

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Darii SZEWCZYK

pt. „Transport ciepła w polimorficznych fazach kryształów molekularnych z długozasięgowym uporządkowaniem”

Wrocław, 15 marca 2019

Zrozumienie oraz teoretyczne wyjaśnienie stanu amorficznego stanowi jedną z ciągle nierozstrzygniętych kwestii współczesnej fizyki. W dążeniu do choćby częściowego jej rozwiązania poszukuje się innych układów, które mogłyby służyć jako modele odwzorowujące własności ciał szklistych. Niektóre kryształy molekularne, znane pod pojęciem *kryształów plastycznych*, wydają się spełniać te kryteria.

Głównym celem niniejszej dysertacji było zbadanie czy oraz w jakim zakresie występują osobliwości w zależnościach temperaturowych własności cieplnych kryształów molekularnych. Podczas badań i analizy przewodnictwa cieplnego oraz ciepła właściwego skoncentrowano się na określeniu poszczególnych mechanizmów odpowiedzialnych za transport ciepła.

Do realizacji celów wybrano pięć związków, będących pochodnymi dwóch grup materiałów: kryształy z rodziny adamantanu ($C_{10}H_{16}$) oraz nitrobenzenu ($C_6H_5NO_2$). Wszystkie obiekty badań dobrano tak, by charakteryzowały się różnego typu nieporządkiem oraz by posiadały co najmniej jedną niskotemperaturową odmianę polimorficzną.

Wyniki przewodnictwa cieplnego 2-adamantanonu różnią się pomiędzy poszczególnymi odmianami polimorficznymi. W fazie ortorombowej (orientacyjnie uporządkowanej) oddziaływania typu fonon – fonon są praktycznie zdominowane przez procesy rozpraszania fononów na defektach, powstałe w wyniku procedury wygrzewania próbki. Ponadto w wyższych temperaturach dla obu odmian polimorficznych obserwuje się anomalny wzrost wartości $\kappa(T)$. Tłumaczony jest on aktywowanym termicznie dodatkowym procesem przepływu ciepła, pochodzącym od nisko energetycznych wzbudzeń. Zjawiska te mają swoje odzwierciedlenie w wynikach ciepła właściwego.

Wyniki $\kappa(T)$ 1 – cyjanoadamantanu wykazały obecność wielu stanów metastabilnych oraz stanu uporządkowanego (jednoskośnego). Głównym mechanizmem rządzącym przepływem ciepła jest zmieniająca się ferroelektryczna struktura domenowa w materiale. Dane $C_p(T)$ uzyskano tylko dla stanu nieuporządkowanego kubicznego oraz uporządkowanego jednoskośnego, nie obserwowano stanów pośrednich. Zależności temperaturowe poszczególnych odmian

polimorficznych są do siebie bardzo zbliżone, jedyna rozbieżność ma miejsce w okolicy przejścia szklistego, w 175 K.

Dane 1 – fluoroadamantanu, podobnie jak w przypadku pierwszego badanego związku, wykazały obecność anomalnego wzrostu wartości przewodnictwa cieplnego w wysokich temperaturach. Ponadto dodatkowe wygrzewanie i kolejne chłodzenie próbki powoduje nieodwracalne przejście do stanu amorficznego. Wyniki ciepła właściwego stanowią pierwsze eksperymentalne dowody występowania nowego stanu pośredniego, a także dwóch niskotemperaturowych odmian polimorficznych.

W przewodnictwie cieplnym orientacyjnie nieuporządkowanego pentachloronitrobenzenu również obserwuje się anomalny wzrost przewodnictwa cieplnego w wysokich temperaturach. Podobnie jak w przypadku parachloronitrobenzenu (w fazie uporządkowanej ortorombowej) zjawisko to tłumaczone jest termoaktywowanym procesem drgań wewnątrzcząsteczkowych – wychylaniem się grupy nitrowej poza płaszczyznę pierścienia benzenowego. Różnica pomiędzy intensywnością tego procesu w obu pochodnych nitrobenzenu wynika z różnicy w „sztywności” molekuly. Rezultaty $\kappa(T)$ dla drugiej odmiany polimorficznej parachloronitrobenzenu (orientacyjnie nieuporządkowanej) mają własności typowo amorficzne. Wyniki ciepła właściwego wszystkich pochodnych nitrobenzenu (niezależnie od stanu uporządkowania / nieuporządkowania) wykazały cechy materiałów amorficznych.