

UNIWERSYTET ŚLĄSKI

Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Zakład Biofizyki i Fizyki Molekularnej

Stella Hensel-Bielówka

Wpływ ciśnienia i temperatury na relaksację β w szklach
organicznych

Praca doktorska

Promotor:

Prof. dr hab. Jerzy Ziolo

Katowice 2008

Pragnę gorąco podziękować:

Panu Profesorowi dr hab. Jerzemu Ziolo

za cierpliwość i cenną pomoc w trakcie wykonywania i redagowania tej pracy,

Panu dr hab. Marianowi Paluchowi za wsparcie merytoryczne i duchowe,

moim Koleżankom i Kolegom z Laboratorium Dielektrycznego

za owocną współpracę i czas, który mi poświęcili.

Autorka dziękuje Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego

za finansowanie promotorskiego projektu badawczego

Nr N N202 0964 33

Spis treści

WSTĘP	4
1. TWORZENIE FAZY SZKLISTEJ	7
2. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE MATERII	10
2.1 Dielektryk w stałym polu elektrycznym.....	10
2.1.1 Indukowane momenty dipolowe.....	11
2.1.2 Trwałe momenty dipolowe	12
2.2 Dielektryk w zmiennym polu elektrycznym.....	13
2.3 Model Debye'a	15
2.4 Relacje Kramersa - Kroniga	17
3. WŁASNOŚCI DYNAMICZNE CIECZY PRZECHŁODZONYCH	19
3.1 Relaksacja α	20
3.1.1 Kształt funkcji odpowiedzi	20
3.1.2 Temperaturowa zależność czasów relaksacji.....	24
3.1.3 Kruchość	28
3.1.4 Ciśnienie jako alternatywna zmienna	31
3.2 Relaksacja β	33
3.2.1 Intensywność relaksacji β	37
3.2.2 Szerokość pików relaksacji β	40
3.2.3 Temperaturowa zależność czasów relaksacji β	41
3.2.4 Energia aktywacji procesu β	44
3.3 Skrzydło Nadmiarowe	46
3.4 Relaksacja β i EW widziane za pomocą spektroskopii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (NMR)...	49
3.5 Modele opisujące relaksację β i EW	51
4. OPIS TECHNIKI POMIAROWEJ I BADANYCH ZWIĄZKÓW	57
5. OPIS UZYSKANYCH WYNIKÓW	64
5.1 Obrót wewnątrzcząsteczkowy czy lokalny ruch całej molekuły?	64
5.1.1 1,1-di(p-metoksyfenylo)cykloheksan	64
5.1.2 Ftalan diizobutyłu i di-n-butyłu	74
5.2 Czy relaksacja typu JG istnieje? – Ciecze z wiązaniami wodorowymi	84
5.2.1 3-Fluoroanilina	84
5.2.2 Szereg alkoholi polihydroksylowych.....	101
5.3 Czy każde skrzydło nadmiarowe można oddzielić od relaksacji α za pomocą wysokiego ciśnienia?	121
5.3.1. Eter dimetylowy krezoloftaleiny (KDE).....	121
5.3.2. Eter dimetylowy fenoloftaleiny (PDE)	127
PODSUMOWANIE	139

WSTĘP

W ciągu lat spędzonych na realizacji pracy doktorskiej często, przy różnych okazjach zadawano mi dwa pytania. Pierwsze z tych pytań - dlaczego szkła? Drugie, natomiast, to pytanie o metodę - dlaczego spektroskopia dielektryczna w połączeniu z techniką wysokociśnieniową? Dlaczego nie wystarczą same badania temperaturowe? Odpowiedzi na nie powinny w znacznym stopniu uzasadnić cel podjęcia przeze mnie pracy nad β -relaksacją w szklach organicznych.

Powody, dla których warto podejmować badania nad materiałami tworzącymi szkła są dwa. Pierwszy, to ich wszechobecność i szerokie zastosowanie. Do niedawna jeszcze sądzono, że w postaci szklistej można otrzymać tylko niewielką liczbę materiałów. Jednak od czasu otrzymania szkieł metalicznych, zdolność do przechodzenia w stan szklisty uznaje się za uniwersalną własność materii. Okazuje się, że substancje w postaci szklistej są rozpowszechnione nie tylko na Ziemi, ale także w kosmosie (między innymi sądzi się, że woda w kometach występująca głównie w postaci szklistej). Szkła znalazły zastosowanie w rozmaitych dziedzinach życia, między innymi w telekomunikacji (włókna światłowodowe), w kserografii i ogniwach słonecznych (półprzewodniki) oraz jako materiały konstrukcyjne.

Drugi powód, to wiele niejasności związanych ze zjawiskami zachodzącymi w cieczach przechłodzonych i szklach. Pomimo bardzo licznych badań eksperymentalnych i prac teoretycznych nie udało się jak do tej pory stworzyć teorii, która w spójny sposób opisywałaby całość zjawisk zachodzących w tych materiałach. Jest to niewątpliwie związane z ciągłym niedostatkiem prac doświadczalnych opisujących dynamiczne własności ciał w stanie amorficznym. Jednym z takich, wciąż tajemniczych zjawisk zachodzących w cieczach przechłodzonych jest relaksacja β . Jej pojawianie się w częstotliwościach wyższych niż relaksacja α wskazuje na fakt, że relaksacja β jest związana z pewnym lokalnym obrotem cząstek pod wpływem czynnika zaburzającego. Jednak cały czas na łamach literatury fachowej trwa bardzo ożywiona dyskusja nad szczególnym zachowaniem i rodzajem ruchów leżącym w podłożu tego zjawiska. Innym zjawiskiem, również występującym przy częstościach wyższych niż relaksacja α jest skrzydło nadmiarowe („excess wing”- EW). Ponieważ zjawiska te zazwyczaj nie występują razem istnieje hipoteza, że mamy w obu przypadkach do czynienia z jednym i tym samym zjawiskiem posiadającym dla różnych typów cieczy różne własności.

Jedną z najbardziej atrakcyjnych metod służących do badania dynamiki molekularnej cieczy jest spektroskopia dielektryczna. Na jej podstawie otrzymujemy wiadomości na temat reorientacji cząsteczek posiadających trwały moment dipolowy, w polu elektrycznym. Jest to metoda pozwalająca na obserwację interesujących zjawisk fizycznych w bardzo dużym zakresie częstości. Dzięki temu można dokładnie prześledzić zmiany zachowań cieczy przechłodzonych od temperatur niewiele poniżej temperatury krystalizacji (czasy relaksacji rzędu 10^{-9} [s]) do temperatur głęboko w fazie szklistej (czasy relaksacji powyżej 10^3 [s]).

Jako, że najbardziej naturalnym sposobem przejścia do fazy szklistej jest szybkie ochłodzenie cieczy, większość badań zjawisk dynamicznych występujących w niej, prowadzona jest w funkcji temperatury. Dostarczają one pewną istotną ilość informacji, jednak nie wyczerpują całego tematu. Stąd konieczność wykorzystania innych sposobów na osiągnięcie stanu szklistego. Jednym z nich jest technika wysokociśnieniowa. Poprzez podnoszenie ciśnienia w stałej temperaturze można również osiągnąć fazę szklistą. O ile jednak obniżając temperaturę zmieniamy zarówno energię kinetyczną cząstek jak i objętość, o tyle podnoszenie ciśnienia wpływa tylko na zmianę objętości. Zatem, porównanie wyników otrzymywanych na tych dwóch ścieżkach pozwala wyciągać wnioski na temat wrażliwości danych procesów na różne zmienne termodynamiczne, a co za tym idzie na temat przyczyn powstawania i zachowania badanych zjawisk.

Badania nad zachowaniem relaksacji β pod ciśnieniem w polimerach w latach 70-tych i 80-tych prowadził G. Williams, natomiast dla cieczy niskocząsteczkowych nie istniały żadne prace na ten temat. Jednak, aby powstające modele dotyczące przejścia szklistego mogły właściwie interpretować relaksację β ważne są także badania nad zachowaniem małych cząstek. Dlatego moim zadaniem było systematyczne badanie oraz opisanie zachowania relaksacji β i skrzydła nadmiarowego w funkcji ciśnienia w dużej ilości małowcząsteczkowych związków różniących pod względem struktury i właściwości. Celem mojej pracy badawczej było porównanie zależności temperaturowej i ciśnieniowej relaksacji β oraz skrzydła nadmiarowego w różnych cieczach małowcząsteczkowych. Porównanie takie pozwala na wyciągnięcie wniosków, co do ewentualnej klasyfikacji relaksacji β oraz EW.

W pierwszym rozdziale niniejszej pracy chciałabym krótko przedstawić problematykę związaną z przejściem do fazy szklistej. Następnie zajmę się podstawami teoretycznymi dotyczącymi zjawisk relaksacyjnych. Rozdział trzeci będzie poświęcony zjawiskom relaksacyjnym obserwowanym w cieczach przechłodzonych i szklach, oraz przeglądowi

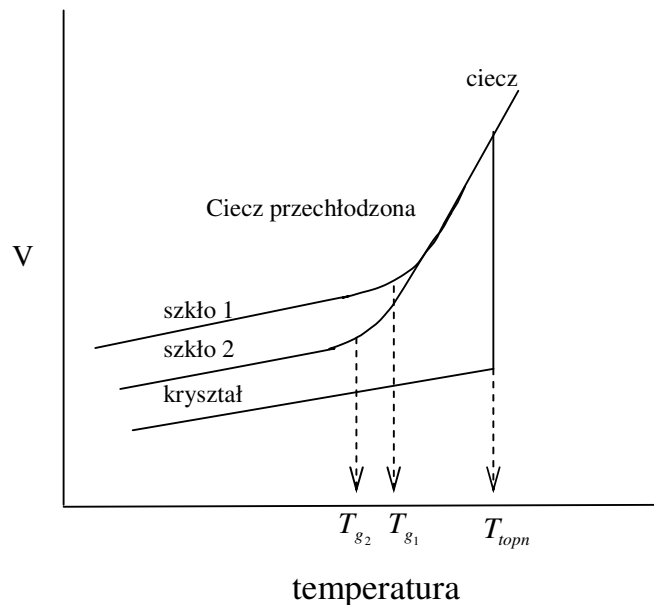
literaturowemu informacji na temat tych zjawisk W kolejnym rozdziale przybliżę aparaturę pomiarową i ciecze wykorzystane w badaniach. W piątym rozdziale przedstawię uzyskane wyniki wraz z interpretacją obserwowanych zachowań. Ostatni rozdział to podsumowanie dotychczasowych badań ze wskazaniem dalszej drogi badawczej.

Chociaż w potocznych rozmowach najczęściej posługujemy się nazwami angielskimi wielu opisywanych w tej pracy zjawisk czy modeli, jak na przykład: „Excess Wing”, czy „Coupling Model”, to na potrzeby tej pracy postanowiłam używać polskich tłumaczeń tych nazw jak „skrzydło nadmiarowe”, „model sprzężeniowy” skróty, jednak, pozostawiając w ich oryginalnej wersji angielskiej EW, CM. Jest to praktyka rozpowszechniona w naszym języku np. Magnetyczny Rezonans Jądrowy (NMR), czy Niezidentyfikowany Obiekt Latający (UFO) i dlatego wydaje mi się w pełni uzasadniona.

1. TWORZENIE FAZY SZKLISTEJ

Ciała amorficzne makroskopowo nie różnią się zasadniczo od ciał krystalicznych, jednak mikroskopowo w odróżnieniu od kryształów szkła nie posiadają uporządkowania dalekiego zasięgu, a położenia równowagi atomów nie tworzą translacyjnie niezmienniczej sieci. Różnice ujawniają się również przy porównaniu natury przejść ciecz-kryształ i ciecz-szkło[1].

W miarę obniżania temperatury większość cieczy zmniejsza w sposób ciągły swoją objętość by w pewnej charakterystycznej temperaturze (T_m) po nagłym (nieciągłym) zmniejszeniu objętości przejść do stanu krystalicznego (rys 1). Taki stan rzeczy otrzymujemy przy dostatecznie powolnym przeprowadzaniu eksperymentu, bowiem, centra krystalizacji muszą mieć czas uformować się i rozrosnąć. Natomiast, przy dostatecznie dużej szybkości schładzania można przekroczyć temperaturę T_m unikając krystalizacji. Wówczas również, w efekcie schładzania, otrzymamy ciało stałe, jednak będzie to ciało w stanie amorficznym tzw. szkło. Szybkość, z jaką należy schłodzić ciecz w celu uzyskania fazy amorficznej zależy od rodzaju materiału (patrz rys.1). Dla wielu substancji wystarczająca będzie prędkość kilku stopni na minutę. Jednak, aby otrzymać, na przykład, szkła metaliczne należy zastosować prędkość rzędu 10^6 K/s [1],[2].



Rys.1.1 Schemat przedstawiający zależność objętości od temperatury dla cieczy mogącej krystalizować, bądź przechodzić w stan szklisty. Szkło 2 zostało uzyskane dla mniejszej szybkości chłodzenia niż szkło 1.

Należy podkreślić, że jeżeli przekroczona zostanie temperatura T_m , a krystalizacja nie zajdzie, wówczas ciecz znajduje się w tzw. stanie przechłodzonym. Ten stan rozciąga się aż do innej charakterystycznej temperatury ($T_g < T_m$), w której następuje przejście cieczy przechłodzonej – szkło [1],[2]. W temperaturze T_m nie obserwuje się wówczas żadnej charakterystycznej zmiany w przebiegu krzywej $V(T)$ (rys.1). Zmiana taka może być obserwowana dopiero w pobliżu temperatury T_g gdzie, temperaturowa zależność objętości zmienia swój charakter tj. poniżej T_g zmiany objętości są mniej wrażliwe na zmianę temperatury niż w cieczy. Począwszy od pewnej temperatury cząsteczki nie zdążają przemieścić się do położenia równowagowego zanim temperatura nie zostanie ponownie obniżona. Objętość obserwowana wówczas zaczyna się różnić od objętości równowagowej. Materiał, w którym czas potrzebny na przemieszczenie się cząstek do położenia równowagi staje się nieskończenie długi w porównaniu z czasem trwania obserwacji nazywamy szkłem. Należy podkreślić, że struktura takiego materiału jest praktycznie „zamrożona” i chociaż nie jest to stan termodynamicznie równowagowy wiele materiałów może utrzymywać się w nim bardzo długo [2]. Istnieją również ciecze jak na przykład m-fluoroanilina [3] czy niektóre polimery [4], które w ciśnieniu atmosferycznym w ogóle nie wykazują tendencji do przechodzenia w stan krystaliczny. Materiały takie stanowią najwrażliwszy obiekt badań procesów towarzyszących tworzeniu się fazy szkła.

Problemem pozostaje ustalenie punktu, dla którego można by uznać strukturę cieczy za zamrożoną. Ponieważ nachylenie krzywej $V(T)$, poniżej T_g , jest dużo mniejsze (zgodnie z faktem, że wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej w ciele stałym jest zauważalnie mniejsza niż w cieczy i cieczy przechłodzonej), dlatego jedna z definicji temperatury przejścia do fazy szklistej (T_g) mówi, że przejście cieczy przechłodzonej - szkło wyznacza zmiana na krzywej zależności współczynnika rozszerzalności cieplnej od temperatury. Inna, kinetyczna, definicja T_g mówi, że jest to temperatura, w której lepkość cieczy osiąga wartość 10^{13} Poisa (dla zwykłych cieczy jest ona rzędu 10^{-2} Poisa) [1],[2].

Niejednoznaczność definicji temperatury T_g najlepiej odzwierciedla dyskusję nad dwoma aspektami przejścia cieczy przechłodzonej – szkło: kinetycznym i termodynamicznym. Przejście to, bowiem, budzi wiele kontrowersji. Z jednej strony można traktować je jako efekt czysto kinetyczny, a szkło jako ekstremalnie lepka ciecz, w której zjawisko płynięcia jest z praktycznego punktu widzenia zupełnie zahamowane. Z drugiej strony pomiary ciepła właściwego (C_p), współczynnika rozszerzalności cieplnej (α_p) czy ściśliwości (κ_T) wykazują w wąskim przedziale temperatur wyraźną zmianę od dużych wartości charakterystycznych dla

cieczy do małych wartości charakterystycznych dla ciał stałych. Takie zachowanie sugerowałoby istnienie w T_g przejścia fazowego drugiego rodzaju. Jednak, przeciwko takiemu traktowaniu przejścia ciecz - szkło świadczy fakt, że zmiany obu tych wartości nie tworzą pionowych nieciągłości, lecz są rozmyte. Innym obserwowanym faktem przemawiającym na niekorzyść traktowania zjawiska obserwowanego w T_g jako równowagowego przejścia fazowego ciecz - szkło, jest fakt, że temperatura przejścia do fazy szklistej nie jest stała i zależy od szybkości schładzania (rys.1). Zgodnie z intuicją im wolniej ciecz jest schładzana tym dłużej udaje się ją utrzymać w fazie ciekłej. Jest to kinetyczna cecha przejścia ciecz - szkło związana z faktem zależności czasu relaksacji od temperatury $\tau = \tau(T)$. Efekt ten nie jest duży, bowiem rząd wielkości zmian w szybkości schładzania zmienia T_g o kilka kelwinów [1],[2],[5].

Okazuje się jednak, że nie da się obniżyć T_g , a tym samym zwiększać zakresu istnienia fazy ciekłej, w nieskończoność poprzez zmniejszanie tempa schładzania. W 1948 roku Kauzman wykazał, że gdyby istniała taka możliwość, wówczas w temperaturze (T_K) niewiele niższej od T_g (zazwyczaj $T_K = T_g - 50$) można by zaobserwować zjawisko pojawienia się fazy ciekłej o entropii mniejszej niż entropia stabilnej termodynamicznie fazy krystalicznej[6]. Ponieważ jest to paradoks, uważa się, że w temperaturze T_K następuje termodynamiczne przejście fazowe drugiego rodzaju (tzw. idealne przejście fazowe ciecz - szkło). Jest ono ukryte ze względu na istnienie efektów kinetycznych, które prowadzą do zestalenia cieczy w temperaturze T_g . Za słusnością takiego traktowania przejścia ciecz – szkło przemawia również zgodność danych relaksacyjnych z empirycznym równaniem Vogela - Fulchera – Tammanna $\tau = \tau_0 \exp(B/(T - T_0))$ [7], w którym jawnie występuje temperatura idealnego przejścia do fazy szkła T_0 . Wykazano [8], że temperatura ta dobrze zgadza się z temperaturą Kauzmana. Dyskusja, czy przejście ciecz - szkło ma charakter wyłącznie kinetyczny czy też jest to termodynamiczne przejście fazowe jest bardzo ożywiona. Pomimo upływu lat ciągle brak jest zadowalającego opisu teoretycznego, który jednoznacznie rozwiązywałby ten problem.

2. WŁASNOŚCI DIELEKTRYCZNE MATERII

2.1 Dielektryk w stałym polu elektrycznym

Jeżeli kondensator o pojemności w próżni równej C_0 zostanie wypełniony dielektrykiem, jego pojemność wzrośnie do wartości C . Natomiast natężenie pola ulegnie zmniejszeniu z wartości $E_0 = \sigma/\epsilon_0$ do wartości E (gdzie ϵ_0 jest przenikalnością dielektryczną próżni, $\epsilon_0 = 8.8541 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$). Stosunek $C/C_0 = E_0/E = \epsilon_s$ nazywany jest statyczną przenikalnością dielektryczną [9].

Przyczyną powstawania tych efektów jest polaryzacja dielektryczna, czyli powstanie objętościowego momentu dipolowego. Wektor polaryzacji (P) można zdefiniować jako sumę wektorową N mikroskopowych momentów dipolowych (μ_i) znajdujących się w objętości V (M - całkowity moment dipolowy dielektryka pomiędzy okładkami kondensatora) [10][11]:

$$P = \frac{M}{V} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mu_i = \frac{N}{V} \langle \mu \rangle \quad (2.1.1)$$

Jeżeli ośrodek jest izotropowy wówczas wektor polaryzacji jest proporcjonalny do wektora natężenia pola i ma ten sam kierunek:

$$P = (\epsilon_s - 1)\epsilon_0 E \quad (2.1.2).$$

Można również zdefiniować wektor przesunięcia elektrycznego D , który jest miarą natężenia pola panującego podczas nieobecności dielektryka

$$D = \epsilon_0 \epsilon_s E \quad (2.1.3)$$

Pomiędzy wektorami przesunięcia elektrycznego D , natężenia pola E oraz polaryzacji P istnieje zależność:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (2.1.4)$$

Istnieje kilka przyczyn powstawania objętościowego momentu dipolowego pod wpływem zaburzenia zewnętrznym polem elektrycznym. Mikroskopowe momenty dipolowe, które dają wkład do polaryzacji mogą być, bowiem, zarówno trwałe jak i indukowane. Stąd polaryzację możemy podzielić na polaryzację orientacyjną, do której wkład dają dipole trwałe i deformacyjną (przesunięcia) pochodzącą od dipoli indukowanych.

2.1.1 Indukowane momenty dipolowe

Najpowszechniej występującym zaburzeniem pod wpływem pola elektrycznego jest polaryzacja elektronowa [9],[10]. Jest to zaburzenie rozkładu gęstości elektronowej. W każdej cząsteczce (atomie, jonie) powstaje moment indukowany, który możemy opisać równaniem:

$$\mu_{ind}^{el} = \alpha_{el} \epsilon_0 E \quad (2.1.1.1a)$$

gdzie α – polaryzowalność. Równanie to jest słuszne w przypadku zastosowania słabego pola zaburzającego, tylko w takim przypadku, bowiem, efekty polaryzacji są proporcjonalne do natężenia pola. Wektor polaryzacji jest sumą wszystkich momentów indukowanych w jednostce objętości. Jeżeli w próbce mamy do czynienia z jednym rodzajem indywiduów np. cząsteczkami wektor polaryzacji możemy wówczas zapisać jako:

$$P_{el} = n \mu_{ind}^{el} \quad (2.1.1.1b)$$

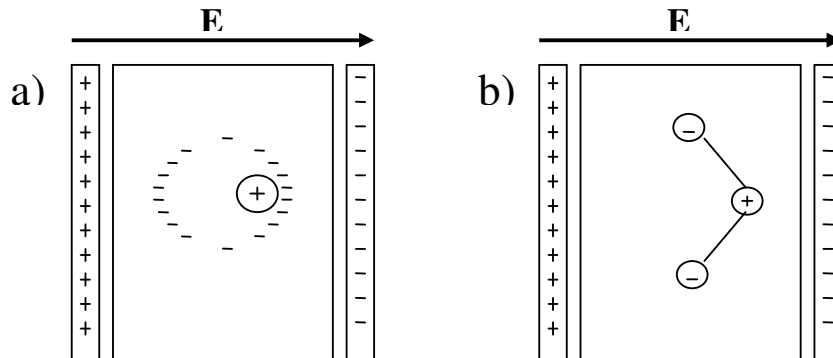
gdzie n - liczba cząstek.

Drugim powszechnym mechanizmem polaryzacyjnym jest polaryzacja atomowa [9],[10] lub jonowa. Powstaje ona pod wpływem zaburzenia przez pole elektryczne przestrzennego położenia atomów lub jonów tj. zmianę kątów walencyjnych, konformacji czy przesunięcia jonów w sieci krystalicznej. W przypadku polaryzacji atomowej zastosowanie znajdują wzory analogiczne do stosowanych w przypadku polaryzacji atomowej:

$$\mu_{ind}^{at} = \alpha_{at} \epsilon_0 E \quad (2.1.1.2a)$$

$$P_{at} = n \mu_{ind}^{at} \quad (2.1.1.2b).$$

Schematycznie te dwa rodzaje polaryzacji można przedstawić za pomocą rysunków (rys.2.1):

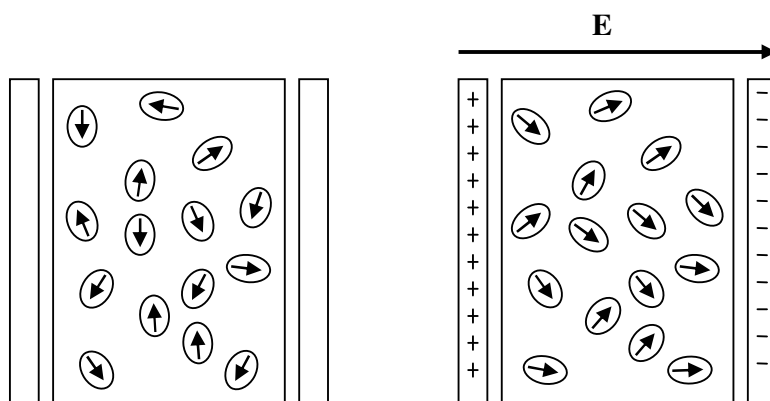


Rysunek 2.1 Schematycznie przedstawiona polaryzacja elektronowa i atomowa; a) zaburzenie sferycznie symetrycznego rozkładu gęstości chmury elektronowej w atomie, b) deformacja liniowej struktury cząsteczki

2.1.2 Trwałe momenty dipolowe

Cząsteczki obdarzone trwałym momentem dipolowym posiadają dodatkowo zdolność do orientowania się w polu elektrycznym zgodnie z liniami sił tego pola. W najprostszym przypadku dotyczy to cząstek posiadających pełną swobodę rotacji, jak w gazach i cieczach. Jednak i w wielu ciałach stałych występuje możliwość bądź to pełnej rotacji, bądź obrotu wokół jednej z osi. Ponadto istnieje możliwość ruchu defektów, fragmentów cząstek lub całych domen[9],[10],[11].

Dipole w polu elektrycznym poddane są działaniu dwóch konkurencyjnych procesów. Z jednej strony dipole dążą do osiągnięcia orientacji odpowiadającej minimum energii potencjalnej (czyli ułożenia równoległego do linii sił pola) z drugiej strony jednak, przeciwdziałą temu energia termiczna kT , dlatego w normalnej temperaturze i przy polach o niezbyt dużym natężeniu osiągany jest tylko niewielki stopień uporządkowania [9],[10],[11],[12] (patrz rysunek 2.2).



Rysunek 2.2 a) Chaotyczny rozkład orientacji dipoli dielektryka polarnego w nieobecności pola zewnętrznego E.

b) Częściowe uporządkowanie w polu elektrycznym (przesadnie)

Jeżeli założymy, że mamy do czynienia z cząsteczkami, w których energia oddziaływania między dipolami jest dużo mniejsza od kT i zarówno zewnętrzne pole elektryczne jak i temperatura nie zmieniają wartości trwałych momentów dipolowych można wyprowadzić zależność średniej wartości rzutu momentu dipolowego na kierunek zewnętrznego pola elektrycznego od energii dipola w polu elektrycznym o natężeniu E . Energia potencjalna dipola w polu elektrycznym wynosi:

$$U_{\text{dip}} = -\mu E \cos \theta \quad (2.1.2.1),$$

gdzie θ - kąt pomiędzy wektorem momentu elektrycznego μ i kierunkiem pola. Natomiast liczba cząstek o momentach dipolowych ustawionych do kierunku pola elektrycznego E pod kątem θ , leżących wewnątrz kąta bryłowego $d\Omega$ ($d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$), zgodnie ze statystyką Boltzmanna jest dana wzorem:

$$n(\theta) = A \exp\left(\frac{U_{(\text{dip})}}{kT}\right) d\Omega \quad (2.1.2.2)$$

Wówczas średnia składowa momentu elektrycznego względem kierunku pola wynosi:

$$\langle \mu \rangle_E = \frac{\mu \int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu E}{kT} \cos\theta\right) \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu E}{kT} \cos\theta\right) \sin\theta d\theta} \quad (2.1.2.3)$$

Podstawiając: $\mu E/kT = a$ i $\cos\theta = x$, otrzymujemy tzw. funkcję Langevina:

$$\frac{\langle \mu \rangle_E}{\mu} = \langle \cos\theta \rangle_E = \frac{\int_{-1}^{+1} \exp(ax) x dx}{\int_{-1}^{+1} \exp(ax) dx} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = \left[\text{ctgh}(a) - \frac{1}{a} \right] = L(a) \quad (2.1.2.4)$$

Dla małych wartości a obserwuje się liniową zależność $\langle \mu \rangle_E$ od E . Funkcję Langevina można przedstawić za pomocą szeregu i po ograniczeniu się dla $\mu E/kT \ll 1$ do pierwszego wyrazu otrzymujemy wyrażenie na wartość średnią rzutu momentu na kierunek pola:

$$\langle \mu \rangle_E = \frac{\mu^2 E}{3kT} \quad (2.1.2.5).$$

Ponieważ w przypadku polaryzacji dipolowej zachowany jest podobnie jak w przypadku polaryzacji atomowej i elektronowej warunek liniowości (dla niezbyt dużych wartości pól), można zastosować wzór analogiczny do (2.1.1.1a) i (2.1.1.2a): $\mu_{ind}^{(or)} = \alpha_{or} \epsilon_0 E$. Po wstawieniu wzoru (2.1.2.5) otrzymujemy wyrażenie na dipolową składową polaryzacji:

$$\alpha_{(\text{dip})} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\mu^2}{3kT} \quad (2.1.2.6).$$

2.2 Dielektryk w zmiennym polu elektrycznym

Jeżeli zamiast stałego pola elektrycznego zastosujemy pole zmienne uzyskamy informacje o dynamice orientacyjnej cząsteczek dipolowych. W bardzo krótkim czasie po włączeniu pola narasta polaryzacja atomowa p_a oraz elektronowa p_e .

$$P_\infty = P_{at} + P_{el} = \epsilon_0 (\epsilon_\infty - 1) E \quad (2.2.1)$$

Polaryzacja orientacyjna rośnie wolniej i dopiero po upływie pewnego charakterystycznego czasu osiąga wartość maksymalną p_0 .

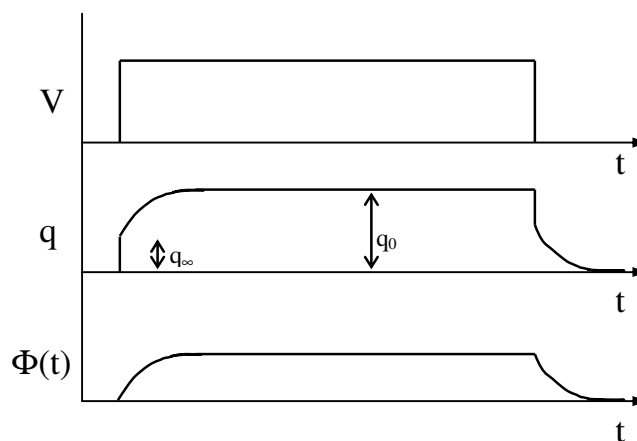
$$P_{or} = P_0 - P_{\infty} = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) E \quad (2.2.2)$$

Również po wyłączeniu pola prawie natychmiast zanikają polaryzacja atomowa i elektronowa, natomiast polaryzacja orientacyjna zanika znacznie wolniej.

Proces narastania i zaniku polaryzacji nazywa się procesem relaksacji dielektrycznej. Przebieg czasowy tego zjawiska opisuje się funkcją relaksacji $\Phi(t)$ [9],[10],[11],[12]. Okazuje się, że dla relaksacji orientacyjnej, w najprostszym przypadku funkcja ta ma przebieg eksponencjalny:

$$\Phi(t) \approx \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (2.2.3)$$

z charakterystycznym czasem τ_D zwanym czasem relaksacji dielektrycznej. Czas ten zależy od lepkości ośrodka i temperatury, nie zależy natomiast od czasu. Na rysunku 2.3 przedstawiona jest zmiana w czasie ładunku q (proporcjonalnego do polaryzacji P) oraz znormalizowanej funkcji relaksacji $\Phi(t)$ pod wpływem prostokątnego impulsu elektrycznego.



Rysunek 2.3 Schematyczny rysunek ładunku $q(t)$ i funkcji relaksacji $\Phi(t)$ dla próbki pod wpływem impulsu elektrycznego o kształcie przedstawionym na górnym panelu

Ponieważ reakcja polaryzacji na zmianę pola elektrycznego jest opóźniona występuje przesunięcie fazowe pomiędzy wektorami P i E . Ze względu na związek pomiędzy wektorami P , E i D również między wektorami E i D pojawia się przesunięcie fazowe.

Pomiary dielektryczne przeprowadza się najczęściej używając pól sinusoidalnie zmiennych w czasie o częstotliwości ω

$$E(t) = E_0 \exp(i\omega t) \quad (2.2.4)$$

Dla wektora $D(t)$ możemy wówczas zapisać równanie:

$$D(t) = D_0 \exp(i\omega t - \delta) \quad (2.2.5)$$

gdzie δ oznacza różnicę faz pomiędzy wektorami E i D .

Przez analogię do pomiarów statycznej przenikalności elektrycznej ϵ_s zdefiniowanej na początku rozdziału można wprowadzić zespoloną przenikalność ϵ^* jako:

$$\epsilon^* = \frac{D(t)}{\epsilon_0 E(t)} = \frac{D_0 \exp[i(\omega t - \delta)]}{\epsilon_0 E_0 \exp(i\omega t)} = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \exp(-i\delta) \quad (2.2.6)$$

Ponieważ zmiana częstości zewnętrznego pola ω pociąga za sobą zmianę różnicy faz δ zatem przenikalność ϵ^* będzie również funkcją ω

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2.2.7)$$

Można przy tym zauważyć, że:

$$\epsilon' = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \cos \delta \quad (2.2.8a)$$

$$\epsilon'' = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \sin \delta \quad (2.2.8b)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.2.8c),$$

gdzie ϵ' jest dyspersją, a ϵ'' absorpcją dielektryczną. Oczywiście dla $\omega=0$ przesunięcie fazowe δ wynosi zero, a wzory powyższe przechodzą we wzory znane z przypadku statycznego gdyż wtedy $\epsilon''=0$, $\epsilon' = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} = \epsilon_s$, $\tan \delta=0$.

2.3 Model Debye'a

Najprostszy model opisujący proces relaksacji polarnych molekuł podał Debye. Jest on słuszny w przypadku, kiedy cząsteczki ze sobą nie oddziałują, czyli dla gazów i roztworów rozcieńczonych [9],[10],[11],[12]. Zakładając liniową zależność szybkości zmian polaryzacji orientacyjnej w czasie od jej odległości od stanu nasycenia otrzymał on równanie:

$$\tau_D \frac{dP_{or}(t)}{dt} = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E_0 \exp(i\omega t) - P_{or}(t) \quad (2.3.1)$$

Jeżeli rozwiązanie na $P_{or}(t)$ będzie postaci:

$$P_{or}(t) = A \exp(i\omega t) \quad (2.3.2)$$

wówczas otrzymane wyrażenia na A i $P_{or}(t)$ będą miały postać:

$$A = \epsilon_0 \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} E_0 \quad (2.3.3)$$

$$P_{or}(t) = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} E(t) \quad (2.3.4)$$

Ponieważ dipolowa część polaryzacji jest wielkością zespoloną, zatem całkowita polaryzacja $P(t) = P_{or}(t) + P_\infty$ jest również funkcją zespoloną i można ją przedstawić w postaci:

$$P(t) = P' - iP'' = \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) E(t) + \varepsilon_0 E(t) \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} \quad (2.3.5)$$

Analogicznie do przypadku statycznego (eq.2.1.2) możemy zapisać:

$$\varepsilon^* = 1 + \frac{P(t)}{\varepsilon_0 E(t)} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} \quad (2.3.6)$$

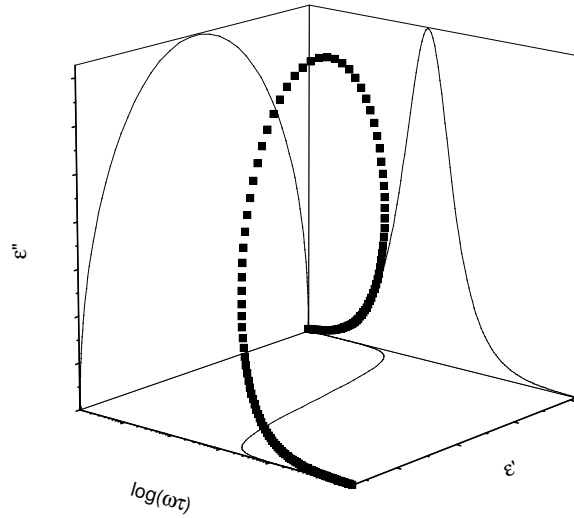
Otrzymane równanie nosi nazwę równania Debye'a-Pellata. Z równania tego można wydzielić część rzeczywistą i urojoną:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad (2.3.7a)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega\tau_D (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad (2.3.7b)$$

Łatwo zauważyć, że $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_s$ dla $\omega \rightarrow 0$, ε'' osiąga wartość maksymalną dla $\omega\tau_D = 1$, natomiast $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_\infty$ dla $\omega \rightarrow \infty$ (tzn. dla $\omega\tau_D \gg 1$).

Graficznie najczęściej przedstawia się zależność ε' i ε'' od ω . Jednak, aby wyeliminować jedną z wielkości, jaką jest ε_∞ oraz zależność od $\omega\tau_D$ można posłużyć się tzw. diagramem Cole-Cole'a. Jest to przedstawienie ε'' w funkcji ε' . Dla równania Debye'a z takiego diagramu otrzymuje się półokrąg o promieniu $1/2(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ i środku w punkcie $(1/2(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty), 0)$. Wykres zespolonej przenikalności dielektrycznej wraz z rzutami $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ oraz $\varepsilon''(\varepsilon')$ otrzymany dla teoretycznego relaksatora debye'owskiego przedstawiony jest na rysunku 2.4.



Rysunek 2.4 Wykres zespolonej przenikalności dielektrycznej wraz z rzutami $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ oraz $\epsilon''(\epsilon')$ otrzymany dla teoretycznego relaksatora Debye'owskiego.

2.4 Relacje Kramersa - Kroniga

Model Debye'a został wyprowadzony w oparciu o założenie, że funkcja odpowiedzi ma charakter eksponencjalny. Warunek ten jest spełniony jedynie dla ośrodków, w których z dobrym przybliżeniem można pominąć efekt oddziaływania dipoli między sobą.

W ogólnym przypadku można znaleźć, że zespolona przenikalność dielektryczna jest transformatą Laplace'a z funkcji odpowiedzi:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \int_0^\infty e^{-i\omega t} \left[-\frac{d\Phi(t)}{dt} \right] dt \quad (2.4.1)$$

Z równania (2.4.1) wynika, że obie składowe przenikalności są określone przez ten sam kształt funkcji odpowiedzi, zatem nie są wielkościami niezależnymi. Po wydzieleniu z zespolonej przenikalności dielektrycznej części rzeczywistej i urojonej, a także wykonaniu odpowiednich przekształceń można otrzymać następujące związki pomiędzy ϵ' i ϵ'' :

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{u \epsilon''(u)}{u^2 - \omega^2} du \quad (2.4.2a)$$

$$\epsilon''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega [\epsilon'(u) - \epsilon_\infty]}{u^2 - \omega^2} du \quad (2.4.2b),$$

gdzie u – rzeczywista zmienna całkowania.

Relacje te noszą nazwę równań Kramersa – Kroniga [10],[11]. Są one bardzo ważne ze względu na fakt, iż bardzo jasno wynika z nich, że rzeczywista i urojona część

przenikalności niosą ze sobą te same informacje i pozwalają one otrzymać jedno widmo, jeśli z eksperymentu znane jest drugie widmo w pełnym zakresie częstości. Warto zauważyć, że zakres całkowania $(0, \infty)$ jest tu rozumiany jako zakres zmian częstości dla danego mechanizmu relaksacyjnego, stąd dla relaksacji orientacyjnej zupełnie wystarczający jest zakres od niskich częstości (ułamki Hz) do częstości z zakresu dalekiej podczerwieni (około 10^{11} Hz).

3. WŁASNOŚCI DYNAMICZNE CIECZY PRZECHŁODZONYCH

Zjawisko tworzenia się fazy szklistej przejawia się nie tylko w odpowiednich zmianach w zachowaniu wielkości termodynamicznych takich jak C_p czy α , ale znajduje również odzwierciedlenie w samej dynamice molekularnej. Zarówno w fazie przechłodzonej jak i szklistej obserwuje się, bowiem, zupełnie nowe zjawiska w porównaniu ze zjawiskami charakteryzującymi zwykłe ciecze [2]. Chociaż badanie własności dynamicznych jest od kilkudziesięciu lat jednym z głównych nurtów badań zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych okazuje się, że własności te kryją w sobie nadal wiele tajemnic. Do tej pory nie powstała żadna teoria, która w spójny sposób opisywałaby całość zjawisk zachodzących w cieczach przechłodzonych. Opis teoretyczny dynamicznych własności cieczy przechłodzonych jest, bowiem, bardzo skomplikowany.

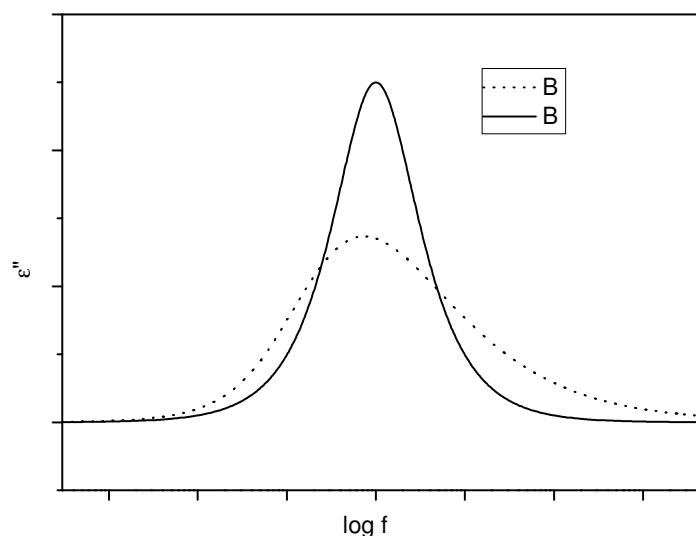
Od strony eksperymentalnej badania nad dynamiką fazy przechłodzonej nastroczają zasadniczą trudność związaną z bardzo szeroką skalą czasową zachodzących w niej zjawisk (na przykład czasy relaksacji strukturalnej zmieniają się od pikosekundowych dla zwykłych cieczy do godzinowych dla szkła). Dlatego też należy znaleźć odpowiednią metodę badawczą lub kombinację kilku metod, aby móc obserwować zmiany zachodzące w tak szerokiej skali czasowej. Do tych metod należą np. spektroskopia mechaniczna [4],[13] dynamiczne rozpraszanie neutronów [14],[15], dynamiczne rozpraszanie światła [16],[17], [18],[19],[20], spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego [21],[22],[23],[24], [25] i inne. Jednak, najważniejszą i najczęściej stosowaną metodą jest spektroskopia dielektryczna [4],[13],[20],[26],[27],[28],[29],[30],[31],[32],[33]. Jej główne zalety to duża dostępność aparatury pomiarowej, a także najszerszy „zakres pomiarowy”, bowiem pozwala ona na obserwację zjawisk w zakresie częstości od 10^9 Hz do 10^{-6} Hz. Metoda ta pozwala na obserwację obrotu trwałych momentów dipolowych molekuly, mierząc zmiany w polaryzacji elektrycznej cieczy po wyłączeniu pola orientującego molekuly. O ile w zwykłych cieczach można obserwować tylko jeden proces relaksacyjny, o tyle w cieczach przechłodzonych oprócz głównego mechanizmu relaksacji strukturalnej –związanej ze zmianą struktury cieczy przechłodzonej (relaksacji α , relaksacji pierwszorzędowej), można obserwować procesy dodatkowe jak relaksacja β (relaksacja drugorzędowa) czy skrzydło nadmiarowe (EW). Są to procesy szybsze i mniej intensywne niż relaksacja α , która powyżej T_g dominuje w widmie dielektrycznym cieczy przechłodzonej. Dlatego też, charakterystykę zjawisk dynamicznych

zachodzących w cieczech przechłodzonych należy zacząć od omówienia własności relaksacji α .

3.1 Relaksacja α

3.1.1 Kształt funkcji odpowiedzi

Jak wspominałam w rozdziale 1, model Debye'a stworzony został dla przypadku w którym można pominąć oddziaływania pomiędzy dipolami. W ośrodkach gęstych, jakimi są ciecze przechłodzone, oddziaływania te mają ogromne znaczenie. Dlatego model Debye'a, z pojedynczym czasem relaksacji, w niewystarczający sposób opisuje proces relaksacji w tych cieczech. Okazuje się, że w cieczech przechłodzonych czasowa funkcja odpowiedzi ma wyraźnie nieeksponencjalny przebieg, co w domenie częstotliwościowej objawia się jako znaczne poszerzenie krzywych $\epsilon''(\omega)$ w stosunku do modelu Debye'a (patrz rysunek 3.1) (szerokość połówkowa procesu Debye'a wynosi 1.14 dekady częstości natomiast szerokości połówkowe otrzymywane dla relaksacji α w cieczech przechłodzonych nierzadko uzyskują wartości powyżej 2 dekad częstości)[34],[35],[36],[37]. W związku z tym mówi się o rozmyciu czasów relaksacji w cieczech przechłodzonych. Zjawisko to wymaga zastosowania nowych funkcji do opisu procesów relaksacyjnych.



Rys. 3.1 Schematyczny rysunek ϵ'' w funkcji $\log(f)$ dla pojedynczego czasu relaksacji (model Debye'a – linia ciągła) oraz dla funkcji KWW z parametrem rozmycia $\beta=0.5$ (linia kropkowana)

W domenie czasowej najczęściej używaną funkcją jest funkcja Kohlrauscha – Williamsa – Wattsa (tzw. funkcja KWW lub „stretched exponential”)[38],[39]:

$$\Phi_{KWW}(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^\beta \right] \quad (3.1.1)$$

gdzie τ_{KWW} jest czasem relaksacji, natomiast β , to parametr rozmycia przyjmujący wartości z przedziału 0 - 1. Im parametr β ma mniejszą wartość tym bardziej nieeksponencjalny przebieg ma funkcja KWW. Warto też zauważyć, że dla $\beta=1$ równanie KWW przechodzi w równanie Debye’a (1.3). Jednak fizyczny sens parametru β nie jest jasny i zmienia się on w zależności od teorii[40].

Funkcja KWW daje zadowalające wyniki w zakresie około 3 dekad czasu wokół czasu relaksacji. Natomiast dla bardzo dokładnych pomiarów, wykonanych w szerokim zakresie czasu (około 4-5 dekad), można zaobserwować systematyczne odejście danych eksperymentalnych od dopasowania otrzymanego za jej pomocą [41],[42],[43].

Natomiast w dziedzinie częstotliwościowej istnieje kilka funkcji używanych do opisu przebiegu zespolonej przenikalności dielektrycznej. Jedną z metod jest zastosowanie transformaty Fouriera do funkcji KWW. Jako, że nie istnieje analityczna postać tej transformaty i trzeba używać metod numerycznych do przetransformowania funkcji KWW z domeny czasowej do częstotliwościowej, metoda ta niesie ze sobą dodatkowe problemy [43],[44].

Najczęściej stosowaną funkcją jest empiryczna funkcja wprowadzona w 1967 roku przez Havriliaka i Negami (HN)[45]:

$$\Phi_{HN}(\omega) = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha]^\gamma} \quad (3.1.2)$$

parametry α i γ (przybierające podobnie jak parametr β wartości z przedziału 0 – 1) pochodzą z dopasowania i określają odpowiednio symetryczne i asymetryczne poszerzenie piku $\varepsilon''(\omega)$ [44]. Warto przy tym zauważyć, że

$$\begin{aligned} \varepsilon''(\omega) &\sim \omega^\alpha & \text{dla} & \quad \omega \ll \omega_{\max} \\ \varepsilon''(\omega) &\sim \omega^{\alpha\gamma} & \text{dla} & \quad \omega \gg \omega_{\max} \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

Jednak przez $\omega \gg \omega_{\max}$ należy rozumieć częstości do około $10^3 \omega_{\max}$ gdyż powyżej tej częstości obserwuje się najczęściej przejście do innego zachowania potęgowego, co będzie omówione bliżej w dalszej części pracy ($\omega_{\max}$ - częstość, dla której występuje maksimum piku

absorpcyjnego)[46],[47],[48]. Z tego powodu również, funkcja HN nie daje dobrego opisu w całym zakresie częstości a jedynie około 4-5 dekad częstości wokół maksimum pików ϵ'' .

Parametrom α i γ starano się nadać sens fizyczny i tak dla polimerów powstał na przykład model Schönhalsa – Schlossera, w którym wiążą oni występowanie ułamkowych wykładników w równaniu HN z oddziaływaniami inter(α)- i intramolekularnymi ($\alpha\gamma$) w łańcuchach [49].

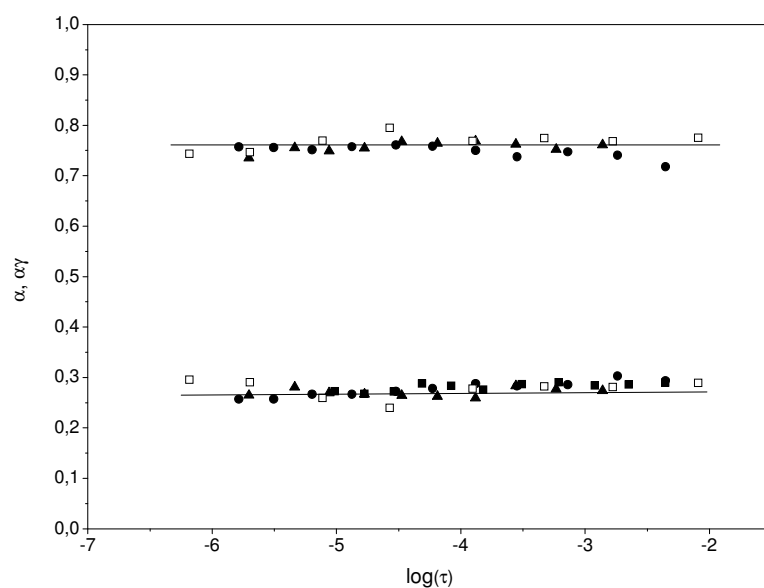
Warto zauważyć, że czasu relaksacji (τ_{HN}) występującego w równaniu 3.2 nie należy utożsamiać z czasem (τ_{max}). Czasy te jednak są ze sobą związane i można pokazać, że maksimum pików absorpcyjnego jest dane poprzez równanie [44]:

$$\omega\tau_{HN} = \left[\tan \left[\frac{\pi}{2(\gamma+1)} \right] \right]^{1/\alpha} \quad (3.1.4)$$

Istotnym problem przy zastosowaniu dopasowania za pomocą funkcji HN jest występowanie w niej aż czterech wolnych parametrów. Dlatego poszukuje się prostszych funkcji, które dobrze opisywałyby procesy relaksacyjne w cieczach przechłodzonych. I tak na przykład, w licznych badaniach eksperymentalnych zaobserwowano, że dla dużej grupy cieczy niskomolekularnych wykładnik α jest temperaturowo niezależny i równy 1. W takim wypadku funkcja HN redukuje się do funkcji Cole - Davidsona (CD) [50], która zakłada tylko asymetryczne poszerzenie pików:

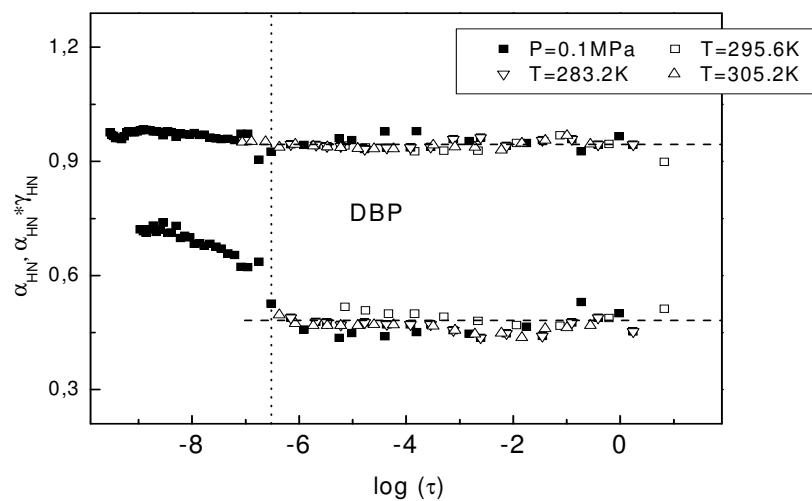
$$\Phi_{CD}(\omega) = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_{CD})]^{\gamma_{CD}}} \quad (3.1.5)$$

Zachowanie się kształtu pików absorpcyjnych jest bardzo ciekawym problemem. Dla wielu związków zarówno małowiskleczkowych jak i polimerów zaobserwowano poszerzanie się pików z przybliżaniem się do fazy szkła [51],[52]. Dla innych, natomiast, obserwuje się niezmienność parametrów kształtu w całym badanym obszarze [53] (rys. 3.2). Własność obserwowana w drugim przypadku nazywana jest superpozycją czasowo-temperaturową (TTS) [54].



Rys. 3.2 Parametry kształtu α oraz $\alpha\gamma$ (z równ.3.1.2) otrzymane dla 2,2-bis[4-(4-okso-5,6-epoksyheksyloksy)fenylo]propanu (1PODGE) w różnych temperaturach oraz ciśnieniach

Co ciekawsze istnieje też grupa cieczy dla której można wyznaczyć punkt w którym pik po początkowej zmianie kształtu staje się niezależny od temperatury [55] (rys. 3.3)



Rys. 3.3 Parametry kształtu α oraz $\alpha\gamma$ (z równ.3.1.2) na przykładzie ftalanu dibutyłu (DBP) otrzymane dla różnych wartości temperatur oraz ciśnień. Pionową linią przerywaną zaznaczony jest czas relaksacji, powyżej którego spełniony jest TTS

3.1.2 Temperaturowa zależność czasów relaksacji

Inną charakterystyczną cechą relaksacji α jest niearrheniusowska zależność czasów relaksacji od temperatury.

W fazie ciekłej, znacznie powyżej temperatury topnienia, zależność czasów relaksacji od temperatury opisuje z dobrym przybliżeniem prawo Arrheniusa.

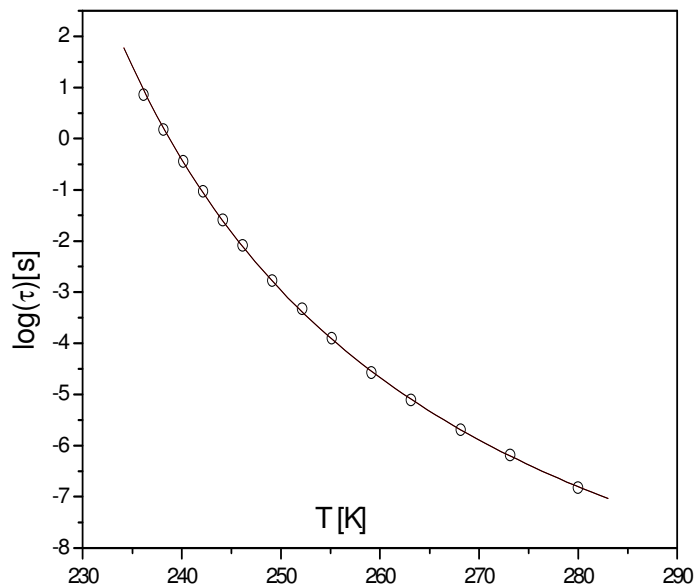
$$\tau(T) = \tau_A \exp(E_A/kT) \quad (3.1.2.1),$$

ze stałą, temperaturowo niezależną wartością energii aktywacji E_A (τ_A jest charakterystyczną stałą) [56]. Jednakże, wraz z przechłodzeniem cieczy do temperatur w pobliżu T_g czas α -relaksacji rośnie znacznie szybciej niżby to wynikało z prawa Arrheniusa [2],[40],[56],[57],[58]. Związane jest to z faktem, że energia aktywacji procesów w fazie przechłodzonej nie jest wartością stałą, lecz wzrasta i wydaje się osiągać nieskończoność w pewnej niezerowej temperaturze [52],[59]. W takim przypadku, równanie Arrheniusa zawodzi. W związku z tym, opracowano wiele innych równań, które można zastosować do opisu temperaturowej zależności czasów relaksacji w całym badanym obszarze tj. od temperatur w pobliżu temperatury topnienia aż do temperatur, w których ciecz osiąga nieskończenie długie czasy relaksacji.

Jednym z najczęściej używanych równań do opisu ewolucji temperaturowej czasów relaksacji jest równanie Vogela- Fulchera- Tammanna (VFT) [7]:

$$\tau(T) = \tau_\infty \exp(B/(T - T_0)) \quad (3.1.2.2)$$

gdzie τ_∞ - czas relaksacji dla temperatury zmierzającej do nieskończoności, T_0 - temperatura idealnego przejścia do fazy szkła w którym czasy relaksacji osiągają nieskończoność, B - stała. Można zauważyć, że dla $T_0=0$, równanie VFT przechodzi w równanie Arrheniusa, dla $B=E_A/k$. Przykład dopasowania funkcji VFT do danych eksperymentalnych został przedstawiony na rysunku 3.4.



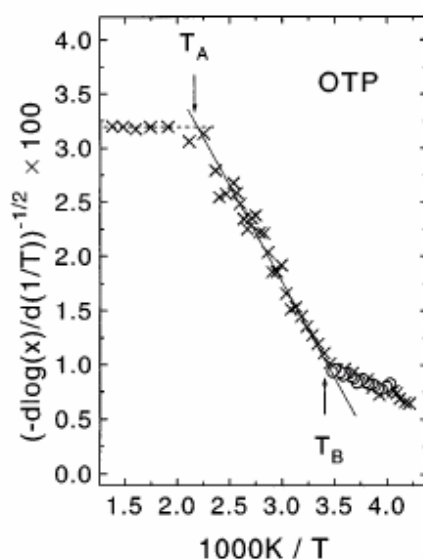
Rys. 3.4 Zależność czasów relaksacji od temperatury dla IPODGE dopasowana funkcją VFT (równ. 3.1.2.2)

W literaturze poświęconej przejściu do fazy szklistej, jednym z najczęściej stawianych pytań jest: czy poprawnym jest, przewidywany przez równania typu VFT, wzrost czasów relaksacji do nieskończoności, w pewnej temperaturze (T_0) znacznie wyższej od 0 K. Potwierdzenie tego przewidywania wymaga ekstrapolacji danych w bardzo szerokim zakresie, ponieważ chociaż pomiary czasów relaksacji obejmują zakres od 10^{-10} do 10^4 s, to i tak jest to obszar zbyt daleki od nieskończenie długich czasów relaksacji, a tym samym znacznie powyżej T_0 . Sytuacja ta jest bardzo różna od większości termodynamicznych przejść fazowych gdzie do temperatury przejścia fazowego możemy zbliżyć się na ułamki stopnia. Fakt, że czasy relaksacji wzrastają do tak długich wartości w temperaturze znacznie powyżej T_0 , stanowi obecnie najważniejszą przeszkodę w jednoznacznym eksperymentalnym określeniu natury przejścia szklistego. Chociaż nie można tego definitywnie stwierdzić, należy jednak podkreślić, że istnieje wiele wskazań, iż faktycznie występuje osobliwe zachowanie τ w pewnej niezerowej temperaturze T_0 [2].

Dokładna analiza danych, otrzymanych w bardzo szerokim zakresie temperatur, ujawniła, że dla całego szeregu związków, można wydzielić kilka obszarów dynamicznych różniących się własnościami m.in. zależnością temperaturową czasów relaksacji. Ogólnie zależność tą w zakresie od temperatury wrzenia (T_w) do temperatury przejścia do fazy

szklistej (T_g) może być podzielona następująco: $T_w > T_A > T_B > T_g$. Przykładem związku, dla którego zachodzą oba przejścia dynamiczne (w temperaturach T_A i T_B) jest o-terfenyl (rys. 3.5).

W temperaturze T_A zachodzi zmiana charakteru zachowania czasów relaksacji z arrheniusowskiego (równ.3.1.2.1) do nie-arrheniusowskiego. Niejednokrotnie drugi z tych obszarów może być bardzo dobrze opisany równaniem VFT (równ.3.1.2.2) aż do temperatury T_g [55]. Jednak dla innych przypadków jedno równanie VFT nie wystarcza, bowiem w miarę zbliżania się do T_g można zaobserwować wyraźne odstępstwo punktów pomiarowych od dopasowującej krzywej. Okazało się, że w takich przypadkach do opisu zachowania czasów relaksacji w całym zakresie muszą być stosowane dwa równania VFT różniące się od siebie wartościami parametrów dopasowania, czasem nazywane „wysoko- i niskotemperaturowe” [60] (patrz rys.3.5). Punkt, w którym funkcje te przecinają się nazwano temperaturą T_B .



Rys. 3.5 Zależność temperaturowa maksimum położenia piku dielektrycznej relaksacji α oraz lepkości w tzw. reprezentacji Stickela na przykładzie o-terfenylu. Strzałkami zaznaczono temperatury T_A oraz T_B . Dzięki zastosowaniu operatora Stickela wyraźnie widoczny jest obszar, w którym dane mogą być opisane funkcją Arrheniusa oraz dwa obszary, w których dane opisywane są funkcjami VFT z różnymi parametrami dopasowania. (rysunek zaczerpnięto z pracy [60]).

Pierwszy raz przejście to zaobserwowano dla tris-naftylobenzenu [61]. Następnie obserwowano je też dla innych związków [56],[62],[63]. O ile jednak, przejście od zależności liniowej do nieliniowej na wykresie $\log(\tau) = f(1/T)$ można stosunkowo łatwo zaobserwować, o tyle zmiana z obszaru, w którym dane są przybliżane równaniem VFT z jednym zestawem

parametrów do obszaru, w którym stosuje się VFT, dla którego parametry przybierają inne wartości nie jest taka oczywista. Ważną rolę w bardzo dokładnym wyznaczaniu temperatury zmiany dynamiki pomiędzy tymi dwoma obszarami ma analiza z użyciem operatorów różniczkowych zastosowana przez Stickela [59],[64]. Zaproponował on zastosowanie pochodnych $d(\log(x))/dT$, $d(\log(x))/d(1/T)$, aby zlinearyzować powszechnie stosowane relacje opisujące zależność temperaturową czasów relaksacji. W przypadku zastosowania pierwszego z podanych operatorów równanie Arrheniusa (3.1.2.1) przechodzi w postać:

$$\left[d \log(\tau) / dT \right]^{-1/2} = B^{-1/2} * T \quad (3.1.2.3)$$

natomiast równanie VFT (3.1.2.2) przedstawia się wówczas następująco:

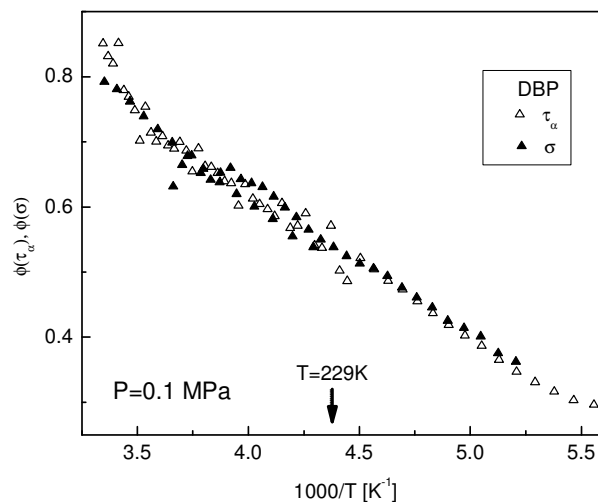
$$\left[d \log(\tau) / dT \right]^{-1/2} = B^{-1/2} * (T - T_0) \quad (3.1.2.4)$$

Natomiast zastosowanie drugiego z operatorów, podobnie jak w poprzednim przypadku, linearyzuje równanie (3.1.2.2):

$$\left[d \log(\tau) / d(1/T) \right]^{-1/2} = B^{-1/2} * (1 - T_0/T) \quad (3.1.2.5)$$

natomiast równanie (3.1.2.1) transformuje do wartości stałej. Widać stąd, że drugi sposób przedstawienia zależności czasów relaksacji od temperatury szczególnie dokładnie wyznacza punkt, w którym następuje przejście od obszaru arrheniusowskiego do nie-arrheniusowskiego (patrz rys.3.5).

Podobnie jak wyznaczenie temperatur przejścia pomiędzy poszczególnymi obszarami (T_A i T_B) tak i ich interpretacja ma różny stopień trudności. Występowanie temperatury T_A i przejście od zachowania zgodnego z prawem Arrheniusa do opisywanego funkcją VFT łączona jest ze zmianą dynamiki związaną z pojawieniem się domen, w ramach, których cząsteczki relaksują kooperatywnie. Jednak istnienie drugiego przejścia dynamicznego w obszarze cieczy przechłodzonej nie jest do końca jasne. Zjawisko to próbuje się wyjaśniać na gruncie różnych modeli, uznających wspólnie, że chociaż kolektywne ruchy pojawiają się już w obszarze $T < T_A$, to jednak dopiero poniżej temperatury T_B dynamika staje się „w pełni kooperatywna” [65]. Interesujące jednak jest to, że istnieje całkiem liczna grupa związków, dla których tego przejścia się nie obserwuje (rys.3.6) [55].

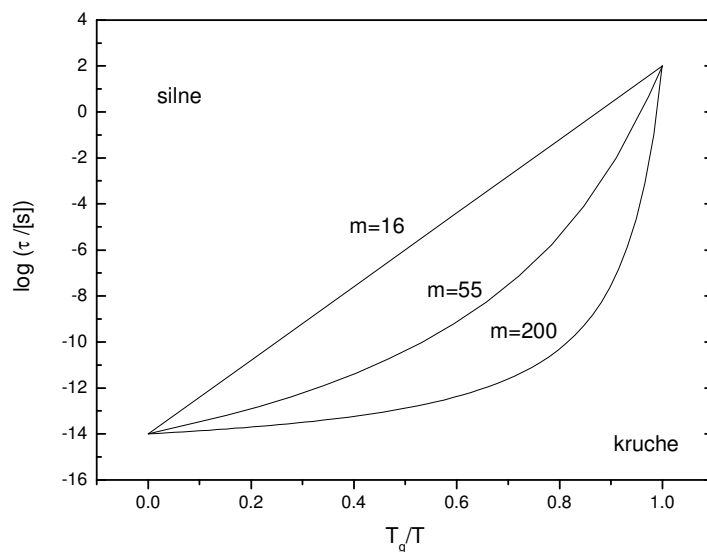


Rys.3.6 Zależność czasów relaksacji α oraz przewodnictwa stałoprądowego od temperatury w reprezentacji Stickela dla ftalanu dibutyli. Warto zauważyć, że w badanym zakresie nie występuje przejście pomiędzy obszarami vogelowskimi. Strzałka wskazuje $T_{\beta}=229\text{K}$.

W ostatnim czasie wiele miejsca poświęca się próbie skorelowania tej temperatury z innymi temperaturami charakterystycznymi dla cieczy przechłodzonych, w szczególności z temperaturą T_{β} [56],[60],[54],[55],[66] w której pojawia się relaksacja β i o której będzie mowa w jednym z następnych rozdziałów.

3.1.3 Kruchość

Porównując zachowanie zależności temperaturowej czasów relaksacji w dużej grupie różnorodnych materiałów można zauważyć, że różnią się one znacznie w stopniu odejścia od przebiegu arrheniusowskiego[2],[40],[58]. Dla niektórych cieczy można, bowiem, obserwować zależność niewiele różniącą się od arrheniusowskiej, dla innych, zaś, ma ona charakter bardzo odbiegający od prostego modelu aktywacyjnego. Aby wyraźnie pokazać różnice w przebiegu funkcji $\tau(T)$ zazwyczaj używa się tzw. reprezentacji arrheniusowskiej (tzn. przedstawia się ją w postaci $\log(\tau[s])=f(T_g/T)$) (patrz rys. 3.7).



Rys. 3.7 Schematyczny rysunek przedstawiający zależność czasów relaksacji α od temperatury w reprezentacji Arrheniusa. Na rysunku wyraźnie widoczne są różnice w zachowaniu szkieł silnych ($m=16$), średnich ($m=55$) i kruchych ($m=200$)

Fakt, że na powyższym rysunku wszystkie linie spotykają się w jednym punkcie wynika z przyjęcia definicji temperatury przejścia cieczeni-szkło (T_g) jako temperatury, w której czas relaksacji osiąga wartość 100s.

W latach osiemdziesiątych Angell wprowadził pojęcie kruchości oraz podział szkieł na „fragile” (kruche) i „strong”(silne) [58]. Podział ten odnosi się do szybkości, z jaką struktura szkła, uformowana w trakcie ochładzania w okolicy temperatury T_g , powraca do stanu cieczy przy ponownym ogrzewaniu. Miarą tego powrotu jest czas relaksacji strukturalnej, który maleje od wartości sekundowych do pikosekundowych – charakterystycznych dla zwykłej cieczy.

Obecnie używane są dwie miary kruchości. Pierwsza, pojawia się, kiedy w równaniu VFT (3.1.2.2) dokonamy podstawienia: $B=D_T T_0$. Równanie (3.1.2.2) przybiera wówczas postać:

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp(D_T T_0 / (T - T_0)) \quad (3.1.3.1)$$

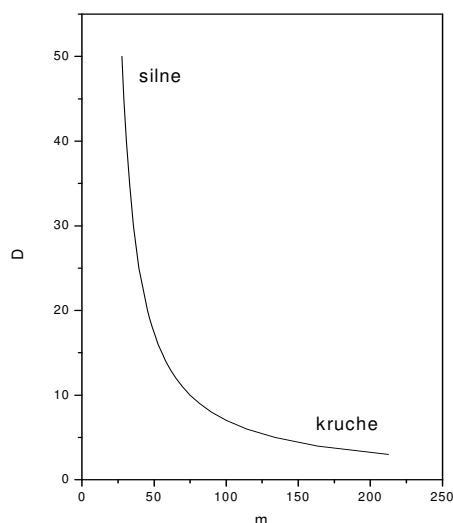
Wówczas stała D , nazywana parametrem siły („strength parameter”), pełni rolę miary siły odejścia od aktywnego charakteru zależności temperaturowej czasów relaksacji. Okazuje się, że najbardziej kruche materiały, czyli te, dla których zależność czasów relaksacji od temperatury wykazuje największe odstępstwa od prawa Arrheniusa charakteryzują się

małymi wartościami D_T (zazwyczaj $D_T < 10$). Natomiast dla szkieł silnych znaleziono duże wartości D . Warto zauważyć, że dla $D_T \geq 100$ graficzne odróżnienie przebiegów Arrheniusowskiego i VFT jest praktycznie niemożliwe.

Drugą bardzo dogodną miarą kruchości jest tzw. „parametr stromości” (z ang. steepness index) lub „kruchość” (z ang. fragility) definiowana w następujący sposób:

$$m = \left. \frac{d \log(\tau)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (3.1.3.2)$$

Na rysunku 3.8 przedstawiono zależność pomiędzy parametrami D i m oszacowaną na podstawie wzoru $m = 16 + 590/D$ [40]



Rys. 3.8 Relacja pomiędzy parametrami m i D

Analizując przebieg krzywej $\log(\tau[s]) = f(T_g/T)$ dla prawie 70 materiałów Angell zauważył [58], że wszystkie zależności mieszczą się pomiędzy, zaznaczonymi na rysunku 3.7, dwoma granicznymi zachowaniami tj. $m=16$ i $m=200$. Przy tym materiały kruche charakteryzują się wartościami $m > 70$, natomiast dla materiałów silnych charakterystyczne są mniejsze wartości m .

Okazuje się, że te dwie miary kruchości są ze sobą związane. Można, bowiem, korzystając z parametrów funkcji VFT (3.1.3.1) wyliczyć parametr m :

$$m = \frac{D_T T_0 T_g}{(T_g - T_0)^2} \quad (3.1.3.3)$$

Bardzo ciekawy i wart zauważenia jest fakt, że istnieje zależność pomiędzy niedebajowskim kształtem piku relaksacyjnego a odejściem od arrheniusowskiej zależności

czasów relaksacji od temperatury mierzonym poprzez kruchość[40]. Innymi słowy im materiał jest bardziej kruchy tym szersze piki relaksacji α można dla niego obserwować. Chociaż należy przy tym dodać, że jest to zależność empiryczna i istnieją od niej wyjątki jak na przykład eter dimetylowy krezolofaleiny [35] czy 4-metylo-1,3-dioksolan-2-on [40].

3.1.4 Ciśnienie jako alternatywna zmienna

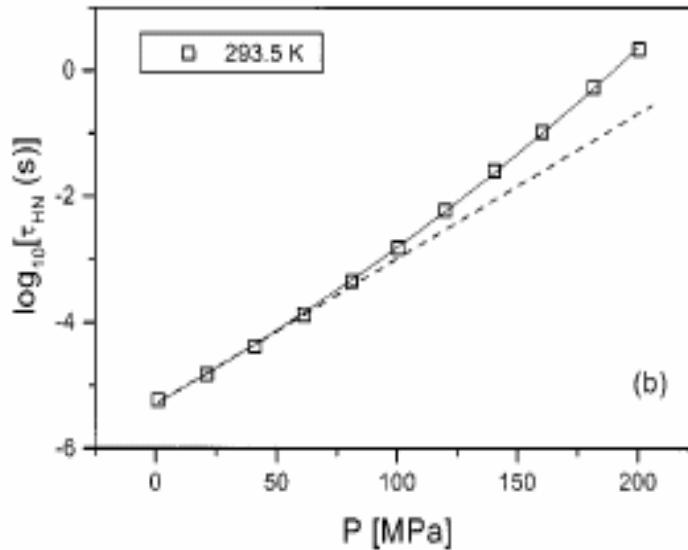
“Key problems include:[...] Determining the general behavior of liquids near their T_g at high pressure...”-[C.A. Angell, Science 267, 1924 (1995)]

Najbardziej naturalnym sposobem przejścia do fazy szklistej jest szybkie ochłodzenie cieczy tak, aby uniknąć krystalizacji. Jednak nie jest to jedyna metoda otrzymywania szkła. Innym sposobem na otrzymanie fazy szklistej jest ściskanie cieczy w stałej temperaturze. Chociaż w przypadku obu metod otrzymujemy ten sam efekt końcowy, jakim jest szkło, nie są one jednak ekwiwalentne. Obniżając, bowiem, temperaturę zmieniamy przede wszystkim energię kinetyczną cząstek, natomiast poprzez zwiększanie ciśnienia oddziałujemy na ich energię potencjalną. Zatem, aby uzyskać pełen obraz dynamiki cieczy przechłodzonych i szkła nie można się ograniczać tylko do badań względem temperatury. Oczywistym jest fakt, że fizyczny stan materii nie może być opisany przy pomocy tylko jednego parametru. Należy jednak podkreślić, że badania ciśnieniowe są niezwykle trudne z technicznego punktu widzenia i dlatego jest to metoda znacznie mniej popularna od badań temperaturowych. Jednak wielkie oczekiwania ze strony świata naukowego, znajdujące odzwierciedlenie w pracach różnych autorów, skłaniają do podejmowania wyzwania, jakim są badania ciśnieniowe.

W pierwszej kolejności należy zdefiniować relacje opisujące wpływ ciśnienia na zachowanie się czasu relaksacji. Okazuje się, że zmiany z ciśnieniem obserwowanych czasów relaksacji α w cieczach przechłodzonych i szklach tylko w nielicznych przypadkach można opisać za pomocą prostego modelu aktywacyjnego ze stałą objętością aktywacji ΔV [67],[68]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{P(\Delta V)}{RT}\right) \quad (3.1.4.1)$$

Podobnie jak w przypadku temperaturowym w miarę zbliżania się do przejścia ciecz przechłodzona - szkło obserwuje się systematyczne odejście eksperymentalnie obserwowanych czasów relaksacji od zachowania opisanego równaniem (3.1.4.1) (rys.3.9).



Rys. 3.9 Zależność czasów relaksacji α od ciśnienia. Linia ciągła przedstawia dopasowanie funkcji pVFT (równ.3.1.4.2), natomiast linią przerywaną zaznaczono próbę dopasowania modelu aktywacyjnego (równ. 3.1.4.1)

Mając ten fakt na uwadze, do analizy zależności ciśnieniowej czasów relaksacji wprowadzono nowy wzór [26], który skonstruowany jest analogicznie do temperaturowego prawa VFT i oznaczany w literaturze skrótem pVFT [69]:

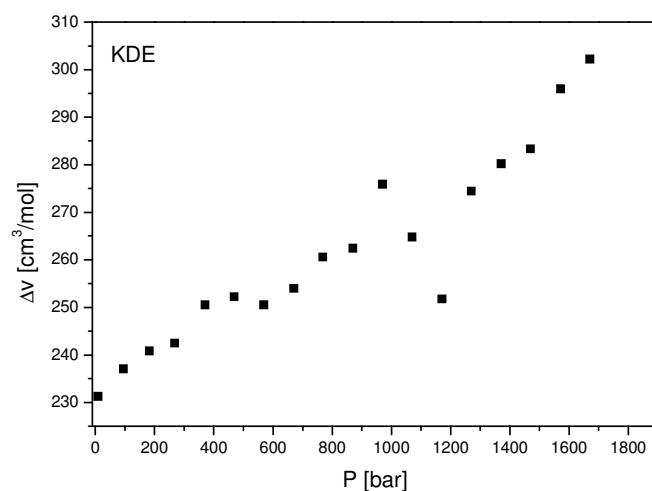
$$\tau(P) = \tau_{atm} \exp(D_p P / (P_0 - P)) \quad (3.1.4.2)$$

We wzorze tym P_0 oznacza ciśnienie idealnego przejścia ciec-z-szkło, D_p – ciśnieniowy odpowiednik parametru siły [70]. Co ciekawe w tak zapisanym równaniu pVFT parametr występujący przed czynnikiem wykładniczym przybiera wartość czasu relaksacji dla ciśnienia atmosferycznego (stąd oznaczany jest τ_{atm}). Pozwala to na zredukowanie liczby parametrów dopasowania do dwóch. Wzór (3.1.4.2) pozwala uzyskać bardzo dobry opis zależności ciśnieniowej czasów relaksacji α dla danych, dla których wraz z ciśnieniem następuje zmiana objętości aktywacji.

Ciśnieniowo zależną objętość aktywacji, ΔV , która jest bardzo ważnym i często analizowanym parametrem charakteryzującym ciśnieniowe zależności procesów relaksacyjnych, można zdefiniować następująco:

$$\Delta V = 2.303RT \left(\frac{d \log \tau}{dP} \right)_{T=const} \quad (3.1.4.3)$$

Przykładową zmianę objętości aktywacji wraz ze zmianą ciśnienia przedstawiono na rysunku 3.10.



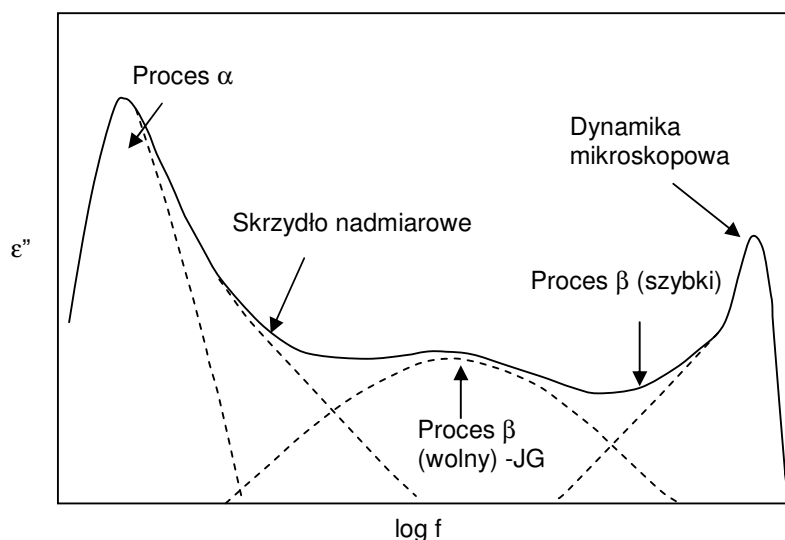
Rys. 3.10 Zależność objętości aktywacji od ciśnienia dla KDE

Innym, równie często analizowanym parametrem stanowiącym charakterystykę wrażliwości danego procesu relaksacyjnego na ciśnienie jest $(dT_g/dP)_{P \rightarrow 0}$. Co ciekawe, okazuje się, że parametry $(dT_g/dP)_{P \rightarrow 0}$ i ΔV są skorelowane z kruchością danego materiału, bowiem dla materiałów kruchych zazwyczaj obserwuje się duże wartości obu tych parametrów. Na przykład dla glicerolu (który jest materiałem pośrednim $m_T=53$) przyłożenie ciśnienia $P=10 \text{ kbar}$ przesuną pik alfa relaksacji o trzy dekady częstości. Natomiast dla KDE, który jest zaliczany do cieczy kruchych ($m_T=72.5$) taką samą zmianę czasów relaksacji można wywołać poprzez przyłożenie ciśnienia $P=1 \text{ kbar}$. Ta różnica wynika z różnic w objętości aktywacji, która dla glicerolu wynosi $16 \text{ cm}^3/\text{mol}$, natomiast dla KDE $230 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [35].

3.2 Relaksacja β

Pomimo, iż badania nad zjawiskiem relaksacji drugorzędowej mają kilkudziesięcioletnią tradycję, to wciąż pozostaje ona jednym z najbardziej kontrowersyjnych tematów dotyczących cieczy przechłodzonych i szkieł. Większość podstawowych problemów dotyczących pochodzenia i natury tego zjawiska nie znalazła rozwiązania do dzisiaj. Istnieje też sporo zamieszania, jeżeli chodzi o samo nazewnictwo tego procesu. Zwyczajowo każdą relaksację pojawiającą przy częstościach wyższych niż relaksacja α nazywano relaksacją β . Dlatego, kiedy do badania dynamiki cieczy przechłodzonych zastosowano techniki takie jak rozpraszanie światła (LS) [71] czy rozpraszanie neutronów (NS) [72] i w częstościach GHz zaobserwowano drugi proces

relaksacyjny nazwano go również relaksacją β . Jednak pod koniec lat dziewięćdziesiątych udało się zaobserwować ten proces także za pomocą spektroskopii dielektrycznej [73]. Okazało się wówczas, że relaksacja β pojawiająca się w zakresach GHz i kHz to dwa zupełnie odrębne procesy. Fakt ten oznaczał konieczność wprowadzenia sposobu na rozróżnienie, który rodzaj relaksacji β jest analizowany. Stąd zaczęto używać określeń wolna i szybka relaksacja β . Widmo dielektryczne z uwzględnieniem wszystkich możliwych zjawisk zachodzących w cieczach przechłodzonych zostało schematycznie przedstawione na rysunku 3.11. Trzymając się tej konwencji należy zauważyć, że w ramach tej dysertacji omawiane są właściwości jedynie wolnej relaksacji β , jednak dla uproszczenia słowo „wolna” zostało pominięte.



Rys. 3.11 Schematyczny rysunek zjawisk relaksacyjnych spotykanych w cieczach przechłodzonych

W miarę obniżania temperatury/podnoszenia ciśnienia i zbliżania się cieczy do stanu szkła dominująca w widmie dielektrycznym relaksacja α przesuwa się w kierunku niższych częstotliwości. Poniżej temperatury zeszklenia staje się ona zbyt wolna, aby móc być obserwowaną za pomocą którejkolwiek ze spektroskopii. Nie znaczy to jednak, że w stanie szkła wszystkie procesy zamierają. Okazuje się, bowiem, że w pobliżu temperatury zeszklenia w wysokoczęstotliwościowej części widma dielektrycznego pojawia się proces, który nazywany jest właśnie relaksacją β . Jest on znacznie szybszy i słabszy niż relaksacja strukturalna, co oznacza, że u jego podstaw leżą procesy bardziej lokalne niż w przypadku relaksacji α . Poniżej T_g pik pochodzący od tego procesu zaczyna dominować w widmie dielektrycznym.

Pierwsze badania nad relaksacją β prowadzone były latach 50-tych i 60-tych w polimerach, gdzie uważano, że odzwierciedla ona ruchy bocznych łańcuchów, które nie są

sztynno związane z łańcuchem głównym (jak na przykład w polimerach akrylowych czy metakrylowych [74]). Okazało się jednak, że również polimery nieposiadające łańcuchów bocznych (np. 1,4 polibutadien, polichlorek winylu) jak i te, których łańcuchy boczne związane są sztywno z łańcuchem głównym (np. politereftalan etylenu) posiadają relaksację β . Na potrzeby tej grupy związków rozważano specjalne mechanizmy powstawania relaksacji β jak ruch korbowy (typu korbowodu [75]) czy ruch lokalnych modów [4]. Pojawiały się również doniesienia o występowaniu relaksacji β w widmach dielektrycznych cieczy niskomolekularnych, na przykład alkoholi, gdzie z kolei przypisywano jej istnienie wewnętrznym obrotom podstawników zawierających grupę hydroksylową [76].

Momentem przełomowym w badaniach relaksacji β były dwie prace opublikowane pod koniec lat 70-tych przez G. P. Johariego i M. Goldsteina [77]. Wykazali oni, bowiem, że szereg małych i co najważniejsze sztywnych w sensie dielektrycznym cząstek także posiada relaksację β . Występowanie relaksacji drugorzędowej w takich cieczach było zupełnie niezrozumiałe. Jednak oczywistym stał się fakt, że przynajmniej w tych wypadkach proces ten musi mieć pochodzenie międzymolekularne. Odkrycie Johariego i Goldsteina miało olbrzymie znaczenie, ponieważ postulowali oni, że te same czynniki, które powodują powstawanie relaksacji α są odpowiedzialne również za relaksację β , przez co relaksacja β ma związek ze strukturą szkła oraz przejściem ciecz-szkło. W późniejszym czasie te wnioski zostały wykorzystane w modelach, w których uważa się, że relaksacja β jest prekursorem relaksacji α [78],[79]. Obecnie coraz częściej, procesy drugorzędowe mające międzycząsteczkowe pochodzenie nazywa się relaksacją typu Johariego-Goldsteina (JG) dla uhonorowania wkładu obu uczonych do badań nad naturą tego zjawiska.

Od czasu badań Johariego i Goldsteina nad tym zjawiskiem, relaksacja β wzbudzała duże zainteresowanie, a co za tym idzie wiele dyskusji. Pierwszym problemem o podstawowym znaczeniu jest fakt, że do dzisiaj nie posiadamy narzędzi za pomocą których można by jednoznacznie określić, które procesy drugorzędowe są relaksacją typu JG, a które mają inne pochodzenie. W związku z tym niektóre procesy przez jednych uznawane za relaksacje typu JG, przez innych są uznawane za ruchy wewnątrzcząsteczkowe [60],[80],[81]. Drugi nierozwiązany dotychczas problem dotyczy przyczyny powstawania relaksacji JG. Johari i Goldstein [77] opisywali ten rodzaj relaksacji jako lokalną dyfuzję, zarówno rotacyjną jak i translacyjną, w regionach o upakowaniu znacznie mniejszym niż średnie upakowanie cząstek w mechanicznie sztywnym szkłe. Takie izolowane obszary, w których cząsteczki czy grupy cząstek zachowałyby znacznie większą swobodę ruchu, nazwano

„wyspami ruchliwości” („islands of mobility”). Wyspy te miały być rodzajem defektów tworzących się dzięki temu, że lokalna gęstość w strukturze cieczy zmienia się losowo z czasem. Kinetyczne „zamarzanie” takich fluktuacji powinno prowadzić do utworzenia obszarów o dużej i małej gęstości w obrębie nieuporządkowanej struktury szkła. Wielkość tych obszarów malałaby z obniżaniem temperatury. Jest to obraz, w którym relaksacja β jest procesem heterogenicznym, ponieważ tylko część cząsteczek, znajdująca się w obrębie wysp ruchliwości, bierze udział w tym rodzaju ruchu. Jednym z najważniejszych osiągnięć tego modelu jest uznanie relaksacji β za proces poprzedzający relaksację α .

Zupełnie inną interpretację tego zjawiska podali Williams i Watts [82], którzy rozważali ten proces jako relaksację w wielu „mikro środowiskach”, w których cząsteczki relaksują częściowo poprzez relaksację β w krótkich czasach. Natomiast w długim czasie relaksacja α prowadzi do całkowitej utraty korelacji. W tym modelu relaksacja β jest wynikiem niskokątowych, szybkich, termicznie-aktywowanych ruchów reorientacyjnych *wszystkich* cząsteczek. Natomiast, po wykonaniu takiego niskokątowego obrotu, ta sama cząsteczka bierze udział w wysokokątowym, kooperatywnym ruchu związanym z relaksacją α . W takim ujęciu mechanizm relaksacji β jest przestrzennie jednorodny, ponieważ wszystkie cząsteczki biorą w nim udział w jednakowy sposób. Dla tak opisanych procesów α i β , autorzy modelu podają funkcję relaksacji, która przybiera postać:

$$\Phi(t) = \Phi_{\alpha}(t) \left((1 - \lambda(T)) + \lambda(T) \Phi_{\beta}(t) \right) \quad (3.2.1)$$

gdzie $0 < \lambda(T) < 1$ określa maksymalny ułamek korelacji orientacyjnej, który może zrelaksować poprzez $\Phi_{\beta}(t)$.

Dyskusja nad tym problemem trwa do dzisiaj, ponieważ co pewien okres czasu pojawiają się dowody na poparcie zarówno jednej jak i drugiej tezy. Na korzyść obrazu przedstawionego przez Williamsa i Wattsa przemawiają eksperymenty z wykorzystaniem spektroskopii NMR, w których stwierdzono, że do relaksacji β dają wkład wszystkie cząsteczki danej cieczy (które zostaną opisane bardziej szczegółowo w podrozdziale 3.3). Drugim eksperymentalnym dowodem na homogeniczność relaksacji β są badania metodą dynamiki solwatacyjnej [83], w których stwierdzono, że w relaksacji β w sorbitolu, wszystkie cząsteczki biorą udział w taki sam sposób. Jednak homogeniczny mechanizm powstawania relaksacji β jak na razie nie pozwolił na wytłumaczenie dwóch bardzo istotnych cech tej relaksacji, jakimi są: obniżanie się siły relaksacji ($\Delta\epsilon_{\beta}$) ze starzeniem się próbki oraz wielkością nadmiarowej entropii szkła wobec stanu krystalicznego. Okazuje się, że entropia ta

w niektórych przypadkach jest mniejsza niż obliczona przy założeniu, że wszystkie cząsteczki dają wkład do relaksacji β , ponadto nie jest ona stała, lecz zmniejsza się z obniżaniem temperatury. Oba te fakty w naturalny sposób są tłumaczone w heterogenicznym obrazie relaksacji β [84].

Za względu na problemy, jakich nastęczyły badania relaksacji β w cieczach niskomolekularnych, w następnych latach zainteresowanie tym zjawiskiem spadło. Dopiero od połowy lat 90-tych, kiedy zaobserwowano relaksację β także za pomocą metod kalorymetrycznych [85] oraz NMR [22], prowadzone są bardzo intensywne prace nad wyjaśnieniem natury tego procesu. Jest to niewątpliwie związane z rozwojem aparatury pomiarowej, bowiem od strony eksperymentalnej badania te nie należą do najłatwiejszych. Trzy główne problemy, z jakimi stykają się badacze tego zjawiska to: bardzo szeroki zakres temperatur/ciśnień i stabilność aparatury odpowiedzialnej za zmianę warunków termodynamicznych, szeroki zakres pomiarowy analizatorów a w szczególności duża czułość tych ostatnich. Wymogi te spowodowane są cechami charakterystycznymi relaksacji β , które zostaną omówione w następnych podrozdziałach.

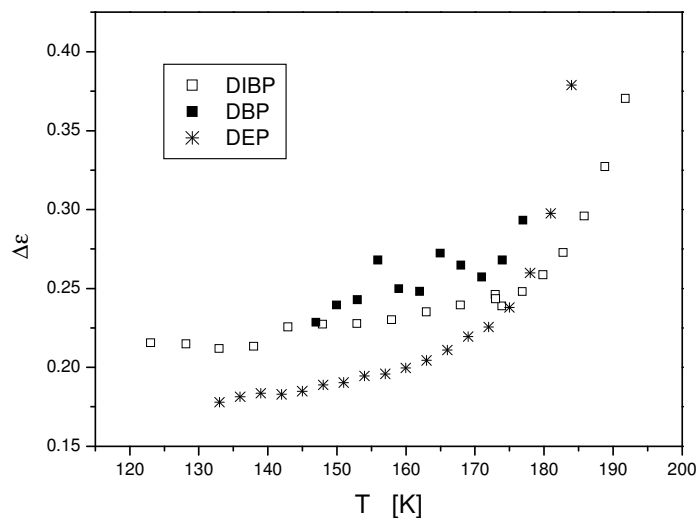
Johari i Goldstein we wspomnianych wcześniej pracach [77] opisali cechy charakterystyczne relaksacji β obserwowanej w różnych niskomolekularnych związkach organicznych, zarówno sztywnych jak i posiadających wewnętrzne stopnie swobody oraz kilku solach nieorganicznych. Porównując je z cechami relaksacji β dla polimerów zauważyli dużą zbieżność. Zaproponowali, więc aby każdorazowo procesy β posiadające charakterystyczne własności, traktować jako mające charakter międzycząsteczkowy nawet, jeśli w danej cząsteczce możliwe są wewnętrzne obroty. W porównaniu swoim Johari i Goldstein brali pod uwagę następujące cechy: położenie, intensywność, zależność temperaturową czasów relaksacji i energię aktywacji, oraz zmianę kształtu piku wraz ze spadkiem temperatury.

3.2.1 Intensywność relaksacji β

Relaksacja β , jak już wspomniano jest procesem znacznie mniej intensywnym od relaksacji strukturalnej. Chociaż jej intensywność waha się znacznie pomiędzy różnymi cieczami, to jednak zawsze jest ona przynajmniej o jedną dekadę mniejsza niż amplituda procesu α . Są również takie przypadki gdzie poniżej T_g $\Delta\epsilon_\beta$ stanowi zaledwie 1% $\Delta\epsilon_\alpha$ [86]. Bardzo ciekawej obserwacji dokonano badając intensywność procesu β w polimerach [34],[87]. Zauważono, że w przypadku polimerów nieposiadających wewnętrznych stopni

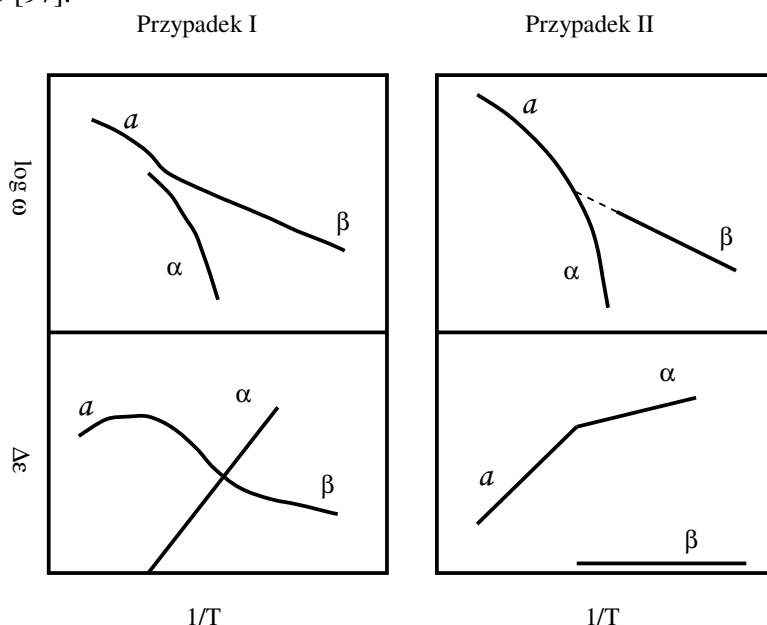
swobody $\Delta\beta \ll \Delta\alpha$ [82],[88]. Natomiast wśród polimerów posiadających polarne, boczne grupy mogące swobodnie rotować można znaleźć takie jak np. ataktyczny polimetakrylan metylu [89] czy polimetakrylan etylu [34] dla, których w pewnych warunkach $\Delta\beta > \Delta\alpha$. Williams postulował [82], że w obu przypadkach mechanizm odpowiadający za relaksację β jest ten sam, jest to ruch niewielkich fragmentów łańcucha w zróżnicowanych lokalnych środowiskach. Jednak w polimerach posiadających grupy boczne mogące rotować, warunki (lokalne środowisko) umożliwiające zajście relaksacji β jednocześnie pozwalają na obrót bocznej grupy, stąd intensywność takiego procesu jest znacznie większa i może przewyższać w pewnych warunkach $\Delta\epsilon_\alpha$. Ten pogląd uzyskał eksperymentalne potwierdzenie w pracach grupy profesora Spiessa. Stwierdzili oni, że w przypadku polimetakrylanu metylu jak i polimetakrylanu etylu, relaksacja drugorzędowa składa się z dwóch rodzajów ruchu, z których pierwszy to obrót o 180° estrowej grupy bocznej, a drugi, nałożony na niego, to kołyszący ruch łańcucha głównego meru [90],[91].

Inną charakterystyczną własnością parametru $\Delta\epsilon_\beta$ jest jego zależność temperaturowa, Stwierdzono, że w okolicach T_g można zaobserwować wyraźne załamanie na jej przebiegu. O ile poniżej T_g zależność ta jest bardzo słaba, o tyle powyżej temperatury zeszklenia $\Delta\epsilon_\beta$ zaczyna gwałtownie rosnąć z temperaturą [92] (patrz rysunek 3.12 i 3.13).



Rys. 3.12 Zależność $\Delta\epsilon$ od temperatury dla ftalanów: diizobutyłu (□), di – n – butylu (■) oraz dietylu (*). Wyraźnie widoczne jest zagięcie w okolicach T_g .

Istnieją nawet hipotezy, że dla części związków proces obserwowany w temperaturach znacznie powyżej T_g to przedłużenie w relaksacji β , natomiast relaksacja α w wysokich temperaturach zamiera. Taki scenariusz rozważany jest przez Dontha [93],[94],[95],[96]. Według niego proces obserwowany w wysokich temperaturach nie jest ani procesem α ani procesem β , lecz procesem a , który w niższych temperaturach może przechodzić w proces β (przypadek I) lub proces α (przypadek II). Schematycznie przedstawiono oba scenariusze na rysunku 3.13 [97].



Rys. 3.13 Schematycznie przedstawione dwa sposoby łączenia się relaksacji α i β . Na górnych rysunkach widoczne są zależności temperaturowe położenia pików na dolnych intensywność relaksacji. W scenariuszu I, relaksacja α zamiera (rysunek według ref.[30]).

Przypadek I zachodzi najczęściej, gdy relaksacje α i β mają porównywalne intensywności. Wówczas właśnie w wysokich temperaturach intensywność procesu α zmierza do zera. Natomiast przypadek II jest obserwowany dla tych szkieł niskomolekularnych, dla których $\Delta\epsilon_\beta \ll \Delta\epsilon_\alpha$. Pogląd, według którego, proces wysokotemperaturowy ma mieszane własności relaksacji α jak i β został przedstawiony w 1966 roku przez Williamsa[88]. Dlatego dla tego procesu używał nazwy relaksacja $(\alpha\beta)$. Uważał on także, że proces ten w niższych temperaturach płynnie przechodzi w relaksację α [34].

Inną niezwykle charakterystyczną cechą relaksacji β jest fakt, że intensywność jej pików jest wrażliwa na starzenie szkła i zmniejsza się ona wyraźnie z upływem czasu. Wpływ historii temperaturowej próbki na położenie i wysokość pików relaksacji β był po raz pierwszy badany przez Johariego [77],[98]. Wykazał on, że zarówno w polimerach jak i w cieczach niskomolekularnych, oraz mieszaninach szybkość chłodzenia oraz starzenie próbki wpływa głównie na drugi z wymienionych parametrów, natomiast położenie pików praktycznie się nie zmienia. Natomiast w latach 90-tych niezwykle interesujące zjawisko zaobserwowali Wagner i Richert [99]. Okazało się, że dla niektórych związków, jak na przykład dla o-terfenylu (OTP), amplituda relaksacji β podczas starzenia poniżej T_g spadała do zera. Ponadto przy ogrzewaniu tego związku powyżej T_g zauważono, że od pewnej temperatury również amplituda relaksacji β zaczyna spadać by dla około 250 K osiągnąć wartość równą zero. Również dla salolu [100] widmo dielektryczne próbki schłodzonej z prędkością 490K/min do temperatury 110K i następnie mierzonej w serii ze wzrastającą temperaturą ma zupełnie inny wygląd niż widmo próbki chłodzonej w tempie 0.05K/min mierzonych w sekwencji z malejącą temperaturą. O ile w tym pierwszym widać dobrze wykształcony pik relaksacji β o tyle w drugim widać raczej tzw. skrzydło nadmiarowe.

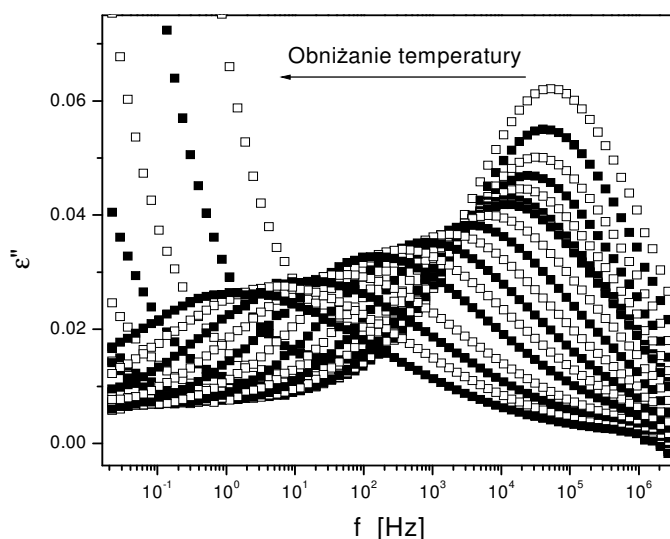
Badaniami wpływu starzenia próbki na położenie pików β oraz wysokości tego pików zajmował się również N. B. Olsen. Zauważył on, że dla sorbitolu można zaobserwować spadek wysokości jak i zmianę położenia pików w trakcie starzenia szkła [101]. Natomiast, dla triglikolu propylenowego i mieszaniny pirydyna – toluen [102] zauważono, że zarówno położenie pików β jak i jego wysokość zależą od szybkości i kierunku zmian temperatury (chłodzenie/grzanie).

3.2.2 Szerokość pików relaksacji β

Drugą charakterystyczną cechą procesu β jest szerokość rozkładu czasów relaksacji. W podrozdziale dotyczącym procesu α wspominałam, że jego pik relaksacyjny jest znacznie szerszy w stosunku do przewidywań wypływających z modelu Debye'a. Okazuje się jednak, że rozkład czasów relaksacji β jest jeszcze szerszy, przez co piki relaksacyjne są znacznie poszerzone w stosunku do procesów pierwszorzędowych. Podczas gdy dla pików relaksacji α szerokość połówkowa mieści się najczęściej w okolicy 2 dekad częstości, ten sam parametr może dla pików relaksacji β osiągać wartość nawet powyżej 4 dekad. W odróżnieniu od relaksacji α jest to jednak najczęściej pik symetryczny i może być bardzo dobrze opisany funkcją Cole-Cole'a:

$$\Phi_{cc}(\omega) = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_{cc})^{\alpha_{cc}}]} \quad (3.2.2.1)$$

Znane są jednak wyjątki, dla których piki te nie są symetryczne (3PG), wówczas do opisu stosuje się równanie Havriliaka –Negami (równ. 3.1.2). Warto również zauważyć, że w miarę obniżania temperatury pik relaksacji β poszerza się. Jest to charakterystyczne dla wszystkich typów relaksacji β . Poszerzanie piku relaksacji β z obniżaniem temperatury można zaobserwować na przykładzie ftalanu diizobutyłu (rysunek 3.14).

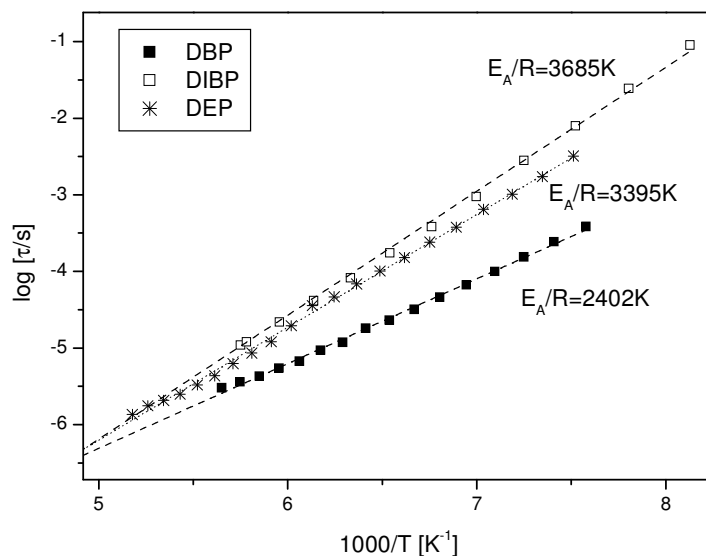


Rys. 3.14 Zmiana położenia i wyglądu piku relaksacji β we ftalanie diizobutyłu z obniżaniem temperatury poniżej T_g

3.2.3 Temperaturowa zależność czasów relaksacji β

Kolejną charakterystyczną własnością procesu β jest zależność temperaturowa czasów relaksacji. Jak już wspomniano, w temperaturach nieco powyżej T_g pik relaksacji β pojawia się na wysokoczęstotliwościowym zboczu relaksacji α i w miarę dalszego obniżania temperatury oba piki zaczynają się rozdzielać. Jest to spowodowane różnymi zależnościami temperaturowymi czasów relaksacji. Podczas gdy dla procesu α zależność $\tau(T)$ opisuje się funkcją VFT (równ. 3.1.2.2), dla procesu β zależność ta jest znacznie słabsza. Ponieważ, powyżej temperatury zeszklenia procesy α i β są bardzo na siebie nasunięte, do niedawna większość prac, w których analizowano czasy relaksacji β ograniczała się do temperatur poniżej T_g . W tym zakresie zależność $\tau_\beta(T)$ może być bardzo dobrze opisana przez

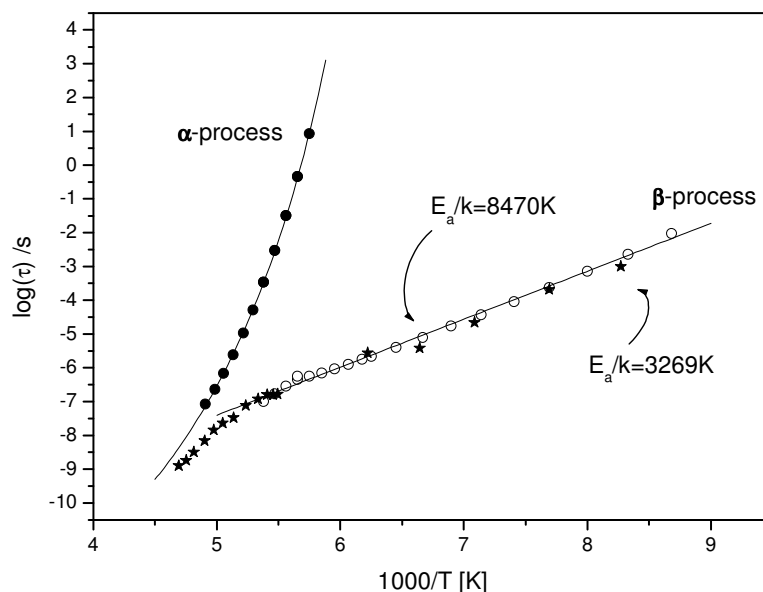
aktywacyjne równanie Arrheniusa (równ. 3.1.2.1). Na rysunku 3.15 przedstawiono wykres zależności czasów relaksacji β od temperatury w postaci tzw. diagramu Arrheniusa. Dzięki takiej reprezentacji bardzo łatwo można zaobserwować wszelkie zmiany w przebiegu tej zależności.



Rys. 3.15 Zależność czasów relaksacji β dla ftalanów (oznaczenia jak wyżej) od temperatury w tzw. reprezentacji Arrheniusa.

Bardzo często ekstrapolowano tak uzyskaną zależność do temperatur powyżej T_g aż do przecięcia z czasami relaksacji dla procesu α . W ten sposób wyznaczano tzw. temperaturę łączenia (temperaturę podziału) T_β (z angielskiego: splitting temperature, merging temperature - w zależności od autora, czasem nazywaną też temperaturą Dontha) [56],[60],[97],[103],[104],[105],[106],[107],[108]. Przypuszczano, że w tej temperaturze następuje rozdzielanie ruchów odpowiedzialnych za procesy α i β , a cały obszar $T_\beta > T > T_g$ nazywano obszarem łączenia/podziału. Temperatura ta nabrała szczególnego znaczenia, kiedy wykazano, że dla wielu związków tworzących szkła jest ona w przybliżeniu równa $1.2-1.3T_g$ i pokrywa się z temperaturą T_B , w której następuje zmiana dynamiki procesu α widoczna poprzez zmianę przebiegu funkcji $\tau_\alpha(T)$ (patrz rozdział 3.1.2) [55],[60],[63],[66]. Postulowano także, aby warunek pokrywania się temperatur T_β i T_B z wartością w okolicach $1.2T_g$ był jednym z kryteriów podziału na relaksację typu JG i nie JG. Przy dokładniejszej analizie widm uzyskanych w temperaturach powyżej T_g okazało się jednak, że czasy

relaksacji uzyskane z dopasowania złożeniem funkcji HN (lub CD) i CC nie pokrywają się z czasami relaksacji przewidywanymi przez ekstrapolowaną funkcję Arrheniusa. Są one krótsze, a ich zmiana z temperaturą ma charakter nieliniowy [109,110,111] (rys. 3.16).



Rys. 3.16 Temperaturowa zależność czasów relaksacji α i β dla m-fluoroaniliny. Punkty oznaczone jako gwiazdki zaczerpnięto z publikacji [108,109] aby pokazać zmianę przebiegu czasów relaksacji β w strefie łączenia

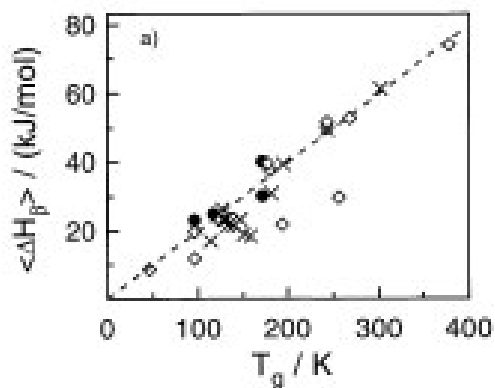
W tym przypadku możliwe są dwa scenariusze zachowania się zależności temperaturowych relaksacji α i β w temperaturach znacznie powyżej T_g . Albo, jak było przewidywane, procesy te łączą się ze sobą tyle, że w wyższej temperaturze, albo od pewnej temperatury czasy relaksacji tych procesów nie zbliżają się do siebie, lecz biegną równolegle w bardzo małej odległości. Oczywiście sprawą dyskusyjną pozostaje czy w obszarze gdzie te piki relaksacyjne są bardzo nałożone słusznym pozostaje dopasowywanie funkcją będącą prostą superpozycją funkcji HN (CD) i CC. Jednak, również inne sposoby na uwzględnienie wpływu piku relaksacji α na pik β [101,102,112] oraz większe rozsuniecie relaksacji α i β w interesującym obszarze (ok. $1.2T_g$ do T_g) poprzez podniesienie ciśnienia [113] czy zastosowania mieszanin [114] prowadzą do identycznych wniosków. Ponadto istnieją przypadki, dla których temperatura T_β zgadza się bardzo dobrze z temperaturą T_B (BMPC [60], DEP [66]), a jednak na podstawie dodatkowych kryteriów uważa się w obecnej chwili,

że relaksacje β w tych związkach mają źródło w wewnątrzcząsteczkowych obrotach fragmentów molekuł.

3.2.4 Energia aktywacji procesu β

Ostatnim parametrem branym pod uwagę w porównaniu Johariego i Goldsteina [77] jest energia aktywacji relaksacji β . Na podstawie własnych badań stwierdzili oni, że dla różnych cieczy niskomolekularnych wartość tego parametru mieści się w granicach od 5 do 12 kcal/mol (21-50 kJ/mol) i jest niezależna od wielkości cząsteczki, natomiast dla polimerów górna granica przesuwa się do wartości 20 kcal/mol (84 kJ/mol) i zależy od wielkości meru.

Od czasów badań prowadzonych przez Johariego i Goldsteina do dnia dzisiejszego przebadano znacznie większą ilość związków posiadających relaksację beta, ale okazuje się, że wyznaczony przez nich zakres, w którym mieszczą się energie aktywacji praktycznie się nie zmienił. Najwyższe wartości energii aktywacji dla procesu β w związkach niskomolekularnych wynoszą powyżej 50 kJ/mol (sorbitol 60.5 kJ/mol, glukoza 52 kJ/mol, ortoterfenyl (OTP) 53 kJ/mol). Ponieważ jednak nie wiadomo, jakich wartości energii aktywacji należałoby oczekiwać dla większości procesów relaksacyjnych związanych z ruchami wewnątrzcząsteczkowymi, mało tego w niektórych przypadkach wiadomo, że energie aktywacji takich procesów mieszczą się w tym samym zakresie (np. E_a dla inwersji pierścienia cykloheksylowego wynosi około 50 kJ/mol), dlatego dywagacje na temat bezwzględnych wartości tego parametru tracą na wartości. Kilka lat temu, natomiast, A. Kudlik zauważył bardzo ciekawą zależność pomiędzy energią aktywacji a temperaturą zeszklenia. Okazuje się, że dla wielu cieczy szklistych energia aktywacji E_β oscyluje wokół wartości $24RT_g$ (patrz rysunek 3.17).



Rys. 3.17 Zależność średniej entalpii aktywacji od temperatury zeszklenia dla różnych szkieł. Linia przerywana wyznaczona jest dla wartości $24RT_g$ (rysunek zaczerpnięto z pracy [108]).

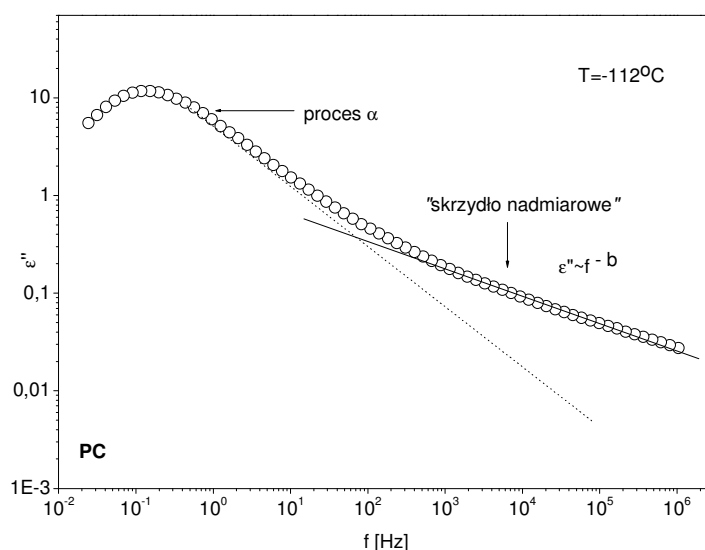
W kilku kolejnych pracach [108,115,116] autorzy ci przeprowadzili obliczenia dla ponad 20 związków, w tym cieczy, w których międzycząsteczkowe pochodzenie relaksacji β nie budzi wątpliwości, jak: glukozy, toluenu, polibutadienu i zaobserwowali, że w większości wypadków stosunek $E_\beta/RT_g \approx 24$. Co jednak bardziej zastanawiające, również relaksacje β których pochodzenie między/wewnątrz-molekularne jest sprawą mocno dyskusyjną bardzo dobrze spełniają tę zależność np. BMPC $E_\beta/RT_g=24.9$. Ciekawe jest też, że dla związków, w których można obserwować dwie relaksacje drugorzędowe, zazwyczaj tylko jedna spełnia powyższą zależność np. DGEBA dla relaksacji uznawanej jako JG $E_\beta/RT_g=22.6$ natomiast dla relaksacji uznawanej jako nie-JG wartość tego parametru wynosi 13.1 [117]. Z zupełnie zaskakującą sytuacją, natomiast, mamy do czynienia w przypadku dekahydroizochinoliny [118]. W tym związku również można obserwować dwie relaksacje drugorzędowe: wolniejszą z energią aktywacji $E_{\beta 1}=39.7\text{kJ/mol}$ oraz szybszą z energią aktywacji $E_{\beta 2}=17.2\text{kJ/mol}$, co przy $T_g=180.4\text{K}$ daje odpowiednio wartości $E_{\beta 1}/RT_g=26.5$ i $E_{\beta 2}/RT_g=11.5$. Łatwo zauważyć, że tylko dla wolniejszego wartości omawianego parametru jest zbliżona do 24. Jednak zadziwiający jest w tym wypadku fakt, że to szybsza z tych dwóch relaksacji jest na podstawie kilkakrotnie wspomnianych dodatkowych kryteriów (o których mowa będzie w następnych podrozdziałach) uznawana za proces typu JG.

Podsumowując ten rozdział można stwierdzić, że chociaż badania nad relaksacją β mają już ponad trzydziestoletnią tradycję, do niedawna nie dawały one klarownego obrazu tego procesu. Charakterystyka zaproponowana przez Johariego i Goldsteina jest bardzo ogólna i spowodowała, że jeszcze kilka lat temu każdy proces, który pojawiał się powyżej

relaksacji α , nazywano automatycznie procesem JG. Jednak na przestrzeni ostatnich lat okazało się, że przynajmniej część tych procesów nie powinna być uznawana jako procesy międzycząsteczkowe, chociażby z tego powodu, że dzięki rozwojowi metod badawczych w coraz większej ilości przypadków obserwuje się dwie relaksacje β w cieczach niskomolekularnych (dekahydroizochinolina, ftalan di-n-butylu, ftalan di-n-oktylu, DGEBA, 3PG, BMPC i wiele innych). Co najmniej w tych wypadkach należało dokonać wyboru, który z procesów drugorzędowych jest procesem JG, a przy okazji weryfikacji zostały poddane również te procesy w których nigdy wcześniej nie kwestionowano pochodzenia relaksacji β .

3.3 Skrzydło Nadmiarowe

Do nierozwiązanych problemów, które związane są z relaksacją β należy dodać jeszcze jeden – jej brak w pewnej grupie cieczy tworzących szkła. Zgodnie z przewidywaniami Joharigo i Goldsteina, a także Williamsa relaksacja β w cieczach niskocząsteczkowych jak i w polimerach powinna mieć ten sam międzycząsteczkowy charakter i być ogólną cechą stanu głęboko przechłodzonego oraz szklistego. Okazuje się, jednak, że istnieje duża grupa cieczy (jak gliceryna, 4-metylo-1,3-dioksołan-2-on (komercyjnie zwany węglanem propylenu (PC)), glikol propylenowy i inne), dla której relaksacji β nie obserwuje się nawet bardzo głęboko poniżej temperatury zeszklenia. Materiały te posiadają w miejsce relaksacji β inną cechę charakterystyczną, którą jest zmiana nachylenia funkcji $\epsilon''(\nu)$ w wysokoczęstotliwościowej części relaksacji α . Zjawisko to zwane „skrzydłem nadmiarowym” („excess wing” – EW) widoczne jest w widmie strat dielektrycznych około dwie dekady powyżej maksimum piku α i może być opisane funkcją wykładniczą ($\epsilon'' \propto \nu^{-b}$) (gdzie b jest mniejsze od wykładnika β charakteryzującego wysokoczęstotliwościową część piku relaksacyjnego procesu α) [48,52,119,120,121] (patrz rysunek 3.11 oraz 3.18). W 1999 roku A. Kudlik [108] zaproponował podział cieczy tworzących szkła na dwa typy: A- posiadające tylko EW oraz B- posiadające dobrze wykształconą relaksację β .



Rys.3.18 Relaksacja α i skrzydło nadmiarowe na przykładzie PC

Pochodzenie skrzydła nadmiarowego jest jednym z najczęściej dyskutowanych aspektów dynamiki przejścia szklistego. Początkowo był on uważany za część relaksacji α . Doprowadziło to do zaproponowania procedury skalującej (zwanej skalowaniem Dixona), która umożliwiała nałożenie widm strat dielektrycznych w zakresie obejmującym zarówno relaksacji α jak i skrzydło nadmiarowe dla różnych materiałów i otrzymanych w różnych warunkach termodynamicznych na jedną krzywą [48,52]. Takie traktowanie EW znalazło nawet potwierdzenie w modelach teoretycznych jak „Model dynamicznie skorelowanych domen” Chamberlina [42,122] czy Tarjusa-Kivelsona „Model of Frustration-limited Domains” [123,124]. Chociaż w wielu przypadkach skalowanie Dixona działa poprawnie, to jednak procedura ta budziła bardzo duże zastrzeżenia, ponieważ stwierdzono, że dla pewnej grupy materiałów zupełnie nie dawała ona dobrych rezultatów [125,126,127].

Równocześnie rozważano także inną możliwość dotyczącą pochodzenia EW. W 1986 roku Johari i Pathmanathan zasugerowali, że EW jest wysokoczęstotliwościową stroną piku procesu β , przykrytego przez dominującą relaksację α [128]. W późniejszym okresie również w pracach innych autorów od czasu do czasu pojawiały się podobne sugestie [101]. Jedną z podstaw takiego rozumowania był fakt, że skrzydło nadmiarowe pojawia się w niższych temperaturach i w miarę zbliżania do T_g staje się ono wyraźnie widoczne. Obraz ten jest spójny z dobrze znanym zachowaniem relaksacji β , która również oddziela się od procesu α w niższych temperaturach (patrz podrozdz. 3.2.1.3).

Bardzo silnego argumentu w tej dyskusji popierającego tezę, że EW jest oddzielnym procesem dostarczyli Schneider i Lunkenheimer [62,129,130,131]. Przeprowadzili oni bardzo dokładne i długotrwałe starzenie szkieł posiadających skrzydło nadmiarowe. Eksperyment swój prowadzili w możliwie najniższych temperaturach pozwalających na końcowe (po około 5-ciu tygodniach) osiągnięcie stanu równowagi termodynamicznej. Okazało się, że w tym czasie pik procesu α przesunął się znacznie w kierunku niższych częstości odsłaniając w miejscu występowania EW wyraźne ramię pik relaksacyjnego. Po analizie kształtu i zachowania nowo ujawnionego procesu stwierdzono, że jest on niezwykle szeroki, a jego zależność temperaturowa zdecydowanie odbiega od arrheniusowskiej (równ. 3.1.2.1), bardziej przypominając zależność typu VFT (3.1.2.2). Kolejne eksperymenty z wykorzystaniem umieszczania badanego materiału w porach [132,133] oraz mieszanie cieczy o różnych T_g [114] również pozwoliły na rozdzielenie procesów EW i α .

Ponieważ jednak natura procesu EW wydaje się być inna niż „zwykłej” relaksacji β (bez zastosowania specjalnych metod nie można go obserwować jako dobrze wykształconego pik nawet w temperaturach dużo poniżej T_g , niearrheniusowska zależność czasów relaksacji i bardzo duża szerokość pik), zastanawiano się czy EW i relaksacja β są tym samym procesem czy też są to dwa odrębne zjawiska. Drugi pogląd dominuje w pracach grupy prof. E Rösslera [108,134]. Autorzy ci sugerują, że w związkach sklasyfikowanych jako typ B zjawisko EW również występuje, tyle, że ze względu na dominujące piki pochodzące od procesów α i β jest słabo bądź w ogóle niewidoczny.

Za pierwszym poglądem, natomiast, przemawia fakt, że chociaż charakter jego zależności od temperatury jest podobny do posiadanego przez relaksację α , to jednak zależność ta jest słabsza niż w przypadku procesu α . W rezultacie prowadzi to do separacji obu procesów, podobnie jak ma to miejsce pomiędzy relaksacjami α i β . Ponadto jak wspomniano wcześniej, również w przypadku „zwykłej” relaksacji β , zaobserwowano, że w pewnym zakresie temperatur czasy relaksacji nie układają się zgodnie z przewidywaniami prawa Arrheniusa.

Pogląd, według którego EW i relaksacja β są tym samym procesem ma też swoje poparcie w teoretycznym modelu K. L. Ngaia (omawianym szczegółowo w rozdziale 3.4). W tym modelu odległość pomiędzy relaksacjami α i β powiązana jest z szerokością pik α w ten sposób, że dla wąskich pików α czasy relaksacji α i β powinny być bardzo zbliżone, a tym samym mniejszy pik β powinien być przykryty dominującym pikem α . W takim wypadku widoczne byłoby tylko wysokoczęstotliwościowe skrzydło relaksacji β , co w praktyce jest

obserwowane jako EW. Rzeczywiście, wszystkie związki, dla których obserwuje się EW mają bardzo wąskie piki relaksacji α , na przykład $\beta_{PC}=0.73$, $\beta_{KDE}=0.75$, $\beta_{Gly}=0.71$, $\beta_{aro1242}=0.71$ (β - parametr rozmycia z funkcji KWW).

Dzięki dużemu zainteresowaniu, jakim w ostatnich latach cieszy się relaksacja β oraz EW, zaczęto stosować coraz to nowe narzędzia, które mogą dostarczyć nowych informacji dotyczących natury tych zjawisk. W ten sposób do badań nad relaksacją drugorzędową zaczęto wykorzystywać spektroskopię NMR oraz badania ciśnieniowe. Ponadto, dowód, że relaksacja ta jest uniwersalnym zjawiskiem zachodzącym w cieczach w pobliżu T_g i stanie szklistym, niezależnym od wewnętrznych stopni swobody cząsteczek cieczy, zaowocowało zmianą podejścia teoretycznego do przejścia ciecz przechłodzona - szkło na takie, które uwzględnia udział relaksacji β w tym procesie.

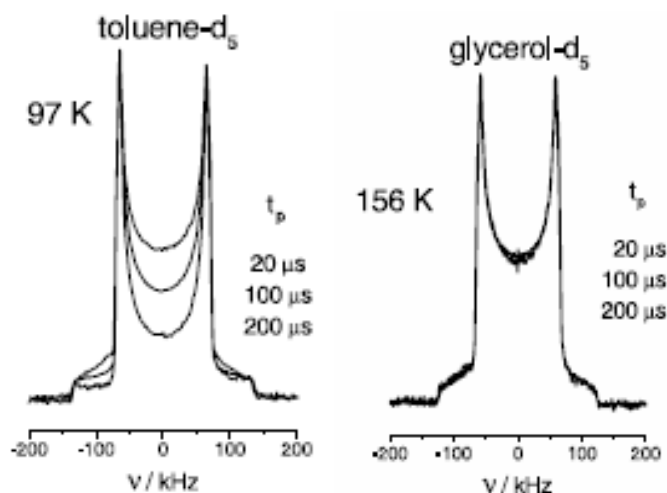
3.4 Relaksacja β i EW widziane za pomocą spektroskopii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (NMR)

Z pośród różnych sposobów wykorzystania spektroskopii NMR, do końca lat 90-tych, badając relaksację β w niskocząsteczkowych cieczach tworzących szkła, brano pod uwagę głównie relaksację spinowo-sieciową [22,24,135]. Jednakże, wyniki w ten sposób uzyskane były bardzo trudne do interpretacji.

Ponieważ technika 2H NMR jest bardzo dobrym narzędziem służącym do badania dynamiki molekularnej ciał stałych, dlatego w roku 2000 M. Vogel i E. Rössler zaproponowali wykorzystanie kombinacji jedno- i dwuwymiarowych eksperymentów analizy kształtu linii (1D) oraz wymiany (2D) dla deuterowanych cząsteczek cieczy tworzących szkła (2H NMR) [136]. W swoim rozumowaniu wykorzystali oni fakt, że dla szkieł w dostatecznie niskich temperaturach wiązania C – D są rozmieszczone izotropowo i nie zmieniają się w czasie. Dlatego widmo 1D 2H NMR rejestrowane dla takich próbek ma postać widma Pake'a. Charakter tego widma zaczyna się zmieniać wraz ze wzrostem temperatury, kiedy dynamika molekularna osiąga czas $1\mu s$ – $1ms$.

W celu obserwacji szerokiej linii absorpcyjnej w swoich badaniach zastosowali oni metodę echa spinowego z sekwencją pulsów ($\pi/2_x - t_p - \pi/2_y$) [136,137,139]. Przy tak prowadzonym eksperymencie kształt linii widma staje się bardzo wrażliwy na rodzaj ruchu i opóźnienie pomiędzy impulsami t_p , które odgrywa rolę geometrycznego filtra. Wykazano, bowiem, że o ile obroty o dużych amplitudach widoczne są dla każdego t_p , o tyle niskokątowe fluktuacje widoczne są jedynie dla dużych wartości tego parametru, na przykład dla opóźnień rzędu $t_p > 300\mu s$ można obserwować tak ograniczone ruchy jak obroty o kąt $0.5 - 1^\circ$. Stąd,

dzięki analizie kształtu linii widmowej uzyskać można informacje na temat mechanizmu i amplitudy badanego ruchu [138]. Przy zastosowaniu tej techniki i wydłużaniu czasu t_p M. Vogel i E. Rössler pokazali, że otrzymane widma w temperaturach odpowiadających występowaniu relaksacji β wykazują bardzo charakterystyczne zmiany. W swoich badaniach, skupili się na dwóch problemach. Jednym z podstawowych pytań, na które szukali odpowiedzi było: czy widma dla związków typu A i B są takie same. Okazało się, że poniżej T_g tylko widma rejestrowane dla cieczy typu B wykazują wrażliwość na zmianę długości trwania t_p [136,137,139](patrz rysunek 3.).



Rys. 3.19 Porównanie widma ^2H NMR dla związku typu B (toluenu) i typu A (glicerolu). Temperatury dobrane są tak, że $T/T_g=0.85$ (rysunek zaczerpnięto z pracy [137])

Jednakże w pobliżu T_g widmo rejestrowane dla glicerolu zaczyna przypominać widma charakterystyczne dla cieczy typu B. Do tej pory nie zostało do końca wyjaśnione czy obraz ten należy przypisać relaksacji α czy niezwykle wolnej relaksacji β widocznej w spektroskopii dielektrycznej jako skrzydło nadmiarowe [139].

Drugim problemem, który Vogel i Rossler starali się rozwiązać za pomocą spektroskopii NMR było: czy wszystkie cząsteczki dają wkład do relaksacji β czy też tylko niektóre. Jak wspominałam we wprowadzeniu do tego rozdziału jest to jedno podstawowych pytań, które zostało postawione już na samym początku badań nad relaksacją β .

Zakładając, że nie wszystkie molekuły biorą udział w badanym rodzaju ruchu, niezależnie od wartości parametru t_p widmo Pake'a powinno być zachowane dla tych cząstek, które są nieruchome w trakcie pomiaru. Tak, więc jeśli istnieją cząsteczki, które nie dają wkładu do ruchu obserwowanego w czasie eksperymentu, intensywność w środku widma

($v=0$) powinna być zachowana na jednym poziomie. Okazuje się jednak, że dla cząsteczek, dla których obserwuje się relaksację β (na przykład toluen, polibutadien) intensywność ta, dla dużych wartości t_p , zanika prawie do zera (patrz rysunek 3.19). Na tej podstawie, potwierdzając dodatkowo swoje obserwacje w doświadczeniach wykonanych za pomocą dwuwymiarowej spektroskopii (2D) ^2H NMR oraz posiłkując się symulacjami, Vogel i Rössler wnioskuje, że relaksacja β jest procesem, w którym biorą udział wszystkie cząsteczki, z czego około 85% cząsteczek bierze udział w bardzo ograniczonych obrotach po stożku o kącie rozwarcia poniżej około $4-5^\circ$. Tylko dla niewielkiej liczby molekuł możliwe są ruchy o amplitudzie większej niż 10° [140].

3.5 Modele opisujące relaksację β i EW

Od czasu prac Johariego i Goldsteina, w których autorzy zasugerowali, że relaksacja β jest cechą właściwą dla stanu szklistego oraz, że jest to właściwość równowagowego stanu przechłodzonego, a nie artefakt związany ze stanem nierównowagowym poniżej T_g , powstało wiele teorii próbujących opisać to zjawisko. Różnią się one między sobą stopniem szczegółowości, wiele też wraz z powiększającą się liczbą danych eksperymentalnych zostało zweryfikowanych negatywnie. Dlatego też ograniczę się w tym podrozdziale do omówienia tych modeli, które wydają się być najważniejsze na dzień dzisiejszy.

Jak już wspomniano, jednym z bardzo ważnych wyników prac Johariego i Goldsteina było uznanie, że międzycząsteczkowa relaksacja β może być prekursorem relaksacji α . Innymi słowy, w cieczach głęboko przechłodzonych i szklach relaksacja zachodzi dwustopniowo, najpierw poprzez szybszy, lokalny, niekooperatywny mechanizm β a dopiero następnie w dłuższym czasie poprzez mechanizm α , który prowadzi do zmiany lokalnej struktury cieczy. Taką funkcję relaksacji β przypisuje też Model Sprzężeniowy (Coupling Model (CM)) stworzony przez Ngaia i Tsanga, a rozwijany obecnie przez K. L. Ngaia [141,142,143,144,145,146].

W modelu tym zakłada się, że w cieczach przechłodzonych wielociałowa dynamika, ma swój początek w niezależnych (tzw. prymitywnych) ruchach pojedynczych cząstek. Próby relaksacji poszczególnych molekuł odbywają się z prędkością τ_0^{-1} , jednak kolektywna dynamika nie pozwala, aby wszystkie molekuly mogły w ten sposób zrelaksować w jednym czasie, co powoduje, że jedne cząsteczki relaksują szybciej inne zaś wolniej, a dynamika staje się heterogeniczna. Jednakże, kiedy weźmie się pod uwagę średnią po wszystkich cząsteczkach, otrzymamy rezultat równoważny jest ze spowolnieniem szybkości τ_0^{-1} przez

pewien faktor zależny od czasu. Wtedy, zależna od czasu szybkość relaksacji $W(t)$ ma postać iloczynu, $\tau_0^{-1}f(t)$, gdzie $f(t) < 1$. W szczególności, aby jako rozwiązanie dla równania na uśrednioną szybkość dla jednoskładnikowych cieczy szklistych, otrzymać empiryczną funkcję korelacji KWW (równ. 3.1.1), równanie to musi mieć formę:

$$W(t) = \tau_0^{-1}(\omega_c t)^{-n} \quad (3.4.1)$$

gdzie n jest to tzw. parametr sprzężenia $n=1-\beta$ (β - parametr rozmycia w funkcji KWW) oraz $0 \leq n < 1$, ω_c - współczynnik zapewniający ciągłość funkcji w punkcie przejścia od dynamiki „prymitywnej” do „kolektywnej”. Im dynamika jest bardziej heterogeniczna tym parametr n jest większy. Wprowadzenie zależnej od czasu szybkości $W(t)$ w postaci równania 3.4.1 prowadzi do najważniejszej w Modelu Sprzężeniowym relacji pomiędzy τ_α a τ_0 :

$$\tau_\alpha = (t_c^{-n} \tau_0)^{1/(1-n)} \quad (3.4.2)$$

gdzie $t_c = (1-n)^{-1/n} / \omega_c$.

Kolektywna dynamika nie zaczyna się jednak natychmiast. Z eksperymentów i symulacji dynamiki molekularnej dla krótkich czasów, przeprowadzonych zarówno na polimerach jak i cieczach małowcząsteczkowych, funkcja KWW przestaje działać dla czasów krótszych niż około 2×10^{-12} s, gdzie jest zastąpiona przez funkcję Debye’a charakterystyczną dla relaksacji prymitywnej. Również inne wielkości są dobrze opisywane przez funkcje charakterystyczne dla relaksacji prymitywnej, gdy czas relaksacji staje się krótszy niż 2ps. Z obserwacji tych wynika, że czas, t_c , w którym następuje przejście od dynamiki niezależnej (charakteryzowanej przez τ_0) do kooperatywnej (charakteryzowanej przez τ_α) dla wielu cieczy molekularnych i polimerów wynosi około 2ps. Ogólnie, im dłuższe t_c tym słabsze są oddziaływania międzymolekularne w danej cieczy.

Ponadto w ramach Modelu Sprzężeniowego powiązano czas relaksacji prymitywnej z najbardziej prawdopodobnym czasem relaksacji JG. Powiązanie tych dwóch rodzajów relaksacji spowodowane zostało bardzo podobną charakterystyką obu procesów, biorąc pod uwagę ich lokalny charakter, zaangażowanie w dany ruch całej cząsteczki oraz bycie prekursorem relaksacji α . Na tej podstawie, można napisać:

$$\tau_{JG}(T, P) \approx \tau_0(T, P) \quad (3.4.3)$$

Z połączenia równań (3.4.2) i (3.4.3) otrzymana zostanie wprost relacja wiążąca τ_α oraz τ_{JG} :

$$\tau_\alpha(T, P) = [t_c^{-n} \tau_{JG}(T, P)]^{1/(1-n)} \quad (3.4.4)$$

Najciekawszym, z punktu widzenia niniejszej pracy, osiągnięciem Modelu Sprzężeniowego jest stwierdzenie faktu, że dla małowiskroczkowych cieczy o tym samym $t_c \approx 2ps$, dla stałych wartości τ_∞ separacja pomiędzy procesami α i β jest zależna tylko i wyłącznie od n i zmniejsza się ona wraz ze zmniejszaniem się tego parametru. Widoczne jest to bardzo wyraźnie, gdy równanie 3.4.4 zostanie przekształcone do postaci:

$$(\log \tau_\alpha - \log \tau_{JG}) = n(\log \tau_\alpha - \log t_c) \quad (3.4.5)$$

Innym wartym odnotowania faktem jest, że w ramach CM można scharakteryzować zależność pomiędzy energią aktywacji procesu β (E_β) a temperaturą zeszklenia (T_g). Jak wspominałam w podrozdziale (3.2.1.3) zaobserwowano, że dla wielu cieczy tworzących szkła $E_\beta = (24 \pm 3)RT_g$. Korzystając ze wzorów na temperaturową zależność czasów relaksacji β (równ.3.1.2.1) oraz równania 3.4.4, wyprowadzono następujący wzór [117]:

$$\frac{E_\beta}{RT} = 2.303[(1-n)\log \tau_\alpha(T) + n\log t_c - \ln \tau_\infty] \quad (3.4.6)$$

dla $T \leq T_g$ (ze względu na fakt, że tylko w tym zakresie prawo Arrheniusa opisuje zmianę czasów relaksacji β z temperaturą). Dla temperatury $T = T_g$ i założeniu, że T_g wyznaczone jest dla $\tau_\alpha = 100s$ wyrażenie to redukuje się do postaci:

$$\frac{E_\beta}{RT_g} = 2.303(2 - 13.7n - \log \tau_\infty) \quad (3.4.7)$$

co pozwala w bardzo łatwy sposób obliczyć wielkość E_β/RT_g i porównać ją z eksperymentalnie obserwowaną wartością tego wyrażenia. Podsumowując swoje obserwacje K. L. Ngai oraz S. Cappacioli stwierdzają inaczej niż A. Kudlik, że nie wartość zbliżona do 24, ale zgodność pomiędzy wartością obserwowaną eksperymentalnie, a wyliczoną na podstawie CM decyduje, czy dana relaksacja β jest typu JG czy też ma pochodzenie wewnątrzcząsteczkowe. Wyniki przedstawione dla różnych szkieł rzeczywiście wykazują dużą zgodność pomiędzy wartościami wyliczonymi na podstawie wzoru 3.4.7 a wartością eksperymentalną. Na przykład dla sorbitolu wartość obserwowana wynosi 23.3, a obliczona 23. Jeszcze ciekawiej wyglądają wyniki dla związków z dwoma relaksacjami drugorzędowymi: na przykład dla eteru izobutyloвого benzoiny relaksacja uznawana (na podstawie wzoru 3.4.5) za relaksację typu JG - wartość obserwowana 30.1, obliczona 31.1. Natomiast dla kolejnej relaksacji drugorzędowej w tym związku wartość obserwowana wynosi 15.3 przy obliczonej 26.5. Z podobną sytuacją mamy do czynienia w przypadku, wspomnianej już, dekahydroizochinoliny gdzie dla relaksacji nie-JG otrzymujemy: 26.5 – obserwowane, 20.45 – wartość obliczona ze wzoru 3.4.7. Natomiast dla relaksacji typu JG

mamy: 11.5- obserwowane wobec 11.1 – obliczonego. Jednak nie dla wszystkich relaksacji typu JG zgodność pomiędzy wartością E_{β}/RT_g obserwowaną i obliczoną na podstawie CM jest tak duża jak w przypadkach podanych powyżej. Na przykład dla toluenu, w którym relaksacja drugorzędowa jest bez wątpliwości typu JG, otrzymano odpowiednio 26.5 oraz 29.2, podobnie dla glukozy odpowiednie wartości wynoszą 20.18 wobec 22.5. W przypadku glukozy jest to tłumaczone większą niepewnością w wyznaczeniu parametru n ze względu na brak kompletnych danych.

Podsumowując, w Modelu Sprężeniowym międzycząsteczkowa relaksacja β uważana jest za „lokalny krok” lub inaczej za prekursora dla relaksacji α . W związku z tym musi być ona w pewien sposób związana z relaksacją strukturalną. W ramach tego modelu wyznaczono, że zarówno położenie piku relaksacji drugorzędowej jak i zależność pomiędzy energią aktywacji a temperaturą zeszklenia dla międzycząsteczkowej relaksacji typu JG powinny być ściśle związane z parametrami opisującymi relaksację α (jej położeniem oraz szerokością piku). W związku z tym wysunięto hipotezę, że również inne własności relaksacji JG powinny być związane z własnościami, które wykazuje relaksacja α . Tymi cechami powinna być zależność ciśnieniowa relaksacji β zarówno w fazie cieczy przechłodzonej jak i szkła oraz spowolnienie procesu β w miarę starzenia próbki. Właśnie ten zestaw cech stanowi kilkakrotnie wspomniane przeze mnie dodatkowe kryteria, którymi kierowano się przy dokonywaniu podziału na relaksację JG i nonJG (lub pseudoJG). Podziału tego dokonali w 2004 roku K. L. Ngai i M. Paluch i jest to obecnie najbardziej popularna klasyfikacja relaksacji β [81]. Te dwie cechy wzbudzają jednak wiele wątpliwości. Okazuje się, że tylko pewna grupa relaksacji β jest wrażliwa na ciśnienie poniżej T_g , na przykład m-fluoroanilina, czy polimery, natomiast większość dobrze odseparowanych relaksacji β w szklach niskomolekularnych, w tym zakresie temperatur, jest na ciśnienie praktycznie niewrażliwa. Przykładem tutaj mogą być polialkohole jak sorbitol czy ksylitol [65,113]. Podobnie ma się rzecz ze zmianą położenia piku relaksacji β na skutek izotermicznej densyfikacji spowodowanej relaksacją strukturalną poniżej T_g . Jak do tej pory opisano niewiele przypadków, w którym rzeczywiście zaobserwowano wyraźne wydłużenie czasu relaksacji β w czasie izotermicznego starzenia [147], jednak i tutaj proces ten zachodził wyraźnie tylko przy zastosowaniu bardzo dużego tempa chłodzenia (30K/min) w celu osiągnięcia temperatury znacznie poniżej T_g , w której prowadzono eksperyment. Natomiast już przy prędkości chłodzenia 9K/min efekt ten jest nieznaczny. Natomiast w kilku wypadkach zauważono odwrotny efekt. A mianowicie w czasie starzenia czas relaksacji β wyraźnie się

skracał [102,112,148]. Oczywiście we wszystkich przypadkach zaobserwowano, opisywany dokładnie wcześniej, znaczny spadek intensywności piku relaksacji β , co jest własnością charakterystyczną dla relaksacji JG, jednak nie może stanowić kryterium na podstawie, którego można by ocenić czy dana relaksacja jest typu JG, ponieważ zaobserwowano ją także u niektórych relaksacji innego typu [65,81,147]. Omawiając wady CM należy również zauważyć, że o ile powyżej T_g rzeczywiście czasy relaksacji β wyliczone na podstawie równania 3.4.4 satysfakcjonująco zgadzają się z obserwowanymi, o tyle bardzo często poniżej T_g , czasy obliczone na podstawie CM stają się wyraźnie dłuższe od obserwowanych eksperymentalnie, im głębiej w stanie szklistym tym różnica jest większa. Autor modelu twierdzi, że rozbieżność ta spowodowana jest niemożliwością wyznaczenia dokładnego położenia piku α oraz jego kształtu. Najczęściej wielkości tych parametrów są ekstrapolowane z danych dotyczących cieczy powyżej T_g , co niekoniecznie musi dobrze odzwierciedlać sytuację istniejącą w szkle. W niektórych zaś przypadkach parametr n jest przyjmowany jako stały w okolicach T_g , co ma uzasadnienie tylko dla cieczy, w których spełniony jest TTS. Jednak próbując wyjaśnić rozbieżność pomiędzy τ_β a τ_0 , można znaleźć zupełnie inny powód. Mianowicie, w szkle, gdzie struktura jest już praktycznie całkowicie zamrożona i czasy relaksacji strukturalnej osiągają bardzo duże wartości, cząsteczki posiadają ciągle wystarczająco dużo swobody dla lokalnej relaksacji (prymitywnej). W takim przypadku dosyć łatwo przyjąć tezę, że proces β praktycznie uniezależnia się od relaksacji α , ponieważ wykonanie nawet bardzo wielu niezależnych ruchów przez pojedynczą cząsteczkę w obrębie klatki, nie prowadzi do relaksacji struktury. Wówczas należałoby przyjąć, że proces rozprężania obu typów ruchu zachodzi w okolicach temperatury zeszklenia.

Taki właśnie pogląd zawarty jest w modelu przedstawionym ostatnio przez Haime Tanakę [149,150]. Według tego modelu, poniżej temperatury T_A (patrz rozdz. 3.1.2) pojawiają się regiony poruszających się kooperatywnie cząsteczek tzw. „metastabilne wyspy”. Średnia długość życia takiej wyspy wynosi τ_α . W czasie życia tej struktury, cząsteczki w niej „uwięzione” nie mogą jej opuścić ani wskutek ruchu translacyjnego, ani wykonać pełnej rotacji. Jedyny ruch, który może być wówczas wykonany to niskokątowe obroty w klatce stworzonej przez sąsiednie molekuły. Taki rodzaj ruchu jest odpowiedzialny za relaksację β . Po wykonaniu kilku skoków rotacyjnych, cząsteczka może w końcu uciec z klatki i wykonać pełną rotację w czasie przebudowywania metastabilnej wyspy. Warto zauważyć, że pojawienie się kooperatywności (równoznaczne z pojawieniem się wysp metastabilnych) jest warunkiem pojawienia się relaksacji β i rozdzielania się obu modów.

Powyżej T_A , gdzie cząsteczki poruszają się niezależnie, nie może również być mowy o relaksacji β .

W tym modelu, najważniejszym parametrem kontrolującym sprzężenie pomiędzy relaksacją α i β jest dynamiczna długość koherencji (ξ), która jest miarą średniego rozmiaru obszaru relaksującego kooperatywnie. Dopóki parametr ξ jest równy wymiarowi cząsteczki nie istnieje w cieczy kooperatywność (powyżej T_A). Natomiast poniżej T_A wartość parametru ξ zaczyna rosnąć ($\xi \cong a[(T - T_0)/(T_A - T_0)]^{-2/3}$), tym szybciej im większa jest kruchość danej cieczy. Dla parametru ξ określone są dwie wartości progowe ξ_{th}^- oraz ξ_{th}^+ . Pierwsza z nich określa wartość parametru ξ , powyżej którego proces β istnieje, ale jest widoczny jako EW ze względu na silne sprzężenie z procesem α (czasy relaksacji α i β są do siebie bardzo zbliżone). Druga natomiast, jest wartością, powyżej której relaksacja β istnieje jako niezależny proces. W zakresie pomiędzy wartościami ξ_{th}^- i ξ_{th}^+ molekuły mogą wykonać pełną rotację po zaledwie kilku ruchach wewnątrz klatki, która dynamicznie fluktuuje zgodnie z szybkością relaksacji α . Dlatego proces α bardzo silnie wpływa na proces β , co powoduje, że własności obu modów są bardzo zbliżone (zależność temperaturowa czasów relaksacji procesu β typu VFT oraz wyraźna zależność ciśnieniowa). Natomiast dla wartości przekraczających ξ_{th}^+ lokalne środowisko danej molekuły nie zmienia się przez okres znacznie dłuższy niż τ_β , dlatego klatka dla danej molekuły jest bardzo dobrze zdefiniowana, a sama relaksacja β występuje jako proces zupełnie niezależny od relaksacji α . Znajduje to swoje odzwierciedlenie we własnościach relaksacji β w tym obszarze, gdzie zależność temperaturowa czasów relaksacji β jest dobrze opisana przez funkcję Arrheniusa, a zależność ciśnieniowa jest bardzo słaba. Warto zwrócić uwagę na fakt, że temperatura T_{cross} , dla której $\xi \sim \xi_{th}^+$, jest różna od temperatury T_B definiowanej przez Stickela i jest ona zazwyczaj niższa. Co również bardzo ważne dla tego modelu temperatura ta zależy od kruchości danej cieczy. Jak wspominałam szybkość wzrostu wartości parametru ξ zależy od kruchości, dlatego dla materiałów silnych rozprężenie procesów α i β zachodzi dla bardzo niskich temperatur lub nie zachodzi w ogóle jeśli ξ nie przekroczy wartości ξ_{th}^+ . Jest to spowodowane faktem, że dla cieczy silnych temperatura T_0 jest położona bardzo nisko w stosunku do T_g [151].

Model ten, w odróżnieniu od wcześniej przedstawianego Modelu Sprzężeniowego, przewiduje, że jedynie w obszarze, w którym wartości ξ mieszczą się w przedziale od ξ_{th}^- do

ξ_{th}^+ , czasy relaksacji α i β są ze sobą związane, zgadzając się z K. L. Ngaiem, że może to być relacja $\tau_\beta \sim \tau_\alpha^{\beta_{KWW}}$.

4. OPIS TECHNIKI POMIAROWEJ I BADANYCH ZWIĄZKÓW

Pomiary zespolonej przenikalności dielektrycznej $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ zostały wykonane w zakresie częstości od 10^{-2} Hz do 10^7 Hz, który pozwolił badać czasy relaksacji w przedziale od 100s do 100ns. W określonych warunkach termodynamicznych mierzona była pojemność $C(\omega)$ i oporność $R(\omega)$ elektryczna w funkcji częstości, kondensatora pomiarowego wypełnionego badaną cieczą. Wyniki te były automatycznie przeliczane na wartości dyspersji $\varepsilon'(\omega) = C(\omega)/C_0$ oraz absorpcji $\varepsilon''(\omega) = 1/\omega R(\omega)C_0$ dielektrycznej. W celu uzyskania widma w całym interesującym nas zakresie częstości, początkowo używano dwóch systemów: częstotliwościowego analizatora odpowiedzi „Solartron SI 1260” - w zakresie niskich częstości (10^{-2} Hz do 10^5 Hz) oraz analizatora impedancji „HP 4192 A” - w zakresie wyższych częstości (10^2 Hz do 10^7 Hz). Analizatory te były programowane i monitorowane za pomocą komputera osobistego połączonego z aparaturą pomiarową łączem GPIB z użyciem programów sterujących wykonanych w zakładzie Fizyki Molekularnej Uniwersytetu Śląskiego.

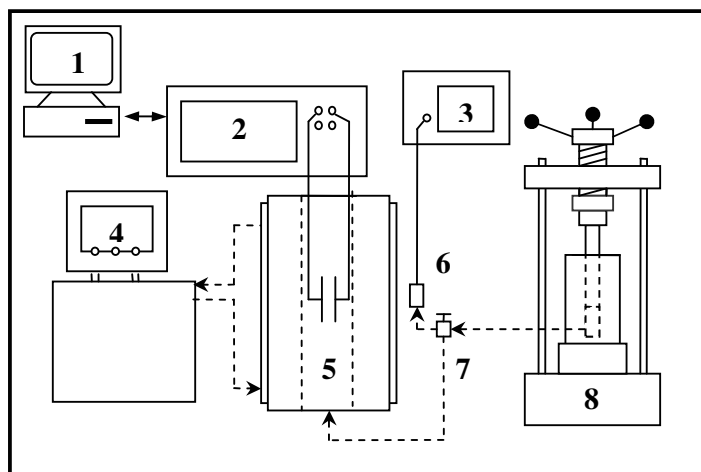
Zestaw ten został w trakcie badań zastąpiony przez analizator impedancji „Alfa” firmy NovoControl, mający bardzo szeroki zakres pomiarowy (10^{-4} Hz do 10^7 Hz), co wraz z dostosowaniem głowicy pomiarowej do pomiarów w próbkach małostratnych pozwoliło na uzyskanie bardzo dokładnych wyników w całym zakresie częstości. Wraz z analizatorem „Alfa” dostarczony został program „WinData” obsługujący ten przyrząd, pozwalający na dowolną konfigurację zarówno zakresu pomiarowego, ilości punktów pomiarowych, sposobu zmiany częstotliwości pomiarowych jak i wielu innych parametrów.

W badaniach ciśnieniowych wykorzystywano dwa systemy różniące się zakresem dostępnych ciśnień. Pierwszy zestaw (pracujący do ciśnienia 500MPa) stanowiła prasa hydrauliczna oraz komora ciśnieniowa połączone ze sobą systemem kapilar. Wymagane ciśnienie uzyskiwano ściskając neutralną ciecz, która spełniała rolę przenosika ciśnienia od prasy poprzez kapilary do komory ciśnieniowej. Kondensator pomiarowy, przymocowany do korka ciśnieniowego zawierającego przepusty elektryczne, zanurzony był w tej neutralnej cieczy wewnątrz wspomnianej komory ciśnieniowej. Ciecz przenosząca ciśnienie musiała spełniać kilka warunków: być niepolarna, niekorozyjna dla połączeń elektrycznych

kondensatora i korka oraz zachowywać niską lepkość dla wysokich ciśnień i niskich temperatur. Najczęściej używano w tym celu oleju silikonowego w mieszaninie z heptanem. Ponieważ kondensator pomiarowy był zanurzony w tej cieczy, konieczne było zastosowanie separatora pomiędzy cieczą przenoszącą ciśnienie a próbką. W tym celu stosowane były membrany teflonowe o grubości 0.05 mm. Deformacja membrany umożliwiała wywieranie ciśnienia na badaną ciecz wewnątrz kondensatora. Pomiar ciśnienia dokonywany był przy pomocy czujnika tensometrycznego (Nova Swiss) współpracującego z cyfrowym czytnikiem ciśnienia (Nova Swiss) o rozdzielczości pomiarowej 0.1MPa.

Zakres pomiarowy drugiego zestawu obejmował ciśnienia od 0.1 MPa do 1.8 GPa. W zestawie tym w stalowej komorze o niewielkim przekroju umieszczano teflonowy mieszek, którego średnica dopasowana była do przekroju komory. Mieszek ten wypełniano badaną cieczą i zamykano korkiem ciśnieniowym, do którego podłączony był kondensator pomiarowy. Sposób doprowadzania sygnału do kondensatora był podobny jak w przypadku zestawu do pomiarów w niższych ciśnieniach. Komorę umieszczano bezpośrednio pod prasą hydrauliczną i poprzez system tłoczków zgniatano mieszek, co pozwalało uzyskać wzrost ciśnienia w badanej cieczy. Dzięki użyciu bardzo małej ilości cieczy poddawanej ścisłaniu, technika ta pozwala na, w miarę bezpieczny sposób, uzyskiwanie bardzo wysokich ciśnień. W tym zestawie inaczej odbywał się również pomiar ciśnienia, bowiem czujnik podpięty był do prasy hydraulicznej. Następnie za pomocą przelicznika uwzględniającego wymiary geometryczne komory wyliczano ciśnienie panujące w badanej cieczy.

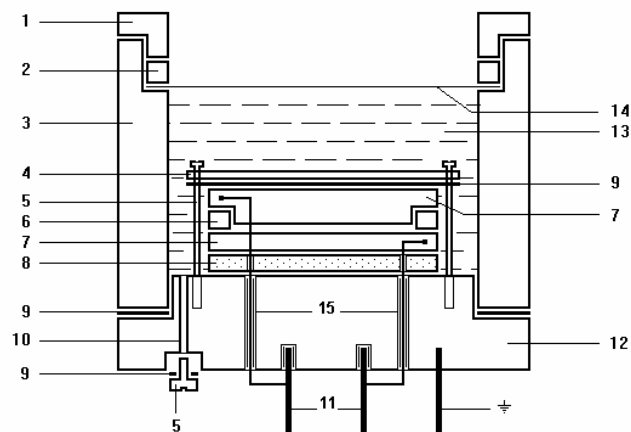
Obie komory ciśnieniowe posiadały płaszcze, który połączone z termostatem firmy Julabo umożliwiały stabilizację pożądaną temperatury w zakresie 252K-377K. Medium termostatujące stanowił olej dostarczony przez producenta termostatu. Stabilizacja temperatury wewnątrz komory ciśnieniowej wynosiła ± 0.1 °C. Pomiar temperatury odbywał się przy pomocy umieszczonego w płaszczu rezystora platynowego Pt 100 (klasa A1) przyłączonego do miernika temperatury (Keithely 195 A). Komory zostały wykonane we współpracy z Centrum Badań Wysokociśnieniowych - UNIPRESS (Warszawa). Schemat stanowiska pomiarowego zaprezentowano na rysunku (4.1).



Rys. 4.1 Schemat stanowiska pomiarowego do wysokociśnieniowych badań dielektrycznych. 1-komputer sterujący, 2-analizator, 3-miernik ciśnienia, 4-termostat, 5-komora ciśnieniowa, 6-czujnik tensometryczny, 7-zawór, 8-prasa hydrauliczna. Linia ciągłą zaznaczono połączenia elektryczne, natomiast linią przerywaną - połączenia hydrauliczne. W przypadku zestawu pracującego do ciśnienia 1.8 GPa komora (5) umieszczana jest pod prasą hydrauliczną (8). Nie ma wówczas połączeń hydraulicznych prasa – komora (nie stosuje się cieczy przenoszącej ciśnienie), czujnik tensometryczny podpięty jest do prasy hydraulicznej.

Do pomiarów używano różnych kondensatorów. W zestawie do 500MPa do cieczy, które w temperaturach bliskich pokojowej wykazywały bardzo dużą lepkość używano kondensatora składającego się z dwóch elektrod o średnicy 20mm wykonanych ze stali nierdzewnej. Odległość między okładkami (100 μ m) utrzymywana była za pomocą dystansów teflonowych. Następnie kondensator był uszczelniany taśmą teflonową i montowany w pierścieniu teflonowym.

Do pomiarów cieczy o mniejszej lepkości stosowano kondensator skonstruowany przez pracowników Zakładu Fizyki Molekularnej [152], który przedstawiony jest na rysunku 4.2. Wszystkie jego elementy z wyjątkiem uszczelek i wsporników dystansowych wykonane zostały z stali nierdzewnej. Okładki kondensatora odseparowane były od siebie przy pomocy wsporników kwarcowych. Sygnał mierzący doprowadzony był do okładek przez przepusty napięciowe umieszczone w podstawie kondensatora. Pojemność elektryczna pustego kondensatora dostosowywana była do warunków pomiarowych dzięki możliwości zastosowania wsporników kwarcowych o różnej grubości.

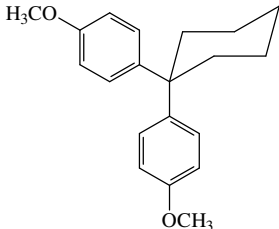
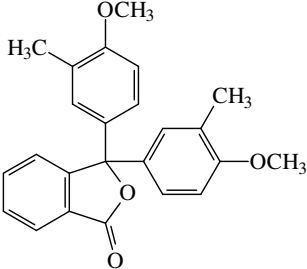
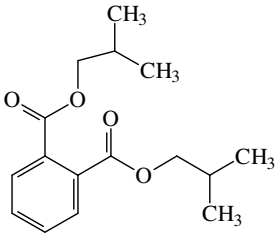
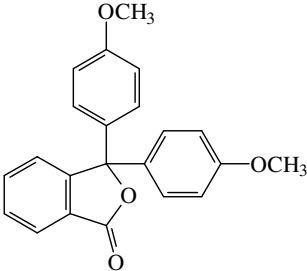
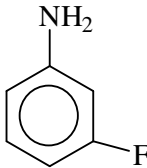
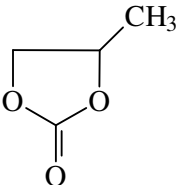


Rys. 4.2. Budowa kondensatora do badań ciśnieniowych; (1) nakrętka mocująca, (2) pierścień dociskowy, (3) osłona cylindryczna, (4) płytka mocująca, (5) śruba, (6) dystans kwarcowy, (7) okładki pomiarowe, (8) izolator teflonowy, (9) uszczelka teflonowa, (10) otwór wlewowy, (11) wyprowadzenia okładek pomiarowych, (12) podstawa kondensatora, (13) badana ciecz, (14) membrana teflonowa, (15) przepusty napięciowe.

Ponadto z firmy Novocontrol pochodził zestaw używany do pomiarów temperaturowych w ciśnieniu atmosferycznym. Składał się on z kriostatu chłodzonego gazowym azotem, w którym znajdował się płasko równoległy kondensator wypełniony badanym materiałem. Stabilizację temperatury uzyskiwano za pomocą regulatora temperatury Quatro z dokładnością lepszą niż 0.1°C . Również ten zestaw sterowany był za pomocą programu WinData.

Analizy pozwalające na uzyskanie parametrów opisujących kształt pików relaksacyjnych i czasów relaksacji dokonywane były za pomocą programu WinFit firmy Novocontrol stworzonego specjalnie do tego typu zadań. Wszystkie inne analizy i wykresy uzyskane zostały za pomocą programu Origin firmy OriginLab.

Badane związki oraz ich podstawowe własności zamieściłam w tabeli 4.1

Związki, w których obserwowano relaksację β	Związki, w których obserwowano „skrzydło nadmiarowe”
1,1-di(p-metoksyfenylo)cykloheksan (BMPC)  $M=296\text{g/mol}$, $T_g=241\text{K}$ [153], $m_T=72$ [153], $dT_g/dp=24\text{K/kbar}$ [153],	eter dimetylowy krezolofaleiny (KDE)  $M=374\text{g/mol}$, $T_g=313\text{K}$ [35], $m_T=72.5$ [35], $dT_g/dp=30\text{K/kbar}$ [35],
ftalan diizobutyly (DIBP)  $M=276\text{g/mol}$, $T_g=193\text{K}$ [55], $m_T=69$ [55], $dT_g/dp=15\text{K/kbar}$ [55],	eter dimetylowy fenolofaleiny (PDE)  $M=346\text{g/mol}$, $T_g=294\text{K}$, $m_T=84$, $dT_g/dp=21\text{K/kbar}$, $dT_g/dp=26$ [154],
m-fluoroanilina (mFA)  $M=111\text{g/mol}$, $T_g=173\text{K}$ [3], $m_T=94$ $dT_g/dp=8.3\text{K/kbar}$ [155],	4-metylo-1,3-dioksolan-2-on  $M=102\text{g/mol}$, $T_g=158\text{K}$ [40], $m_T=104$ [40], $dT_g/dp=7\text{K/kbar}$ [156],

Treitol $ \begin{array}{ccccccc} & \text{OH} & \text{H} & & \text{OH} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{OH} & & \text{H} & \text{OH} & \end{array} $ $M=122\text{g/mol}$, $T_g=224\text{K}$ [157], $m_T=79$[157], $dT_g/dp=3.2\text{K/kbar}$,	Glicerol $ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{OH} & & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{OH} & & \text{H} & & \text{OH} & \end{array} $ $M=92\text{g/mol}$, $T_g=185\text{K}$ [130], 189K [158], $m_T=54$ [158], $dT_g/dp=3.5\text{K/kbar}$ [158],
Ksylitol $ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{OH} & & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{OH} & & \text{H} & & \text{OH} & \end{array} $ $M=152\text{g/mol}$, $T_g=248\text{K}$ [157], $m_T=101$ [157], $dT_g/dp=3.4\text{K/kbar}$ [158],	1,2-propanodiol $ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{OH} & & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{OH} & & \text{H} & & \text{H} & \end{array} $ $M=76\text{g/mol}$, $T_g=168\text{K}$ [159], $m_T=53$[159], $dT_g/dp=3.7$ [65]
Sorbitol $ \begin{array}{ccccccc} & \text{OH} & \text{H} & & \text{OH} & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{OH} & & \text{H} & \text{OH} & \end{array} $ $M=182\text{g/mol}$, $T_g=268\text{K}$ [157], $m_T=148$ [157], $dT_g/dp=4\text{K/kbar}$ [158],	
Diglikol propylenowy (2PG) (Eter di(2-hydroksy)propylowy) $ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{O} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{H} \\ & & & & & & & \\ & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \end{array} $ $M=134\text{g/mol}$, $T_g=195\text{K}$ [159], $m_T=64$ [159], $dT_g/dp=8\text{K/kbar}$ [65],	

Triglikol propylenowy (3PG) $ \begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\ & & & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{O}- & \text{C} & -\text{C} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & \text{OH} & \text{H} & & \text{CH}_3 & \text{H} \\ & & & & & & \\ & & & & & & \text{H} \end{array} $ $M=192\text{g/mol}$, $T_g=193\text{K}$ [159], $m_T=71$[159], $dT_g/dp=10.9\text{K/kbar}$ [65],	
--	--

Tabela 4.1 Badane związki oraz ich własności

5. OPIS UZYSKANYCH WYNIKÓW

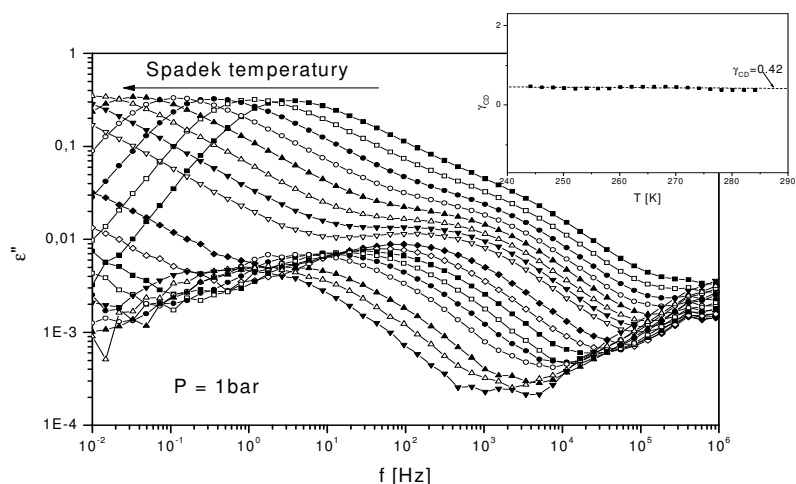
Do tej pory jedyne systematyczne badania właściwości relaksacji β w warunkach wysokiego ciśnienia przeprowadził G. Williams w latach 60-tych i na początku lat 70-tych [82,87,88,160,161]. Dotyczyły one jednak wyłącznie polimerów, dodatkowo, ze względów aparaturowych zakres prowadzonych badań był bardzo ograniczony. Natomiast, nie przeprowadzono systematycznych badań w cieczach małowiskotowych. W związku z bardzo dużym zainteresowaniem, jakie od kilku lat budzi relaksacja β oraz EW ważnym było, aby tę lukę zappełnić. Okazało się, bowiem, że wyniki uzyskane w badaniach ciśnieniowych w znaczący sposób wpłynęły na obecny sposób opisywania oraz klasyfikacji tego typu zjawisk.

5.1 Obrót wewnątrzcząsteczkowy czy lokalny ruch całej molekuly?

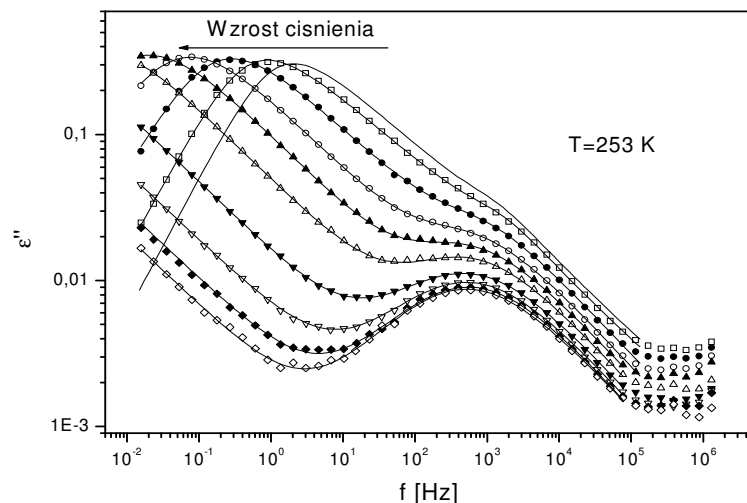
5.1.1 1,1-di(*p*-metoksyfenylo)cykloheksan

Pytanie zawarte w tytule tego podrozdziału okazało się szczególnie ważne w przypadku 1,1-di(*p*-metoksyfenylo)cykloheksanu nazywanego w skrócie BMPC (skrót pochodzi od angielskiej nazwy handlowej). Był on pierwszym związkiem przebadanym w naszym laboratorium w celu obserwacji zachowania relaksacji β w warunkach podwyższonego ciśnienia. Związek ten w ciśnieniu atmosferycznym został zbadany w bardzo szerokim zakresie temperatur i częstości kilka lat wcześniej przez F. Stickela i opisany w jego pracy doktorskiej oraz kilku publikacjach [60,162]. W tym związku, opisano bardzo wyraźne przejście pomiędzy dwoma obszarami Vogelowskimi dla relaksacji α , w temperaturze $T_B \approx 270\text{K}$. Oprócz relaksacji α , Stickel zaobserwował dwie relaksacje drugorzędowe, obie szybsze i mniej intensywne od relaksacji α , jednak różniące się bardzo znacznie między sobą. Proces szybszy, nazwany przez tego autora β ma charakter typowy dla relaksacji wewnętrznej – jest dobrze odseparowany od procesu α (nie wydaje się, aby te procesy łączyły się ze sobą w jakiegokolwiek temperaturze) oraz posiada niezwykle małą energię aktywacji 6.6kJ/mol , przez co w zakresie kilkudziesięciu stopni kelwina czas relaksacji pozostaje rzędu 10^{-9} [s]. Natomiast proces nazywany przez Stickela γ posiada cechy charakterystyczne dla procesów typu JG. Proces ten oddziela się od relaksacji α kilkadziesiąt stopni powyżej T_g ($T_g \approx 243\text{K}$, $T_B = 270\text{K}$), zależność czasów relaksacji β od temperatury zgodna jest z prawem Arrheniusa, a energia aktywacji tego procesu wynosi 50kJ/mol . Ponadto Stickel zaobserwował bardzo dobrą zgodność pomiędzy T_β a temperaturą T_B relaksacji α .

Te obserwacje skłoniły mnie do podjęcia badań nad własnościami procesów relaksacyjnych w BMPC w warunkach wysokiego ciśnienia. Przeprowadzone zostały pomiary zespolonej przenikalności dielektrycznej zarówno izobaryczne w ciśnieniu atmosferycznym jak i izotermiczne w kilku różnych temperaturach pomiędzy 234 a 284K w zakresie ciśnień do 600MPa (rys.5.1.1.1 i 5.1.1.2). W takich warunkach zdołano zaobserwować dwa procesy, proces α oraz proces nazwany pierwotnie przez Stickela γ , który jednak w późniejszej publikacji tego autora został nazwany relaksacją β . I taką też nazwą będę się posługiwała. Natomiast nazwa relaksacji γ została przypisana procesowi obserwowanemu w wysokich częstotliwościach, który w badaniach ciśnieniowych pozostał poza dostępnym przez nas zakresem pomiarowym.

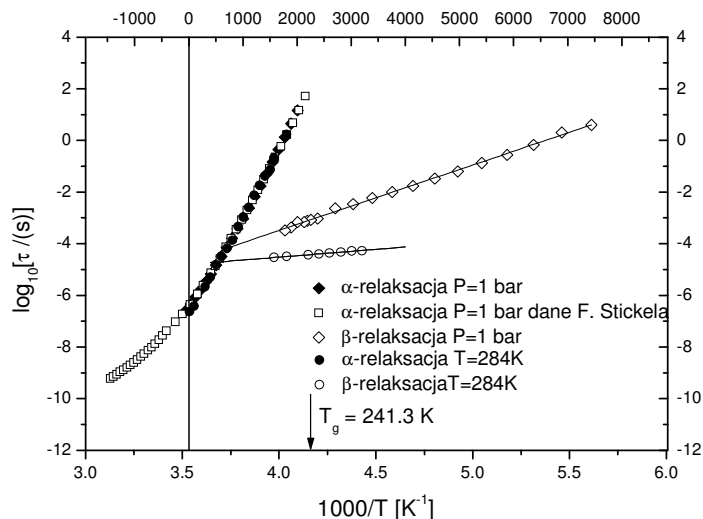


Rys.5.1.1.1 Przykładowe widma strat dielektrycznych BMPC w zależności od temperatury w zakresie 254-193K w ciśnieniu atmosferycznym. Procesy widoczne na rysunku to relaksacja α i β . We wstawce pokazano zależność parametru β_{CD} od temperatury. Linia przerywana jest wskaźnikiem dla oczu.



Rys. 5.1.1.2 Przykładowe widma strat dielektrycznych BMPC w zależności od ciśnienia w zakresie 0.1-130MPa w temperaturze 253K. Na rysunku widać relaksację α i β .

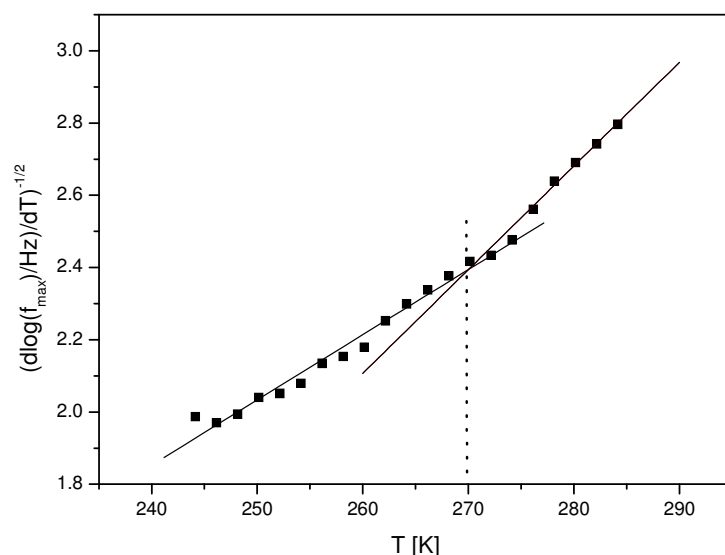
Przeprowadzone badania w ciśnieniu atmosferycznym wykazały dużą zgodność z pomiarami Stickela (rys.5.1.1.3). Wyznaczone przez nas T_g wynosiło 241.3K.



Rys. 5.1.1.3 Porównanie przebiegu zależności czasów relaksacji α i β od temperatury i ciśnienia dla BMPC.

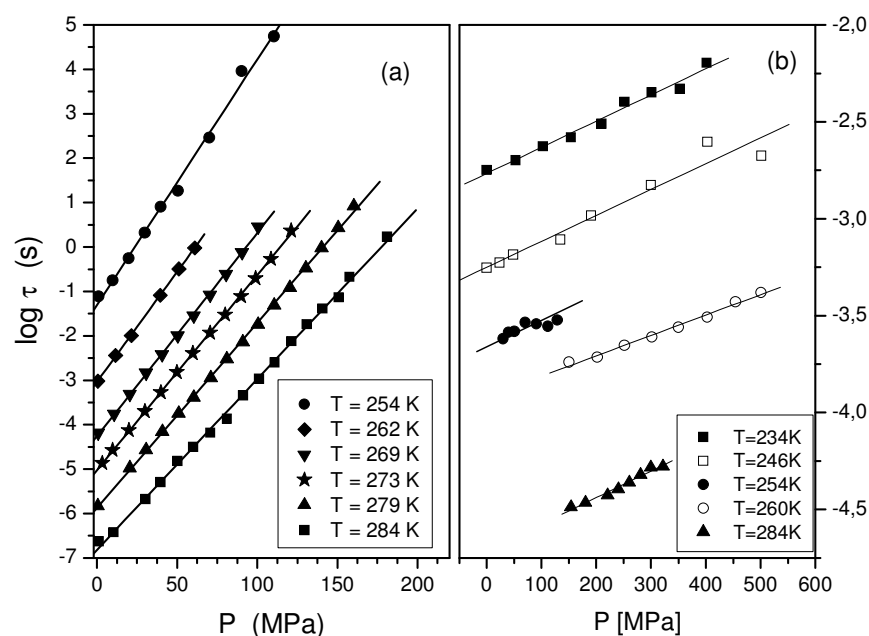
Skale (temperatur oraz ciśnień) zostały tak dobrane, aby możliwe było nałożenie zależności ciśnieniowej i temperaturowej relaksacji α w celu porównania kształtu ich przebiegu. Pionowa kreska oznacza punkt $T=284K$ $P=1bar$. Na wykresie umieszczono również dane F. Stickela, aby pokazać dobrą zgodność otrzymanych wyników

Zaobserwowano również przejście od jednego VFT do drugiego VFT w temperaturze 270K, która zgadza się z temperaturą wyznaczoną przez Stickelę (rys.5.1.1.4).



Rys. 5.1.1.4 Zależność czasów relaksacji α BMPC od temperatury przedstawiona z zastosowaniem operatora różniczkowego F. Stickelę (równ.3.1.2.4). Wyrażna zmiana dynamiki występuje w $T=270K$.

Na podstawie zależności temperaturowej czasów relaksacji wyznaczono kruchość BMPC (równ.3.1.3.2), która wynosi $m=72$. Oznacza to, że BMPC należy zaliczyć raczej do materiałów kruchych. Z pomiarów izotermicznych otrzymano szereg zależności czasów relaksacji α oraz β od ciśnienia (rys.5.1.1.5a). W przypadku relaksacji α warto zwrócić uwagę na pewien szczególny fakt. Z rysunku 5.1.1.5a wynika, że zależność ciśnieniową czasów relaksacji α można bardzo dobrze opisać za pomocą równania aktywacyjnego, z objętością aktywacji niezależną od ciśnienia (równ.3.1.4.1). Natomiast w przypadku badań izobarycznych zależność czasów relaksacji α od temperatury wyraźnie odbiegała od równania Arrheniusa (rys.3.1.4.1). Okazuje się jednak, że jeżeli dokonamy skalowania, jak na rysunku 5.1.1.3, to zależności czasów relaksacji α od ciśnienia i temperatury są identyczne, tylko zakres zmierzonych czasów relaksacji jest o wiele mniejszy w przypadku ciśnieniowym. Stąd w badanym zakresie funkcja $\log(\tau_\alpha) \propto f(P)$ ma przebieg w przybliżeniu liniowy i do opisu można zastosować równanie (3.1.4.1).

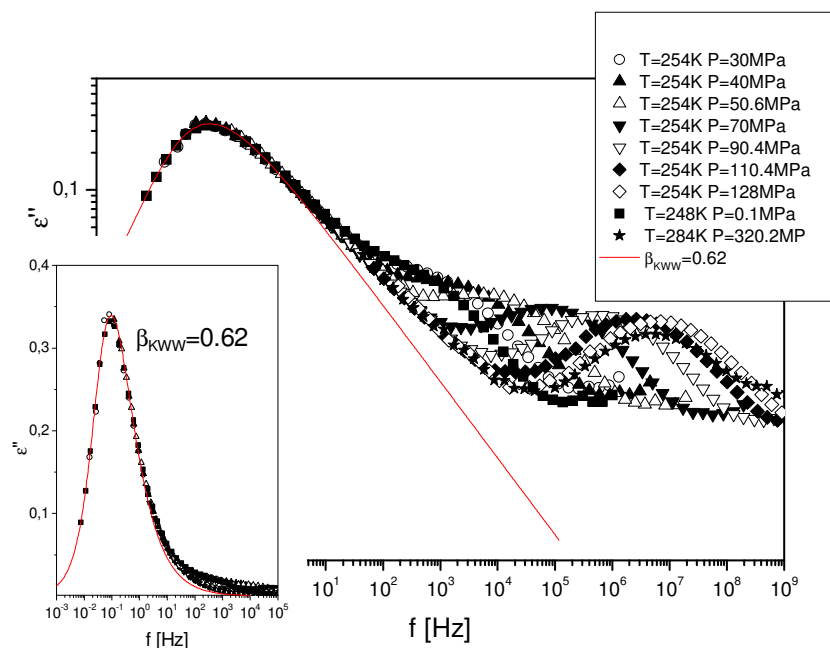


Rys. 5.1.1.5 Zależność czasów relaksacji α (a) i β (b) od ciśnienia dla BMPC

Natomiast w celu obserwacji relaksacji β przeprowadzono pomiary w temperaturach z zakresu 234-284K. Przykładowe widma zarejestrowane dla temperatury 254K pokazano na rysunku 5.1.1.2, natomiast zależność czasów relaksacji β od ciśnienia przedstawiono na rysunku 5.1.1.5b. Na rysunku tym widać, że do opisu tej zależności można użyć wzoru 3.1.4.1 z dopasowania którego otrzymano wartość $\Delta V = 6 \pm 1 \text{ ml/mol}$, która jest praktycznie stała dla wszystkich temperatur.

Zaobserwowano również, że kształt piku relaksacji α praktycznie nie zmieniał się wraz ze zmianą temperatury (5.1.1.1, wstawka). Warto zwrócić uwagę na fakt, że próbując dopasować funkcję KWW do kształtu widma otrzymujemy wynik dobrze opisujący prawą stronę piku w bardzo ograniczonym zakresie bliskim maksimum piku. Na pewno jedną z przyczyn tego jest nakładanie się piku relaksacji α z relaksacją β i przez to sztuczne poszerzenie piku α . Trzeba tu zauważyć, że w przypadku BMPC piki te rozdzielają się bardzo blisko T_g ($T_\beta = 1.1T_g$, podczas gdy dla innych związków szacuje się, że $T_\beta \sim 1.2-1.3T_g$). Jednak ostatnio, brak zgodności funkcji KWW z danymi eksperymentalnymi w zakresie wysokich częstotliwości próbuje się tłumaczyć występowaniem skrzydła nadmiarowego (EW) na prawym zboczach relaksacji α . Dobrym sposobem na ujawnienie takiego niewidocznego wyrażnie EW jest zbudowanie „masterplot”. W przypadku BMPC taki zabieg ma dobre

uzasadnienie, ponieważ kształt pików α się nie zmienia, czyli nie można wygenerować sztucznego EW nakładając fragmenty coraz szerszych pików α . Wynik złożenia krzywych uzyskanych w różnych warunkach w celu uzyskania krzywej wzorcowej przedstawiony jest na rysunku 5.1.1.6.



Rys. 5.1.1.6 „Masterplot“ złożony z danych otrzymanych dla BMPC dla różnych temperatur i ciśnień. Linia ciągłą zaznaczono funkcję KWW dla parametru rozmycia $\beta=0.62$. Wstawka przedstawia ten sam masterplot w skali półlogarytmicznej.

Dzięki takiemu zestawieniu danych jeszcze wyraźniej widać odejście funkcji KWW od wysokoczęstotliwościowego zbocza pików α . Jednak zmiana nachylenia zbocza sugerująca występowanie EW nie jest widoczna, zatem trudno na podstawie tej analizy rozstrzygnąć czy w przypadku BMPC mamy do czynienia z dwoma wewnętrznymi obrotami (relaksacjami β i γ) oraz międzycząsteczkową relaksacją JG widzianą jako EW, czy też poszukiwaną relaksacją JG jest relaksacja β . Przeanalizujemy, zatem własności procesu β pod kątem kryteriów klasyfikacji zaproponowanych przez Ngaia i Palucha (NP).

- Zależność ciśnieniowa

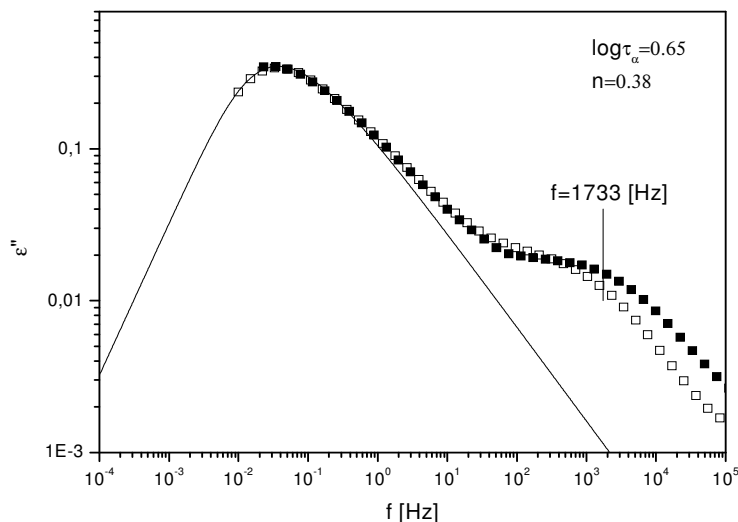
Zgodnie z tą klasyfikacją „prawdziwa” relaksacja JG powinna zależeć nie tylko od temperatury, ale również od ciśnienia. W pierwszych naszych badaniach, które były ograniczone do niewielkiego zakresu ciśnień, a w związku z tym do obszaru, w którym α i β

relaksacja nakładają się, opisaliśmy relaksację β jako „prawie” niewrażliwą na ciśnienie. Spowodowane to było niepewnością czy niewielka objętość aktywacji (porównując nachylenia zależności temperaturowej i ciśnieniowej czasów relaksacji) uzyskana poprzez dopasowanie równania 3.1.4.1 do eksperymentalnie wyznaczonej zależności czasów relaksacji od ciśnienia nie jest artefaktem związanym z analizą danych poprzez prostą superpozycję funkcji CD i CC, a także świadomością, że dopasowywanie funkcji o 8 parametrach w obszarze gdzie maksimum pików β nie jest wyraźnie widoczne może powodować dużą niepewność w wyznaczaniu jego położenia. Dopiero badania przeprowadzone we współpracy z Uniwersytetem w Pizie przeprowadzone znacznie poniżej T_g , w którym to obszarze obserwowane położenie maksimum pików β jest w znacznie mniejszym stopniu fałszowane przez nakładające się wysokoczęstotliwościowe skrzydło relaksacji α , pozwoliło na ostateczne stwierdzenie, że relaksacja β w BMPC jest słabo zależna od ciśnienia, a jej objętość aktywacji wynosi około 6ml/mol i wartość ta jest w badanym przez nas zakresie niezależna od temperatury.

- Zgodność pomiędzy T_B i T_β

Chociaż warunek ten nie został umieszczony w klasyfikacji NP, jednak często wymienia się go jako cechę charakteryzującą relaksację typu JG. W przypadku BMPC zgodność ta wykazana została przez Stickela.

- Korelacja pomiędzy szerokością pików α a położeniem pików β zgodna z przewidywaniami CM



Rys. 5.1.1.7 Położenie relaksacji JG wyznaczone z modelu sprzężeniowego (równ. 3.4.5) w BMPC dla widm ($\circ$) $T=246K$, $P=1bar$ oraz ($\bullet$) $T=254K$, $P=40MPa$

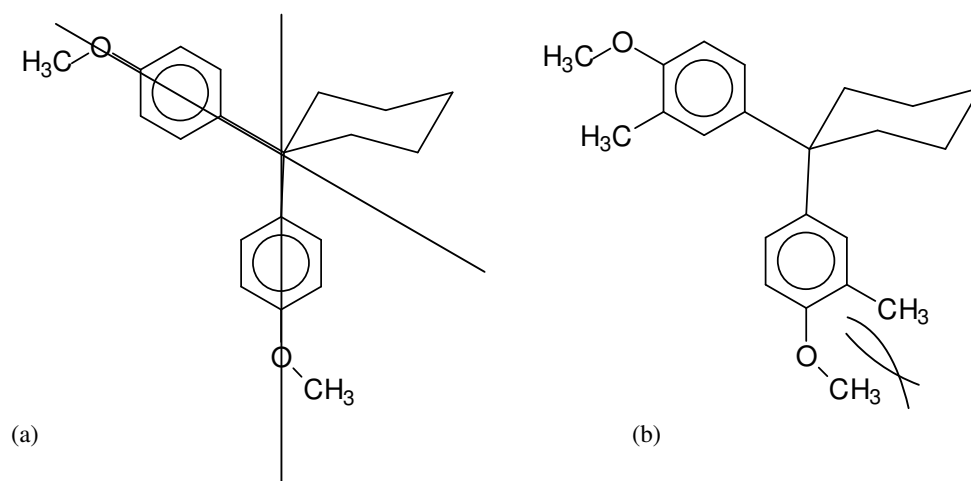
Jak wynika z rysunku 5.1.1.7 otrzymano dużą zgodność pomiędzy przewidywanym położeniem relaksacji JG a pikiem relaksacji β . Użyta wartość $n=0.38$ została wyznaczona na podstawie analiz różnych widm oraz faktu, że pik α w BMPC się nie poszerza (rys. 5.1.1.6). Warto tutaj zauważyć, że biorąc pod uwagę przewidywania modelu sprzężeniowego, można właściwie odrzucić tezę, jakoby w BMPC miało być obecne skrzydło nadmiarowe. Bowiem gdyby teza ta była prawdziwa, CM wyraźnie wskazywałby położenie relaksacji JG w częstościach niższych niż obserwowana relaksacja β (przykładem może być 3PG).

- Zgodność między obserwowaną wartością wyrażenia E_{β}/RT_g z wartością obliczoną na podstawie równania wynikającego z modelu sprzężeniowego (równ.3.4.7).

Z parametrów wyznaczonych z dopasowania danych zawartych na rysunku 5.1.1.3 otrzymano $T_g=241.3\text{K}$, $E_{\beta}=47.2\text{kJ/mol}$. W takim wypadku dla ciśnienia atmosferycznego wartość obserwowana wynosi $E_{\beta}/RT_g=23.5$ natomiast obliczona z równania 3.4.7 wynosi 23.9 (dla $n=0.38$ i $\log(\tau_{\infty})=-13.6$).

Wszystkie cechy relaksacji β analizowane do tej pory wydają się odpowiadać cechom relaksacji JG. Może, więc dziwić pytanie postawione w tytule tego podrozdziału. Jednak przykład BMPC jest o wiele bardziej skomplikowany i do chwili obecnej stanowi on przedmiot licznych dyskusji.

Duże znaczenie w rozważaniu problemu pochodzenia relaksacji β w BMPC miały badania z wykorzystaniem spektroskopii NMR [163]. W próbce, z deuterowanym pierścieniem benzenowym zaobserwowano obrót tego pierścienia o 180° wokół wiązania C-C łączącego pierścienie benzenu i cykloheksanu, którego czasy relaksacji dla różnych temperatur, a co za tym idzie, również energia aktywacji dobrze zgadzały się z wartościami wyznaczonymi dla relaksacji β przez Stickela. Ten wynik został porównany z danymi otrzymanymi dla 1,1-di(3-metylo-4-metoksyfenylo)cykloheksanu (nazywanego BMMPC), w którym nie zaobserwowano relaksacji β , jak również nie zaobserwowano wspomnianego obrotu pierścienia benzenowego. Na tej podstawie wyciągnięto wniosek, że omawiana relaksacja β jest obrotem pierścienia benzenowego o 180° , a jej nieobecność w przypadku BMMPC spowodowana jest nakładaniem się promieni van der Waalsa dodatkowej grupy CH_3 - przy trzecim atomie węgla pierścienia benzenowego z podstawnikiem CH_3 - grupy metoksyłowej, a tym samym blokowaniem tego rodzaju ruchu (rys.5.1.1.8). Dodatkowo, autorzy tej pracy opisali relaksację γ jako obrót grupy metoksyłowej wokół wiązania C-O wiążącego tą grupę z pierścieniem benzenowym.



Rys. 5.1.1.8 Wzory strukturalne (a) BMPC i (b) BMMPC wraz z zaznaczonymi osiami rozważanych obrotów.

Na rysunku (b) zaznaczono schematycznie nakładające się promienie van der Waalsa blokujące obroty

Chociaż w późniejszej publikacji [60] Hansen i Stickel nazywali proces β relaksacją typu JG wskazując na jego cechy (łączenie z relaksacją α , zgodność T_β z T_B), które są cechami charakterystycznymi dla międzycząsteczkowej relaksacji, praca G. Meyera na długo zdeterminowała sposób klasyfikacji procesu β w BMPC. Jednak, przyglądając się bliżej temu procesowi należałoby wnioski G. Meyera zweryfikować. Jeżeli weźmiemy pod uwagę fakt, że za pomocą spektroskopii dielektrycznej obserwuje się zmianę kierunku trwałych momentów dipolowych cząstek, to staje się jasne, że obrót samego pierścienia benzenowego o 180° wokół osi łączącej pierścienie cykloheksanu i benzenu jest w tej metodzie niewidoczny. Nie wiąże się z nim, bowiem, żaden ruch trwałego momentu dipolowego tej cząsteczki. Zatem na rozważany obrót pierścienia benzenowego, widoczny wyraźnie za pomocą spektroskopii NMR, musi być nałożony jeszcze inny ruch - związany z reorientacją trwałego momentu dipolowego. Najprostszym wytłumaczeniem byłby obrót całego podstawnika p-metoksyfenylowego. Jednak i ta hipoteza nie może być prawdziwa, bowiem obrotowi grupy metoksyłowej wokół osi wiązania łączącego czwarty atom węgla benzenu i tlen grupy metoksyłowej przypisana została zupełnie inna skala czasowa (relaksacja γ), a wybrana oś jest tą samą osią, na której leży również wiązanie między pierścieniami. Dodatkowo ruch taki nie byłby blokowany w przypadku BMMPC. Zatem relaksacja β musi być jednoczesnym ruchem wszystkich części, a zatem całej molekuly BMPC, w której obrót pierścienia benzenowego o 180° stanowi tylko pewną część. Ponadto ostatnio, badania z użyciem metody rozpraszania światła wykazały, że drugorzędowe ruchy w BMPC mają wpływ na poszerzenie poprzecznych linii Brillouenowskich, co jest charakterystyczne dla ruchów związanych ze

środkiem masy [164]. Ten efekt potwierdza również, że relaksacja β nie może pochodzić od obrotu samego pierścienia benzenowego. Właściwie, te obserwacje powinny pozwolić sklasyfikować jednoznacznie relaksację β w BMPC jako proces typu JG.

Czy jednak jest to oczywiste? Okazuje się, że nadal pozostaje do wyjaśnienia kilka kwestii. Pierwsza, to bardzo słaba zależność ciśnieniowa. Niestety, problem jest dosyć skomplikowany i nawet w ramach CM nie do końca precyzyjnie zdefiniowany. Z jednej strony model ten wymaga, aby zależności relaksacji α i β od ciśnienia były porównywalne, z drugiej jednak dotyczy to tylko obszaru powyżej T_g , w którym w przypadku BMPC obserwacje relaksacji β są bardzo utrudnione ze względu na nakładanie się pików α i β . Natomiast model ten nie precyzuje, jakiej zależności powinniśmy oczekiwać poniżej T_g .

Drugim interesującym problemem jest niezwykle mała szerokość procesu β . Opisuując ogólne własności relaksacji JG podałam, że jest ona niezwykle szeroka, jednak, dla BMPC obserwujemy coś zupełnie innego. Szerokość połówkowa dla widma otrzymanego w $T=254K$ i $P=140MPa$ wynosi zaledwie 2.53. Ponadto widmo to nie poszerza się ze zmianą ciśnienia.

Ostatnim pytaniem, na które nie znaleziono odpowiedzi jest: dlaczego czas $\tau_{\alpha,w}$, którym następuje rozdzielenie się modów α i β jest taki długi. Czas ten zazwyczaj szacowany jest na około 10^{-6} - 10^{-7} [s], a tutaj przybiera on wartość o dwa rzędy większą.

Aby do reszty skomplikować obraz zachowania relaksacji β w omawianym związku, trzeba dodać jeszcze jedną dość niezwykłą jej cechę. Otóż w ramach badań zauważyłam, że niektóre relaksacje β wykazują dosyć skomplikowaną wrażliwość na sposób, w jaki prowadzi się eksperyment, a dokładniej mówiąc czas relaksacji β zależy od ścieżki termodynamicznej, po której doświadczenie jest prowadzone. Okazuje się jednak, że BMPC znajduje się wśród nielicznych wyjątków, dla których relaksacja β jest zupełnie niewrażliwa na sposób prowadzenia eksperymentu. I chociaż mogłoby się wydawać, że ten efekt a raczej jego brak przemawia znowu na korzyść tezy, że jednak relaksacja β w BMPC jest obrotem wewnątrzcząsteczkowym, to okazuje się, że wśród relaksacji, dla których ten efekt jest obserwowany można znaleźć takie, które nie są relaksacji typu JG. Z drugiej zaś strony, wśród relaksacji typu JG można znaleźć takie, dla których tego efektu zupełnie się nie obserwuje (sorbitol).

Podsumowując, z dwóch relaksacji drugorzędowych obserwowanych w badaniach temperaturowych w ciśnieniu atmosferycznym w 1,1-di(p-metoksyfenylo)cykloheksanie, w warunkach wysokiego ciśnienia zaobserwowano tylko wolniejszy proces. Szybsza relaksacja

we wszystkich temperaturach w całym zakresie stosowanych ciśnień pozostała poza zakresem pomiarowym.

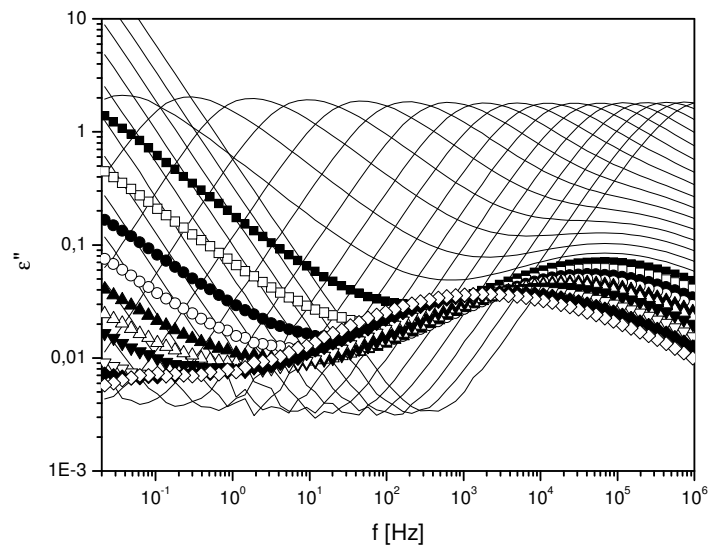
Wolniejsza z relaksacji drugorzędowych nazywana relaksacją β wykazuje szereg ciekawych właściwości, z których jedne wskazują na to, że może to być poszukiwana relaksacja typu JG, natomiast inne przemawiają za tym, aby uznać ten proces za związany z wewnątrzcząsteczkowym obrotem fragmentów molekuly, a tym samym niezwiązanym z przesunięciem środka masy. W tym ostatnim przypadku proces ten nie może być traktowany jako prekursor relaksacji α .

5.1.2 *Ftalan diizobutyłu i di-n-butyłu*

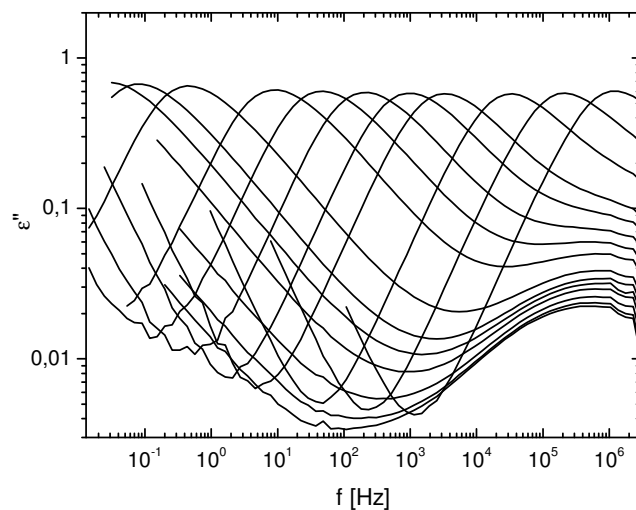
Następny przykład, a właściwie dwa przykłady, należą do grupy związków bardzo często mierzonych ze względu na swoje właściwości takie jak:

- duży moment dipolowy,
- łatwość uzyskania i stabilność stanu szklanego (nie przejawiają dużej tendencji do krystalizacji)
- bardzo wyraźny pik relaksacji β widziany już powyżej temperatury zeszklenia,

Ale jest to także grupa związków szeroko stosowana w przemyśle np. jako plastyfikatory, a co za tym idzie dokładne poznanie fizyko-chemicznych właściwości poszczególnych jej członków jest bardzo ważne. Do moich badań wybrałam dwa związki z tej grupy. Są to ftalan diizobutyłu (DIBP) i ftalan di-n-butyłu (DBP). Wybrałam te dwa związki, ponieważ są to izomery strukturalne i porównanie właściwości ma tu dobre uzasadnienie. Widma dielektryczne uzyskane w czasie pomiarów temperaturowych i ciśnieniowych przedstawione są na przykładzie DIBP na rysunku 5.1.2.1 oraz 5.1.2.2.



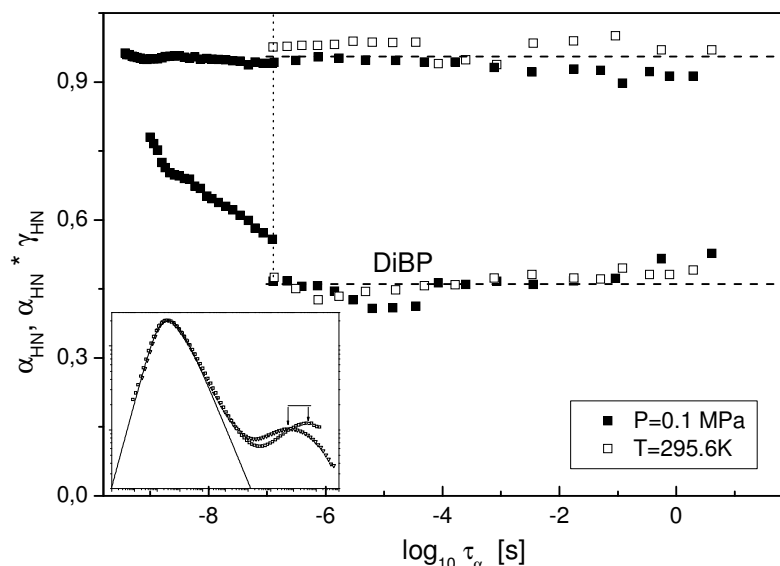
Rys. 5.1.2.1 Widma dielektryczne ftalanu diizobutyłu zarejestrowane dla ciśnienia 0.1MPa i zakresu temperatur 273 – 123K. Ze względu na nakładanie się widm, dla lepszej widoczności krzywe uzyskane dla temperatur poniżej T_g zaznaczono punktami



Rys. 5.1.2.2. Widma dielektryczne ftalanu diizobutyłu zarejestrowane dla temperatury 296 K w zakresie ciśnień 0.1-1400MPa. Na rysunku widać dominujący pik relaksacji α oraz, dla wyższych ciśnień, pik relaksacji β .

Widma te zostały dopasowane za pomocą złożenia funkcji Havriliaka-Negami i Cole-Cole'a. Bardzo ciekawy wynik uzyskano analizując dodatkowo widma temperaturowe w zakresie temperatur, dla których maksimum pików α leżało powyżej 10^7 Hz. Okazało się wówczas, że

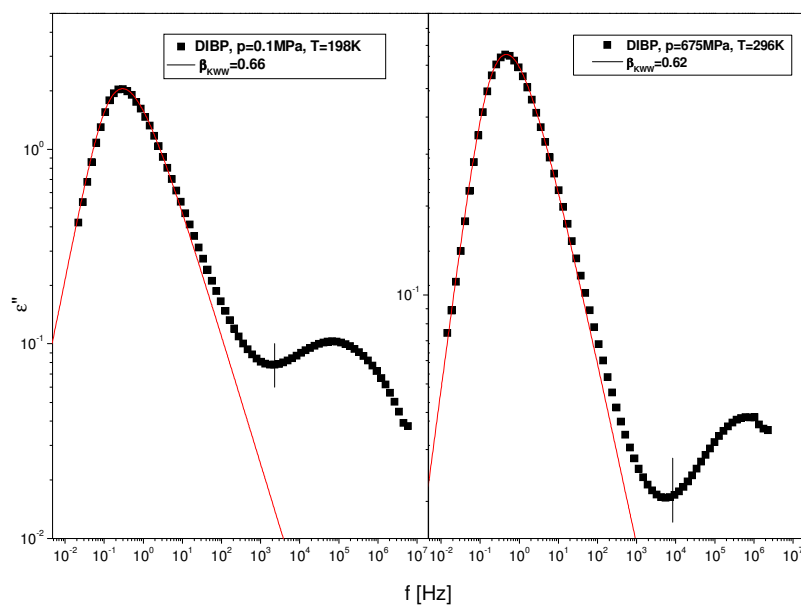
pik ten poszerza się do pewnego momentu, po czym pozostaje stały. Moment ten został wyznaczony jako $T=243\text{K}$ i odpowiadający tej temperaturze czas $\tau_\alpha=1\cdot 10^{-7}$ [s]. Ponieważ nie istnieje możliwość uzyskania danych ciśnieniowych w podobnym zakresie czasów relaksacji porównano czasy poniżej $\tau_\alpha=1\cdot 10^{-7}$ i okazało się, że w tym zakresie pik α ma kształt identyczny jak dla danych temperaturowych. Również i w tym przypadku nie zmieniał się on ze zbliżaniem się do przejścia do fazy szklistej (rys. 5.1.2.3).



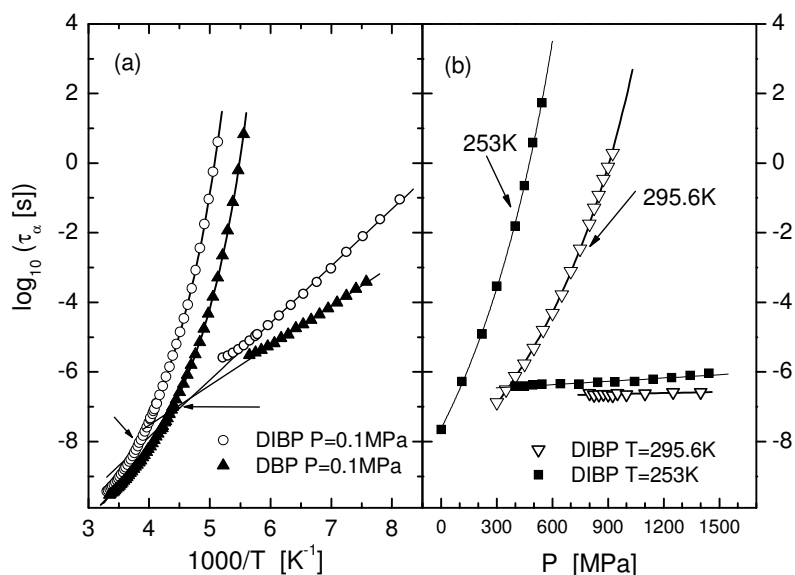
Rys. 5.1.2.3. Parametry kształtu z dopasowania równania 3.1.2 dla DiBP. Przerywaną kreską pionową zaznaczono czas relaksacji, dla którego następuje zmiana w zachowaniu parametrów kształtu piku α . We wstawce przedstawiono porównanie widm dla $T=198\text{K}$ $P=0.1\text{MPa}$ oraz $T=296\text{K}$ $P=875\text{MPa}$ oraz funkcję KWW dla $\beta=0.66$. Strzałkami zaznaczono różnicę w położeniu maksimów piku β .

Z porównania widm przedstawionych we wstawce do rysunku 5.1.2.3 wynika, że jedyna zauważalna różnica w widmach dla ciśnienia atmosferycznego i wysokiego związana jest z położeniem relaksacji β . Podobnie jak dla BMPC położenie tej relaksacji jest o wiele mniej wrażliwe na zmianę ciśnienia niż temperatur. Jednak o ile w przypadku BMPC $\Delta V=6\text{ml/mol}$ o tyle dla DIBP ta wielkość jest o rząd mniejsza i wynosi 0.7ml/mol dla temperatury 295.6K oraz 1.5ml/mol dla temperatury 253K (rys.5.1.2.5). Można, więc powiedzieć, że w badanym zakresie ciśnień jest ona praktycznie niewrażliwa na zmianę ciśnienia. Dodatkowo, próbując oszacować położenie relaksacji JG na podstawie modelu sprzężeniowego (wzór 3.4.5) okazuje się, że dla szerokości piku α , która obserwowana jest dla DIBP relaksacja JG powinna znajdować się znacznie bliżej relaksacji strukturalnej. Podobną niezgodność można

zaobserwować dla energii aktywacji tego procesu. O ile obserwowana wartość wyrażenia E_β / RT_g wynosi 19.5 (dla $T_g=191K$, $E_\beta=31kJ/mol$) o tyle obliczona z równania 3.4.7 jest równa 27 (dla $\log(\tau_\infty)=-14.4$, $n=0.34$). Jak widać wynik 19.5 odbiega również od przewidywanej przez A. Kudlika wartości 24.

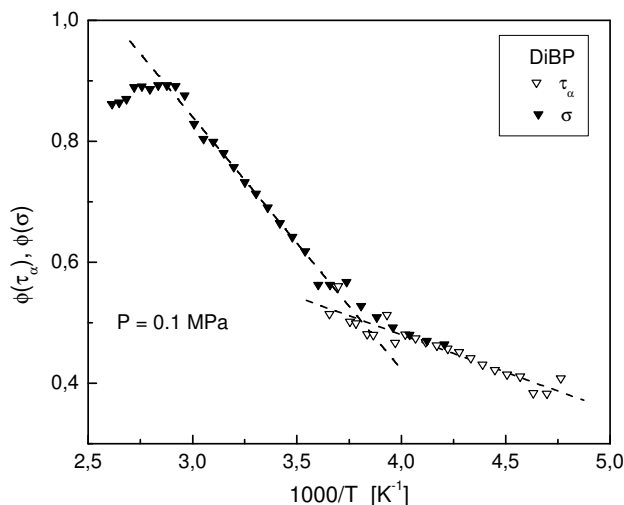


Rys.5.1.2.4 Położenia relaksacji typu JG wyznaczone na podstawie modelu sprzężeniowego dla widma DIBP w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim (przewidywane położenia zaznaczono pionową kreską)



Rys. 5.1.2.5 Zależność czasów relaksacji α i β od (a) temperatury i (b) ciśnienia dla ftalanu diizobutyli. W panelu (a) pokazano dla porównania dane dla ftalanu dibutyli. Do danych temperaturowych dopasowano równania VFT (wzór 3.1.3.1)- relaksacja α i Arrheniusa (wzór 3.1.2.1) – relaksacja β . Dane ciśnieniowe opisano odpowiednikami równań temperaturowych (odpowiednio wzory 3.1.4.2 i 3.1.4.1)

Z rysunku 5.1.2.5 wyznaczono temperaturę T_β , która wynosi $263.5 \pm 1 \text{ K}$, zatem $T_\beta = 1.38 T_g$. Wartość ta mieści się w granicach oczekiwanych dla relaksacji JG. Dodatkowo, posiadając dane obejmujące szeroki zakres czasów relaksacji, można było wykonać analizę Stickela w celu wyznaczenia temperatury T_B . Dane użyte do skonstruowania tego wykresu pochodzą z analizy zachowania dwóch zjawisk, relaksacji α i przewodnictwa. Można je ze sobą połączyć, ponieważ, (zwłaszcza dla DIBP) zależność pomiędzy τ i σ jest prawie równa 1 [53,55,165]. Na rysunku 5.1.2.6 można dodatkowo dostrzec, że dla temperatury około 346 K następuje drugie przejście dynamiczne. Powyżej tej temperatury zależność czasów relaksacji α jest zgodna z prawem Arrheniusa. Natomiast, wyznaczona temperatura T_B wynosi dla DIBP, 262 K (rys. 4.1.2.6). Należy, zatem zauważyć, że i w tym wypadku (podobnie jak dla BMPC) temperatury T_B i T_β są bardzo podobne.



Rys. 5.1.2.6. Analiza różniczkowa (Stickela) dla ftalanu diizobutyłu. Punkty otwarte oznaczają dane dla czasów relaksacji α , natomiast zamknięte dla przewodnictwa. Na rysunku można zaobserwować dwa przejścia: powyżej $T=340\text{K}$ i w $T=262\text{K}$.

Okazuje się, zatem, że w przypadku ftalanu diizobutyłu po raz kolejny część własności relaksacji β odpowiada własnościom relaksacji typu JG, a część nie. Do tych pierwszych należy:

- poszerzanie piku relaksacji β ze spadkiem temperatury (rys. 3.14 i rys. 5.1.2.3)
- obniżanie $\Delta\epsilon$ ze spadkiem temperatury (rys. 3.12)
- łączenie się relaksacji α i β , gdzie $T_\beta = 1.38 T_g$
- zgodność pomiędzy temperaturami T_B i T_β .

Natomiast do własności, które wykluczają możliwość, jakoby relaksacja β w DIBP miała być relaksacją JG należy:

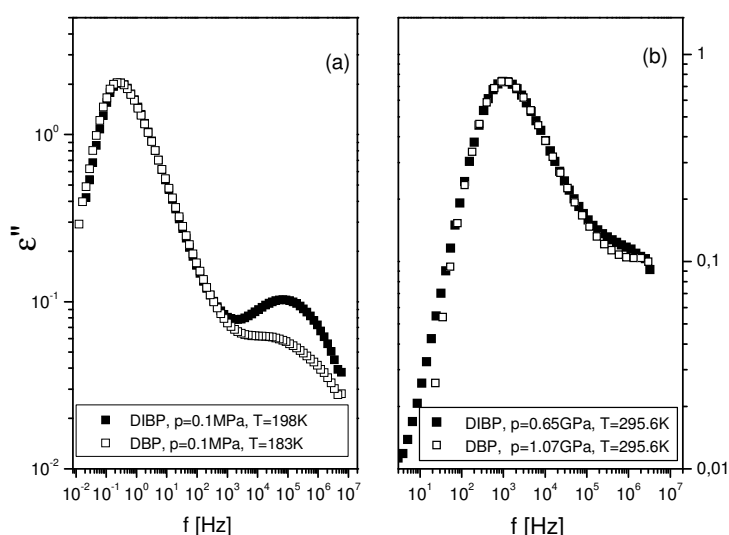
- prawie bliska zero wartość objętości aktywacji tego procesu
- niezgodność położenia piku β w stosunku do przewidywań modelu sprzężeniowego zarówno dla danych ciśnieniowych jak i temperaturowych.

Zestawienie to uzmysławia nam, dlaczego do tej pory sądzono, że relaksacja β we ftalanach może być utożsamiana z procesem typu JG. Te cechy, które pokazują, że relaksacja ta może być jednak relaksacją wewnątrzcząsteczkową zostały opisane zaledwie kilka lat temu.

Można, zatem, postawić pytania, czy faktycznie niezgodność dwóch ostatnich własności jest na tyle silna, aby nie zakwalifikować tej relaksacji jako JG. Jeśli tak, to czy relaksacja ta jest własnością tylko ftalanu diizobutyłu czy też całej grupy ftalanów? Czy jest

to obrót całej grupy estrowej czy tylko łańcucha węglowodorowego? Do porównania użyłam danych uzyskanych dla ftalanu di-n-butyłu. Związek ten różni się tylko położeniem jednej grupy w łańcuchu węglowodorowym. We ftalanie di-n-butyłu jest to, bowiem, nierozgałęziony łańcuch czterech węgli, podczas gdy we ftalanie diizobutyłu jedna z grup -CH₂- została umieszczona jako podstawnik metylowy przy drugim atomie węgla łańcucha trójwęglowego.

Okazuje się, że kształt relaksacji α jest identyczny dla obu izomerów zarówno w ciśnieniu atmosferycznym jak i w warunkach wysokiego ciśnienia (rys.5.1.2.7).



Rys. 5.1.2.7. Porównanie widm DIBP i DBP w warunkach normalnego (a) i wysokiego (b) ciśnienia

Natomiast zależność temperaturowa czasów relaksacji α różni się znacząco, ponieważ DBP ma niższe $T_g=177.3\text{K}$ (191K dla DIBP) i większą kruchość ($m=84$ dla DBP i $m=80$ dla DIBP, w $T_g \sim T(\tau_\alpha=100\text{s})$). Najciekawsza jest jednak różnica w zachowaniu relaksacji β . Z rysunku 5.1.2.7 wynika, że amplituda względna (w stosunku do relaksacji α) jest mniejsza, natomiast z rysunku 5.1.2.5 wynika, że również energia aktywacji procesu β jest mniejsza ($E_\beta=21\text{kJ/mol}$) niż w przypadku DIBP (31kJ/mol) a co za tym idzie, czasy relaksacji dla tych samych temperatur są krótsze w przypadku DBP. Różnice te mają swoje odzwierciedlenie w badaniach ciśnieniowych. Okazuje się, że DBP jest o wiele mniej wrażliwe na zmiany ciśnienia niż DIBP. Dla temperatury 295.6K różnica w ciśnieniu przejścia do fazy szkła wynosi 604MPa ($P_g=1002\text{MPa}$ dla DIBP, natomiast dla DBP $P_g=1606\text{MPa}$). Natomiast relaksacja β ftalanu dibutyłu w tej temperaturze pozostała poza oknem pomiarowym.

Kolejnym zaskakującym zjawiskiem w przypadku DBP jest brak przejścia w temperaturze T_B (rys. 3.6) w analizowanym zakresie temperatur. Nawet, gdyby takie przejście istniało poza tym obszarem, temperatura T_B zupełnie nie zgadzałaby się z temperaturą T_β , które wynosi 229K ($T_\beta=1.29T_g$). Natomiast w temperaturze 229K (zaznaczonej strzałką na wykresie 3.6) nie obserwuje się żadnej zmiany. Co do zastosowania modelu sprzężeniowego, to przy takim samym kształcie piku relaksacji α również i położenie relaksacji JG powinno być takie samo. Zatem z rysunku 5.1.2.4 i 5.1.2.7 wiemy, że również dla DBP model ten przewiduje znacznie niższą częstotliwość przy której powinno leżeć maksimum piku JG. Równie duża jest różnica, co do przewidywanej energii aktywacji procesu JG. $\frac{E_\beta}{RT_g}$ dla DBP wynosi 14.6 i jest to wartość odległa zarówno od sugerowanej przez A. Kudlika wartości 24 jak i wyliczonej przy pomocy CM (równ.3.4.7) wartości 21.5 (dla $n=0.34$, $\log\tau_\infty=-12$).

Widać, więc, że zmiana położenia jednej grupy $-\text{CH}_2-$, w taki sposób, że z nierozgałęzionego łańcucha otrzymujemy rozgałęziony, w bardzo istotny sposób wpływa na własności nie tylko relaksacji lokalnej (jaką jest relaksacja β bez względu na jej pochodzenie), ale także na kooperatywny ruch wielu cząsteczek, który obserwujemy jako relaksację α .

Nadal, jednak, pozostaje pytanie czy relaksacja β we ftalanach jest relaksacją JG i czy w ogóle procesy obserwowane jako relaksacja β w obu tych ftalanach mają to samo pochodzenie. Bardzo silnym argumentem za uznaniem relaksacji β jako obrotu wewnętrznego w DBP jest energia aktywacji tego procesu. Okazuje się, że energia aktywacji obrotu wokół wiązania $\text{C}_2\text{-C}_3$ w butanie wynosi około 20kJ/mol. Ponadto wykazano na podstawie badań rozpraszania neutronów, że w cieczy jonowej, w której kation stanowił 1-butylo-3-metyloimidazol, właśnie obrót grupy butylowej jest odpowiedzialny za powstawanie relaksacji drugorzędowej o barierze energetycznej równej 20.5 kJ/mol [166]. Drugim silnym argumentem są badania fizycznego starzenia innego ftalanu z liniowym łańcuchem węglowodorowym tj. ftalanu di-n-oktylu [167]. W widmach absorpcyjnych tego związku, które zarejestrowano po dwóch dniach utrzymywania próbki w stałej temperaturze poniżej T_g zaobserwowano pojawienie się skrzydła nadmiarowego, którego położenie o wiele lepiej pasuje do przewidywań modelu sprzężeniowego dotyczącego położenia relaksacji JG [168]. Zatem dla DBP sprawa jest jasna. Mamy tu do czynienia z relaksacją wewnątrzcząsteczkową. Pozostaje problem, czy relaksacja widziana w DIBP jest tą samą relaksacją. Poszukując wykresu energetycznego dla związku, który posiadałby podobne rozmieszczenie grup

metylowych do tego, które występuje w DIBP znalazłam rozważania dotyczące obrotu 2-metylobutanu wokół wiązania C₂-C₃. Okazuje się, że dla tego związku bariera rotacyjna 30kJ/mol jest barierą prawdopodobną. Nie wiadomo jednak jak wpłynęłaby na wysokość tej bariery zamiana grupy metylowej na tlen, który jest obecny we ftalanie. Poza tym, nie jest pewne, czy ze względu na bariery steryczne związane z obecnością drugiej takiej samej grupy przy sąsiednim atomie węgla w pierścieniu, omawiany obrót mógłby zachodzić. I chociaż wszystkie argumenty wydają się przemawiać na korzyść poglądu, że to również jest relaksacja wewnętrzna, to do tej pory, ani w badaniach z użyciem wysokiego ciśnienia, ani eksperymentach starzeniowych tego czy podobnych ftalanów (np. ftalanu diizooktylu) nie natrafiono na ślad mogący sugerować, że ten związek posiada jeszcze jedną, wolniejszą relaksację drugorzędową, która byłaby relaksacją JG. Na zakończenie tego podrozdziału, chciałabym zwrócić uwagę na jeszcze jeden szczegół dotyczący bardzo małej wrażliwości procesu β na ciśnienie w DIBP. Otóż oba pomiary ciśnieniowe DIBP przedstawione w tej pracy są przeprowadzone w temperaturach, dla których czas relaksacji β w ciśnieniu atmosferycznym jest o wiele krótszy niż $1 \cdot 10^{-7}$ s. Co więcej, temperatura 295.6 leży nawet powyżej temperatury T _{β} . Gdyby, więc, dla całego zakresu stosowanych ciśnień relaksacja β była niewrażliwa na ciśnienie, nie byłoby możliwe obserwowanie jej na przedstawionych przeze mnie widmach. Zatem relaksacja β musi mieć dwa obszary dynamiczne jeden, w którym porusza się z ciśnieniem i drugi, w którym się nie porusza, podobnie jak obserwuje się dla niektórych związków zmianę w zależności temperaturowej relaksacji β (rys. 3.16). W związku z tym, trzeba mieć świadomość, że argument mówiący o małej objętości aktywacji na pewno dotyczy tylko stanu szklanego.

Podsumowując, w podrozdziale tym przedstawiłam własności relaksacji β dla ftalanu diizobutyli i porównałam je z własnościami ftalanu dibutyli. Okazuje się, że niewielka zmiana w strukturze związku ma duży wpływ na parametry dotyczące zarówno relaksacji α jak i β . Na podstawie badań temperaturowych i ciśnieniowych dla ftalanu dibutyli relaksacja β została zidentyfikowana jako wewnątrzcząsteczkowy obrót podstawnika butylowego. Świadczy o tym mała energia aktywacji tego procesu, niewrażliwość tego procesu na ciśnienie i niemożliwość obserwacji tego procesu w trakcie badań ciśnieniowych, a także niezgodność z przewidywaniami CM. Dodatkowo dla tego ftalanu zaobserwowano intrygującą własność, którą jest brak przejścia dynamicznego dla relaksacji α , a co za tym idzie brak temperatury T_B. Podobne argumenty mogą być podstawą do zakwalifikowania jako wewnętrznego obrotu, relaksacji β we ftalanie diizobutyli. Należy jednak pamiętać, że

argument o małej wrażliwości na ciśnienie procesu β powinien być traktowany z dużą ostrożnością, ze względu na prawdopodobne występowanie w tym związku dwóch obszarów dynamicznych, w których zależność relaksacji β od ciśnienia jest różna. W rozwiązaniu problemu pochodzenia relaksacji β we ftalanach na pewno pomogłyby teoretyczne obliczenia. Takie próby były czynione, jednak ze względu na napotkane trudności obliczeniowe chwilowo zostały odłożone.

W tabeli 5.1.2.1 zebrane zostały wartości parametrów charakterystycznych dla relaksacji α i β we ftalanach.

	DIBP	DBP
T_g	191K	177K
D	3.8	3
T_0	153.6	147
$\log(\tau_\infty)_\alpha$	-13.4	-12.4
m	80	84
n	0.34 (dla T=198K)	0.34 (dla T=183K)
T_B	262K	-
T_β	263.5K	229
E_β	31kJ/mol	21.5kJ/mol
$\log(\tau_\infty)_\beta$	-14.4	-12

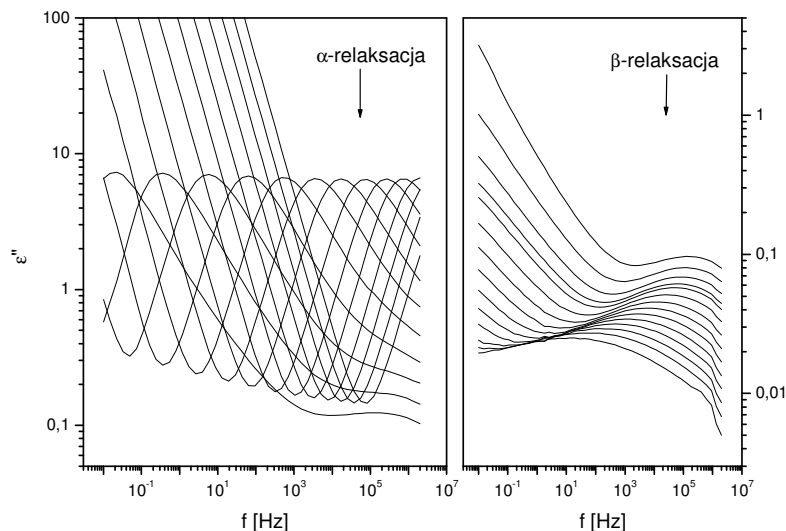
Tab. 5.1.2.1 Porównanie własności ftalanów diizobutyli i di-n-butyli. Wartości D, T_0 , $\log(\tau_\infty)_\alpha$ pochodzą z dopasowania równania VFT (wzór 3.1.3.1). Wartości T_g i m wyznaczono dla $\tau_\alpha=100s$. m wyliczono na podstawie wzoru 3.1.3.3. E_β i $\log(\tau_\infty)_\beta$ wyznaczono z dopasowania funkcji Arrheniusa (wzór 3.1.2.1)

5.2 Czy relaksacja typu JG istnieje? – Ciecze z wiązaniami wodorowymi

5.2.1 3-Fluoroanilina

Poprzednio omawiane przypadki nie dały jednoznacznej odpowiedzi na pytanie czy taki typ relaksacji drugorzędowej w ogóle występuje w cieczach przechłodzonych. O ile w BMPC kwestia czy obserwowana relaksacja może być relaksacją międzycząsteczkową pozostaje otwarta, o tyle wydaje się, że dla ftalanów dibutyłu i diizobutyłu nie ma wątpliwości, że relaksacja widziana jako dobrze wykształcony pik powyżej temperatury zeszklenia pochodzi od ruchu fragmentu cząsteczki wokół jednego z wiązań. Jedyną nierozwiązaną kwestią w tym wypadku jest, dlaczego dla ftalanu diizobutyłu nie można obserwować niczego, co wskazywałoby na obecność drugiego drugorzędowego piku relaksacyjnego. Można, zatem, zastanawiać się czy relaksacja typu JG jest faktycznie uniwersalną cechą stanu przechłodzonego i szklistego, czy też przyczyna jej powstawania związana jest nie ze stanem, w jakim znajduje się badany materiał, ale z samym materiałem.

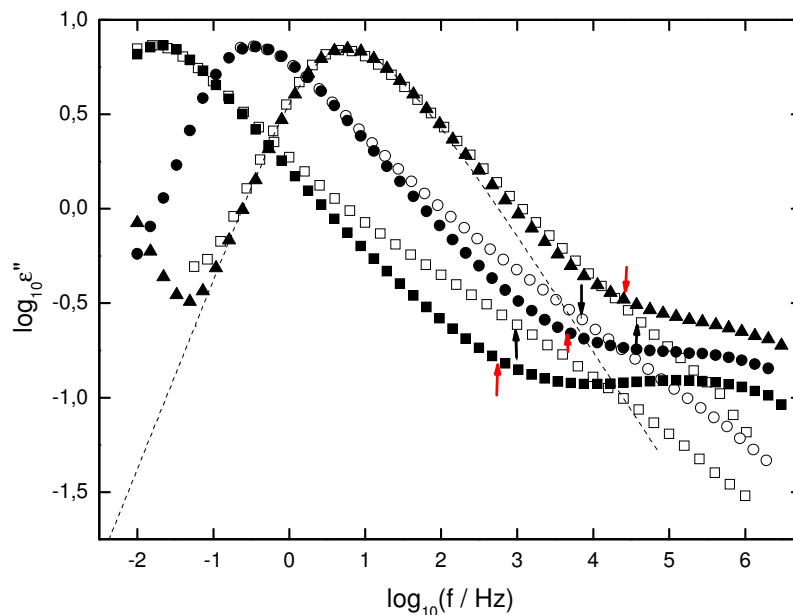
Bardzo ciekawym materiałem, w którym można obserwować relaksację β powyżej temperatury zeszklenia jest 3-fluoroanilina (m-fluoroanilina, mFA). Ciecz ta wzbudza bardzo wielkie zainteresowanie, ponieważ do niedawna była uważana za idealną ciecz tworzącą szkła. Prawdopodobnie ze względu na same podstawniki (grupa aminowa i fluor) jak i sposób ich podstawienia (pozycja meta) związek ten w ciśnieniu atmosferycznym nie krystalizuje w żadnej temperaturze, nawet dla najwolniejszego tempa schładzania cieczy. Temperatura topnienia mFA została jedynie oszacowana na podstawie badań w podwyższonym ciśnieniu i wynosi około 220K [3]. Poza tą własnością mFA cechuje też duży moment dipolowy 2.4D. Ponadto cząsteczka ta jest uważana za sztywną, z punktu widzenia badań dielektrycznych, chociaż należy zauważyć, że różne metody eksperymentalne [169] wykazują, że grupa $-NH_2$ w anilinie jest odchylona od płaszczyzny pierścienia, więc ewentualne jej ruchy mogłyby być obserwowane jako relaksacja również w spektroskopii dielektrycznej. Biorąc pod uwagę wszystkie te cechy m-fluoroanilina wydaje się doskonałym materiałem do badań nad relaksacją drugorzędową w cieczach niskomolekularnych. Dlatego 3-fluoroanilina była badana wcześniej przez kilka różnych grup naukowych za pomocą wielu metod: spektroskopii mechanicznej [170] i dielektrycznej [108] w ciśnieniu atmosferycznym, pomiary kalorymetryczne zarówno w ciśnieniu atmosferycznym jak i wysokim [3], elastyczne rozpraszanie neutronów [171] oraz spektroskopię NMR [172,173].



Rys.5.2.1.1 Widma dielektryczne dla 3-fluoroaniliny zarejestrowane w ciśnieniu atmosferycznym dla temperatur z przedziału (a) (213K- 174K) (b) (171K-115K). Temperatura zeszklenia wynosi 172K.

Widma dielektryczne mierzone w ciśnieniu atmosferycznym (rys.5.2.1.1), w standardowym zakresie częstości (10^{-7} - 10^{-2} Hz) nie ujawniają, na pierwszy rzut oka, niczego dziwnego. Powyżej T_g widać relaksację α o dużej amplitudzie, a w niższych temperaturach również relaksację β , która szczególnie dobrze jest widoczna poniżej T_g . Relaksacja ta uważana była za modelowy przykład relaksacji typu JG. Jednak dokładniejsze analizy wyników otrzymanych za pomocą spektroskopii dielektrycznej ujawniły szereg zaskakujących własności. Pierwszym takim wynikiem było zaobserwowanie przez A. Kudlika, że w 3-fluoroanilinie oprócz relaksacji β można obserwować również skrzydło nadmiarowe [23,108]. Z tego powodu pojawiło się pytanie, które z nich jest relaksacją JG. Jeżeli uważnie przyjrzeć się energii aktywacji tego procesu równej 27kJ/mol, okazuje się, że wartość parametru E/RT_g wynosi 19 i tak jak w przypadku ftalanu diizobutyłu jest to mniej niż przewidywane 24. Chociaż, jeżeli spojrzeć na wykres E_β w funkcji T_g dla różnych związków[108,116] to okazuje się, że wartości otrzymane dla m-fluoroaniliny zupełnie dobrze wpisują się w zestaw tych danych, które doprowadziły do wyznaczenia współczynnika proporcjonalności 24. Z drugiej strony, jeżeli próbuje się zastosować model sprzężeniowy do danych temperaturowych dla m-FA okazuje się, że szerokość piku relaksacji α wskazuje raczej, iż powyżej T_g relaksacja β powinna być widziana raczej jako EW niż dobrze wykształcony pik [rys.5.2.1.2]. Na rysunku tym porównano dane dla m-FA (pełne punkty) z danymi dla innego związku, którego relaksacja drugorzędowa jest zaliczona jako JG, a który

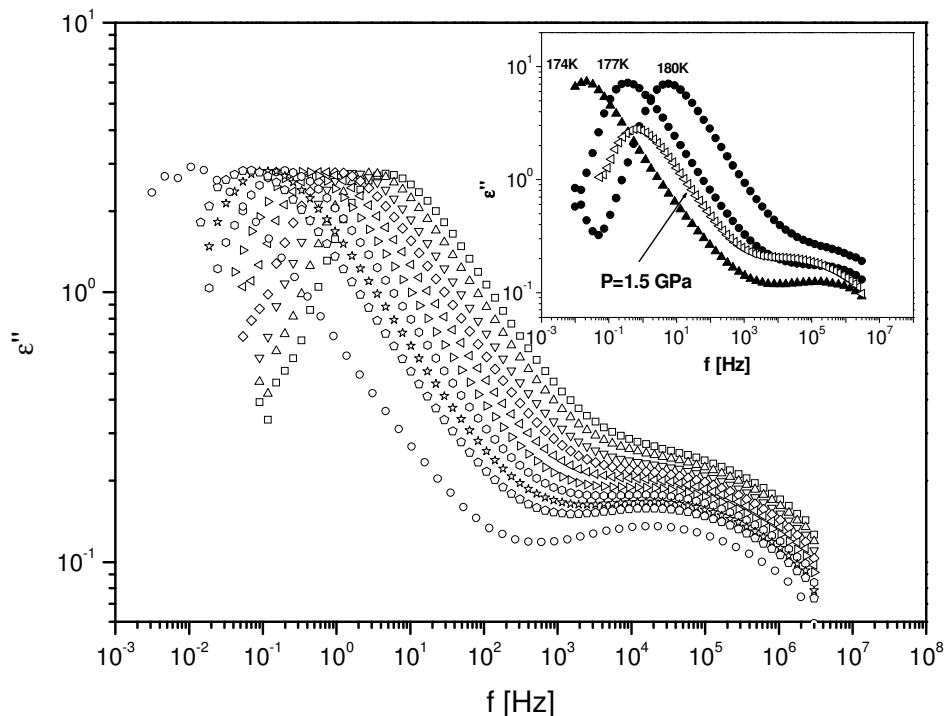
ma prawie tą samą szerokość pików α co m-FA ($\beta_{KWW} = 0.64$ dla m-FA i $\beta_{KWW} = 0.62$ dla BPTCdaH). Dane uzyskane dla BPTCdaH zostały przeskalowane tak, aby maksima pików α nałożyły się. Na rysunku tym przerywana linią zaznaczono funkcję KWW o rozmyciu $\beta = 0.62$. Małe strzałki (czerwone dla m_FA, czarne dla BPTCdaH) wskazują położenia maksimum pików relaksacji prymitywnych (przewidywanych przez CM). Jak widać na tym rysunku położenie relaksacji β w m-FA zupełnie nie zgadza się z przewidywaniami CM, który wskazuje wyraźnie skrzydło nadmiarowe jako relaksację JG. Sytuacja wygląda zupełnie inaczej dla związku BPTCdaH, dla którego model sprzężeniowy wskazuje jako położenie relaksacji JG miejsca, w których faktycznie oczekiwane jest maksimum pików β (czarne strzałki).



Rys.5.2.1.2 Widma strat dielektrycznych m-FA dla temperatur 174 (■), 177 (●) i 180K (▲) i ciśnienia atmosferycznego porównane z danymi dla BPTCdaH dla temperatur 333 (□), 338 (○) i 348 (△).Przerywaną linią zaznaczono funkcję KWW o rozmyciu $\beta = 0.62$. Czerwone strzałki wskazują położenie maksimum pików relaksacji prymitywnej w m-FA, czarne w BPTCdaH

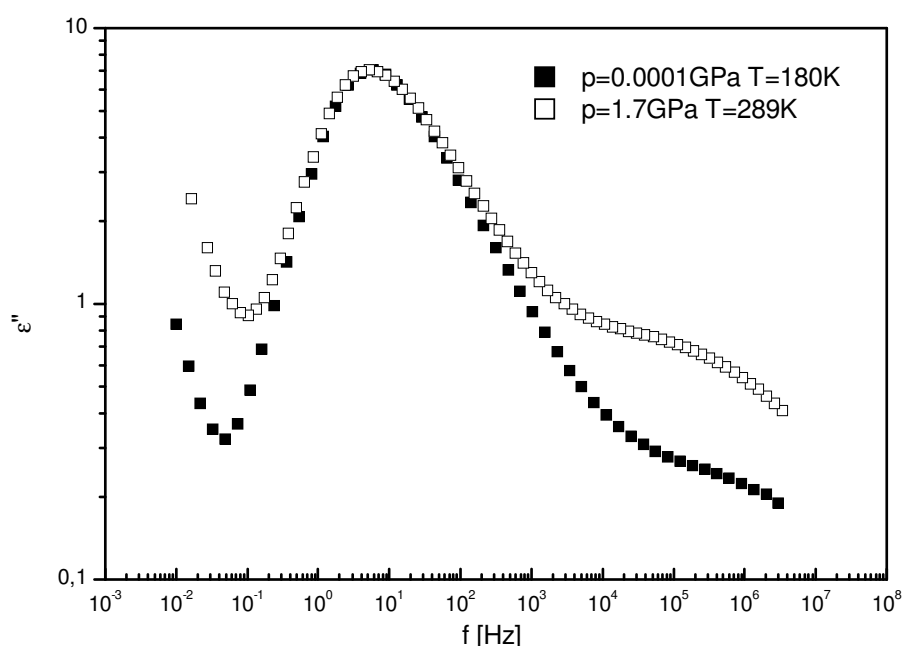
Sytuacja okazała się, zatem, bardzo skomplikowana, ponieważ nie dość, że prawdopodobnie to skrzydło nadmiarowe może być poszukiwaną relaksacją typu JG, to jeszcze zupełnie nie wiadomo, z jakim ruchem wiązać pojawienie się relaksacji β . Warto tutaj przypomnieć, że m-FA jest cząsteczką sztywną.

O ile zachowanie m-FA w ciśnieniu atmosferycznym można nazwać zaskakującym, to, poczynione w badaniach ciśnieniowych nowe obserwacje, należałoby chyba skomentować jako absolutnie wyjątkowe. Wyniki pomiarów ciśnieniowych w temperaturze 279K zostały pokazane na rysunku 5.2.1.3. Ponieważ temperatura ta jest bardzo daleka od temperatury zeszklenia zastosowane ciśnienia musiały być odpowiednio wysokie, aby móc obserwować piki relaksacyjne w dostępnym zakresie pomiarowym. Na rysunku 5.2.1.3 są to ciśnienia z zakresu 1.4 – 1.69GPa. Na rysunku tym widać relaksację pierwszo- i drugorzędową, przesuwające się ze wzrostem ciśnienia w kierunku niższych częstości. We wstawce, natomiast, pokazano pierwszą z zaskakujących własności m-FA w wysokich ciśnieniach. W takich warunkach, bowiem, zaobserwowano 2.5-krotny spadek amplitudy relaksacji α . Nie jest to zaskakujące, że widma uzyskiwane w czasie pomiarów ciśnieniowych mają trochę niższą amplitudę niż widma temperaturowe (wynika to ze wzoru na $\Delta\epsilon$), jednak nigdy dotąd nie obserwowano spadku tak dużego jak w przypadku m-FA. Przy tym, należy zauważyć, że ten spadek dotyczy tylko amplitudy relaksacji α , natomiast wysokość relaksacji β pozostaje na tym samym poziomie.



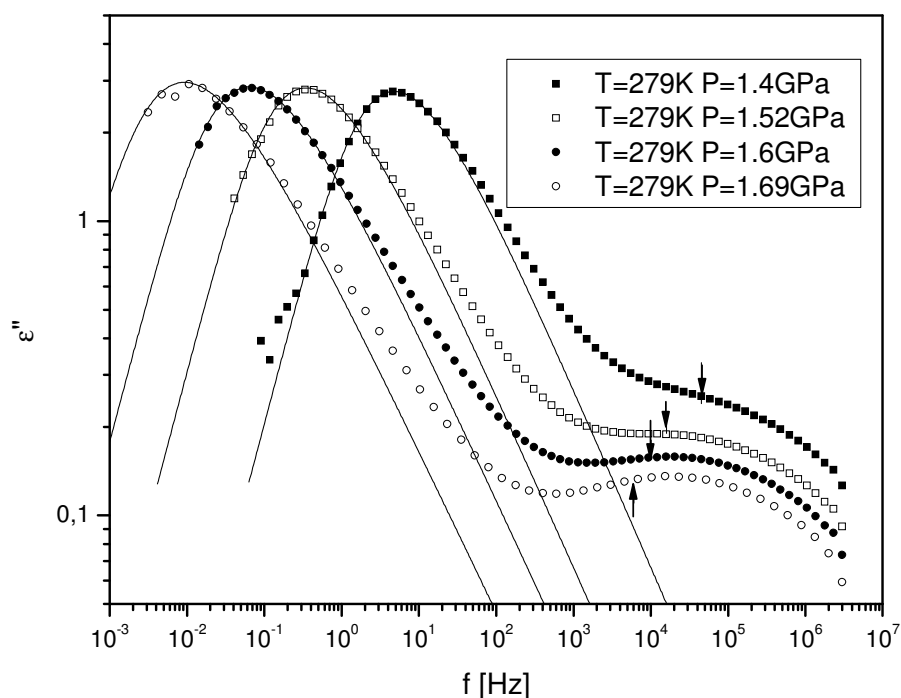
Rys. 5.2.1.3 Widma strat dielektrycznych m-FA dla $T=279$ K i ciśnień z przedziału 1.4-1.69GPa. W insercie porównano wysokość widm temperaturowych (z rys. 5.2.1.2) z danymi ciśnieniowymi

Natomiast, jeżeli przeskalujemy widma ciśnieniowe tak, aby maksima pików α nakładały się na siebie, można zaobserwować, że widmo uzyskane w wysokim ciśnieniu jest nieco szersze niż w ciśnieniu atmosferycznym (rys.5.2.1.4), poszerzenie to dotyczy jednak głównie strony wysokoczęstotliwościowej, gdzie jest częściowo spowodowane wpływem położenia pików β .



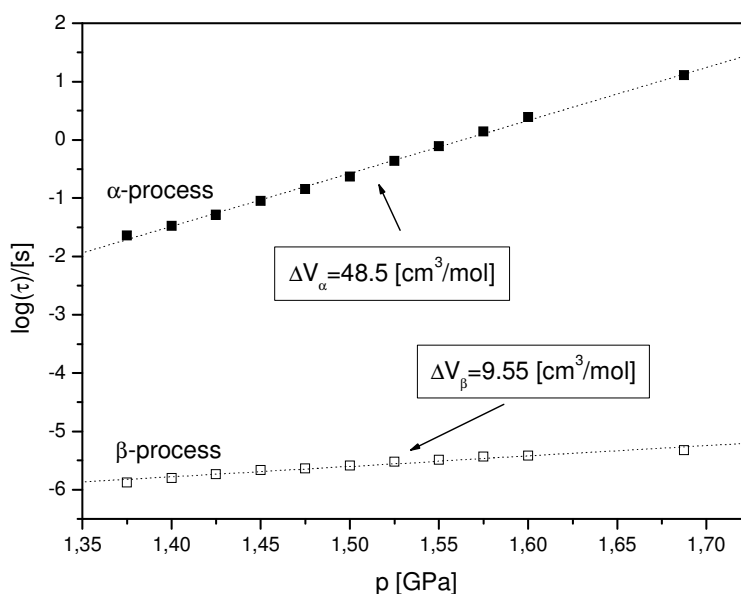
Rys.5.2.1.4 Porównanie widm dielektrycznych m-FA uzyskanych w ciśnieniu atmosferycznym i ciśnieniu 1.7GPa. Widma zostały tak dobrane, aby położenia maksimów pików α były prawie identyczne. Widmo ciśnieniowe zostało przeskalowane do wysokości widma z ciśnienia atmosferycznego

Na rysunku 5.2.1.4, a także we wstawce do rysunku 5.2.1.3 wyraźnie widać, że w wysokich ciśnieniach pik β leży bliżej pików α . Jest to kolejny zaskakujący fakt, ponieważ do tej pory pod wpływem ciśnienia zawsze dochodziło do większego rozdzielania pików α i β . W dodatku, mając na uwadze poszerzenie pików α można się spodziewać, że wyniki przewidywań modelu sprzężeniowego dla takich widm będą zupełnie inne niż dla widm obserwowanych w ciśnieniu atmosferycznym.



Rys. 5.2.1.5 Wybrane widma dielektryczne 3-fluoroaniliny uzyskane w temperaturze $T=279\text{K}$ dla ciśnień: 1.4GPa (■), 1.52GPa (□), 1.6GPa (●), 1.69GPa (○), wraz z funkcjami KWW i strzałkami wskazującymi położenie pików relaksacji JG przewidywanymi przez model sprężeniowy.

Rzeczywiście, przewidywania modelu sprężeniowego w przypadku danych ciśnieniowych wskazują, jako miejsce położenia relaksacji JG, obszar, w którym jest obserwowany pik relaksacji β (rys. 5.2.1.5). Jeżeli dołożymy do tych obserwacji fakt, że położenie obserwowanej relaksacji drugorzędowej jest wrażliwe na zmiany ciśnienia (rys. 5.2.1.6) to możemy być prawie pewni, że obserwowana relaksacja jest relaksacją typu JG. Można się jednak zastanowić, czy relaksacja β widziana w wysokich ciśnieniach jest tą samą, którą obserwuje się w ciśnieniu atmosferycznym, czy też jest to raczej proces, który w ciśnieniu atmosferycznym obserwuje się jako skrzydło nadmiarowe. Tyle, że poprzez zastosowanie ciśnienia proces ten został odseparowany od relaksacji α . Jest to wniosek bardzo naturalny, bowiem, dla większości cieczy przechłodzonych można obserwować fakt, że w wysokich ciśnieniach skale czasowe poszczególnych procesów relaksacyjnych ulegają rozdzielaniu. W takim przypadku relaksacja widziana jako proces β w ciśnieniu atmosferycznym, pozostałaby poza oknem pomiarowym w eksperymentach prowadzonych w warunkach wysokiego ciśnienia.



Rys. 5.2.1.6 Czasy relaksacji α i β m-FA otrzymane dla danych przedstawionych na rysunku 5.2.1.3. Ze względu na mały zakres zastosowanych ciśnień zależność czasów relaksacji α od ciśnienia można z dobrym przybliżeniem dopasować równaniem aktywacyjnym ze stałą objętością aktywacji (równ.3.1.4.1)

Nadal również nie wiadomo, jakie miałyby być pochodzenie piku widzianego jako relaksacja β w ciśnieniu atmosferycznym. Bardzo ciekawych obserwacji w m-fluoroanilinie, a także bardzo do niej podobnej w strukturze i zachowaniu m-toluidynie dokonali D. Morineau i C. Alba-Simionesco [171]. Stosując metodę elastycznego rozpraszania neutronów oprócz głównego piku stwierdzili obecność dodatkowo tzw. pre-piku, którego pojawienie się było o tyle zadziwiające, że wcześniej był on obserwowany tylko dla silnych szkieł tworzących sieci (np. ZnCl_2 , SiO_2). Jego występowanie było tłumaczone jako pojawianie się porządku średniego zasięgu. Natomiast m-fluoroanilina i m-toluidyna są szklami kruchymi, więc w ich przypadku nie może być mowy o tworzeniu się sieci. Biorąc pod uwagę fakt, że obserwowane pre-piki były wrażliwe tylko na temperaturę i prawie w ogóle na ciśnienie (stosowane było ciśnienie do 300MPa), autorzy Ci doszli do wniosku, że odpowiedzialne za ich powstawanie są oddziaływania związane z wiązaniem wodorowym. Przeprowadzili oni symulacje komputerowe dla m-toluidyny na podstawie, których stwierdzili, że pre-pik związany jest z powstawaniem klasterów utrzymywanych przez wiązania wodorowe związane z grupą aminową. Klasterzy te liczą od 2 do 10 cząstek i nie rozrastają się w ciągłą sieć ze względu na steryczne ograniczenia związane z obecnością pierścienia benzenowego. Ponadto, ze względu

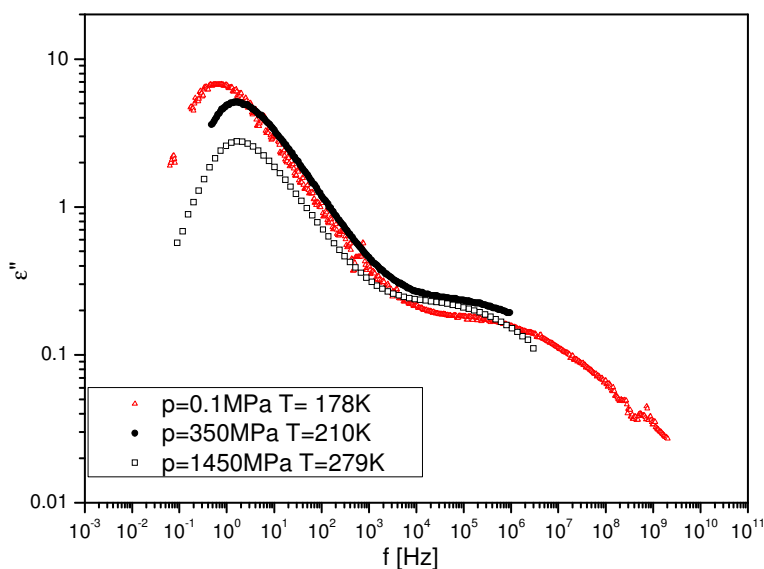
na fakt, że w zakresie badanych temperatur i ciśnień szerokość pre-piku pozostaje bez zmian, wysunięto wniosek, że klasterzy te nie mają tendencji do porządkowania się. Dzięki temu pomimo istniejących wiązań wodorowych m-toluidyna pozostaje szkłem kruchym. Rozumowanie to rozciągnięto również na m-fluoroanilinę. Chociaż, nie robiono osobnych symulacji komputerowych dla tego związku, to jednak na podstawie faktu, że zachowanie i budowa tych dwóch związków są bardzo podobne wysunięto wniosek, że również i pochodzenie badanych zjawisk musi być identyczne. Prawdopodobne jest, więc, że właśnie te specyficzne ugrupowania są odpowiedzialne za powstawanie relaksacji β w ciśnieniu atmosferycznym. Istnienie takich klasterów tłumaczyłoby, również, doskonale różnice pomiędzy obrazem dielektrycznym otrzymanym w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim. Wiadomo, że wiązanie wodorowe jest bardzo wrażliwe na zmiany temperatury, przy czym im wyższa temperatura tym wiązanie to słabsze. O wiele mniej wiadomo na temat wpływu ciśnienia na to wiązanie i są to zdania bardzo podzielone [174],[175],[176]. Jednak przeważa opinia, że podwyższanie ciśnienia również prowadzi do osłabienia wiązania wodorowego [177],[178],[179],[180],[181]. Można, zatem, wnioskować, że w warunkach, w jakich prowadzone były moje doświadczenia, wiązania wodorowe mają dużo mniejsze znaczenie. Tym samym klasterzy, o których była mowa, albo nie istnieją w ogóle albo ich występowanie jest bardzo ograniczone upodabniając m-fluoroanilinę do innych cieczy van der Waalsowskich.

Warto, również, zwrócić uwagę na kolejne fakty, dla których m-fluoroanilina jest przypadkiem absolutnie wyjątkowym. Po pierwsze należy zastanowić się nad zachowaniem amplitudy relaksacji α . Taki duży spadek najczęściej obserwowany jest przy procesie krystalizacji. I taki właśnie zarzut w stosunku do prezentowanych przeze mnie wyników [182] pojawił się w jednej z publikacji na temat 3-fluoroaniliny [183]. Jednak kilka faktów przeczy tej możliwości:

1. Raz zainicjowany proces krystalizacji biegnie nawet po zmianie warunków termodynamicznych. Zatem w czasie trwania serii pomiarowej trwającej cały dzień musiałby być widoczny dalszy spadek wartości $\epsilon''_{\max}$. Jednak taki spadek nie jest obserwowany (rys. 5.2.1.3).
2. Krystalizacja, którą obserwowaliśmy w czasie naszych pomiarów zachodzi najszybciej dla takich warunków temperatury i ciśnienia, dla których maksimum piku α leży w przedziale 10^4 - 10^5 [Hz]. Dlatego pomiary pomyślane były w taki sposób, aby, poprzez zastosowanie tzw. „quenchu”, czyli bardzo szybkiego

schłodzenia i podniesienia ciśnienia w okolice T_g , jak najszybciej przejść obszar temperatur i ciśnień, dla których pik relaksacji α znajduje się we wspomnianym rejonie. Ponieważ może powstać pytanie czy takie traktowanie próbki nie prowadzi do powstawania nowych zjawisk [99],[100], to jednak należy zauważyć, że moje badania były prowadzone powyżej temperatury zeszklenia, więc nie były obarczone problemami wynikającymi z gwałtownego tworzenia się fazy szklistej.

Okazuje się jednak, że autorzy wspomnianej przeze mnie publikacji, którzy również prowadzili badania ciśnieniowe w tym związku [184], nie zwrócili uwagi na fakt, że w przypadku ich badań (dużo niższa temperatura (175-220K) i ciśnienie (do 650MPa)) amplituda relaksacji α jest również wyraźnie niższa niż w przypadku badań w ciśnieniu atmosferycznym (rys. 5.2.1.7)

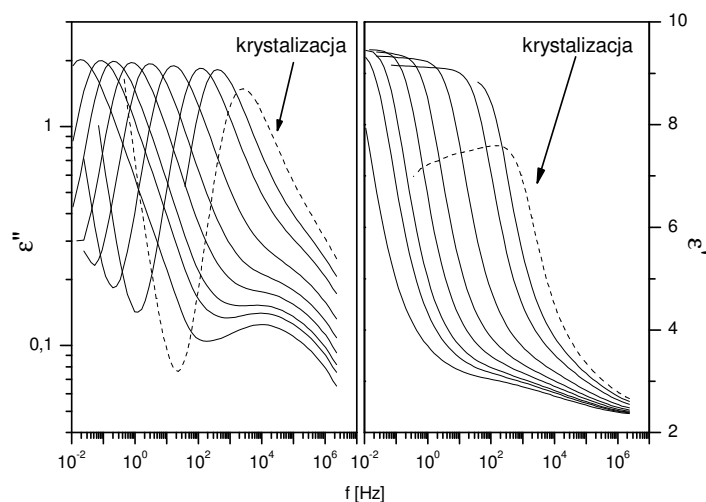


Rys. 5.2.1.7 Porównanie widm otrzymanych dla 3-fluoroaniliny w różnych warunkach termodynamicznych dla zbliżonych czasów relaksacji α . Dane dla 0.1 MPa pochodzą z pomiarów grupy profesora Rösslera (Bayreuth, Niemcy), dane dla 350MPa pochodzą z publikacji [184]

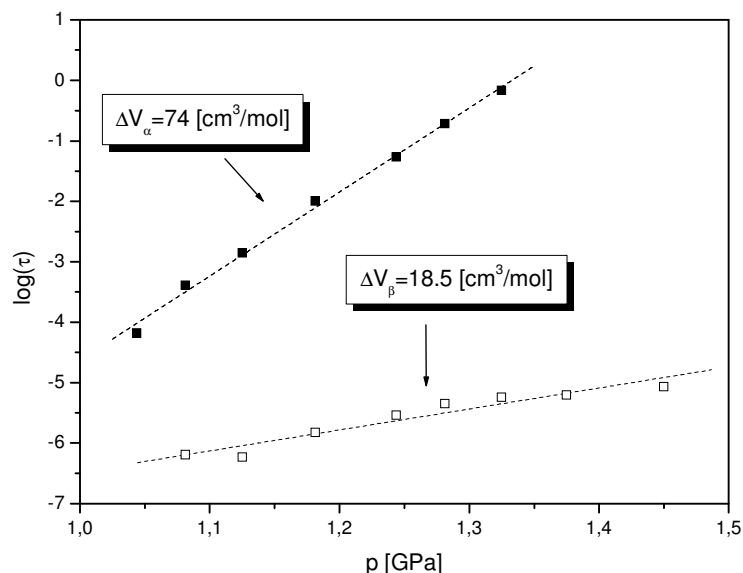
Z rysunku 5.2.1.7 wynika, że podnoszenie ciśnienia wraz z odpowiednim obniżaniem temperatury powoduje obniżenie wysokości piku α i zbliżenie do siebie piku α i β niezależnie od zastosowanej aparatury pomiarowej i zakresu stosowanych temperatur i ciśnień. Tyle, że przy zastosowaniu bardzo wysokich ciśnień efekt ten jest bardzo wyraźnie widoczny. Jeżeli,

więc autorzy publikacji, z której pochodzą porównywane przeze mnie dane, twierdzą, że w czasie ich pomiarów zupełnie nie obserwowali krystalizacji, również w przypadku naszych danych obniżenie wysokości pików α musi mieć źródło gdzie indziej niż w częściowej krystalizacji badanej próbki. Nie wyklucza to jednak, że m-FA w podwyższonym ciśnieniu wykazuje przejście fazowe do innej fazy amorficznej lub plastycznej.

Drugą zupełnie niezwykłą własnością m-FA, którą można obserwować w badaniach ciśnieniowych, jest zachowanie czasów relaksacji β . Podana przeze mnie wartość objętości aktywacji dla pomiarów izotermicznych $\Delta V = 9.5$ ml/mol jest, jak się okazuje, tylko jedną z możliwych wartości objętości aktywacji otrzymaną dla tego związku. Wartość ta zależy, bowiem, od sposobu przeprowadzania doświadczenia. W publikacji [184] podano, że zostały otrzymane dwie różne wartości objętości aktywacji 8.4ml/mol dla obniżanego i 15ml/mol dla podnoszonego ciśnienia. Jak widać otrzymana przeze mnie wartość dobrze zgadza się z wartością otrzymaną przez A. Reisera dla obniżanego ciśnienia. Jednak i w naszym laboratorium zarejestrowano taką serię pomiarową (rys. 5.2.1.8), dla której wyznaczoną objętość aktywacji procesu β $\Delta V_\beta = 18.5$ ml/mol (rys. 5.2.1.9) można porównać z wyższą wartością (15ml/mol) otrzymaną przez A. Reisera. Tyle, że w moim przypadku wartość 9.5ml/mol została otrzymana w serii pomiarowej dla podnoszonego ciśnienia, a 18.5ml/mol dla pomiarów przy obniżanym ciśnieniu. Zatem trudno jest stwierdzić, czy wartości te mają ze sobą rzeczywiście coś wspólnego czy też jest to przypadkowa zbieżność. Warto jednak zauważyć, że pomiary A. Reisera prowadzone były w szkło natomiast moje w cieczy.



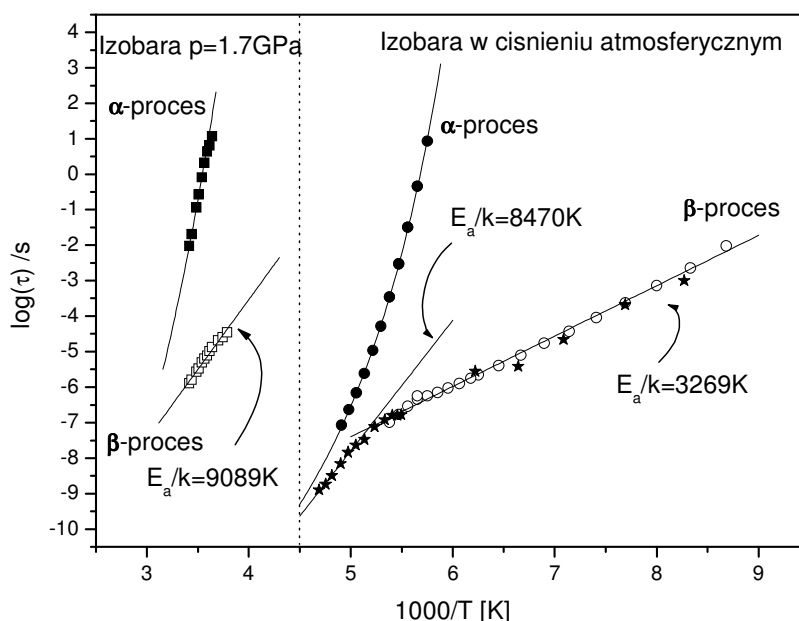
Rys. 5.2.1.8 Widma części urojonej (a) i rzeczywistej (b) przenikalności dielektrycznej 3-fluoroaniliny otrzymane dla $T=278\text{K}$ i ciśnien w zakresie ciśnień (1.45GPa - 1.04GPa) dla obniżanego ciśnienia



Rys. 5.2.1.9 Czasy relaksacji α i β m-fluoroaniliny wyznaczone dla danych z rysunku 5.2.1.8 otrzymane dla obniżanego ciśnienia. Podobnie jak na rysunku 5.2.1.6 zależność logarytmów czasów relaksacji α od ciśnienia przybliżono funkcją liniową (równ. 3.1.2.1)

Z porównania rysunków 5.2.1.6 i 5.2.1.9 łatwo można zauważyć, że różnica w objętości aktywacji dotyczy nie tylko procesu β ale i relaksacji α . Widać, więc, że dla tych samych warunków termodynamicznych oba procesy relaksacyjne będą występowały przy zupełnie innych częstościach. Dodatkowo dla pomiarów przy obniżanym ciśnieniu można bardzo wyraźnie zauważyć pojawiającą się krystalizację dla ciśnienia 1.04GPa.

Podobnie zastanawiające jest zachowanie czasów relaksacji β dla pomiarów izobarycznych wykonanych w wysokim ciśnieniu (rys. 5.2.1.10).



Rys. 5.2.1.10 Zależność czasów relaksacji α i β m-FA od temperatury dla ciśnienia $P=0.1\text{MPa}$ i $P=1.7\text{GPa}$. Dane oznaczone gwiazdkami pochodzą z publikacji [108,109]

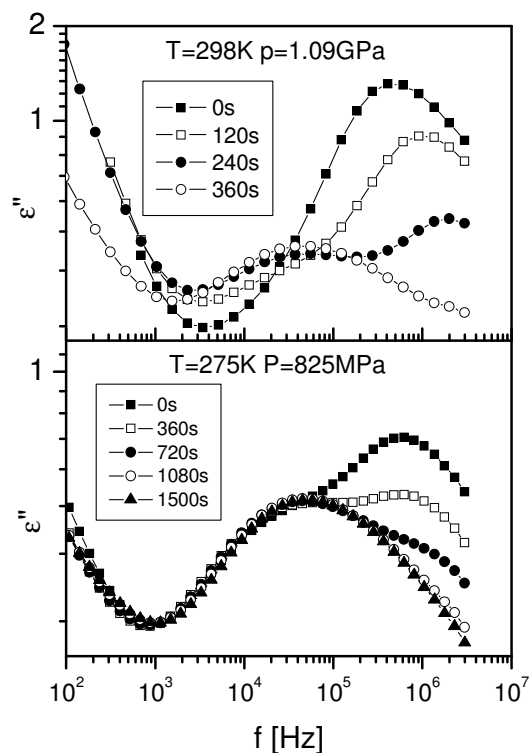
Jak już wspominałam we wstępie teoretycznym, w niektórych przypadkach (między innymi dla m-FA) zaobserwowano zmianę nachylenia funkcji opisującej zależność czasów relaksacji od temperatury [109]. Dla wysokich temperatur wartość energii aktywacji jest 2.5-krotnie wyższa niż dla temperatur w okolicach T_g . Okazuje się, że dla ciśnienia 1.7GPa logarytmy czasów relaksacji β układają się również na linii prostej, jednak energia aktywacji tego procesu jest porównywalna jedynie z wartością otrzymaną dla wysokich temperatur w ciśnieniu atmosferycznym.

Podsumowując ten rozdział należy, zauważyć, że w przypadku m-fluoroaniliny w wysokim ciśnieniu po raz pierwszy zaobserwowano relaksację drugorzędową, którą, ze względu na wyraźną zależność ciśnieniową oraz na zgodność z przewidywaniami CM, można bez wątpliwości zakwalifikować jako relaksację typu JG. Jedyne pytanie, które w tym wypadku można zadać to: czy różnice w zachowaniu m-fluoroaniliny w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim wynikają z dużego wpływu wiązań wodorowych i tworzących się za ich pomocą klasterów na dynamikę tego związku? Czy też w podwyższonym ciśnieniu mamy do czynienia z różnymi fazami: cieczą przechłodzoną, fazą plastyczną lub inną fazą amorficzną. Również, bowiem, w takich fazach obserwowano relaksacje drugorzędowe [185],[186],[187]. Kilka faktów może przemawiać na korzyść takiego rozumowania. Jednym

z nich jest porównanie z etanolem [185],[187]. Okazuje się, że dla tego związku w przedziale temperatur bliskich T_g , w zależności od sposobu prowadzenia eksperymentu, można otrzymać dwie fazy: fazę przechłodzoną lub fazę plastyczną (plastyczny kryształ). Fazy te dają bardzo podobny obraz dielektryczny jednak, co jest szczególnie interesujące dla mnie, faza plastyczna ma mniejszą kruchość. Mogłoby to oznaczać, że również w naszym przypadku faza o mniejszej kruchości, z którą mamy do czynienia w wysokim ciśnieniu ($m_{P=0.1\text{MPa}}=94$, $m_{P=1.7\text{GPa}}=68$) jest fazą plastyczną. W ten sposób można by wytłumaczyć dziwną zależność zachowania relaksacji α i β od kierunku prowadzenia eksperymentu. I bez wątpienia można byłoby wytłumaczyć zaskakujący fakt opisany we wspomianej przeze mnie pracy A. Reisera [184]. Otóż, po obniżeniu ciśnienia do wartości ciśnienia atmosferycznego w $T=175\text{K}$ (tuż powyżej temperatury zeszklenia) autorzy tej pracy musieli czekać 3 godziny, aby widmo obserwowane przez nich zgadzało się z widmem otrzymanym wcześniej w tych samych warunkach, przez A. Kudlika.

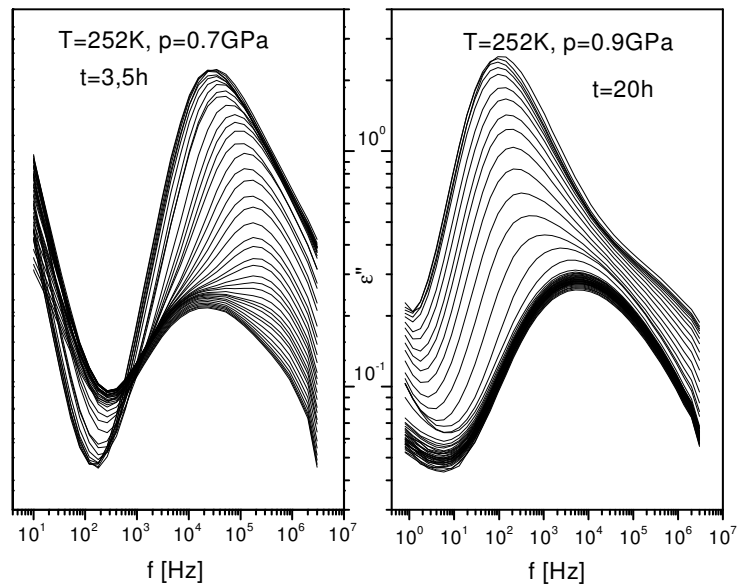
Nowa, wysokociśnieniowa faza w m-fluoroanilinie

Za poglądem, że m-fluoroanilina posiada kilka różnych faz metastabilnych przemawia obserwacja, której dokonaliśmy podczas pomiarów dielektrycznych w wysokim ciśnieniu. Na rysunku 5.2.1.8 widać początek przejścia fazowego zachodzącego w temperaturze 278K i ciśnieniu 1.04GPa . Nazwaliśmy to przejście krystalizacją, chociaż kiedy pozwoliliśmy temu procesowi iść do końca okazało się, że nie prowadzi on do powstania stabilnego kryształu, ale do innej fazy, w której cząsteczki wciąż mają pewną swobodę ruchu. Okazało się, że dla każdej badanej kombinacji temperatury i wysokiego ciśnienia (powyżej 700MPa), gdy czas relaksacji strukturalnej osiągał wartości rzędu 10^{-4} - $10^{-5}[\text{s}]$ można było obserwować gwałtowny spadek wartości maksimum strat dielektrycznych charakterystyczny dla procesu krystalizacji. Przy czym im wyższe były, zastosowane temperatura i ciśnienie, tym szybciej przebiegał proces (rys.5.2.1.11 i 5.2.1.12).



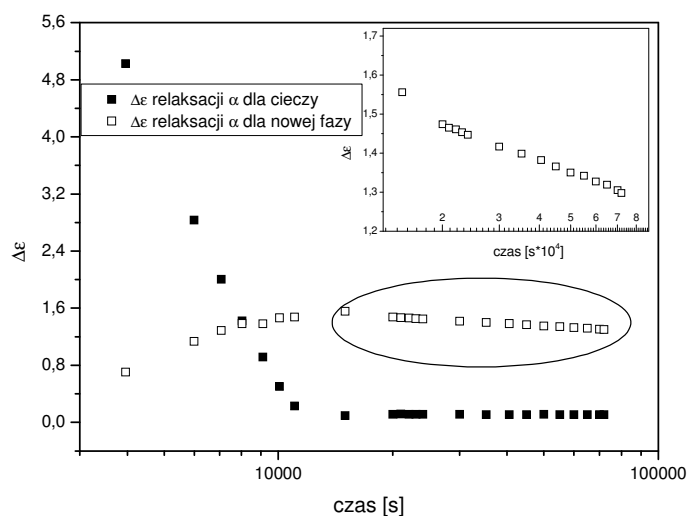
Rys. 5.2.1.11 „Krystalizacja” m-fluoroaniliny w wysokim ciśnieniu.

Okazało się również, że jeśli proces ten zostanie zapoczątkowany i w trakcie jego trwania zmienione zostanie ciśnienie tak, że czas relaksacji α znacznie się wydłuży, to będzie on nadal trwał, tyle, że wydłuży się czas tworzenia nowej fazy (rys. 5.2.1.12b). Ten ostatni eksperyment jest odpowiedzią na zarzut, dlaczego w doświadczeniach opisywanych przeze mnie wcześniej, przyczyną spadku amplitudy relaksacji α nie może być częściowa „krystalizacja”.



Rys. 5.2.1.12 „Krystalizacja” m-fluoroaniliny dla (a) $T=252\text{K}$ i $P=0.7\text{GPa}$, oraz (b) zapoczątkowana w identycznych warunkach jak na rysunku (a) po czym ciśnienie zostało podniesione do $P=0.9\text{GPa}$ w celu lepszej obserwacji zachowania relaksacji α

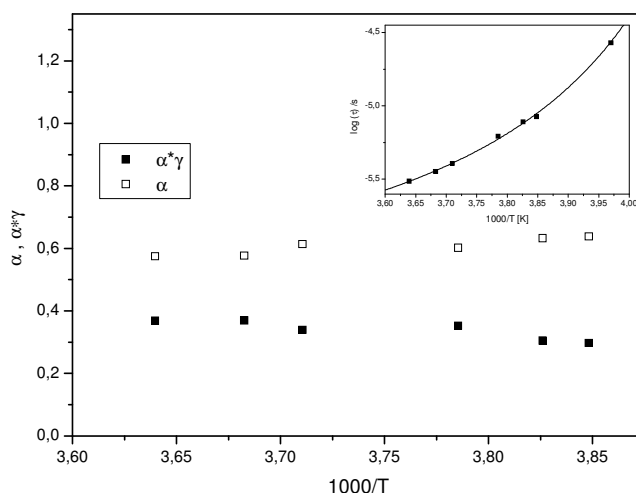
Warto również zauważyć, że w trakcie trwania procesu „krystalizacji”, pik relaksacji α nie tylko obniża się, ale też do pewnego momentu przesuwają w kierunku wyższych częstotliwości. Szczególnie dobrze jest to widoczne na rysunkach 5.2.1.12 (a) i (b). Nie wiadomo, jednak, czy jest to spowodowane zmianami strukturalnymi zachodzącymi wewnątrz próbki czy też wydzielaniem się dużej ilości ciepła w pierwszej fazie przejścia. Natomiast, we wszystkich badanych przypadkach widać wyraźnie, że po zaniknięciu piku relaksacji α w widmie obecny jest nowy pik o zupełnie innej charakterystyce niż wcześniej obserwowany pik relaksacji strukturalnej.



Rys.5.2.1.13 Zmiana siły relaksacji strukturalnej dla cieczy przechłodzonej (pełne punkty) i dla nowej fazy (punkty puste) w czasie trwania przejścia do fazy wysokociśnieniowej w m-FA. Obszar zaznaczony owalem pokazany jest we wstawce w powiększeniu

Na rysunku 5.2.1.13 przedstawiono jak zmienia się siła relaksacji procesów widocznych w czasie przejścia do nowej fazy. Warto zauważyć, że amplituda piku widocznego w nowej fazie, po początkowej fazie wzrostu, cały czas nieznacznie spada (aż do przerwania pomiarów, po 20h w $P=0.9\text{GPa}$, $T=252\text{K}$). Oznacza to, że nowa faza nie jest stabilna i prawdopodobnie po bardzo długim czasie oczekiwania można by obserwować zaniknięcie tego procesu relaksacyjnego. Byłoby to znakiem utworzenia się stabilnego kryształu. Badania za pomocą spektroskopii dielektrycznej w żaden sposób nie mogą dać odpowiedzi, z jaką fazą mamy do czynienia i czy jest to faza amorficzna jak w przypadku trifenylofosfiny [188], czy też plastyczna. Porównanie z innymi związkami tworzącymi fazy plastyczne pozwala przypuszczać, że jest to właśnie taka faza. Najbliższe moim obserwacjom byłoby zachowanie adamantanonu [186]. Związek ten tworzy dwie fazy I i II. Faza I została opisana jako faza plastyczna, natomiast faza II była do niedawna uważana za stabilną fazę krystaliczną. Okazało się jednak, że badania dielektryczne również w tej fazie ujawniają pik relaksacyjny, który jest niższy i szerszy w porównaniu z pikiem z fazy I. Podobnie jak w opisywanym przeze mnie przypadku (patrz rys. 5.2.1.12) widma te muszą być opisane funkcją Havriliaka-Negami, ponieważ w odróżnieniu od widm w fazie I nachylenie lewej strony piku relaksacyjnego jest wyraźnie różne od 1. W przypadku m-FA najlepsze dopasowania otrzymane zostały dla $\alpha \sim 0.6$, $\alpha*\gamma \sim 0.35$. Natomiast dopasowanie zależności czasów relaksacji od temperatury funkcją VFTH (równ.3.1.3.1) przedstawione w insercie do rysunku

5.2.1.14 jak i wyznaczoną stąd wartość $T_g=234K$ należy traktować jako zgrubne oszacowanie, ponieważ dostępny zakres temperatur był bardzo wąski i bardzo daleki od T_g .



Rys.5.2.1.14 Zależność parametrów kształtu od temperatury dla piku relaksacyjnego w nowej fazie m-FA. W insercie zależność czasów relaksacji dla tego piku od temperatury

Oczywiście bez badań strukturalnych nie można rozstrzygnąć, z jakim rodzajem fazy mamy do czynienia. Oprócz faz plastycznych, bowiem, do których porównywałam znaną w m-fluoroanilinie fazę, w literaturze istnieje jeden opisany przypadek przejścia do drugiej fazy amorficznej tzw. glacialnej, który również charakteryzuje się pikiem niższym i szerszym, oraz występującym przy niższych częstościach niż relaksacja α obserwowana przed rozpoczęciem przejścia [188]. Niestety, ze względu na to, że stosowane ciśnienia są rzędu 1GPa w obecnej chwili, badania strukturalne nie są dostępne. Nadzieję budzi fakt, że w ostatnim czasie w trakcie eksperymentów prowadzonych w ciśnieniu atmosferycznym A. Reiserowi udało się zaobserwować, zarówno, normalną krystalizację m-fluoroaniliny z temperaturą topnienia $T_m=229K$ jak i w pojedynczym przypadku powstanie fazy, która może być opisywaną przeze mnie fazą [183]. O ile jednak normalną krystalizację udało mu się wywołać w sposób powtarzalny, o tyle na uzyskanie tej drugiej fazy w ciśnieniu atmosferycznym, jak sam autor przyznał nie udało się znaleźć żadnej recepty. Być może w takim razie, kluczem do wytłumaczenia czy zaskakujące własności m-fluoroaniliny są spowodowane pojawieniem się fazy/faz(?) plastycznych jest po prostu znalezienie recepty na powtarzalne otrzymywanie w ciśnieniu atmosferycznym zarówno fazy krystalicznej jak i fazy obserwowanej przeze mnie w wysokich ciśnieniach. Pomocne mogłyby się również okazać badania m-toluidyny, w którym to związku również zaobserwowano możliwość utworzenia się innej fazy stałej [189]. Jak napisali autorzy wspomianej pracy, faza ta jest bardziej

nieuporządkowana niż normalna faza krystaliczna tego związku. Niestety i w tym wypadku, autorzy nie znaleźli sposobu na powtarzalne otrzymywanie opisywanej fazy.

5.2.2 Szereg alkoholi polihydroksylowych

Jak widać na przykładzie 3-fluoroaniliny, dynamika cieczy tworzących wiązania wodorowe może być bardzo skomplikowana. Okazuje się, że w ramach całej grupy cieczy z wiązaniami wodorowymi można obserwować bardzo różne typy zachowań. Bez wątpienia część tych różnic wynika z różnic w sile wiązań wodorowych i struktur utrzymywanych przez te oddziaływania w cieczy. W następnym podrozdziale chciałabym omówić zmianę zachowania relaksacji β w szeregu alkoholi polihydroksylowych: sorbitol-ksylitol-treitol-glicerol. Szereg ten jest niezwykle ciekawy, bowiem na jego końcach stoją przedstawiciele dwóch różnych typów, jeżeli weźmiemy pod uwagę podział A. Kudlika (patrz rozdział 3.3). Z jednej strony sorbitol - to jeden z najczęściej badanych przedstawicieli typu B, z drugiej strony sztandarowy przykład typu A - glicerol. W dwóch kolejnych pracach A. Döss i współautorzy [157,190] prześledzili zmiany w dynamice cieczy przechłodzonych tworzonych przez te związki poddając próbki badaniom w funkcji temperatury dla ciśnienia atmosferycznego za pomocą spektroskopii dielektrycznej oraz NMR. Wyznaczyli oni między innymi jak zmienia się w tym szeregu kruchość i energia aktywacji procesu β i otrzymali następujące wartości:

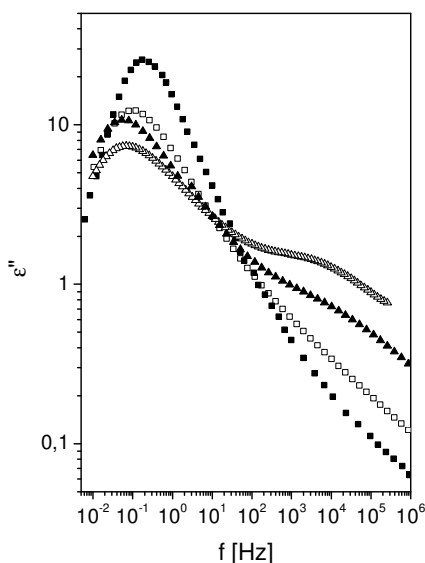
	m	E_{β} [kJ/mol]	τ_0 [s]
glicerol	57		
treitol	79	43	$2.5 \cdot 10^{-12}$
ksylitol	94	52	$1.0 \cdot 10^{-15}$
sorbitol	128	60.5	$1.3 \cdot 10^{-17}$

Tab. 5.2.2.1 Porównanie wartości parametru kruchości (m), oraz energii aktywacji (E_{β}) i czynnika przedwykładniczego (τ_0) dla procesu β w szeregu badanych alkoholi polihydroksylowych.

Analizując zmianę wartości parametru kruchości można wyciągnąć wnioski, co do struktur tworzących się dzięki wiązaniom wodorowym. O ile w glicerolu bardzo mała kruchość świadczy o tworzeniu się sieci utrzymywanej przez ten rodzaj oddziaływań, o tyle w ksylitolu i zwłaszcza w sorbitolu, prawdopodobnie ze względu na przeszkody steryczne, wiązania wodorowe mają o wiele mniejsze znaczenie. Prowadzi to w rezultacie do znacznego odejścia temperaturowej zależności czasów relaksacji α od przewidywań modelu Arrheniusa. Parametr kruchości, bowiem, dla tych związków przybiera wartości porównywalne z wartościami dla cieczy van der Waalsowskich. Ponieważ podobnie do parametru kruchości

zmienia się również szerokość pików relaksacji α w omawianym szeregu, przyjmuje się, że również w tym parametrze oddzwierciedlona jest zmiana w sposobie, w jaki cząsteczki są ze sobą związane poprzez wiązanie wodorowe. Najlepszym dowodem na poparcie tezy, że zupełnie inaczej powiązane są ze sobą cząsteczki glicerolu i sorbitolu jest wynik, jaki otrzymano obserwując zachowanie relaksacji spinowo – sieciowej w selektywnie deuterowanych próbkach glicerolu i sorbitolu [157,190]. Porównywano zachowanie próbek z deuterowanymi grupami –OD z próbkami z deuterowanymi grupami –CD, przy czym w przypadku glicerolu było to D₅, natomiast dla sorbitolu D₄ gdzie deuterowane były tylko grupy końcowe. Okazało się, że, podczas gdy dla sorbitolu w obu przypadkach badana relaksacja zmieniała się z temperaturą w ten sam sposób o tyle dla glicerolu można było obserwować znaczne różnice w zachowaniu próbek z deuterowanymi grupami hydroksylowymi w stosunku do próbek, w których deuterowany był szkielet. Świadczy to o tym, że faktycznie w glicerolu wodory grup hydroksylowych są silnie związane poprzez wiązania wodorowe w strukturę przypominającą sieć. Natomiast nie obserwuje się tego dla sorbitolu, dzięki czemu wszystkie wodory wykazują taką samą ruchliwość.

Jednym z rysunków najlepiej obrazujących zmiany w dynamice, zarówno relaksacji α jak i β w badanym szeregu, jest porównanie widm dla prawie tych samych czasów relaksacji α (rysunek 5.2.2.1)

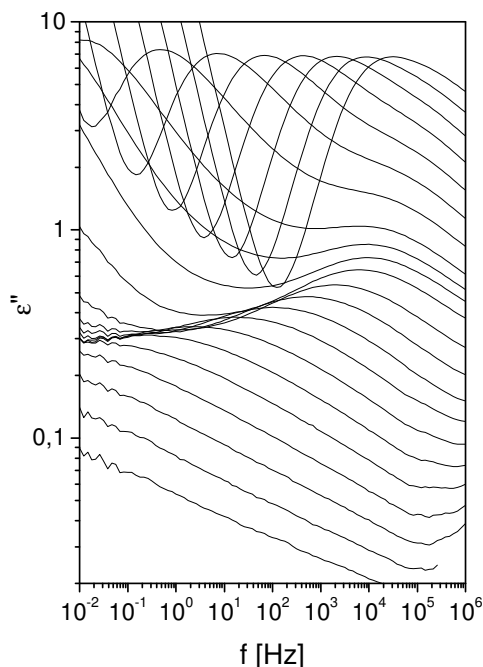


Rys. 5.2.2.1 Porównanie widm strat dielektrycznych w szeregu polialkoholi dla podobnych czasów relaksacji α (■) glicerol T=195K, (□) treitol T=230K, (▲) ksylitol T=254K, (△) sorbitol T=274K (za publikacją [190])

Temperatury, w których zostały zarejestrowane prezentowane na tym rysunku widma, zostały tak dobrane, aby czasy relaksacji α były jak najbardziej zgodne. Na rysunku tym widać bardzo wyraźnie zmianę dynamiki procesów drugorzędowych od skrzydła nadmiarowego do relaksacji β . Ponadto, bardzo ciekawy wynik można otrzymać analizując jak zmieniają się wysokości poszczególnych relaksacji. Okazuje się, że suma $\Delta\epsilon_\alpha + \Delta\epsilon_\beta$ dla sorbitolu, ksylitolu i treitolu przybiera wartości 44 ± 2 . Co oznacza, że obniżanie siły relaksacji α jest kompensowane przez wzrost siły relaksacji β w badanym szeregu.

SORBITOL

Jednym z najczęściej badanych niskocząsteczkowych związków tworzących wiązania wodorowe jest sorbitolu [101],[110],[148],[191],[192],[193],[194],[195]. Ma to kilka uzasadnień. Oprócz oczywistej zalety, jaką jest duży moment dipolowy i wysokie (jak na związek małowcząsteczkowy) T_g , sorbitol ma jeszcze inną zaletę: ze względu na swoje podobieństwo z glukozą bywa wykorzystywany w dyskusji na temat zachowania monocukrów. Należy również wziąć pod uwagę fakt, że sorbitol jest środkiem szeroko stosowanym w przemyśle spożywczym i kosmetycznym. Widma temperaturowe dla sorbitolu przedstawione są na rysunku 5.2.2.2.



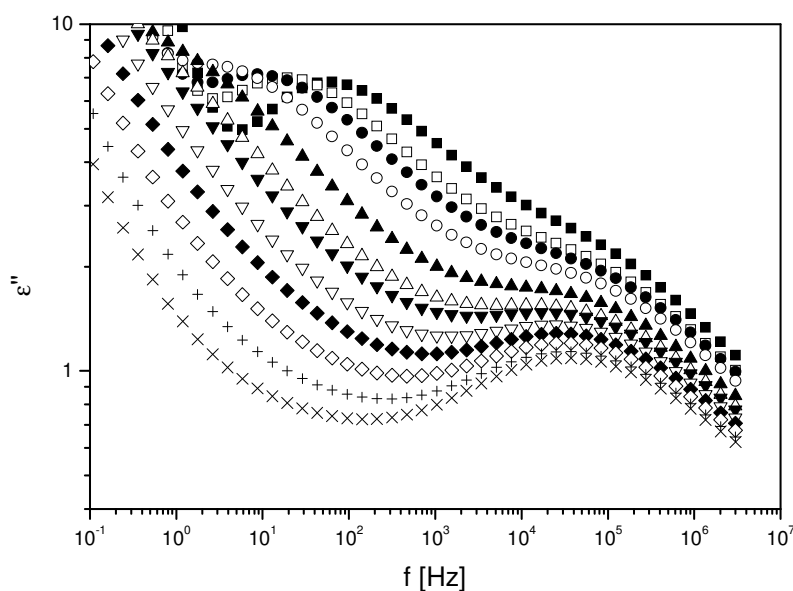
Rys. 5.2.2.2 Zmiana z temperaturą widm sorbitolu. Widma zarejestrowano w zakresie temperatur 298 -124K dla ciśnienia atmosferycznego

Jeżeli weźmiemy pod uwagę kruchość tego związku wynoszącą 128 (dla czasu relaksacji α równym 1s), pozwalającą sklasyfikować sorbitol jako materiał bardzo kruchy, możemy wyciągnąć wniosek, że podobnie jak m-FA, sorbitol nie tworzy sieci utrzymywanej przez wiązanie wodorowe (wówczas kruchość byłaby o wiele mniejsza).

Bardzo ciekawą własnością sorbitolu jest szeroki pik relaksacji α , którego szerokość połówkowa wynosi ponad 3 dekady. Natomiast zależność temperaturowa czasów relaksacji α wykazuje zmianę w 300K i podobnie jak dla cieczy obserwowanych przez F. Stikela, musi być opisana dwoma równaniami VFT o różnych zestawach parametrów [196].

W temperaturach bliskich T_g pojawia się bardzo dobrze wykształcony, szeroki pik relaksacji β . Warto zauważyć, że tak jak dla m-FA, relaksacja β w sorbitolu również zmienia swoją zależność temperaturową na słabszą dla niższych temperatur. Dla danych otrzymanych w ciśnieniu atmosferycznym pokazane to zostało przez Fujimę [109].

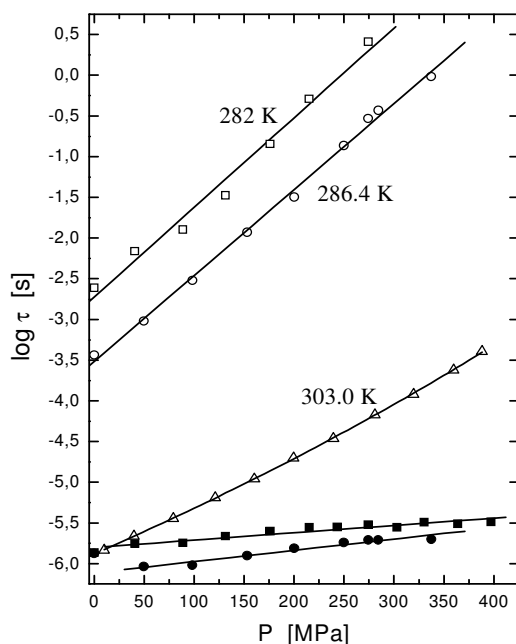
Ponieważ, jak już wspominałam, badania temperaturowe tego związku w ciśnieniu atmosferycznym były przedmiotem wielu innych prac, ja chciałabym się skupić na wynikach otrzymanych w warunkach wysokiego ciśnienia.



Rys. 5.2.2.3 Widma start dielektrycznych w sorbitolu otrzymane dla $T = 282K$ w zakresie ciśnień $P=0.1-400MPa$

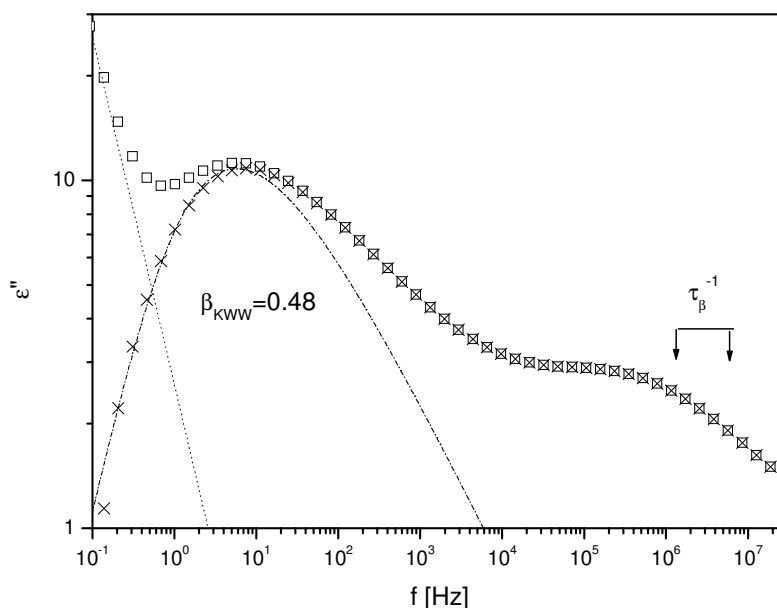
Widma otrzymane w warunkach wysokiego ciśnienia pokazane zostały na rys. 5.2.2.3. Na rysunku tym można zaobserwować, że z lewej strony relaksacji α pojawia się

przewodnictwo, które w odróżnieniu od zwykłego przewodnictwa stałoprądowego nie przesuwają się z podwyższaniem ciśnienia do niższych częstości. Wynikiem jest przykrycie przez to przewodnictwo lewej strony relaksacji α w ciśnieniach bliskich P_g . Okazuje się, że ten dodatkowy wkład do przewodnictwa stałoprądowego jest cechą charakterystyczną nie tylko dla alkoholi polihydroksylowych, ale i cukrów [36,158,197]. Jego pojawienie wiąże się z przewodnictwem protonowym związanym z wiązaniami wodorowymi [198]. W widmach uzyskanych w warunkach izotermicznych (rys.5.2.2.3), podobnie jak w warunkach izobarycznych, można zaobserwować dwa procesy relaksacyjne: α i β . Zależności czasów relaksacji otrzymane dla różnych temperatur pokazane zostały na rysunku 5.2.2.4. Na rysunku tym widać wyraźnie, że powyżej P_g relaksacja β zależy słabo od ciśnienia. Objętość aktywacji dla tego procesu wynosi 5 ± 1 ml/mol. Objętość aktywacji tego procesu jest bardzo mała jak na relaksację JG, jednak być może nie powinna ona dziwić biorąc pod uwagę fakt, że jeżeli oszacujemy objętość aktywacji dla procesu α również otrzymamy wartość stosunkowo niewielką. Na przykład wartość ta wyznaczana w ciśnieniu atmosferycznym, w punkcie, dla którego $\tau_\alpha = 1$ s wynosi zaledwie 33.3 ml/mol. Natomiast w szkło, relaksacja β przestaje się przesuwać ze zmianą ciśnienia, co najlepiej zostało pokazane w publikacji S. Pawlusa [113].



Rys. 5.2.2.4 Czasy relaksacji strukturalnej (symbole otwarte) i drugorzędowej (symbole zamknięte) sorbitolu w funkcji ciśnienia dla różnych temperatur. Dla $T=303$ K dane tylko dla relaksacji α .

Czas relaksacji β nie jest, również, wrażliwy na starzenie się szkła, a nawet w niektórych przypadkach autorzy twierdzili, że czas ten się skraca [101,148,194]. Należy jednak zauważyć, że tak jak w innych przypadkach, w czasie starzenia szkła zmniejsza się wyraźnie wysokość pików β . Jeżeli spróbujemy zastosować model sprzężeniowy do widm otrzymanych zarówno w warunkach normalnego, jak i wysokiego ciśnienia okazuje się, że jako położenie relaksacji prymitywnej wskazuje on obszar, na którym widoczny jest pik β (rys.5.2.2.5). Należy tu zauważyć, że funkcja KWW była dopasowywana tylko do lewej strony pików α , ponieważ prawa strona jest poszerzona ze względu na występowanie dwóch efektów. Jednym jest wpływ oddzielającego się pików β , drugim zaś istnienie różnych struktur powiązanych poprzez wiązanie wodorowe, przez co rozkład czasów relaksacji α zwiększa się i tym samym poszerza się pik α .



Rys.5.2.2.5 Przykładowe widmo sorbitolu dla $T=286.4\text{K}$ $P=250\text{MPa}$ zmierzone i po odjęciu przewodnictwa (dopasowanie zaznaczone linią przerywaną). Na rysunku pokazane jest również dopasowanie funkcji KWW oraz zakres w którym zgodnie z przewidywaniem modelu sprzężeniowego powinna się znajdować relaksacja JG

Z porównania widm otrzymanych w ciśnieniu atmosferycznym i podwyższonym wynika, że podniesienie ciśnienia powoduje większą separację pomiędzy procesami α i β i zgodnie z przewidywaniami CM towarzyszy temu zjawisku poszerzenie pików α . Dzięki temu w wysokim ciśnieniu można z większą dokładnością wyznaczyć czasy relaksacji β . Opierając

się na tej obserwacji M. Paluch prowadził pomiary izobaryczne w wysokim ciśnieniu [113] i potwierdził przewidywania Fujimy [109], że w temperaturowej zależności czasów relaksacji β następuje zmiana nachylenia. Przy okazji M. Paluch wykazał bardzo zaskakującą własność relaksacji β . Otóż, wyniki zależności temperaturowych czasów relaksacji β otrzymane dla procesu β w różnych ciśnieniach układają się na jednej linii (bez żadnego przesunięcia po osi Y). Jest to zachowanie bardzo nietypowe i obserwowane dotychczas tylko dla sorbitolu i ksylitolu. Prawdopodobnie jest to kolejny przykład zmian wpływu wiązania wodorowego na dynamikę sorbitolu wraz ze zmianą warunków termodynamicznych. Bowiem, nawet dla cieczy, dla których objętość aktywacji procesu β był bliska 0 (ftalany) można było obserwować dla wyższych ciśnień przesunięcie czasów relaksacji w kierunku dłuższych wartości.

W wielu publikacjach, w których stosowano różne metody badawcze, stwierdzano, że relaksacja β w sorbitolu jest relaksacją typu JG [83],[190],[199]. Niektóre cechy obserwowane przeze mnie w warunkach wysokiego ciśnienia potwierdza tą opinię. Są to: zależność czasów relaksacji β od ciśnienia powyżej P_g , większa separacja procesów α i β połączona z poszerzaniem się pików α w wysokich ciśnieniach, zgodność położenia pików β z przewidywaniami CM. Jest jednak kilka zaskakujących cech tego procesu, które mogą budzić pewne wątpliwości, co do pochodzenia procesu β . Należy do nich: mała objętość aktywacji tego procesu, niezależność czasów relaksacji od ciśnienia w szkle, niezależność czasów relaksacji β na starzenie szkła, czy wreszcie w obszarze czasów relaksacji β ułożenie wszystkich izoterm na jednej linii. Prawdopodobnie te wątpliwości skłoniły R.Casaliniego i C. M. Rolanda do dopasowania do widma sorbitolu otrzymanego w szkle osobnych funkcji CC - dla pików relaksacji β i funkcji potęgowej dla wkładu widocznego przy niższych częstościach [200]. Po dodaniu obu otrzymanych wyników i porównaniu z danymi eksperymentalnymi, autorzy Ci pokazali, że do dobrego dopasowania brakuje jeszcze jednej funkcji opisującej zachowanie pomiędzy dopasowywanymi przez nich zjawiskami. W ten sposób chcieli oni wykazać, że w sorbitolu istnieje skrzydło nadmiarowe i relaksacja β nie jest relaksacją JG. Niestety, prawdopodobnie nie wzięli oni pod uwagę istnienia dodatkowego wkładu do przewodnictwa, o którym wspominałam powyżej a które, ponieważ nie jest wrażliwe na ciśnienie, musi być widoczne w widmie również poniżej ciśnienia zeszklenia. Bardzo możliwe jest w takim razie, że skrzydło nadmiarowe, którego istnienie w badanym przez siebie widmie wykazali, jest w rzeczywistości wysokoczęstotliwościowym skrzydłem relaksacji α . O prawdziwości takiego poglądu może świadczyć fakt, że wartość parametru

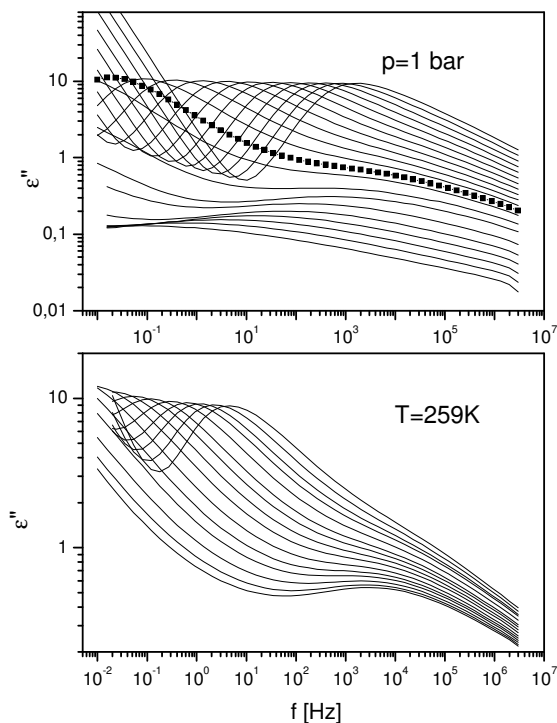
nachylenia prostej (w skali podwójnie logarytmicznej), którą dopasowywali jako wysokoczęstotliwościowe skrzydło relaksacji α , jest bardzo różna od parametru nachylenia wysokoczęstotliwościowego zbocza relaksacji α wyznaczonego dla widm gdzie cały pik α jest dobrze widoczny.

W takim razie przyczyna dla budzących wątpliwości właściwości relaksacji β musi leżeć gdzie indziej. Najczęściej tłumaczy się je specyfiką wiązań wodorowych. Otóż, sugeruje się, że w sorbitolu mogą istnieć dwie przeciwstawne tendencje [36]. Jedna, „normalna”, która tak jak w cieczach van der Waalsowskich ze wzrostem ciśnienia powoduje większe bariery związane z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi i tym samym spowalnia relaksację β . Natomiast druga tendencja „anormalna”, która związana jest ze zmianą struktury cieczy spowodowaną osłabianiem siły wiązania wodorowego dla wyższych wartości temperatury – ciśnienia powoduje wzrost ruchliwości cząstek cieczy i przyspiesza relaksację β . Ta druga tendencja powoduje, że ciecz dla coraz wyższych ciśnień coraz bardziej przypomina ciecz van der waalsowską. A zmiana oddziaływań dla widm porównywanych w warunkach izochronicznych powoduje poszerzenie piku α i tym samym większą separację pików relaksacji α i β . Należy też zauważyć, że ponieważ tendencje te są przeciwne w stosunku do siebie, jako obraz wypadkowy, dostajemy bardzo małą objętość aktywacji procesu β i brak zmiany (lub delikatne skrócenie) czasu relaksacji β ze starzeniem szkła. I chociaż można temu rozumowaniu zarzucać, że nie zostało jak dotąd potwierdzone przez żadną metodę eksperymentalną czy też teoretyczną, jednak trudno nie przyznać racji, że faktycznie istnienie tych dwóch przeciwstawnych trendów tłumaczy dobrze wszystkie anomalie, które obserwujemy w sorbitolu zarówno dla relaksacji α jak i β . Dodatkowo zaś, wszelkie dotychczasowe próby wykazania, że w sorbitolu istnieje druga, wolniejsza relaksacja drugorzędowa, którą można by za pomocą różnych metod (stosowanie podwyższonego ciśnienia, starzenia szkła czy wreszcie kombinacji tych dwóch metod) wydobyć spod piku β spełzło na niczym. Należy tu jednak przypomnieć, że istnienie dodatkowego przewodnictwa, niewrażliwego na ciśnienie bardzo utrudnia czy wręcz uniemożliwia dokładną obserwację zachowania tej części widma strat dielektrycznych, w której powinno się obserwować poszukiwaną relaksację (niskie częstotliwości). Ponadto, na podstawie porównania wyników dielektrycznych z wynikami otrzymanymi innymi metodami za każdym razem relaksacja omawiana przeze mnie jest opisywana jako JG. Zwłaszcza przekonujące są dwa wyniki uzyskane metodą spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego:

- wykazano, że w temperaturach odpowiadających występowaniu relaksacji β wodory grup końcowych i wodory grup wewnętrznych zachowują się tak samo, co oznacza, że cała cząsteczka wykonuje ten sam rodzaj ruchu (co jest podstawowym warunkiem relaksacji JG) [190]
- wykazano, że relaksacje α i β są sprzężone co jest warunkiem wymaganym dla relaksacji JG zgodnie z modelem sprzężeniowym [199]

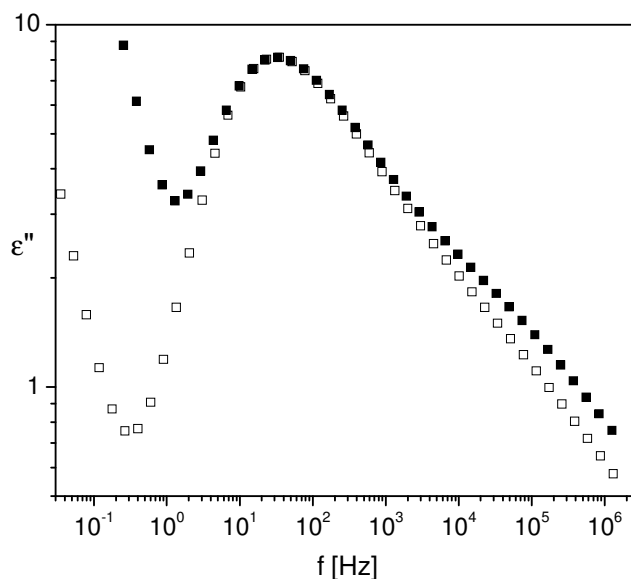
KSYLITOL

Zachowanie ksylitolu jest bardzo podobne do zachowania jego dłuższego analogu. Również w tym wypadku obserwujemy dwie relaksacje: α i β . Ciekawy jest fakt, że relaksacja β w ksylitolu jest słabsza i oddziela się w temperaturach/ciśnieniach nieco bliższych T_g/P_g niż to jest w przypadku sorbitolu, więc dla wyższych temperatur w widmie widać pik α i skrzydło nadmiarowe (rys. 5.2.2.6). Jednak blisko T_g (poniżej 250K w ciśnieniu atmosferycznym - widmo zaznaczone punktami na rys. 5.2.2.6) można już wyraźnie obserwować zakrzywienie tego skrzydła nadmiarowego i tworzenie się wyraźnego piku relaksacji β .



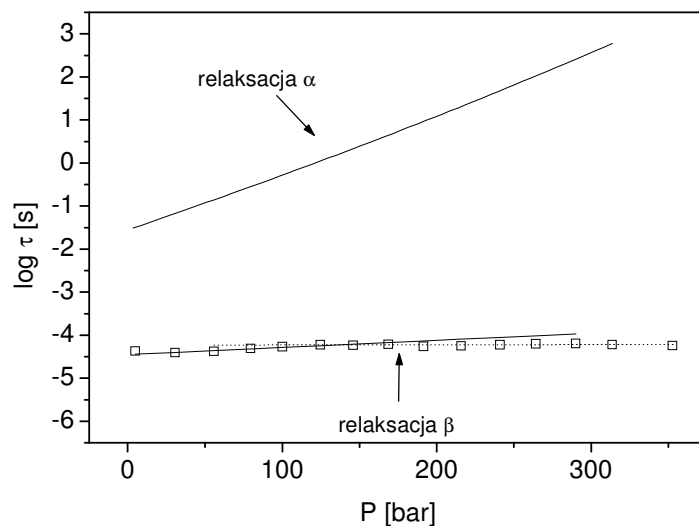
Rys. 5.2.2.6 Widma strat dielektrycznych ksylitolu (a) dla ciśnienia atmosferycznego w zakresie temperatur 272-178K (b) dla temperatury 259K w zakresie ciśnień 0.1- 352MPa

Podobnie jak dla sorbitolu, w warunkach podwyższonego ciśnienia obserwujemy większą separację pomiędzy pikami α i β (rys.5.2.2.7).



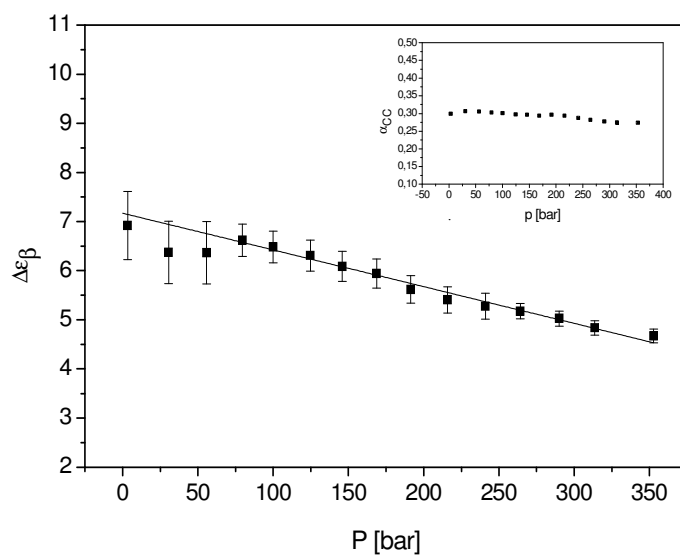
Rys. 5.2.2.7 Porównanie widm dielektrycznych ksylitolu w warunkach (□) $T=262\text{K}$ $P=0.1\text{MPa}$, (■) $T=272\text{K}$ $P=190\text{MPa}$. Warunki zostały tak dobrane, aby czasy relaksacji α się pokrywały.

Również i w tym wypadku jest to spowodowane bardzo małą objętością aktywacji procesu β (rys.5.2.2.8). Warto zauważyć tą samą prawidłowość, jak w przypadku sorbitolu, mianowicie: jeżeli dopasujemy prostą tylko początkowe punkty to otrzymamy objętość aktywacji o wartości $\Delta V=8\text{ml/mol}$. Jednak to samo dopasowanie, tyle, że do punktów dla ciśnień wyższych niż 125MPa w (czasy $\tau_\alpha > 1\text{s}$) daje wartość objętości aktywacji około 1ml/mol . Widać, więc, że ze zbliżaniem się do fazy szklistej relaksacja β przestaje być wrażliwa na zmiany ciśnienia. Na omawianym rysunku przedstawiono, także czasy relaksacji α , do których dopasowano funkcję pVFT (równ.3.1.4.2) i otrzymano następujący zestaw parametrów: $\log \tau_{\text{atm}} = -1.55$, $P_0 = 27.9\text{kbar}$, $D_P = 34.1$.



Rys. 5.2.2.8 Zależność logarytmów czasów relaksacji α (■) i β (□) ksylitolu od ciśnienia. Czasy relaksacji α dopasowano funkcją pVFT (równ.3.1.4.2) natomiast czasy relaksacji β dopasowano do równania aktywacyjnego (równ.3.1.4.1). Dopasowania w zakresie niższych (<150MPa) i wyższych ciśnień prowadzą do dwóch różnych wartości objętości aktywacji

Warto, również, zwrócić uwagę na fakt, że podobnie jak dla pomiarów w funkcji temperatury, przy podwyższaniu ciśnienia $\Delta\epsilon$ pików β w obydwu przypadkach (ksylitol, sorbitol) wyraźnie maleje, co pokazano na przykładzie ksylitolu na rysunku 5.2.2.9.



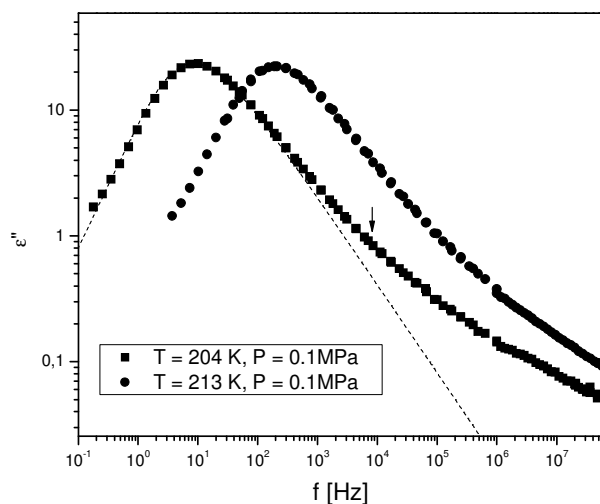
Rys. 5.2.2.9 Zależność $\Delta\epsilon_{\beta}$ od ciśnienia dla ksylitolu w temperaturze $T=259K$. W insercie pokazano zachowanie parametru kształtu α_{CC} .

Zachowanie ksylitolu zgadza się z wszystkimi obserwacjami, które uzyskane były wcześniej dla sorbitolu, co do małej objętości aktywacji procesu β , niewrażliwości położenia piku β na starzenie szkła, położenia temperaturowych zależności czasów relaksacji β wykonanych w różnych ciśnieniach na jednej linii, zmiany nachylenia prostej (w skali logarytmicznej) opisującej zależność czasów relaksacji β od temperatury. Na tej podstawie możemy wnioskować, że pochodzenie tej relaksacji w obu związkach jest identyczne.

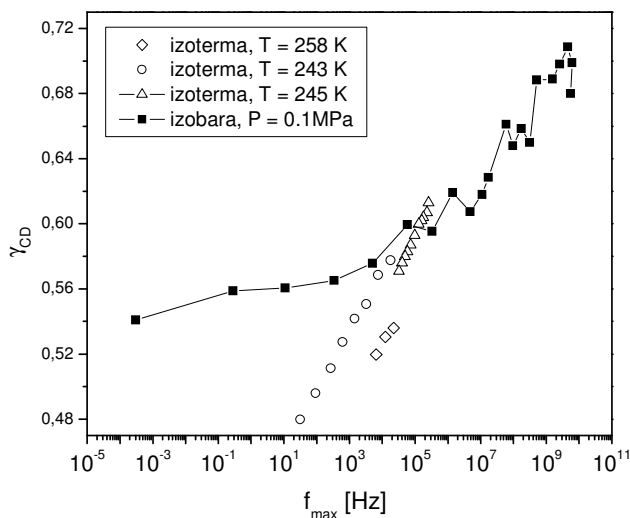
GLICEROL

Chociaż kolejnym związkiem w omawianym szeregu jest treitol, jednak jego dynamika zostanie przedstawiona jako ostatnia. W związku z tym, następną cieczą, która była badana pod kątem różnic w zachowaniu procesów drugorzędowych w warunkach normalnego i podwyższonego ciśnienia jest glicerol. Jak widać z przedstawionych powyżej rozważań dwa dłuższe związki należą do typu B (z dobrze wykształconym pikiem relaksacji β powyżej T_g), natomiast, co już było nieraz wspomniane, glicerol jest jednym z najczęściej badanych i przywoływanych związków typu A, czyli takich, które mają skrzydło nadmiarowe [26],[108],[130],[156],[158],[176],[178],[201]. W koncepcjach, w których traktuje się skrzydło nadmiarowe jako przeciwstawienie do relaksacji β (podejście Rösslera) lub wręcz jako część relaksacji α (model Chamberlina [42,122]) najczęściej na poparcie danego typu rozumowania wykorzystuje się, właśnie, dane otrzymane dla glicerolu. Nie powinien też, zatem, dziwić fakt, że między innymi w tym związku P. Lunkenheimer postanowił przeprowadzić eksperyment z bardzo długim starzeniem (aż do osiągnięcia stanu równowagi) próbki głęboko w stanie szklistym [130]. Ponieważ szczegóły tego eksperymentu opisałam w części teoretycznej, przypomnę tylko, że jako rezultat otrzymał wyraźne zakrzywienie w części widma, w której widoczna powinna być relaksacja β , natomiast wcześniej obserwowano w tym miejscu, właśnie skrzydło nadmiarowe. Tak jak w przypadkach relaksacji β dla sorbitolu i ksylitolu, skrzydło nadmiarowe pojawia się w glicerolu w miarę obniżania temperatury i w pobliżu T_g jest już bardzo dobrze widoczne (Rys.5.2.2.10). Związane jest z tym poszerzanie się piku relaksacji α , co można obserwować, na przykład, poprzez obniżanie się wartości parametru kształtu piku α z dopasowania funkcji Colavida-Davidsona (γ_{CD} - wzór 3.1.5) wraz z przybliżaniem się do temperatury zeszklenia (Rys. 5.2.2.11). Jeśli połączy się te dwie informacje, dodając do tego fakt, że pik relaksacji α jest w glicerolu bardzo wąski $\beta_{KWW} = 0.7$ (dla $T=204K$), nie powinien dziwić fakt, że model sprzężeniowy przewiduje, że skrzydło nadmiarowe powinno być ukrytą relaksacją JG.

Dopasowanie funkcji KWW oraz przewidywana przez CM pozycja pików JG dla $T=204\text{K}$ pokazane są na rysunku 5.2.2.10.



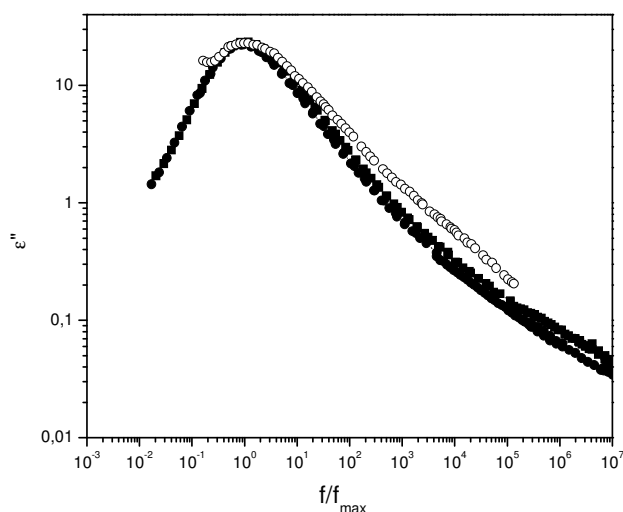
Rys. 5.2.2.10 Przykładowe widma glicerolu z wyraźnie widocznym skrzydłem nadmiarowym w wysokoczęstotliwościowych częściach widm, zarejestrowane w ciśnieniu atmosferycznym dla $T=213\text{K}$ (●) i 204K (■). Linia przerywaną zaznaczono dopasowanie funkcji KWW dla $\beta=0.7$. Strzałka wskazuje położenie maksimum pików β według CM



Rys. 5.2.2.11 Zależność parametru γ_{CD} od położenia maksimum pików α dla glicerolu w różnych warunkach termodynamicznych

Było, zatem, naturalne, że do celów tej pracy próbowano uzyskać dane wysokociśnieniowe dla glicerolu. Na podstawie obserwacji zachowania sorbitolu i ksylitolu,

spodziewanym efektem zastosowania ciśnienia, było otrzymanie szerszego widma i niejako „wyciągnięcie” skrzydła nadmiarowego spod piku relaksacji α , dzięki bardzo małej objętości aktywacji procesu β . Oczywiście, najlepszym efektem byłoby, gdybyśmy mogli zobaczyć zakrzywienie EW. Jednak okazało się, że do badań ciśnieniowych, glicerol jest związkiem wyjątkowo niedogodnym, bowiem jest bardzo słabo wrażliwy na zmiany ciśnienia. Współczynnik dT_g/dP dla tego związku wynosi zaledwie 35K/GPa. Ten fakt w połączeniu z dosyć niskim $T_g=189K$ [202] powoduje, że badanie zachowania gliceryny w pobliżu T_g w warunkach podwyższonego ciśnienia wymaga albo zastosowania bardzo niskich temperatur, albo bardzo wysokich ciśnień. W naszym laboratorium możliwe było jedynie przybliżenie się do T_g , jednak aparatura nie pozwoliła na obserwację zachowania EW gliceryny w fazie szklistej. Mimo tego, dało się zaobserwować spodziewany efekt poszerzenia piku α i znacznego podniesienia skrzydła nadmiarowego w stosunku do danych uzyskanych w ciśnieniu atmosferycznym, co zostało pokazane na rysunku 5.2.2.12.



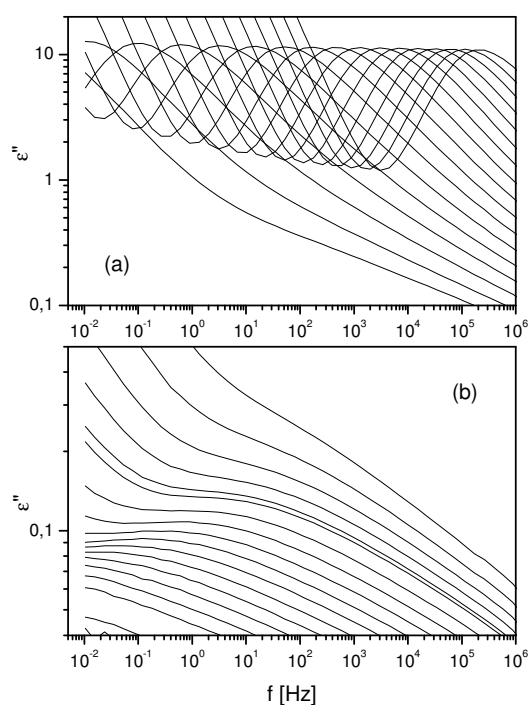
Rys. 5.2.2.12 Widmo glicerolu otrzymane dla $T=243K$, $P=91MPa$ (○). Dla porównania pokazano widma z rysunku 5.2.2.10

Obserwacja ta może stanowić mocny argument za poglądem, że rzeczywiście skrzydło nadmiarowe jest ukrytą relaksacją β oraz, że zachowuje się ona tak jak w sorbitolu i ksylitolu, czyli jest bardzo słabo wrażliwa na ciśnienie. Fakt, że bardzo trudno ją oddzielić od relaksacji α nie powinien dziwić, jeżeli weźmie się pod uwagę, że w ksylitolu rozdzielenie relaksacji α i β następowało znacznie bliżej T_g niż w sorbitolu. Zatem przy zastosowaniu jeszcze wyższych

ciśnien możliwe byłoby jej wydobyć spod pik relaksacji α poprzez uzyskanie jeszcze większej separacji pomiędzy pikami.

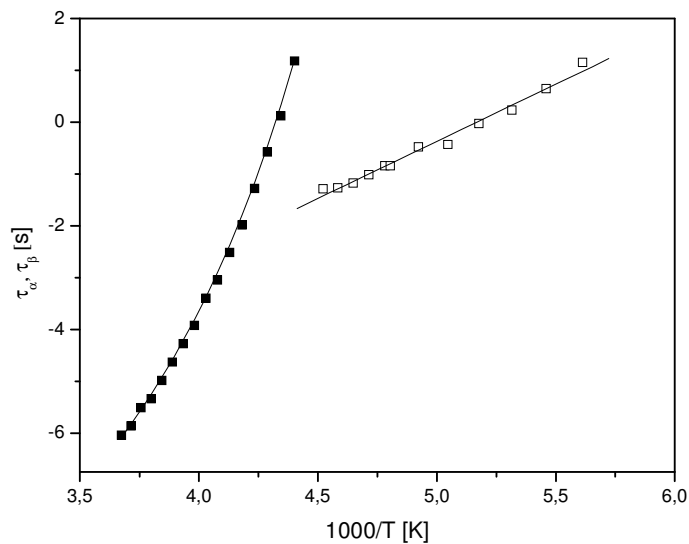
TREITOL

Ponieważ dla glicerolu nie udało się, poprzez zastosowanie wysokich ciśnień, ustalić czy rzeczywiście skrzydło nadmiarowe zamienia się w pik relaksacji β dla odpowiednio dużej separacji procesów α i β i możemy o tym wnioskować tylko na podstawie zachowania dłuższych analogów, zatem szczególne znaczenie powinny mieć badania przeprowadzone w treitolu. Jest to związek o jeden węgiel dłuższy niż glicerol i podobnie jak dla glicerolu w ciśnieniu atmosferycznym, powyżej T_g (224K) w jego widmie można obserwować jedynie relaksację α i EW (rys.5.2.2.13).



Rys. 5.2.2.13 Widma strat dielektrycznych treitolu zarejestrowane w ciśnieniu atmosferycznym dla temperatur:
(a) powyżej T_g (b) poniżej T_g

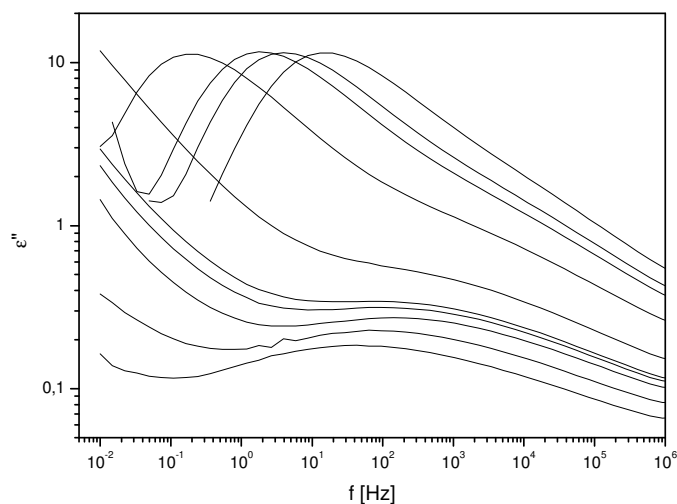
Dopiero głęboko poniżej T_g , w odróżnieniu od glicerolu, można w treitolu zaobserwować zakrzywianie się skrzydła nadmiarowego i pojawienie się relaksacji β . Widma przedstawione na rysunku 5.2.2.13 zostały dopasowane złożeniem funkcji HN (wzór 3.1.4) i CC (wzór 3.2.2.1), a czasy relaksacji wyznaczone na podstawie tych dopasowań przedstawiono na rysunku 5.2.2.14.



Rys. 5.2.2.14 Temperaturowa zależność czasów relaksacji α (■) i β (□) treitolu w ciśnieniu atmosferycznym

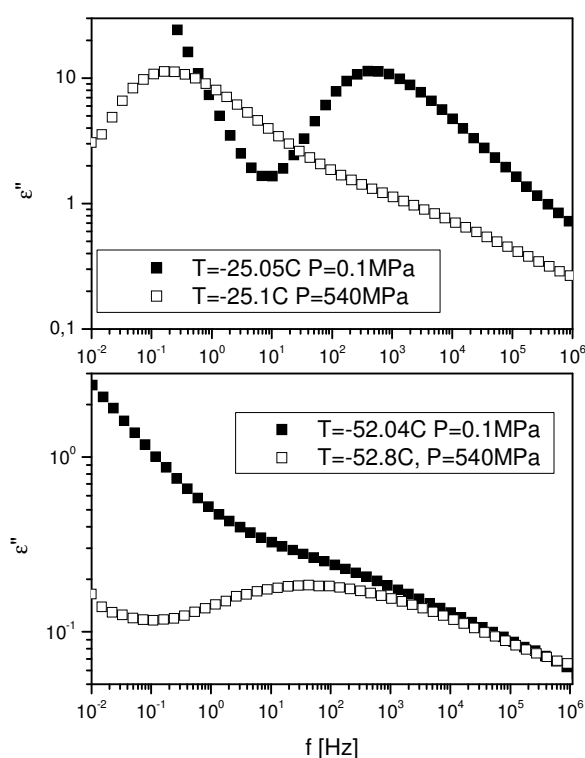
Czasy te dopasowano, odpowiednio, funkcjami VFT (wzór 3.1.3.1) oraz Arrheniusa (wzór 3.1.2.1), i otrzymano następujące wartości: relaksacja α - $\log \tau_\infty = -12.87$, $D_T = 3.2$, $T_0 = 184\text{K}$, oraz relaksacja β - $\log \tau_0 = -11.39$, $E_a = 42\text{kJ/mol}$.

Skoro, zatem, widma otrzymane w ciśnieniu atmosferycznym treitolu wyglądają podobnie do widm glicerolu powyżej T_g , natomiast poniżej tej temperatury przypominają widma ksylitolu, to natychmiast powstaje pytanie jak będzie się ten związek zachowywał w ciśnieniu podwyższonym.



Rys. 5.2.2.15 Widma treitolu otrzymane dla $P=540\text{MPa}$ i temperatur w zakresie 257 - 220K

Z porównania widm prezentowanych na rysunku 5.2.2.13 i 5.2.2.15 widać wyraźnie, że w podwyższonym ciśnieniu skrzydło nadmiarowe zakrzywia się w pik relaksacji β o wiele bliżej T_g . Dzieje się to, bowiem, już na granicy ciecz - szkło, dodatkowo, dla danego czasu relaksacji α , amplituda procesu β jest tak jak w przypadku sorbitolu i ksylitolu wyższa w przypadku badań prowadzonych pod ciśnieniem. Wynika z tego, że podobnie jak w ksylitolu i sorbitolu, także i w treitolu zjawisko, które możemy obserwować w częstościach powyżej maksimum pik relaksacji α to relaksacja β . Z porównania widm uzyskanych w tych samych temperaturach, ale różnych ciśnieniach (rys.5.2.2.16) wynika jeszcze jeden bardzo ważny wniosek.

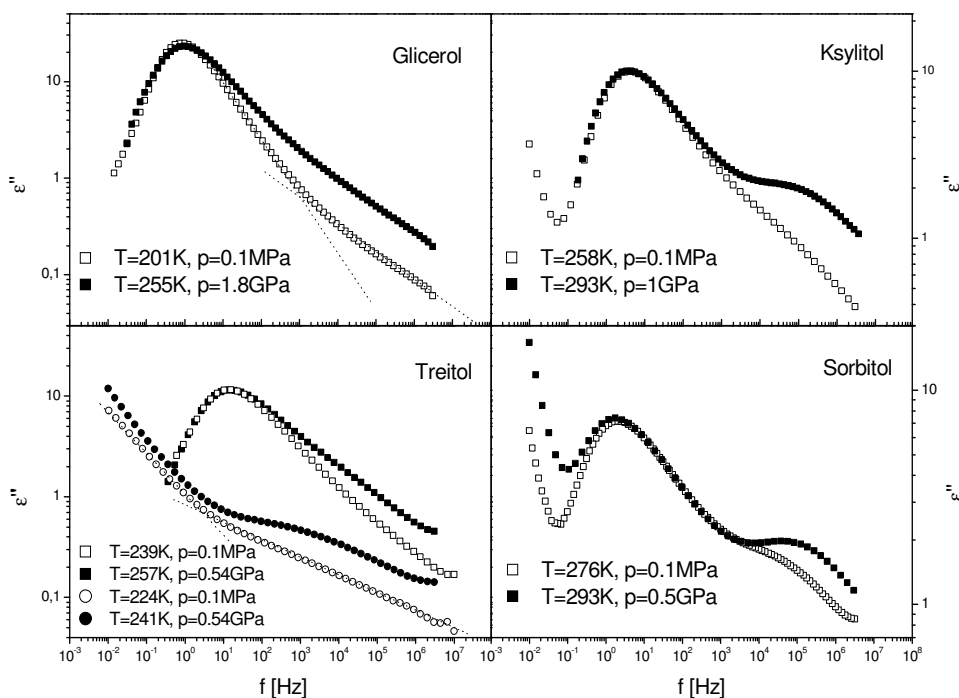


Rys. 5.2.2.16 Porównanie widm treitolu otrzymanych w tych samych temperaturach i różnych ciśnieniach

Jak to opisano w podrozdziale 3.2.1.3, jeden z problemów związanych z relaksacją β dotyczy zależności temperaturowej jej czasów relaksacji. Kilku autorów pokazało, że w sorbitolu i ksylitolu zależność ta nie jest zgodna z prawem Arrheniusa w całym zakresie temperatur. Patrząc na rysunek 5.2.2.14 można zauważyć, że dla $T = 248\text{ K}$ ($1000/T = 4.03$) czas relaksacji wynikający z prawa Arrheniusa (przedłużenie linii prostej dopasowującej czasy relaksacji β) jest dłuższy niż czas relaksacji α dla tej temperatury ($\log \tau_\beta = -2.59$, z czego wynika, że $f_{\max} = 61.5\text{ Hz}$). Natomiast, biorąc pod uwagę fakt, że czasy relaksacji β są w polialkoholach

bądź słabo zależne od ciśnienia (wydłużają się z podnoszeniem ciśnienia), bądź w ogóle niewrażliwe na zmianę tego czynnika, z rysunku 5.2.2.16 wynika jasno, że w ciśnieniu atmosferycznym pik relaksacji β nie może leżeć w przewidywanym miejscu. W takim, bowiem, wypadku zależność ciśnieniowa tego procesu byłaby bardzo skomplikowana. Natomiast patrząc na panel (b) rysunku 5.2.2.16 staje się oczywiste, że poniżej T_g relaksacja β staje się niewrażliwa na zmianę ciśnienia, podobnie jak ma to miejsce w dłuższych analogach.

W podsumowaniu tego podrozdziału chciałabym posłużyć się rysunkiem (rys.5.2.2.17), który chyba najlepiej obrazuje zmianę zachowania procesu drugorzędowego w szeregu sorbitol - ksylitol - treitol - glicerol.



Rys. 5.2.2.17 Porównanie widm alkoholi polihydroksylowych, dla tych samych czasów relaksacji α , uzyskanych w ciśnieniu atmosferycznym i podwyższonym.

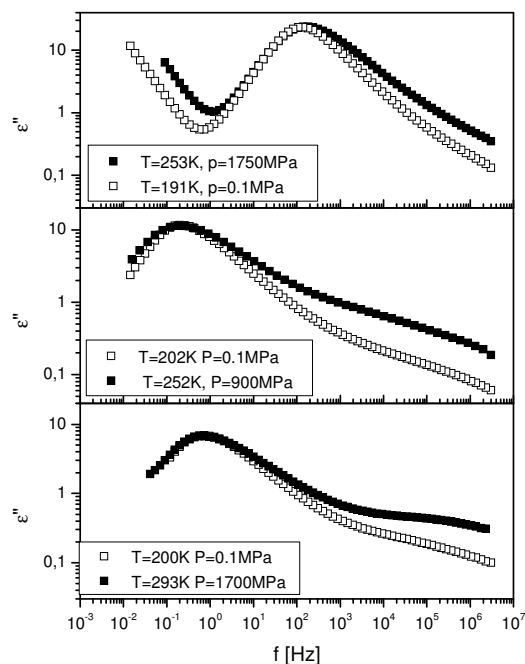
Na rysunku tym widać wyraźnie, że za każdym razem w wysokim ciśnieniu otrzymujemy widma z relaksacją β lepiej wydzieloną i o podwyższonej amplitudzie przy czym im dłuższy łańcuch tym łatwiej rozdzielić obie relaksacje. Szczególnie ważne w tym zestawie są widma treitolu, który powyżej T_g zachowuje się identycznie jak glicerol, natomiast poniżej tej temperatury otrzymujemy obraz spójny z ksylitolem i sorbitolem. Zatem, na tej podstawie, możemy wnioskować, że również w glicerolu skrzydło nadmiarowe jest rzeczywiście

relaksacją β ukrytą pod dominującym pikiem α , a podnoszenie prawego zbocza i poszerzanie się piku relaksacji strukturalnej jest spowodowane właśnie oddzielaniem się relaksacji drugorzędowej. Za pomocą spektroskopii dielektrycznej nie sposób jest jednoznacznie ocenić czy mamy do czynienia w tym wypadku z relaksacją typu JG, jednak badania za pomocą spektroskopii NMR w sorbitolu jednoznacznie pokazują, że jest to właśnie interesujące nas zjawisko. Jedyne, co może budzić wątpliwości to fakt bardzo słabej zależności ciśnieniowej tej relaksacji. Jednak nie powinien on dziwić, jeżeli weźmiemy pod uwagę fakt, że również relaksacje α w całym szeregu są bardzo słabo wrażliwe na zmiany ciśnienia. Objętości aktywacji szacowane dla procesów α w tym szeregu oscylują w granicach 30ml/mol (dla glicerolu wyznaczono dla ciśnienia atmosferycznego i czasu relaksacji 1s nawet tak małą wartość jak $\Delta V=13\text{ml/mol}$), podczas gdy dla cieczy van der Waalsowskich są to zazwyczaj wartości trzycifrowe. Podobnie niewielkie wartości znaleziono dla parametrów dT_g/dP . Świadczy to o dużej roli, jaką odgrywają wiązania wodorowe w całym szeregu. Przy czym najmocniej wpływają one na własności glicerolu a najslabiej na sorbitol, o czym świadczy między innymi rosnąca w szeregu kruchość.

Omawiając zachowanie relaksacji β /skrzydła nadmiarowego w wysokim ciśnieniu w szeregu alkoholi polihydroksylowych należałoby wspomnieć też inną rodzinę związków tego typu. Glikol propylenowy jest jednym ze związków, które wykorzystywany jest do otrzymywania polimerów. Stąd komercyjnie dostępny jest cały szereg poliglikoli propylenowych (monomer-oligomery-polimery) o różnych masach cząsteczkowych. Ponieważ w tej pracy skupiłam się na związkach małych cząsteczkowych, interesujące były najkrótsze związki z tej grupy. W literaturze można znaleźć, że w ciśnieniu atmosferycznym relaksacja β w monomerze (PG), dimerze (PG2) i trimerze (PG3) glikolu propylenowego zachowują się dokładnie tak jak w alkoholach polihydroksylowych, a mianowicie im dłuższy związek tym relaksacje β są bardziej rozdzielone i tak dla PG obserwowane jest tylko skrzydło nadmiarowe, natomiast dla PG3, dużo powyżej T_g , widać dobrze wykształcony pik relaksacji β [159].

Podczas badań w podwyższonym ciśnieniu po raz kolejny okazało się, że relaksacja β w PG3 jest bardzo słabo wrażliwa na ciśnienie (dla temperatury $T=158\text{K}$ oszacowano $\Delta V=4.3\text{ml/mol}$). Jednak przez analogię do alkoholi polihydroksylowych widać, że takie zachowanie może być usprawiedliwione w cieczach, których cząsteczki są związane przez wiązania wodorowe. Rzeczywiście, jeżeli spróbujemy wykonać porównanie podobne do

alkoholi polihydroksylowych to wyniki będą bardzo podobne (rysunek 5.2.2.18) co wskazywałoby na dużą analogię pomiędzy tymi grupami związków.



Rys.5.2.2.18 Porównanie widm otrzymanych dla tych samych czasów relaksacji α w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim w szeregu (a) monomer (b) dimer (c) trimer glikolu propylenowego

Okazało się jednak, że badając te związki w niższych temperaturach, Casalini i Roland odkryli jeszcze jedną, wolniejszą, relaksację drugorzędową w PG2 i PG3, nazwaną przez nich β [200],[203]. Natomiast szybszą relaksację drugorzędową (obserwowaną m.in. przeze mnie) nazwano γ . Ponieważ proces β pasuje lepiej do przewidywań CM oraz jest bardziej wrażliwy na zmianę ciśnień (oszacowano $\Delta V_{PG2} \approx 50$ i $\Delta V_{PG3} \approx 45$) tą właśnie relaksację oznaczyli jako JG. Trzeba jednak zauważyć, że chociaż autorzy Ci przypisali możliwość obserwacji tej relaksacji badaniom prowadzonym w wysokich ciśnieniach, to jednak dalsze podnoszenie ciśnień wraz z podnoszeniem temperatury (w kierunku warunków, jakie panowały w czasie pomiarów, których wyniki prezentowane są w tej pracy) nie powoduje jeszcze lepszego rozdzielania wszystkich badanych zjawisk. Wręcz przeciwnie, w warunkach, w jakich badania były prowadzone w naszym laboratorium praktycznie nie obserwowano tego zjawiska [204]. Możliwe, że jest to spowodowane dalszą zmianą struktury spowodowaną zmniejszeniem wpływu wiązania wodorowego na cząsteczki cieczy. Ponieważ relaksacje obserwowane w szeregu glikoli propylenowych okazały się nie być relaksacją JG, może to być użyte jako argument przeciwko uznaniu relaksacji β w szeregu alkoholi

polihydroksylowych za relaksację tego typu. Jednak, należy pamiętać, że w przypadku sorbitolu o zakwalifikowaniu jako relaksacji JG, procesu obserwowanego jako dobrze wydzielony pik powyżej T_g decydują wyniki otrzymane innymi metodami niż spektroskopia dielektryczna. Niestety w przypadku glikolu propylenowego i jego oligomerów badania NMR-owskie nie były prowadzone. Trudno, zatem, jednoznacznie powiedzieć z jakim rodzajem ruchu mamy do czynienia w przypadku najszybszego procesu relaksacyjnego w tych związkach i czy ma on jakiś związek z relaksacją α . Obecnie uważa się, że relaksacja γ może być związana z ruchem fragmentów molekuł, które posiadają grupy hydroksylowe. W takim razie pojawia się pytanie czy w przypadku samego glikolu propylenowego poszerzenie relaksacji α i podniesienie skrzydła nadmiarowego jest spowodowane oddzielaniem się relaksacji β czy γ i czy w ogóle relaksacja γ jest w PG obecna.

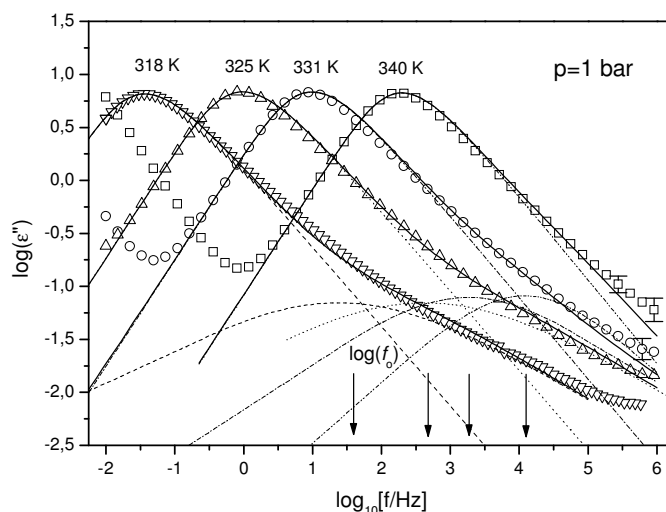
5.3 Czy każde skrzydło nadmiarowe można oddzielić od relaksacji α za pomocą wysokiego ciśnienia?

Biorąc pod uwagę wyniki, które zostały uzyskane dla glicerolu i 1,2-propanodiolu można dojść do wniosku, że najprostszym sposobem na rozstrzygnięcie sporu czy skrzydło nadmiarowe jest rzeczywiście w każdym przypadku relaksacją β , jest zastosowanie badań w wysokim ciśnieniu. W obu, bowiem, badanych przypadkach otrzymano wzór zachowania zgodny z tym, co jest obserwowane dla relaksacji β , a mianowicie poszerzenie piku relaksacji α i wyraźna separacja obu modów, dodatkowo, jeżeli zeskalujemy piki relaksacji α do jednakowej wysokości, to okazuje się, że wyłaniająca się relaksacja β ma wyższą amplitudę w ciśnieniu wysokim niż w ciśnieniu atmosferycznym. Ponieważ, jednak, oba prezentowane wcześniej związki tworzą wiązania wodorowe, które to wiązania znacznie wpływają na dynamikę cieczy, zatem, bardzo interesującym zadaniem było sprawdzić, czy ten sam wzór zachowania skrzydła nadmiarowego zaobserwujemy dla cieczy van der Waalsowskich.

5.3.1. *Eter dimetylowy krezoloftaleiny (KDE)*

Eter dimetylowy krezoloftaleiny od nazwy angielskiej nazywany w skrócie KDE, jest bardzo ciekawy z kilku względów. Jednym z nich jest fakt, że niektóre własności tego związku są zgodne z własnościami cieczy kruchych, natomiast inne własności przybierają wartości charakterystyczne dla cieczy pośrednich pomiędzy kruchymi i silnymi, takich jak glicerol czy 1,2,-propanodiol [35]. Jest to również jeden ze związków, posiadających skrzydło nadmiarowe. Na rysunku 5.3.1.1 przedstawione są widma otrzymane dla KDE w ciśnieniu

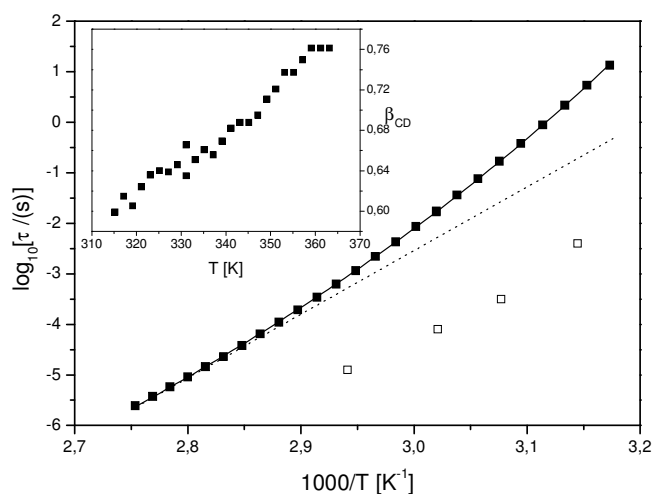
atmosferycznym. Widać na nich wyraźnie, że wraz ze zbliżaniem się do T_g skrzydło nadmiarowe, tak jak w przypadkach opisanych wcześniej, staje się coraz wyraźniej widoczne. Towarzyszy temu, również zgodnie z tym, co zaobserwowano dla glicerolu, poszerzanie piku α (wstawka do rys.5.3.1.2). Ponieważ na wcześniejszych przykładach wykazałam, że skrzydło to jest wysokoczęstotliwościowym zboczem relaksacji β , ukrytej pod dominującym pikiem α , również w przypadku KDE można się pokusić o przeprowadzenie analiz otrzymanych widm, w których EW będzie potraktowane jako część piku β . Analiza z wykorzystaniem modelu sprzężeniowego i funkcji KWW o parametrze $\beta=0.75$ ($T=318K$, $325K$), 0.77 ($T=331K$) i 0.79 ($T=340K$) wskazuje położenie relaksacji JG w obszarze, w którym widoczne jest skrzydło nadmiarowe (strzałki pionowe na rys. 5.3.1.1). Dla prezentowanych widm otrzymano następujące wartości $\log(f_0)$: $\log(f_0)_{340K}=4.1$, $\log(f_0)_{331K}=3.3$, $\log(f_0)_{325K}=2.7$, $\log(f_0)_{318K}=1.6$.



Rys. 5.3.1.1 Przykładowe widma strat dielektrycznych KDE otrzymane pod ciśnieniem atmosferycznym. Liniami ciągłymi zaznaczone są dopasowania za pomocą sumy funkcji KWW i CC. Poszczególne składowe tego dopasowania zostały narysowane liniami przerywanymi. Pionowe strzałki wskazują położenia maksimów relaksacji JG przewidywane przez CM.

Okazuje się, że jeżeli do widm przedstawionych na rysunku 5.3.1.1 dopasowana będzie suma funkcji KWW i CC odpowiednio dla relaksacji α i β , gdzie czas relaksacji β będzie czasem przewidywanym przez CM, to takie dopasowania będą dawały rozsądne wyniki (linie ciągłe na rysunku 5.3.1.1). Tylko w przypadku najniższej temperatury czas relaksacji β okazał się być trochę dłuższy od przewidywanego według modelu

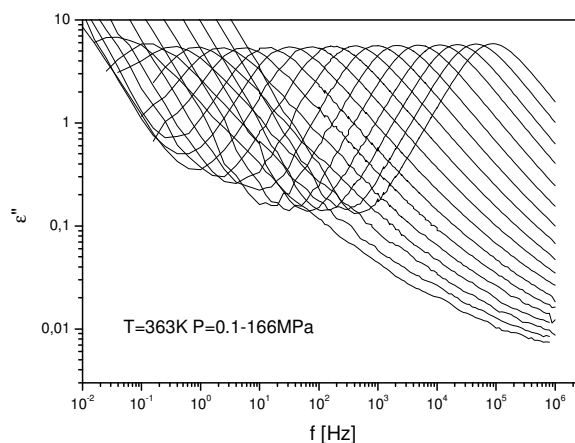
sprężeniowego. Czasy relaksacji α wyznaczone na podstawie dopasowania widm funkcją CD przedstawiono na rysunku 5.3.1.2. Na rysunku widoczne wyraźnie jest, że czasy relaksacji α odbiegają znacznie od przewidywań modelu Arrheniusa. Dlatego zostały dopasowane funkcją VFT i otrzymano następujący zestaw parametrów $D_T=19.5$, $T_0=222$, $\log \tau_0=-18.8$. Łatwo zauważyć, że $\log(\tau_0)$ przybiera w takim dopasowaniu niefizyczną postać. Jest to jednak spowodowane faktem, że w temperaturze $T_B \approx 385K$ zachodzi przejście pomiędzy dwoma zakresami VFT [162]. Ponieważ temperatura T_B leży na granicy prowadzonych przeze mnie badań, przejście to szczególnie wpływa na wyznaczoną przeze mnie wartość parametru $\log(\tau_0)$.



Rys. 5.3.1.2 Zależność temperaturowa czasów relaksacji α (punkty zamknięte) oraz przewidywanych wg. CM czasów relaksacji widocznej jako EW (punkty otwarte) w KDE. Linia przerywana pokazuje jak mocno zależność temperaturowa czasów relaksacji α odbiega od zależności Arrheniusa. Linia ciągła przedstawia dopasowanie funkcji VFT (równ.3.1.3.1). We wstawce zmiana parametru β_{CD} z temperaturą.

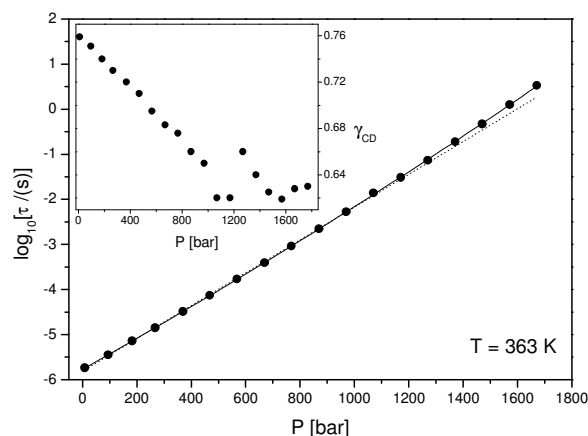
Na rysunku 5.3.1.2 widać również wyraźnie, że czasy relaksacji β przewidziane przez CM również nie leżą na linii prostej. Powody takiego zachowania mogą być dwa. Pierwszy fizyczny - zależność temperaturową czasów relaksacji β , przypominającą kształtem funkcję VFT opisał P. Lunkenheimer w swojej publikacji na temat starzenia glicerolu [130]. Być może, więc i w przypadku KDE relaksacja ta wykazuje podobną zależność. Drugi powód jest

bardziej techniczny: otóż, model sprzężeniowy najczęściej przewiduje czasy relaksacji, których zależność od temperatury ma właśnie kształt funkcji VFT. O fakcie, że model sprzężeniowy tylko w przybliżeniu przewiduje czasy relaksacji β świadczy fakt, że pomiędzy tym co wyznaczono z dopasowania funkcją CC i czasem przewidywanym przez CM, dla najniższej temperatury przedstawionej na rysunku 5.3.1.1 jest wyraźna różnica ($\log \tau_\beta = -2.12$, $\log \tau_0 = -2.42$). Jednak uwzględniając czas wyznaczony przez dopasowanie funkcji CC otrzymujemy jeszcze bardziej nieliniowy kształt omawianej zależności. Widać, więc, że w tym przypadku oba efekty mają wpływ na uzyskane wyniki. W celu porównania zachowania KDE pod atmosferycznym i wysokim ciśnieniem wykonano pomiary w temperaturze 363K i w warunkach zmieniającego się ciśnienia do 167MPa. Wyniki tych pomiarów przedstawione są na rys.5.3.1.3.



Rys. 5.3.1.3 Widma strat dielektrycznych KDE uzyskane w $T=363K$ w zakresie ciśnień od 0.1MPa do 167 MPa

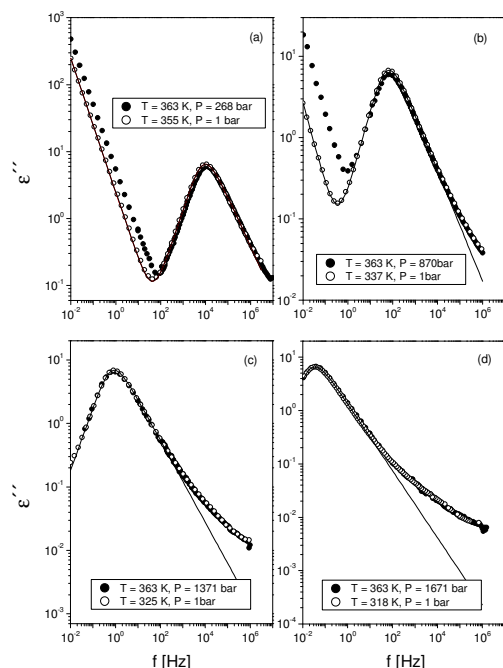
Podobnie jak w ciśnieniu atmosferycznym widoczna jest relaksacja α i skrzydło nadmiarowe, które w miarę podnoszenia ciśnienia i zbliżania się do T_g staje się coraz bardziej widoczne. Dopasowując do uzyskanych danych funkcję CD (wzór 3.1.5) otrzymano czasy relaksacji (wyznaczone jako $1/2\pi f_{\max}$ - gdzie $f_{\max}$ to położenie maksimum dopasowanej funkcji) oraz parametr kształtu γ_{CD} . Wyniki te przedstawione są na rysunku 5.3.1.4.



Rys.5.3.1.4 Zależność ciśnieniowa czasów relaksacji α KDE. Linia ciągła uzyskana z dopasowania funkcji pVFT (równ. 3.1.4.2). Linia przerywana, dopasowanie do równania aktywacyjnego. We wstawce zmiana parametru γ_{CD}

Porównując wyniki otrzymane za pomocą dopasowania funkcji pVFT (równ. 3.1.4.2) (linia ciągła na rys. 5.3.1.4) oraz równania aktywacyjnego (równ.3.1.4.1) ze stałą objętością aktywacji (linia przerywana na rys. 5.3.1.4) widać, że drugi sposób przynosi gorszy efekt. Jest to spowodowane dużą zmianą objętości aktywacji (wzór 3.1.4.3) w badanym zakresie (rys.3.10). Z dopasowania funkcji pVFT otrzymano następujące parametry: $D_p=13.8$, $P_0=17.7\text{kbar}$, $\log \tau_\infty=-5.77$.

Z punktu widzenia tej pracy, najważniejszym wynikiem prowadzonych przeze mnie badań w tym związku było porównanie widm ciśnieniowych i temperaturowych, aby móc stwierdzić czy skrzydło nadmiarowe zachowuje się identycznie jak w cieczach z wiązaniami wodorowymi. Kiedy zostały złożone widma dla różnych częstotliwości położenia pików α , wyszło na jaw, że dla KDE obserwowane zachowanie jest zupełnie różne. Wprawdzie, pik relaksacji α poszerza się i EW staje się coraz lepiej widoczne w miarę zbliżania do T_g , jednak, stopień rozdzielania obu relaksacji i poszerzenia pików relaksacji α jest identyczny w badaniach prowadzonych w ciśnieniu atmosferycznym jak i podwyższonym.



Rys. 5.3.1.5 Porównanie kształtu widm strat dielektrycznych KDE otrzymanych w pomiarach izotermicznych i izobarycznych. Widma zostały tak dobrane, aby w każdej parze czasy relaksacji α były prawie identyczne.

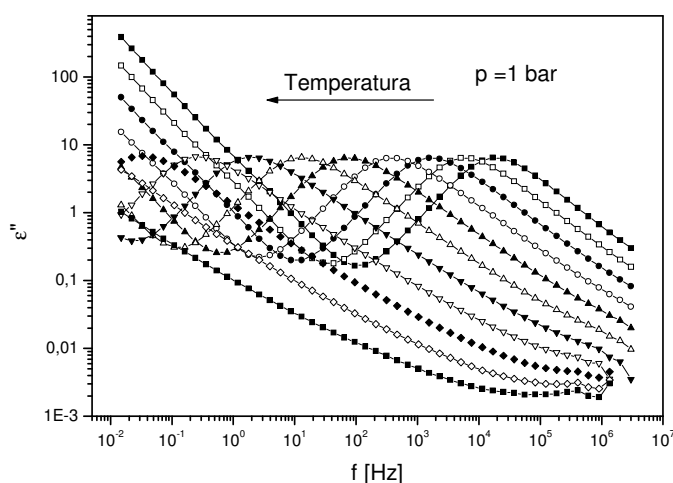
Zestawienie par widm dla różnych czasów relaksacji α przedstawione jest na rysunku 5.3.1.5. Na rysunku tym, wyraźnie widać, że nawet w najwyższym badanym ciśnieniu kształt całego widma zarejestrowanego w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim jest identyczny. Jest to zupełnie inne zachowanie niż to, co obserwowane było dotychczas zarówno dla relaksacji β jak i skrzydła nadmiarowego. Okazuje się, bowiem, że w przypadku tego związku poprzez zastosowanie wysokiego ciśnienia nie można lepiej rozdzielić procesów α i β jak to miało miejsce do tej pory. Świadczy to również o fakcie, że wrażliwość relaksacji, widzianej w tym związku jako EW, na zmianę ciśnienia i temperatury jest identyczna.

Jest to zachowanie zaskakujące. Można, zatem, postawić pytanie, czy rzeczywiście mamy w tym przypadku do czynienia nadal z relaksacją JG czy też w ogóle z jakąkolwiek relaksacją β . Biorąc pod uwagę model sprzężeniowy, odpowiedź jest prosta. Ponieważ w przypadku KDE obserwujemy dokładnie ten sam kształt relaksacji α w pomiarach izotermicznych i izobarycznych dla danego czasu relaksacji α , zatem i położenie relaksacji β powinno być identyczne. Ponadto, model ten przewiduje również znaczną zależność relaksacji β od ciśnienia (porównywalną z wrażliwością procesu α), z czym również mamy

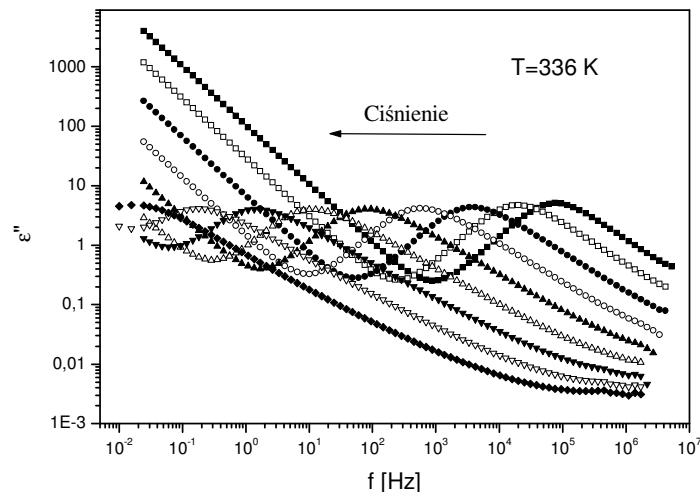
do czynienia w tym przypadku. Zatem, rzeczywiście skrzydło nadmiarowe zachowuje się, zgodnie z przewidywaniami tego modelu i superpozycja widm w zakresie gdzie ono występuje jest oczekiwane. Tak, więc, biorąc pod uwagę przewidywania modelu sprzężeniowego możemy stwierdzić, że skrzydło nadmiarowe w KDE zachowuje się jak relaksacja JG, tyle, że brak zmiany struktury (w odróżnieniu do tego, co było obserwowane w przypadku cieczy z wiązaniami wodorowymi) pod wpływem ciśnienia nie pozwala na rozdzielenie procesów α i β .

5.3.2. Eter dimetylowy fenoloftaleiny (PDE)

Eter dimetylowy fenoloftaleiny (od nazwy angielskiej znany jako PDE) to jeszcze jeden związek z grupy cieczy van der Waalsowskich, w widmach, których, powyżej T_g obserwuje się jedynie skrzydło nadmiarowe. Zarejestrowane powyżej T_g widma temperaturowe i ciśnieniowe przedstawione są na rysunkach 5.3.2.1 i 5.3.2.2.



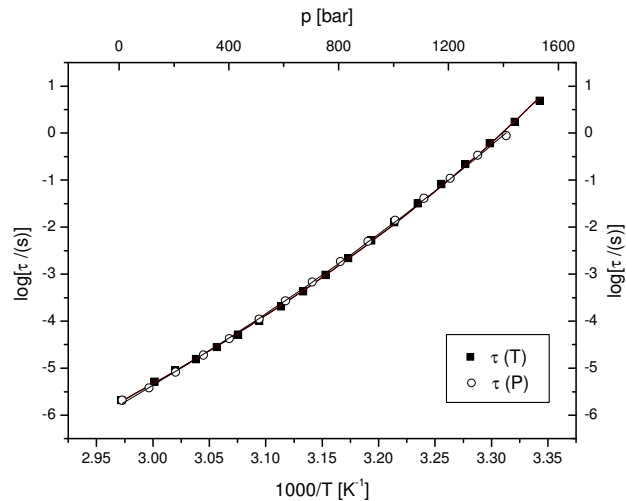
Rys. 5.3.2.1 Widma strat dielektrycznych PDE zarejestrowane w czasie pomiarów izobarycznych w ciśnieniu atmosferycznym, w zakresie temperatur 331-291K. Na rysunku widać pik α i skrzydło nadmiarowe. Ponadto w wysokich temperaturach w zakresie niskich częstotliwości widoczne jest przewodnictwo stałoprądowe.



Rys. 5.3.2.2 Widma strat dielektrycznych PDE zarejestrowane w czasie pomiarów izotermicznych w $T=336\text{K}$, w zakresie ciśnień 0.1-160MPa. Podobnie jak na rysunku 5.3.2.2 widoczne są: pik relaksacji α , skrzydło nadmiarowe i przewodnictwo stałoprądowe.

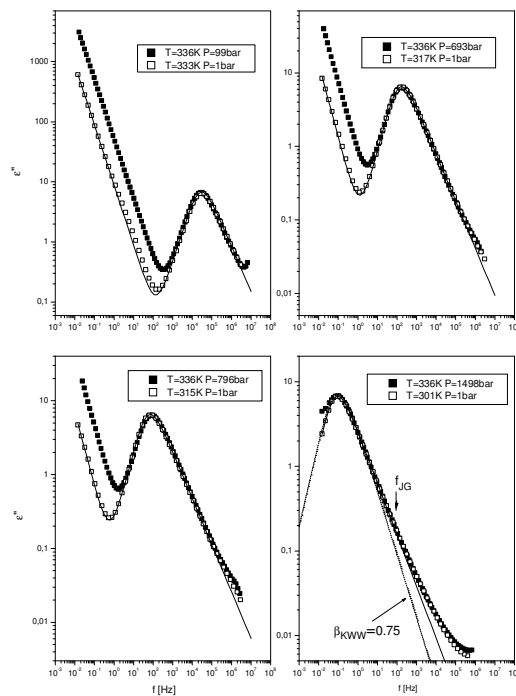
W celu wyznaczenia czasów relaksacji widma w obu przypadkach dopasowano funkcją CD, a otrzymane wyniki przedstawione są na rysunku 5.3.2.3. Na rysunku tym skale zostały tak dobrane, aby czas relaksacji α otrzymany z pomiarów izotermicznych w ciśnieniu atmosferycznym leżał na krzywej opisującej pomiary izobaryczne. Dzięki temu, widać wyraźnie, że zależność ciśnieniowa i temperaturowa czasów relaksacji α mają taki sam kształt. Czasy relaksacji można opisać odpowiednio funkcją VFT i pVFT. Z dopasowania otrzymano następujące zestawy parametrów:

- VFT: $\log(\tau_\infty)=-19.5$, $D_T=16.9$, $T_0=219.6\text{ K}$
- pVFT: $\log(\tau_0)=-5.77$, $D_P=8.8$, $P_0=10.7\text{ kbar}$.



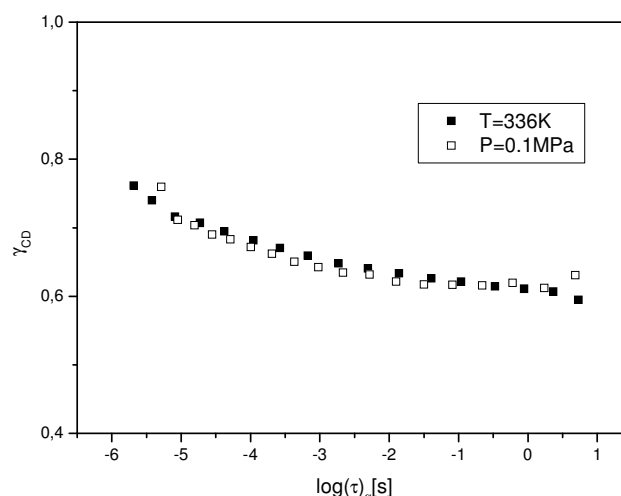
Rys. 5.3.2.3 Temperaturowa (■) i ciśnieniowa(○) zależność czasów relaksacji α w PDE

Porównanie widm PDE otrzymanych w czasie pomiarów temperaturowych i ciśnieniowych (rys.5.3.2.4), prowadzi do wniosku, że PDE zachowuje się identycznie jak KDE, tzn. kształt relaksacji α i skrzydła nadmiarowego są identyczne dla tych samych czasów relaksacji α [121]. Jest to tzw. superpozycja temperaturowo-ciśnieniowa.



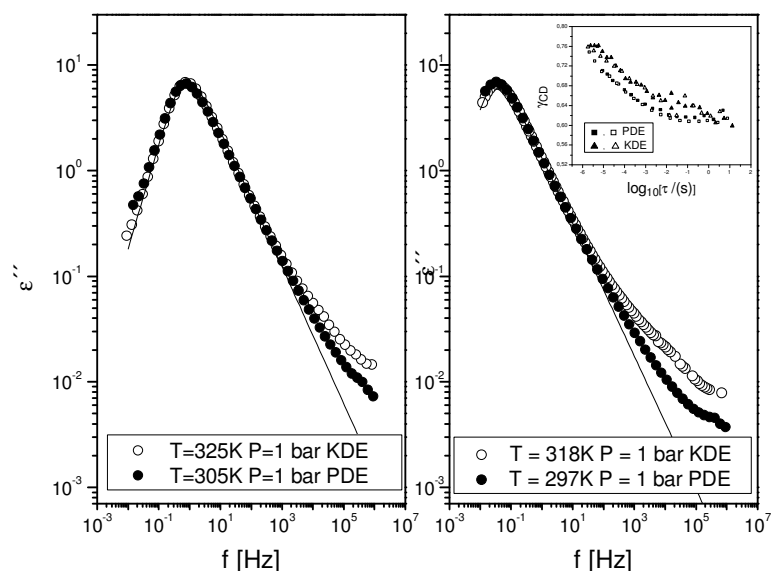
Rys. 5.3.2.4 Porównanie wybranych widm PDE otrzymanych w czasie pomiarów izobarycznych w ciśnieniu atmosferycznym i izotermicznych w temperaturze 336K.

Porównanie parametrów kształtu otrzymanych z dopasowania funkcji CD do danych temperaturowych i ciśnieniowych (rys.5.3.2.5) wskazuje, że z superpozycja ta występuje w całym zakresie temperatur i ciśnień. Co ciekawsze, jak widać z rysunku 5.3.2.5, nie występuje w tym przypadku superpozycja czasowo-temperaturowa, bowiem w miarę obniżania temperatury widma lekko poszerzają się. Ponieważ, przy dopasowywaniu piku relaksacji α funkcją CD skrzydło nadmiarowe jest słabo widoczne, na rysunku 5.3.2.4 umieściłam również funkcję KWW z parametrem $\beta_{KWW}=0.75$, która najlepiej opisuje otrzymane widma. Przy korzystaniu z tej funkcji, okazuje się, że skrzydło nadmiarowe w PDE rzeczywiście występuje.



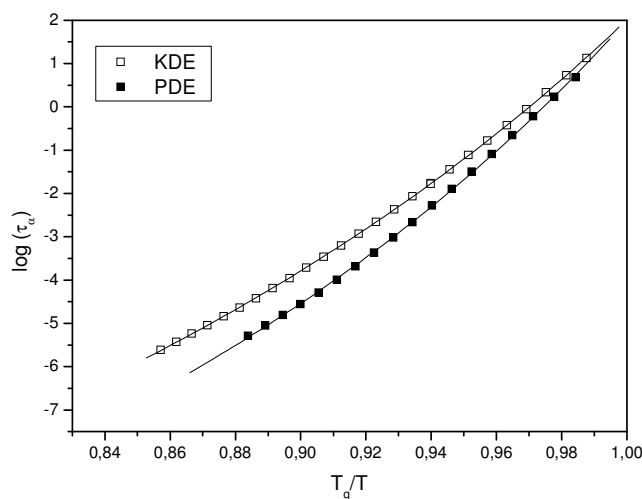
Rys. 5.3.2.5 Porównanie parametru kształtu γ_{CD} dla relaksacji α PDE otrzymanego w czasie pomiarów ciśnieniowych i temperaturowych

Ponieważ KDE i PDE mają bardzo podobne struktury, porównanie własności tych dwóch związków odpowie na pytanie, jaki wpływ i na które własności ma występowanie dodatkowej grupy metylowej w grupach bocznych.



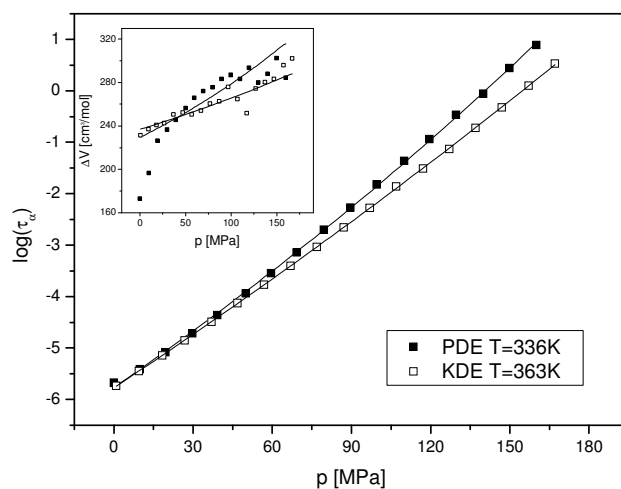
Rys. 5.3.2.6 Porównanie widm PDE (●) i KDE (○) otrzymanych w ciśnieniu atmosferycznym dla tych samych czasów relaksacji α . W insercie porównanie parametrów kształtu γ_{CD} otrzymanych w badaniach izobarycznych w $P=0.1\text{MPa}$ (punkty zamknięte), oraz izotermicznych (punkty otwarte) w $T=363\text{K}$ dla KDE i 336K dla PDE. Ciągłe linie - dopasowanie funkcji CD

Okazuje się, że kształt relaksacji α pozostaje bez zmian (rys.5.3.2.6). Natomiast różna jest intensywność skrzydła nadmiarowego. W przypadku PDE jest ono dużo słabiej widoczne. Patrząc na porównanie parametru γ_{CD} widać, że z dopasowania funkcji CD dla wyższych temperatur otrzymujemy, że widma KDE powinny być nieco szersze, jednak trzeba mieć na uwadze fakt, że w przypadku tych widm, większy wpływ na otrzymany wynik ma intensywniejsze skrzydło nadmiarowe.



Rys. 5.3.2.7 Porównanie (tzw. Angell plot) czasów relaksacji α KDE (□) i PDE (■) otrzymanych w trakcie badań w ciśnieniu atmosferycznym.

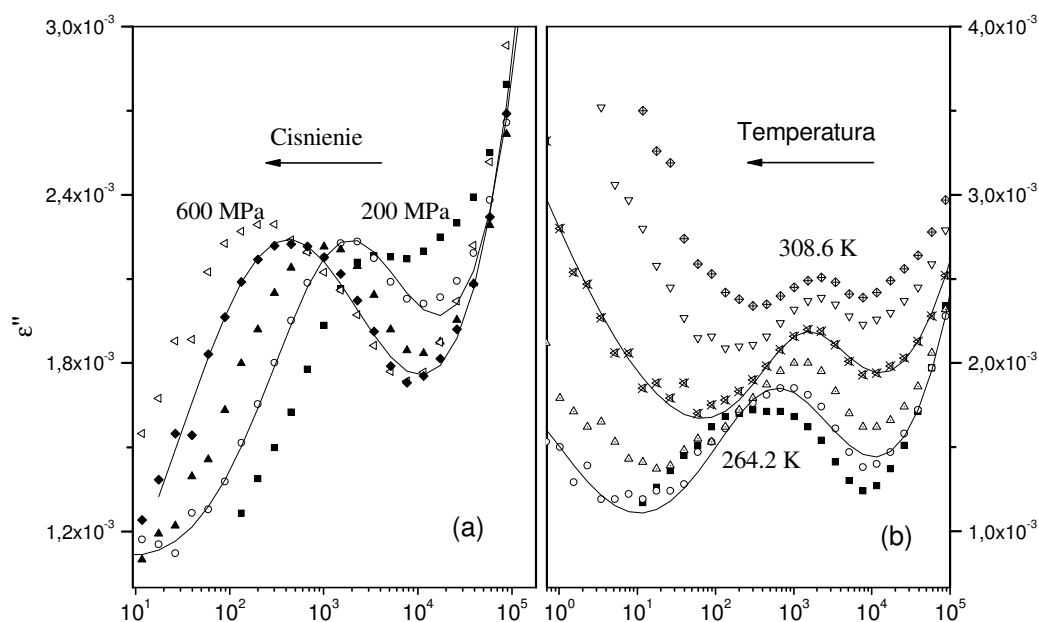
Jeżeli, natomiast, porównamy czasy relaksacji α to okazuje się, że PDE jest bardziej kruchy niż KDE (rys.5.3.2.7). Inna jest również wrażliwość objętości aktywacji relaksacji α na ciśnienie (rys.5.3.2.8). Znaczna jest też różnica w samych T_g i wartościach parametrów dT_g/dP (tabela 4.1).



Rys. 5.3.2.8 Porównanie czasów relaksacji α otrzymanych dla KDE i PDE w badaniach izotermicznych. We wstawce przedstawiona jest zmiana objętości aktywacji obliczona dla danych z dużego rysunku.

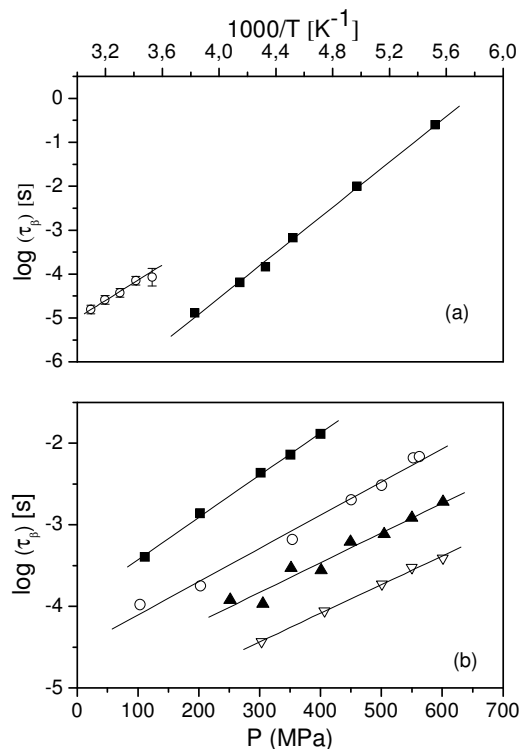
Jednak największa różnica, jaką można zaobserwować w dynamice tych dwóch związków, ujawnia się dopiero, kiedy badania prowadzone są głęboko w stanie szklistym.

Obserwując uważnie widma PDE przedstawione na rysunkach 5.3.2.1 i 5.3.2.2 można zaobserwować, że w obu rodzajach pomiarów dla najniższych badanych temperatur, będących już poniżej T_g , w wysokoczęstotliwościowej części widma pojawia się niewielkie zakrzywienie. Zakrzywienie to, ze względu na fakt, że straty dielektryczne w tym zakresie przybierają bardzo małe wartości, początkowo było interpretowane jako błąd aparaturowy. Jednak dokładniejsze badania, w niższych temperaturach [19], a także w wyższych ciśnieniach ujawniły [205], że w PDE można obserwować dwie relaksacje drugorzędowe. Okazało się, zatem, że obserwowane zakrzywienie jest pikiem relaksacyjnym należącym do relaksacji β . Natomiast, druga (γ), z opisywanych relaksacji drugorzędowych, ma bardzo małą energię aktywacji, dlatego w opisywanych w niniejszej pracy badaniach pozostawała zawsze poza zakresem pomiarowym. O jej istnieniu świadczy jedynie wzrost notowanych wartości ϵ'' na wysokoczęstotliwościowym końcu zakresu pomiarowego, powyżej piku β (rys.5.3.2.9). Świadczy to o fakcie, że relaksacja γ ma większą amplitudę niż relaksacja β . Wnioski dotyczące amplitudy i małej energii aktywacji tego procesu pozostają w zgodzie z badaniami prowadzonymi przez F. Stickela [162], a później także przez grupę prof. A. Patkowskiego [19], w czasie których relaksacja γ była obserwowana. Oczywiście pojawiło się pytanie, czy relaksacja β może być widoczna jako skrzydło nadmiarowe powyżej T_g . Jednak, porównanie zakresu, w jakim widoczna jest relaksacja β i przewidywanych położenia maksimum piku widzianego jako EW wykazało, że są to dwa zupełnie różne zjawiska [205]. W takim razie, skoro model sprzężeniowy przewiduje, że to EW jest relaksacją JG, zatem oba procesy drugorzędowe widoczne poniżej T_g muszą być procesami wewnątrzcząsteczkowymi. Dzięki współpracy z grupą z Uniwersytetu w Pizie, uzyskałam dostęp do danych dotyczących relaksacji β . W trakcie badań prowadzonych we Włoszech otrzymano wyniki przedstawione na rysunku 5.3.2.9.



Rys. 5.3.2.9. Widma relaksacji β w PDE otrzymane (a) w czasie pomiarów izotermicznych w $T=276.1\text{K}$ w zakresie ciśnień 200 - 600MPa (co 100MPa) oraz (b) w trakcie pomiarów izobarycznych w $P=400\text{MPa}$ w zakresie temperatur 308.6 - 264.2K. Ciągłymi liniami zaznaczono dopasowania funkcji CC z uwzględnieniem wkładów pochodzących od relaksacji α i γ .

Jak widać na otrzymanych widmach (rys. 5.3.2.9) relaksacja β w PDE wykazuje nie tylko wrażliwość na zmiany temperatury, ale i, co jest zaskakujące, bardzo wyraźną wrażliwość na zmiany ciśnienia (panel (a)). Czasy relaksacji wyznaczono przybliżając kształt widm funkcją CC, a otrzymane zależności czasów relaksacji β od temperatury i ciśnienia przedstawione są na rysunku 5.3.2.10.



Rys. 5.3.2.10 Zależność czasów relaksacji β od (a) temperatury w ciśnieniach $P=0.1$ MPa (■) i $P=500$ MPa (○), (b) ciśnienia w temperaturach $T=235$ K (■), $T=253$ K (○), $T=276$ K (▲) i $T=293$ K (▽) dla PDE

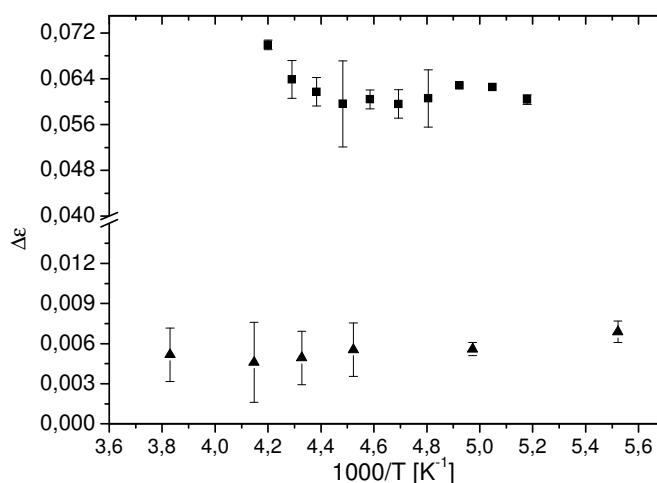
Na podstawie dopasowań równań 3.1.2.1 i 3.1.4.1 wyznaczono odpowiednio energię i objętość aktywacji i otrzymano następujące wartości:

	$\log(\tau_\infty)$ [Hz]	E_a [kJ/mol]	$\log(\tau_0)$ [Hz]	ΔV (ml/mol)
$P = 0.1$ MPa	-14.9	50		
$P = 500$ MPa	-11	40		
$T=293$ K			-5.5	19
$T=276$ K			-4.9	19
$T=253$ K			-4.5	20
$T=235$ K			-3.8	23

Tab. 5.3.2.1 Wartości uzyskane z dopasowań równań aktywacyjnych (równ. 3.1.2.1 i 3.1.4.1), do, odpowiednio, temperaturowej i ciśnieniowej zależności czasów relaksacji β w PDE.

Z uzyskanych wartości objętości aktywacji widać wyraźnie, że rzeczywiście wrażliwość procesu β na ciśnienie jest jedną z największych, które się obserwuje dla tego typu procesów i jak na proces wewnątrzcząsteczkowy jest anormalnie duża.

Ponieważ w tym związku mamy do czynienia z tymi samymi podstawnikami, które występowały w BMPC, zaczęto porównywać własności tych dwóch związków [19]. Rzeczywiście w obu przypadkach występują dwie drugorzędowe relaksacje i tak jak w przypadku BMPC badania z wykorzystaniem spektroskopii NMR wykazują obecność obrotu pierścienia fenyłowego o 180° wokół osi łączącej podstawniki z głównym rdzeniem cząsteczki, który w tym związku stanowi ftalid (1-izobenzofuranon). Również analogicznie do pary BMPC- BMMPC, w parze związków PDE - KDE relaksacji drugorzędowych nie obserwuje się w przypadku, kiedy w podstawniku występuje dodatkowa grupa $-CH_3$ w pozycji orto- w stosunku do grupy metoksyłowej (KDE). Dlatego, tak jak w przypadku BMPC, przypisano relaksacje drugorzędowe obrotom pierścienia fenyłowego (relaksacji β) i rotacji grupy metoksyłowej (relaksacja γ). Należałoby tu jednak zauważyć, że jeżeli porównamy własności relaksacji drugorzędowych w BMPC i PDE, to okazuje się, że nie zachowują się one podobnie [206]. O ile w BMPC wartość energii aktywacji dla procesu γ wynosiła 6.5kJ/mol i była porównywalna z energią aktywacji obrotu grupy metoksyłowej w czystym anizolu, o tyle w PDE wartość energii aktywacji podana przez F. Stickela wynosi 17.5kJ/mol. Natomiast dla relaksacji β , rzeczywiście, energie aktywacji w obu związkach są identyczne. Należy jednak zwrócić uwagę, że zupełnie różne są amplitudy tych relaksacji (rys.5.3.2.11) oraz ich objętości aktywacji ($\Delta V_{PDE}= 20\text{ml/mol}$, $\Delta V_{BMPC}=6\text{ml/mol}$).



Rys. 5.3.2.11 Siła relaksacji β w ciśnieniu atmosferycznym w BMPC (■) i PDE (▲).

Zatem, otwartą kwestią pozostaje czy na duże różnice w zachowaniu relaksacji β w BMPC i PDE ma wpływ różna struktura głównego rdzenia cząsteczki, czy też pomimo tego, że w obu

wypadkach w relaksacji tej bierze udział obrót pierścienia fenyłowego, to procesy te mają jednak różne pochodzenie. No i przede wszystkim czy rzeczywiście w PDE relaksacja β jest procesem wewnątrzcząsteczkowym czy też w tym wypadku zawodzi Model Sprężeniowy.

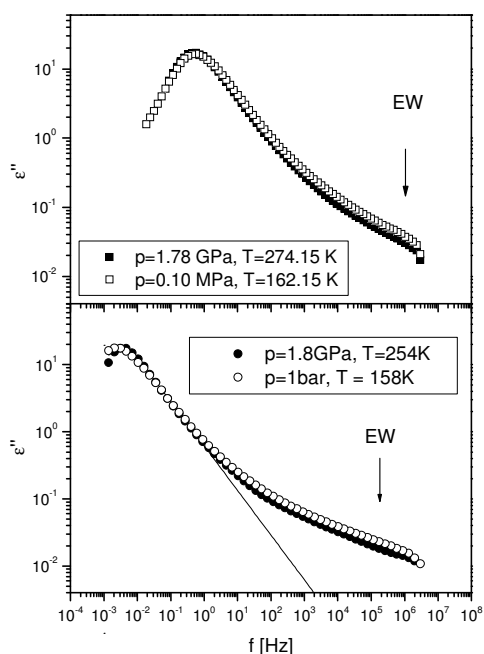
Podsumowując ten podrozdział należy zauważyć, że w odróżnieniu od cieczy posiadających wiązania wodorowe, w cieczach van der Waalsowskich skrzydło nadmiarowe i relaksacji α nie da się rozdzielić za pomocą wysokiego ciśnienia. Wprawdzie w miarę obniżania temperatury EW staje się coraz bardziej widoczny, czyli, że, podobnie jak we wcześniej opisywanych przypadkach jego wrażliwość na zmianę tego parametru jest słabsza niż relaksacji α . Jednak, okazuje się, że zupełnie inaczej niż w przypadku dobrze oddzielonej relaksacji β czy też EW w cieczach posiadających wiązania wodorowe, w warunkach wysokiego ciśnienia, dla danego czasu relaksacji α , kształt całego widma otrzymanego w pomiarach w warunkach wysokiego ciśnienia, zarówno w zakresie relaksacji α jak i EW jest identyczny z obrazem, jaki otrzymujemy w wyniku badań w ciśnieniu atmosferycznym. Na pytanie, czy skrzydło nadmiarowe w tym przypadku jest również relaksacją JG można odpowiedzieć twierdząco, biorąc pod uwagę fakt, że w odróżnieniu od cieczy posiadających wiązania wodorowe przy stosowaniu wyższych ciśnień/wyższych temperatur w trakcie badań nie wpływa się w znaczący sposób na zmianę struktury cieczy.

Należy również zauważyć, że wprowadzenie dodatkowej grupy metylowej do podstawników w KDE powoduje zmianę wielu własności zarówno relaksacji α jak i β . Między innymi skrzydło nadmiarowe w PDE jest o wiele słabiej widoczne, niż w KDE, za to poniżej T_g w KDE można obserwować jedynie zakrzywienie widma (nie oddziela się wyraźnie od relaksacji α , chociaż widać krzywiznę piku), natomiast, w PDE można zaobserwować dobrze wykształcony pik relaksacji β i dodatkowo pik relaksacji γ . O ile szybsza z tych relaksacji ma małą energię aktywacji i jest na pewno procesem wewnątrzcząsteczkowym, o tyle relaksacja β ma dosyć zadziwiające własności. Nie tylko dużą energię aktywacji, ale również bardzo dużą (jak na proces drugorzędowy) objętość aktywacji. I chociaż na podstawie badań za pomocą spektroskopii NMR proces ten został przypisany obrotowi pierścienia fenyłowego o 180° to jednak wydaje się, że bardziej skomplikowany ruch jest odpowiedzialny za jego powstawanie.

Ponieważ związki, których dynamikę analizowałam w tym podrozdziale są bardzo do siebie podobne, można zarzucić, że jest to specjalny przypadek i nie będzie miał zastosowania do innych cieczy van der Waalsowskich posiadających skrzydło nadmiarowe. Dlatego na poparcie tezy, że skrzydło nadmiarowe w tego rodzaju cieczach zachowuje się identycznie w

trakcie pomiarów temperaturowych i ciśnieniowych, a także, że w zakresie częstotści, w których obserwowana jest relaksacja α obserwuje się superpozycję temperaturowo-ciśnieniową widm, przywołany zostanie jeszcze jeden przykład.

4-metylo-1,3-dioksoan-2-on (o nazwie handlowej węglan propylenu (PC)) to drugi (obok glicerolu) sztandarowy przykład cieczy posiadającej skrzydło nadmiarowe [77],[128],[130]. Widmo tego związku z zaznaczonym skrzydłem nadmiarowym przedstawione jest na rysunku 3.18. Natomiast porównanie widm otrzymanych w ciśnieniu atmosferycznym i wysokim przedstawione jest na rysunku 5.3.2.12.



Rys. 5.3.2.12 Porównanie widm otrzymanych w ciśnieniu atmosferycznym (punkty otwarte) i wysokim (punkty zamknięte) w PC dla tych samych czasów relaksacji α .

Okazuje się, że podobnie jak w przypadku KDE i PDE w wysokim ciśnieniu kształt relaksacji α PC jest identyczny w stosunku do pomiarów w ciśnieniu atmosferycznym. Ponadto skrzydło nadmiarowe, również analogicznie do opisanych wcześniej cieczy, nie jest lepiej odseparowane w warunkach wysokiego ciśnienia. Biorąc pod uwagę fakt, że błędy pomiarowe nie przekraczają wielkości punktów, można nawet zauważyć, że EW w warunkach wysokiego ciśnienia jest słabiej wydzielone (lub ma mniejszą amplitudę) niż w ciśnieniu atmosferycznym. Na zakończenie warto dodać, że kolejnym przykładem związku, który zachowuje się w podobny sposób jest arochlor 1242, co zostało opisane w publikacji przez C. M. Rolanda [207].

PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przedstawione zostały wyniki badań zachowania relaksacji drugorzędowych w warunkach wysokiego ciśnienia i niskich temperatur w cieczach małowielkocząsteczkowych. W ramach prowadzonych pomiarów, obserwowano zachowanie różnych rodzajów relaksacji drugorzędowych, zarówno procesów wewnątrzcząsteczkowych, jak relaksacji typu Johariego-Goldsteina oraz skrzydła nadmiarowego. Jako materiał wybrano ciecze, w których występują różne rodzaje oddziaływań (oddziaływania typu van der Waalsa, wiązania wodorowe). Stwierdzono, że zarówno pochodzenie tego procesu jak i typ oddziaływań mają znaczny wpływ na dynamikę badanych procesów. Okazało się, że ciśnienie ma bardzo mały wpływ na procesy wewnątrzcząsteczkowe (objętości aktywacji ok. 1ml/mol) i dzięki temu możliwe jest bardzo dobre oddzielenie tego rodzaju procesów od relaksacji α poprzez zastosowanie techniki wysokociśnieniowej. Natomiast, procesy o pochodzeniu międzycząsteczkowym charakteryzują się większymi objętościami aktywacji (ok. 10ml/mol). Stąd do tego typu procesów zaliczono również skrzydło nadmiarowe, które okazało się wysokoczęstotliwościowym zboczem relaksacji β . Również typ oddziaływań występujących pomiędzy cząsteczkami cieczy znacząco wpływa na sposób zachowania tej cieczy w stanie przechłodzonym w warunkach wysokiego ciśnienia. Ciecze posiadające wiązania wodorowe, przy stosowaniu wysokich ciśnień, a co za tym idzie wysokich temperatur w znaczny sposób zmieniały swoją strukturę i w związku z tym sposób zachowania relaksacji β . Natomiast, w przypadku cieczy van der Waalsowskich obniżanie temperatury i podwyższanie ciśnienia w dokładnie ten sam sposób wpływało na parametry związane z relaksacją β takie jak: odległość pomiędzy α i β relaksacją i szerokość pików. W konsekwencji, w przypadku skrzydła nadmiarowego w cieczach takich jak KDE, PDE czy PC, nie można było rozdzielić procesów α i β za pomocą zastosowania wysokiego ciśnienia.

Jako dodatkową metodę ułatwiającą identyfikację procesu drugorzędowego jako relaksacji wewnątrz- lub międzycząsteczkowej stosowano model sprzężeniowy (CM). Na ogół przewidywania na podstawie tych dwóch metod pokrywały się. Jednak zaobserwowano również przypadki, w których zależność ciśnieniowa pozwalała zaliczyć badaną relaksację drugorzędową do jednego typu procesów, natomiast wspomniany model do drugiego. Może to być spowodowane tym, że badana relaksacja drugorzędowa może być spowodowana zmianą konformacyjną. Wówczas będzie ona dotyczyła nie małego fragmentu cząsteczki (podstawnik) lecz będzie to ruch dużego fragmentu, a nawet w granicznym przypadku całej

cząsteczki. Stąd, mogą się pojawiać sprzeczne wnioski, co do pochodzenia relaksacji pochodzącej od takiego rodzaju ruchu. Problem ten wymaga dalszych badań w kolejnych związkach. A do czasu, kiedy nie zostanie znaleziona prawdziwa przyczyna rozbieżności, i w związku z tym ograniczenia obu metod, najbezpieczniej używać kilku metod identyfikacji równolegle.

Dodatkowo, w trakcie badań w m-fluoroanilinie zaobserwowano przejście do nowej fazy, która z jednej strony przypomina fazę krystaliczną, a z drugiej amorficzną. Ponieważ jest to faza występująca w wysokim ciśnieniu i badania za pomocą innych metod są utrudnione, nie wiadomo na razie czy jest to faza tzw. „plastycznego kryształu” czy też „glacjalna” i poprawna identyfikacja tej fazy wymaga dalszych badań, przede wszystkim strukturalnych.

Spis literatury

- [1] R. Zallen, Fizyka ciał amorficznych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994
- [2] M.D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel J. Phys. Chem. 100, 13200, 1996
- [3] C. Alba-Simionesco, J. Fan, C. A. Angell J. Chem. Phys. 110, 5262, 1999
- [4] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, John Wiley and Sons Ltd., New, York, 1960
- [5] J. Jackle, Rep. Prog. Phys. 49, 171 1986
- [6] W. Kauzman, Chem. Rev. 43, 219, 1948
- [7] H. Vogel, Phys. Z. 22, 645 1921; G. S. Fulcher, J. Am. Chem. Soc. 8, 339, 1925
- [8] G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43, 139, 1965
- [9] Chemia Fizyczna, praca zbiorowa red. A. Bielański, K. Gumiński, B. Kamieński, K. Pigoń, L. Sobczyk, PWN, Warszawa 1980
- [10] A. Chełkowski, Fizyka dielektryków, PWN, Warszawa 1979
- [11] Fizyka Chemiczna, red. J. Janik, PWN, Warszawa 1989
- [12] G. Williams, D. K. Thomas, Novocontrol Application Note Dielectrics 3
- [13] M. Paluch, J. Phys. Condens. Matter 12, 9511 (2000)
- [14] D. Richter, R. Zorn, B. Farago, B. Frick, L.J. Fetters, Phys. Rev. Lett. 68, 71 (1992)
- [15] A. Tölle Rep. Prog. Phys. 64, 1473 (2001)
- [16] I. C. Halalay, Y. Yang, K. A. Nelson, J. Non-Cryst. Solids 172-174, 175 (1994)
- [17] G. Fytas, Th. Dormuller, C. H. Wang, J. Phys. Chem. 87, 5041 (1983)
- [18] W. Steffen, A. Patkowski, G. Meier, E. W. Fisher, J. Chem. Phys. 96, 4171 (1992)
- [19] S. Kahle, J. Gapiński, G. Hinze, A. Patkowski, and G. Meier, J. Chem. Phys. 122, 074506 (2005)
- [20] A. Brodin, R. Bergman, J. Mattsson, E. A. Rossler, Eur. Phys. J. B 36, 349 (2003)
- [21] S. A. Reinsberg, X. H. Qiu, M. Wilhelm, H. W. Spiess, M. D. Ediger, J. Chem. Phys. 114, 7299 (2001)
- [22] G. Hinze, H. Sillescu, J. Chem. Phys. 104, 314 (1996)
- [23] F. Qi, T. El Goresy, R. Böhmer, A. Döss, G. Diezmann, G. Hinze, H. Sillescu, T. Blochowicz, C. Gainaru, E. Rössler, H. Zimmermann J. Chem. Phys. 118, 7431 (2003)
- [24] R. Böhmer, G. Hinze, T. Jörg, F. Qi, H. Sillescu, J. Phys. Condens. Matter 12, A383 (2000)
- [25] P. Medick, T. Blochowicz, M. Vogel, E. Rossler, J. Non-Cryst. Solids 307-310, 565 (2002)

-
- [26] G. P. Johari, E. Whalley, Faraday Symp. Chem. Soc. 6, 23 (1972)
 - [27] F. Stickel, F. Kremer, E.W. Fisher, Physica A 201,318 (1993)
 - [28] A. Schönals Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems, Novocontrol Application Note Dielectrics 1
 - [29] F. Kremer, J. Non-Cryst-Solids 305, 1 (2002)
 - [30] S. Corezzi, E. Campani, P. A. Rolla, S. Capaccioli, D. Fioretto, J. Chem. Phys. 111, 9343 (1999)
 - [31] M. Paluch, S. Hensel-Bielowka, T. Psurek, J. Chem. Phys. 113, 4374 (2000)
 - [32] R. Brand, P. Lunkenheimer, U. Schneider, and A. Loidl, Phys. Rev. B 62, 8878 (2000)
 - [33] P. Lunkenheimer, R. Wehn, U. Schneider, and A. Loidl, Phys. Rev. Lett. 95, 055702 (2005)
 - [34] G. Williams, Adv. Polym. Sci 33, 60 (1979)
 - [35] M. Paluch, K. L. Ngai, S. Hensel-Bielowka, J. Chem. Phys. 114, 10872 (2001)
 - [36] S.Hensel-Bielowka, M. Paluch, J.Zioło, C.M. Roland J. Phys.Chem.B 106, 12459 (2002)
 - [37] K. L. Ngai, w “Non Debye Relaxation in Condensed Matter”, ed. T. V. Ramakrishnan, M. R. Lakshmi, World Scientific, Singapore, 1987
 - [38] R. Kohlrausch, Pogg. Ann. Phys. (III) Vol.12, 393 (1847)
 - [39] G. Williams and D.C. Watts, Trans. Faraday Soc. 66, 80 (1970)
 - [40] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, D. J. Plazek, J. Chem. Phys. 99, 4201 (1996)
 - [41] B. Kim, G. P. Mazenko, Phys. Rev. A 45, 2393 (1992)
 - [42] R. V. Chamberlin, D. Haines, Phys. Rev. Lett. 65, 2197 (1990); R. V. Chamberlin, R. Böhmer, E. Sanchez, C. A. Angell, Phys. Rev. B 46, 5787 (1992)
 - [43] G. Williams, J. Non-Cryst. Solids 131-133,1 (1991)
 - [44] F. Alvarez, A. Alegria, J. Colmenero, Phys. Rev. B 44, 7306 (1991)
 - [45] S. Havriliak, S. Negami, J. Polym. Sci., Polym. Symp 14, 89 (1966)
 - [46] P. Lunkenheimer, A. Pimenov, B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl, Europhys. Lett. 33, 611 (1996)
 - [47] A. Hofmann, F. Kremer, E. W. Fischer, A. Schönals, „Disorder effects on Relaxational Processes“ ed. R. Richert, A. Blumen (Berlin: Springer) str.309-330
 - [48] R. L. Leheny, S. R. Nagel, Europhys. Lett.39, 447 (1997)
 - [49] A. Schönals, E. Schlosser, Colloid Polym Sci. 267, 125 (1989)
 - [50] D. W. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys. 18, 1417 (1950); D. W. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys. 19, 1484 (1951)

-
- [51] G. P. Johari J. Chem. Phys. 58, 1766 (1973)
- [52] P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Williams, J. P. Carini, Phys. Rev. Lett 65, 1108 (1990)
- [53] T. Psurek, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, J. Ziolo J. Chem. Phys. 116, 9882 (2002)
- [54] N. B. Olsen, T. Christensen, J. C. Dyre, Phys. Rev. Lett. 86, 1271 (2001)
- [55] M. Sekula, S. Pawlus, S. Hensel-Bielowka, J. Ziolo, M. Paluch, C. M. Roland J. Phys. Chem. B 108, 4997 (2004)
- [56] J. Rault, J. Non-Cryst. Solids 271, 177 (2000)
- [57] R. L. Leheny, N. Menon, S. R. Nagel, D. L. Price, K. Suzuya, P. Thiyagarajan, J. Chem. Phys. 105, 7783 (1996)
- [58] C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids 131-133, 13 (1991), C. A. Angell, W. Sichina, Ann. N. Y. Acad. Sci 279, 53 (1976), C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids 102, 205 (1988)
- [59] F. Stickel, E. W. Fischer, R. Richert, J. Chem. Phys. 102, 6251 (1995)
- [60] C. Hansen, F. Stickel, T. Berger, R. Richert, E. W. Fischer, J. Chem. Phys. 107, 1086 (1997)
- [61] D. J. Plazek, J. H. Magill, J. Chem. Phys. 45, 3038 (1966), J. H. Magill; D. J. Plazek, J. Chem. Phys. 46, 3130(1967)
- [62] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand, A. Loidl, Phys. Rev. E. 59, 6924 (1999)
- [63] V. N. Novikov, A. P. Sokolov, Phys. Rev. E 67, 031507 (2003)
- [64] F. Stickel, E. W. Fischer, R. Richert, J. Chem. Phys. 104, 2043 (1996)
- [65] C. M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, R. Casalini, Rep.Prog. Phys. 68, 1405 (2005)
- [66] S. Pawlus, M. Paluch, M. Sekula, K. L. Ngai, S. J. Rzoska, J. Ziolo, Phys. Rev. E 68, 021503 (2003)
- [67] H. Forsman, P. Anderson, G. Backstrom, J. Chem. Soc. Faraday Trans.2, 857 (1986);H. Forsman, Mol. Phys. 63, 65 (1988); H. Forsman, J. Phys. D: Appl. Phys. 22,1528 (1989)
- [68] M. Naoki, M. Matsushita, Bull. Chem. Soc.Jpn. 56, 2396 (1983); M. Naoki, H. Endou, K. Matsumoto, J. Phys. Chem. 91, 4169 (1987)
- [69] M. Paluch, C. M. Roland, S. Pawlus, J. Chem. Phys. 114, 10932 (2002); M. Paluch, S. Pawlus, C. M. Roland, Macromolecules 35, 7338 (2002)
- [70] M. Paluch, S. J. Rzoska, P. Habdas, J. Ziolo J. Phys.: Cond. Matter.10, 4131 (1998)
- [71] H. Z. Cummins, G. Li, W.M. Du, J. Hernandez, Physica A 204, 169 (1994)
- [72] W. Petry, J. Wuttke, Transport Theory Stat. Phys. 24, 1075 (1995)

-
- [73] P. Lunkenheimer, A. Pimenov, M. Dressel, Yu. G. Goncharow, R. Böhmer, A. Loidl, Phys. Rev. Lett. 77, 318 (1996)
- [74] Y. Ishida, K. Yamafuji, Kolloid-Z. 177, 97 (1961)
- [75] W. Przygocki, A. Włochowicz Fizyka polimerów, PWN (2001)
- [76] W. Danhauser, J. Chem. Phys. 48, 1918 (1968)
- [77] G. P. Johari, M. Goldstein, J. Chem. Phys. 53, 2372 (1970), G. P. Johari, M. Goldstein, J. Chem. Phys 55, 4245 (1971)
- [78] J. Y. Cavaille, J. Perez, G. P. Johari Phys. Rev. B 39, 2411 (1989)
- [79] K. L. Ngai, Phys. Rev. E 47, 7346 (1998)
- [80] L. Wu, Phys. Rev. B 43, 9906 (1991)
- [81] K. L. Ngai, M. Paluch J. Chem. Phys. 120, 857 (2004)
- [82] G. Williams , D.C.Watts, Trans. Faraday Soc. 67, 1971 (1971)
- [83] H. Wagner, R. Richert, J. Non-Cryst. Solids 242, 19 (1998)
- [84] G. P. Johari, J. Non-Cryst. Solids 307-310, 317 (2002)
- [85] H. Fujimori, M. Oguni, Solid State Como. 94, 157 (1995)
- [86] S. Corezzi, M. Beiner, H. Huth, K. Schröter, S. Capaccioli, R. Casalini, D. Fioretto, E. Donth J. Chem. Phys. 117, 2435 (2002)
- [87] G. Williams, Trans. Faraday Soc. 62, 2091, (1966)
- [88] G. Williams Trans. Faraday Soc.62, 1321 (1966)
- [89] H. Shinto, I. Murakami, H. Yamamura, J. Polym. Sci A-1 7, 297 (1969)
- [90] K. Schmidt-Rohr, A. S. Kudlik, H. W. Beckham, A Ohlemacher, U. Pawelzik, C. Boeffel, and H. W. Spiess, Macromolecules 27, 4733 (1994)
- [91] A. S. Kudlik, H. W. Beckham, K. Schmidt-Rohr, D. Radloff, U. Pawelzik, C. Boeffel, and H. W. Spiess, Macromolecules 27, 4733 (1994)
- [92] S. Hensel-Bielowka, M. Sekuła, S. Pawlus, T. Psurek, M. Paluch, Nonlinear Dielectric Phenomena In Complex Liquids, Kluwer Academic Publisher, 307 (2004)
- [93] F. Garwe, A. Schönhals, H. Lockwenz, M. Beiner, K. Schröter, E. Donth, Macromolecules 29, 247 (1996)
- [94] S. Kahle, J. Korus, E. Hempel, R. Unger, S. Höring, K. Schröter, E. Donth, Macromolecules 30, 7214 (1997)
- [95] K. Schröter, R. Unger, S. Reissig, F. Garwe, S. Kahle, M. Beiner, E. Donth Macromolecules 31, 8966 (1998)
- [96] S. Reissig, M. Beiner, S. Zeeb, S. Höring, E. Donth, Macromolecules 32, 5701 (1999)

-
- [97] S. Kahle, K. Schröter, E. Hempel, E. Donth, J. Chem. Phys. 111, 6462 (1999)
- [98] G. P. Johari J. Chem. Phys. 77, 4619 (1982)
- [99] H. Wagner, R. Richert, J. Phys. Chem. B 103, 4071 (1999)
- [100] H. Wagner, R. Richert, J. Chem. Phys. 110, 11660, (1999)
- [101] N. B. Olsen, J. Non-Cryst. Solids 235-237, 399 (1998)
- [102] N. B. Olsen, T. Christensen, J. C. Dyre, Phys. Rev. E 62, 4435 (2000)
- [103] E. Rössler, Phys. Rev. Lett. 65, 1595 (1990)
- [104] E. Rössler, J. Non-Cryst. Solids 131, 242 (1999)
- [105] M. Beiner, H. Huth, K. Schröter, J. Non-Cryst. Solids 279, 126 (2001)
- [106] C. A. Angell, J. Phys.: Condens. Matter 12, 6463 (2000)
- [107] A. Arbe, D. Richter, J. Colmenero, B. Farago, Phys. Rev. E 54, 3853 (1996)
- [108] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz, E. Rössler J. Mol. Struct. 479, 201 (1999)
- [109] T. Fujima, H. Furusawa, K. Ito, Phys. Rev. E 66, 031503 (2002)
- [110] R. Nozaki, D. Suzuki, S. Ozawa, Y. Shiozaki, J. Non-Cryst. Solids 235-237, 393 (2002)
- [111] J. Köplinger, G. Kasper, S. Hunklinger, J. Chem. Phys. 113, 4701 (2001)
- [112] J. Dyre, N. B. Olsen Phys. Rev. Lett. 91, 155703 (2003)
- [113] M. Paluch, C. M. Roland, S. Pawlus, J. Ziolo, K. L. Ngai, Phys. Rev. Lett. 91, 115701 (2003)
- [114] T. Blochowicz, E. Rössler, Phys. Rev. Lett. 92, 225701 (2004)
- [115] A. Kudlik, C. Tschirwitz, S. Benkhof, T. Blochowicz and E. Rössler, Europhys. Lett 40, 649 (1997)
- [116] A. Kudlik, C. Tschirwitz, T. Blochowicz, S. Benkhof and E. Rössler J. Non-Cryst. Solids 235-237, 406 (1998)
- [117] K. L. Ngai, S. Capaccioli Phys. Rev. E 69, 031501 (2004)
- [118] M. Paluch, S. Pawlus, S. Hensel-Bielowka, E. Kamińska, D. Prevosto, S. Capaccioli, P. A. Rolla, K. L. Ngai J. Chem. Phys. 122, 234506 (2005)
- [119] D. L. Leslie-Pelecky, N. O. Birge, Phys. Rev. Lett 72, 1232 (1994)
- [120] P. Lunkeheimer, A. Pimenov, B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl Europhys. Lett. 33, 611 (1996)
- [121] S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, Phys. Rev. Lett. 89, 025704 (2002)
- [122] R. V. Chamberlin, Phys. Rev. B 48, 15638 (1993)

-
- [123] G. Tarjus, D. Kivelson in *Supercooled Liquids:Advances and Novel Applications*, edited by J.T. Fourkas, D. Kivelson, U. Mohanty,K. A. Nelson (American Society, Washington, DC 1997, p.67)
- [124] G. Tarjus, D. Kivelson, P. Viot, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 6497 (2000)
- [125] A. Schönhals, F. Kremer, F. Stickel, *Phys. Rev. Lett* 71, 4096 (1993)
- [126] A. Kudlik, S. Benkhof, R. Lenk, E. Rössler, *Europhys. Lett.* 36, 475 (1996)
- [127] R. L. Leheny, N. Menon, S. R. Nagel, *Europhys. Lett* 36, 473 (1996)
- [128] G.P. Johari, K. Pathmanathan, *J. Chem. Phys.* 85, 6811 (1986)
- [129] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand, A. Loidl, *J. Non-Cryst. Solids* 235-237, 173 (1998)
- [130] U. Schneider, R. Brand, P. Lunkenheimer, A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5560 (2000);
P. Lunkenheimer, R. Wehn, Th. Riegger, A. Loidl, *J. Non-Cryst. Solids* 307-310, 336 (2002)
- [131] K. L. Ngai, P. Lunkenheimer, C. Leon, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl, *J. Chem. Phys.* 115, 1405(2001)
- [132] R. Bergman, J. Mattson, C. Svanberg, G. A. Schwartz, J. Swenson, *Europhys. Lett.* 64, 675 (2003)
- [133] C. Svanberg, R. Bergman, P. Jacobsson, *Europhys. Lett.* 64, 358 (2003)
- [134] T. Blochowicz, A. Kudlik, S. Benkhof, J. Senker, E. Rössler, *J. Chem. Phys.* 110, 12011 (1999)
- [135] R. Böhmer, G. Hinze, T. Jörg, F. Qi, H. Sillescu, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 383 (2000)
- [136] M. Vogel, E. Rössler, *J. Phys. Chem. B* 104, 4285 (2000)
- [137] M. Vogel, C. Tschirwitz, G. Schneider, C. Koplin, P. Medick, E. Rössler *J. Non-Cryst. Solids* 307-310, 326 (2002)
- [138] H. W. Spiess, H. Sillescu, *J. Magn. Reson.* 42, 381 (1981)
- [139] M. Vogel, E. Rössler *J. Chem. Phys.* 114, 5802 (2001)
- [140] M. Vogel, E. Rössler, *J. Chem. Phys.* 115, 10883 (2001)
- [141] K. Y. Tsang, K. L. Ngai, *Phys. Rev. E* 54, 3067 (1996)
- [142] K. L. Ngai, K. Y. Tsang *Phys. Rev. E* 60, 4511 (1999)
- [143] K. L. Ngai, R. W. Rendell, *Supercooled Liquids, Advances and Novel Applications*, ACS Symposium Series. Vol.676, ed. J. T. Fourkas, D. Kivelson, U . Mohanty, K. Nelson (American Chemical Society, Washington, DC, 1997) Chap.4, p.45
- [144] K. L. Ngai, *J. Chem. Phys.* 109, 6982 (1998)

-
- [145] K. L. Ngai, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.8, 329 (2001)
- [146] K. L. Ngai, J. Phys.: Condens. Matter 15, S1107 (2003)
- [147] D. Prevosto, S. Capaccioli, M. Lucchesi, P. A. Rolla, K. L. Ngai, J. Chem. Phys. 120, 4808 (2004)
- [148] G. Power, J. K. Vij, G. P. Johari, J. Chem. Phys.124, 074509 (2006)
- [149] H. Tanaka Phys. Rev. E 69, 021502 (2004)
- [150] H. Tanaka J. Non-Cryst. Solids 351, 3371 (2004); *ibid.* 351, 3385 (2004); *ibid.* 351, 3396 (2004)
- [151] H. Tanaka, J. Phys.: Condens. Matter 10, L207 (1998); H. Tanaka J. Chem. Phys. 111, 3163 (1999); *ibid.* 111, 3175 (1999)
- [152] P. Urbanowicz, S. J. Rzoska, M. Paluch, B. Sawicki, A. Szulc, J. Ziolo, Chem. Phys. 201, 575 (1995)
- [153] S. Hensel-Bielowka, J. Ziolo, M. Paluch, C. M. Roland J. Chem. Phys.117, 2317 (2002)
- [154] A. Patkowski, M. Paluch, H. Kriegs, J. Chem. Phys. 117, 2192 (2002)
- [155] C. Alba-Simionesco J. Chem. Phys. 100, 2250 (1994)
- [156] S. Hensel-Bielowka, S. Pawlus, C. M. Roland, J. Ziolo, M. Paluch, Phys. Rev. E 69, 050501(R) (2004)
- [157] A. Döss, M. Paluch, H. Sillescu, G. Hinze J. Chem. Phys. 117, 6582 (2002)
- [158] M. Paluch, R. Casalini, S. Hensel-Bielowka, C.M. Roland, J. Chem. Phys. 116, 9839 (2002)
- [159] C. Leon, K. L. Ngai, C. M. Roland, J. Chem. Phys. 110, 11585 (1999)
- [160] G. Williams, D. A. Edwards, Trans. Faraday Soc. 62, 1329 (1966)
- [161] G. Williams, D.C.Watts, Trans. Faraday Soc. 67, 2793 (1971)
- [162] F. Stickel, Praca doktorska, Uniwersytet w Mainz (Shaker, Aachen, 1995)
- [163] G. Meier, B. Gerharz, D. Boese, E. W. Fischer, J. Chem. Phys.94, 3050 (1991)
- [164] A. Patkowski, J. Gapiński, G. Meier, H. Kriegs, J. Chem. Phys.126, 014508 (2007); A. Patkowski, J. Gapiński, G. Megier, H. Kriegs, A. Le Grand and C. Dreyfus, Europhys. Lett. 73, 607 (2006)
- [165] M. Paluch, M. Sekula, S. Pawlus, S. J. Rzoska, J. Ziolo, and C. M. Roland, Phys. Rev. Lett. 90, 175702 (2003)
- [166] A. Rivera, E. Rössler, Phys. Rev. B 73, 212201 (2006)
- [167] E. Kaminska, K. Kaminski, M. Paluch, J. Ziolo, and K. L. Ngai J. Chem. Phys. 126, 174501 (2007)

-
- [168] E. Kaminska, K. Kaminski, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, K.L. Ngai, J. Non-Cryst. Solids 352, 4672 (2006)
- [169] M. A. Palafox, J. L. Nunez, M. Gil, J. Mol. Struct. (Teochem) 593, 101 (2002)
- [170] M. Cutroni, P. Migliardo, A. Piccolo, C. Alba-Simionesco, J. Phys.: Condens. Matter 6, 5283 (1994)
- [171] C. Alba-Simionesco, D. Morineau, B. Frick, N. Higoncq, H. Fujimori, J. Non-Cryst. Solids. 235-237, 367 (1998); D. Morineau, C. Alba-Simionesco, M. C. Bellissent-Funel, M. F. Lauthie Europhys. Lett. 43, 195 (1998)
- [172] O. Kircher, R. Böhmer, C. Alba-Simionesco, J. Mol. Struct. 479, 195 (1999)
- [173] W. Suchanski, P. Minkin, S. Jurga, J. Mol. Struct. 559, 179 (2001)
- [174] C. Czelik, J. Jonas, Chem. Phys. Lett. 302, 633 (1999)
- [175] F. J. Mammone, S. K. Sharma, M. Nicol, J. Phys. Chem. 84, 3130 (1980)
- [176] L. J. Root, B. J. Berne, J. Chem. Phys. 107, 4350 (1997)
- [177] A. Arencibia, M. Taravillo, F. J. Perez, J. Nunez, V. G. Baonza, Phys. Rev. Lett. 89, 195504 (2002)
- [178] M. Naoki, S. Katahira, J. Phys. Chem. 95, 431 (1991)
- [179] W. L. Jorgensen, M. Ibrahim, J. Am. Chem. Soc. 104, 373 (1982)
- [180] R. L. Cook, H. E. King, D. G. Peiffer, Phys. Rev. Lett. 69, 3072 (1992)
- [181] P. H. Pool, F. Sciortino, T. Grande, H. E. Stanley, C. A. Angell, Phys. Rev. Lett. 73, 1632 (1994)
- [182] S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, K. L. Ngai J. Chem. Phys. 122, 234506 (2005)
- [183] G. Kasper, A. Reiser, J. Non-Cryst. Solids 352, 4900 (2006)
- [184] A. Reiser, G. Kasper, S. Hunklinger, Phys. Rev. Lett. 92, 125701 (2004)
- [185] S. Benkhof, A. Kudlik, T. Blochowicz, E. Rössler, J. Phys.: Condens. Matter 10, 8155 (1998)
- [186] R. Brand, P. Lunkenheimer, A. Loidl, J. Chem. Phys. 116, 10386 (2002)
- [187] M. Jimenez-Ruiz, A. Gonzalez, F. J. Barejo, M. A. Miller, N. O. Birge, I. Cendoya, A. Alegria, Phys. Rev. B 59, 9155 (1999)
- [188] J. Wiedersich, A. Kudlik, J. Gottwald, G. Benini, I. Roggatz, E. Rössler, J. Phys. Chem. B 101, 5800 (1997)
- [189] V. Legrand, M. Descamps, C. Alba-Simionesco, Thermochim. Acta 397, 77 (1997)
- [190] A. Döss, M. Paluch, H. Sillescu, G. Hinze, Phys. Rev. Lett. 88, 095701 (2002)
- [191] B. Sixou, A. Faivre, L. David, G. Vigier Mol. Phys. 99, 1845 (2001)

-
- [192] M. Naoki, K. Ujita J. Chem. Phys. 99, 6971 (1993)
- [193] J.J. Moura Ramos, H. P. Diogo, S. S. Pinto, J. Chem. Phys. 126, 144506 (2007)
- [194] H. Yardimci, R. L. Leheny J. Chem. Phys. 124, 214503 (2006)
- [195] A. Minoguchi, R. Nozaki, J. Non-Cryst. Solids 307-310, 246 (2002)
- [196] T. Fujima, H. Furusawa, K. Ito, R. Hayakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 744 (2000)
- [197] K. Kaminski, E. Kaminska, S. Hensel-Bielowka, E. Chelmecka, M. Paluch, J. Ziolo, P. Wlodarczyk, K. L. Ngai, J. Phys. Chem. B 112, 7662 (2008)
- [198] K. Kaminski, E. Kamińska, M. Paluch, J. Ziolo, K. L. Ngai, J. Phys. Chem. B 110, 25045 (2006)
- [199] R. Böhmer, G. Diezemann, B. Geil, G. Hinze, A. Nowaczyk, M. Winterlich, Phys. Rev. Lett. 97, 135701 (2006)
- [200] R. Casalini, C. M. Roland Phys. Rev. B 69, 094202 (2004)
- [201] R. L. Cook, H. E. King, Jr., Ch. A. Herbst, D. R. Herschbach J. Chem. Phys. 100, 5178 (1994)
- [202] N. Menon, K. P. O'Brien, P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Willaim, J. P. Carini, J. Non-Cryst. Solids 141, 61 (1992)
- [203] R. Casalini, C. M. Roland, Phys. Rev. Lett. 91, 15702 (2003)
- [204] S. Pawlus, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, R. Casalini, C. M. Roland Phys. Rev. B 72, 064201 (2005)
- [205] D. Prevosto, S. Capaccioli, M. Lucchesi, P. A. Rolla, M. Paluch, S. Pawlus, Phys. Rev. B 73, 104205 (2006)
- [206] D. Prevosto, S. Sharifi, S. Capaccioli, P. A. Rolla, S. Hensel-Bielowka, and M. Paluch J. Chem. Phys. 127, 114507 (2007)
- [207] C. M. Roland, R. Casalini, M. Paluch Chem. Phys. Lett. 367, 259 (2003)