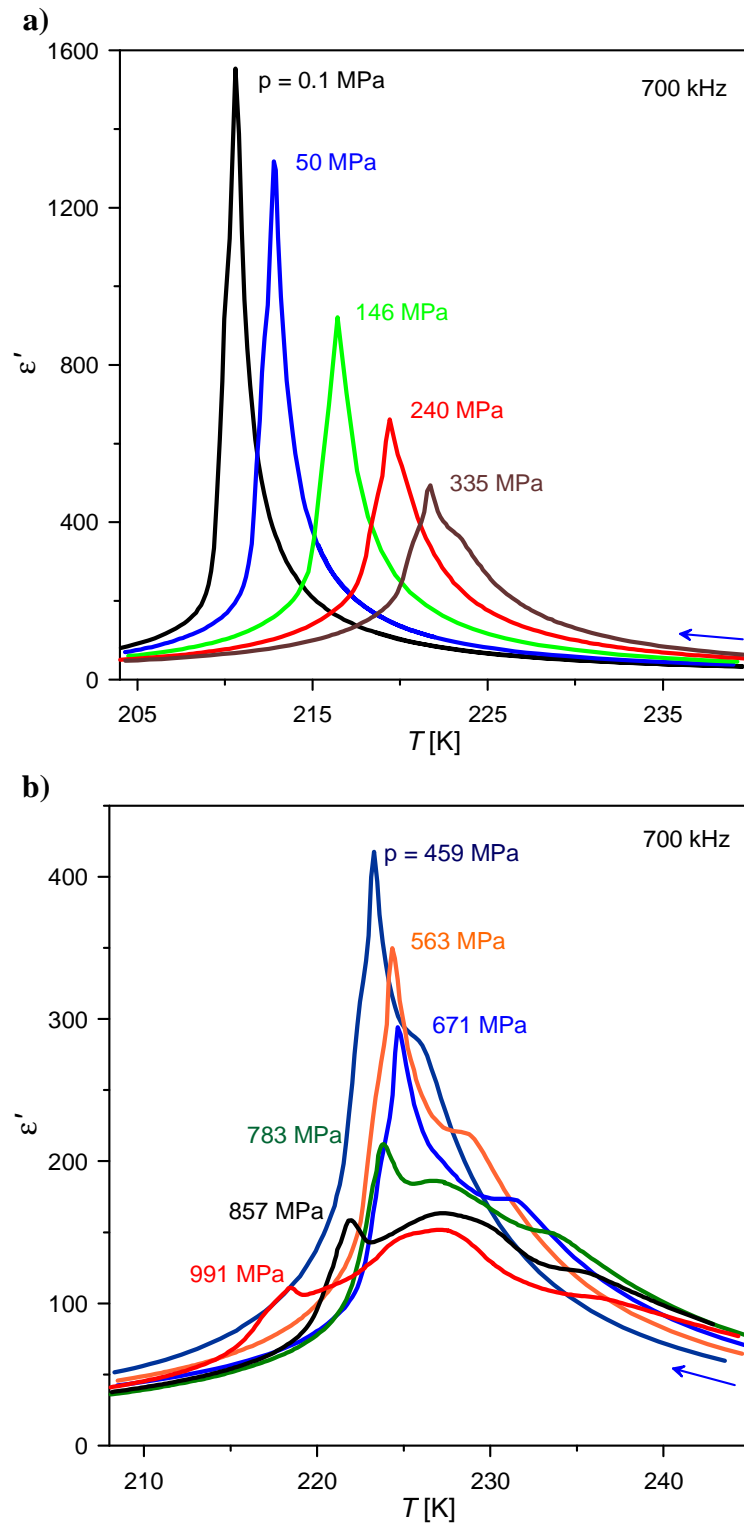
9.2. Badania ciśnieniowe *polimorfu II*

Na rysunku 9.5 przedstawiono część rzeczywistą przenikalności elektrycznej *polimorfu II* etoksylsulfonianu guanidyniowego zmierzoną w okolicy przemian fazowych przy ciśnieniu normalnym.



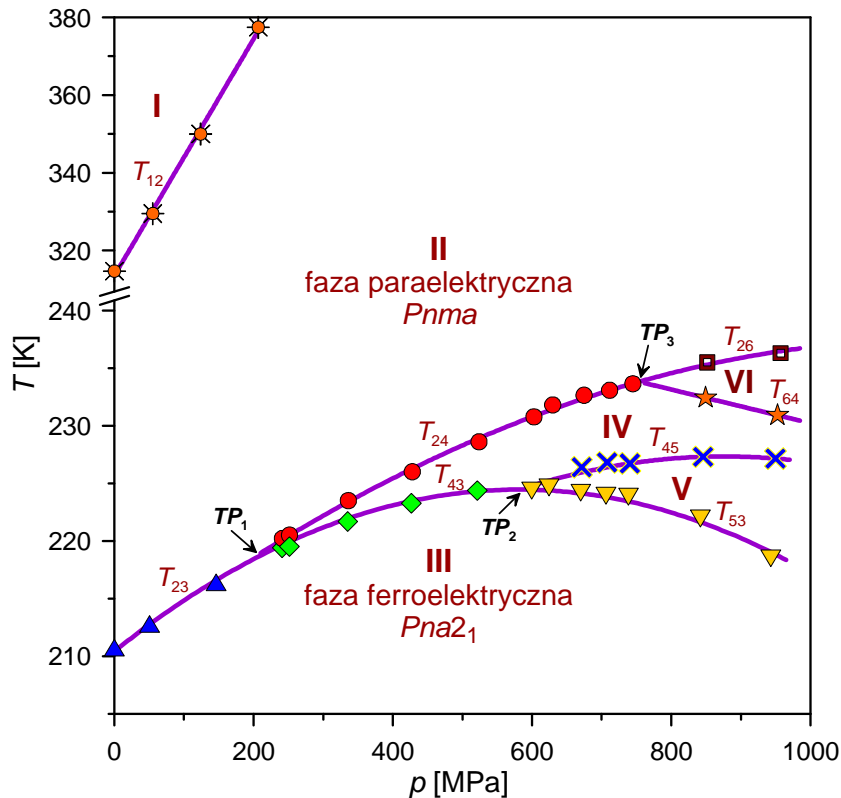
Rysunek 9.5. Przenikalność elektryczna *polimorfu II* etoksylsulfonianu guanidyniowego zmierzona w cyklu grzania dla próbki monokrystalicznej w kierunku [001], przy ciśnieniu normalnym: a) w pobliżu przemiany niskotemperaturowej (ferroelektrycznej); b) w pobliżu przemiany wysokotemperaturowej.

Przykładanie coraz wyższych ciśnień hydrostatycznych powodowało systematyczne obniżanie maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej oraz przesunięcie T_C w stronę wyższych temperatur (rysunek 9.6).



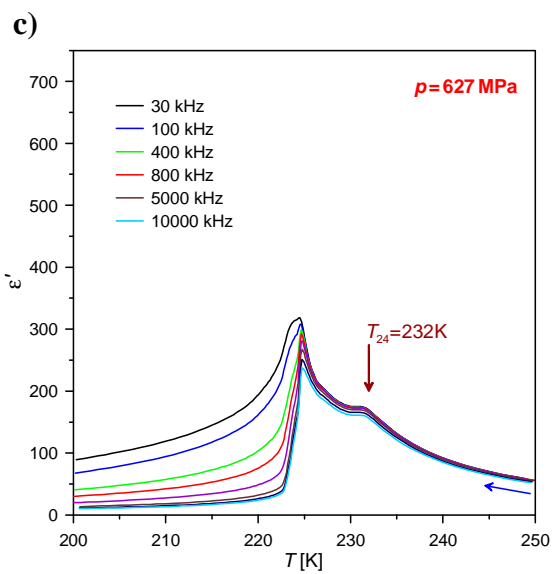
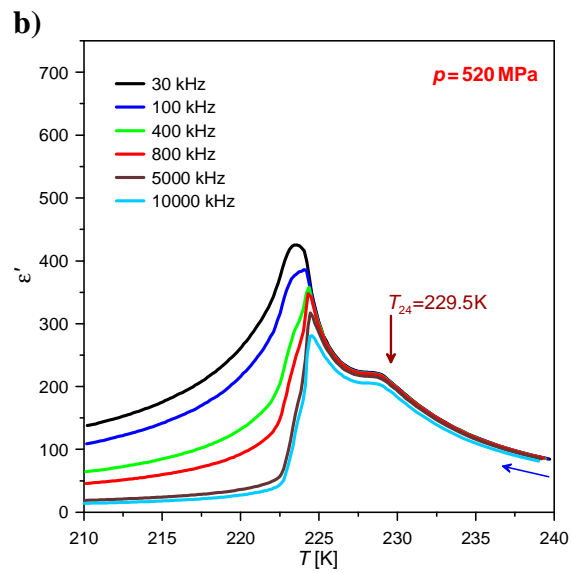
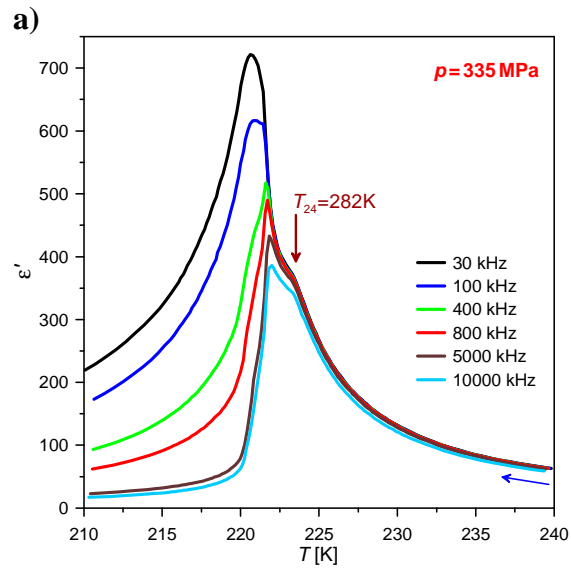
Rysunek 9.6. Przenikalność elektryczna ϵ' *polimorfu II* etoksulfonianu guanidyniowego zmierzona podczas ochładzania próbki dla wybranych ciśnień hydrostatycznych w zakresie do 360 MPa (a) oraz powyżej 450 MPa (b).

Wpływ ciśnienia na temperatury przemian fazowych został przedstawiony na diagramie fazowym p - T pokazanym na rysunku 9.7. Granice przejść fazowych obserwowane w zakresie temperaturowym poniżej 240 K, zostały wykreślone w oparciu o wyniki uzyskane dla trzech różnych próbek monokrystalicznych etoksylsulfonianu guanidyniowego, a widoczne punkty reprezentują temperatury przemian fazowych wyznaczone w cyklach chłodzenia.



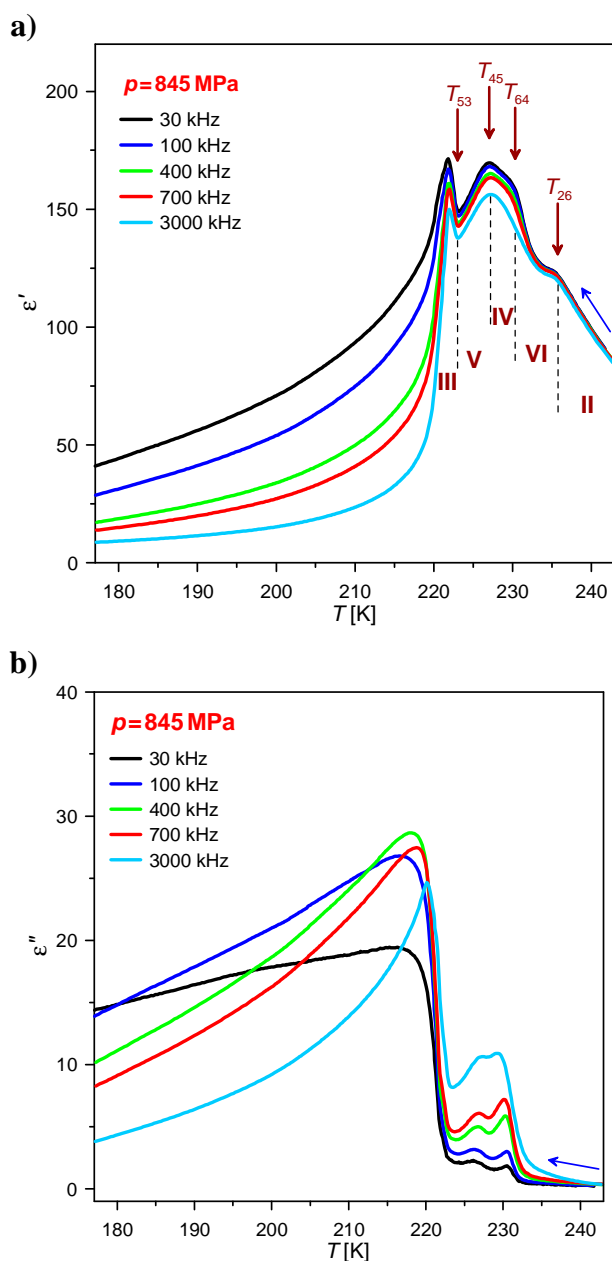
Rysunek 9.7. Diagram fazowy p - T polimorfu II etoksylsulfonianu guanidyniowego.

Przy ciśnieniu ok. 240 MPa w temperaturze 220 K zaobserwowano nową anomalię, związaną z przemianą fazową wymuszoną ciśnieniem hydrostatycznym (patrz rysunek 9.6(a) – linia czerwona oraz rysunek 9.7). Oznacza to pojawienie się nowej fazy (faza IV) pomiędzy fazami II i III. Zwiększanie ciśnienia, powodowało systematyczne przesuwanie temperatury T_{24} w stronę wyższych temperatur oraz zmniejszenie wartości przenikalności elektrycznej ϵ' co pokazano na rysunku 9.8.

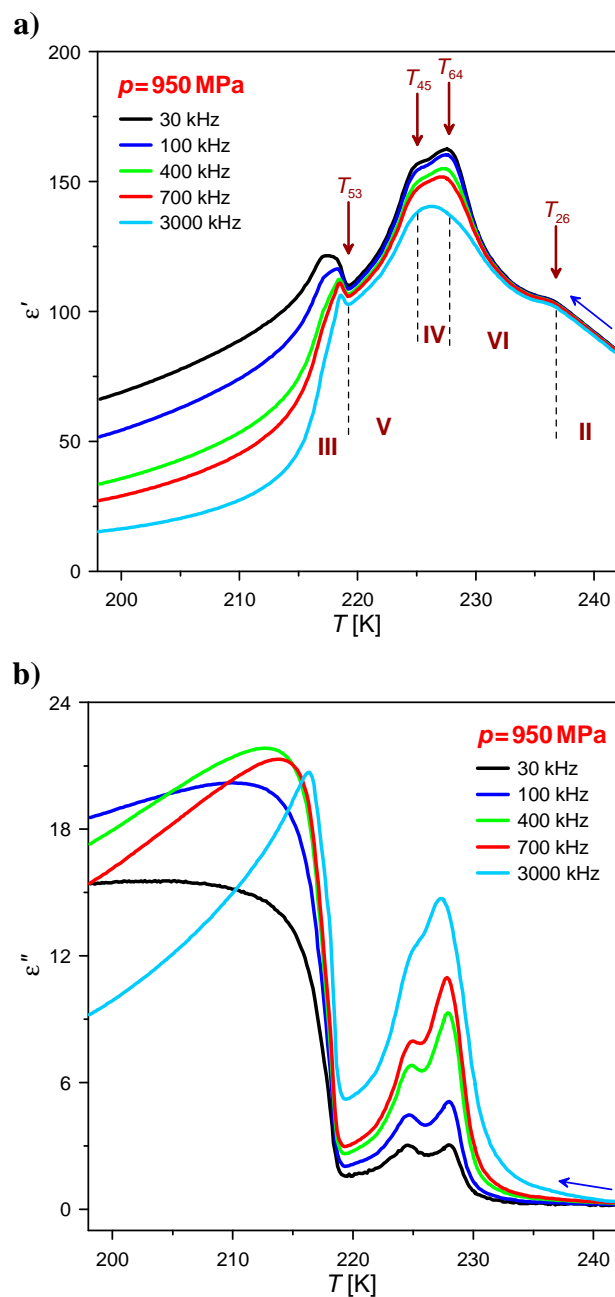


Rysunek 9.8. Część rzeczywista przenikalności elektrycznej *polimorfu II* przy ciśnieniu 336 MPa (a), 520 MPa (b) oraz 627 MPa (c).

W ciśnieniach powyżej 600 MPa pomiędzy fazami III i IV pojawia się faza V. Przyłożenie ciśnienia wyższego niż 760 MPa skutkuje kolejną fazą indukowaną ciśnieniem (faza VI), którą obserwuje się pomiędzy fazami II i IV. Anomalie dielektryczne związane z przemianami II–VI, VI–IV, IV–V oraz V–III widoczne są w zależnościach temperaturowych przenikalności dielektrycznej pokazanych na rysunku 9.9 dla ciśnienia 845 MPa. Obecność przemian fazowych potwierdzają wyniki uzyskane w ciśnieniu 950 MPa (rysunek 9.10), dla których otrzymano lepszą separację nowych przemian fazowych. Widać to zwłaszcza w zakresie niskich częstotliwości na rysunku 9.10(b), na którym przedstawiono zależność $\varepsilon''(T)$.



Rysunek 9.9. Odpowiedź dielektryczna *polimorfu II* etoksulfonianu guanidyniowego: część rzeczywista (a) i część urojona (b) zespolonej przenikalności elektrycznej dla $p = 845 \text{ MPa}$.



Rysunek 9.10. Odpowiedź dielektryczna *polimorfu II* etoksulfonianu guanidyniowego - część rzeczywista (a) i część urojona (b) dla $p = 950 \text{ MPa}$.

9.2.1. Dyskusja diagramu fazowego p - T *polimorfu II*

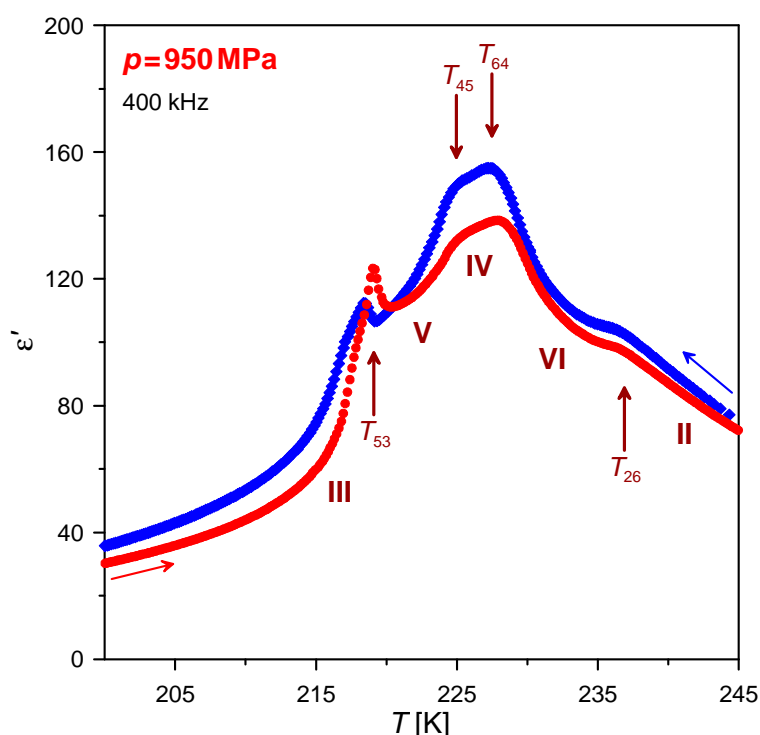
Wyniki badań ciśnieniowych można wykorzystać do wyznaczenia parametrów termodynamicznych przemian fazowych, szczególnie w sytuacji, gdy jest to trudne do uzyskania innymi metodami. Przekształcając równanie Clausiusa-Clapeyrona (18) można, przy znanych wartościach współczynnika ciśnieniowego dT_{12}/dp oraz zmiany

entropii ΔS , wyznaczyć skok objętości ΔV . Taką procedurę zastosowano do wyznaczenia zmiany objętości przy przemianie z fazy II do fazy I. Linię przemian fazowych z fazy II do fazy I (patrz rysunek 9.7) można opisać zależnością:

$$T_{12} = 0.305 * p \text{ [MPa]} + 313.52 \text{ [K]}, \quad (57)$$

stąd $dT_{12}/dp = 0.305 \text{ K/MPa}$. Podstawienie tego współczynnika oraz zmiany entropii ΔS wyznaczonej na podstawie pomiarów DSC do równania (18) pozwoliło oszacować względną zmianę objętości kryształu na ok. 1.8%. Tak duża wartość tłumaczy zachowanie się kryształu, który ulega silnemu zdefektowaniu po przejściu do fazy wysokotemperaturowej. Podczas prowadzonych badań dielektrycznych w funkcji temperatury i ciśnienia powodowało to odklejanie elektrod, zwłaszcza przy przejściu powrotnym, co uniemożliwiało kontynuację pomiarów oraz wiązało się z każdorazową wymianą badanej próbki. Silna deformacja struktury krystalicznej w temperaturze T_{21} uniemożliwiła wykonanie badań strukturalnych w fazie I.

Ze wzrostem przykładanego ciśnienia w kryształach *polimorfu II* pojawiają się trzy nowe przemiany fazowe. Charakter zaobserwowanych anomalii, pozwala przypuszczać, że są to przemiany fazowe II-go rodzaju (rysunek 9.11).



Rysunek 9.11. Część rzeczywista przenikalności elektrycznej *polimorfu II* mierzona w 950 MPa podczas ochładzania oraz ogrzewania próbki.

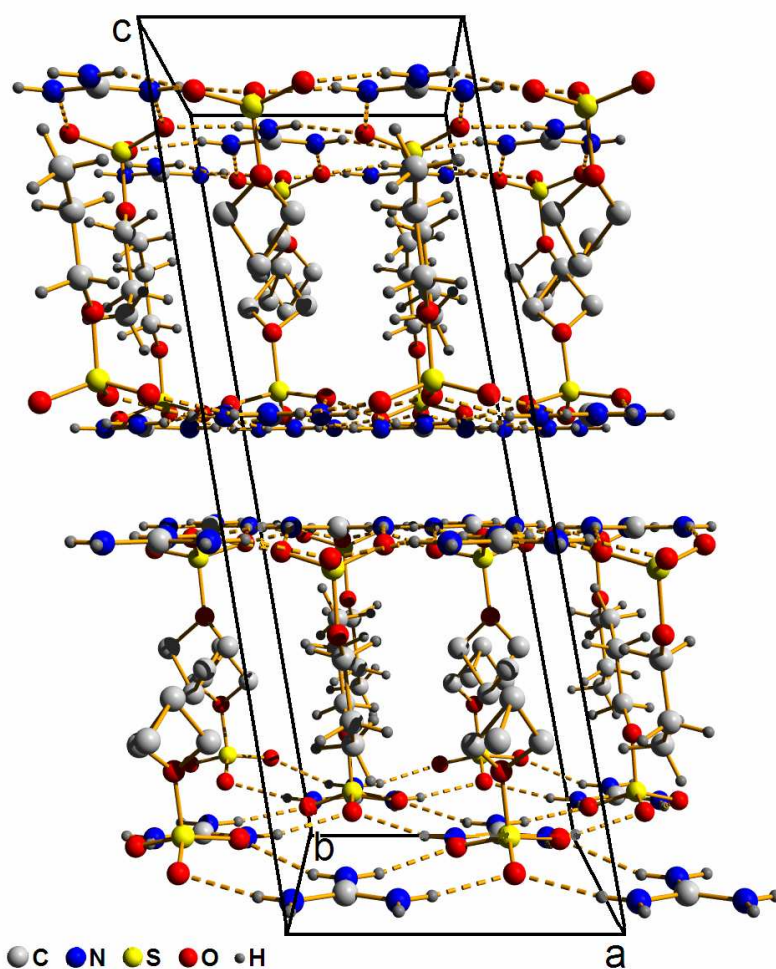
Analiza odpowiedzi dielektrycznej w okolicy przemian indukowanych ciśnieniem pokazuje istotne różnice w wartościach ε' pomiędzy cyklami chłodzenia i grzania. Szczególnie wyraźnie widoczne jest to w obrębie fazy IV, co sugeruje, że może to być faza modulowana. Podobne zachowanie przenikalności elektrycznej obserwuje się m.in. w kryształach Rb_2ZnBr_4 czy też K_2ZnCl_4 , w zakresie temperatur obejmujących fazy niewspółmierne [92, 93]. Należy jednak podkreślić, że na podstawie wykonanych pomiarów nie można tego stwierdzić w sposób jednoznaczny. Problem ten wymaga dalszych szczegółowych badań, w tym badań strukturalnych w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych (np. przy zastosowaniu kowadeł diamentowych) oraz w niskiej temperaturze – poniżej 235 K.

Fitowanie granic fazowych, oznaczonych na diagramie p - T liniami ciągłymi pozwoliło wyznaczyć współrzędne punktów potrójnych TP_1 (210 MPa, 219 K), TP_2 (585 MPa, 224.5 K) oraz TP_3 (755 MPa, 234 K).

10. PROPOKSYSULFONIANU GUANIDYNIOWY

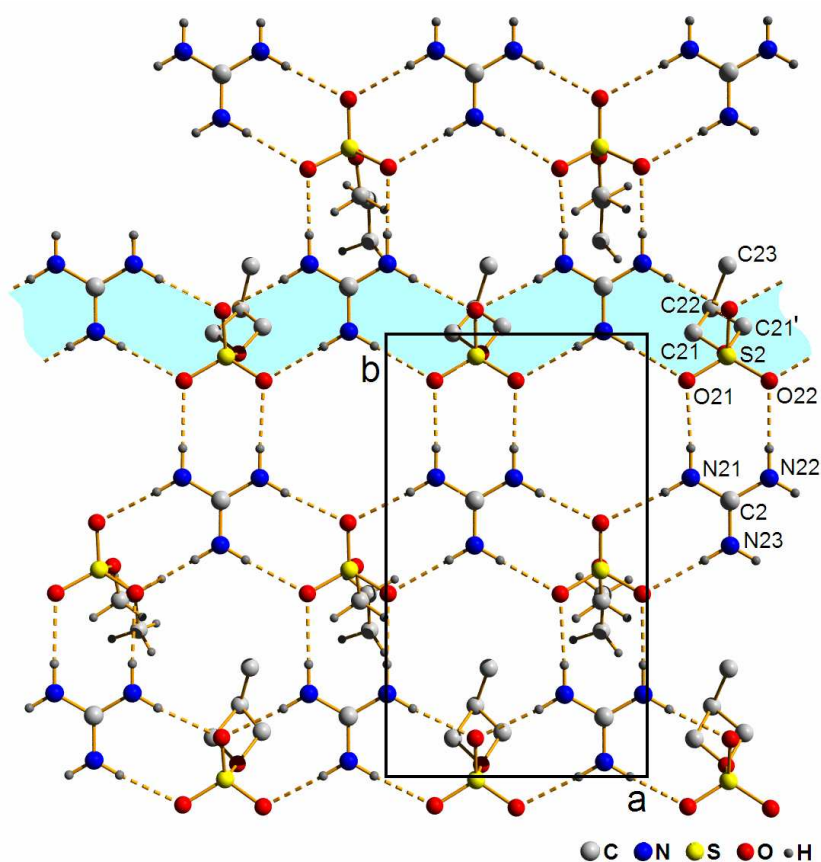
10.1. Struktura propoksylsulfonianu guanidyniowego

Propoksylsulfonian guanidyniowy $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+ \cdot [\text{SO}_3\text{OC}_3\text{H}_7]^-$, krystalizuje w układzie jednoskośnym o symetrii grupy przestrzennej $P2_1/c$. W temperaturze 190 K komórka elementarna ma następujące parametry: $a = 7.4619(15) \text{ \AA}$, $b = 12.5953(25) \text{ \AA}$, $c = 21.1885(42) \text{ \AA}$, $\beta = 99.883(30)^\circ$, $V = 1961.85(70) \text{ \AA}^3$. Model struktury pokazano na rysunku 10.1.



Rysunek 10.1. Fragment struktury propoksylsulfonianu guanidyniowego w temperaturze 190 K, widziany w kierunku [010]. Dla przejrzystości rysunku pominięto atomy wodoru nieuporządkowanej grupy propoksylowej.

Kryształ zbudowany jest z podwójnych warstw, ułożonych w kierunku [001]. Podobny motyw strukturalny zaobserwowano w *polimorfie I* etoksylsulfonianu guanidyniowego, w którym podwójne warstwy są ułożone w kierunku [010] [16] (patrz rysunek 7.3) oraz w kryształach metoksylsulfonianu guanidyniowego (patrz rysunek 6.1). Również w tym przypadku każda podwójna warstwa składa się z dwóch lekko pofałdowanych warstw GS. W jej skład wchodzi kationy guanidyniowe $[C(NH_2)_3]^+$ oraz grupy SO_3 połączone wiązaniami wodorowymi N–H...O co pokazano na rysunku 10.2. Długości wiązań N–H...O zawierają się w przedziale od 2.915(1) do 2.953(5) Å.



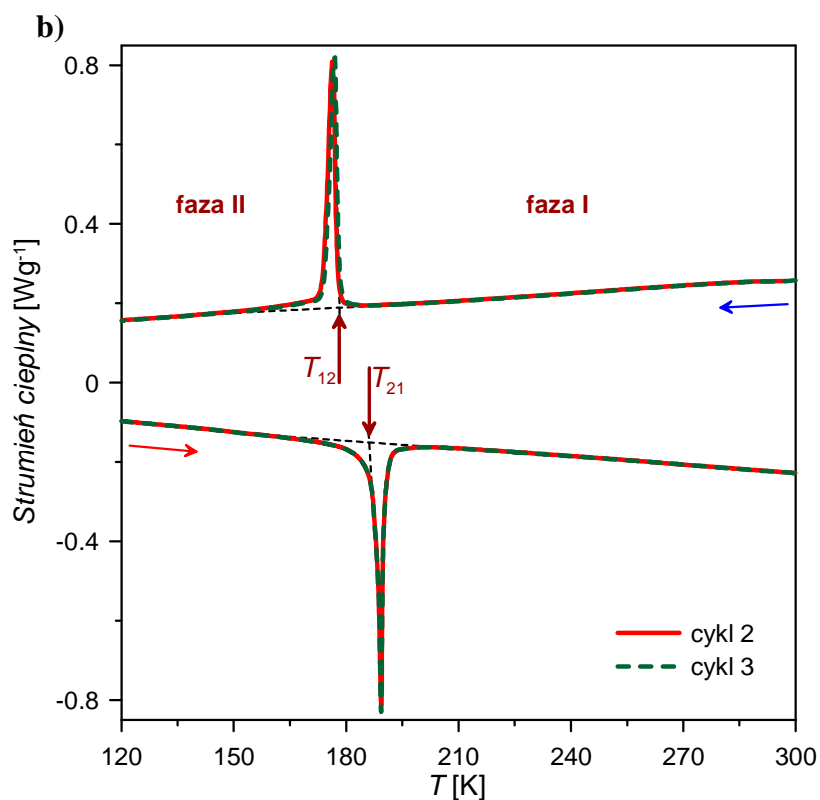
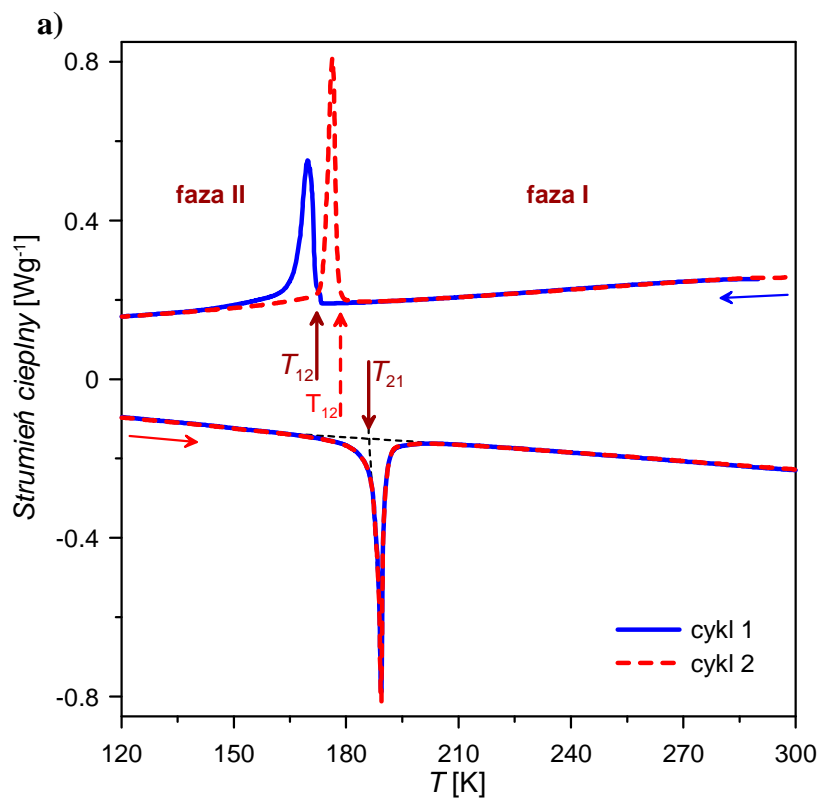
Rysunek 10.2. Widok pojedynczej warstwy GS propoksylsulfonianu guanidyniowego składającej się z kationów guanidyniowych i anionów sulfonowych połączonych wiązaniami wodorowymi N–H...O. Kolorem jasnoniebieskim zakreślono pojedynczą „taśmę”.

W kryształach propoksylsulfonianu guanidyniowego aniony sulfonowe występują w konformacji *cis* oraz w konformacji *trans*. Badania strukturalne wykonane w temperaturze 190 K pokazały, że aniony o konformacji *cis* są nieuporządkowane. Na podstawie przyjętego modelu stwierdzono, że atom C21 z grupy propoksylowej może zajmować co najmniej dwa położenia, co pokazano na rysunku 10.2.

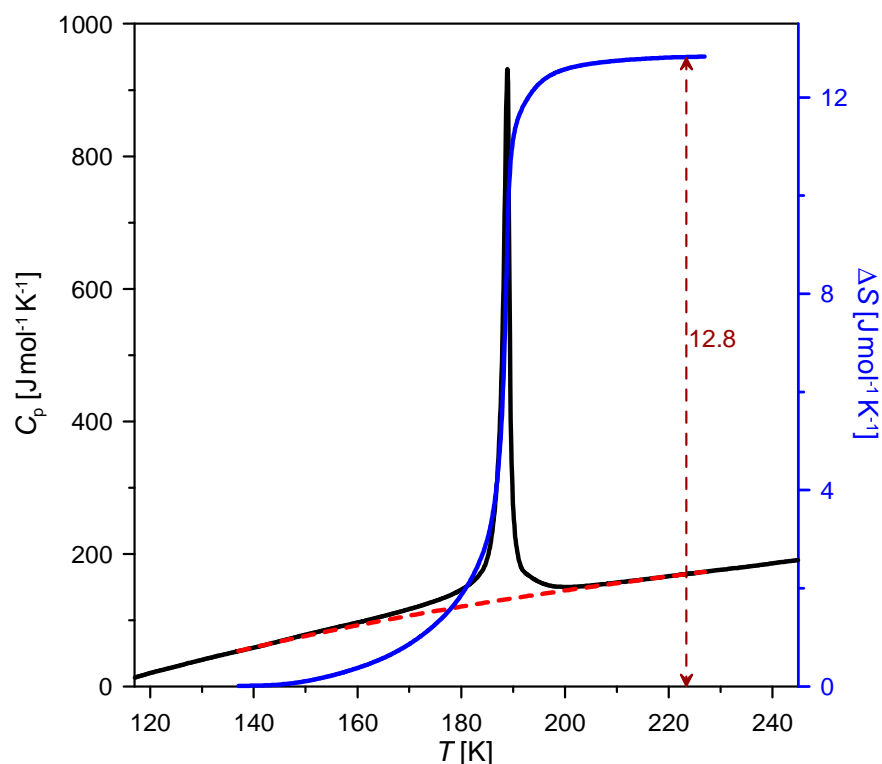
W przypadku anionów o konformacji *trans* obserwuje się stosunkowo duże elipsoidy drgań termicznych, co może również wskazywać na ich nieuporządkowanie.

10.2. Pomiary kalorymetryczne

Badania kalorymetryczne propoksylsulfonianu guanidyniowego wykonano w zakresie od 93 do 420 K. Temperatura topnienia substancji wynosi 392 K. W zakresie niskich temperatur zaobserwowano przemianę fazową pierwszego rodzaju. Dla dziewiczej próbki w pierwszym cyklu chłodzenia przemiana zachodzi w temperaturze $T_{12} = 172$ K, a przejście powrotne w $T_{21} = 186$ K (rysunek 10.3(a)). W drugim cyklu pomiarowym zaobserwowana anomalia ulega przesunięciu i zachodzi wcześniej w $T_{12} = 178$ K, natomiast temperatura przejścia powrotnego pozostaje stała. W kolejnych cyklach pomiarowych (chłodzenie/grzanie) temperatura przemiany oraz kształt zaobserwowanej anomalii nie ulegają zmianie (rysunek 10.3(b)). Wyniki badań kalorymetrycznych pozwalają stwierdzić, że przy ciśnieniu normalnym kryształ propoksylsulfonianu guanidyniowego ma dwie fazy. Faza wysokotemperaturowa będzie dalej oznaczana jako faza I, natomiast faza niskotemperaturowa jako faza II. Zmiany ciepła właściwego propoksylsulfonianu guanidyniowego w funkcji temperatury ilustruje rysunek 10.4. Całkowanie obszaru anomalnego według równania (50) pozwoliło na wyznaczenie całkowitej zmiany entropii związanej z tą przemianą. Otrzymaną wartość $\Delta S = (12.8 \pm 1.3) \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ można przyrównać do wyrażenia $R \ln(4.7)$ co wskazuje, że obserwowana przemiana jest typu porządek–nieporządek. Uzyskany wynik zgadza się z przedstawionymi wcześniej badaniami strukturalnymi wykonanymi w temperaturze 190 K, w których obserwowano nieuporządkowanie anionów sulfonowych w fazie wysokotemperaturowej. Widoczny na rysunku 10.4 efekt przedprzejściowy w zakresie temperatur od ok. 150 K do temperatury przemiany fazowej najprawdopodobniej świadczy o częściowym nieuporządkowaniu grupy propoksyłowej, które wzrasta wraz ze zbliżaniem się do temperatury T_{21} .



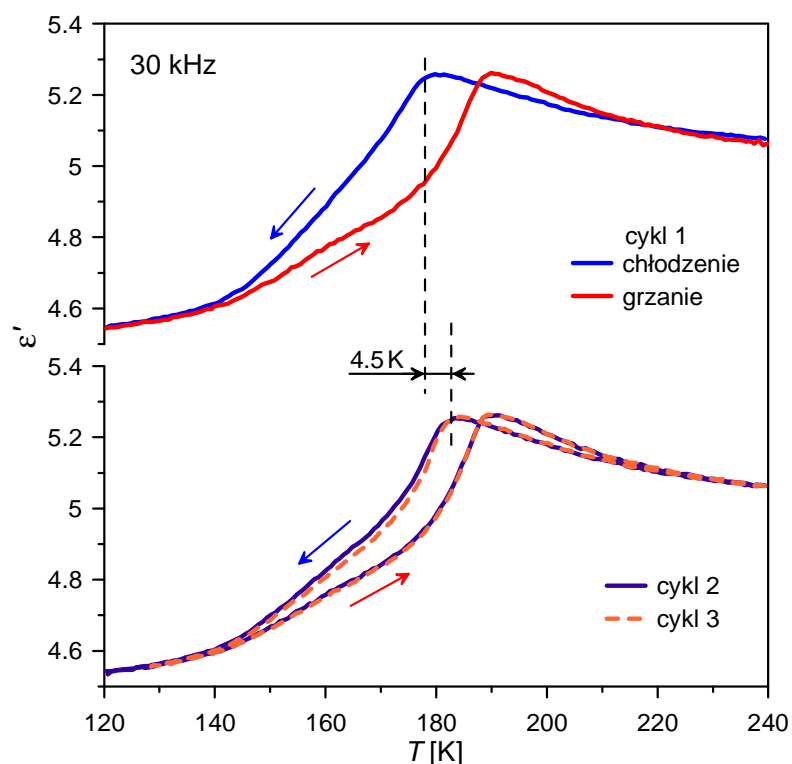
Rysunek 10.3. Niskotemperaturowa przemiana fazowa propoksulfonianu guanidyniowego w cyklu pierwszym i drugim (a) oraz w cyklu drugim i trzecim (b). Pomiary wykonano dla próbki monokrystalicznej o masie 7.99 mg przy prędkości zmian temperatury 10 K/min.



Rysunek 10.4. Ciepło właściwe C_p i zmiana entropii ΔS towarzyszące przejściu fazowemu w kryształach propoksulfonianu guanidyniowego. Linia przerywaną zaznaczono linię bazową określającą przebieg normalnej części C_p .

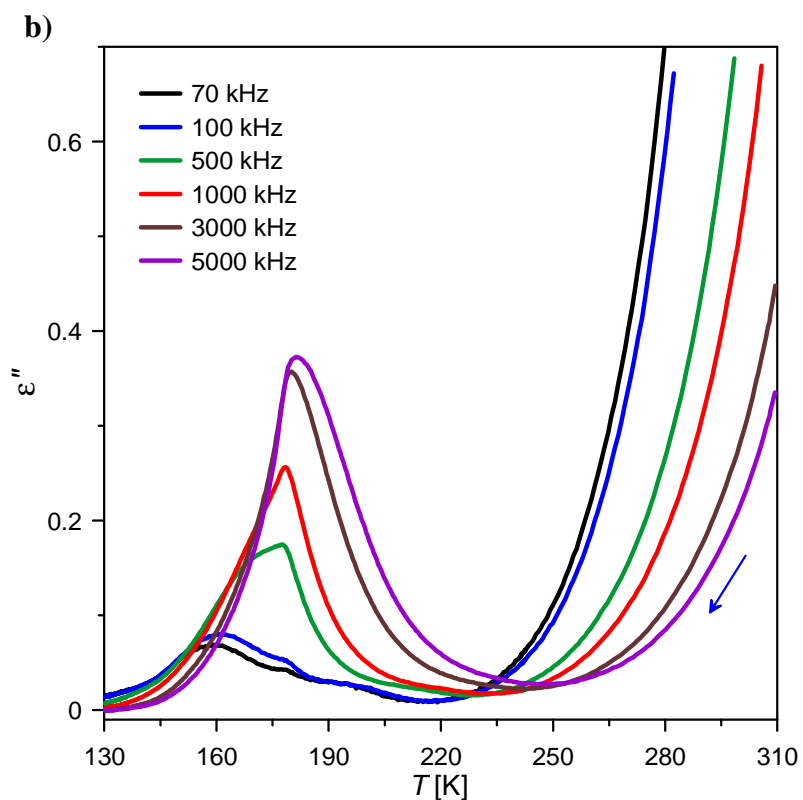
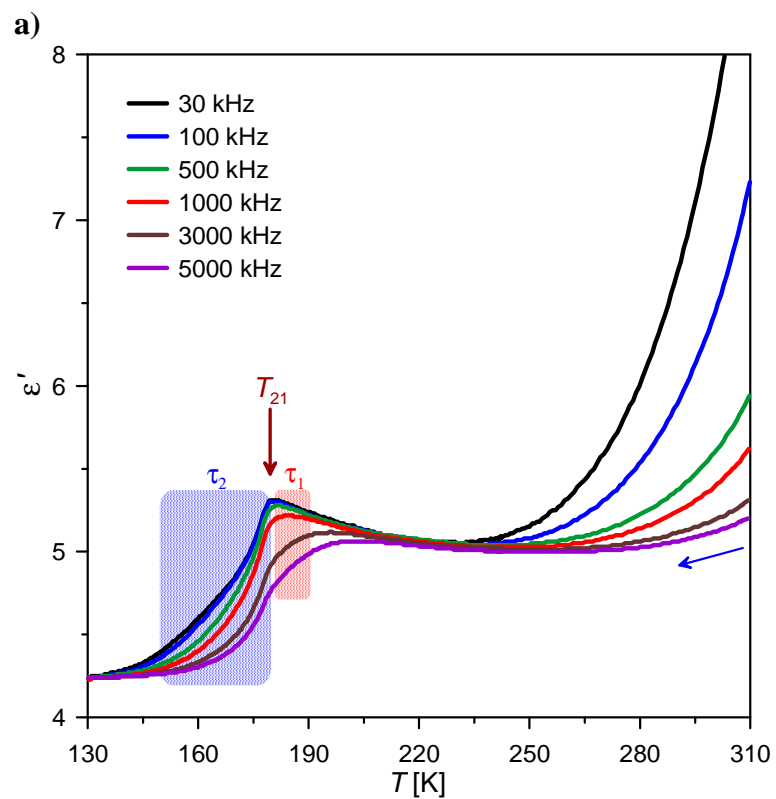
10.3. Pomiary dielektryczne

Badania dielektryczne prowadzone na próbkach polikrystalicznych potwierdziły wyniki uzyskane metodą DSC. Dla dziewiczej próbki w pierwszym cyklu chłodzenia przemiana fazowa zachodzi w temperaturze niższej, niż podczas kolejnych cykli pomiarowych (rysunek 10.5). Przesunięcie temperaturowe wynosi ok. 4.5 K i różni się nieznacznie od wyniku uzyskanego w pomiarach kalorymetrycznych (ok. 6 K). Przyczyną tej różnicy może być inna szybkość chłodzenia/grzania stosowana w obydwu metodach. W badaniach dielektrycznych $dT/dt = 0.3$ K/min, podczas gdy dla pomiarów DSC $dT/dt = 10$ K/min. Temperatura przemiany powrotnej jest jednakowa dla wszystkich cykli grzania i wynosi ok. 185 K.



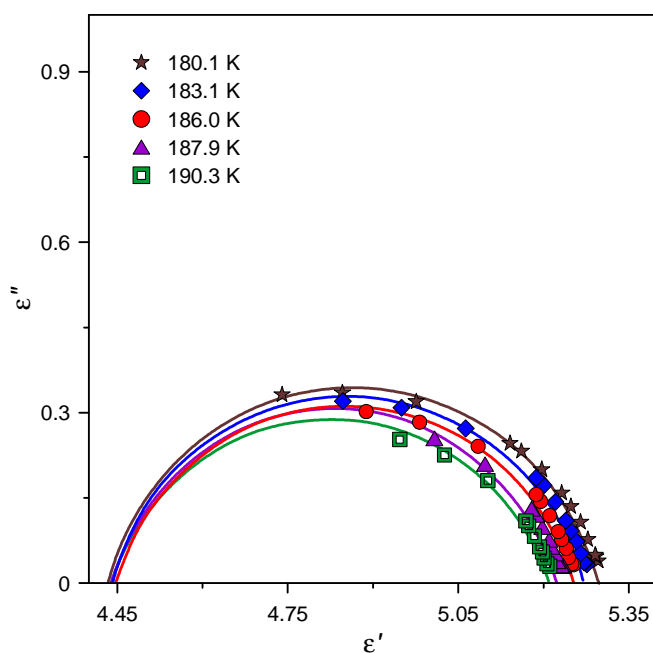
Rysunek 10.5. Temperaturowa zależność rzeczywistej części przenikalności elektrycznej ϵ' propoksulfonianu guanidyniowego mierzona w kolejnych cyklach chłodzenie/grzanie.

Odpowiedź dielektryczną kryształu w badanym zakresie temperaturowym przedstawiono na rysunku 10.6. Powyżej 240 K na wartość przenikalności elektrycznej znaczący wpływ ma wzrastające z temperaturą przewodnictwo elektryczne. W okolicy przemiany fazowej obserwujemy dyspersję przenikalności elektrycznej zarówno w fazie I jak i w fazie II. Dyspersję wysypującą w fazie II można powiązać z wynikami uzyskanymi metodą DSC, z których wynika, że w fazie niskotemperaturowej grupa propoksylowa jest prawdopodobnie nadal częściowo nieuporządkowana. Nieuporządkowanie to stopniowo zanika wraz z obniżaniem temperatury. Zakres temperaturowy efektu przedprzejściowego widocznego w badaniach kalorymetrycznych pokrywa się z zakresem temperaturowym obserwowanej dyspersji przenikalności elektrycznej. Podobnie jak ma to miejsce w kryształach metoksulfonianu guanidyniowego zależność $\epsilon'(T)$ w obszarze dyspersji, pokazana na rysunku 10.6(a) jest charakterystyczna dla szkła dipolowego.

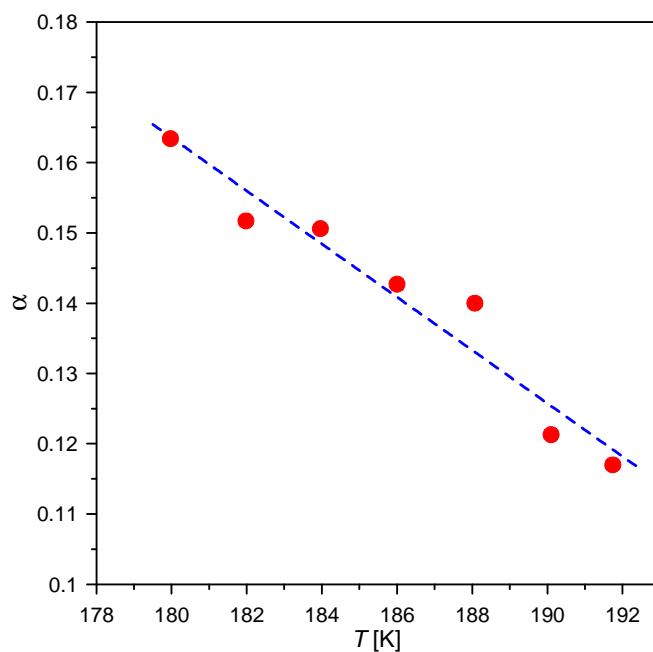


Rysunek 10.6. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej propoksulfonianu guanidyniowego: a) część rzeczywista; b) część urojona. Obszary zacieniowane widoczne na rysunku a obejmują zakresy temperatur, dla których wyznaczono czasy relaksacji τ_1 oraz τ_2 .

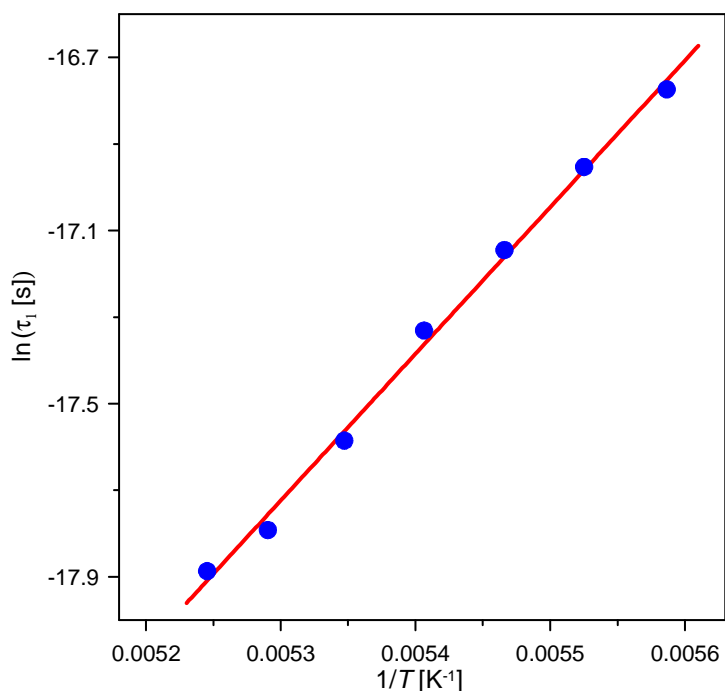
Wykreślenie zależności $\epsilon'(\epsilon'')$ dla różnych temperatur z zakresu dyspersji obserwowanej w fazie I pokazało, że punkty eksperymentalne układają się na okręgach, których środki umieszczone są poniżej osi ϵ' (rysunek 10.7.) Dlatego do analizy odpowiedzi dielektrycznej zastosowano równanie Cole-Cole (33). Pozwoliło to na wyznaczenie parametru α (patrz równanie (33)) oraz zależności czasu relaksacji (τ_1) w funkcji odwrotności temperatury, co pokazano na rysunkach 10.8 oraz 10.9.



Rysunek 10.7. Diagramy Cole-Cole wykreślone w fazie I propoksulfonianu guanidyniowego w pobliżu przemiany fazowej.



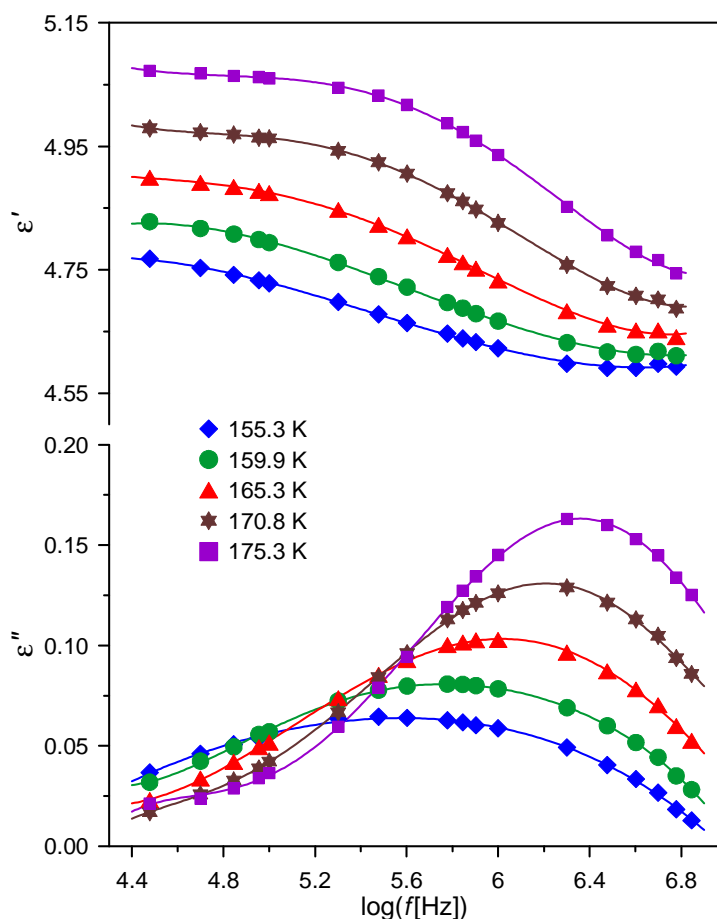
Rysunek 10.8. Temperaturowa zależność parametru α uzyskana z dopasowania równania Cole-Cole (33) do punktów eksperymentalnych z obszaru τ_1 (patrz rysunek 10.6).



Rysunek 10.9. Zależność czasu relaksacji τ_1 w funkcji odwrotności temperatury. Linia ciągła oznacza najlepsze dopasowanie do punktów eksperymentalnych uzyskanych przy zastosowaniu równania Cole-Cole (33).

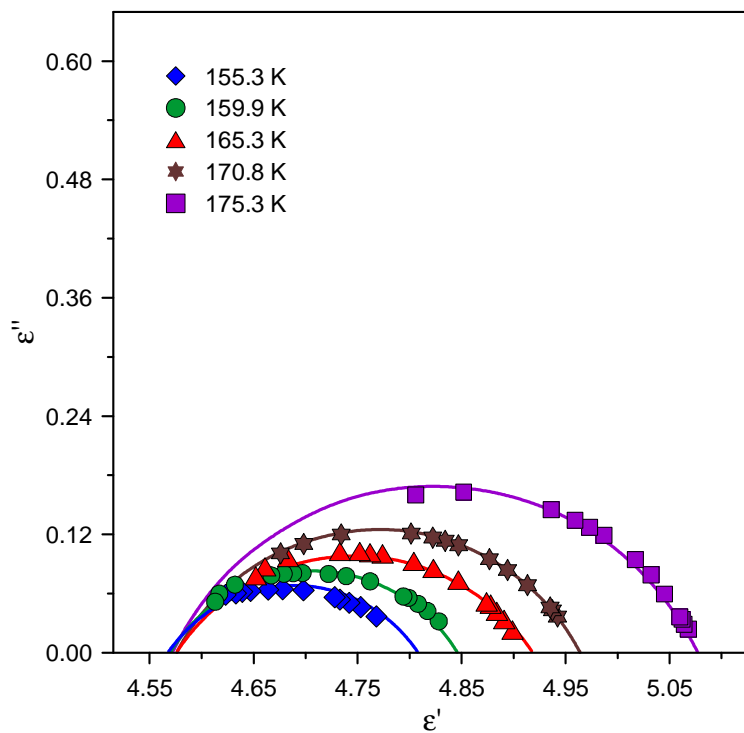
Zależność $\alpha(T)$ wskazuje na pogłębienie się odstępstwa od relaksacji typu Debye'a i wyraźny wzrost roli korelacji dipolowych wraz z obniżaniem temperatury. Przedstawiona zależność $\ln(\tau_1)$ w funkcji $1/T$ ma w przybliżeniu charakter liniowy, dlatego też do jej opisu zastosowano równanie Arrheniusa (36). W wyniku dopasowania do punktów eksperymentalnych otrzymano następujące wartości: $\tau_0 = (3.5 \pm 0.5) \times 10^{-16}$ s oraz $E_a = (28.2 \pm 0.8)$ kJmol⁻¹.

W zakresie od 150 do 180 K można zaobserwować dyspersję przenikalności elektrycznej występującą w fazie II (obszar τ_2 na rysunku 10.6(a)). Asymetryczne piki w zależności $\varepsilon''(\log f)$ (rysunek 10.10), których szerokość połówkowa przekracza 1.4 dekady sugerują odstępstwo od pojedynczego procesu relaksacji typu Debye'a (rysunek 10.11). Dlatego w tym przypadku do analizy zaobserwowanej dyspersji również zastosowano równanie Cole-Cole (33).

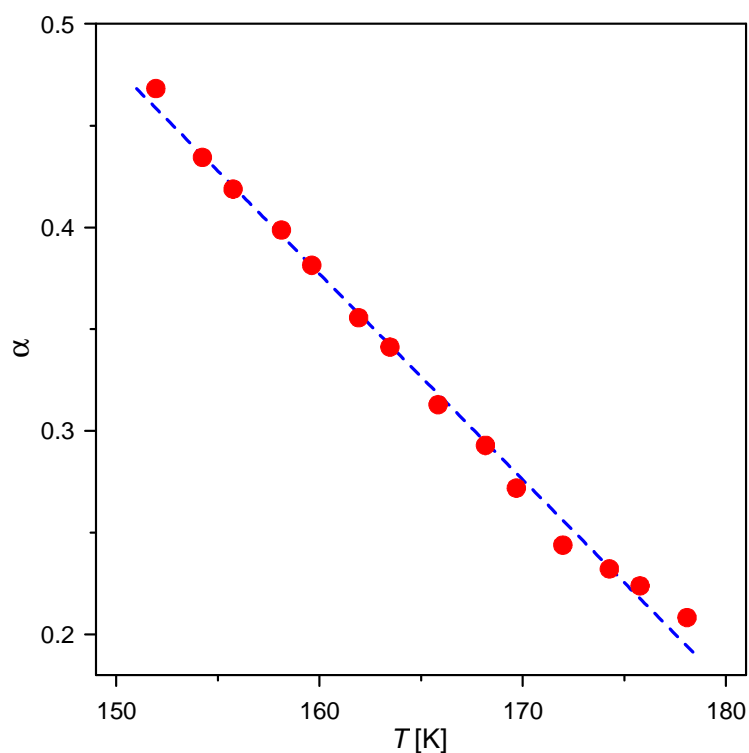


Rysunek 10.10. Zależność przenikalności elektrycznej ϵ' i ϵ'' w funkcji $\log(f)$ dla propoksulfonianu guanidyniowego, wykreślona w różnych temperaturach w fazie II.

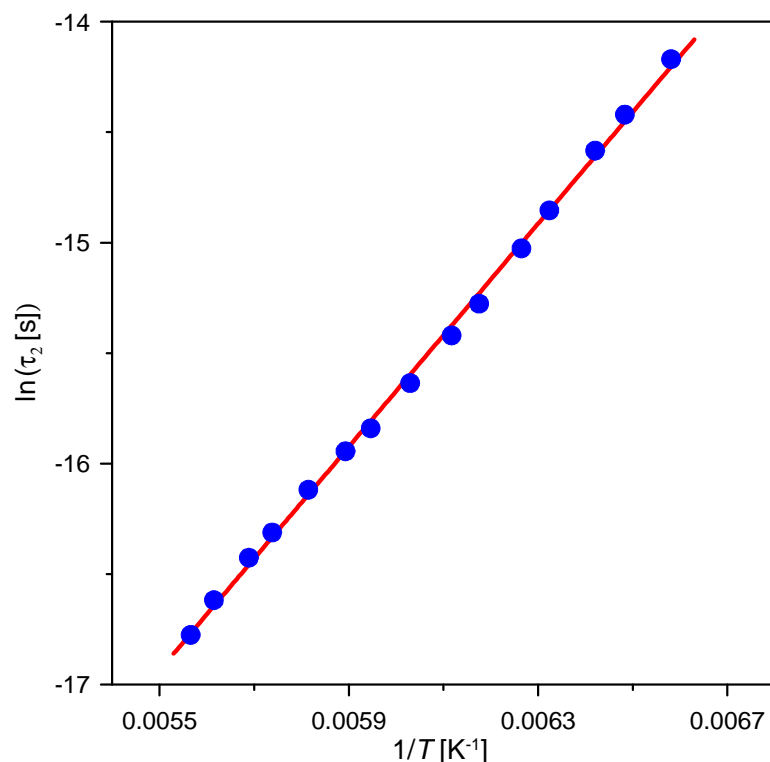
Dopasowania wykonane dla różnych temperatur z obszaru τ_2 (patrz rysunek 10.6(a)) pozwoliły na wyznaczenie temperaturowej zależności parametru α oraz czasu relaksacji obserwowanego procesu. W fazie niskotemperaturowej parametr α osiąga znacznie większe wartości, niż w fazie I i wykazuje silną tendencję wzrostową w miarę obniżania temperatury (rysunek 10.12). Jego wartość około 0.5 w pobliżu 150 K wskazuje na szerokie widmo czasów relaksacji, co jest typową cechą stanu szklistego. Przedstawiona na rysunku 10.13 zależność $\ln(\tau_2)$ w funkcji odwrotności temperatury ma charakter liniowy. Dopasowanie równania Arrheniusa (36) do punktów eksperymentalnych dało następujące wartości parametrów: $\tau_0 = (4.1 \pm 0.1) \times 10^{-14}$ s oraz $E_a = (21.0 \pm 0.3)$ kJmol⁻¹. Wartość energii aktywacji procesu relaksacyjnego w fazie II jest niższa niż w fazie I. Wynika to najprawdopodobniej ze zmiany symetrii i przebudowy struktury krystalicznej, z czym wiąże się modyfikacja energii potencjalnej określającej położenie grup propoksylowych w sieci krystalicznej. Z dynamiką tych grup można łączyć obserwowany proces relaksacji.



Rysunek 10.11. Diagramy Cole-Cole wykreślone w fazie II propoksulfonianu guanidyniowego w zakresie temperatur od 155 K do 175 K.



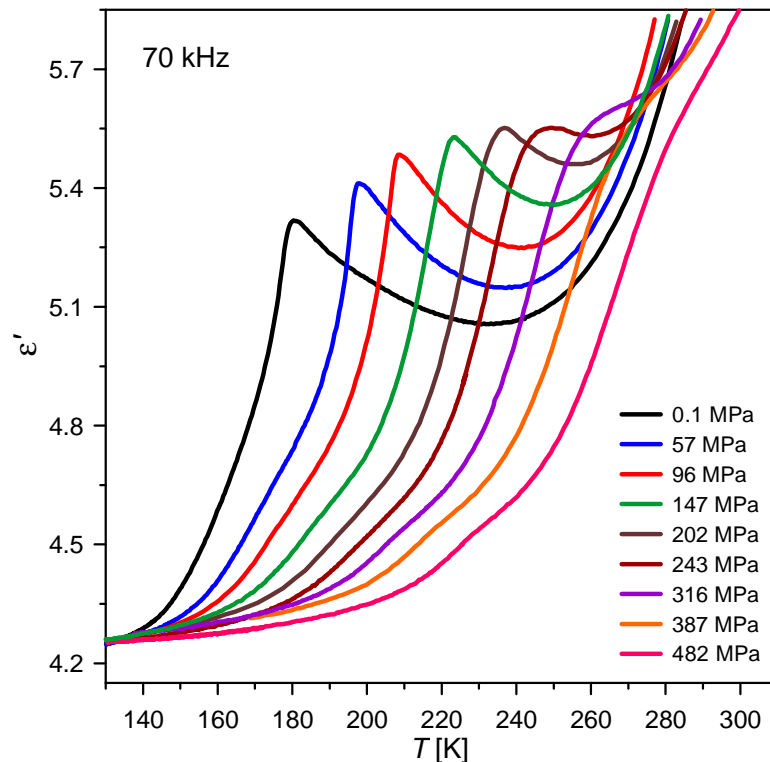
Rysunek 10.12. Temperaturowa zależność parametru α uzyskana z dopasowania równania Cole-Cole (33) do punktów pomiarowych z zakresu dyspersji w fazie II.



Rysunek 10.13. Zależność czasu relaksacji τ_2 w funkcji odwrotności temperatury. Linia ciągłą pokazano najlepsze dopasowanie do punktów eksperymentalnych wyznaczonych przy zastosowaniu równania Cole-Cole (33).

10.4. Badania ciśnieniowe propoksysulfonianu guanidyniowego

Pomiary przenikalności elektrycznej propoksysulfonianu guanidyniowego dla różnych ciśnień hydrostatycznych wykonano dla próbek polikrystalicznych. Na rysunku 10.5 przedstawiono część rzeczywistą przenikalności elektrycznej propoksysulfonianu guanidyniowego dla $p = 0.1$ MPa zmierzona w cyklu chłodzenia i w cyklu grzania przy częstotliwości 30 kHz. Zwiększanie ciśnienia hydrostatycznego powoduje systematyczne przesuwanie temperatury przemiany fazowej w stronę wyższych temperatur oraz stosunkowo niewielki, ale systematyczny wzrost maksymalnej wartości przenikalności elektrycznej pikowej (ϵ'_{\max}). Zależności $\epsilon'(T)$ zarejestrowane przy 70 kHz dla różnych ciśnień hydrostatycznych pokazano na rysunku 10.14.



Rysunek 10.14. Część rzeczywista przenikalności elektrycznej ϵ' propoksulfonianu guanidyniowego dla wybranych ciśnień hydrostatycznych zmierzona podczas ochładzania próbki.

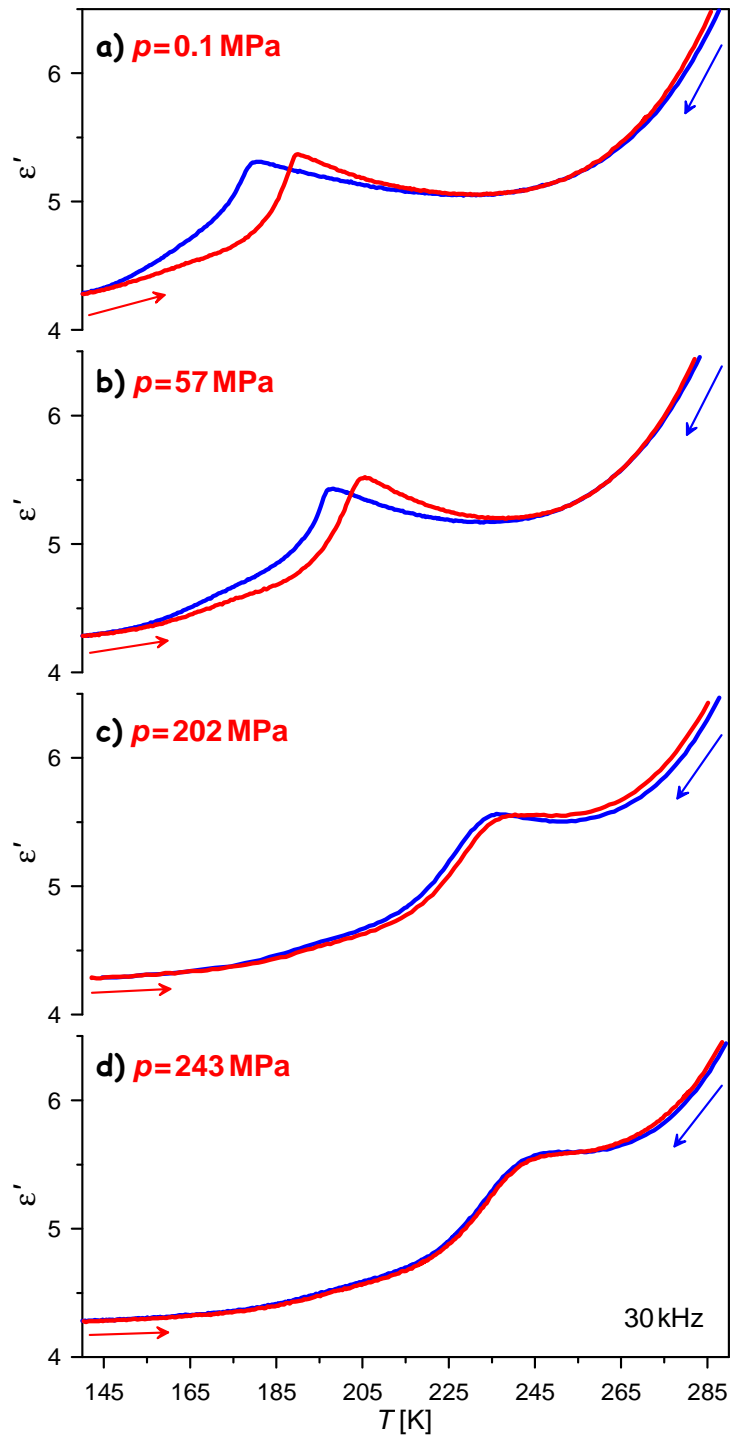
W badanym kryształach, w ciśnieniu normalnym obserwujemy przemianę fazową pierwszego rodzaju, z charakterystyczną dla tego rodzaju przemian histerezą temperaturową. Zwiększanie ciśnienia hydrostatycznego powoduje systematyczne zmniejszenie tej histerezy, co pokazano na rysunku 10.15. Przy ciśnieniu 217 MPa i temperaturze 240 K, w kryształach propoksulfonianu guanidyniowego zaobserwowano punkt trójkrytyczny (*TCP*), w którym przemiana fazowa I-go rodzaju zmienia się w przemianę ciągłą, dla której nie obserwujemy histerezy temperaturowej. Uzyskane wyniki pozwoliły wykreślić diagram fazowy p - T przedstawiony na rysunku 10.16. Zmiany temperatury przemiany T_{12} w zależności od wartości przykładanego ciśnienia mają charakter liniowy zarówno poniżej jak i powyżej punktu *TCP*. Pozwala to na dopasowanie do granic fazowych funkcji liniowych:

$$T_{12} = 0.267 * p \text{ [MPa]} + 181.2 \text{ [K]}, \quad (58)$$

dla ciśnień poniżej *TCP* oraz

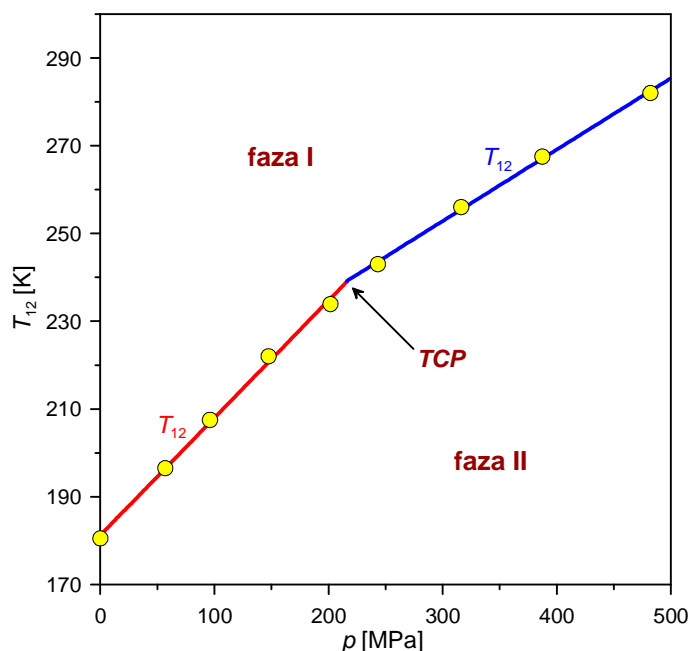
$$T_{12} = 0.163 * p \text{ [MPa]} + 204.0 \text{ [K]}, \quad (59)$$

dla ciśnień powyżej *TCP*.



Rysunek 10.15. Część rzeczywista przenikalności elektrycznej propoksysulfonianu guanidyniowego zmierzona w ciśnieniu 0.1 MPa (a), 57 MPa (b), 202 MPa (c) oraz 243 MPa (d), przy częstotliwości 30 kHz w cyklu chłodzenia (linia niebieska) oraz w cyklu grzania (linia czerwona).

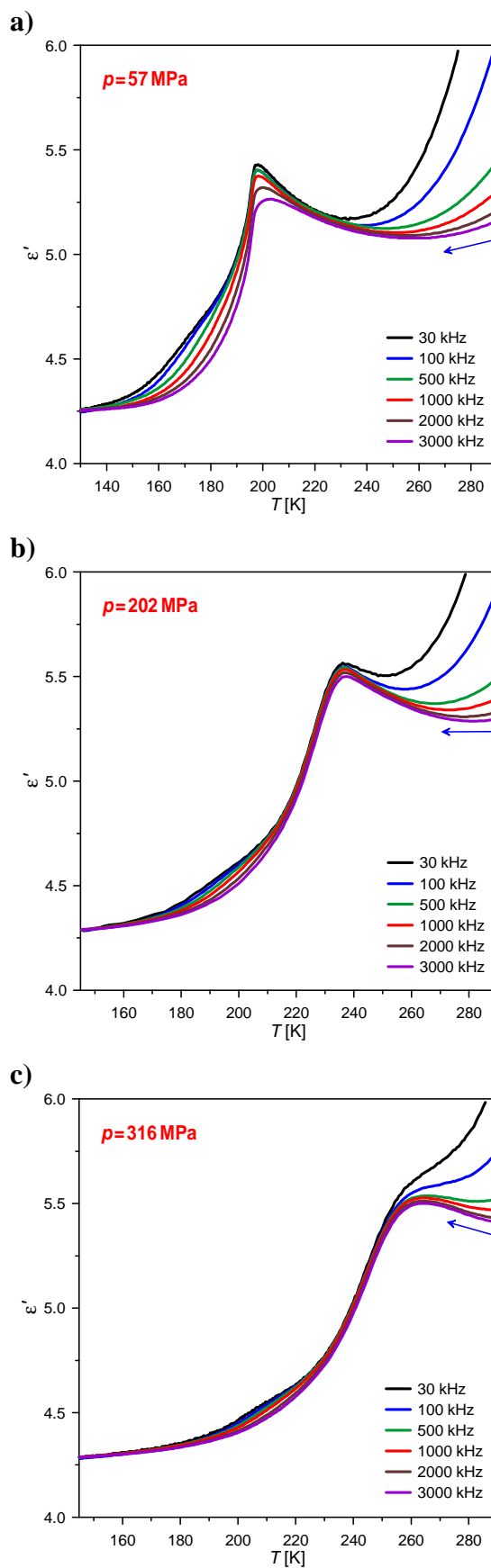
Różniczkując równania (58) i (59) wyznaczono współczynniki ciśnieniowe. W zakresie do 217 MPa $dT_{12}/dp = 0.267$ K/MPa, natomiast powyżej punktu TCP współczynnik dT_{12}/dp jest prawie dwukrotnie mniejszy i wynosi 0.163 K/MPa.



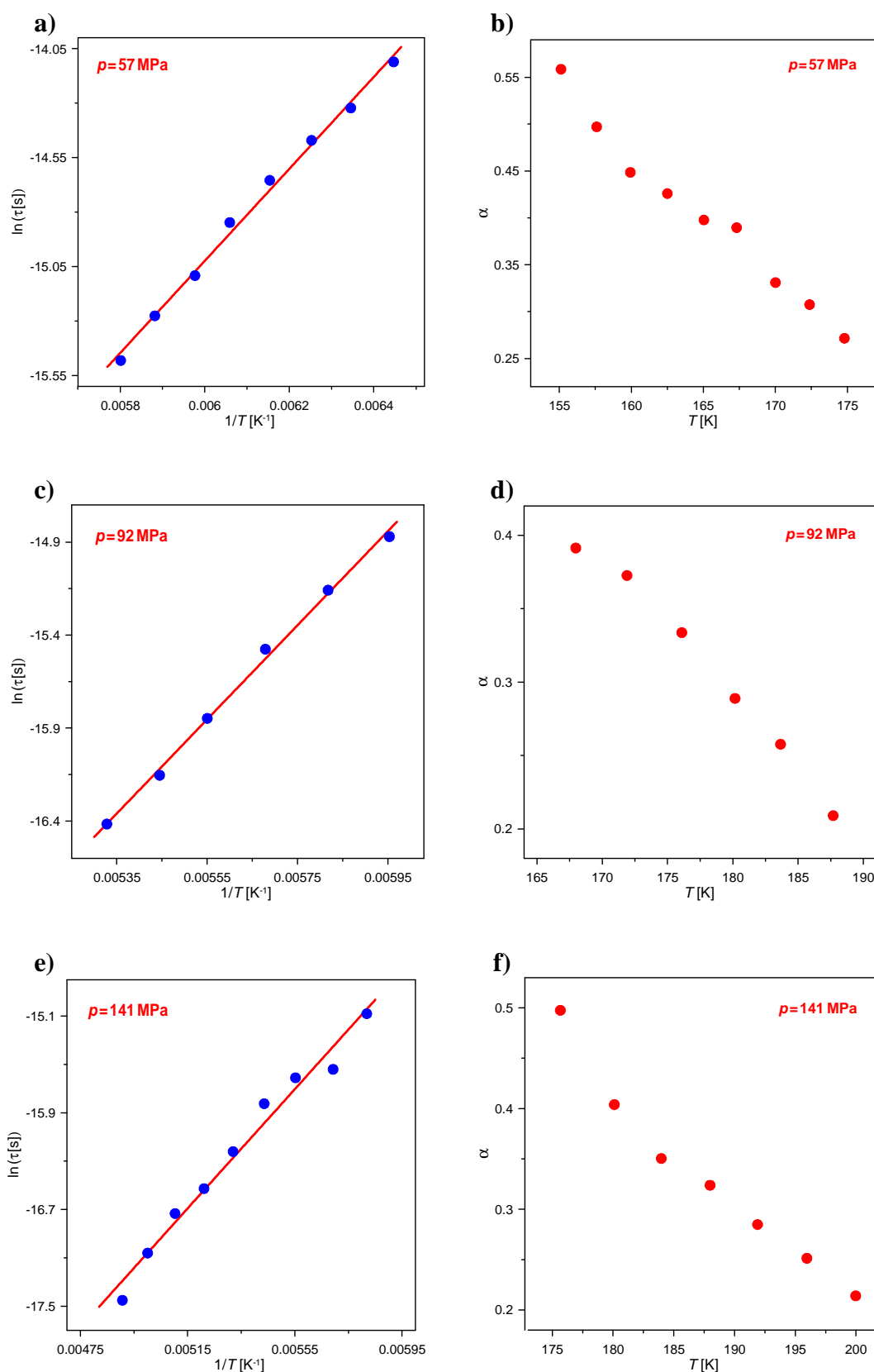
Rysunek 10.16. Diagram fazowy p - T propoksulfonianu guanidyniowego. Widoczne punkty reprezentują temperatury przemian fazowych wyznaczone w cyklu chłodzenia.

Znając współczynnik dT_{12}/dp (poniżej TCP) oraz wartość zmiany entropii ΔS dla obserwowanego przejścia fazowego można przy pomocy równania Clausiusa-Clapeyrona (18) wyznaczyć względną zmianę objętości kryształu. Należy podkreślić, że do równania Clausiusa-Clapeyrona wzięto tylko zmianę entropii związaną z pikem – bez efektu przedprzejściowego (patrz rysunek 10.4). Całkowanie obszaru anomalnego C_p według równania (50) wykonano w zakresie od 180 do 205 K, co dało wartość $\Delta S = (11.2 \pm 1.1) \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Ostatecznie względna zmiana objętości kryształu wynosi ok. 2% co oznacza, że przemiana fazowa propoksulfonianu guanidyniowego z fazy I do fazy II związana jest z silną deformacją struktury krystalicznej. Potwierdza to obserwacja próbek monokrystalicznych wykorzystanych w badaniach DSC, w których po przeprowadzonych pomiarach obserwowano liczne pęknięcia.

W ciśnieniu normalnym relaksację dielektryczną obserwuje się zarówno w fazie I jak i w fazie II (patrz rysunek 10.6(a)). Zwiększenie ciśnienia powoduje przesunięcie temperatury przemiany fazowej w stronę wyższych temperatur, co wpływa na stopniowy zanik dyspersji w fazie wysokotemperaturowej (rysunek 10.17(a)). W związku z tym w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych obserwujemy jedynie dyspersję w fazie niskotemperaturowej (rysunek 10.17(b) oraz rysunek 10.17(c)).



Rysunek 10.17. Relaksacja dielektryczna obserwowana w fazie niskotemperaturowej dla wybranych ciśnień hydrostatycznych: a) 56 MPa, b) 202 MPa oraz c) 316 MPa.



Rysunek 10.18. Temperaturowe zależności logarytmu naturalnego czasu relaksacji τ w funkcji odwrotności temperatury oraz parametru α w funkcji temperatury uzyskane z dopasowania równania Cole-Cole (33) do wyników eksperymentalnych w ciśnieniu: 56 MPa (a, b), 92 MPa (c, d) oraz 141 MPa (e, f).

Dla ciśnień większych od 0.1 MPa analiza procesu relaksacyjnego była możliwa jedynie w fazie II (w zakresie do 150 MPa). Do jej opisu zastosowano równanie Cole-Cole (33). Zależności $\alpha(T)$ mają podobny charakter jak w ciśnieniu atmosferycznym, ale w miarę podwyższania ciśnienia przesuwają się w stronę wyższych temperatur. Tak więc, ugruntowanie stanu szklanego z szerokim rozkładem czasów relaksacji w podwyższonym ciśnieniu zachodzi w wyższej temperaturze. Temperaturowe zależności czasów relaksacji wyznaczone dla różnych ciśnień pokazano na rysunkach 10.18(a), 10.18(c) i 10.18(e), gdzie linie ciągłe oznaczają najlepsze dopasowanie równania Arrheniusa (36) do wartości eksperymentalnych. Wyniki dopasowania przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3: Wartości parametrów τ_0 oraz E_a uzyskane w wyniku dopasowania równania Arrheniusa (36) do punktów eksperymentalnych pokazanych na rysunku 10.18.

p [MPa]	E_a [kJ/mol]	τ_0 [s]
0.1	21.0 ± 0.2	$(4.1 \pm 0.1) \times 10^{-14}$
57	17.6 ± 0.6	$(9.4 \pm 0.7) \times 10^{-13}$
92	21.1 ± 0.6	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-13}$
141	20.5 ± 1.2	$(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-13}$

Uzyskane wyniki pokazują, że parametr E_a oscyluje wokół stałej wartości ok. 20 kJ/mol. Należy jednak podkreślić, że analiza odpowiedzi dielektrycznej wykonana została jedynie dla wąskiego zakresu ciśnień i trudno oczekiwać aby przyłożenie niewielkiego ciśnienia w istotny sposób modyfikowało parametry aktywacyjne procesu relaksacyjnego. W wyższych ciśnieniach hydrostatycznych, powyżej TCP , dyspersja przenikalności elektrycznej stopniowo zanika co uniemożliwia jej analizę.

11. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Zasadniczym celem niniejszej rozprawy było scharakteryzowanie podstawowych własności fizycznych i przemian fazowych nowych związków organicznych z grupy sulfonianów guanidyniowych. Sulfoniany guanidyniowe należą do materiałów, w których własności wiązań wodorowych wykorzystuje się do kontroli struktury na poziomie molekularnym. Specyficzny system wiązań wodorowych N–H···O sprawia, że kryształy te krystalizują w strukturach warstwowych, co jest cechą charakterystyczną dla tej grupy związków.

Przedmiotem podjętych badań były trzy alkoksylsulfoniany guanidyniowe: metoksylsulfonian guanidyniowy $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+ \cdot [\text{SO}_3\text{OCH}_3]^-$, etoksylsulfonian guanidyniowy $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+ \cdot [\text{SO}_3\text{OC}_2\text{H}_5]^-$ występujący w dwóch polimorficznych formach oraz propoksylsulfonian guanidyniowy $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+ \cdot [\text{SO}_3\text{OC}_3\text{H}_7]^-$. Są to pierwsze badania tej podgrupy sulfonianów guanidyniowych. W celu jak najszerszego poznania ich własności wykonano badania strukturalne, dylatometryczne i kalorymetryczne oraz badania dielektryczne metodą spektroskopii dielektrycznej, piroefektu oraz metodą pętli histerezy dielektrycznej. Badania wykonano w szerokim zakresie temperatur i ciśnień hydrostatycznych. Najważniejsze wyniki i wnioski wynikające z przeprowadzonych badań przedstawiono poniżej.

Metoksylsulfonian guanidyniowy

- ✓ Związek krystalizuje w grupie przestrzennej $R\bar{3}m$. Stwierdzono, że w skład komórki elementarnej wchodzi sześć podwójnych warstw, ułożonych w kierunku [001], czego dotąd nie obserwowano dla tej rodziny związków. W sposób bezpośredni przekłada się to na długość parametru translacyjnego komórki elementarnej, który w kierunku c osiąga prawie 51.5 Å, co jest rzadko spotykane dla substancji zbudowanych z małych cząsteczek.
- ✓ Kryształ podlega przemianie fazowej II-go rodzaju w temperaturze 134.9 K oraz przemianie fazowej I-go rodzaju w temperaturze 132.15 K i 132.5 K, odpowiednio przy ochładzaniu i ogrzewaniu próbki.
- ✓ Obserwowana przemiana I-go rodzaju jest typu porządek–nieporządek, o czym świadczą wyniki badań kalorymetrycznych, strukturalnych i dielektrycznych. Nieuporządkowanie fazy wysokotemperaturowej związane jest z przeskokami grup metoksyłowych.

- ✓ Analiza obserwowanej w pomiarach dielektrycznych dyspersji przenikalności elektrycznej w pobliżu niskotemperaturowych przemian fazowych pokazała, że wraz z obniżaniem temperatury zachodzi poszerzenie widma czasów relaksacji, co może być objawem formowania się stanu szkła dipolowego.
- ✓ Badania odpowiedzi dielektrycznej wykonane w funkcji temperatury i ciśnienia uwiaryściły skomplikowany charakter zależności p - T . Kryształ cechuje wyjątkowo bogaty polimorfizm, porównywalny z tym jaki obserwuje się w lodzie. W zakresie ciśnień do 1 GPa stwierdzono występowanie dziesięciu faz stałych. Ponadto diagram p - T cechuje występowanie punktów osobliwych takich jak punkty potrójne (TP_1 , TP_2) oraz punkt trójkrytyczny (TCP);

Etoksyulfonian guanidyniowy

- ✓ Związek może krystalizować w dwóch polimorficznych odmianach. W temperaturze pokojowej otrzymujemy kryształy zbudowane z podwójnych warstw ułożonych w kierunku [010] (*polimorf I*), natomiast nieznaczne obniżenie temperatury krystalizacji (do ok. 278 K) prowadzi do uzyskania kryształu o innej morfologii, zbudowanego z pojedynczych warstw (*polimorf II*).
- ✓ *Polimorf I* podlega przemianie fazowej I-go rodzaju w temperaturze 120 K podczas chłodzenia oraz w temperaturze 150 K podczas ogrzewania substancji.
- ✓ Obserwowane przejście fazowe jest typu porządek–nieporządek, co potwierdzają badania strukturalne, kalorymetryczne i dielektryczne.
- ✓ *Polimorf II* przy ciśnieniu normalnym ma trzy fazy stałe: przemiana wysokotemperaturowa obserwowana podczas ogrzewania w temperaturze 314 K jest przemianą fazową I-go rodzaju, natomiast w zakresie niskich temperatur kryształ podlega przemianie fazowej II-go rodzaju w 211 K ($Pnma \rightarrow Pna2_1$).
- ✓ Faza niskotemperaturowa *polimorfu II* jest fazą ferroelektryczną z polaryzacją spontaniczną skierowaną w kierunku [001].
- ✓ Analiza struktury krystalicznej pozwala stwierdzić, że na mechanizm powstawania P_s składają się dwa główne wkłady: rozsuniecie kationów i anionów w przeciwnych kierunkach wzdłuż kierunku [001] oraz porządkowanie grup C_2H_5O .
- ✓ Wartości teoretyczne polaryzacji spontanicznej wyznaczone dla temperatur 120 i 206 K bardzo dobrze odzwierciedlają temperaturową zależność polaryzacji spontanicznej wyznaczoną doświadczalnie.

- ✓ Obie formy etoksulfonianu guanidyniowego są stabilne w szerokim zakresie temperatur, co oznacza, że niemożliwe jest przekształcenie jednej formy w drugą jedynie przy użyciu temperatury jako parametru termodynamicznego. Jak pokazały badania ciśnieniowe i kalorymetryczne przyłożenie ciśnienia (hydrostatycznego lub niehydrostatycznego) umożliwia trwałe w czasie przeprowadzenie formy I w formę II.
- ✓ Pomiar przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury (od 85 do 380 K) i ciśnienia (od 0.1 do 1000 MPa) pozwala stwierdzić, że *polimorf II* posiada sześć faz stałych.
- ✓ Odpowiedź dielektryczna *polimorfu II* w obrębie fazy IV w zakresie wysokich ciśnień hydrostatycznych może sugerować istnienie fazy niewspółmiernej.

Propoksulfonian guanidyniowy

- ✓ Propoksulfonian guanidyniowy zbudowany jest z podwójnych warstw, ułożonych w kierunku [001].
- ✓ Badania DSC pokazały, że kryształ podlega przemianie fazowej I-go rodzaju w temperaturze 178 K podczas ochładzania oraz w temperaturze 186 K podczas ogrzewania.
- ✓ Z badań kalorymetrycznych wynika, że obserwowana przemiana jest typu porządek–nieporządek. Potwierdzają to badania strukturalne wykonane w temperaturze 190 K, na podstawie których stwierdzono nieuporządkowanie anionów sulfonowych w fazie wysokotemperaturowej.
- ✓ O dynamicznym charakterze nieuporządkowania świadczy dyspersja przenikalności elektrycznej, obserwowana w okolicy przemiany fazowej zarówno w fazie I jak i w fazie II.
- ✓ Analiza odpowiedzi dielektrycznej z obszaru dyspersji wskazuje na poszerzenie czasów relaksacji wraz z obniżaniem temperatury.
- ✓ Badania ciśnieniowe pokazały istnienie punktu trójkrytycznego (*TCP*), w którym przemiana I-go rodzaju zmienia się w przemianę ciągłą.

Badania przeprowadzone różnymi metodami pokazały istnienie nieporządku orientacyjnego w fazach wysokotemperaturowych wszystkich badanych związków. Nieporządek ten związany jest z dynamiką grup alkoksylowych, które zajmują w sieci krystalicznej więcej niż jedno położenie. W formie resztkowej nieuporządkowanie tych

grup stwierdzono również w niektórych fazach niskotemperaturowych. Obecność nieporządku jest cechą wyróżniającą alkoksylsulfoniany guanidyniowe, gdyż dla kryształów z podstawnikami alifatycznymi i aromatycznymi takiego zjawiska wcześniej nie obserwowano.

Badania odpowiedzi dielektrycznej w ciśnieniu normalnym oraz w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych uwiłdoczyły dyspersję przenikalności elektrycznej, którą można powiązać z dynamiką grup alkoksylowych. Analiza procesów relaksacyjnych obserwowanych w kryształach metoksylsulfonianu i propoksylsulfonianu guanidyniowego pokazała, że w niższych temperaturach pojawiają się silne korelacje dipolowe, które znajdują odzwierciedlenie w poszerzaniu rozkładu czasów relaksacji, a odpowiedź dielektryczna tych materiałów staje się podobna do odpowiedzi typowych szkieł dipolowych.

Na szczególną uwagę zasługuje kryształ etoksylsulfonianu guanidyniowego. Należy podkreślić, że w grupie sulfonianów guanidyniowych jest to pierwszy przypadek, kiedy ten sam związek krystalizuje zarówno w formie jednowarstwowej jak i dwuwarstwowej. Krystalizacja w dwóch formach wynika z przewagi liczby akceptorów protonowych nad liczbą donorów. Można przypuszczać, że bogactwo faz wysokociśnieniowych metoksylsulfonianu guanidyniowego i etoksylsulfonianu guanidyniowego po części wynika właśnie z tej nierównowagi donorowo – akceptorowej. Kluczowym elementem może być również charakterystyczna budowa warstwowa, która pociąga za sobą występowanie pustych przestrzeni w strukturze krystalicznej. Przy ciśnieniu hydrostatycznym struktury mają tendencję gęstszego upakowania, a to może wiązać się z przeorganizowaniem wiązań wodorowych i z przebudową struktury warstwowej. W *polimorfie II* etoksylsulfonianu guanidyniowego skutkuje to pojawieniem się nowych faz krystalicznych indukowanych ciśnieniem, natomiast w metoksylsulfonianie guanidyniowym obserwujemy dwukrotną rekonstrukcję struktury krystalicznej. Jedynie w kryształach propoksylsulfonianu guanidyniowego nie zaobserwowano istotnych zmian strukturalnych. Najprawdopodobniej ma to związek z długością łańcucha OC_3H_7 . Struktura podwójnych warstw powoduje, że grupy propoksylowe zazębiają się, co zwiększa stabilność całej struktury krystalicznej i znacznie utrudnia transformację o charakterze rekonstrukcyjnym.

W ciśnieniu atmosferycznym jedynie *polimorf II* etoksylsulfonianu guanidyniowego wykazuje własności ferroelektryczne, aczkolwiek faz ferroelektrycznych można

spodziewać się również w podwyższonych ciśnieniach. Sugerują to pomiary przenikalności elektrycznej metoksylsulfonian guanidyniowego oraz propoksylosulfonianu guanidyniowego wykonane dla próbek polikrystalicznych w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych.

Działanie ciśnienia połączone ze zmianą temperatury uwidoczniło bogaty polimorfizm badanych materiałów, jednakże do pełnej identyfikacji wszystkich obserwowanych faz konieczne są dalsze badania strukturalne w wysokich ciśnieniach hydrostatycznych.

LITERATURA

- [1] Wang Z. L., Kang Z. C., *Functional and Smart Materials, Structural Evolution and Structure Analysis*, Plenum Press, **1998**, New York;
- [2] Horiuchi S., Ishi F., Kumai R., Okimoto Y., Tachibana H., Nagaosa N., Tokura Y., *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, 163-166;
- [3] Horiuchi S., Tokura Y., *Nat. Mater.*, **2008**, *7*, 357-366;
- [4] Desiraju G. R., *Crystal Engineering. The design of Organic Solids*, Elsevier, **1989**, New York;
- [5] Herbststein F. H., *Perspectives in Structural Chemistry*, ed. Dunitz J. D. and Ibers J. A., Wiley, New. York, **1971**, *4*, 166–394;
- [6] Ward M. D., Fagan P. J., Calabrese J. C., Johnson D. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1719;
- [7] Fagan P. J., Ward M. D., Calabrese J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 1689;
- [8] Horiuchi S., Hasegawa T. and Tokura Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2006**, *75*, 051016;
- [9] Russell V. A.; Etter M. C.; Ward M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 1941-1952;
- [10] Russell V. A., Evans C. C., Li W., Ward M. D., *Science*, **1997**, *276*, 575-579;
- [11] Swift J. A., Pivovar A. M., Reynolds A. M., Ward M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5887-5894;
- [12] Mathevet F., Masson P., Nicoud J. F. and Skoulios A., *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, no.10, 2248-2254;
- [13] Mathevet F., Masson P., Nicoud J. F., Skoulios A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9053-9061;

- [14] Szyguła M., „*Badanie przemian fazowych w kryształach etoksulfonianu guanidyniowego*”, Praca magisterska, UAM Poznań **2004**;
- [15] Jarek M., *Badanie własności cieplnych i dielektrycznych kryształu $[C(NH_2)_3]^+ [SO_3OC_2H_5]^-$* , Praca magisterska, UAM Poznań **2006**;
- [16] Szafranski M. and Jarek M., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 3101-3109;
- [17] Gobbi A., Frenking G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2362;
- [18] Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1;
- [19] Angell C. L., Sheppard N., Yamaguchi A., Shimanouchi T., et al., *Trans. Faraday Soc.*, **1957**, *53*, 589;
- [20] Grottel M., Pająk Z., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1984**, *80*, 553-560;
- [21] Kozak A., Grottel M., Koziol A., Pająk Z., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1987**, *20*, 5433-5447;
- [22] Grottel M., Kozak A., Małuszyńska H., Pająk Z., *J. Phys. Condens. Matter*, **1992**, *4*, 1837;
- [23] Pająk Z., Grottel M., Koziol A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1982**, *78*, 1529-1538;
- [24] Jie Han, Chung-Wah Yau, Chi-Keung Lam and Thomas C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10315–10326;
- [25] V. A. Russell and M. D. Ward, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 1123-1133;
- [26] Pivovarov A. M., Ward M. D., Yildirim T. and Neumann D. A., *J. Chem. Phys.*, **2001**, *4*, 115;
- [27] Burke N. J., Burrows A. D., Mahon M. F. and Warren J. E., *Crys. Growth & Design*, **2006**, *6*, no.2, 546-554;

- [28] Horner M. J., Holman K. T. and Ward M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129* (47), 14640–14660;
- [29] Szafranski M., *Solid State Communications*, **1992**, *84*, 1051-1054;
- [30] Szafranski M., Czarnecki P., Dollhopf G., Hohne G. W. H., Brackenhofer G., Nawrocik W., *J. Phys.: Condens. Matter*, **1993**, *5*, 7425-7434;
- [31] Kartusiak A., Szafranski M., *Journal of Molecular Structure*, **1996**, *378*, 205-223;
- [32] Russell V. A.; Ward M. D., *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1654-1666;
- [33] Martin S. M., Yonezawa Y., Horner M. J., Macosko C. W. and Ward M. D., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 3045-3055;
- [34] Plaut D. J., Holman K. T., Pivovar A. M., Ward M. D., *J. Phys. Org. Chem.*, **2000**, *13*, 858-869;
- [35] Swift J. A., Ward M. D., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1501-1504;
- [36] Soegiarto A. C. and Ward M. D., *Cryst. Growth & Des.*, **2009**, *9*, 3803–3815;
- [37] Holman, K. T., Swift, J. A., Pivovar, A. M., Ward, M. D., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 107-118;
- [38] Holman K. T., Pivovar A. M., Ward M. D., *Science*, **2001**, *294*, 1907-1911;
- [39] Holden A. N., Matthias B. T., Merz W. J. and Remeika J. P., *Phys. Rev.*, **1955**, *98*, 546;
- [40] Jona F. and Shirane G., *Ferroelectric Crystals*, Oxford/London **1993**;
- [41] Pepinsky R., Jona F. and Shirane G., *Phys. Rev.*, **1956**, *102*, 1181;
- [42] Matthias B. T., Miller C. E. and Remeika J. P., *Phys. Rev.*, **1956**, *104*, 849;
- [43] Pepinsky R., Okaya Y. and Jona F., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1957**, *2*, no.4, 220;
- [44] Remeika J. P. and Merz W. J., *Phys. Rev.*, **1956**, *102*, 295;
- [45] Wood E., *Acta Cryst.*, **1956**, *9*, 618;

- [46] Merz W. J., Remeika J. P., Holden A. N. and Matthias B. T., *Phys. Rev.*, **1955**, 99, 626;
- [47] Holden A. N., Merz W. J., Remeika J. P., and Matthias B. T., *Phys. Rev.*, **1956**, 101, 962;
- [48] Merz W. J., *Phys. Rev.*, **1956**, 103, 565;
- [49] Szafranski M., *Phys. Rev. B.*, **2005**, 72, 054122 (1-11);
- [50] Szafranski M. and Katrusiak A., *Phys. Rev. B.*, **2006**, 73, 134111 (1-8);
- [51] Szafranski M., *J. Phys. Chem. B*, **2011**, DOI: 10.1021/jp202192k;
- [52] Nakamura S., Pearton S., Fasol G., *Springer*, **1997**;
- [53] Itaya K., Onomura M., Nishio J., Sugiura L., Saito S., Suzuki M., Rennie J., Nuonue S., Yamamoto M., Fujimoto H., Kokubun Y., Ohba Y., Hatakoshi G., Ishikawa M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, 35, L1315;
- [54] Kutamata A., Domen K., Soejima R., Horino K., Kubota S., Tanahashi T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, 36, L1130;
- [55] Kneissl M., Bour D. P., Johnson N. M., Romano L. T., Krusor B. S., Donaldson R., Walker J., Dunrowicz C., *App. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 1539;
- [56] Brown J. T., Swindell J. T., Johnson M., Zhongai Y., Schetzina J. F., Bulman G. E., Doverspike K., Sheppard S. T., Weeks T. W., Leonard M., Kong H. S., Dieringer H., Carter C., Edmond J. A., *Nitride-Semiconductors-Symposium.*, **1998**, 1179-1184;
- [57] Grzegory I., Bockowski M., Krukowski S., Łuczniak B., Wroblewski M., Weyher J. L., Leszczynski M., Prystawko P., Czernecki R., Lehnert J., Nowak G., Perlin P., Teisseyre H., Purgal W., Krupczynski W., Suski T., Dmowski L. H., Litwin-Staszewska E., Skierbiszewski C., Łepkowski S., Porowski S., *Acta Physica Polonica A*, **2001**, vol.100, 229;

- [58] Wąsicki J. (red), *Wysokociśnieniowe badania związków molekularnych*, WNUAM 2001;
- [59] Bassett W. A., *HighPressureResearch*, **2009**, vol. 29, No. 2, 163–186;
- [60] Olejniczak A., *2nd Frolic Goats Workshop on High-Pressure Diffraction*, 2009, Poznań;
- [61] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett and S. Block, *Science*, **1972**, *176*, 284;
- [62] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman, *J.Appl.Phys.*, **1975**, *46*, 2774;
- [63] Chijioke A. D., Nellis W. J., Soldatov A. and Silvera I. F. , *J. Appl. Phys.*, **2005**, *98*, 114905 (1-9);
- [64] Schultze D., *Termiczna Analiza Różnicowa*, PWN, Warszawa **1974**;
- [65] Werle J., *Termodynamika fenomenologiczna*, PWN, Warszawa **1957**;
- [66] Klamut J., Durczewski K., Sznajd J., *Wstęp do fizyki przejść fazowych*, PAN, Wrocław **1975**;
- [67] Gesi K., *Phase Trans.*, **1992**, *40*, 187-215;
- [68] Janik M. (red), *Fizyka chemiczna*, PWN, Warszawa **1989**;
- [69] Hilczer B., Małecki J. *Elektrety i piezopolimery*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **1992**;
- [70] Hilczer T., *Dielektryki - wykład monograficzny*, **2010**, Poznań;
- [71] Cole K. S, Cole R. H., *J. Chem. Phys.*, **1941**, *9* (4): 341–52;
- [72] Cole K. S, Cole R. H., *J. Chem. Phys.*, **1942**, *10* (2): 98–105;
- [73] Davidson D. W., Cole R. H., *J. Chem. Phys.*, **1950**, *18*, 1417;
- [74] Havriliak S., Negami S., *Polymer*, **1967**, *8*, 161–210;

- [75] Wróblewski A. K., (red.), *Encyklopedia Fizyki Współczesnej*, Wyd. pierwsze, PWN, Warszawa **1983**;
- [76] H. Vogel, *Z. Phys.*, 22,645, 1921; G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1925**, 8, 339;
- [77] Hewlett Packard Operation and Service Manual, Model 4192A LF Impedance Analyzer, Tokyo **1986**;
- [78] Sawyer C. B., Tower C. H., *Phys. Rev.*, **1930**, 35, 269-273;
- [79] Diamant H., Drenck K., Pepinsky R., *Rev. Scie. Instr.*, **1957**, 28, 30-33;
- [80] Kaczmarek F. (red), *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki dla zaawansowanych*, PWN, Warszawa **1976**;
- [81] Atkins P. W., *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, **1999**;
- [82] Buchowski H., Ufnalski W., *Podstawy termodynamiki*, WNT, **1998**;
- [83] Szymański E., *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej, cz. I*, UMCS Lublin, **1991**;
- [84] Łopuszyński J., Pawlikowski A., *Fizyka statystyczna*, PWN Warszawa, **1969**;
- [85] Anzelm A. I., *Podstawy fizyki statystycznej i termodynamiki*, PWN Warszawa, **1980**;
- [86] Hawkins N., *An Introduction to DSC T zero technology. Features, benefits & Applications*, Technical Support (Thermal Analysis), TA Instruments, **2006**;
- [87] Zielenkiewicz W., *Calorimetry*, Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences, Warszawa, **2008**;
- [88] P. Demontis, R. LeSar, M. L. Klein, *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 22, vol. 60, 2284-2287;
- [89] Olejniczak A., Katrusiak A., Szafranski M., *Crys. Growth & Design*, **2010**, Vol. 10, No. 8, 3537-3546;

- [90] Pople J. A., Beveridge D. and Dobosh P., *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 2026-2033;
- [91] Frish M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A. Jr., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millam J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Atala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Salvador P., Dannenberg J. J., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K. Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A., *Gaussian98*, revision A.3, Gaussian, Inc.: Pittsburg, PA, **1998**;
- [92] R. P. A. R. van Kleef, Rasing Th., Stoelinga J. H. M. and Wyder P., *Solid State Communications*, **1981**, 39, 433-437;
- [93] Ema K., Kato T and Hamano K., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1984**, 2, vol. 53, 807-810;