



Kraków, 22 lipca 2015

Zimna krystalizacja ma dwoistą naturę

Za krystalizację niektórych zeszlonych substancji podczas ogrzewania odpowiada nie jeden, lecz dwa mechanizmy fizyczne, odkryli naukowcy z Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie. Ten zaskakujący wniosek płynie z badań, podczas których po raz pierwszy użyto numerycznej obróbki obrazu do oceny stopnia krystalizacji ciekłych kryształów.

Substancje organiczne obecne w produktach farmakologicznych na ogół powinny mieć postać szklistą. Może się jednak zdarzyć, że wskutek długotrwałego przechowywania związku te skryształują i lek straci swoje właściwości. Aby lepiej zrozumieć fundamentalne procesy zachodzące w trakcie podobnych przemian, naukowcy z Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk (IFJ PAN) w Krakowie przeprowadzili serię badań nad krystalizacją szczególnego typu, zachodzącą przy podgrzewaniu jednej z odmian ciekłych kryształów. Wyniki, niedawno opublikowane w prestiżowym czasopiśmie krystalograficznym „Crystal Growth & Design”, ujawniły nieoczekiwaną, dwoistą naturę badanego procesu.

„Zazwyczaj krystalizację kojarzy się z procesem schładzania. Znane jest jednak dość nieintuicyjne zjawisko: niektóre związki chemiczne w pewnych warunkach zaczynają krystalizować podczas wzrostu temperatury. Efekt ten, nazywany zimną krystalizacją, zaobserwowaliśmy blisko 20 lat temu w organicznych substancjach ciekłokrystalicznych wykazujących tendencję do zeszklenia”, wyjaśnia prof. dr hab. Maria Massalska-Arodź (IFJ PAN).

Ciekłe kryształy to ciecze, których wydłużone cząsteczki wykazują pewien rodzaj uporządkowania, na ogół spotykany w zwykłych kryształach. Najprostszy ciekły kryształ nematyczny może więc np. płynąć, ale jego cząsteczki w dość dużych grupach będą zorientowane w przestrzeni w jednym kierunku. Równocześnie znajdują się one względem siebie w przypadkowych odległościach (przeciwnie niż w kryształach, gdzie tkwią w węzłach sieci krystalicznej).

Naukowcy z IFJ PAN analizowali zmiany stanu uporządkowania wydłużonych cząsteczek jednego z ciekłych kryształów (4CFPB), którego faza nematyczna łatwo ulegała zeszkleniu.

„Wybór nematyka jako obiektu badań nie był przypadkowy. Obraz nematyków, oglądany pod mikroskopem polaryzacyjnym, tworzą różnobarwne obszary układające się w charakterystyczne tekstury. Chcieliśmy sprawdzić, czy graficzna ocena zmian tych tekstur podczas ogrzewania zeszlonego nematyka może nieść wartościową informację o przebiegu krystalizacji”, mówi doktorant Tomasz Rozwadowski (IFJ PAN).

Fizycy z IFJ PAN wykonali szereg eksperymentów, w których przyglądano się zmianom zachodzącym w ciekłym kryształach w trakcie wzrostu temperatury. W każdym doświadczeniu wzrost temperatury odbywał się ze stałym tempem, ale w kolejnych doświadczeniach szybkość wzrostu była różna: w pierwszym w ciągu minuty temperatura przyrastała zaledwie o jeden stopień Kelwina, w końcowym nawet o 50 kelwinów.

Pomiary stopnia krystalizacji, polegające na analizie w programie graficznym obrazów tekstur z mikroskopu polaryzacyjnego, porównano z danymi zebranymi równocześnie za pomocą dwóch innych, klasycznych metod: kalorymetrycznej i dielektrycznej. Otrzymane wyniki okazały się spójne, co z jednej strony potwierdziło użyteczność graficznej oceny zmian tekstur w badaniach nad krystalizacją, a z drugiej pozwoliło wyjątkowo wiarygodnie odtworzyć przebieg procesu. I tu na badaczy czekała niespodzianka.

Dane zebrane przez fizyków z IFJ PAN wykazały w badanej substancji istnienie nie jednego, lecz dwóch mechanizmów odpowiedzialnych za krystalizację. W eksperymentach, w których szybkość wzrostu temperatury była większa od 8 K/min., krystalizacja przebiegała zgodnie z klasycznymi przewidywaniami termodynamicznymi, w temperaturze około 275 K. Jednak gdy próbka była ogrzewana wolniej niż 8 K/min., za proces zaczynała odpowiadać przede wszystkim dyfuzja związana z ruchliwością cząsteczek. Fakt ten miał wpływ na temperaturę krystalizacji: gdy proces miał charakter dyfuzyjny była ona znacznie niższa, gdyż krystalizacja wymagała, jak stwierdzono, mniejszego nakładu energii.

„Gdyby zimna krystalizacja była zjawiskiem rządzone wyłącznie przez termodynamikę, wystarczyłoby utrzymać temperaturę nieco poniżej 275 K, żeby zabezpieczyć naszą substancję przed niekontrolowaną przemianą. Teraz wiemy, że niekiedy proces dyfuzji cząsteczek zaczyna odgrywać decydującą rolę i wraz ze zmniejszaniem szybkości ogrzewania nematyka krystaliczne uporządkowanie pojawia się w coraz niższej temperaturze. Do zimnej krystalizacji może więc dojść w dość szerokim przedziale temperatur, w warunkach, w których wcześniej się jej nie spodziewaliśmy”, stwierdza prof. Massalska-Arodź.

Praca naukowców z IFJ PAN wnosi istotny wkład w rozwój nauki o kryształach, dobrze wpisując się w znakomite polskie tradycje tej dziedziny wiedzy. Warto bowiem przypomnieć, że odkryta w 1916 roku przez prof. Jana Czochralskiego metoda produkcji monokryształów, polegająca na ich bardzo ostrożnym „wyciąganiu” z roztopionej substancji za pomocą pręta dotykającego powierzchni cieczy, jest fundamentem niemal całego przemysłu elektronicznego. Dziś kryształy wyhodowane w procesie Czochralskiego są obecne w praktycznie każdym zakątku naszej planety, a niektóre z nich na pokładach sond kosmicznych dotarły nawet poza Układ Słoneczny.

Instytut Fizyki Jądrowej PAN (IFJ PAN) w Krakowie zajmuje się strukturą materii i własnościami oddziaływań fundamentalnych od skali kosmicznej po wnętrza cząstek elementarnych. Wyniki badań – obejmujących fizykę i astrofizykę cząstek, fizykę jądrową i oddziaływań silnych, fazy skondensowanej materii, fizykę medyczną, inżynierię nanomateriałów, geofizykę, biologię radiacyjną i środowiskową, radiochemię, dozymetrię oraz fizykę i ochronę środowiska – są każdego roku przedstawiane w ponad 450 artykułach publikowanych w recenzowanych czasopiśmie naukowych. Częścią Instytutu jest nowoczesne Centrum Cyklotronowe Bronowice, unikalny w skali europejskiej ośrodek obok badań naukowych zajmujący się terapią protonową nowotworów. IFJ PAN jest członkiem Krakowskiego Konsorcjum Naukowego „Materia-Energia-Przyszłość” o statusie Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego (KNOW) na lata 2012-2017. Instytut zatrudnia ponad pół tysiąca pracowników. W klasyfikacji MNiSW Instytut został zaliczony do kategorii naukowej A+ w grupie nauk ścisłych i inżynierskich.

KONTAKT:

prof. dr hab. **Maria Massalska-Arodź**
Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk
tel. +48 12 6628439
email: maria.massalska-arodz@ifj.edu.pl

mgr **Tomasz Rozwadowski**
Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk
tel. +48 12 6628289
email: tomasz.rozwadowski@ifj.edu.pl

PRACE NAUKOWE:

„Kinetics of Cold Crystallization of 4-Cyano-3-fluorophenyl 4-Butylbenzoate (4CFPB) Glass Forming Liquid Crystal. I. Nonisothermal Process As Studied by Microscopic, Calorimetric, and Dielectric Methods”; T. Rozwadowski, M. Massalska-Arodź, Ł. Kolek, K. Grzybowska, A. Bąk, K. Chłędowska; *Crystal Growth & Design*, 2015, 15 (6), pp 2891–2900; DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00328

POWIĄZANE STRONY WWW:

<http://www.ifj.edu.pl/>

Strona Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk.

<http://press.ifj.edu.pl/>

Serwis prasowy Instytutu Fizyki Jądrowej PAN.

MATERIAŁY GRAFICZNE:

IFJ150722b_fot01s.jpg

HR: http://press.ifj.edu.pl/news/2015/07/IFJ150722b_fot01.jpg

Rozrost obszarów skryształizowanych (lewa kolumna, fotografie z mikroskopu polaryzacyjnego) oraz ich numeryczna analiza, pozwalająca na oszacowanie stopnia krystalizacji (prawa kolumna). (Źródło: IFJ PAN)