



Kraków, 27 czerwca 2022

Złożoność krystalizacji zaskakuje fizyków

Z jednej strony „miętko” zorganizowane i uporządkowane, z drugiej zaś zdolne do płynięcia i zachowujące się jak miód czy woda – na tym właśnie polega dwoista natura ciekłych kryształów. Naukowcy z Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie postanowili szczegółowo przyjrzeć się jednej ze stron ciekłych kryształów, czyli procesom krystalizacji. Z najnowszych badań wynika, że w przypadku pewnych odmian ciekłych kryształów procesy krystalizacyjne nie tylko zachodzą i przy schładzaniu, i przy ogrzewaniu, ale ponadto mają zaskakująco złożony charakter.

Ciekle kryształy mają wszechstronne zastosowania. Najpowszechniej są używane w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych (LCD), w których wykorzystuje się nie pojedyncze związki ciekłokrystaliczne, ale ich mieszaniny. Okazuje się, że przy projektowaniu wyświetlaczy LCD nowej generacji przydatne są materiały szklotwórcze, gdyż lepiej nadają się jako składniki mieszanin użytkowych niż związki łatwo krystalizujące. Obiecujące dla technologii wyświetlaczy LCD są też substancje tworzące chiralne fazy smektyczne, ponieważ dzięki nim można konstruować urządzenia o krótkim czasie przełączania, dużym kontraście i szerokiej skali barw.

„Po pierwsze: rozpoznanie. Aby określić, czy dany ciekły kryształ nadaje się do konkretnych zastosowań, należy wykonać badania podstawowe z zastosowaniem komplementarnych metod eksperymentalnych celem poznania właściwości fizykochemicznych, struktury i dynamiki związku”, wyjaśnia dr inż. Anna Drzewicz (IFJ PAN), natomiast dr Małgorzata Jasiurkowska-Delaporte (IFJ PAN) dodaje: „...a także sprawdzić, czy ulega on krystalizacji, czy może jest zdolny do tworzenia stanu szklistego”.

Krystalizacja jest złożonym procesem, na który składa się nukleacja (czyli formowanie zarodków krystalizacyjnych) oraz wzrost kryształów, i który jest kontrolowany zarówno przez kinetykę (tj. ruchliwość molekularną), jak i termodynamiczne siły napędowe. Zjawisko krystalizacji na ogół kojarzy się z procesem zachodzącym podczas chłodzenia danego materiału. Jednakże jeśli wystarczająco szybko schłodzi się badaną substancję, ma ona szansę ulec zeszkleniu. Jak szybkie ma być tempo chłodzenia, to już zależy od szybkości nukleacji, która jest indywidualną cechą substancji. Stan szklisty związany jest ze spowolnieniem (a nawet zamrożeniem) ruchów stochastycznych.

„Można go sobie skojarzyć z zabawą w ‘Posągi’ (w zależności od regionu gra nazywa się inaczej). Osoby poruszają się swobodnie w różnych kierunkach. Na hasło ‘Posągi’ muszą znieruchomieć w ostatniej przyjętej pozie”, mówi dr Drzewicz.

Ciekły kryształ 3F5HPH7, będący przedmiotem badań, został otrzymany w Instytucie Chemii Warszawskiej Akademii Technicznej w Warszawie. Naukowcy z IFJ PAN ustalili, że tworzy on kilka chiralnych faz smektycznych (SmC^* , SmC_A^* oraz SmX_A^*). Powolne chłodzenie próbki skutkowało jej skryształizowaniem, zaś podczas szybkiego chłodzenia wykazywała ona większą tendencję do zeszklenia fazy SmX_A^* niż do przejścia w formę krystaliczną. Dodatkowo w wyniku ogrzewania próbki (po jej wcześniejszym szybkim chłodzeniu) obserwowano zjawisko tzw. zimnej krystalizacji, czyli

krystalizacji zachodzącej podczas ogrzewania uprzednio zeszkłonego nieuporządkowanego stanu termodynamicznego. Ze szczegółową charakterystyką ciekłego kryształu 3F5HPH7 można zapoznać się w pracy opublikowanej w prestiżowym czasopiśmie fizykochemicznym „*Physical Chemistry Chemical Physics*”.

W dalszym kroku naukowcy z IFJ PAN postanowili szerzej przyjrzeć się obu procesom krystalizacji związku 3F5HPH7.

„Chcieliśmy sprawdzić, jaka jest kinetyka krystalizacji zachodzącej zarówno podczas chłodzenia, jak i ogrzewania związku, a także ustalić, czy jesteśmy w stanie kontrolować bądź modyfikować te procesy poprzez tempo zmiany temperatury”, mówi dr Jasiurkowska-Delaporte.

Do monitorowania kinetyki krystalizacji wykorzystano metody różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS) oraz spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Wymienione techniki bardzo precyzyjnie mierzą odpowiedź próbki na działanie właściwych im różnych czynników zewnętrznych, dostarczając wzajemnie uzupełniających się informacji o jej stanie i procesach, jakim podlega, niezbędnych do zrozumienia badanych zjawisk. Wyniki, opublikowane niedawno w czasopiśmie „*CrystEngComm*”, rzucają nowe światło na mechanizmy procesów krystalizacji związku 3F5HPH7.

Do analizy kinetyki krystalizacji wykorzystano model Avramiego. Uzyskane wyniki pokazały, że proces krystalizacji zachodzącej podczas chłodzenia próbki jest kontrolowany przez nukleację i zachodzi poprzez trójwymiarowy wzrost kryształitów (o wymiarowości rosnących kryształitów informuje wartość tzw. parametru Avramiego).

Zaskakujące rezultaty przyniosła natomiast analiza kinetyki zimnej krystalizacji. W warunkach nieizotermicznych mechanizm tego procesu zależy od tempa ogrzewania próbki. Gdy temperatura wzrasta powoli, proces zimnej krystalizacji jest zależny głównie od dyfuzji związanej z ruchliwością cząsteczek, zaś w warunkach szybkiego ogrzewania – od nukleacji. Tempo zmian temperatury okazało się być istotne również w przypadku zimnej krystalizacji badanej w warunkach izotermicznych. Gdy próbka jest szybko ogrzewana do temperatury zachodzenia zimnej krystalizacji, to proces ten staje się dwuetapowy, a każdy z etapów różni się wymiarowością powstałych kryształitów. Wolne ogrzewanie związku skutkuje zmianą natury zimnej krystalizacji, która z procesu dwuetapowego przechodzi w proces jednoetapowy.

Co ciekawe, zarówno dwu- jak i jednoetapowy proces izotermicznej zimnej krystalizacji jest kontrolowany przede wszystkim przez szybkość dyfuzji. W przeciwieństwie do szybciej zachodzącej krystalizacji ze stanu stopionego, która jest rządzona wyłącznie przez termodynamikę.

„Najbardziej cieszy nas fakt, że wszystkie wykorzystane metody eksperymentalne, tj. DSC, BDS i FTIR, dały spójną informację, co pozwoliło szczegółowo odtworzyć przebieg procesów krystalizacji oraz dowiodło słuszności wykorzystywania komplementarnych metod do badania substancji ciekłokrystalicznych”, podsumowuje dr Drzewicz.

„Przykład związku 3F5HPH7 pokazuje, jak różnorodny jest proces krystalizacji i jak bardzo zależy od tempa zmian temperatury. Zaproponowana przez nas tematyka doskonale wpisuje się w nurt współczesnych wyzwań, przed którymi stoi fizyka fazy skondensowanej, a w szczególności materia miękka”, podkreśla dr Jasiurkowska-Delaporte.

Uzyskane wyniki mają niewątpliwie dużą wartość poznawczą, ale nie wyczerpują podjętej tematyki. Dogłębne poznanie możliwości sterowania procesem krystalizacji materiałów szkłotwórczych jest bodźcem do nieustannych badań, również w kontekście potencjalnych zastosowań.

Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk (IFJ PAN) w Krakowie prowadzi badania podstawowe i aplikacyjne w obszarze fizyki oraz nauk pokrewnych. Główna część działalności naukowej Instytutu koncentruje się na badaniu struktury materii, w tym własności oddziaływań fundamentalnych od skali kosmicznej po cząstki elementarne. Częścią Instytutu jest nowoczesne Centrum Cyklotronowe Bronowice, unikalny w skali europejskiej ośrodek, obok badań naukowych zajmujący się terapią protonową nowotworów. IFJ PAN prowadzi też cztery akredytowane laboratoria badawcze i pomiarowe. Wyniki badań – obejmujących fizykę i astrofizykę cząstek, fizykę jądrową i oddziaływań silnych, fizykę 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 600 artykułach publikowanych w recenzowanych wysoko punktowanych czasopismach naukowych. Corocznie Instytut jest organizatorem lub współorganizatorem wielu międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych oraz szeregu seminariów i innych spotkań naukowych. IFJ PAN jest członkiem Krakowskiego Konsorcjum Naukowego „Materia-Energia-

Przyszłość”, któremu, na lata 2012-2017, nadany został status Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego (KNOW). Wiele projektów i przedsięwzięć realizowanych przez Instytut jest wpisanych na Polską Mapę Infrastruktury Badawczej (PMIB). Instytut zatrudnia ponad pół tysiąca pracowników. Komisja Europejska przyznała IFJ PAN prestiżowe wyróżnienie „HR Excellence in Research” jako instytucji stosującej zasady „Europejskiej Karty Naukowca” i „Kodeksu Postępowania przy rekrutacji pracowników naukowych”. W kategoryzacji MNiSW Instytut został zaliczony do najwyższej kategorii naukowej A+ w grupie nauk ścisłych i inżynierskich.

KONTAKT:

dr inż. **Anna Drzewicz**
Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk
tel.: +48 12 662 8063
email: anna.drzewicz@ifj.edu.pl

dr hab. inż. **Małgorzata Jasiurkowska-Delaporte**
Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk
tel.: +48 12 662 8481
email: malgorzata.jasiurkowska-delaporte@ifj.edu.pl

PUBLIKACJE NAUKOWE:

„On relaxation and vibrational dynamics in the thermodynamic states of a chiral smectogenic glass-former”
A. Drzewicz, M. Jasiurkowska-Delaporte, E. Juszyńska-Gałązka, A. Deptuch, M. Gałązka, W. Zając, W. Drzewiński
Physical Chemistry Chemical Physics, 24, 4595-4612, 2022
DOI: <https://doi.org/10.1039/d1cp05048f>

„Insight into cold- and melt crystallization phenomena of a smectogenic liquid crystal”
A. Drzewicz, E. Juszyńska-Gałązka, M. Jasiurkowska-Delaporte, P. Kula
CrystEngComm, 24, 3074-3087, 2022
DOI: <https://doi.org/10.1039/d2ce00224h>

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:

IFJ220627b_fot01s.jpg HR: http://press.ifj.edu.pl/news/2022/06/27/IFJ220627b_fot01.jpg
Lepsze zrozumienie złożoności procesów krystalizacji zachodzących w ciekłych kryształach przybliży nas m.in. ku nowej generacji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. (Źródło: IFJ PAN)