

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Martynas Kinka

**POLINIŲ DARINIŲ IR FERROELEKTRIKŲ, ESANČIŲ
NANOPOROSE, DINAMIKOS TYRIMAS
DIELEKTRINĖS SPEKTROSKOPIJOS METODU**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2009

Disertacija rengta 2004–2008 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02)

Turinys

1. Įvadas	4
1.1 Disertacijos tema paskelbti straipsniai	8
1.2 Disertacijos rezultatai paskelbti mokslinėse konferencijose	9
2. Literatūros apžvalga	14
2.1 Porėtos medžiagos	14
2.1.1 Porėti stiklai	16
2.1.2 MCM-41 molekuliniai sietai	17
2.1.3 MOF metal-organiniai rėmai	23
2.2 Molekulių apribojimo įtaka adsorbuotų skysčių lydimosi bei kristalizacijos dinamikai	25
2.3 Apriboti feroelektrikai	29
3. Tyrimų metodai	32
3.1 Bendraašė matavimo linija (matavimo kondensatorius)	32
3.2 Tiltelio metodas (nuo 20 Hz iki 1 MHz)	33
3.3 Grandinių analizės metodas (nuo 1 MHz iki 3 GHz)	34
4. Tyrimų rezultatai	37
4.1 Porėtose medžiagose apribotų vandens molekulių dinamika	37
4.1.1 Tyrimams naudotos porėtos medžiagos	40
4.1.2 Si-MCM-41 molekulinuose sietuose apriboto vandens dinamikos tyrimai	42
4.1.3 Al MCM-41 molekulinuose sietuose apriboto vandens dinamikos tyrimai	56
4.1.4 Porėtame stikle ir Co-MOF metal-organiniuose rėmuose apriboto vandens dinamikos tyrimai	62
4.2 Mezoporėtuose molekulinuose sietuose apribotų metanolio molekulių dinamika	69
4.3 MCM-41 molekulinuose sietuose įterpto betaino fosfito tyrimai	76
4.4 MCM-41 molekulinuose sietuose įterpto bario titanato tyrimai	83
4.5 Porėtuose stikluose apriboto natrio nitrito tyrimai	90
5 Išvados	95
6. Naudotos literatūros sąrašas	98

1. Įvadas

Pastaraisiais metais įvairūs mažų (mikro- ir nanometrų eilės) matmenų feroelektrinių medžiagų dariniai ir jų tyrimai kelia didelį susidomėjimą tiek praktinio taikymo galimybėmis, pakeičiant šiuo metu elektronikoje naudojamus komponentus ar kuriant visiškai naujas technologijas, tiek ir fundamentinio mokslo požiūriu [I1]. Feroelektrinių medžiagų matmenų mažinimas ypač stipriai įtakoja jų fizikines savybes feroelektrinio fazinio virsmo aplinkoje [I2- I7]. Dažniausiai, lyginant su didelių matmenų („tūriniais“) bandiniais, pakinta feroelektrinio fazinio virsmo temperatūra, jis išplinta arba, pasiekus tam tikrą kritinį medžiagos dalelių dydį, visiškai išnyksta. Matmenų mažėjimas įtakoja savaiminės poliarizacijos dydį, domenų sandarą, jutą ir daug kitų parametrų. Dažniausiai tyrinėjami nano-feroelektrikų dariniai – plonieji sluoksniai, keramikos arba tiesiog milteliai (gaunami smulkiai sumalus feroelektrinę medžiagą). Pastaruoju metu ima populiarėti naujas nanomatmenų dalelių gavimo būdas – feroelektrikų inkorporavimas į porėtas medžiagas [I8,I9]. Parenkant atitinkamas laikančiąsias matricas įmanoma gauti žinomo dydžio ir formos, kurią apsprenžia porėtos medžiagos struktūra, feroelektrines nanodaleles. Be to, dalelės porų viduje yra iki tam tikro laipsnio apsaugotos nuo žalingų išorės poveikių. Šio metodo naudojimą ypač paskatino naujo tipo porėtų medžiagų, tokių kaip M41S molekulinis sietų bei anglies nanovamzdelių, pasižyminčių tvarkingu porų išsidėstymu ir siauru porų dydžių pasiskirstymu, sukūrimas. Porėtos medžiagos šiuo metu plačiai taikomos įvairių molekulių adsorbcijai (filtravimui, medžiagų valymui ar gryninimui) [I10], proteinų atskyrimui [I11] bei katalizės reakcijose [I12]. Tačiau optimalių porėtų medžiagų parinkimas praktiniams taikymams dabar remiasi daugiau empiriniais bandymais nei teorinėmis žiniomis [I13]. Todėl siekiant optimizuoti katalizės reakcijas ir porų užpildymo kitomis medžiagomis procesus, būtina kuo daugiau žinoti apie adsorbuotų medžiagų sandaros, dinamikos bei sąveikos su laikančiąja matrica ypatumus. Tuo tikslu tiriama matmenų mažėjimo įtaka įvairių rūšių faziniams virsmams – lydymuisi ir

kristalizacijai [I14-I17], superlaidumui [I18], stiklėjimui [I19,I20], fazių atsiskyrimui skysčiuose [I21] ir kt. Porose apribotų medžiagų tyrimams gali būti naudojami įprastiniai tyrimų metodai (branduolių magnetinis rezonansas, neutronų ir Rentgeno spindulių sklaida, kalorimetrija, akustiniai tyrimai, modeliavimas ir kt.), tačiau gautų rezultatų interpretacija yra žymiai sudėtingesnė nei tiriant „tūrinės“ (didelių matmenų) medžiagas [I13]. Dielektrinė spektroskopija taip pat yra vienas iš šių plačiai naudojamų medžiagų fizikinių savybių charakterizavimo metodų. Nors ja ir negalima tyrinėti lokalių medžiagų struktūros, bet plačios dažnių (10^{11} Hz - 10^5 Hz) bei temperatūrų sritys, kuriuose dielektrinė spektroskopija gali būti taikoma, įgalina ją būti puikiu įvairių kompleksinių sistemų kolektyvinio atsako indikatoriumi [I22].

Disertacijos tikslas ir uždaviniai

Šio darbo tikslas yra ištirti vandens, metanolio ir įvairių feroelektrikų, apribotų porėtose medžiagose, dielektrinę dinamiką plačiuose dažnių ir temperatūrų intervaluose.

Darbo uždaviniai:

- 1) Išmatuoti įvairiose porėtose medžiagose adsorbuoto (iš aplinkos oro) vandens dielektrinius atsakus. Išsiaiškinti lydimosi – užšalimo dinamikos ypatumus. Nustatyti, ar laikančiosios medžiagos cheminė sandara, porų išsidėstymas bei jų dydis įtakoja apriboto vandens molekulių dinamiką.
- 2) Išmatuoti įvairiuose MCM-41 molekulinuose sietuose apriboto metanolio dielektrinius atsakus. Išsiaiškinti jo lydimosi – užšalimo dinamikos ypatybes ir dalinio Si atomų MCM-41 sietuose pakeitimo Al atomais įtaką.
- 3) Ištirti betaino fosfito ir bario titanato, tiesiogiai susintetintų įvairiuose MCM-41 molekulinuose sietuose, bei natrio nitrito, apriboto skirtingų

porų dydžio porėtuose stikluose, dielektrinius spektrus feroelektrinių fazinių virsmų aplinkoje.

Rezultatų naujumas

- 1) Šiame darbe buvo pirmą kartą išmatuoti vandens, metanolio, feroelektrikų betaino fosfito, bario titanato ir natrio nitrito, apribotų įvairiose porėtose medžiagose, dielektriniai atsakai plačiuose dažnių ir temperatūrų intervaluose.
- 2) Pirmą kartą apskaičiuoti apribotų vandens bei metanolio molekulių, esančių arti porų sienelių ir stipriai su jomis sąveikaujančių, relaksacijos trukmių pasiskirstymai žemose temperatūrose. Nustatyti tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinių priklausomybių kitimo dėsningumai.
- 3) Nustatytos MCM-41 molekulinuose sietuose apriboto betaino fosfito relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės ir feroelektrinio fazinio virsmo temperatūros.
- 4) Parodyta, kad ~320 K temperatūrose MCM-41 sietuose apriboto bario titanato atsakuose stebimi dielektrinės skvarbos maksimumai yra sąlygoti ne feroelektrinio fazinio virsmo.
- 5) Nustatytos porėtame stikle (su 7 nm ir 20 nm dydžio poromis) apriboto natrio nitrito relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės.

Ginamieji teiginiai

- 1) Arti porų sienelių esančioms ir stipriai su jomis sąveikaujančioms vandens ir metanolio molekulėms žemose temperatūrose ($T < 220$ K) būdingi platūs relaksacijos trukmių pasiskirstymai, sąlygoti netvarkingo vandenilinių ryšių tinklo susidarymo žemėjant temperatūrai. Tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinė evoliucija priklauso nuo porų dydžio ir laikančiosios medžiagos cheminės sudėties.
- 2) Betaino fosfite, apribotame MCM-41 molekulinuose sietuose su 2 nm – 3,7 nm dydžio poromis, feroelektriniai faziniai virsmai stebimi 2 K – 9 K žemesnėse temperatūrose nei didelių matmenų betaino fosfito

kristaluose. Apribotų BPI molekulių dinamika fazinio virsmo aplinkoje yra žymiai pakitusi.

- 3) Bario titanate, apribotame MCM-41 molekuliniuose sietuose su 3,8 nm dydžio poromis, faziniai virsmai į feroelektrinę fazę nestebimi. Dielektrinės skvarbos maksimumai 305 K ir 315 K temperatūrose yra sąlygoti ne feroelektrinio fazinio virsmo, o adsorbuoto vandens.
- 4) Porėtuose stikluose apriboto natrio nitrito dielektriniuose atsakuose dominuoja „priešlaikinio lydimosi“ fazės sąlygotas dielektrinės skvarbos augimas žemuose dažniuose. Tūrinio NaNO_2 feroelektrinio fazinio virsmo temperatūros aplinkoje stebimos kelios dielektrinės skvarbos anomalijos ir apribotų natrio nitrito molekulių relaksacijos trukmių temperatūrinių priklausomybių lūžiai.

1.1 Disertacijos tema paskelbti straipsniai:

1) **MA1** J. Banys, M. Kinka, J. Macutkevic, G. Volkel, W. Bohlman, V. Umamaheswari, M. Hartmann, and A. Poppl *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 2843-2857 “Broadband Dielectric Spectroscopy Of Water Confined In MCM-41 Molecular Sieve Materials – Low-Temperature Freezing Phenomena”

2) **MA2** J. Banys, M. Kinka, A. Meskauskas, J. Macutkevic, G. Volkel, W. Bohlman, V. Umamaheswari, M. Hartmann and A. Poppl *Ferroelectrics*, **318** (2005) 201–207 “Broadband Dielectric Spectroscopy Of Water Confined In MCM -41 Molecular Sieve Material”

3) **MA3** M. Kinka, J. Banys, W. Böhlmann, E. Bierwirth, M. Hartmann, D. Michel, G. Völkel and A. Pöppl *J. Phys. IV France*, **128** (2005) 81-85 “Dielectric Spectroscopy Of BaTiO₃ Confined In MCM -41 Mesoporous Molecular Sieve Materials”

4) **MA4** M. Kinka, J. Banys, J. Macutkevic, A. Pöppl, W. Böhlmann, V. Umamaheswari, M. Hartmann and G. Völkel *Phys. Stat. Sol. (B)*, **242**, No. 12, (2005) R100–R102 / Doi 10.1002/Pssb.200541038 www.pss-rapid.com “Dielectric Response Of Water Confined In MCM -41 Molecular Sieve Material”

5) **MA5** J. Banys, M. Kinka, J. Macutkevic, G. Völkel, W. Böhlmann, V. Umamaheswari, M. Hartmann and A. Pöppl *Materials Science Forum*, Vols. 514-516 (2006) 1255-1259 “Effect Of Confinement On The Freezing-melting Dynamics Of Water”

6) **MA6** M. Kinka, J. Banys, J. Macutkevic and A. Meskauskas *Electrochimica Acta*, **51** (2006) 6203–6206 “Conductivity Of Nanostructured Mesoporous Mcm-41 Molecular Sieve Materials”

7) **MA7** M. Kinka, J. Banys, W. Bohlmann, E. Bierwirth, M. Hartmann, D. Michel, G. Volkel and A. Poepl *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **53**, 2305-2308, December 2006. DOI: 10.1109/TUFFC.2006.178 “Dielectric Spectroscopy of Nano BaTiO₃ Confined in MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve Materials”

8) **MA8** J. Banys, M. Kinka, G. Volkel, W. Bohlman, V. Umamaheswari, M. Hartmann and A. Poppl *Ferroelectrics*, **353**, 97 – 103, August 2007. DOI: 10.1080/00150190701368042 “Dielectric Spectroscopy of Betaine Phosphite confined in MCM-41 Molecular Sieve Materials”

9) **MA9** M. Kinka, J. Banys and A. Naberezhnov *Ferroelectrics*, **348**, 67-74, 2007 “Dielectric Properties of Sodium Nitrite Confined in Porous Glass”

10) **MA10** M. Kinka, J. Banys, G. Volkel, W. Bohlman, V. Umamaheswari, M. Hartmann, and A. Poppl, *Наносистемы, наноматериали, нанотехнології Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, т. 5, № 2, сс. 631–639, 2007 “Dielectric Spectroscopy of Mesoporous MCM-41 Molecular Sieve Materials Containing Betaine Phosphite”

11) **MA11** J. Banys, M. Kinka, A. Meskauskas, R. Sobiestianskas, G. Volkel, W. Bohlmann, M. Hartmann and A. Poppl *Ferroelectrics*, **346**:173–180, 2007 “Effect Of Confinement On The Dynamics Of Methanol”

12) **MA12** J. Banys, M. Kinka, G. Völkel, W. Böhlmann, A. Pöppl *Appl. Phys. A* **10.1007/S00339-008-5052-7**, 2009 “Dielectric Response Of Water Confined In Metal–Organic frameworks”

1.2 Disertacijos rezultatai paskelbti mokslinėse konferencijose:

1. J.Banys, M.Kinka, A.Meskauskas, A.Poepppl, G.Voelkel, W.Boehlmann, U.Venkatesan, M.Hartmann, “Broadband dielectric spectroscopy of water confined in MCM-41 molecular sieve materials,” DPG Tagung, Berlin, Germany, p. 145, 4-9 March (2005).

2. J.Banys, M.Kinka, A.Poepppl, G.Voelkel, “Broadband dielectric spectroscopy of water and BPI confined in MCM-41 molecular sieve materials,” XII Portuguese materials society meeting, III International materials symposium, Aveiro, Portugal, p.286, 20 – 23 March (2005).

3. J.Banys, M.Kinka, A.Meskauskas, G.Voelkel, W.Boehlmann, V.Umamaheswari, M.Hartmann and A.Poeppel, "Dielectric spectroscopy of barium titanate confined in MCM – 41 molecular sieve material," Electroactive materials and sustainable growth, Abbay Les Vaux de Cernay, France, p. 43, 23 – 25 May (2005).
4. M.Kinka, J.Banys, J.Macutkevici, A.Meskauskas, "Conductivity of nanostructured mesoporous MCM – 41 molecular sieve materials," Theodor Grotthuss electrochemistry conference, Vilnius, Lithuania, p. 67, 5 – 8 June (2005).
5. J.Banys, J.Grigas, R.Grigalaitis, M.Kinka, A.Brilingas and J.Macutkevici, "Dielectric investigations of disordered structures," XIII Psaulio lietuviu mokslo ir kurybos simposiumas, Vilnius, Lithuania, 30 June – 4 July, p.115 (2005).
6. M.Kinka, J.Banys, W.Boehlmann, V.Umamaheswari, M.Hartmann and A.Poeppel, "Dielectric spectroscopy of barium titanate and betaine phosphite nano particles confined in MCM – 41 mesoporous molecular sieve materials," in 36th Lithuanian national physics conference, Vilnius, Lithuania, p. 150, 16-18 June (2005).
7. A.Meskauskas, M.Kinka, J.Banys, W.Boehlmann, M.Hartmann and A.Poeppel, "Dielectric investigation of SBA – 15 molecular sieve materials," in 36th Lithuanian national physics conference, Vilnius, Lithuania, p. 287, 16-18 June (2005).
8. J.Banys, M.Kinka, J.Macutkevici, G.Voelkel, W.Boehlmann, V.Umamaheswari, M.Hartmann, A.Poeppel, "Effect of confinement on the freezing – melting dynamics of water," in International summer school-conference Advanced Materials and Technologies, Palanga, Lithuania, p. 151, 27 – 31 August (2005).
9. J.Banys, M.Kinka, G.Voelkel, W.Boehlmann, V.Umamaheswari, M.Hartmann and A.Poeppel, "Dielectric spectroscopy of ferroelectric betaine phosphite confined in MCM-41 molecular sieve materials," 11th International

meeting on Ferroelectricity, Iguasu Falls, Brazil, p. IMF12-023, 5-9 September (2005).

10. J.Banys, M.Kinka, J.Macutkevic, G.Voelkel, W.Boehlmann, M.Hartmann and A.Poeppel, “Effect of confinement on the freezing – melting dynamics of MeOH,” 30th International Symposium on dynamical properties of solids, Cesky Krumlov, Czech Republic, p. 69, 27 September – 1 October (2005).

11. M.Kinka, J.Banys, J.Macutkevic and A.Meskauskas, “Conductivity of nanostructured mesoporous MCM-41 molecular sieve materials,” DPG Tagung, Dresden, Germany, p. 131, 27-31 March (2006).

12. M.Kinka, J.Banys and A.Naberezhnov, “Dielectric properties of sodium nitride confined in porous glass,” in 8th Symposium on Ferroelectricity Russia/CIS/Baltic/Japan, Tsukuba, Japan, p.96, 15 – 19 May (2006).

13. M.Kinka, J.Banys, R.Sobiestianskas, G.Voelkel, W.Boehlmann, M.Hartmann and A.Poeppel, “Effect of confinement on the freezing – melting dynamics of MeOH,” in 8th Symposium on Ferroelectricity Russia/CIS/Baltic/Japan, Tsukuba, Japan, p.61, 15 – 19 May (2006).

14. M.Kinka, A.Meskauskas, J.Banys, G.Voelkel, W.Boehlmann, V.Umamaheswari, M.Hartmann and A.Poeppel, “Dielectric investigation of betaine phosphate confined in SBA – 15 molecular sieve materials,” in ECAPD-8, Metz, France, p. 218, 5-8 September (2006).

15. A. Naberezhnov, A.Fokin, S.Vakhrushev, L.Korotkov, V.Duadkin, M.Tovar, Z.Kutnjak, B.Vodopivec, B.Zalar, A.Lebar, R.Blinc, M.Kinka and J.Banys, “Ferroelectrics in confinement,” 4th International dielectric society conference and 9th international conference Dielectric and related phenomena, Lodz, Poland, p. 45-46, 3 – 7 September (2006).

16. M.Kinka, J.Banys and A.Naberezhnov, “ Dielectric properties of sodium nitrite confined in porous glass,” in Specialized Coloque AMPERE and Alexander von Humboldt workshop “Advamced materials as studied by spectroscopic and diffraction techniques”, Vilnius, p.P30, 16 –21 September (2006).

17. J.Banys, M.Kinka, G.Voelkel, W.Boehlmann, V.Umamaheswari, M.Hartmann and A.Poepppl, “Dielectric spectroscopy of betaine phosphate confined in MCM – 41 molecular sieve materials,“ in Specialized Coloque AMPERE and Alexander von Humboldt workshop “Advamced materials as studied by spectroscopic and diffraction techniques”, Vilnius, p.P31, 16 –21 September (2006).
18. M.Kinka, J.Banys, G.Voelkel, W.Boehlmann, V.Umamaheswari, M.Hartmann and A.Poepppl, “Effect of confinement on the freezing – melting dynamics of water,“ International meeting “Clusters and nanostructured materials”, Uzhgorod, Ukraine, p. 165 – 167, 9 – 12 October (2006).
19. M. Kinka, J.Banys, A.Naberezhnov “*Conductivity caused by a “pre-melted” state of sodium nitrite confined in porous glass*” 8th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (8th ISSFIT), 23-27 May 2007 Vilnius
20. M. Kinka, J. Banys, A. K. Oginskis, B. Vengalis, A. Maneikis “*Multiferoinių BiFeO3 sluoksnių tyrimas dielektrinės spektroskopijos metodu*” 37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2007 m. birželio 11-13 d.
21. J. Banys, M. Kinka, J. Macutkevic, G. Völkel, W. Böhlmann, M. Hartmann, A. Pöppl “*Apribojimo įtaka MeOH užšalimo dinamikai*” 37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2007 m. birželio 11-13 d.
22. M. Kinka, J. Banys, A. Naberezhnov “*Porėtame stikle apriboto NaNO2 dielektrinės savybės*” 37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2007 m. birželio 11-13 d.
23. M.Kinka, A.Meskauskas, J.Banys, G.Völkel, W.Böhlmann, V.Umamaheswari, M.Hartmann, A.Pöppl “*Dielectric Spectroscopy Of Betaine Phodphite (Bpi) Confined In SBA – 15 Molecular Sieve Materials With 6.5 Nm And 9 Nm Pores* “ OR-17 International Baltic Sea Region conference “Functional materials and nanotechnologies” Riga, April 2-4, 2007
24. M.Kinka, J. Banys, and A. Naberezhnov “*Dielectric Properties Of NaNO2 And NaNO3 Confined In Porous Glass*” 11th European Meeting on Ferroelectricity, EMF-2007. Slovenia, 3-7 September 2007.

25. J. Banys, M. Kinka, G. Völkel, W. Böhlmann, and A. Pöpl “*Dielectric response of water confined in metal-organic frameworks*” 2nd International Workshop on Smart Materials & Structures, Kiel, Germany August 29-31, 2007
26. Kinka Martynas, Banys Jūras, Naberezhnov Alexandr. Dielectric properties of NaNO₂ and NaNAO₃ confined in porous glass // RCBJSF-9: the 9th Russian-CIS-Baltic-Japan Symposium on Ferroelectricity, Vilnius, Lithuania, June 15-19, 2008 : abstract book. Vilnius, 2008, p. 170.
27. Kinka Martynas, Banys Jūras, Naberezhnov Alexandr. Dielectric properties of confined NaNO₂ and NaNO₃ // ECAPD'9 : 9th European conference on applications of polar dielectrics, Roma, Italy, August 25-29, 2008 : abstract book. Roma, 2008, p. 225.

2. Literatūros apžvalga

Šiame skyriuje apžvelgiami Lietuvoje ir užsienyje atlikti porėtose matricose apribotų medžiagų tyrimai. Pirmajame poskyryje aprašoma porėtų medžiagų klasifikacija, pateikiama informacija apie medžiagų, kurios buvo naudojamos šiame darbe kaip laikančiosios matricos apriboto vandens, metanolio bei feroelektrikų dinamikos tyrimams, sandarą, fizikines savybes ir sintezės būdus. Antrajame poskyryje aptariama žinoma apribojimo įtaka adsorbuotų skysčių savybėms, lydimosi bei kristalizacijos dinamikai. Trečiajame – matmenų mažėjimo ir sąveikos su laikančiąja matrica įtaka apribotų medžiagų feroelektrinėms savybėms.

2.1 Porėtos medžiagos

Šiuo metu moksliniams tyrimams ir praktiniams taikymams naudojama daugybė skirtingos sandaros porėtų medžiagų, pasižyminčių įvairiausiomis cheminėmis ir fizikinėmis savybėmis. Atsižvelgiant į šią didelę įvairovę, porėtas medžiagas galima grubiai suskirstyti į du tipus: medžiagas, turinčias taisyklingas tvarkingai išsidėsčiusias poras ir medžiagas, kuriose įvairaus dydžio ir formos poros yra išsidėsčiusios netvarkingai (atsitiktinai). Taisyklingos struktūros poras turinčios medžiagos gali būti tiek kristalinės (ceolitai, porėtas silicis, anglies nanovamzdeliai ir kt.), tiek amorfinės (MCM-41, SBA-15 ir kt.). Šių medžiagų struktūra dažniausiai gali būti tiksliai nusakyta naudojant Rentgeno spindulių arba neutronų difrakcijos metodus, tačiau yra gana sunku nustatyti kai kurias porų sienelių savybes, tokias kaip paviršiaus šiurkštumą ar chemines savybes (katijonų, priemaišų ir/ar vandens kiekį ant sienelių paviršiaus) [I13,A1]. Medžiagų, kuriose poros išsidėsčiusios netvarkingai, atveju nėra paprasto tiesioginio metodo struktūrai nustatyti, kadangi šios medžiagos dažniausiai būna amorfinės bei turi ypatingai sudėtingus tarpusavyje susisiekiančių ertmių tinklus. Dažniausiai naudojamos porėtos medžiagos, jų cheminė sandara, porų formos ir dydžiai pateikti 2.1.1 lentelėje [A1].

2.1.1 lentelė. Dažniausiai naudojamos porėtos medžiagos

Medžiaga (skliausteliuose pavadinimas anglų kalba)	Cheminiai elementai porų sienelėse	Porų forma	Porų dydis (nm)
Taisyklingos, tvarkingai išsidėsčiusios poros:			
Ceolitai - aliumosilikatai (Zeolite aluminosilicate)	O, Si, Al	Cilindrai, narveliai	0,3–1
Ceolitai - aliumofosfatai (Zeolite aluminophosphate)	O, P, Al	Cilindrai	0,8–1,3
Anglies nanovamzdeliai (Carbon nanotube)	C	Cilindrai	0,5–10
MCM-41	Si, O (H)	Cilindrai	1–5
SBA-15	Si, O (H)	Cilindrai (susijungę)	3–10
Porėtas silicis (Porous silicon)	SiH _x (x = 1, 2, 3)	Cilindrai	5–50
Netvarkingai išsidėsčiusios poros:			
Porėtas stiklas (Porous glass)	Si, O (H)	Deformuoti cilindrai	2,5–10 ⁴
SiO₂ kserogeliai (Silica xerogel)	Si, O (H),...	Deformuoti cilindrai	1–100
SiO₂ aerogeliai (Silica aerogel)	Si, O (H)	Įvairios ertmės	5–50
Anglies aerogeliai (Carbon aerogel)	C	Plyšiai ir įvairios ertmės	1,5–60
Aktyvuotos anglies pluoštai (Activated carbon fibres)	C	Plyšiai	0,6–1,3
Sloksniuotas molis (Pillared clay)	O, Si, Al,...	Plyšiai ir įvairios ertmės	0,5–2

Kita dažnai naudojama porėtų medžiagų klasifikacijos sistema – medžiagų klasifikavimas pagal porų dydį. Terminas „porų dydis“ nusako atstumą tarp dviejų priešingų poros sienelių. Cilindrinių porų atveju tai būtų cilindro skersmuo, plyšinių porų – plyšio plotis. Pagal plačiai naudojamą IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) apibrėžimą [A2], porėti kietieji kūnai skirstomi į tris rūšis: mikroporėti (porų dydis < 2 nm), mezoporėti (2 nm - 50 nm) ir makroporėti (> 50 nm). Lentelėje 2.1.2 pateikta detalesnė šios klasifikacijos schema kartu su trumpu porų kilmės apibūdinimu ir tikėtinomis atomų bei molekulių, adsorbuotų atitinkamose porėtose medžiagose, būsenomis geresniam įsivaizdavimui. Paskutiniame stulpelyje pateikta informacija yra apytikslė, kadangi tam tikrais atvejais tikrosios adsorbuotų atomų ir ypač molekulių būsenos gali skirtis nuo čia pateiktų dėl skirtingo adsorbuotų molekulių ir porų dydžių santykio, sąveikos su porų sienelėmis, temperatūros ir kt.

Detalus visų rūšių porėtų medžiagų sandaros, sintezės metodų, fizikinių ir cheminių savybių aprašymas per daug išplėstų šį skyrių bei galėtų būti atskiro darbo tema. Todėl sekančiuose skyriuose pateikiami aprašymai tik tu

porėtų medžiagų (porėtų stiklų, MCM-41, metal-organinių rėmų), kurios buvo naudojamos šiame darbe kaip laikančiosios matricos apriboto vandens, metanolio bei įvairių feroelektrikų dinamikos tyrimams.

2.1.2 lentelė. IUPAC porėtų kietųjų kūnų klasifikacija.

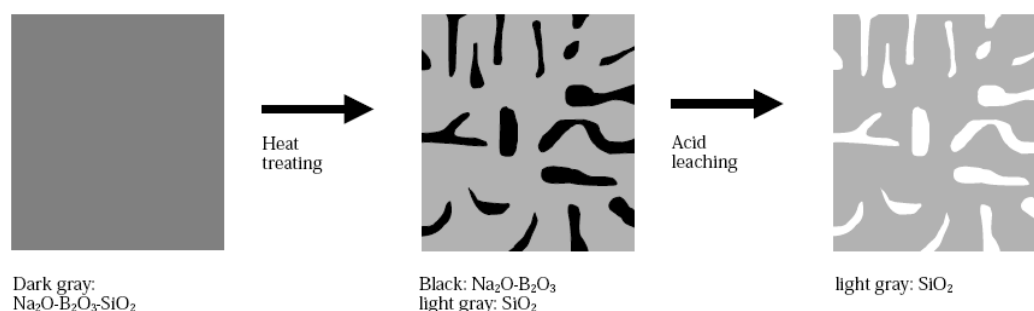
Medžiagos	Porų dydis	Porų kilmė	Atomai ir/ar molekulės porų viduje
Mikroporėtos	< 2 nm	Ertmės tarp atomų ar kristalo gardelių	Pavieniai atomai, jonai ar molekulės
Mezoporėtos I	2 – 10 nm	Poros gaunamos naudojant kitas molekules kaip šabloną (Micelle or liquid crystal templating)	Tarpinė būseną tarp pavienių dalelių ir jų kondensacijos. Molekulės sąveikauja su porų sienelėmis
Mezoporėtos II	2 – 50 nm	Ertmės tarp dalelių, fazių atskyrimas	Kapiliarinė kondensacija, skysčio fazė
Makroporėtos	> 50 nm	Burbulai, didelės ertmės tarp dalelių.	„Elgiasi“ taip pat kaip ant plokščio paviršiaus

2.1.1 Porėti stiklai

Daugelyje pirmųjų eksperimentų, tiriant apribotų skysčių kristalizacijos/lydimosi dinamiką, buvo naudojamos netvarkios porėtos medžiagos. Dažniausiai naudoti „kontroliuojamų porų“ (Controlled Pore Glasses, toliau CPG) ir Vycor (Vycor Glasses) stiklai. Jų populiarumą lėmė tai, kad šios medžiagos pasižymi puikiomis mechaninėmis savybėmis bei gali būti gana lengvai pagamintos (įvairaus porėtumo ir įvairaus vidutinio porų dydžio). Taip pat jas galima modifikuoti įvedant įvairias funkcines grupes, taip keičiant stiklų adsorbcijos stiprumą plačiose ribose. Tokie nauji CPG stiklai gali pasižymėti ypatingai didele chemine trauka tam tikroms biomolekulėms ir gali netgi būti naudojami kaip kataliziniai agentai ar bioreaktoriai [113]. Šių savybių dėka porėti stiklai dar ir dabar dažnai naudojami kaip laikančioji terpė apribotų sistemų termodinamikos tyrimams.

Vycor stiklai gaminami iš oksidų mišinio, dažniausiai imant 62.7% SiO₂, 26.9% B₂O₃, 6.6% Na₂O ir 3.5% Al₂O₃. Šis mišinys pradžioje išlydomas ir suformuojama reikalinga bandinio forma (plokštelė, strypelis ar kt.). Tada šis pusfabrikatis kaitinamas tokioje temperatūroje, aukštesnėje už išdeginimo (užgrūdinimo), kurioje išlaiko jam suteiktą formą. Šioje temperatūroje

prasideda dviejų medžiagos fazių atsiskyrimas, iš kurių vieną sudaro beveik grynas silicio dioksidas. Vėliau kita fazė pašalinama rūgštimi ir taip gaunamas porėtas stiklas, kuriame silicio dioksidas sudaro apie 96%. Vycor stiklų porėtumas yra apie 28%, vidutinis porų dydis nuo 4 nm iki 6 nm, paviršiaus plotas nuo 90 m²/g iki 200 m²/g [B1,B2].



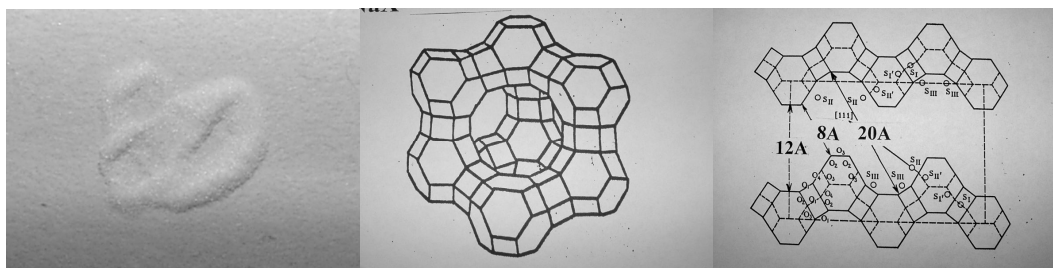
2.1.1.1 pav. CPG stiklų gamybos schema [B3].

CPG stiklai gaminami panašiai kaip ir Vycor stiklai [B1]. Struktūrinė jų gamybos schema pateikta 2.1.1.1 paveiksle [B3]. Pradiniame mišinyje būna 50%-75% SiO₂, 1%-10% Na₂O ir likusi dalis B₂O₃. Išlydytas mišinys atšaldomas iki 500 °C – 750 °C temperatūros. Šioje temperatūroje taip pat ima atsiskirti dvi medžiagos fazės. Viena – beveik grynas silicio dioksidas, o kita, kurioje gausu B₂O₃, lydale suformuoja atsitiktinį tarpusavyje susisiekiančių cilindrinės geometrijos sričių tinklą. Laikant lydą šioje temperatūroje, cilindro diametras didėja. Pasiekus reikiamą būsimų porų diametrą, mišinys ataušinamas iki kambario temperatūros. B₂O₃ turinti fazė pašalinama rūgštimi, o likusi porėta silicio dioksido struktūra išdeginama (užgrūdinama). Tokiu būdu gautų porėtų stiklų porėtumas siekia nuo 50% iki 75%, vidutinis porų dydis nuo 4,5 nm iki 400 nm, o paviršiaus plotas nuo 10 iki 350 m²/g. Taip pat šiems stiklams būdingas gana siauras porų dydžių pasiskirstymas (±20%) [B1,I13].

2.1.2 MCM-41 molekuliniai sietai

Iš porėtų medžiagų, turinčių tvarkingai išsidėsčiusias poras (toliau šiame darbe tokios medžiagos vadinamos tvarkingomis porėtomis medžiagomis), plačiausiai yra žinomi ceolitai (angl. *zeolites*). Šie aliumofosfatai ar

alumosilikatai turi trimatę kristalinę struktūrą, kurią sudaro Al, Si, P ar kt. atomai (taip vadinami tetraedriniai arba T atomai), tarpusavyje sujungti deguonies atomų. Ceolitas turi vienodo dydžio poras – kanalėliais sujungtas ertmės apribotas T atomų žiedais, kurių dydį tiksliai nusako T atomų skaičius žiede (pvz. 2.1.2.1 pav.).



2.1.2.1 pav. $\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot 32x8\text{H}_2\text{O}$ ceolito vaizdas ir struktūrinė sandaros schema [C1].

Ceolitų sandara ir cheminės savybės yra gerai ištirtos. Chemijos pramonėje daugumoje selektyvinių reakcijų naudojami katalizatoriai, kurių sudėtyje yra ceolitų su 0,5 nm – 0,6 nm dydžio poromis. Šis porų dydis yra pakankamas mažesnių molekulių adsorbicijai, tačiau per mažas, kad ceolitus būtų galima taikyti didelio molekulinio svorio angliavandenilių perdirbime, kurio poreikis sparčiai auga. Didžiausias pramonėje naudojamų ceolitų porų diametras tik 0,72 nm, todėl pastoviai siekiama susintetinti naujas medžiagas su didesnėmis poromis, kurios išsaugotų naudingas ceolitų adsorbines ir katalizines savybes. Buvo paskelbta visa eilė naujų sintezės būdų ir medžiagų. Proveržis ceolitų moksle prasidėjo dar 1982 m., kai Wilson su bendraautoriais [C2] pranešė apie kristalinių mikroporėtų aliumofosfatų (AlPO_4) sukūrimą, kuriuose 0,8 nm poras suformuoja daugiau kaip dvylika T atomų. 1988 m Davis [C3] susintetino VPI-5 aliumofosfato molekulinis sietus su aštuoniolikos tetraedrinių atomų žiedais, kuriuose pavyko patalpinti 1,3 nm dydžio molekulę, o dar vėliau pasirodė medžiagų net su dvidešimt T atomų – “cloverite” [C4] ir JDF-20 [C5]. Deja šių medžiagų terminis stabilumas buvo gana prastas, o struktūros elektrinis neutralumas ribojo taikymus katalizės reakcijose. Todėl tuo pat metu, greta ceolitų porų didinimo, buvo bandoma susintetinti visiškai naujos sandaros mezoporėtas medžiagas – daugiausiai SiO_2 [C6] ir aliuminio [C7] pagrindu. 1990 m. Yanagisawa su bendradarbiais

[C8,C9] pagamino mezoporėtą silicio dioksidą su skirtingo dydžio netvarkingai išsidėsčiusiomis poromis, o 1992 m. Mobil Research and Development Corporation mokslininkai ir Kuroda bei Inagaki [C8,C10] su bendradarbiais (nepriklausomai vieni nuo kitų) sukūrė naują mezoporinių medžiagų klasę – M41S ir FSM-16 medžiagas, atvėrusią visiškai naujas molekulinų sietų taikymo galimybes. Šios mezoporėtos silikatinės/aliumosilikatinės medžiagos pasižymi tvarkingu porų išsidėstymu, ypatingai dideliu paviršiaus plotu ir siauru porų dydžių pasiskirstymu [C10-C14]. Būtent jose pavyko išgauti sąlyginai dideles (1,5 nm – 30 nm) poras, išlaikant geriausias ceolitų savybes [C15].

Iš pradžių buvo paskelbtos trys giminingų medžiagų grupės, sudarančios M41S medžiagų

šeimą: MCM-41 su heksagoninės struktūros

viendimensinėmis

poromis, MCM-48 su kubinės

struktūros tridimensinių porų sistemomis ir MCM-50, kuri turi laminarinę struktūrą (2.1.2.2 pav.).

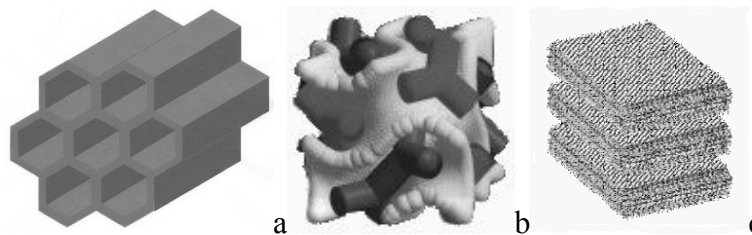
Vėliau pasirodė SBA-1 (kubinės simetrijos $Pm\bar{3}n$), SBA-2

(tridimensinės heksagoninės simetrijos $P63/mmc$) ir SBA-15

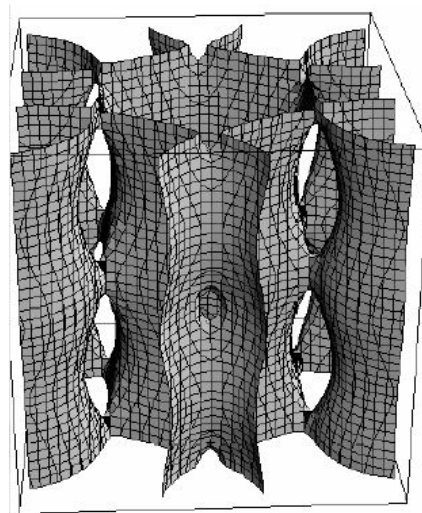
(viendimensinės tarpusavyje susisiekiančios heksagoninės poros,

(2.1.2.3 pav.) mezoporėti molekuliniai sietai [C16,C17]. Įdomu

tai, kad šioms medžiagoms būdingas tvarkingas porų išsidėstymas, nors, priešingai nei ceolitai, jos yra amorfinės. Gryno silicio dioksido MCM-41



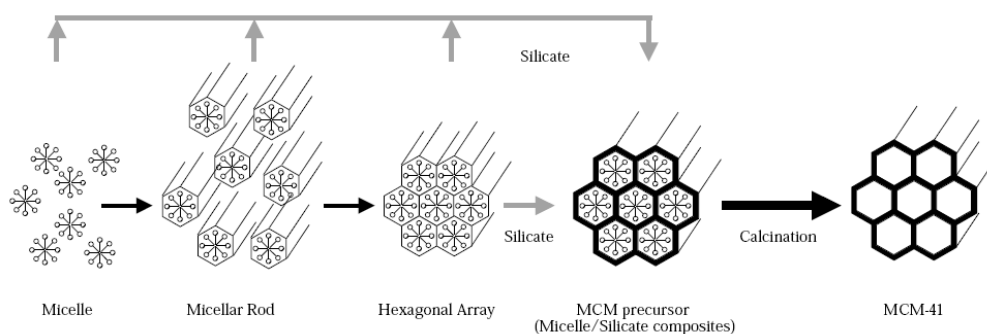
2.1.2.2 pav. pav. MCM-41 (a), MCM-48 (b) ir MCM-50 (c) molekulinų sietų struktūra.



2.1.2.3 pav. SBA-15 molekulinų sietų porų struktūra.

medžiagos yra atsparios terminiam, hidroterminiam, mechaniam ir rūgštiniam poveikiui [C18-C23]. Aliuminio inkorporavimas į MCM-41 struktūrą šias savybes šiek tiek pablogina, tačiau žymiai pagerina adsorbcines ir katalizines savybes, kadangi porų karkase atsiranda nesukompensuotų krūvių.

M41S medžiagų sintezės metu vykstančių procesų supratimas atvėrė naują molekulinės inžinerijos erą. Skystųjų kristalų šablonų (*angl.* „Liquid-crystal templating“ arba LCT) mechanizmo [C16,C24] perpratimas leido susintetinti daugybę įvairių mezoporėtų medžiagų, turinčių tiksliai kristalografiškai apibrėžtą sandarą [C25]. LCT procese ypač svarbus savaime susitvarkančių molekulinų šablonų vaidmuo. Juos dažniausiai sudaro didelės organinės molekulės (aminai), sudarytos iš dviejų dalių: hidrofilinės ir hidrofobinės. Pastaroji yra žymiai ilgesnė (pvz. $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ katijonai, kuriuose $n > 8$), jos dydį galima lengvai keisti parenkant organinę molekulę su atitinkamu C atomų skaičiumi.



2.1.2.3 pav. MCM-41 molekulinų sietų susiformavimas [C14].

Yra paskelbta įvairių MCM-41 molekulinų sietų gaminimo metodų [C26-C29], tačiau dažniausiai naudojamas hidroterminės sintezės būdas. Sumaišius šablono molekulių, silicio dioksido ir/ar silicio-aluminio šaltinių tirpalus gaunamas gelis, kuris tam tikrą laiką laikomas 70 °C – 150 °C temperatūroje. Kristalizavęsis produktas nufiltruojamas, praplaunamas distiliuotu vandeniu ir išdžiovinamas ore. Vėliau porų ertmės išgaunamos pašalinant organines šablonų molekules tirpikliu arba kalcinuojant. Skirtinga porų forma gali būti gaunama sintezės metu naudojant skirtingus šablono molekulių ir SiO₂ kiekio santykius (2.1.3 lentelė) [C14,C30]. Sintetinamų

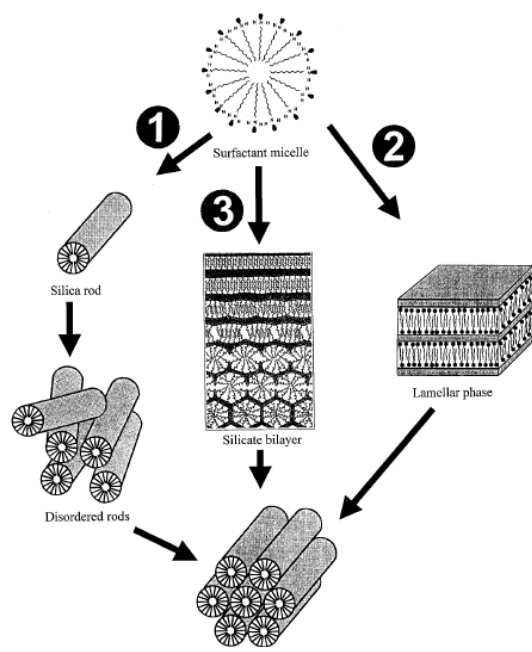
MCM-41 molekulinį sietų porų dydis (nuo 1,5 nm iki 10 nm) gali būti kontroliuojamas keliais skirtingais metodais: (i) keičiant alkilgrupių grandinės ilgį (nuo 8 iki 22 anglies atomų) organinėse šablono molekulėse [C11,C14], (ii) pridėdant papildomų chemikalų (pvz. 1,2,3 trimetilbenzeno), kurie ištirpdo hidrofobinę šablono molekulių dalį ir taip ją padidina, bei (iii) keičiant sendinimo sąlygas (temperatūrą ir laiką) [C31]. Šių medžiagų porų dydis taip pat priklauso nuo sintezės temperatūros, pH lygio ir kristalizacijos laiko [C32,C33]. Yra paskelbta daugybė MCM-41 molekulinį sietų sintezės metodų tiek šarminėse [C10-C14] ar rūgštinėse [C34,C35] terpėse, tiek ir neutralioje aplinkoje [C36].

2.1.3 lentelė. M41S medžiagų porų formos, gaunamos sintezės metu pasirinkus skirtingus šablono molekulių ir SiO₂ kiekio santykius

Šablono molekulių ir SiO ₂ santykis	Gaunamos medžiagos
< 1,0	Heksagoninės struktūros (MCM-41)
= 1,0 – 1,5	Kubinės struktūros (MCM-48)
= 1,2 – 2,0	Terminiškai nestabilios medžiagos

Pirmuosiuose darbuose [C10,C14] buvo pasiūlyti du galimi MCM-41 struktūros formavimosi keliai, pavaizduoti 2.1.2.3 pav. Jų autoriai remiasi M41S medžiagų heksagoninės (MCM-41), kubinės (MCM-48) ir laminarinės (MCM-50) struktūros panašumu į analogiškas gerai žinomas skystųjų kristalų fazes [C30,C37]. Pirmuoju atveju – skystųjų kristalų mezofazė su tvarkingai išsidėsčiusiais šablono molekulių strypukais egzistuoja dar iki sumaišymo su kitais reagentais. Vėlesnės reakcijos metu šie strypukai tiesiog paprasčiausiai „apauga“ silicio dioksidu. Antrasis galimas kelias – tvarkingas šabloninių strypukų išdėstymas įvyksta būtent dėl tarpusavio sąveikos tarp silikato anijonų ir šablono anijonų pradiname tirpale. Šis postulatas rėmėsi tuo, kad gautų molekulinį sietų struktūra priklauso nuo organinių šablono ir SiO₂ molekulių santykio pradiname mišinyje (2.1.3 lentelė). Huo [C16,C17] ir Inagaki [C38] atliko detalesnę šių mezofazių formavimosi analizę. Jie nustatė, kad sumaišius reagentus susidaro sluoksniuota SiO₂ ir šablono molekulių fazė, kuri laikui bėgant pereina į heksagoninę MCM-41 struktūrą (2.1.2.4 pav., 3).

Davis ir Burkett [C40] pasiūlė panašų mechanizmą, kurio metu (priklausomai nuo reakcijos temperatūros) MCM-41 susiformuoja iš netvarkios arba laminarinės fazės (2.1.2.4 pav., 1,2). Detali MCM-41 medžiagų sintezės procedūra, sandaros, charakterizavimo metodų bei fizikinių ir cheminių savybių apžvalga yra pateikta [C41]. Vertėtų paminėti, kad šiems molekuliniam sietams būdingas ypač didelis paviršiaus plotas, siekiantis $\sim 1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.



2.1.2.4 pav. Naujai pasiūlyti MCM-41 molekulinį sietų susiformavimo keliai [C39].

Grynos SiO_2 MCM-41 mezoporinės medžiagos yra elektriškai neutralios, todėl jų panaudojimas katalizėje yra gana ribotas. Siekiant pagerinti katalizines savybes į porų sienelės be aliuminio yra inkorporuojami ir kitų metalų atomai tiesioginės sintezės, jonų mainų, impregnavimo ar įskiepijimo metodais [C42]. Dažniausiai tai vandenilio ir natrio jonai, tačiau yra paskelbta gana nemažai susintetintų MCM-41 sietų su titano, geležies, galio, vario, cinko, niobio ir kt. tarpais.

2.1.3 MOF metal-organiniai rėmai

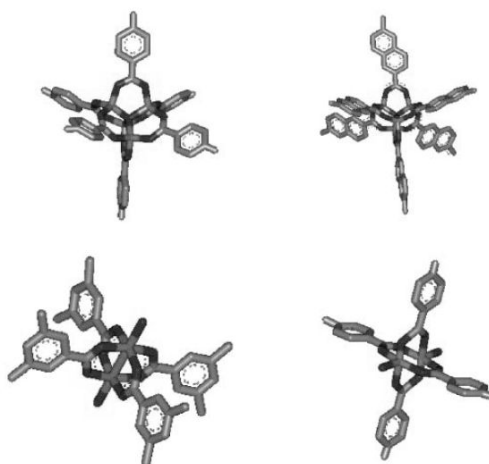
Pirmą kartą metal-organinių rėmų, dar vadinamų koordinaciniais polimerais ar supermolekulinėmis

struktūromis, sintezės procedūra buvo publikuota 1965 m. [C43]. Šiuos junginius, pasižyminčius geru terminiu stabilumu, sudarė divalentės ar keturvalentės

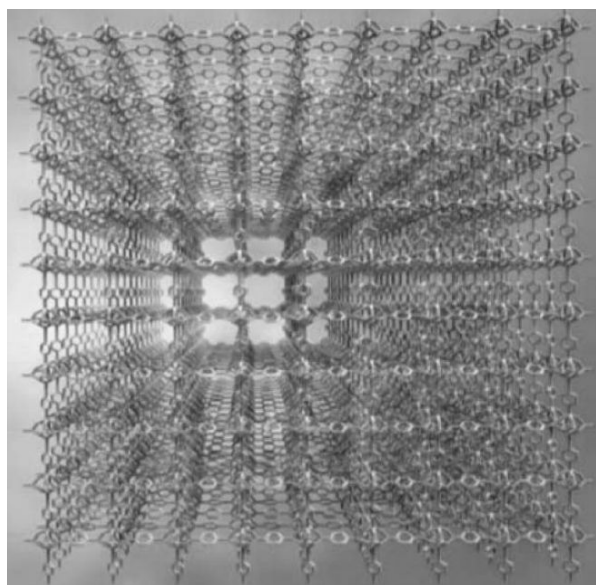
aromatinės karboksilinės rūgštys ir įvairūs metalai (cinkas, nikelis, geležis, aliuminis, toris ir net uranas). Nauja susidomėjimo šio tipo medžiagomis banga kilo daug vėliau, kuomet 1999 m. O. M. Yaghi grupė paskelbė

susintetinę MOF-5 rėmus [C44] ir 2002 m. naują tinklinių darinių gamybos koncepciją, panaudojant visiškai kitus karboksilatus metalo atomų jungtims [C45-C47]. Šiuo metu žinomi keli šimtai skirtingų metal-organinių rėmų. Juos sudaro savime susiformuojančios įvairiomis poliatominėmis organinėmis

grandinėmis tarpusavyje susietų metalo jonų struktūros (2.1.2.5 pav.). Šios medžiagos pasižymi geru terminiu ir mechaniniu stabilumu. Daugeliui MOF medžiagų, priešingai nei ankstesniuose skyriuose minėtiems ceolitams, porėtiems stiklams ar molekuliniam sietams, yra būdingas didelis karkaso lankstumas (porų išsiplėtimas ar susitraukimas dėl sąveikos su svetimomis



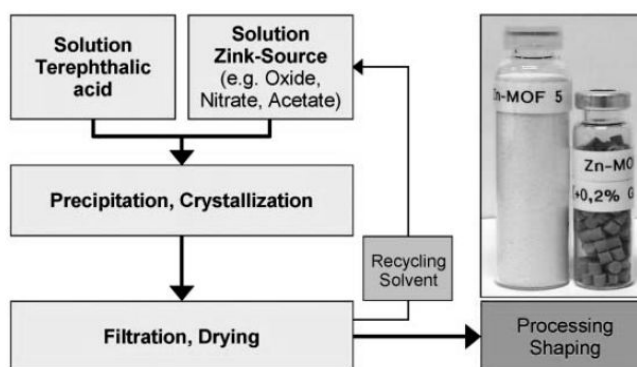
2.1.2.5 pav. Metal-organinius rėmus sudarančių elementų pavyzdžiai [C48].



2.1.2.6 pav. MOF-5 metal-organinių rėmų sandara [C48]. Kubo kraštinė apie 100 nm.

(adsorbuotomis) molekulėmis) [C49]. Dar viena ypatinga MOF junginių savybė – labai mažas sienelių tūris (2.1.2.6 pav.), sąlygojantis daug didesnę porėtumą ir paviršiaus plotą, nei įprastose SiO₂ ar anglies porėtose medžiagose. Pavyzdžiui, MOF-177 rėmuose jis gali siekti net 4500 m²g⁻¹ [C47]. Dėl mažo tankio ir tvarkingo porų išsidėstymo šiose medžiagose stebimi didesni molekulių judėjimo greičiai [C48]. MOF rėmai naudojami gamtinių dujų valyme, retųjų dujų (kriptono ir ksenono) atskyrimo ir vandenilio saugojime [C48].

Tradicinė pramoninė MOF sintezės schema pateikta 2.1.2.7 pav. Ji, kaip ir MCM-41 molekulių sietų, sudaro trys pagrindinės dalys: pradinių tirpalų paruošimas, „kristalizacijos“ reakcija tam



2.1.2.7 pav. Dažniausiai naudojama metal-organinių rėmų sintezės schema [C48].

tikroje temperatūroje ir filtravimas bei išdžiovinimas.

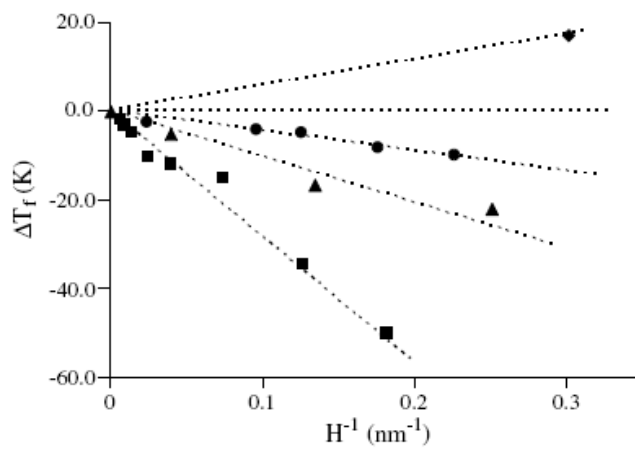
2.2 Molekulių apribojimo įtaka adsorbuotų skysčių lydimosi bei kristalizacijos dinamikai

Pirmuosiuose eksperimentuose, tiriant paprastos sandaros apribotų skysčių užšalimo/lydimosi dinamiką, dažniausiai buvo naudojamos silicio oksido porėtos medžiagos [I15,A1,D1-D15]. Įvairiais tyrimų metodais buvo gauti tie patys du svarbiausi rezultatai: (i) porose esančio skysčio užšalimo temperatūra T_f yra

žemesnė nei laisvo T_{f0} ir (ii) šis nuokrypis nuo T_{f0} didėja, mažėjant porų diametru (2.2.1 pav.).

Daugelyje atvejų buvo stebima didelė užšalimo-lydimosi histerezė (užšalimo temperatūra žemesnė nei lydimosi). Vėlesni tyrimai parodė,

kad toks T_f žemėjimas yra būdingas ne tik silicio okside, bet ir kitose medžiagose, turinčiose „silpnai traukiantį“ paviršių, apribotų skysčių užšalimui. Esant stipriai laikančiosios medžiagos paviršiaus – adsorbuoto skysčio sąveikai galimas priešingas rezultatas: $T_f > T_{f0}$. Užšalimo temperatūros augimas buvo stebėtas sferinėms cikloheksano ir oktametilciklotetrasiloksano molekulėms 6,2 nm ir 5,4 nm dydžio žėručio plyšiuose [D16-D18], bei benzeno, anglies tetrachlorido, anilino ir metanolio molekulėms, apribotoms aktyvuotos anglies porose (1,1 nm – 1,74 nm) [D19-24]. Gauti 30 K – 60 K siekiantys užšalimo temperatūrų pokyčiai. Molekulinio modeliavimo metodais buvo parodyta [D25,D26], kad minėtų skysčių molekulės cilindrinėse SiO₂ porose užšaldamos išsidėsto koncentriniais sluoksniais, skirtingai sąveikaujančiais su porų paviršiumi. [D25] teigiama, kad užšalusio skysčio sandara stipriai priklauso nuo porų skersmens d ir adsorbuotos molekulės



2.2.1 pav. Užšalimo temperatūros pokyčio priklausomybės nuo porų dydžio [13]: (●) O₂, (■) Indis ir (▲) CCl₄ porėtame stikle, bei (◆) cikloheksanas tarp žėručio plokštelių.

dydžio σ santykio. Į homogeninę kristalinę fazę adsorbuotas skystis nebeužšąla porose, kurių $d < 20\sigma$. Galima išskirti amorfinę fazę arti sienelių ir tvarkingą kristalinę fazę porų viduje. Kai $d < 12\sigma$ amorfinė fazė susidaro visame porų tūryje.

Esant pakankamai didelėms poroms, Gibbso-Thomsono termodinaminė lygtis įgalina užšalimo temperatūros pokytį ΔT_f susieti su porų dydžiu d . Ji gaunama sulyginant adsorbuoto skysčio ir laikančiosios medžiagos laisvasias energijas [15]:

$$\Delta T_f = T_f - T_{f0} = -2 \frac{(\gamma_{ws} - \gamma_{wf})\nu}{d\lambda_0}, \quad (2.2.1)$$

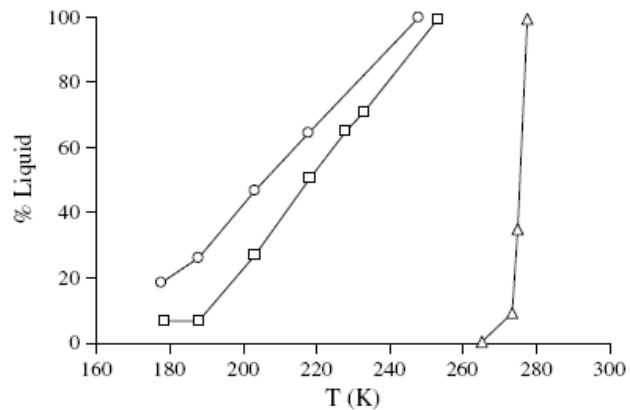
kur γ_{ws} ir γ_{wf} yra atitinkamai sienelės – kietojo kūno ir sienelės – skysčio paviršiaus įtempys, ν - skystosios fazės molinis tūris, o λ_0 - tūrinė lydimosi slaptoji šiluma. ΔT_f ženklą ir dydį šiuo atveju apsprendžia paviršiaus įtempčių vertės.

Tiesinė (2.2.1) ΔT_f priklausomybė nuo atvirkštinio porų dydžio dažniausiai galioja skysčiams, apribotiems didesnėse nei 6 nm - 7 nm porose.

Porėtame stikle apriboto CCl_4 tyrimai skirtuminės žvalgomosios kalorimetrijos (angl. Differential scanning calorimetry, DSC) ir dielektrinės spektroskopijos metodais parodė, kad šis kritinis porų dydis yra apie 15σ [D15]. Mažesnėse porose (2.2.1) lygybė nebetenkinama.

Šie rezultatai rodo, kad mažėjant matmenims makroskopinių parametru (tokių kaip paviršinis įtempimas (2.2.1) lygtyje ir pan.) gerai aprašančių tūrinės fazės naudojimas apribotų medžiagų elgsenai numatyti ar įvertinti yra gana ribotas.

Sudėtingesnės geometrijos porose apribotų medžiagų tyrimų rezultatų interpretacija yra žymiai sudėtingesnė. Dėl išplitusių fazinių virsmų dažnai



2.2.2 pav. SBA-15 porose apribotų molekulių skaičiaus skysčio fazėje priklausomybė nuo temperatūros [13]: ○ – 6,5 nm porose, □ - 4,7 nm porose, △ – neapribotos molekulės.

tampa sunku patikimai atskirti skirtingas apribotų medžiagų fazes bei tiksliai įvertinti virsmo temperatūrą bei pobūdį. Neutronų, Rentgeno spindulių difrakcijos, magnetinio branduolių rezonanso (NMR) bei skirtuminės žvalgomosios kalorimetrijos (DSC) metodai išlieka svarbiausiais nustatant apribotos fazės struktūrą. Deja, gaunamos smailės dažniausiai yra labai išplitusios dėl pašalinto tūrio efektų (angl. excluded volume effects) ir izotropinio periodiškumo nebuvimo. Didžioji dalis NMR ir DSC tyrimų sistemose su silpnomis traukos sąveikomis tarp porų paviršiaus ir apriboto skysčio parodė dalinę adsorbuotų skysčių kristalizaciją. NMR spektruose skystos ir kietos fazių linijų plotis paprastai skiriasi bent viena eile dėl skirtingų skysto paviršinio sluoksnio ir kristalinės fazės porų centre dinaminių savybių. Didėjant temperatūrai skystos fazės molekulių skaičius porose tolygiai didėja iki pat lydimosi temperatūros (2.2.2 pav.) [13]. Šis efektas yra analogiškas tūriniuose skysčiuose stebimam priešlaikiniam lydymuisi, tačiau pasireiškia žymiai platesniuose temperatūrų intervaluose [D27]. Tokia dalinė kristalizacija buvo stebėta, pavyzdžiui, organinėms cikloheksano ir benzeno molekulėms cilindrinėse silicio oksido porose, kurių $d < 10\sigma$ ir 20σ [D28-D31]. Nustatytas SBA-15 molekulinuose sietuose apribotų benzeno molekulių skystojo paviršinio sluoksnio storis siekia keturis molekulinis sluoksnius [D32]. Ypač mažose porose žemiau užšalimo temperatūros benzeno molekulės suformuoja mišrią kristalinių ir amorfinių regionų fazę. Didelėse porose galimas visiškai priešingas rezultatas – visas adsorbuotas skystis užšąla į tvarkingą kristalinę būseną, skysto paviršinio sluoksnio nebelieka (pvz. cikloheksano 20 nm porėtame stikle žemiau 250 K arba 50 nm porose žemiau 268 K temperatūros [D1]).

Aukščiau minėtiems paprastos sandaros skysčiams pastebėtas įdomus užšalimo temperatūros ir kristalizacijos ypatumų porose ryšys, savo ruožtu stipriai priklausantis nuo santykinio „sienelių – skysčio“ ir „skysčio – skysčio“ sąveikų stiprumo. Pavyzdžiui, anglies pluoštuose, kuriuose sienelių – skysčio sąveika dažniausiai stipresnė nei skysčio – skysčio, kristalinė fazė pradžioje susidaro prie porų sienelių ir plinta link centro, o stebimos užšalimo

temperatūros $T_f > T_{f0}$. Porose, kurių sienelės santykinai silpnai traukia adsorbuotas molekules (pvz. SiO₂ medžiagose), kristalizacija prasideda centre, o paviršiniai molekulių sluoksniai gali išlikti skystoje ar kietoje amorfinėje būsenoje. Tokiose sistemose dažniausiai stebimas užšalimo temperatūros žemėjimas. Sudėtingesnių adsorbotų skysčių, kuriuose molekulės tarpusavyje gali sudaryti vandenilinius ryšius (pvz. H₂O ar CH₃OH), elgsena dar įdomesnė [D30, D33-D36]. Vandenyje dėl vandenilinių ryšių skysčio-skysčio sąveika itin stipri. Todėl atrodytų tikėtina, kad silicio okside apriboto vandens užšalimo temperatūros pokytis turėtų būti didesnis nei, tarkim, angliavandenilių cikloheksano ar benzeno. Tyrimai parodė kad taip nėra. Vandens molekulių tarpusavio sąveiką stipriai kompensuoja sąveika su SiO₂ porų paviršiuje esančiomis OH grupėmis.

Silicio oksido porėtose medžiagose apriboto vandens struktūra buvo tirta NMR [D2-D4, D12, D37], rentgeno ir neutronų difrakcijos [D14, D38-D41], SFA [D42-D43], DSC [D24, D44-D47] metodais. Nustatyta, kad porų centre esantis vanduo užšąla žemesnėse nei T_{f0} temperatūrose ir ši užšalimo temperatūra priklauso nuo porų dydžio. Keli autoriai [D37, D39, D45, D48, D49] teigia, kad T_f kinta pagal Gibso-Thomsono formulę (2.2.1), poros spindulį d pakeitus dydžiu $d-t$, kur t – arti sienelių esančių „paviršinio“ vandens molekulių sluoksnio storis. Šis paviršinio vandens sluoksnis, išlaikantis skysčiui būdingą sandarą žemose temperatūrose, kuriose toliau nuo porų sienelių esantis vanduo jau būna užšalęs, buvo aptiktas tiek netvarkiuose porėtuose silicio oksido stikluose [D48, D49], tiek tvarkiose cilindrinėse porų MCM-41 ir SBA-15 molekulinuose sietuose [D14, D39, D40, D45]. Pastaruosiuose darbuose teigiama, kad šis paviršinis sluoksnis taip pat palapsniui užšąla gana plačiame temperatūrų intervale. Užšalimo temperatūra praktiškai nepriklauso nuo porų dydžio, tačiau kinta priklausomai nuo OH grupių tankio MCM-41 molekulinėse sietų porų paviršiuje [D37]. [D12, D14, D40, D45] darbų autoriai, tyrę vandens užšalimą silicio dioksido porose NMR, XRD ir DSC metodais, teigia, kad vanduo porų centre kristalizuojasi į kubinę I_c ledo fazę. Tose pačiose porėtose medžiagose Morishige [D39] ir Dore [D38,

D41] aptiko tiek minėtos I_c , tiek įprastinės heksagoninio ledo I_h fazių buvimo įrodymų. Molekulinio modeliavimo rezultatai [D50-D53] parėmė abu teiginius, bei nurodė galimas naujas ledo fazes – pentagoninę ir heptagoninę.

Apibendrinant mokslinėje literatūroje šia tema paskelbtus tyrimus peršasi viena išvada – skysčių apribojimas porėtose matricose stipriai įtakoja jų savybes. Adsorbuotos medžiagos matmenų mažėjimas, sąveika su laikančiąja matrica ir jos stiprumas bei pobūdis nulemia apribotų skysčių dinamikos pokyčius bei gali sąlygoti įvairių būsenos fazių atsiradimą (tiek stebimų tūriniuose bandiniuose, tiek visiškai naujų). Deja, kaip tiksliai tai vyksta ir kokios fazės susidaro porų viduje dar nėra aišku. Dažnai skirtingų tyrėjų yra pateikiami netgi prieštaraujantys vieni kitiems tų pačių sistemų tyrimo rezultatai. Tą sąlygoja gana sudėtinga eksperimentinių duomenų interpretacija, įvairūs eksperimento sąlygų įvertinimai ir skirtingos tos pačios medžiagos, naudojamos kaip laikančioji matrica, savybės, priklausančios nuo sintezės sąlygų. Šiame darbe pateikiami apribotų skysčių dinamikos tyrimų rezultatai, gauti naudojant tokias porėtas medžiagas, kurios leido kiek įmanoma sumažinti minėtų neigiamų veiksnių įtaką rezultatų interpretacijai. Buvo iširtos apribotų skysčių užšalimo/lydimosi dinamikos ypatybės skirtingo porų dydžio MCM-41 molekuliniuose sietuose, susintetintuose tiksliai pagal tą patį metodą, bei įvertinta laikančiosios matricos cheminės sandaros įtaka, esant tam pačiam porų dydžiui.

2.3 Apriboti feroelektrikai

„Nanoferoelektrikų“ tyrimai - viena naujausių feroelektrikų tyrimų kryptių. Vienas pagrindinių šių tyrimų tikslų yra išsiaiškinti, kaip keičiasi feroelektrinių medžiagų fizikinės savybės mažinant jų dydį. Tam dažniausiai naudojami seniai žinomi feroelektrikai, tokie kaip bario titanatas, natrio nitritas ar TGS, bei įvairios keramikos, plačiai naudojamos elektronikos komponentų gamyboje. Pastaraisiais metais fazinio virsmo temperatūros priklausomybė nuo matmenų ($T_C(D)$) buvo gana intensyviai tyrinėjama feromagnetikuose [E1-E5],

feroelektrikuose [4,E6-E11] ir superlaidininkuose [E12-E14]. Nustatyta, kad visų minėtų rūšių medžiagose T_C palaipsniui žemėja, mažėjant D . Laisvoms nanodalelėms dydis yra lemiantis faktorius, o plonų sluoksnių ir apribotų feroelektrikų $T_C(D)$ kitimą dar stipriai įtakoja ir sąveiką su padėklu ar laikančiąja matrica, kurią yra labai sunku tiksliai nusakyti teoriškai [E15-E24]. Klasikinės feroelektrikų teorijos teigia, kad feroelektra yra kolektyvinis reiškinys, kurio atsiradimui medžiagoje būtinos toliveikės sąveikos bei pakankamas jų koreliacijos ilgis. Mažinant feroelektrinių medžiagų dalelių dydį, savaimė aišku, ima stiprėti paviršinių efektų įtaka. Priedo, kai nanodalelės matmenys tampa palyginami su elektronų, fononų ir pan. bangos ilgiu, įvairūs kvantinės mechanikos efektai taip pat gali stipriai įtakoti jos feroelektrines savybes. Vienas svarbiausių faktorių, apsprendžiantis feroelektrinės fazės stabilumą, yra poliarizacijos indukuotų paviršinių krūvių kompensacija [E25,E26]. Paviršiniai krūviai bandinyje sukuria depoliarizacinį lauką, priešingos krypties nei poliarizacija, taip nuslopindami feroelektrą. Įprastiniuose feroelektriniuose įrenginiuose paviršiniai krūviai neutralizuojami medžiagą padengiant dviem metaliniais elektrodais [E25,E26]. Feroelektrikų plonųjų sluoksnių [E27-E29,E32-E34] ir nanokristalinių medžiagų [E30,E31] tyrimai parodė, kad ir be metalinių elektrodų yra galima stabili feroelektrinė fazė. Tikėtina, kad tokiose nanostruktūrose gali atsirasti kiti paviršinio krūvio neutralizavimo mechanizmai, indukuoti sąveikos su greta jų paviršiaus esančiomis įvairiomis svetimomis molekulėmis.

Kritinis dydis, bendru atveju, priklauso ne tik nuo medžiagos, bet ir nuo nanodalelės formos. Yadlovker [E35] paskelbė stebėjęs $(0,25 - 2) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dydžio savaiminę poliarizaciją ir feroelektrinę fazę 500 nm ilgio ir 30 nm spindulio Segneto druskos nanostrypuose. Mishima – analogiškuose 10 nm - 20 nm skersmens $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ (PZT) dariniuose [E36]. Feroelektrinės savybės išlieka 200 nm - 300 nm storio BaTiO_3 plonuose sluoksniuose, sudarytuose iš statmenų 50 nm – 100 nm skersmens strypukų [E37]. To paties bario titanato nanovielas tyręs Genese [E38] parodė, kad jose feroelektrinė distorsija išilgai vielos ašies išnyksta, kai $D < 1,2$ nm. Fazinius virsmus iš

feroelektrinės į paraelektrinę fazę dėl dydžio mažėjimo nanodalelėse bandyta aprašyti modifikuota fenomenologine Landau-Ginzburgo teorija, įskaitant paviršiaus įtaką laisvajai energijai [E39-E41]. Jos numatomi kritiniai dydžiai įvairioms medžiagoms siekia nuo kelių iki kelių šimtų nanometrų (kambario temperatūroje). Teoriškai tiksliai nusakyti tikėtiną kritinį dydį nėra lengva, o kartais ir visiškai neįmanoma, kadangi nanodariniai toli gražu ne idealios sistemos. Realiose nanostruktūrose tenka susidurti su komplikuota daugybės įvairiai tarpusavyje susijusių parametrų įtaka. Bandinių paruošimas (atsitiktinių defektų bei priemaišų atsiradimas) ar skirtingi pačių nanodalelių dydžių ir formų pasiskirstymai bandiniuose gali stipriai keisti jų atsaką. Pastarąją problemą iš dalies išsprendžia anksčiau minėtas naujoviškas nanomatmenų feroelektrinių medžiagų gamybos būdas - įterpimas į porėtą medžiagą. Tai realizuojama kapiliarinės kondensacijos būdu, panaudinus porėtą medžiagą išlydytame feroelektrike, arba tiesiogiai sintetinant feroelektrikus porų viduje. Nanodalelės porose yra labiau apsaugotos nuo žalingų išorės poveikių, o jų dydį ir formą vienareikšmiškai nusako laikančiosios matricos struktūra. Pasirinkus tvarkingą porėtą medžiagą su vienodo skersmens poromis (pvz. MCM-41) įmanoma gauti didelę vienodų matmenų feroelektrinių nanodalelių struktūrą. Tokių darinių tyrimai dar tik įsibėgėja, todėl kiekviena nauja publikacija duoda gana svarbų indėlį šioje srityje.

3. Tyrimų metodai

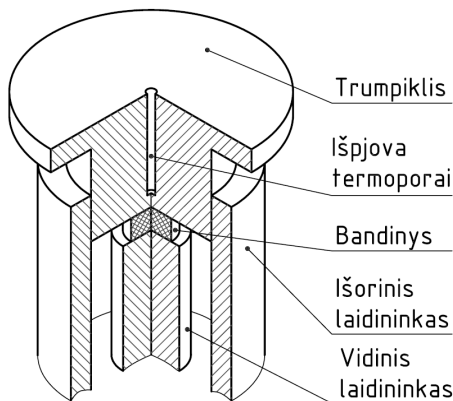
Šiame skyriuje aprašyti tyrimams naudoti dielektrinės spektroskopijos metodai ir matavimo priemonės.

3.1 Bendraašė matavimo linija (matavimo kondensatorius)

Bendraašės (koaksialinės) matavimo linijos dažnai naudojamos dielektrinėje spektroskopijoje. Nedidelis tiriamos medžiagos bandinėlis įdedamas koaksialinės linijos gale tarp vidinės gyslos ir trumpiklio (3.1.1 pav), taip suformuojant kondensatorių. Šitokia konstrukcija yra patogi, kadangi ją nesudėtinga kaitinti ar šaldyti. Koaksialinės linijos patogios ir tuo, kad jas galima naudoti itin plačiame dažnių diapazone. Žemiems dažniams jokių ribojančių veiksnių jos neturi, o aukštuose dažniuose naudojimo ribą nusako tik pagrindinės skersinės elektromagnetinės bangos sklidimo sąlyga[F1]:

$$\lambda_{00} > \pi(r_3 + r_4), \quad (3.1.1)$$

čia r_3 ir r_4 – bendraašės linijos vidinio ir išorinio laidininkų spiduliai, o λ_{00} – sklindančios elektromagnetinės bangos ilgis.



3.1.1 pav. Bandinys bendraašėje linijoje (matavimo kondensatorius) [F2].

Tokio kondensatoriaus be bandinėlio talpa:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{\epsilon_u S}{d} + C_s, \quad (3.1.2)$$

kur ϵ_u – kondensatoriaus užpildo dielektrinė skvarba (oro atveju $\epsilon_u = 1$), C_s – kraštinio lauko sąlygota talpa. Kai bandinio plotas yra daug didesnis nei jo storio kvadratas

(būtent tokie bandiniai ir buvo naudojami tyrimams šiame darbe), kraštinio lauko sąlygota talpa yra sąlyginai nedidelė ir jos galima nepaisyti. Tada matavimo kondensatoriuje įdėto bandinio talpa:

$$C_m - C_0 = \frac{\epsilon_0 S'}{d} (\epsilon - 1), \quad (3.1.3)$$

iš čia

$$\varepsilon = \frac{C_m - C_0}{\varepsilon_0 S'} d + 1 = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S'} + 1, \quad (3.1.4)$$

kur C_m - matuojama talpa, S' - bandinio plotas, ε - bandinio dielektrinė skvarba, d – bandinio storis, $C = C_m - C_0$. Kadangi dielektrinė skvarba ir talpa yra kompleksiniai dydžiai, (3.1.4) galima perrašyti taip:

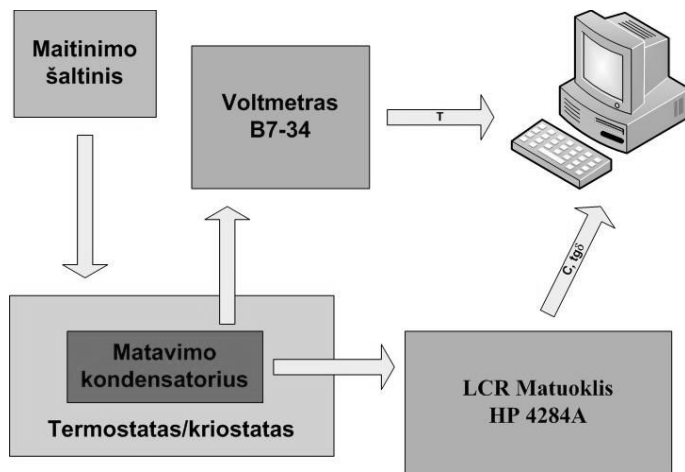
$$\varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{d}{\varepsilon_0 S'} (C' - iC'') + 1. \quad (3.1.5)$$

Dėl šiamo darbe tirtų medžiagų porėtumo ant jų negalima užgarinti elektrodų, todėl bandiniai buvo talpinami vertikaliai pastatytame matavimo kondensatoriuje (3.1.1 pav.) bendraašės linijos gale tarp vidinio laidininko ir trumpiklio. Matavimai buvo atliekami tiek šildant, tiek šaldant. Matavimo kondensatoriaus šildymui buvo naudota ant bendraašės linijos užvyniotos vielos spiralė, šaldymui – azoto garai. Temperatūra buvo matuojama vario – konstantano termopora, vieną kontaktą patalpinus į specialią išpjovą trumpiklyje, o kitą – į ledo ir vandens mišinį. Šildymo/šaldymo sparta buvo nuo 0,1 K/min iki 1 K/min, dažniausiai - 0,5 K/min.

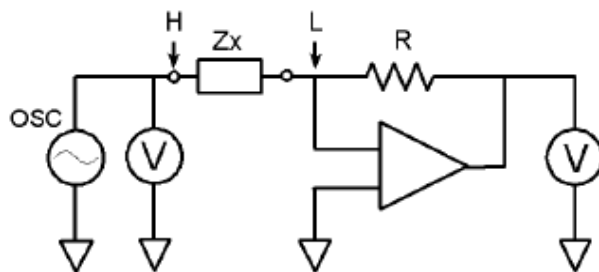
3.2 Tiltelio metodas (nuo 20 Hz iki 1 MHz)

Dažnių diapazone nuo 20 Hz iki 1 MHz tirtų bandinių dielektrinė skvarba buvo apskaičiuota iš jų talpos ir nuostolių kampo, išmatuotų LCR matuokliu HP 4284A. Struktūrinė automatizuoto stendo schema pateikta 3.2.1 pav. LCR matuoklis matuoja bandinio pilnutinę varžą (impedansą) Z_x autobalansavimo tiltelio („Auto balancing bridge“) metodu Cp-D režime ir nustato talpą C_x bei nuostolių kampą $\text{tg} \delta_x$ [F3]. Struktūrinė LCR matuoklio HP 4284A varžos matavimo schema pateikta 3.2.2 pav. Srovė teka bandiniu ir žinomos varžos R varžu. Srovės-įtampos keitiklio ir stiprintuvo dėka taške L palaikomas 0 V potencialas. Esant šiai balanso sąlygai, bandinio pilnutinė varža randama išmatavus vektorines įtampas U_H ir U_R :

$$Z_x = R \frac{U_H}{U_R}. \quad (3.2.1)$$



3.2.1 pav. Struktūrinė automatizuoto matavimų stendo schema.



3.2.2 pav. Struktūrinė tiltelio schema [F3].

Kai elektromagnetinių bangų dažnis neviršija 1 MHz, jungiamųjų laidų ir kontaktų induktyvumo L bei varžos r galima nepaisyti. Tuomet kompleksinės dielektrinės skvarbos realioji ir menamoji dalys apskaičiuojamos iš plokščiojo kondensatoriaus formulių pagal statinio kondensatoriaus modelį (3.1.4 ir 3.1.5).

Atskyrus realiąją ir menamąją dalis, gauname:

$$\varepsilon' = \frac{(C_x - C_0)d}{\varepsilon_0 S} + 1, \quad (3.2.2)$$

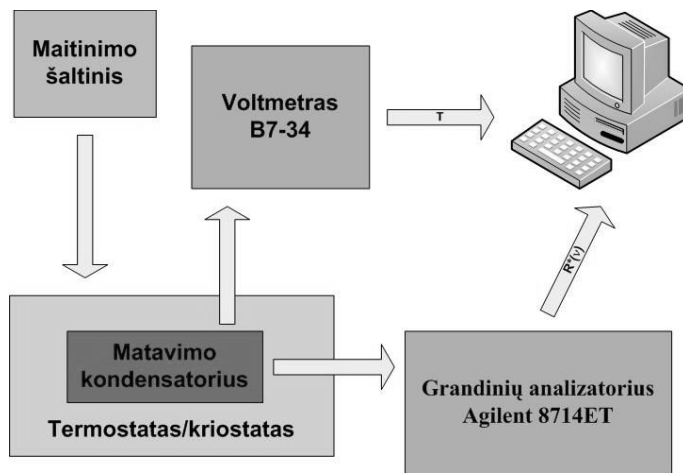
$$\varepsilon'' = \varepsilon' \frac{C_x \operatorname{tg} \delta_x - C_0 \operatorname{tg} \delta_0}{C_x - C_0}, \quad (3.2.3)$$

čia: C_x ir $\operatorname{tg} \delta_x$ – sistemos su bandiniu talpa ir nuostolių kampo tangentas, C_0 ir $\operatorname{tg} \delta_0$ - tuščios sistemos talpa ir nuostolių kampo tangentas, d ir S – bandinio storis ir plotas.

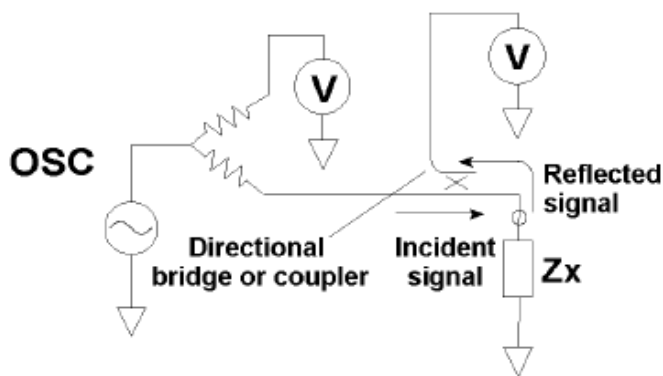
3.3 Grandinių analizės metodas (nuo 1 MHz iki 3 GHz)

Dažnių diapazone nuo 1 MHz iki 3 GHz tirtų bandinių dielektrinė skvarba buvo apskaičiuota iš išmatuoto kompleksinio skersinės elektromagnetinės bangos bendraašėje matavimo linijoje su matavimo kondensatoriumi atspindžio koeficiento $R^*(\nu, T)$. Struktūrinė automatizuoto matavimų stendo schema pateikta 3.3.1 pav. Grandinių analizatorius Agilent

8714ET tiesiogiai matuoja krintančio ir atspindėto signalo santykį bei nustato atspindžio koeficiento modulį R ir fazę φ (3.3.2 pav.) [F4].



3.3.1 pav. Struktūrinė automatizuoto matavimų stendo schema.



3.3.2 pav. Struktūrinė gradinių analizatoriaus Agilent 8714ET atspindžio koeficiento matavimo schema [F4].

Tiriamąjį bandinio pilnutinę varžą Z_c susijusi su atspindžio koeficientu R^* sąryšiu:

$$R^* = \frac{Z_c^* - Z_0}{Z_c^* + Z_0}, \quad (3.3.1)$$

kur Z_0 – sistemos banginė varža (50Ω).

Tada:

$$\frac{1}{Z_c^*} = \frac{1}{Z_0} \frac{1 - R^*}{1 + R^*}. \quad (3.3.2)$$

Kadangi

$$R^* = R(\cos \varphi - i \sin \varphi),$$

tai

$$\frac{1}{Z_c} = \frac{1 - R^2 - 2iR \sin \varphi}{Z_0 (1 + 2R \cos \varphi + R^2)}. \quad (3.3.3)$$

Atsižvelgę, kad

$\frac{1}{Z_c} = \omega(C_m' + iC_m'')$, bei atskyrę realią ir menamą dalis, gausime

$$\begin{aligned} C_m' &= \frac{-2R \sin \varphi}{\omega Z_0 (1 + 2R \cos \varphi + R^2)}, \\ C_m'' &= \frac{1 - R^2}{\omega Z_0 (1 + 2R \cos \varphi + R^2)}. \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

Galų gale, plokščiojo kondensatoriaus modeliui (3.1.5):

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \frac{d}{\varepsilon_0 S'} \left(\frac{-2R \sin \varphi}{\omega Z_0 (1 + 2R \cos \varphi + R^2)} - C_0 \right) + 1, \\ \varepsilon'' &= \frac{d}{\varepsilon_0 S'} \frac{1 - R^2}{\omega Z_0 (1 + 2R \cos \varphi + R^2)}. \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

Šie sąryšiai galioja tol, kol elektromagnetinis laukas bandinyje yra homogeniškas. Tam bandinio spidulys r turi tenkinti kvazistacionaraus lauko kondensatoriuje sąlygą:

$$r \leq \frac{0.24\lambda_0}{2\pi(\varepsilon_0\mu_0\varepsilon')^{1/2}}, \quad (3.3.6)$$

čia: λ_0 - žadinančios elektromagnetinės bangos ilgis.

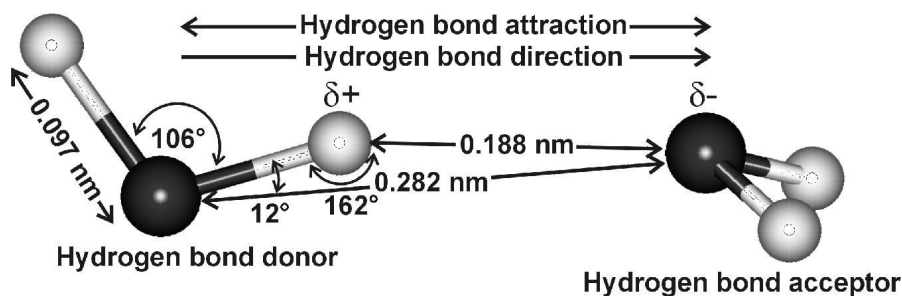
Visuose tyrimuose buvo naudojami disko formos bandiniai. MCM-41 molekulinų sietų ir MOF milteliai buvo atsargiai suspaudžiami (kad nebūtų pažeista jų struktūra), o porėtų stiklų bandiniai – išpjunami iš didesnių matmenų stiklų.

4. Tyrimų rezultatai

4.1 Porėtose medžiagose apribotų vandens molekulių dinamika

Šiame skyriuje pateikiami vandens molekulių, apribotų MCM-41, CPG ir MOF medžiagose, dinamikos tyrimų rezultatai. Jie paskelbti [MA1, MA2, MA4-MA6 ir MA12] darbuose.

Nors vanduo intensyviai tiriamas jau ne vieną šimtmetį, tačiau dar yra likę daugybė gerai nesuprastų specifinių jo savybių. Nepaisant gana paprastos H₂O molekulės sandaros (4.1.1 pav.), šiai medžiagai aptikta virš

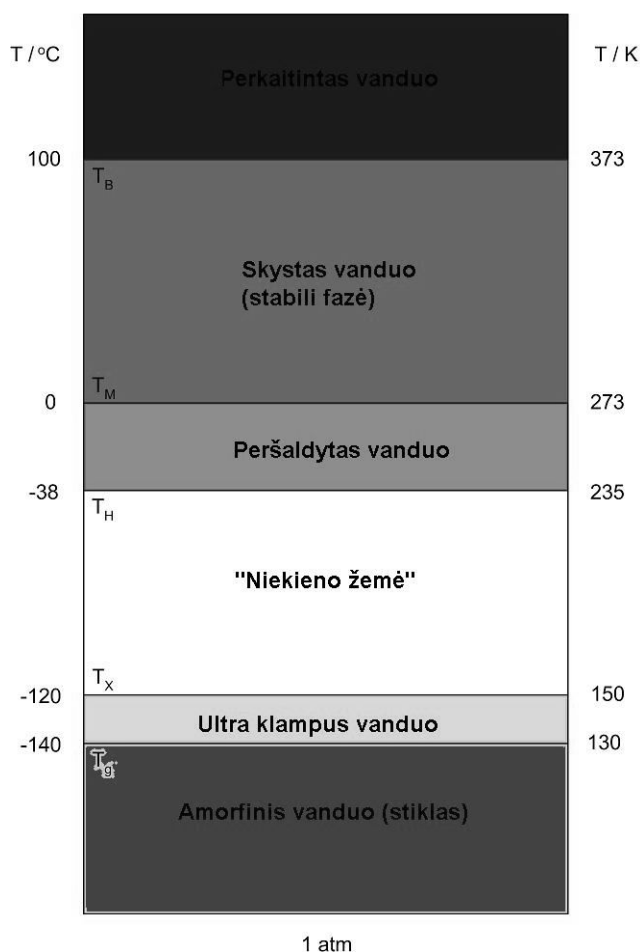


4.1.1 pav. H₂O molekulės sandara, dydis ir vidutiniai vandenilinių ryšių atstumai tarp molekulių skystoje fazėje.

šešiasdešimties įvairių savybių anomalijų [G1], dauguma kurių yra sąlygota vandenilinių ryšių tarp molekulių. Vandens *P-T* fazinė diagrama taip pat yra daug sudėtingesnė nei daugelio kitų mažos molekulinės masės skysčių, bei iki šiol dar nuolatos tikslinama [G1]. Yra aptikta virš dvidešimt kristalinių ir amorfinių ledo formų bei įvairių skirtingo tankio skysčio fazių [G1]. Kelios iš jų žemose temperatūrose stebimos netgi esant įprastiniam atmosferos slėgiui (4.1.2 pav.) [G2]. Visiems gerai žinoma stabili skysto tūrinio vandens fazė egzistuoja 0 °C – 100 °C temperatūrų intervale. Žemiau 0 °C temperatūros vanduo paprastai užšąla į kietą heksagoninę fazę (I_h ledas). Atsargiai šaldant ypatingai švarų (gryną) vandenį įmanoma jį peršaldyti – vanduo išlieka skystas iki -38 °C homogeninio užšalimo temperatūros T_H (keliuose darbuose yra pateikiamos šiek tiek žemesnės T_H vertės: -42 °C bei -45 °C). Žemiau T_H vienintelė stabili vandens fazė yra kieta kristalinė fazė (I_h ledas), tačiau žemose

temperatūrose tam tikrais metodais įmanoma gauti įvairias metastabilias amorfinės fazės. Labai greitai

šaldant (šaldymo sparta didesne nei 10^5 K/s) gali susidaryti stikliškas vanduo, pavyzdžiui purškiant μm skersmens vandens lašelius ant 80 K temperatūros paviršiaus [G3] ar skystu heliu šaldant vandenį 100 μm skersmens vamzdeliuose [G4]. Šiais būdais gauti amorfiniai stiklai kai kuriomis savo sandaros bei dinamikos savybėmis yra panašūs į skystą vandenį ties 273 K. Juos šildant, vanduo iš amorfinės stiklo fazės ties $T_g \approx 130$ K – 138 K temperatūra pereina į



4.1.2 pav. Įvairios vandens fazės atmosferos slėgyje [G2].

skystą fazę, kurioje jis yra labai klampus [G5,G6]. Šis ultraklampus vanduo dar vadinamas „giliai peršaldytu“ vandeniu, kadangi (prie didelio slėgio) vandens P - T fazinėje diagramoje yra tiesioginis perėjimas į šią fazę iš anksčiau minėtos peršaldyto vandens fazės. Esant atmosferiniam slėgiui toks tiesioginis perėjimas nestebimas – šias dvi skysčio fazes skiria ~ 80 K temperatūros intervalas, taip vadinama „niekieno žemė“. Šiose temperatūrose neįmanoma išlaikyti tūrinio vandens skystoje būsenoje. Šaldant peršaldytą vandenį ledas susidaro žemiau -38 °C homogeninės užšalimo temperatūros, o kaitinant ultraklampus vandenį jis ties 150 K – 160 K temperatūra, taip pat pereina į kietą kristalinę būseną.

Yra tikimasi, kad būtent vandens apribojimas porėtose medžiagose gali padėti „įžengti į šią niekieno žemę“ [G7] ir geriau suprasti tūrinio vandens užšalimo/lydimosi bei stiklėjimo procesus. Be to, mokslinėje literatūroje yra iki šiol diskutuojama apie dar vieną peršaldyto vandens fazinį virsmą šiame 150 K – 235 K temperatūrų intervale. Stiklo fazę turinčių skysčių klampa (ir tiesiogiai su ja susijusi kooperatyvinė α relaksacijos trukmė τ_α) paprastai kinta pagal Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) dėsnį:

$$\eta \sim \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right). \quad (4.1.1)$$

Esant didelėms D vertėms (4.1.1) įgauna Arrhenius dėsnio išraišką, o toks skystis vadinamas „stipriu“ (angl. *strong*):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (4.1.2)$$

čia: E – aktyvacijos energija, k – Bolcmano konstanta, T – absoliutinė temperatūra, τ_0 – priešeksponentinė konstanta, atitinkanti relaksacijos trukmę, kai $T \rightarrow \infty$. Mažos (4.1.1) D vertės būdingos „silpniems“ (angl. *fragile*) skysčiams, kurių dinamika artėjant prie stiklo fazės sparčiai lėtėja. Aukštose temperatūrose tūrinis vanduo yra „silpnas“, o žemose, kitoje „niekieno žemės“ pusėje, panašėja į „stiprų“ [G8]. Todėl buvo iškelta idėja, kad kažkur 150 K – 235 K temperatūrų srityje įvyksta fazinis virsmas iš vienos skysčio fazės į kitą (angl. *fragile to strong transition*, arba FST) [G9]. Pastaraisiais metais ji buvo dalinai patvirtinta magnetinio branduolių rezonanso bei kvazielastinės neutronų sklaidos metodais tiriant vandenį, apribotą MCM-41 sietuose [G10-G12] ir įvairiose biomedžiagose [G13,G14]. Nustatytas 220 K – 225 K fazinio virsmo temperatūras parėmė keli teoriniai modeliavimai [G15], tačiau tiek dėl šių rezultatų, tiek dėl paties FST virsmo interpretavimo dar yra ginčijamasi [G16-G18]. Todėl buvo nuspręsta iširti apriboto vandens dinamikos savybes ne tik 0 °C aplinkoje, bet ir žymiai žemesnėse temperatūrose, apimančiose „niekieno žemę“.

4.1.1 Tyrimams naudotos porėtos medžiagos

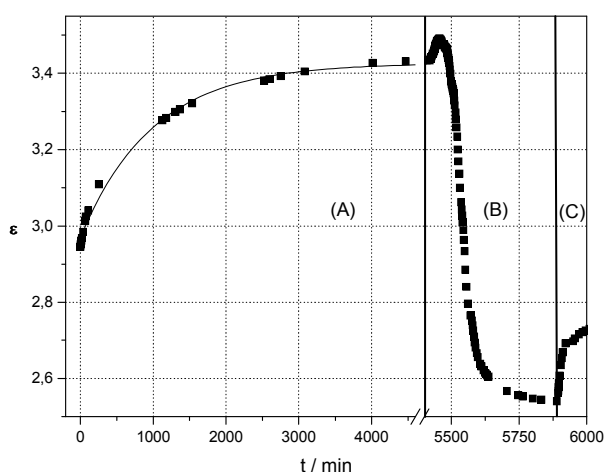
Visi tirti bandiniai buvo gauti bendradarbiaujant su Vokietijos ir Rusijos mokslininkais. MCM-41, AlMCM-41 ir MOF medžiagas pagamino profesorius M. Hartmann iš Kaiserslauterno Cheminės technologijos Universiteto bei daktaras W. Bohlmann iš Leipcigo Universiteto Vokietijoje. AlMCM-41 medžiagos (su skirtingais Si/Al santykiais) sintetamos sekant šiomis procedūromis. Aliuminio sulfatas dedamas į cetil trimetil aliuminio bromido (CTAB) vandens tirpalą (25%) ir maišomas vieną valandą. Po to į tirpalą mažomis porcijomis yra dedama Aerosil 2000 (Degussa) ir natrio vandens stiklo suspencija. Gauta gelio molinė struktūra: $0,009 \text{ Al}_2\text{SO}_4 - 1 \text{ SiO}_2 - 0,31 \text{ CTAB} - 0,41 \text{ Na}_2\text{O} - 31,27 \text{ H}_2\text{O}$ AlMCM-41 Si/Al=64 bandiniui ir $0,036 \text{ Al}_2\text{SO}_4 - 1 \text{ SiO}_2 - 0,38 \text{ CTAB} - 0,41 \text{ Na}_2\text{O} - 31,27 \text{ H}_2\text{O}$ AlMCM-41 Si/Al=16 bandiniui. Galiausiai, gelis maišomas vieną valandą, perkeliamas į polipropileno butelį ir patalpinamas įkaitintoje krosnelėje. Po pradinio gelio kaitinimo $90 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje dvidešimt keturias valandas, butelis yra ataušinamas iki kambario temperatūros ir atidaromas. Tada atliekamas titravimas su sieros rūgštimi, kad visos sistemos pH būtų lygus 10. Šita procedūra kartojama po keturiasdešimt aštuonių ir septyniasdešimt dviejų valandų. Po devyniasdešimt šešių reakcijos valandų pH dydis pamatuojamas dar kartą. Gautos pH vertės - 10. MCM-41 medžiagos yra sintetamos panašiai kaip ir AlMCM-41. Į CTAB vandens tirpalą dedamas silicis ir natrio stiklo suspencija. Šitas gelis stipriai maišomas vieną valandą ir hidrotermiškai veikiamas $90 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje devyniasdešimt šešias valandas. Gautas reakcijos produktas filtruojamas, išplaunamas distiliuotu vandeniu, o vėliau – metilo alkoholiu, siekiant pašalinti likusias šablono molekules. Po aštuonių valandų sausinimo ore $90 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje kietos substancijos produktas dvylika valandų kaitinamas $540 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Gautos mezoporinės medžiagos atsargiai suspaudžiamos į disko formos tabletes (20 mm skersmens ir apytiksliai 0,17 mm storio). Co-MOF sietai buvo sintetunami pagal 2.1.3 skyriuje pateiktą schemą, o tikslios sintezės procedūras detalčiai aprašytos [H1]

straipsnyje. Susintetinti MCM-41 ir AIMCM-41 molekuliniai sietai bei MOF medžiagos buvo ištirtos daktaro W. Bohlmann Leipzigo universitete (Vokietija) azoto adsorbcijos – desorbcijos ir rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodais. Šių bandinių charakteristikos pateiktos 4.1 lentelėje. Porėtus stiklus pagamino Jofes Fizikos Technikos instituto (Rusija) prof. A. Naberezhnov. Jų sintezės procedūros analogiškos pateiktoms 2.1.1 skyriuje, o pagrindinės charakteristikos irgi pateiktos 4.1.1 lentelėje.

4.1.1 lentelė. Bandinių charakteristikos

Bandinys	Porų dydis d , nm	Paviršiaus plotas S_{BET} , m ² /g	n_{Si}/n_{Al}
C12 - MCM-41	2	867	∞
C14 - MCM-41	2,5	856	∞
C16 - MCM-41	3,7	894	∞
Al MCM-41 Si/Al=64	3,8	879	~64
Al MCM-41 Si/Al=16	3,8	925	~16
Al MCM-41 Si/Al=2	3,8	997	~2
Co-MOF	0,44	-	-
PG (porėtas stiklas)	7 ± 1	-	∞

Taigi, tyrimams pavyko gauti gerai charakterizuotų porėtų medžiagų, su žinomu porų dydžiu, porų forma ir porėtumu bei skirtingomis hidrofilinėmis porų sienelių savybėmis (skirtingu Si/Al santykiu porų sienelėse). Didžiausia problema prieš pradėdant dielektrinius tyrimus buvo nustatyti vandens kiekį bandiniuose. Tikėtina, kad vandens lieka porų viduje po bandinių sintezės. Netgi ilgas



4.1.3 pav. BaTiO₃ MCM-41 medžiagoje dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo laiko: (A) – kambario temperatūroje, (B) – pašildžius iki 417 K, (C) – išjungus šildytuvą [H2].

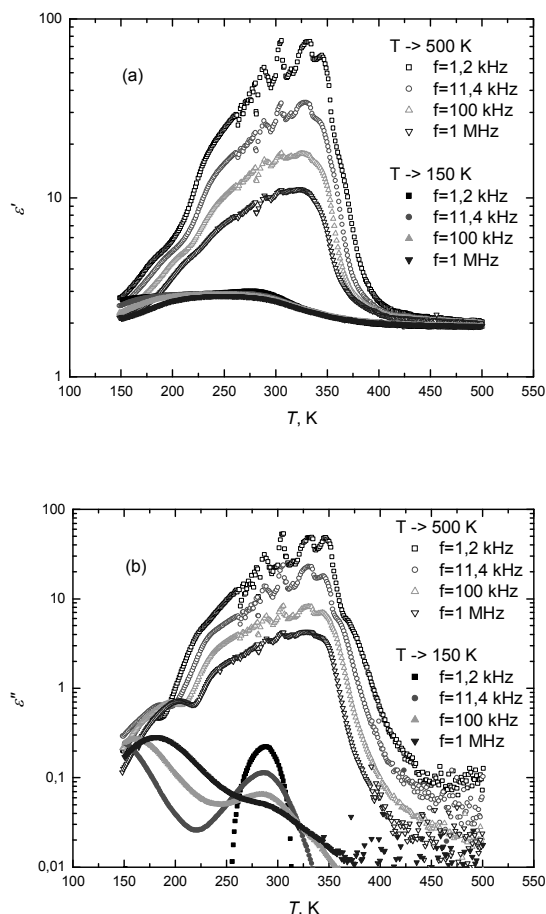
kaitinimas aukštoje temperatūroje gali nepašalinti dalies vandens molekulių iš porų. Taip pat porėtos medžiagos yra linkusios adsorbuoti vandens garus iš oro. Porėtose medžiagose apriboto vandens savybių tyrimuose dažniausiai naudojami du būdai vandens kiekiui nustatyti. Vieni tyrėjai prieš bandymą palaiko porėtą medžiagą panardintą distiliuotame vandenyje (arba vandens garų prisotintame ore) ir teigia, kad tiria medžiagas su pilnai užpildytomis poromis. Kiti, palaikę porėtą medžiagą vandenyje tam tikrą laiką ir pasvėrę, iš gauto sausos ir drėgnos medžiagų masių skirtumo mėgina nustatyti porų užpildymo (hidracijos) laipsnį. Deja šie būdai visgi neleidžia vienareikšmiškai nusakyti vandens kiekio porų viduje ilgesnio eksperimento metu, ypač jei bandinys yra šaldomas ar šildomas. Tai patvirtina gana įdomus eksperimentas, atliktas doktoranto Eike Bierwirth Leipcigo universitete [H2]. Jis matavo MCM-41 medžiagos su bario titanatu porų viduje dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo laiko tiltelio metodu, laikydamas matavimo kondensatorių atvirame inde. Iš pradžių naujai pagaminto bandinio dielektrinė skvarba buvo matuojama kambario temperatūroje. Kelias dienas buvo stebimas dielektrinės skvarbos didėjimas, sąlygotas vandens garų adsorbcijos (4.1.3 paveikslo A dalis). Pašildžius bandinį iki 417 K ir laikant jį šioje temperatūroje dielektrinė skvarba ėmė mažėti – vanduo išgaravo iš bandinio. Išjungus šildytuvą dielektrinė skvarba vėl ėmė augti (4.1.3 paveikslo c dalis).

Visi gauti bandiniai po jų sintezės buvo laikomi nesandarioje taroje (todėl taip pat galėjo adsorbuoti vandens garus iš oro). Atsižvelgus į anksčiau minėtas aplinkybes buvo nuspręsta juos tirti tokiais, kokie yra (be papildomo drėkinimo). Tikėtasi, kad tuomet pavyks geriau įvertinti adsorbuoto vandens indėlį ir tiriant tose pačiose porėtose medžiagose apribotų feroelektrikų dielektrinius atsakus.

4.1.2 Si-MCM-41 molekulinuose sietuose apriboto vandens dinamikos tyrimai

Šiame skyriuje pateikiami vandens, apriboto grynuose SiO₂ (be Al) MCM-41 molekulinuose sietuose, dinamikos tyrimai. Porų dydis C12, C14 ir C16 sietuose atitinkamai 2,0 nm, 2,5 nm ir 3,7 nm.

Gavus pirmąjį bandinį, buvo atliktas eksperimentas, kurio tikslas – išmatuoti bandinio dielektrinį spektrą tiltelio metodu nuo 20 Hz iki 1 MHz, kaitinant aukštoje temperatūroje pabandyti pašalinti vandenį iš porų vidaus ir pažiūrėti, kaip pakis dielektrinis atsakas. C12 - MCM-41 medžiagos bandinys (prieš tyrimus turėjęs kontaktą su oru) buvo atšaldytas 1 K/min. greičiu nuo kambario iki 150 K temperatūros. Tada šildant iki 500 K temperatūros buvo matuojama jo dielektrinė skvarba. 500 K temperatūroje bandinys buvo laikomas dvi valandas, siekiant išgarinti porose esantį vandenį, o vėliau vėl matuojant atšaldytas iki 150 K. Gauti rezultatai šildant ir šaldant bandinį pavaizduoti 4.1.4 pav.



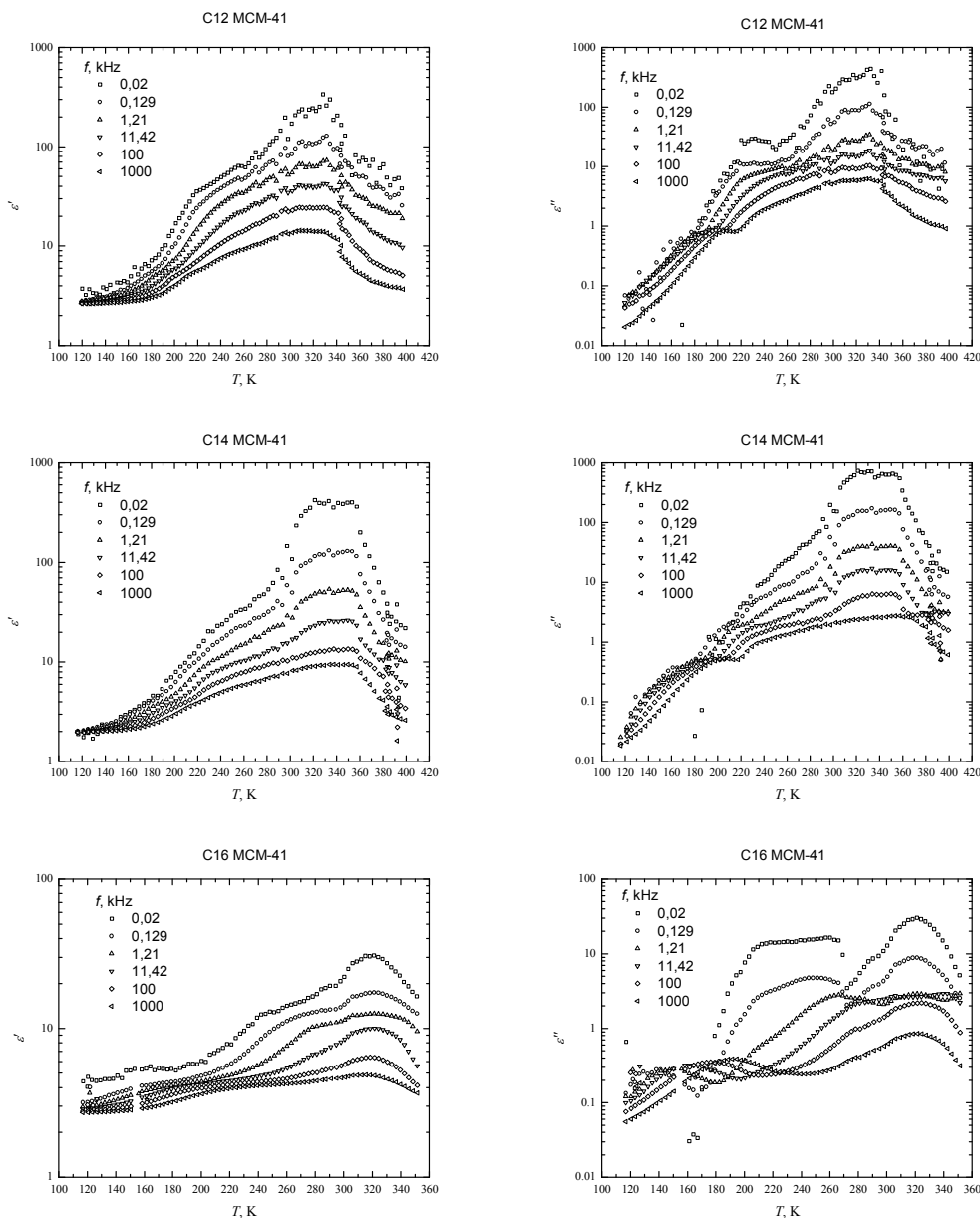
4.1.4 pav. C12 - MCM-41 molekulinė sietų realiosios (a) ir menamosios (b) kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių temperatūrinė priklausomybė šildant ($T \rightarrow 500$ K) ir šaldant ($T \rightarrow 150$ K) palyginimas.

Šildant dielektriniame spektre stebimos dvi charakteringos formos dielektrinės dispersijos sritys. Žemose temperatūrose (toliau “žemų temperatūrų” arba “ŽT” dispersijos sritis) realioji kompleksinės dielektrinės skvarbos dalis šildant tolygiai didėja, o menamoji dalis turi maksimumą, kurio padėtis slenka didesniųjų temperatūrų pusėn didėjant dažniui. Nuo ≈ 200 K temperatūros (toliau “aukštų temperatūrų” arba “AT” dispersijos sritis) tiek realioji, tiek menamoji kompleksinės dielektrinės skvarbos dalys ima augti sparčiau bei turi maksimumus (aukštesnėje nei 320 K temperatūroje), kurių

padėtis nuo dažnio beveik nepriklauso. Pastebėta, kad po kaitinimo šaldant aukštesniųjų temperatūrų dispersijos sritį sąlygojančių procesų atsakas žymiai susilpnėja. Šį efektą galima būtų paaiškinti tuo, kad bandinyje buvo sąlyginai laisvo vandens, kuris kaitinimo 500 K temperatūroje metu gan lengvai išgarinamas. Žemų temperatūrų dispersijos srityje dielektrinės skvarbos temperatūrinių priklausomybių forma šaldant pakinta žymiai mažiau, tad tikėtina, jog šį ŽT atsaką sąlygoja arti porų sienelių esančios vandens molekulės, kurios stipriau sąveikauja su silicio dioksidu ir kurių dviejų valandų kaitinimas nepašalina iš bandinio.

Atsižvelgus į šiuos rezultatus buvo nuspręsta tolimesnius kitų medžiagų dielektrinės skvarbos matavimus atlikti tik šaldant nuo kambario temperatūros iki žemiausios turima įranga pasiekiamos temperatūros (pučiant azoto garus dažniausiai pavykdavo atšaldyti bandinį iki ≈ 120 K temperatūros) ir vėliau šildant iki daugmaž 400 K temperatūros, kurioje dielektrinės skvarbos dydis praktiškai nebeprisiklauso nuo dažnio (4.1.4 pav.). C12 MCM-41, C14 MCM-41 ir C16 MCM-41 bandiniai prieš tyrimus taip pat sąlyginai ilgą laiką galėjo adsorbuoti vandens garus iš aplinkos oro, todėl papildomai drėkinami nebuvo. Išmatuotos vandens, apriboto minėtose medžiagose, dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės dažniuose nuo 20 Hz iki 1 MHz pavaizduotos 4.1.5 pav. Reikia pažymėti, kad nė viename bandinyje nebuvo stebėta dielektrinės skvarbos temperatūrinė histerezė žemų temperatūrų dispersijos srityje, todėl tiek čia, tiek toliau darbe pateikiamos tik šildant bandinius išmatuotos dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės. Nykstamai maža užšalimo-lydimosi histerezė žemose temperatūrose buvo patvirtinta rentgeno spindulių sklaida tiriant vandenį, apribotą MCM-41 sietuose su 2,4 nm ir 4,2 nm dydžio poromis [H3].

Visuose vandens, apriboto skirtingų porų dydžių MCM-41 medžiagose, dielektriniuose spektruose stebimos tos pačios dvi charakteringos formos dielektrinės skvarbos dispersijos sritys (ŽT ir AT), kaip ir C12 MCM-41 bandinio pirmojo tyrimo metu (4.1.5 pav.). ŽT dispersijos sritis didėjant porų diametru slenka žemesnių temperatūrų pusėn, jos dielektrinės skvarbos



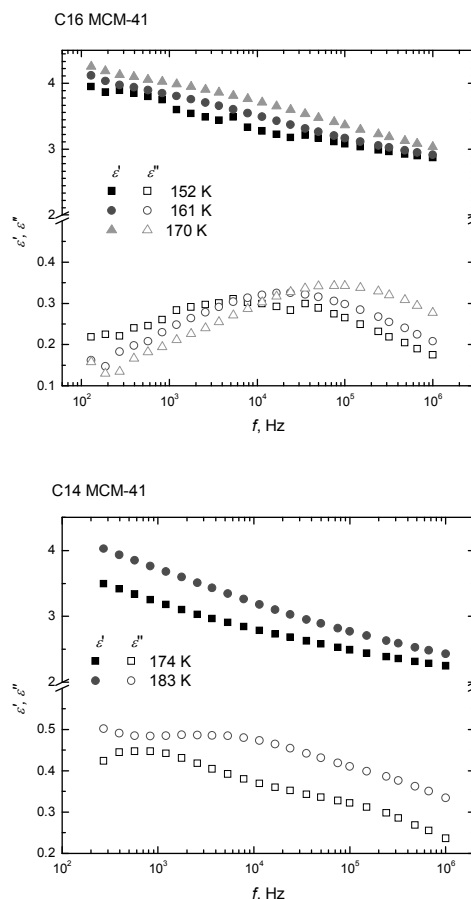
4.1.5 pav. C12, C14 bei C16 MCM-41 molekulinų sietų temperatūrinės realiosios ir menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės šildant esant skirtingiems dažniams.

temperatūrinių priklausomybių forma panaši visose trijose medžiagose. AT dispersijos srityje C16 MCM-41 medžiagos su 3,7 nm dydžio poromis atsakas žymiai skiriasi nuo daug mažesnes poras turinčių C12 ir C14 MCM-41 (2,0 nm ir 2,5 nm atitinkamai) dielektrinės skvarbos temperatūrinių priklausomybių formos – menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalies temperatūrinės priklausomybės esant tam tikriems dažniams turi nebe vieną o du maksimumus. Analogiškų formų dielektrinės skvarbos priklausomybės buvo gautos tiriant vandenį porėtuose stikluose su (50-70) nm bei (280-400)

nm poromis [H4,H5], MCM-48, Al- MCM-48 bei Ti-MCM-48 molekulinuose sietuose [H6], ceolituose [H7] ir artimo porų dydžio C10 (2,1 nm) bei C18 (3,6 nm) MCM-41 molekulinuose sietuose (pastarieji rezultatai paskelbti tik 2008 m.) [G8]. Įdomu tai, kad C12 ir C14 MCM-41 sietuose kabario temperatūroje išmatuotos realiosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalies vertės žemuose dažniuose yra didesnės už statinę tūrinio vandens skvarbą (78,4 ties 25°C [H8]).

Žemesnėse nei 220 K

temperatūrose visuose trijuose molekulinuose sietuose apriboto vandens temperatūrinių dielektrinės skvarbos priklausomybių forma panaši į analogiškas dipolinių stiklų priklausomybes [H9-H11]. Realioji kompleksinės dielektrinės skvarbos dalis lėtai tolydžiai didėja didinant temperatūrą. Menamosios dalies temperatūrinės priklausomybės tarpusavyje persikloja, o maksimumo padėtis didėjant dažniui slenka aukštesnių temperatūrų pusėn. Gautos mažos dielektrinės skvarbos vertės taip pat būdingos dipoliniam stiklams. Didžiausi menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos maksimumai stebimi C16 molekulinuose sietuose. Šioje medžiagoje apriboto vandens kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių dažninės priklausomybės žymiai platesnės nei Debajaus tipo procesų (4.1.6 pav.). Menamosios dalies priklausomybėse stebimas vienas maksimumas, slenkantis į aukštesnių dažnių



4.1.6 pav. C14 ir C16 MCM-41 molekulinuose sietuose apriboto vandens dažnių realiosios ir menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių priklausomybių pavyzdžiai.

pusę didėjant temperatūrai. C14 ir C12 molekulinuose sietuose temperatūrinėse dielektrinės skvarbos priklausomybėse menamosios dalies maksimumas yra silpniau išreikštas. Dažninės dielektrinės skvarbos priklausomybės taip pat plačios, tačiau šiose medžiagose tam tikrose temperatūrose menamoji kompleksinės dielektrinės skvarbos dalis turi nebe vieną, o du persiklojančius maksimumus (pvz. 4.1.6 pav. C14 MCM-41 ties 174 K). Panašių formų (išplitusios) dažninės priklausomybės buvo gautos ir kitose porėtose medžiagose [H4-H8,G8]. Šių darbų autoriai išmatuotų priklausomybių aproksimavimui pasitelkdavo empyrines Havriliak – Negami (4.1.3) arba Cole-Cole (4.1.4) formules:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\left(1 + (i\omega\tau_{HN})^{1-\alpha}\right)^\beta}, \quad (4.1.3)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{1-\alpha}}, \quad (4.1.4)$$

čia: ε_∞ – fononų ir elektroninės poliarizacijos sąlygota dielektrinė skvarba, $\Delta\varepsilon = \varepsilon(0) - \varepsilon_\infty$ – atitinkamo relaksacijos proceso indėlis į statinę dielektrinę skvarbą, τ_{HN} ir τ_{CC} – relaksacijos trukmė, o α ir β - parametrai, apibūdinantys simetrinį ir nesimetrinį relaksacijos trukmių pasiskirstymą. Vienos ar kelių minėtų formulių superpozicijos panaudojimas žemų temperatūrų dispersijos srityje jiems leido identifikuoti nuo vieno iki keturių [H12] relaksacijos procesų, sąlygotų “skirtingų vandens sluoksnių ant porų sienelių” [H4-H8,G8]. Natūralu, kad menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos maksimumo dydis (ir/ar jų skaičius) gali priklausyti nuo vandens molekulių, esančių arti porų sienelių ir skirtingai sąveikaujančių su jomis, skaičiaus. Pvz. tiriant apribotą vandenį 1,2 nm ir 1,5 nm porėtame (sluoksniuotame) molyje parodyta, kad ŽT dispersijos srityje ε'' maksimumas atsiranda tik tada, jei paviršinio sluoksnio storis yra ne mažesnis nei dvi molekulės [H13]. Tačiau tikslus išmatuotų dažninių priklausomybių aprašymas ir skirtingų procesų išskyrimas naudojant Havriliak – Negami (4.1.3) arba Cole-Cole (4.1.4) formules išlieka gana sudėtingas (dėl neryškių, išplitusių ε'' maksimumų), o keliuose darbuose (pvz. [H12]) netgi kelia abejonių. Todėl buvo nuspręsta empyrinių formulių

nenaudoti, o tolesnę išmatuotų dielektrinių spektrų analizę atlikti apskaičiuojant apribotų vandens molekulių relaksacijos trukmių pasiskirstymus.

Relaksacijos trukmių pasiskirstymai randami tariant, kad realioji ir menamoji kompleksinės dielektrinės skvarbos spektro $\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon'(\nu) - i\varepsilon''(\nu)$ dalys yra sąlygotos nepriklausomų Debajaus tipo relaksacijos procesų superpozicijos:

$$\varepsilon'(\nu) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \frac{w(\tau)}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} d(\ln \tau) \quad (4.1.5)$$

$$\varepsilon''(\nu) = \int_0^\infty \frac{2\pi\nu\tau w(\tau)}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} d(\ln \tau) \quad (4.1.6)$$

čia: $w(\tau)$ – ieškoma relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija.

Relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcijos randamos skaitmeniniu metodu. Suformuluotas uždavinys negali būti išspręstas tiesioginiu būdu, nes jis yra vadinamasis nekorektiškas uždavinys. Šiuo atveju pasinaudojama Tichonovo regularizacija. Integralines lygtis sprendžiant skaitmeniškai būtina jas diskretizuoti. Tuomet gauname tiesinių nehomogeninių algebrinių lygčių sistemą, kuri matricinėje formoje atrodo taip:

$$\mathbf{AX}=\mathbf{T}. \quad (4.1.7)$$

Vektoriaus T komponentės T_n ($1 \leq n \leq N$) atitinka dielektrinį spektrą $\{\varepsilon'_i, \varepsilon''_i\}$ ($1 \leq i \leq N/2$) dažnio intervalams ν_i (logaritminė dažnio skalė dalinama vienodo ilgio intervalais: $\Delta \ln \nu_m = \text{const}$). Vektoriaus X komponentės X_m ($1 \leq m \leq M$) atitinka ieškomą relaksacijos trukmių pasiskirstymą $w(\tau)$ (laiko intervalai parenkami analogiškai: $\Delta \ln \tau_m = \text{const}$). A – branduolio matrica.

Papildžius uždavinį žinomomis sąlygomis (relaksacijos trukmių pasiskirstymas teigiamas) matricinė lygtis pakeičiama minimizacijos problema, užrašant tokį funkcionalą:

$$\Phi_0 = \|\mathbf{T} - \mathbf{AX}\| = \min.. \quad (4.1.8)$$

Čia ir toliau naudojamas toks vektoriaus normos $\|\mathbf{V}\| = \sqrt{\mathbf{V}^T \mathbf{V}}$ pažymėjimas (simbolis T reiškia vektoriaus arba matricos transponavimą).

Tik ką suformuluotas minimizacijos uždavinys yra toks pat blogas, kaip ir pradinė algebrinių lygčių sistema. Todėl ją reikia reguliarizuoti. Tuo tikslu A. Tichonovo siūlymu funkcionalas pakeičiamas sudėtingesniu funkcionalu

$$\Phi_0 = \| \mathbf{T} - \mathbf{A}\mathbf{X} \| + \alpha^2 \| \mathbf{R}\mathbf{X} \| = \min., \quad (4.1.9)$$

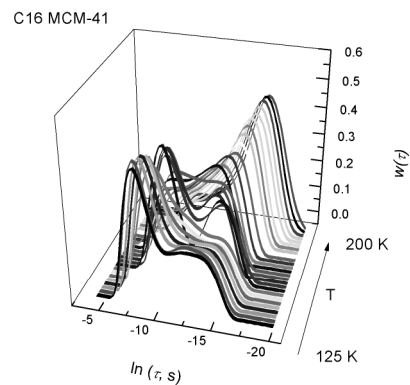
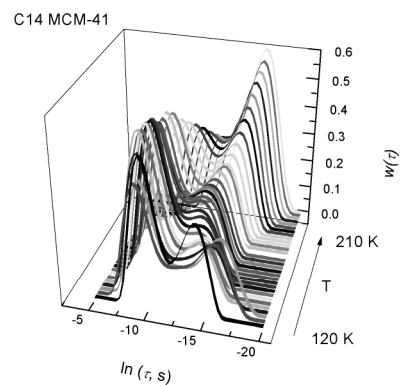
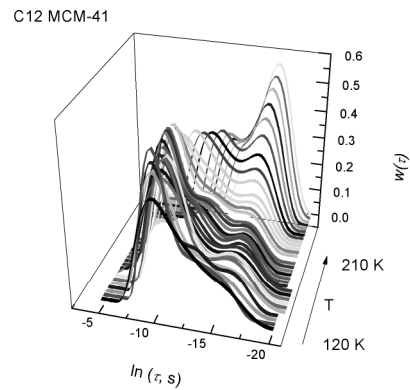
čia parenkamasis dydis α yra vadinamas reguliarizacijos parametru, o \mathbf{R} – reguliarizacijos matrica. Suformuluotas uždavinys sprendžiamas skaitmeniniu būdu, naudojant mažiausių kvadratų metodą. Skaičiavimai atliekami specialia „Debye“ kompiuterine programa, o detaliau relaksacijos trukmių pasiskirstymų skaičiavimas bei reguliarizacijos parametro α parinkimas aprašyti [H14].

Apskaičiuoti vandens molekulių, apribotų C12, C14 ir C16 MCM-41 molekuliniuose sietuose, relaksacijos trukmių pasiskirstymai pavaizduoti 4.1.7 pav. Kaip ir tikėtasi (iš išplitusių ε'' maksimumų išmatuotose dažninėse priklausomybėse), gauti platūs relaksacijos trukmių pasiskirstymai. Porose esančios vandens molekulės dėl tarpusavio sąveikos bei sąveikos su porų sienelėse esančiais atomais relaksuoja labai skirtingais greičiais. Gautos relaksacijos trukmės siekia nuo $\sim 10^{-3}$ s iki $\sim 10^{-9}$ s. Visgi relaksacijos trukmių pasiskirstymuose galima išvelgti du maksimumus, atitinkančius dvi tikimiausias relaksacijos trukmes. Žemose temperatūrose visuose molekuliniuose sietuose dominuoja ilgesnių relaksacijos trukmių maksimumas. Kylant temperatūrai jis ima mažėti ir pradeda ryškėti kitas, trumpesnes relaksacijos trukmes atitinkantis maksimumas (4.1.7 pav.). Tam tikrose temperatūrose (C12 ~ 195 K, C14 ~ 189 K, C16 ~ 161 K) šių maksimumų dydis išsilygina, kol galiausiai aukščiausiose temperatūros ilgesnių relaksacijos trukmių maksimumai nunyksta ir trumpesnių trukmių maksimumai lieka dominuojantys relaksacijos trukmių spektruose. Reikia pažymėti, kad nors C16 MCM-41 menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalies dažninėse priklausomybėse stebimas tik vienas ryškus maksimumas, apskaičiuotuose relaksacijos trukmių pasiskirstymuose yra du maksimumai, kaip ir C12 bei

C14 MCM-41 molekulinuose sietuose. Tiesiog vienas yra beveik visada daug didesnis už kitą, o temperatūrų intervalas, kuriame jų dydžiai panašūs – gana siauras.

Aukštesnėse nei 200 K temperatūrose (AT dispersijos srityje) C16 MCM-41 sietuose apriboto vandens kompleksinės dielektrinės skvarbos menamosios dalies temperatūrinės priklausomybės esant tam tikriems dažniams turi du maksimumus. Dažninėse priklausomybėse galima išvelgti dviejų procesų superpoziciją (4.1.8 pav.). Žemėjant dažniui stebimas laidumo (arba kito relaksacijos proceso, kurio dažnis yra mažesnis už 20 Hz) sąlygotas dielektrinės skvarbos augimas, o aukštesniuose dažniuose – vandens molekulių relaksacijos sąlygotas menamosios kompleksinės

dielektrinės skvarbos dalies maksimumas. Šis procesas yra matomas ir C14 bei C12 sietuose, tačiau čia jis yra žymiai silpniau išreikštas (4.1.8 pav.). Būtent dėl šios priežasties, gautų dažnių dielektrinės skvarbos priklausomybių aproksimavimas Havriliak – Negami (4.1.3) ar kita empirine funkcija taip pat yra gana sudėtingas net ir įskaičius laidumo dėmenį. C14 bei C12 sietuose

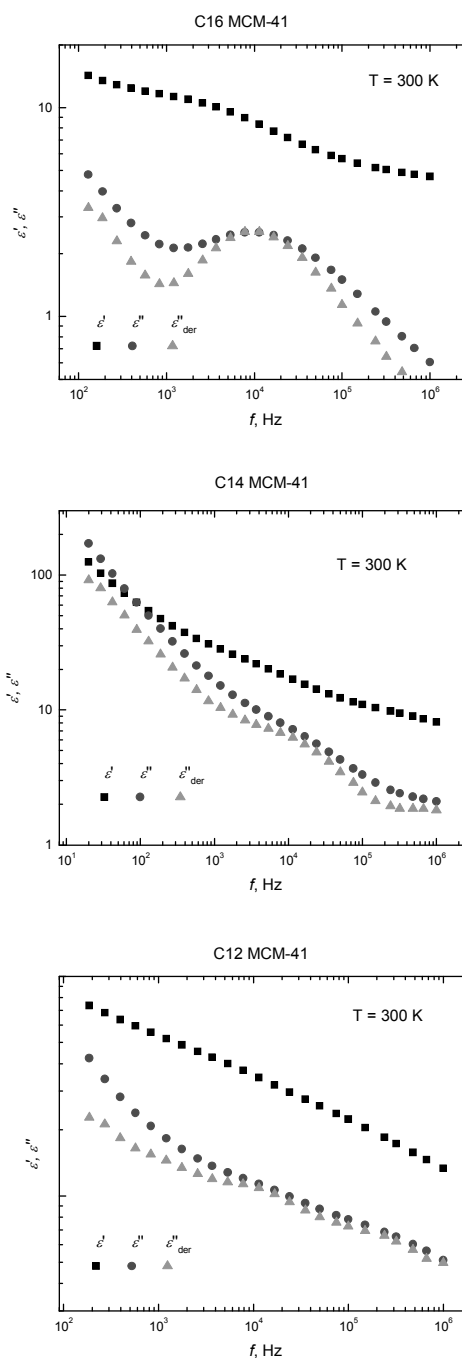


4.1.7 pav. Apskaičiuoti relaksacijos trukmių pasiskirstymai žemų temperatūrų dispersijos srityje.

relaksacijos sąlygotas maksimumas yra tiek persiklojęs su laidumu (neryškus), kad tinkinimo mažiausių kvadratų metodo metu nepavykdavo patikimai nustatyti (4.1.3) dėsnio parametrų verčių. Nebuvo galima čia taikyti ir ŽT dispersijos srityje naudoto relaksacijos trukmių pasiskirstymo skaičiavimo mechanizmo, kadangi “Debye” programoje nėra galimybės įskaityti laidumą. Todėl relaksacijos trukmių įvertinimui buvo panaudotas kitoks dielektrinių spektrų atvaizdavimo būdas – pirmos eilės Kramers-Kroning transformacijos aproksimacija [H15], leidusi išryškinti laidumo procesų nustelbtų relaksacijos procesų atsaką.

Realioji ir menamoji kompleksinės dielektrinės skvarbos dalys yra tarpusavyje susijusios pagal Kramers-Kroning sąryšius:

$$\varepsilon'(\omega_0) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega) \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega, \quad (4.1.10)$$



4.1.8 pav. C16, C14 ir C12 MCM-41 molekulinuose sietuose apriboto vandens išmatuotų realiosios ir menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių dažniųjų priklausomybių palyginimas su apskaičiuotomis pagal (4.1.12).

$$\varepsilon''(\omega_0) = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_v \omega_0} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \varepsilon'(\omega) \frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega, \quad (4.1.11)$$

Platiems relaksacijos maksimumams realiosios dalies išvestinė pagal dažnio natūrinį logaritmą yra apytiksliai lygi nuostoliams (be omino laidumo indėlio) [H15]:

$$\varepsilon''_{der} = -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \varepsilon'(\omega)}{\partial \ln \omega} \approx \varepsilon'', \quad (4.1.12)$$

Debajaus tipo relaksacijos procesams išvestinės maksimumas yra aštresnis:

$$\frac{\partial \varepsilon'(\omega)}{\partial \ln \omega} = \frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon''_{max}}, \quad (4.1.13)$$

Havriliak – Negami funkcijai:

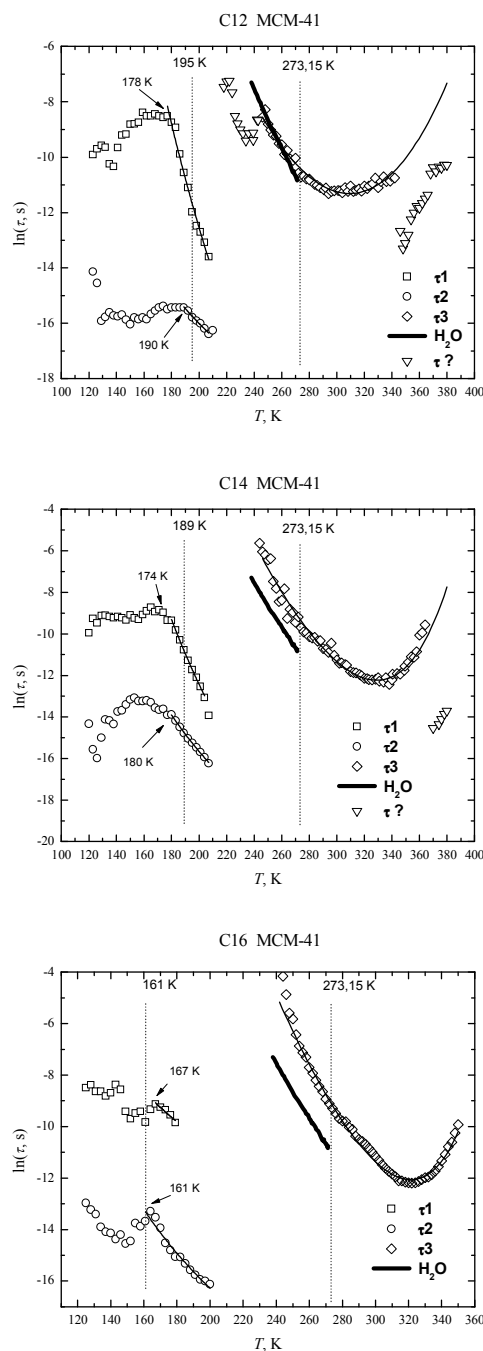
$$\frac{\partial \varepsilon'_{HN}(\omega)}{\partial \ln \omega} = -\frac{ab \Delta \varepsilon (\omega \tau)^a \cos[a\pi/2 - (1+b)\theta_{HN}]}{[1 + 2(\omega \tau)^a \cos(a\pi/2) + (\omega \tau)^{2a}]^{(1+b)/2}}, \quad (4.1.14)$$

čia: $\theta_{HN} = \arctan[\sin(\pi a/2)/((\omega \tau)^{-a} + \cos(\pi a/2))]$, o $\Delta \varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$. Formos parametrai a ir b paprastai tenkina nelygybę $0 < a, b \leq 1$, tačiau kartais b gali viršyti 1, jei tenkinama sąlyga $ab \leq 1$. Simetriškam maksimumui $b = 1$ ir (4.1.14) virsta Cole-Cole formule.

Nors minėtos išvestinės, bendrai paėmus, yra labai jautrios eksperimentinių duomenų triukšmams, tačiau šiuo atveju jų panaudojimas leido išryškinti relaksacijos sąlygotus procesus dielektriniuose spektruose (4.1.8 pav.) AT dispersijos srityje ir patikimiau įvertinti atitinkamas relaksacijos trukmes aproksimuojant duomenis Havriliak – Negami funkcija (4.1.14). Gautos vandens molekulių, apribotų C12, C14 ir C16 MCM-41 molekuliniuose sietuose, relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės AT dispersijos srityje pavaizduotos 4.1.9 pav. kartu su tikimiausių relaksacijos trukmių (atitinkančių relaksacijos trukmių pasiskirstymų maksimumus) temperatūrinėmis priklausomybėmis ŽT srityje. Tiek šiame paveiksle, tiek toliau darbe palyginimui pateikiamos tūrinio (angl. *bulk*) ledo relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės iš [H5].

AT dispersijos srityje gautos vandens molekulių relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės turi charakteringą „balno“ formą visuose

trijuose molekulinuose sietuose. Kylant temperatūrai relaksacijos trukmė trumpėja, tačiau nuo 310 K – 330 K vėl pradeda ilgėti. Žemiau 273,15 K temperatūros C12 MCM-41 sietuose tiek relaksacijos trukmių vertės, tiek jų temperatūrinės priklausomybės forma praktiškai sutampa su tūrinio ledo (4.1.9 pav.), o C14 ir C16 medžiagose apribotos vandens molekulės relaksuoja lėčiau, nors temperatūrinių priklausomybių polinkiai (aktyvacijos energija) išlieka panašūs. Reikia pažymėti, kad ties 273,15 K temperatūra nestebima jokie staigaus relaksacijos trukmės pakitimo, kuris, kaip tūriniame vandenyje [D24], galėtų indikuoti fazinį virsmą iš kietos būsenos į skystą. Vietoje to relaksacijos trukmė šildant tolygiai mažėja, o vėliau vėl ima augti. Analogiškas „balno“ formos relaksacijos trukmių kitimas buvo stebėtas vandeniui porėtuose stikluose [H4,H5], ceolituose [H7,H16], C10 bei C18 MCM-41 molekulinuose sietuose [G8], 8CB skystiesiems kristalams cilindrinėse porose [H17] ir netgi feroelektrike KTN su vario



4.1.9 pav. Temperatūrinių tikimiausių relaksacijos trukmių (τ_1 , τ_2) žemose temperatūrose, bei τ_3 ir $\tau_?$, gautų pagal (4.1.14) AT dispersijos srityje, priklausomybių palyginimas su tūrinio ledo (H_2O) relaksacijos trukmėmis iš [H5]. Vertikaliomis linijomis pažymėtos tūrinio vandens užšalimo (273,15 K), bei maksimumų dydžių susilyginimo relaksacijos trukmių pasiskirstymuose temperatūros.

priemaišomis [H18]. Šioms relaksacijos trukmių temperatūrinėms priklausomybėms aprašyti visuose minėtuose darbuose naudojamas vienas modelis, pirmą kartą pasiūlytas [H5]. Jis teigia, kad molekulių relaksacijai būtinos dvi sąlygos: (a) molekulė turi turėti pakankamai energijos, kad galėtų pakeisti savo orientaciją ir (b) šalia tos molekulės turi būti pakankamo dydžio defektas (laisva erdvė) persiorientavimui. Laikant, kad šių defektų skaičius nuo temperatūros kinta pagal Boltzmann dėsnį o vandens klasterių dydis - tiesiškai, relaksacijos trukmės kitimą galima aprašyti formule [H5]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left\{\frac{H_a}{kT} + C \exp\left(-\frac{H_d}{kT}\right)\right\}, \quad (4.1.15)$$

čia: H_a – potencinio barjero tarp pusiausvyrujų padėčių dydis, H_d – defektų susidarymo energija, k – Bolcmano konstanta, T – absoliutinė temperatūra, τ_0 – priešeksponentinė konstanta. Konstanta C yra išreiškiama per galimą maksimalią defektų koncentraciją η :

$$C = \frac{1}{\eta}. \quad (4.1.16)$$

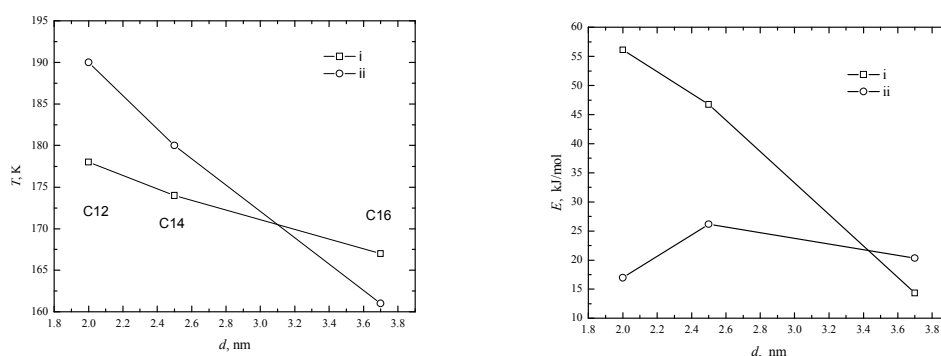
Šis pasiūlytas (4.1.15) modelis gerai tiko apskaičiuotų relaksacijos trukmių temperatūrinių priklausomybių aprašymui AT dispersijos srityje visuose trijuose MCM-41 molekulinuose sietuose (4.1.9 pav.). Gautos parametrų vertės pateiktos 4.1.2 lentelėje. Pastebėta, kad didėjant porų diametrai H_a ir H_d taip pat auga, o τ_0 ir η – mažėja. C12 ir C14 MCM-41 sietuose AT srityje buvo aptikti dar vieno relaksacijos proceso pėdsakai (τ_2 , 4.1.9 pav.), tačiau patikimai nustatyti relaksacijos trukmių visame temperatūrų intervale nepavyko.

4.1.2 lentelė. Nustatyti (4.1.15) dėsnio parametrai AT dispersijos srityje.

Bandinys	τ_0 , s	H_a , kJ/mol	H_d , kJ/mol	η
C12 MCM-41	$1,7 \cdot 10^{-15}$	51,1	18,2	$3,0 \cdot 10^{-4}$
C14 MCM-41	$6,9 \cdot 10^{-17}$	63,0	32,4	$3,6 \cdot 10^{-6}$
C16 MCM-41	$1,7 \cdot 10^{-18}$	71,9	36,8	$5,3 \cdot 10^{-7}$

Žemų temperatūrų dispersijos srityje taip pat galima išvelgti kelis charakteringus tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinių priklausomybių bruožus visuose trijuose molekulinuose sietuose. Kylant temperatūrai tiek

lėtesnio, tiek spartesnio procesų relaksacijos trukmė išlieka pastovi arba nežymiai mažėja tol, kol tam tikroje temperatūroje įvyksta lūžis ir tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės įgauna Arrhenius (4.1.2) dėsnio aprašomą formą. Pastebėta, kad šiuos lūžio taškus atitinkančios temperatūros žemėja didėjant molekulinėms sietų porų dydžiui (4.1.9 pav.) ir lėtesniam bei spartesniam procesams (atitinkamai (i) ir (ii) procesai) yra skirtingos. (i) proceso relaksacijos trukmė ima spartėti žemesnėse temperatūrose (išskyrus C16 molekulinis sietus), o šio lūžio taško temperatūra nuo porų dydžio priklauso žymiai silpniau nei (ii) procesui. Aktyvacijos energija, gauta aproksimavus tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybes (4.1.2) Arrhenius formule, atvirkščiai – (i) proceso žymiai mažėja didėjant porų diametrai, o (ii) proceso išlieka daugmaž vienoda (4.1.10 pav.).



4.1.10 pav. Tikimiausių (i) ir (ii) procesų relaksacijos trukmių temperatūrinių priklausomybių lūžio taškų temperatūrų ir aktyvacijos energijų priklausomybės nuo porų dydžio.

Šie rezultatai rodo, kad ŽT dispersijos srityje stebimus tikimiausius (i) ir (ii) relaksacijos procesus sąlygoja dviejų „rūšių“ vandens molekulių, esančių arti porų sienelių ir stipriai sąveikaujančių su jomis bei tarpusavyje. Kol temperatūra žema, relaksacijos trukmių spektruose (4.1.7 pav.) dominuoja ilgesnių relaksacijos trukmių maksimumas – dauguma apribotų vandens molekulių dėl stiprios sąveikos su porų sienelėmis yra imobilizuotos ir relaksuoja sąlyginai lėtai. Kylant temperatūrai dėl terminės aktyvacijos arčiausiai sienelių esančių molekulių relaksacijos trukmė ima mažėti ((i) proceso lūžio taškas), tačiau tuo pačiu ir jų skaičius ima mažėti, dalis

molekulių ima silpniau jausti sienelių įtaką – relaksacijos trukmių pasiskirstymuose ima stiprėti spartesnį (ii) procesą atitinkantis maksimumas. Galiausiai, esant pakankamai aukštai temperatūrai, dauguma vandens molekulių pereina į laisvesnę būseną ir (ii) procesas tampa dominuojančiu spektruose. Čia paminėtos vandens molekulių „laisvesnės būsenos“ nereikėtų tapatinti su laisvų (neapribotų porose) molekulių būseną tūriniam heksagoniniame lede. Šios molekulės vistiek gana stipriai sąveikauja su porų sienelėse esančiais atomais, ko pasekoje (ii) proceso relaksacijos trukmės ir aktyvacijos energijos žymiai mažesnės nei I_h ledo ($E_{Ih} = 60$ kJ/mol [H5]).

4.1.3 lentelė. Arrhenius dėsnio parametrai žemų temperatūrų dispersijos srityje.

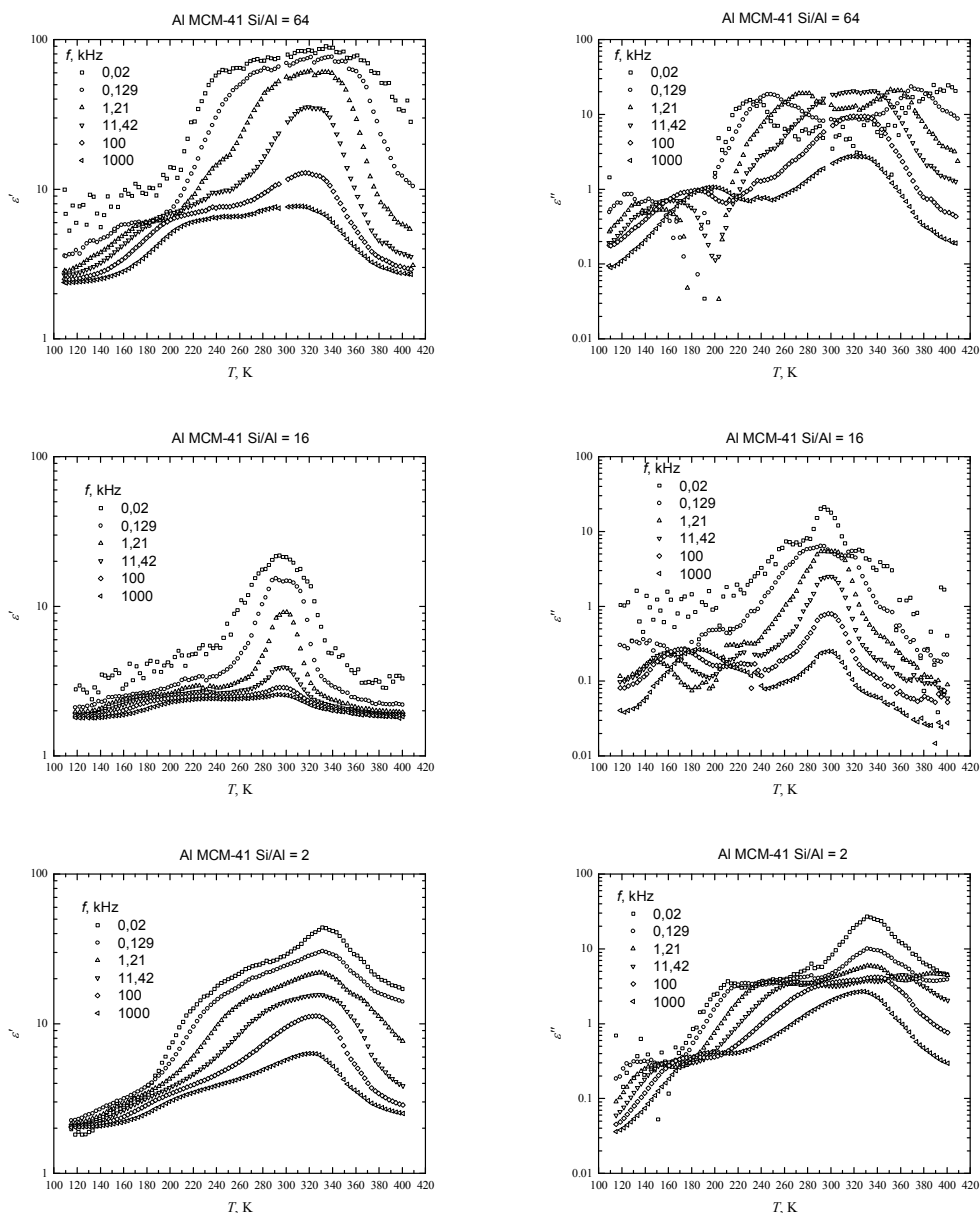
	(i) procesas (τ_1)		(ii) procesas (τ_2)	
	τ_0 , s	E , kJ/mol	τ_0 , s	E , kJ/mol
C12 MCM-41	$7,9 \cdot 10^{-21}$	56,1	$4,1 \cdot 10^{-12}$	16,9
C14 MCM-41	$2,4 \cdot 10^{-18}$	46,7	$2,3 \cdot 10^{-14}$	26,2
C16 MCM-41	$3,7 \cdot 10^{-9}$	14,3	$4,1 \cdot 10^{-13}$	20,3

4.1.3 Al MCM-41 molekulinuose sietuose apriboto vandens dinamikos tyrimai

Šiame skyriuje pateikiami rezultatai, gauti siekiant ištirti ar apriboto vandens dinamiką įtakoja skirtinga MCM-41 molekulinų sietų sandara. Tyrimams buvo gautos trys Al MCM-41 medžiagos (porų dydis - 3,8 nm) su skirtingu santykinu Al atomų kiekiu SiO_2 porų karkase: $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 64$, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 16$ ir $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2$. Al atomai šiose medžiagose yra išsidėstę atsitiktinai bei gali atsidurti tiek porų paviršiuje, tiek giliau sienelių viduje [J1]. Al inkorporavimas į SiO_2 matricą panaikina elektrinį struktūros neutralumą, tačiau gryno SiO_2 MCM-41 sietams būdinga heksagoninė porų forma bei tvarkingas porų išsidėstymas išlieka [J2,J3]. Aliuminiu praturtintuose MCM-41 sietuose apriboto vandens dinamiką tyrė L. Frunza [J4] (rezultatai paskelbti taip pat tik 2008 m.), tačiau šiuose tyrimuose buvo pasirinkti skirtingo porų dydžio sietai (nuo 2,3 nm iki 4,6 nm) su tuo pačiu $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 14,7$ santykiu. Be to, šiame darbe apsiribojama tik AT dispersijos srities analize.

Dielektrinės skvarbos matavimai buvo atliekami tokiu pat būdu kaip ir tiriant C12 – C16 molekulinis sietus. Vandens, apriboto Al MCM-41 medžiagose kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios ir menamosios dalių

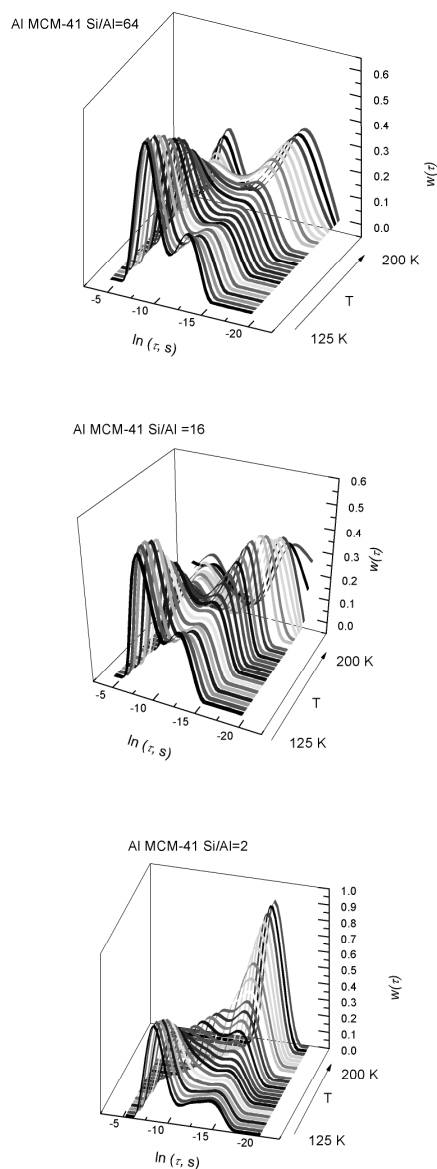
temperatūrinės priklausomybės pavaizduotos 4.1.11 pav. Gauti dielektriniai atsakai savo forma labiausiai primena artimo porų dydžio ($d = 3,7$ nm) C16 MCM-41 sietuose apriboto vandens dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės. Juose taip pat stebimos tos pačios dvi charakteringos formos



4.1.11 pav. Al MCM-41 molekulių sietų temperatūrinės realiosios ir menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės šildant esant skirtingiems dažniams.

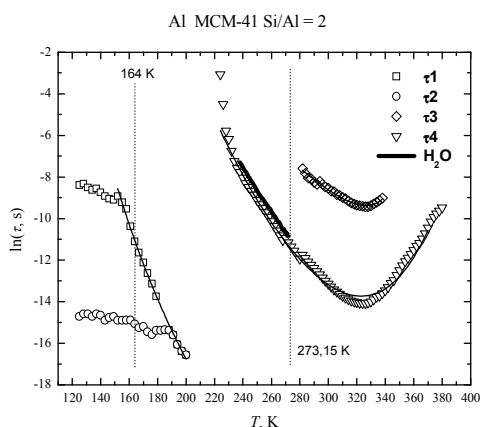
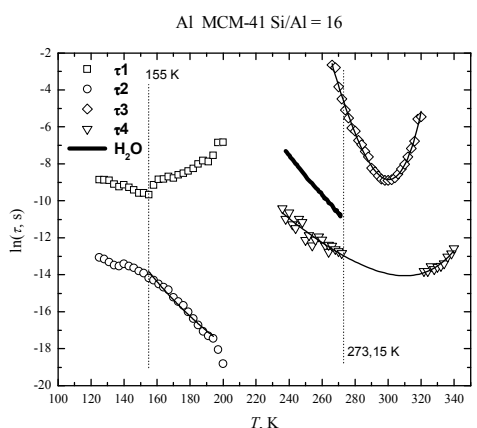
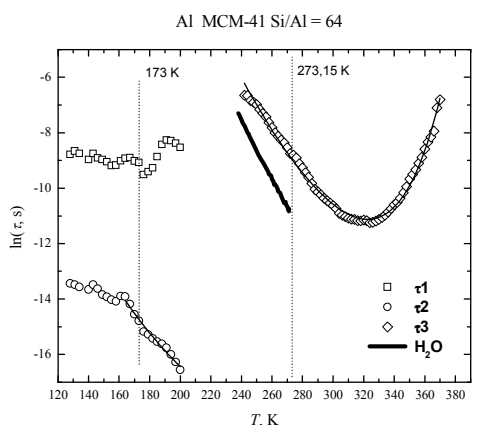
ŽT ir AT dispersijos sritys panašiose temperatūrose. Al MCM-41 Si/Al=2 molekulinuose sietuose dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybėse AT dispersijos srityje aiškiai matomas laidumo (ar kito

relaksacijos proceso žemesniuose dažniuose) sąlygotas menamosios dielektrinės skvarbos dalies augimas mažėjant dažniui (340 K temperatūros aplinkoje) ir vandens molekulių persiorientavimo sąlygotas „balnas“. Pastarasis procesas dominuoja Al MCM-41 Si/Al=64 sietuose o Al MCM-41 Si/Al=16 medžiagoje yra vos pastebimas. Šiuos skirtumus sąlygoja skirtingas bandiniuose adsorbuotų vandens molekulių skaičius. Tiriant MCM-41 sietų su 3,2 nm poromis dielektrinės skvarbos priklausomybes nuo hidracijos laipsnio buvo parodyta [J5], kad AT dispersijos srityje vandens molekulių relaksacijos ε'' maksimumų dydis ir net padėtis stipriai priklauso nuo jų kiekio. Dielektrinės skvarbos augimą žemuose dažniuose greičiausiai sukelia elektrodų poliarizacija [J6], nors [G8] yra pateikiama ir kitokių šio reiškinio interpretacijų. Šiame darbe minėti žemadažniai procesai nenagrinėjami, kadangi nebuvo galimybės išmatuoti dielektrinių atsakų dažniuose, žemesniuose nei 20 Hz, o iš gautų duomenų aukštesniuose dažniuose neįmanoma vienareikšmiškai nustatyti jų prigimties.



4.1.12 pav. Al MCM-41 molekulinuose sietuose apribotų vandens molekulių relaksacijos trukmių pasiskirstymai ŽT dispersijos srityje.

ŽT dispersijos srityje apskaičiuotuose relaksacijos trukmių pasiskirstymuose taip pat stebimi du maksimumai (4.1.12 pav.). Žemose temperatūrose visuose Al MCM-41 sietuose dominuoja ilgesnių relaksacijos trukmių maksimumas (i). Kylant temperatūrai ima augti trumpesnę tikimiausią relaksacijos trukmę atitinkantis maksimumas (ii). Galiausiai Al MCM-41 Si/Al=2 medžiagoje (i) palaipsniui išnyksta ir lieka tik (ii) maksimumas, priešingai nei Al MCM-41 Si/Al=16 ir Al MCM-41 Si/Al=64 sietuose, kuriuose aukštose temperatūrose išlieka abu relaksacijos trukmių pasiskirstymo maksimumai. (i) ir (ii) maksimumus atitinkančių tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės pavaizduotos 4.1.13 pav. Al MCM-41 Si/Al=16 ir Al MCM-41 Si/Al=64 sietuose trumpesnių relaksacijos trukmių kitimas analogiškas stebėtam C16 MCM-41 molekulinuose sietuose. Šildant žemose temperatūrose τ_2 palaipsniui mažėja tol, kol 160 K temperatūroje įvyksta lūžis ir tikimiausia relaksacijos



4.1.13 pav. Temperatūrinių tikimiausių relaksacijos trukmių (τ_1 , τ_2) žemose temperatūrose, bei τ_3 ir τ_4 , gautų pagal (4.1.14) AT dispersijos srityje, priklausomybių palyginimas su tūrinio ledo (H_2O) relaksacijos trukmėmis iš [H5]. Vertikaliomis linijomis pažymėtos tūrinio vandens užšalimo (273,15 K), bei maksimumų dydžių susilyginimo relaksacijos trukmių pasiskirstymuose temperatūros.

trukmė ima kisti Arrhenius dėsnio (aktyvacijos energija irgi panašaus dydžio kaip C16 MCM-41). Ilgesnių relaksacijos trukmių temperatūrinėse priklausomybėse analogiško lūžio nepastebėta, netgi priešingai – nuo 160 K relaksacijos trukmė ima šiek tiek didėti. Al MCM-41 Si/Al=2 sietuose relaksacijos trukmių kitimas žymiai skiriasi nuo kituose Al MCM-41 medžiagose apriboto vandens molekulių relaksacijos trukmių temperatūrinių priklausomybių. 160 K temperatūroje įvyksta relaksacijos trukmės τ_1 lūžis. τ_2 žymiau mažėti pradeda aukštesnėje temperatūroje (190 K) ir šis mažėjimas yra tarsi τ_1 tęsinys (4.1.13 pav.). Todėl abiejų procesų relaksacijos trukmės po lūžio buvo aproksimuotos vienu Arrhenius dėsnio. Gautas vandens molekulių persiorientavimo aktyvacijos energijos $\dot{Z}T$ dispersijos srityje didėja, didėjant Al atomų skaičiui molekulinio sietų karkase (4.1.4 lentelė). Mažiau aliuminio turinčiuose sietuose E yra praktiškai tokia pati kaip ir gryno SiO₂ C16 MCM-41 medžiagoje, tačiau netgi padvigubėja, kai Si/Al=2. Al atomų inkorporavimas į silicio dioksido matricą stipriai įtakoja adsorbuotų molekulių dinamiką žemose temperatūrose. Žymiai pakinta (i) tikimiausio proceso relaksacijos trukmės τ_1 temperatūrinės priklausomybės (sietuose su Si/Al=64 ir Si/Al=16). Dėl stipresnės sąveikos su porų sienelėmis gana didelės vandens molekulių dalies relaksacijos dažnis išlieka praktiškai pastovus net ir kylant temperatūrai, greičiausiai todėl, kad jos yra “imobilizuojamos” inkorporuotų Al atomų (“priemaišų”) aplinkoje. Si/Al santykiui padidėjus iki dviejų, atskirų Al atomų įtaka adsorbuotų vandens molekulių dinamikai nebestebima. Šiuos Al MCM-41 molekulinis sietus galima traktuoti jau kaip homogeninę medžiagą, o ne SiO₂ matricą su pavienėmis Al priemaišomis. Al MCM-41 Si/Al=2 sietuose Al atomų yra pakankamai daug, kad sąveika su jais žymiai pakeistų (i) bei (ii) procesų temperatūrinę evoliuciją. Iš apskaičiuotų relaksacijos trukmių pasiskirstymų ir tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinių priklausomybių matyti, kad šiuose sietuose didžioji dalis adsorbuotų molekulių ypač stipriai sąveikauja su porų sienelėmis. 160 K temperatūroje įvyksta τ_1 , ne τ_2 (kaip C16 MCM-41 ir kituose Al MCM-41

medžiagose) lūžis, o relaksacijos trukmių pasiskirstymų maksimumų dydžiai suvienodėja prieš pat jiems susiliejančią vieną (τ_2 lūžio temperatūroje).

4.1.4 lentelė. Arrhenius dėsnio parametrai žemų temperatūrų dispersijos srityje.

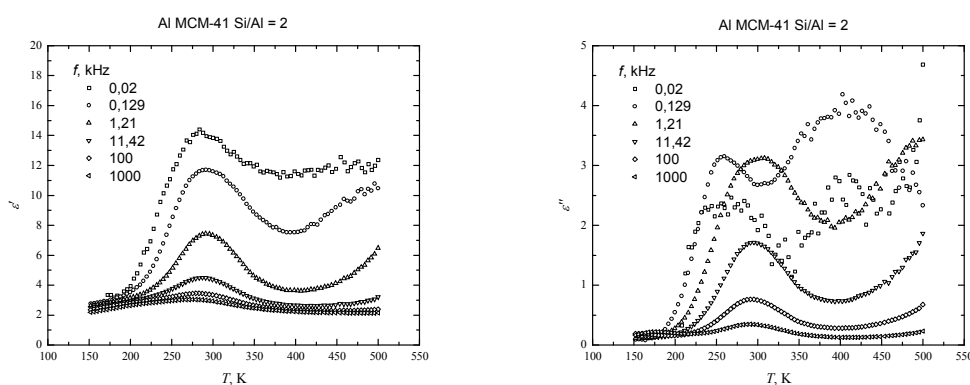
Bandiniai	τ_0 , s	E , kJ/mol
C16 MCM-41	$4,1 \cdot 10^{-13}$	20,3
Al MCM-41 Si/Al=64	$1,3 \cdot 10^{-12}$	18,1
Al MCM-41 Si/Al=16	$2,7 \cdot 10^{-14}$	22,4
Al MCM-41 Si/Al=2	$2,8 \cdot 10^{-19}$	43,1

AT dispersijos srityje relaksacijos trukmės taip pat buvo gautos aproksimavus matavimo duomenis Havriliak – Negami funkcija (4.1.14), prieš tai panaudojus $\partial \varepsilon' / \partial \ln \omega$ formalizmą. Al MCM-41 Si/Al=64 sietuose aukštesnėse temperatūrose stebimas vienas relaksacijos procesas, kurio balno formos relaksacijos trukmių temperatūrinė priklausomybė yra artima stebėjami C16 MCM-41 medžiagoje. $T < 273$ K temperatūrose relaksacijos trukmės ilgesnės nei I_h lede, polinkis panašus. Al MCM-41 Si/Al=16 sietuose šis procesas pasislenka į žemesnius dažnius, o aukštesniuose dažniuose ima ryškėti antras procesas (4.1.13 pav. τ_4), kurio relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės irgi yra analogiškos balno formos. Abu šie procesai geriausiai matomi Al MCM-41 Si/Al=2 sietuose apriboto vandens dielektrinės skvarbos spektruose, iš kurių pavyko nustatyti τ_3 ir τ_4 temperatūrines priklausomybes be trūkių. Lėtesnio proceso relaksacijos trukmės vertės yra tos pačios eilės kaip ir τ_3 Al MCM-41 Si/Al=16 sietuose. τ_4 procesas pasislinkęs žemesnių dažnių pusėn tiek, kad $T < 273$ K temperatūrose jo relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės praktiškai sutampa su I_h ledo relaksacijos trukmėmis gana plačiame temperatūrų intervale. Parametrų vertės, gautos aproksimavus minėtas relaksacijos trukmių priklausomybes (4.1.15) formule, pateiktos 4.1.5 lentelėje.

4.1.5 lentelė. Nustatyti (4.1.15) dėsnio parametrai AT dispersijos srityje.

Bandinys	τ_0 , s	H_a , kJ/mol	H_d , kJ/mol	η
C16 MCM-41	$1,6 \cdot 10^{-18}$	71,9	36,8	$5,3 \cdot 10^{-7}$
Al MCM-41 Si/Al=64	$3,0 \cdot 10^{-14}$	50,1	37,9	$5,4 \cdot 10^{-7}$
Al MCM-41 Si/Al=16 (τ_3)	$7,8 \cdot 10^{-43}$	207,3	40,8	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Al MCM-41 Si/Al=16 (τ_4)	$4,7 \cdot 10^{-13}$	34,7	40,8	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Al MCM-41 Si/Al=2 (τ_3)	$3,7 \cdot 10^{-11}$	38,2	70,8	$8,4 \cdot 10^{-12}$
Al MCM-41 Si/Al=2 (τ_4)	$1,3 \cdot 10^{-17}$	61,6	28,0	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Į SiO_2 matricą inkorporuoto aliuminio įtaka adsorbuoto vandens dinamikai gana stipriai jaučiama ir šioje (AT) dispersijos srityje. Didėjant Al kiekiui sietuose dielektrinės skvarbos spektruose išryškėja antras relaksacijos procesas, aptiktas ir Al SBA-15 Si/Al = 13 medžiagoje su 8,4 nm poromis [J6]. Įterpti Al atomai apsunkina vandens molekulių pašalinimą iš porų. Priešingai nei gryno SiO_2 MCM-41 molekulinuose sietuose, AT dispersijos sritis išlieka netgi pakaitinus Al MCM-41 Si/Al=2 bandinį porą valandų 500 K temperatūroje (4.1.14 pav.), nors dielektrinės skvarbos vertės gana žymiai sumažėja.

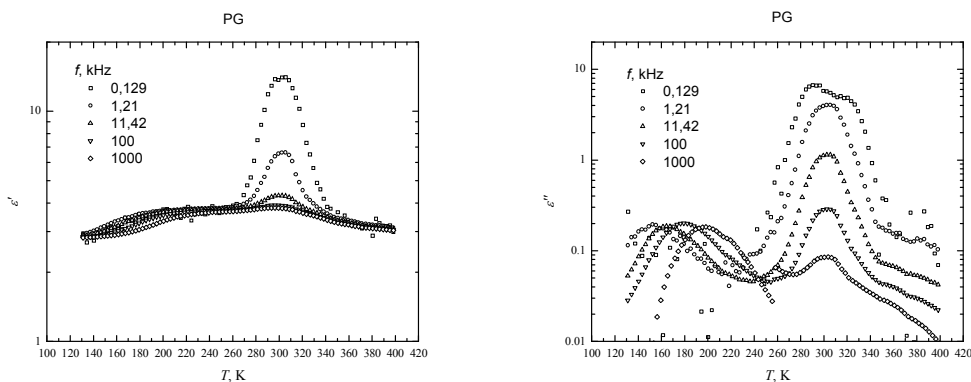


4.1.14 pav. Vandens adsorbuoto Al MCM-41 Si/Al=2 medžiagoje realiosios (a) ir menamosios (b) kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių temperatūrinių priklausomybių šildant ($T \rightarrow 500$ K) ir šaldant ($T \rightarrow 150$ K) palyginimas.

4.1.4 Porėtame stikle ir Co-MOF metal-organiniuose rėmuose apriboto vandens dinamikos tyrimai

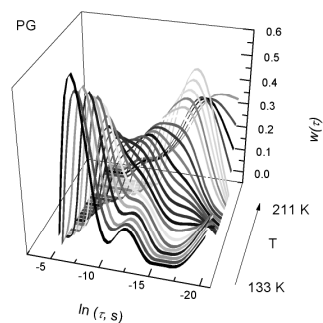
Šiame skyriuje pateikiami vandens dinamikos tyrimų rezultatai porėtose medžiagose, turinčiose žymiai didesnes (porėtas stiklas, 7 nm) ir mažesnes (Co-MOF, 0,44 nm) poras nei ankstesniuose skyriuose minėti MCM-41 ir Al MCM-41 sietai. Nors visiškos rezultatų koreliacijos ir nebuvo laukta dėl skirtingos šių medžiagų porų struktūros bei sandaros, tikėtasi, kad pavyks aptikti tam tikrus vandens dinamikos dėsningumus (priklausančius nuo porų dydžio). Be to, porėti stiklai vėliau buvo naudojami apriboto NaNO_2 savybių tyrimams, todėl jų dielektriniuose atsakuose reikėjo nustatyti adsorbuoto vandens indėlių.

Porėtuose stikluose adsorbuoto vandens savybės dielektrinės spektroskopijos metodu jau buvo tirtos [H4,H5], tačiau naudojant žymiai didesnių porų stiklus (50 nm – 70 nm ir 280 nm – 400 nm). Pranešimų apie vandens savybes MOF medžiagose mokslinėje literatūroje aptikti ligi šiol nepavyko.



4.1.15 pav. Porėtame stikle adsorbuoto vandens temperatūrinės realiosios ir menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės šildant esant skirtingiems dažniams (nuo 20 Hz iki 1 MHz).

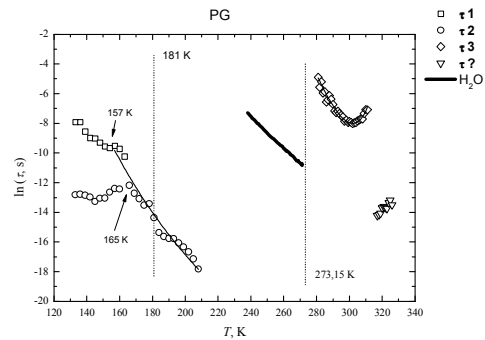
Išmatuotame porėtame stikle su 7 nm dydžio poromis apriboto vandens dielektriniame atsake (4.1.15 pav.) irgi stebimos analogiškos ŽT ir AT dispersijos sritys. ŽT srityje aiškiai matomi persiklojantys menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalies maksimumai kaip ir C16 MCM-41 bei visuose Al MCM-41 sietuose. Aukštų temperatūrų dispersijos sritis yra žymiai siauresnė nei minėtuose sietuose. Išmatuotų temperatūrinių dielektrinės skvarbos priklausomybių forma joje gana ženkliai skirias nuo pateiktų [H4,H5] darbuose, tačiau, kaip minėta 4.1.3 skyriuje, šiuos skirtumus galima paaiškinti skirtingu adsorbuoto vandens kiekiu medžiagoje. Šiuo atveju tikėtina, kad bandinyje yra sąlyginai nedaug vandens, kadangi jo molekulių relaksacijos sąlygotas ϵ'' maksimumas dažninėse priklausomybėse yra labai neryškus. Be to, bandinį dvi valandas



4.1.16 pav. Porėtame stikle apribotų vandens molekulių relaksacijos trukmių pasiskirstymai ŽT dispersijos srityje.

pakaitinus 400 K temperatūroje AT dispersija praktiškai visiškai išnyksta iš dielektrinio atsako.

ŽT dispersijos srityje apskaičiuotuose relaksacijos trukmių pasiskirstymuose irgi aptikti du maksimumai, tačiau jų evoliucija kylant temperatūrai skiriasi nuo stebėtos MCM-41 molekulinuose sietuose. Žemose temperatūrose, kaip ir anksčiau, dominuoja ilgesnes relaksacijos trukmės atitinkantis maksimumas (4.1.16 pav.). Trumpesnių relaksacijos trukmių maksimumas kylant temperatūrai išlieka neryškus o visas relaksacijos



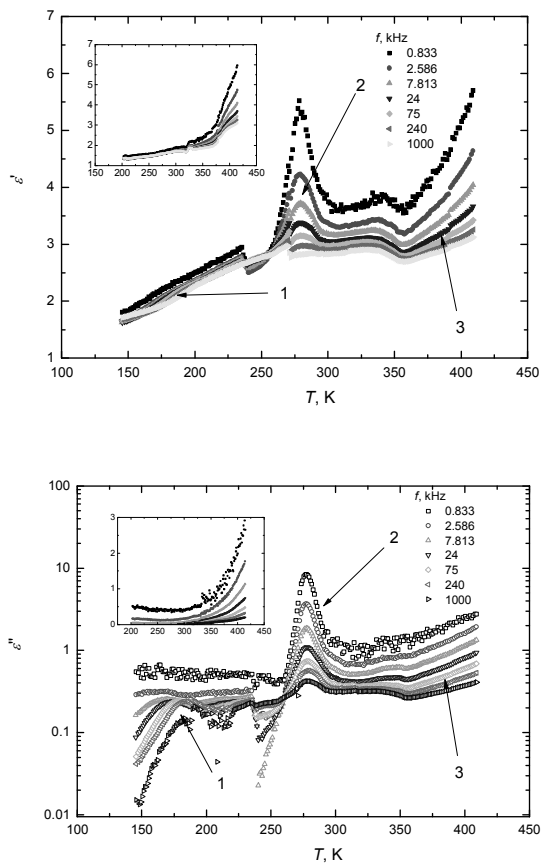
4.1.17 pav. Temperatūrinių tikimiausių relaksacijos trukmių (τ_1 , τ_2) žemose temperatūrose, bei τ_3 ir $\tau_?$, gautų pagal (4.1.14) AT dispersijos srityje, priklausomybių palyginimas su tūrinio ledo (H_2O) relaksacijos trukmėmis iš [H5]. Vertikaliomis linijomis pažymėtos tūrinio vandens užšalimo (273,15 K), bei maksimumų dydžių susilyginimo relaksacijos trukmių pasiskirstymuose temperatūros.

trukmių spektras plėtėja tol, kol tam tikroje temperatūroje vėl susiaurėja aukštesnių dažnių pusėje. Abu maksimumus atitinkančių tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės primena stebėtas Al MCM-41 Si/Al=2 sietuose: τ_1 ir τ_2 relaksacijos trukmių trumpėjimą po lūžių (atitinkamai nuo 157 K ir 165 K) galima aprašyti vienu Arrhenius dėsnio, o gautos parametrų $E=42,7 \text{ kJmol}^{-1}$ ir $\tau_0=3,36 \cdot 10^{-19} \text{ s}$ vertės praktiškai sutampa. AT dispersijos srityje dielektriniuose spektruose pavyko gerai išskirti tik vieną relaksacijos procesą, kurio relaksacijos trukmių τ_3 “balnas” yra šiek tiek žemesniuose dažniuose nei Al MCM-41 medžiagose (4.1.17 pav.). Aukščiausiose temperatūrose buvo aptikti dar vieno proceso $\tau_?$ pėdsakai aukštuose dažniuose, tačiau patikimai įvertinti relaksacijos trukmių visame temperatūrų intervale nepavyko. Parametrų vertės, gautos τ_3 temperatūrinę priklausomybę aproksimavus (4.1.15) formule, pateiktos 4.1.6 lentelėje.

4.1.6 lentelė. Nustatyti (4.1.15) dėsnio parametrai AT dispersijos srityje.

Bandinys	τ_0 , s	H_a , kJ/mol	H_d , kJ/mol	η
Porėtas stiklas	$1,4 \cdot 10^{-35}$	174,5	70,7	$2,3 \cdot 10^{-13}$
Al MCM-41 Si/Al=2 (τ_3)	$3,7 \cdot 10^{-11}$	38,2	70,8	$8,4 \cdot 10^{-12}$

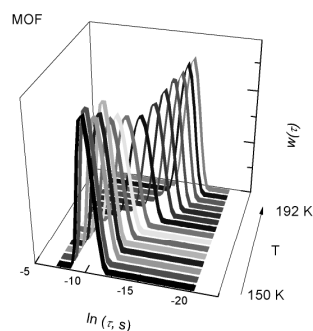
MOF medžiagoje (porų dydis 0,44 nm) apriboto vandens dielektriniame atsake šildant AT dispersijos sritis dar siauresnė nei porėtame stikle (4.1.18 pav.). Be šios ir ŽT dispersijos srities dar stebima trečioji dispersijos sritis aukščiausiose temperatūrose, sąlygota laidumo. Pakaitinus bandinį ≈ 420 K temperatūroje trečioji dispersijos sritis išlieka praktiškai nepakitusi, AT sritis visiškai išnyksta, o ŽT dispersijos srityje apribotų vandens molekulių atsakas



4.1.18 pav. MOF temperatūrinės realiosios ir menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės šildant ir po atkaitinimo (intarpuose), esant skirtingiems dažniams (nuo 20 Hz iki 1 MHz).

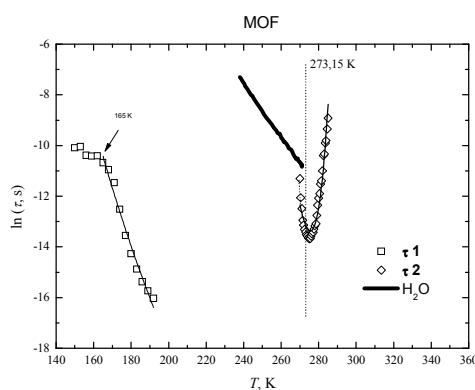
žymiai susilpnėja (4.1.18 pav.), priešingai nei anksčiau tirtose porėtose medžiagose, kuriose atkaitinimas nelabai įtakoja dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybes šioje srityje. Pastarąjį faktą sąlygoja ypač „pralaidi“ Co-MOF struktūra (mažas tankis ir tvarkingai išsidėsčiusios poros) – praktiškai visos adsorbuotos vandens molekulės iš jos lengvai pašalinamos paprasčiausiai pakaitinus.

ŽT dispersijos srityje gauti žymiai siauresni relaksacijos trukmių pasiskirstymai nei MCM-41 molekulinuose sietuose ar porėtame stikle. Pasiskirstymuose stebimas tik vienas maksimumas visame temperatūrų intervale, šildant slenkantis trumpesnių relaksacijos trukmių pusėn (4.1.19 pav.). Šį maksimumą atitinkančių tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinėje priklausomybėje taip pat matomas



4.1.19 pav. MOF medžiagoje apribotų vandens molekulių relaksacijos trukmių pasiskirstymai ŽT dispersijos srityje.

lūžis 165 K temperatūroje, nuo kurios tikimiausia relaksacijos trukmė ima kisti Arrhenius dėsnium (4.1.20 pav.). Relaksacijos trukmių vertės lūžio aplinkoje yra artimos (i) proceso relaksacijos trukmėms MCM-41 sietuose ir porėtame stikle o aktyvacijos energija ($E=58.21 \text{ kJmol}^{-1}$, $\tau_0=1,1 \cdot 10^{-23} \text{ s}$) šiek tiek didesnė nei C12 MCM-41 sietuose ir tūriniame I_h lede. MOF ir kitose porėtose medžiagose gautos ypač mažos τ_0 vertės ŽT dispersijos srityje leidžia įtarti, kad aukštesnėse temperatūrose relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės turėtų prarasti Arrhenius dėsnio aprašomą formą. Deja, dėl riboto matavimo dažnių intervalo tolesnės šių relaksacijos trukmių temperatūrinės evoliucijos nustatyti nepavyko.



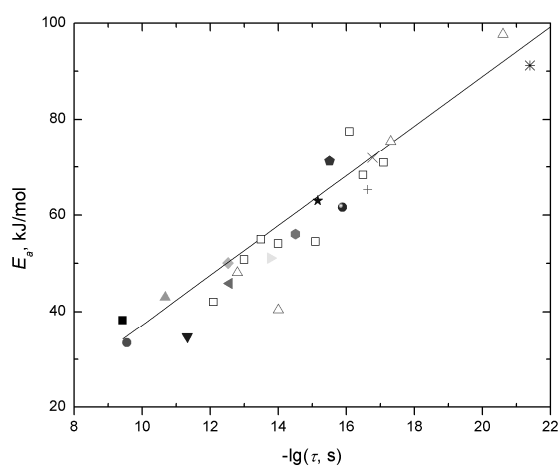
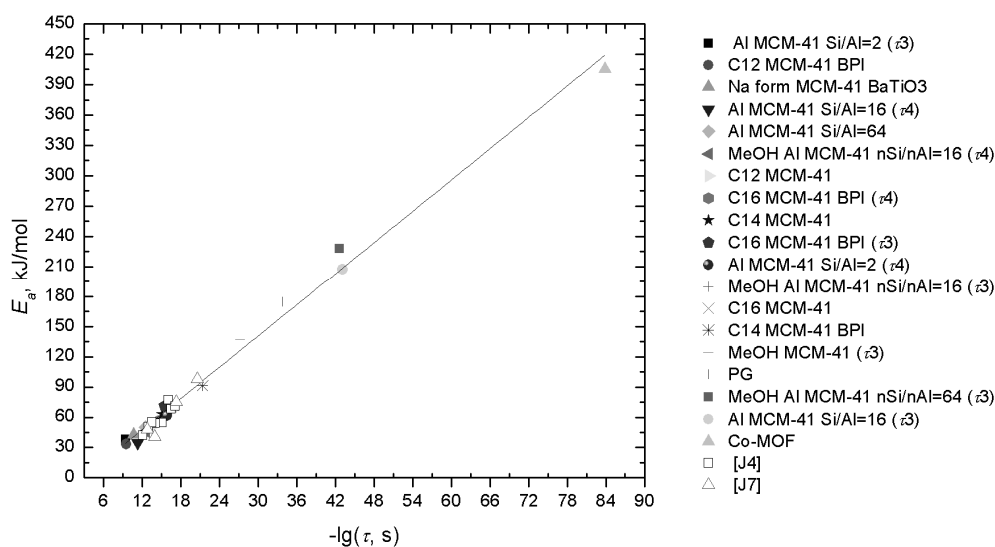
4.1.20 pav. Temperatūrinių tikimiausių relaksacijos trukmės (τ_1) žemose temperatūrose, bei τ_2 , gautos pagal (4.1.14) AT dispersijos srityje, priklausomybių palyginimas su tūrinio ledo (H_2O) relaksacijos trukmėmis iš [H5]. Vertikalia linija pažymėta tūrinio vandens užšalimo (273,15 K temperatūra).

AT dispersijos srityje aptiktas tik vienas relaksacijos procesas. Relaksacijos trukmių, gautų aproksimavus dažnines dielektrinės skvarbos priklausomybes Havriliak-Negami formule (4.1.14), temperatūrinė priklausomybė taip pat yra balno formos, bet daug siauresnė nei MCM-41

sietuose ar porėtame stikle (4.1.20 pav.), relaksacijos trukmių vertės mažesnės, o minimumas pasislinkęs žemesnių temperatūrų pusėn ($T_{\min} \approx 275$ K). Parametrų vertės, gautos relaksacijos trukmės temperatūrinę priklausomybę aproksimavus (4.1.15) formule, pateiktos 4.1.7 lentelėje.

4.1.7 lentelė. Nustatyti (4.1.15) dėsnio parametrai AT dispersijos srityje.

	τ_0, s	$H_a, kJ/mol$	$H_d, kJ/mol$	η
Co-MOF	$1,3 \cdot 10^{-85}$	405,2	77,9	$3,1 \cdot 10^{-16}$



4.1.21 pav. Gautų (4.1.15) dėsnio H_a ir τ_0 parametrų palyginimas su kitų tyrėjų rezultatais (viršuje): vandens, apriboto AlMCM-41 ir SBA-15 sietuose iš [J4], bei įvairiuose ceolituose ir porėtame stikle iš [J7]. Apačioje – padidintas viršutinio paveikslo dalies vaizdas.

Nors šios („balno“ formą turinčios) relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės buvo aptiktos praktiškai visuose bandiniuose, tiesioginės gautų (4.1.15) dėsnio parametrų koreliacijos su laikančiosios matricos porų dydžiu ar chemine sudėtim nestebima. Temperatūrinių priklausomybių minimumo padėties, bei gana didelę aktyvacijos ir defektų susiformavimo energijų variaciją greičiausiai sąlygoja ne laikančiosios matricos struktūra ir savybės, o adsorbuoto skysčio klasterių dydžiai porų viduje. Analogiška išvada pateikiama ir [J4,J7] darbuose. Visuose tirtuose bandiniuose gautos (4.1.15) dėsnio parametrų vertės taip pat gana neblogai koreliuoja su kitų tyrėjų gautais vandens, apriboto įvairiose porėtose medžiagose, tyrimų rezultatais iš [J4,J7] (4.1.21 pav.).

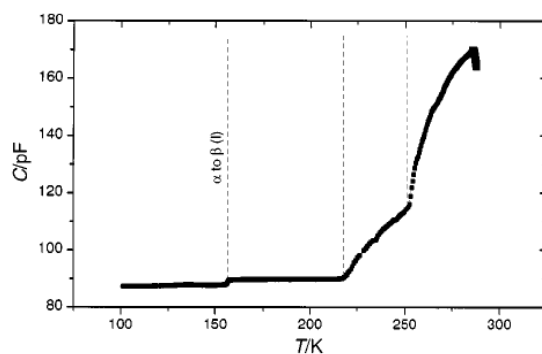
4.2 Mezoporėtuose molekulinuose sietuose apribotų metanolio molekulių dinamika

Šiame skyriuje pateikiami metanolio (toliau MeOH) molekulių, apribotų MCM-41 bei AlMCM-41 medžiagose (porų dydis 3,7 nm – 3,8 nm), dinamikos tyrimų rezultatai. Jie paskelbti [MA11] darbe.

Metanolis (CH_3OH) – vienas paprasčiausios struktūros alkoholių. Tūrinio metanolio savybės buvo intensyviai tiriamos tiek eksperimentiškai, tiek teoriškai siekiant pagrįsti įvairias vandenilinių ryšių teorijas [K1]. Žeminant temperatūrą metanolis užšąla prie 175,37 K. Žemose temperatūrose egzistuoja dvi CH_3OH kristalinės fazės. Žemesnėse temperatūrose nei 156 K yra stabili ortorombinė $P2_12_12_1$ simetrijos α fazė. Nuo 159 K iki 175,37 K metanolis yra taip pat ortorombinėje bet $\text{Cmc}2_1$ simetrijos β fazėje. Tarp šių kristalinių fazių egzistuoja metastabili netvarki fazė, kurioje CH_3OH molekulės yra gana stipriai lokalizuotos [K1]. Virsmas iš β į α fazę vyksta dviem etapais: pirmos rūšies fazinis virsmas 159 K temperatūroje ir antros rūšies fazinis virsmas 156 K temperatūroje. Apriboto metanolio savybės buvo tirtos neutronų difrakcijos metodu porėtuose stikluose [K2] bei MCM-41 molekulinuose sietuose [D34], dielektrinės spektroskopijos metodu aktyvuotuose anglies pluoštuose [D24] ir rentgeno spindulių difrakcijos metodu MCM-41 bei SBA-15 sietuose [D30].

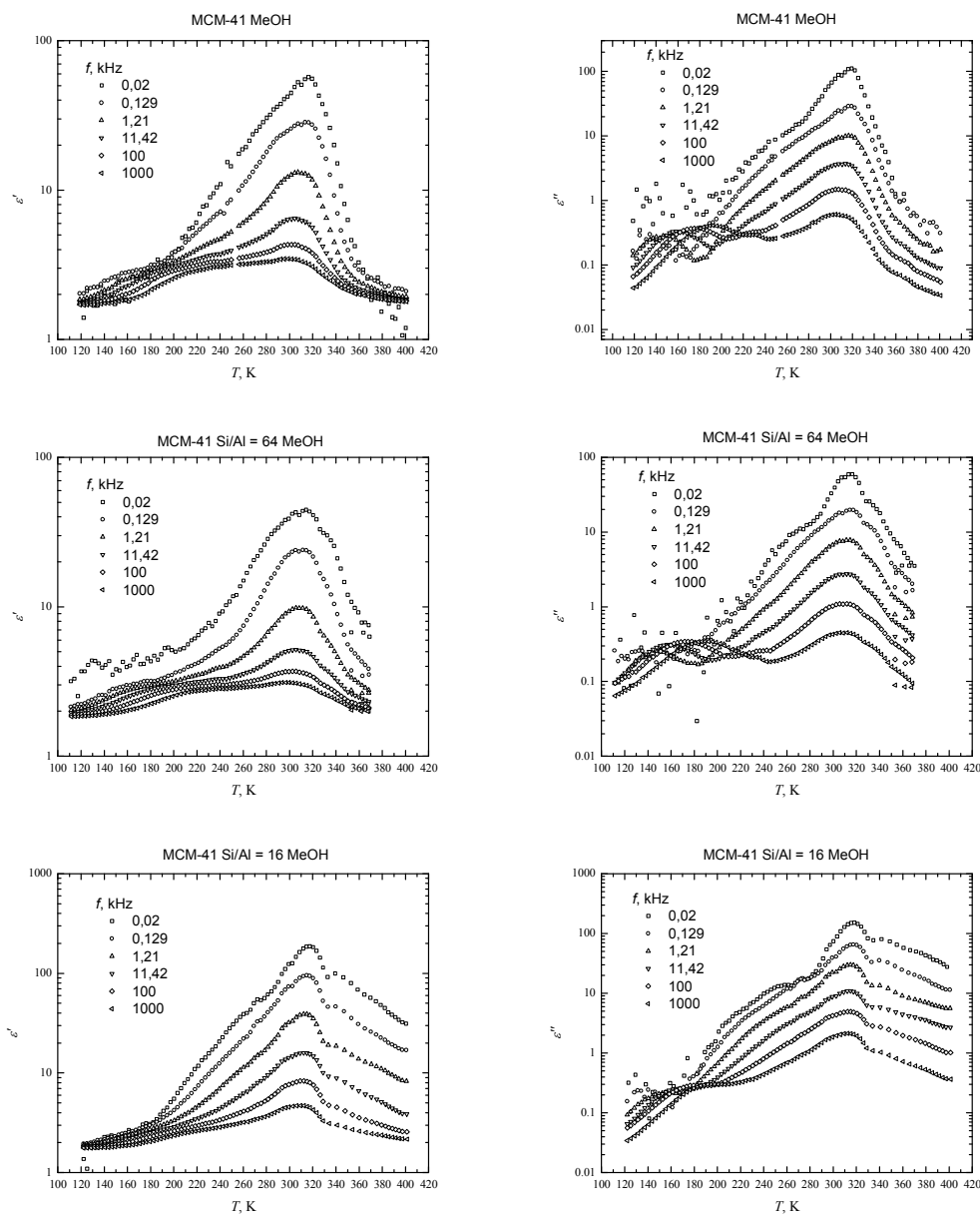
MCM-41 molekulinis sietas su metanolio porose dielektriniams tyrimams pagamino daktaras W. Bohlmann iš Leipcigo (Vokietija) universiteto. Gautų gryno SiO_2 MCM-41 (porų dydis 3,7 nm), Al MCM-41 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=64$ (3,8 nm) ir Al MCM-41 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=16$

(3,8 nm) molekulinų sietų sintezės procedūros ir savybės yra analogiškos sietams, naudotiems apriboto vandens dinamikos tyrimams. Po kalcinavimo molekuliniai sietai buvo pilnai užpildyti metanolio pagal [K3,K4] aprašytą



4.2.1 pav. Aktyvuotos anglies pluošte (ACF) apriboto metanolio talpos temperatūrinė priklausomybė esant 0,6 MHz dažniui [D24].

procedūrą, ir iki dielektrinių savybių matavimo laikyti sandariuose induose. Tokiomis laikymo sąlygomis, kaip teigiama [D34], didžioji dalis CH₃OH molekulių lieka porose gana ilgą laiką.

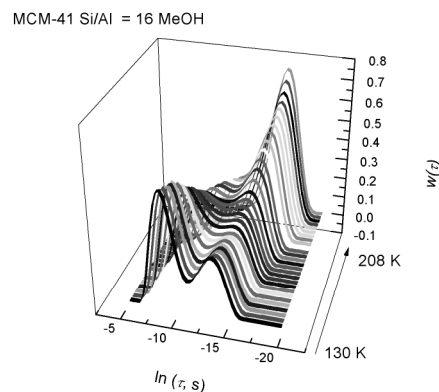
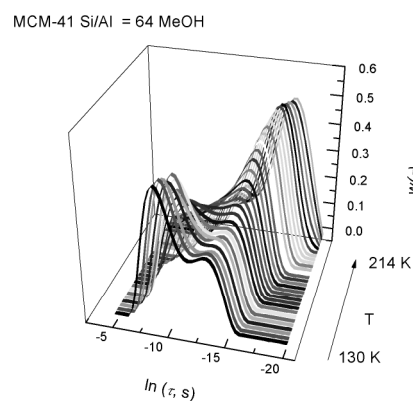
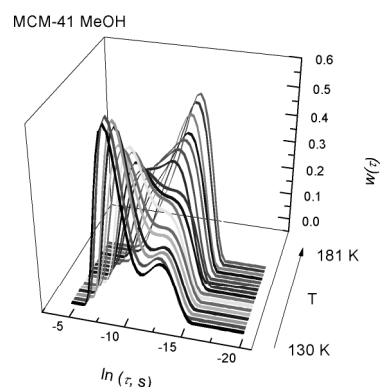


4.2.2 pav. Įvairiuose MCM-41 molekulinuose sietuose apriboto metanolio temperatūrinės realiosios ir menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių priklausomybės šildant esant skirtingiems dažniams.

Išmatuotos metanolio, apriboto MCM-41 bei Al MCM-41 sietuose kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios ir menamosios dalių temperatūrinės priklausomybės šildant pavaizduotos 4.2.2 pav. Savo forma jos panašios į metanolio, apriboto aktyvuotos anglies pluošte, talpos temperatūrinę priklausomybę (4.2.1. pav), tačiau labiau primena MCM-41 molekulinuose

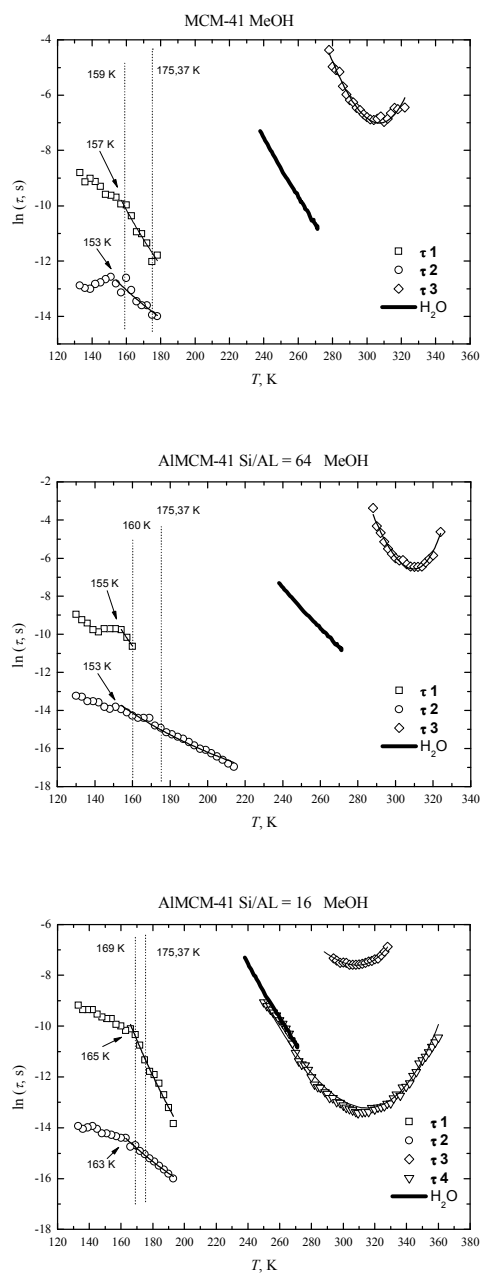
sietuose ir porėtame stikle apriboto vandens atsakus (4.1.5, 4.1.15 pav). Vietoje staigaus talpos padidėjimo 157 K temperatūroje, kurią M. Sliwinska-Bartkowiak priskiria pirmos rūšies faziniam virsmui iš α į β fazę [D24], stebima plati dielektrinės dispersijos sritis, analogiška vandens ŽT dispersijos sričiai anksčiau tirtose porėtose medžiagose. Aukštesnėse nei 220 K temperatūrose visuose bandiniuose taip pat stebima antroji plati dielektrinės dispersijos sritis, kurioje menamoji kompleksinės skvarbos dalis turi vieną maksimumą (apie 310 K). Šio maksimumo padėtis beveik nepriklauso nuo dažnio. Kelias valandas pakaitinus bandinius \approx 400 K temperatūroje AT dispersijos sritis praktiškai išnyksta iš dielektrinių spektrų, kaip ir vandens tose pačiose porėtose medžiagose.

Apskaičiuotuose CH_3OH



4.2.3 pav MCM-41 molekulinuose sietuose apribotų metanolio molekulių relaksacijos trukmių pasiskirstymai ŽT dispersijos srityje.

molekulių relaksacijos trukmių pasiskirstymuose ŽT dispersijos srityje stebimi tie patys dėsningumai kaip ir vandens molekulėms. Žemose temperatūrose plačiuose relaksacijos trukmių pasiskirstymuose matomi du maksimumai (4.2.3 pav.). Ilgesnes relaksacijos trukmes atitinkantis maksimumas (i) kylant temperatūrai mažėja, o trumpesnes (ii) – auga tol, kol aukčiausiose temperatūrose spektruose lieka tik didesnių relaksacijos dažnių maksimumas. (i) ir (ii) maksimumus atitinkančių tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės pavaizduotos 4.2.4 pav. Tūrinio metanolio užšalimo temperatūros (175,37 K) aplinkoje abiejų procesų tikimiausios relaksacijos trukmės kinta Arhenius dėsniu. Žeminant temperatūrą stebimi temperatūrinių relaksacijos trukmių lūžiai, po kurių relaksacijos trukmės auga žymiai lėčiau. (i) proceso lūžis įvyksta aukštesnėse temperatūrose nei (ii)

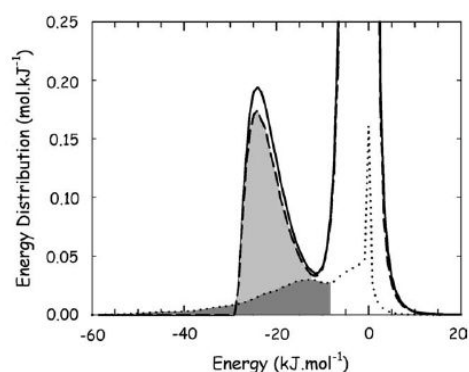


4.2.4 pav. Temperatūrinių tikimiausių relaksacijos trukmių (τ_1 , τ_2) žemose temperatūrose, bei τ_3 ir τ_4 , gautų pagal (4.1.14) AT dispersijos srityje, priklausomybių palyginimas su tūrinio ledo (H_2O) relaksacijos trukmėmis iš [H5]. Vertikaliomis linijomis pažymėtos tūrinio metanolio užšalimo (175,37 K), bei maksimumų dydžių susilyginimo relaksacijos trukmių pasiskirstymuose temperatūros.

visuose tirtuose sietuose. MCM-41 ir Al MCM-41 $n_{Si}/n_{Al}=64$ molekulinuose sietuose τ_1 ir τ_2 lūžiai stebimi temperatūrose, artimose tūrinio metanolio fazinių virsmų iš α į β fazę temperatūroms: atitinkamai ties 157 K ir 153 K, bei ties 155 K ir 153 K. Al MCM-41 $n_{Si}/n_{Al}=16$ sietuose lūžiai įvyksta apie dešimt laipsnių aukštesnėse temperatūrose – ties 165 K ir 163 K. Metanolio, apriboto SBA-15 sietuose, tyrimai rentgeno spindulių difrakcijos metodu [D30] parodė stiprią apriboto alkoholio sandaros ir užšalimo dinamikos priklausomybę nuo porų dydžio. Porose, kurių dydis $d \geq 4,5$ nm buvo stebimas skystas metanolis, užšalantis žemesnėse temperatūrose nei laisvas skystis: 7 nm dydžio porose nustatyta užšalimo temperatūra ~ 150 K, 5,3 nm porose ~ 135 K ir 4,5 nm porose ~ 126 K. Pastaruosiuose dviejuose sietuose buvo pastebėta, kad užšalimas vyksta palaipsniui. Jau atitinkamai nuo ~ 155 K ir ~ 134 K temperatūrų difraktogramose stebimas užšalusių CH_3OH molekulių indėlis, kuris stiprėja žeminant temperatūrą tol, kol anksčiau minėtose užšalimo temperatūrose visos porose esančios metanolio molekulės pereina į kietą

kristalinę būseną. Ten pat pažymima kad šiuose sietuose stebima gana plati temperatūrinė histerezė – nustatyta apriboto metanolio lydimosi temperatūra nuo 160 K iki 156 K (žemėja mažėjant porų dydžiui). Šios lydimosi temperatūros gana gerai sutampa su šildant gautomis apriboto metanolio tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinių

priklausomybių lūžių temperatūromis MCM-41 ir Al MCM-41 $n_{Si}/n_{Al}=64$ molekulinuose sietuose. SBA-15 porose mažesnėse nei 4,5 nm metanolis išlieka skystas iki ~ 125 K, žemesnėse temperatūrose pereina į amorfinę būseną, o temperatūrinės užšalimo – lydimosi histerezės nestebima [D30,D34]. Šie rezultatai patvirtina, kad apribotų CH_3OH molekulių dinamiką stipriai



4.2.5 pav. Statistinės tarpusavio sąveikos energijos pasiskirstymo kreivės. Ištinė linija: metanolio – metanolio sąveikai tūriniame skystyje, brūkšninė: metanolio – metanolio sąveikai apribotame skystyje ir taškinė: apriboto metanolio – laikančiojo silicio dioksido sąveikai. Stiprių sąveikų sritys pažymėtos pilkai [K5].

įtakoja jų sąveika su laikančiąja porėta medžiaga - CH₃OH molekulių gali sudaryti vandenilinius ryšius su porų sienelėse esančiais -O- atomais ir porų paviršiuje išsidėsčiusiomis Si-OH grupėmis. Kiekybinis šių sąveikų įvertinimas buvo atliktas molekulinio modeliavimo būdais [K5,K6]. Gauti tarpusavio sąveikos tarp CH₃OH molekulių skystyje bei apribotų molekulių sąveikos su porų sienelėmis energijos pasiskirstymai pavaizduoti 4.2.5 pav. Įdomu tai, kad erdvinis apribojimas praktiškai nepaveikia CH₃OH molekulių tarpusavio sąveikos skystyje. Energijos pasiskirstymo maksimumas išlieka ties 25 kJ/mol verte, būdinga skysčiams su vandenilniais ryšiais tarp molekulių. Metanolio – silicio dioksido sąveikos energijų pasiskirstymas yra daug labiau išplitęs. Jis siekia nuo daugiau nei 40 kJ/mol iki 8 kJ/mol. Šio pasiskirstymo maksimumo padėtis (~13 kJ/mol) praktiškai sutampa su CH₃OH molekulių aktyvacijos energijomis po τ_2 lūžio visuose tirtuose molekulinuose sietuose (4.2.1 lentelė). Šie teorinių skaičiavimų rezultatai patvirtina, kad abu tikimiausi relaksacijos procesai, stebimi žemose temperatūrose yra sąlygoti apribotų CH₃OH molekulių, stipriai sąveikaujančių su laikančiąja SiO₂ matrica. Dalies šių molekulių sąveika itin stipri (aukštos τ_1 aktyvacijos energijos), tačiau jų skaičius kylant temperatūrai mažėja.

4.2.1 lentelė. Arrhenius dėsnio parametrai žemų temperatūrų dispersijos srityje.

Bandinys	(i) procesas (τ_1)		(ii) procesas (τ_2)	
	τ_0 , s	E , kJ/mol	τ_0 , s	E , kJ/mol
MeOH MCM-41	$5,0 \cdot 10^{-13}$	24,1	$2,3 \cdot 10^{-10}$	12,1
MeOH Al MCM-41 $n_{Si}/n_{Al}=64$	$5,0 \cdot 10^{-15}$	29,6	$2,4 \cdot 10^{-11}$	13,7
MeOH Al MCM-41 $n_{Si}/n_{Al}=16$	$3,1 \cdot 10^{-16}$	35,5	$3,4 \cdot 10^{-11}$	13,1

4.2.2 lentelė. Nustatyti (4.1.15) dėsnio parametrai AT dispersijos srityje.

Bandinys	τ_0 , s	H_a , kJ/mol	H_d , kJ/mol	η
MeOH MCM-41 (τ_3)	$5,7 \cdot 10^{-29}$	137,4	32,8	$6,2 \cdot 10^{-7}$
MeOH Al MCM-41 $n_{Si}/n_{Al}=64$ (τ_3)	$2,3 \cdot 10^{-44}$	228,0	42,7	$1,1 \cdot 10^{-8}$
MeOH Al MCM-41 $n_{Si}/n_{Al}=16$ (τ_3)	$2,4 \cdot 10^{-18}$	65,3	27,2	$1,2 \cdot 10^{-5}$
MeOH Al MCM-41 $n_{Si}/n_{Al}=16$ (τ_4)	$2,7 \cdot 10^{-12}$	45,9	42,0	$6,9 \cdot 10^{-8}$

Aukštų temperatūrų dispersijos srityje panaudojus anksčiau minėtą $\partial \varepsilon' / \partial \ln \omega$ formalizmą visuose molekulinuose sietuose pavyko aptikti relaksacijos procesus, kurių relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės taip pat turi charakteringą balno formą (4.2.4 pav.). ir yra gerai

aprašomos (4.1.15) formule. Gautos τ_3 kitimo parametrų vertės (4.2.2 lentelė) žymiai skiriasi nuo analogiškų vandens, apriboto C16-MCM-41 sietuose, parametrų verčių. Al MCM-41 $n_{Si}/n_{Al}=16$ sietuose aptiktas dar vienas procesas, kurio relaksacijos trukmės τ_4 žemiau 0 °C praktiškai sutampa su tūrinio vandens relaksacijos trukmėmis.

4.3 MCM-41 molekulinuose sietuose įterpto betaino fosfito tyrimai

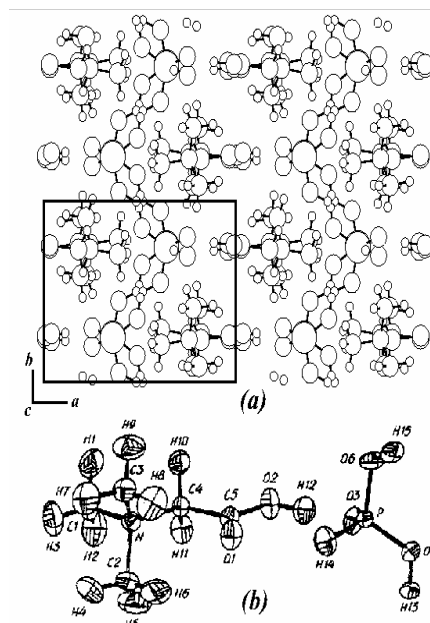
Šiame skyriuje pateikiami betaino fosfito, susintetinto trijuose skirtingo porų dydžio (2,0 nm, 2,5 nm ir 3,7 nm) MCM-41 sietuose, dielektrinės skvarbos tyrimų rezultatai. Jie paskelbti [MA8, MA10] darbuose.

Betaino fosfitas ((CH₃)₃NCH₂COOH₃PO₃) – feroelektrinė molekulinė kristalinė medžiaga, sudaryta iš organinės betaino amino rūgšties ir neorganinės fosforo rūgšties dalių. Šiame junginyje PO₃ grupės yra susietos vandenilniais ryšiais ir suformuoja kvazi - viendimensines grandines (4.3.1 pav.) išilgai monoklininės b ašies. Betaino molekulės yra išsidėsčiusios beveik statmenai šioms grandinėlėms (a ašies kryptimi) ir su neorganine dalimi surištos vandeniliniu ryšiu.

Betaino fosfite (toliau BPI) ties 355 K stebimas fazinis virsmas iš aukštatemperatūrinės paraelektrinės fazės į antiferodistorsinę fazę.

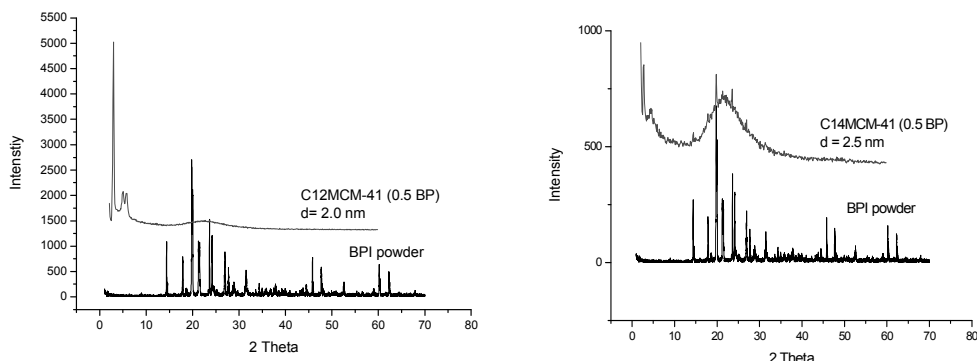
Erdvinė kristalo simetrijos grupė virsmo metu atitinkamai pakinta iš $P2_1/m$ į $P2_1/c$. Aukštatemperatūrinėje fazėje netvarkingai išsidėsčiusios betaino molekulės ir HPO₃ grupės susitvarko antiferodistorsinėje fazėje, tačiau vandenilio atomų, jungiančių HPO₃ grupes, išsidėstymas išlieka chaotiškas. Antrojo – feroelektrinio – fazinio virsmo metu šie atomai susitvarko ir 220 K temperatūroje betaino fosfitas pereina į tvarkingą žematemperatūrinę feroelektrinę fazę ($P2_1$ erdvinės simetrijos grupė).

Įdomu tai, kad toje pačioje grandinėlėje esančių elektrinių dipolių tarpusavio sąveika yra žymiai stipresnė nei jų sąveika su kitose grandinėlėse esančiais elektriniais dipoliais [L2,L3]. Būtent šios betaino fosfito savybės sąlygojo šio junginio pasirinkimą inkorporavimui į porėtas MCM-41 medžiagas. Tikėtasi, kad



4.3.1 pav. Betaino fosfito struktūra: (a) projekcija (ab) plokštumoje 295 K temperatūroje, ORTEP betaino molekulės vaizdas (b) [L1].

molekulinių sietų porose pavyks patalpinti betaino fosfitą taip, kad kvazi-vienmatės grandinės išsidėstytų



4.3.2 pav. Betaino fosfito, susintetinto C12 ir C14 MCM-41 molekulinė sietų porose, rentgeno spindulių difrakcijos tyrimų rezultatų palyginimas su betaino fosfito miltelių atsaku.

išilgai porų ir išlaikytų feroelektrines savybes.

Betaino fosfitas buvo tiesiogiai susintetintas MCM-41 molekulinė sietų porose daktaro W. Bohlman ir doktorantės V. Umamaheswari Leipcigo (Vokietija) universitete. Šias sintezės procedūras teko stebėti asmeniškai mokslinės stažuotės Leipcigo universitete metu. Buvo pasirinkti trijų porų dydžių MCM-41 molekuliniai sietai kaip laikančioji terpė betaino fosfitui: C12 MCM-41, C14 MCM-41 ir C16 MCM-41 (porų dydis atitinkamai 2,0 nm, 2,5 nm ir 3,7 nm). 2,98 g betaino ir 2,05 g fosforo rūgšties ištirpinami 100 ml distiliuoto vandens. Į šį tirpalą įdedama 0,5 g atitinkamos MCM-41 medžiagos ir maišoma kambario temperatūroje per naktį. Tada tirpalas nufiltruojamas, nemaišant praplaunamas distiliuotu vandeniu ir išdžiovinamas ore. Galiausiai milteliai suspaudžiami į apytiksliai 20 mm skersmens ir 0,19 mm storio tabletes.

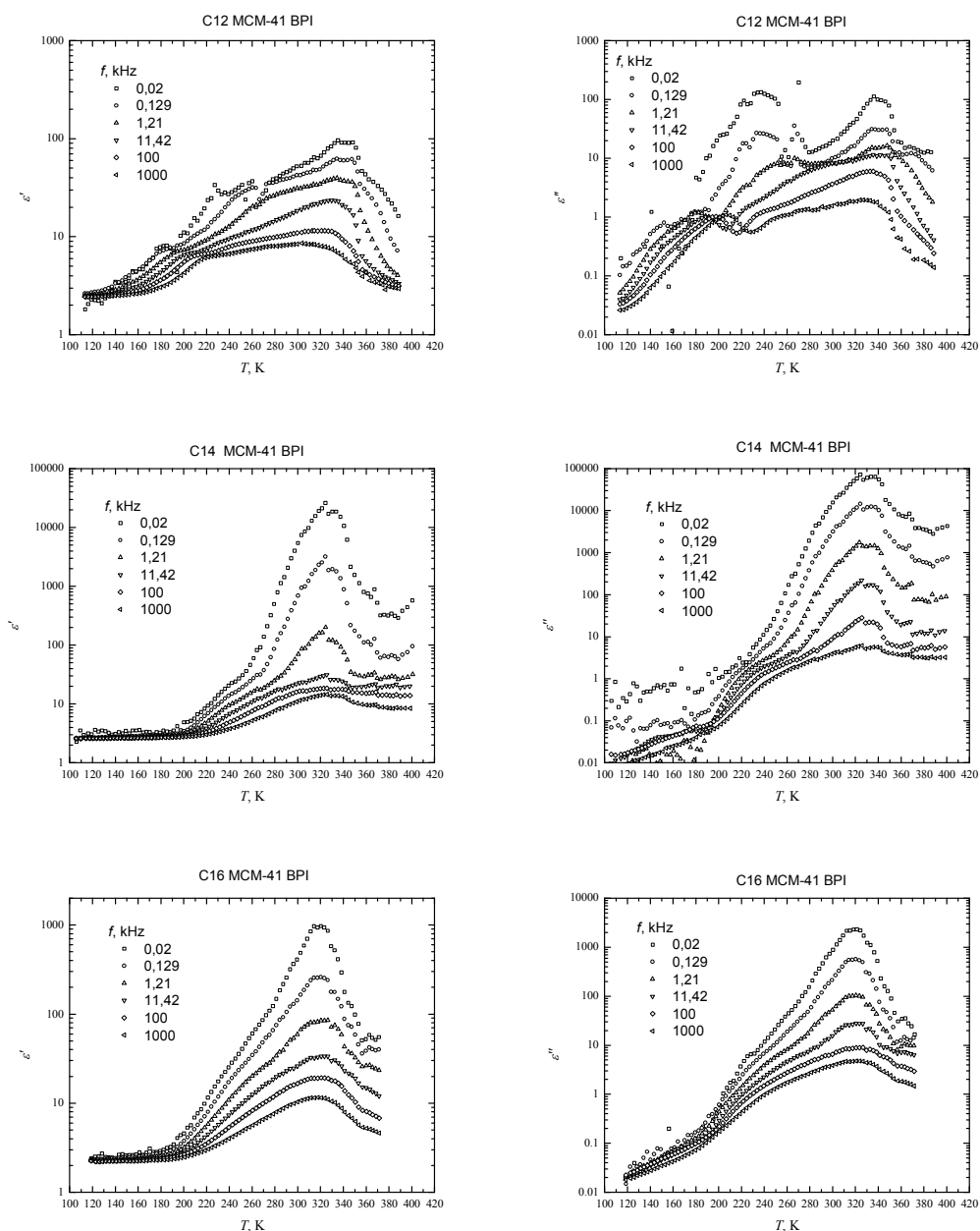
Gauti bandiniai toliau tekste žymimi atitinkamai C12 MCM-41 BPI, C14 MCM-41 BPI ir C16 MCM-41 BPI. Jų rentgeno spindulių difrakcijos tyrimų (atliktų taip pat daktaro W. Bohlman Leipcigo universitete) rezultatai pateikti 4.3.2 pav. palyginimui su betaino fosfito miltelių difraktogramomis. Iš jų matyti, kad betaino fosfitas yra susiformavęs bandiniuose, tačiau nėra aišku

ar jo molekulės yra porų viduje ar ant MCM-41 medžiagos granulių išorinio paviršiaus.

Dielektrinės tūrinio betaino fosfito savybės yra ištirtos dažniuose iki 77 GHz [L4]. Dielektrinės skvarbos dispersija T_{c2} prasideda apie 100 MHz ir tęsiasi iki trumpųjų milimetrinių bangų. Ji gerai aprašoma Debye formulėmis. Relaksacijos dažnis artėjant prie T_{c2} paraelektrinėje fazėje kinta $\nu_s = 0,36(T - 218)$ GHz dėsniu ir sumažėja iki 2,4 GHz ties $T_{c2} = 224$ K. Be minkštosios relaksacinės modos indėlio buvo pastebėtas dar vieno proceso indėlis į statinę dielektrinę skvarbą, tačiau jo prigimtis dar nėra išaiškinta [L4]. Bendrai paėmus, betaino fosfito feroelektrinio fazinio virsmo temperatūra stipriai priklauso nuo kristalų kokybės - T_{c2} gali kisti nuo 216 K iki 224 K [L5]. Duomenų apie porėtose medžiagose apriboto betaino fosfito dielektrinių savybių tyrimus literatūroje ligi šiol aptikti nepavyko, toliau pateiktų tyrimų rezultatai gali būti laikomi pirmaisiais šioje srityje.

Išmatuotos C12 MCM-41 BPI, C14 MCM-41 BPI ir C16 MCM-41 BPI bandinių kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių temperatūrinės priklausomybės šildant pavaizduotos 4.3.3 pav. Savo forma jos yra panašios į MCM-41 molekuliniuose sietuose apriboto vandens ar metanolio dielektrinius atsakus. C12 MCM-41 BPI bandinio atsake stebimos tos pačios charakteringų formų ŽT (iki ≈ 220 K) ir AT (280 K – 360 K) dispersijos sritys. C14 MCM-41 BPI ir C16 MCM-41 BPI medžiagose žemose temperatūrose dielektrinės skvarbos dispersijos nestebima, skvarba žymiau didėti pradeda tik ties ~ 200 K temperatūra. AT dispersijos sritis šiuose bandiniuose taip pat yra sąlygota sąlyginai laisvo vandens, adsorbuoto molekuliniuose sietuose iš aplinkos oro ar likusio po sintezės procedūrų. Pakaitinus bandinius porą valandų ~ 400 K temperatūroje ir matuojant dielektrinę skvarbą šaldant buvo pastebėtas žymus dielektrinės skvarbos sumažėjimas - AT dispersijos sritis praktiškai išnyksta. Gautose dielektrinės skvarbos temperatūrinėse priklausomybėse šaldant dominuoja triukšmai, todėl jos šiame darbe nepateikiamos.

Kaip minėta, žemų temperatūrų dielektrinės dispersijos sritis stebima tik mažiausias poras turinčiuose C12 MCM-41 molekulinuose sietuose apriboto betaino fosfito dielektriniuose atsakuose. Ji pasireiškia praktiškai tose pačiose temperatūrose kaip ir vandens, apriboto grynoje C12 MCM-41 medžiagoje



4.3.3 pav. Betaino fosfito C12, C14 bei C16 MCM-41 molekulinuose sietuose realiosios ir menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių temperatūrinės priklausomybės šildant esant skirtingiems dažniams.

(4.1.5 pav.). Apskaičiuoti relaksacijos trukmių pasiskirstymai (4.3.4 pav.) taip

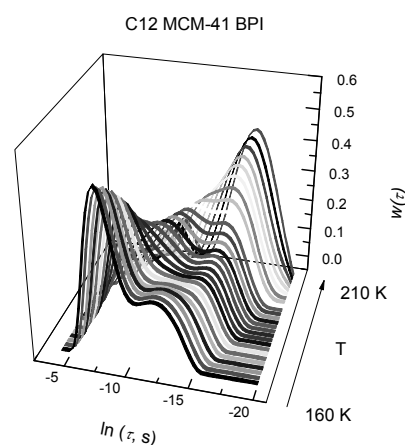
pat panašaus pločio ir formos. Maksimumų formos kitimas kylant temperatūrai analogiškas stebėtam apribotų vandens molekulių relaksacijos trukmių pasiskirstymuose,

pateiktuose ankstesniuose skyriuose.

Relaksacijos trukmių pasiskirstymų maksimumus atitinkančių tikimiausių relaksacijos trukmių τ_1 ir τ_2 temperatūrinėse

priklausomybėse stebimi lūžiai (4.3.5 pav.). τ_1 lūžis įvyksta panašioje temperatūroje (182 K) kaip

ir C12 MCM-41 sietuose apriboto vandens (178 K), o τ_2 - žymiai aukštesnėje (205 K) temperatūroje. Po šių lūžių abiejų relaksacijos trukmių kitimą galima aprašyti vienu Arrhenius dėsniumi su $E = 89,35$ kJ/mol ir $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-30}$ s parametru vertėmis. Gauta τ_1 aktyvacijos energija žymiai didesnė nei vandens molekulių apribotų C12 MCM-41 sietuose, o abiejų relaksacijos trukmių kitimas didėjant temperatūrai labiau primena stebėtus porėtame stikle (4.1.17 pav) ir Al MCM-41 Si/Al=2 sietuose (4.1.13 pav). τ_2 iki lūžio monotoniškai mažėja Arrhenius dėsniumi. Gautas $E = 20,1$ kJ/mol ir $\tau_0 = 1,1 \cdot 10^{-12}$ s parametru vertės artimos visuose MCM-41 sietuose apribotų vandens molekulių relaksacijos trukmių τ_2 kitimo po lūžio parametru vertėms. Šie skirtumai indikuoja, kad C12 MCM-41 BPI bandinio porų viduje yra betaino fosfito. BPI molekulių sąveika su vandens molekulėmis pakeičia pastarųjų reorientacijos aktyvacijos energiją. Visgi, be betaino fosfito, C12 MCM-41 BPI medžiagos porose gausu vandens. Arti porų sienelių esančio vandens dinamikos sąlygota ŽT dispersijos sritis išlieka, priešingai nei C14 MCM-41 BPI ir C16 MCM-41 BPI medžiagose.

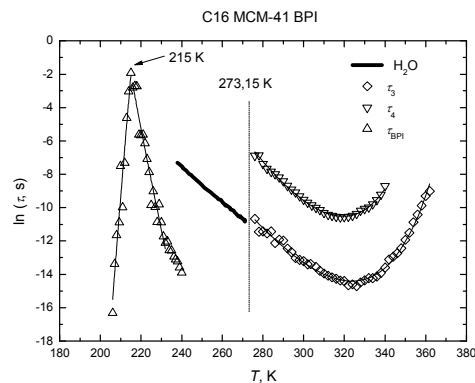
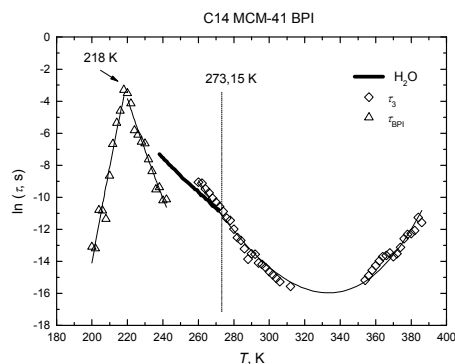
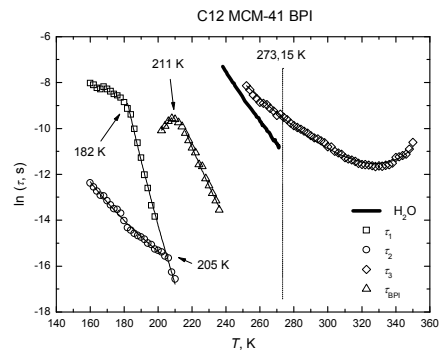


4.3.4 pav. Vandens molekulių C12 MCM-41 BPI bandinyje relaksacijos trukmių pasiskirstymai ŽT dispersijos srityje.

Tikėtina dėl to, jog pastaruosiuose didesnių porų bandiniuose BPI molekūlės sintezės

metu susiformuoja prie pat porų paviršiaus ir susidaryti paviršiniams vandens molekulių sluoksniams tiesiog nebėlieka vietos. Tirtuose MCM-41 BPI bandiniuose gausu ir sąlyginai laisvo vandens, sąlygojančio aukštų temperatūrų dispersijos sritį. Panaudojus anksčiau aprašytą $\partial \varepsilon'(\omega) / \partial \ln \omega$ matavimo rezultatų apdorojimo formalizmą visose trijose medžiagose AT dispersijos srityje pavyko aptikti vandens molekulių sąlygotus relaksacijos procesus, kurių relaksacijos trukmių τ_3 ir τ_4 temperatūrinės

priklausomybės turi charakteringą balno formą (4.3.5 pav.). Parametrai, gauti aproksimavus jas (4.1.15) formule pateikti 4.3.1 lentelėje ir 4.1.21 pav., palyginimui su kitose porėtose medžiagose apriboto vandens relaksacijos trukmių temperatūrinių priklausomybių parametrais.



4.3.5 pav. Tikimiausių relaksacijos trukmių (τ_1 , τ_2) žemose temperatūrose, τ_3 ir τ_4 , gautų pagal (4.1.14) AT dispersijos srityje, bei betaino fosfito relaksacijos trukmių τ_{BPI} temperatūrinių priklausomybių palyginimas su tūrinio ledo (H_2O) relaksacijos trukmėmis iš [H5]. Vertikalios linijos pažymėta tūrinio vandens užšalimo temperatūra.

4.3.1 lentelė. Nustatyti (4.1.15) dėsnio parametrai AT dispersijos srityje.

	τ_0, s	$H_a, \text{kJ/mol}$	$H_d, \text{kJ/mol}$	η
C12 MCM-41 BPI	$2,8 \cdot 10^{-11}$	33,5	81,0	$3,7 \cdot 10^{-13}$
C14 MCM-41 BPI	$4,0 \cdot 10^{-23}$	91,2	30,9	$5,2 \cdot 10^{-6}$
C16 MCM-41 BPI (τ_3)	$3,1 \cdot 10^{-17}$	71,2	86,9	$9,9 \cdot 10^{-15}$
C16 MCM-41 BPI (τ_4)	$3,1 \cdot 10^{-16}$	56,1	68,4	$1,5 \cdot 10^{-11}$

4.3.2 lentelė. Betaino fosfito molekulių relaksacijos trukmių temperatūrinių priklausomybių Arrhenius dėsnio parametrai.

	$T < T_\gamma$		$T > T_\gamma$	
	τ_0, s	$E, \text{kJ/mol}$	τ_0, s	$E, \text{kJ/mol}$
C12 MCM-41 BPI	5430,8	-31,3	$7,4 \cdot 10^{-22}$	69,1
C14 MCM-41 BPI	$3,69 \cdot 10^{48}$	-209,4	$1,4 \cdot 10^{-24}$	135,4
C16 MCM-41 BPI	$1,5 \cdot 10^{126}$	-523,3	$1,1 \cdot 10^{-63}$	255,4

Temperatūrų intervale tarp $\check{Z}T$ ir AT dispersijos sričių panaudota $\partial \varepsilon'(\omega) / \partial \ln \omega$ technika leido aptikti dar vieną relaksacijos procesą. Šio proceso indėlis į statinę dielektrinę skvarbą yra labai mažas lyginant su vandens molekulių dinamikos sąlygotu dielektrinės skvarbos augimu 200 K – 240 K temperatūrų intervale. Šio proceso relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės turi maksimumus temperatūrose T_γ , šiek tiek žemesnėse nei betaino fosfito feroelektrinio fazinio virsmo temperatūra (220 K): 211 K - C12 MCM-41 BPI, 218 K - C14 MCM-41 BPI ir 215 K - C16 MCM-41 BPI (4.3.5 pav). Tiek žemesnėse, tiek aukštesnėse temperatūrose τ_{BPI} kinta Arrhenius dėsniumi. BPI molekulių persiorientavimo aktyvacijos energija žymiai didėja, didėjant laikančiosios matricos porų dydžiui (4.3.2 lentelė).

4.4 MCM-41 molekulinuose sietuose įterpto bario titanato tyrimai

Šiame skyriuje pateikiami MCM-41 molekulinuose sietuose susintetinto bario titanato dielektrinės skvarbos tyrimų rezultatai. Jie paskelbti [MA3, MA7] darbuose.

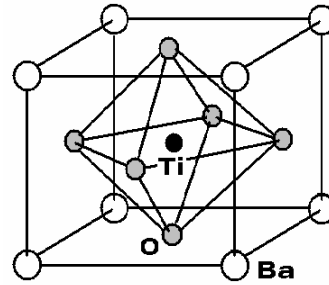
Bario titanatas BaTiO_3 – vienas seniausiai žinomų ir geriausiai ištirtų feroelektrikų. Aukštesnėse temperatūrose

nei 400 K perovskitinės struktūros (4.4.1 pav.) kristalinis BaTiO_3 yra kubinės simetrijos paraelektrinėje fazėje. 400 K temperatūroje stebimas fazinis virsmas į tetragoninę feroelektrinę fazę. Toliau žeminant temperatūrą bario titanate stebimi dar du feroelektriniai faziniai virsmai, kurių metu pakinta kristalo simetrija: iš tetragoninės į ortorombinę ties $\sim 270\text{-}280$ K

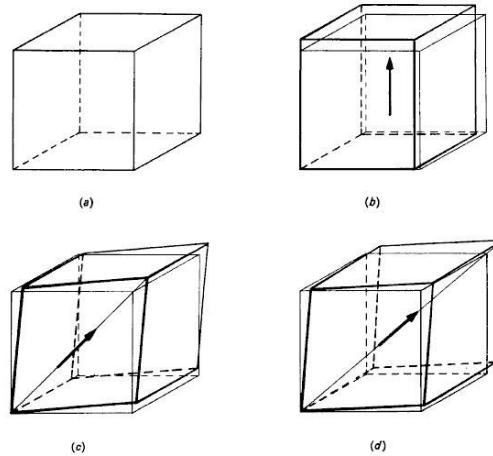
ir iš ortorombinės į romboedrinę ties $\sim 180\text{-}190$ K temperatūra (4.4.1 lentelė) [M1-M3].

Priešingai nei betaino fosfite, kuriame stebimas tvarkos – netvarkos tipo feroelektrinis fazinis virsmas, bario titanate fazinis virsmas iš paraelektrinės į feroelektrinę fazę yra poslinkio tipo. Ba^{2+} ir Ti^{4+} jonai pasislenka O^{2-} jonų atžvilgiu, pakinta kristalo simetrija ir atsiranda spontaninė poliarizacija, kurios vektorius nukreiptas išilgai tam tikros kristalografinės ašies (4.4.2 pav.).

Bario titanato kristaluose stebima didelė dielektrinė anizotropija, visi feroelektriniai faziniai virsmai yra pirmos rūšies (4.4.3 pav.) [M2,M3].



4.4.1 pav. Bario titanato struktūra [M3]



4.4.2 pav. Gardelės deformacijos ir spontaninės poliarizacijos kryptys tūriniuose bario titanato kristaluose: (a) $393\text{ K} < T$, (b) $278\text{ K} < T < 393\text{ K}$, (c) $183\text{ K} < T < 278\text{ K}$, (d) $T < 183\text{ K}$ [M4].

4.4.1 lentelė. Tūrinio bario titanato simetrija įvairiose temperatūrose [M1].

	$T < 183 \text{ K}$	$183 \text{ K} < T < 278 \text{ K}$	$278 \text{ K} < T < 393 \text{ K}$	$393 \text{ K} < T$
<i>Fazė</i>	Feroelektrinė	Feroelektrinė	Feroelektrinė	Paraelektrinė
<i>Simetrija</i>	Romboedrinė	Ortorombinė	Tetragoninė	Kubinė
<i>Erdvinė grupė</i>	R3m	Amm2	P4mm	Pm3m
<i>Spontaninės poliarizacijos ašis</i>	[111]	[001]	[001]	-

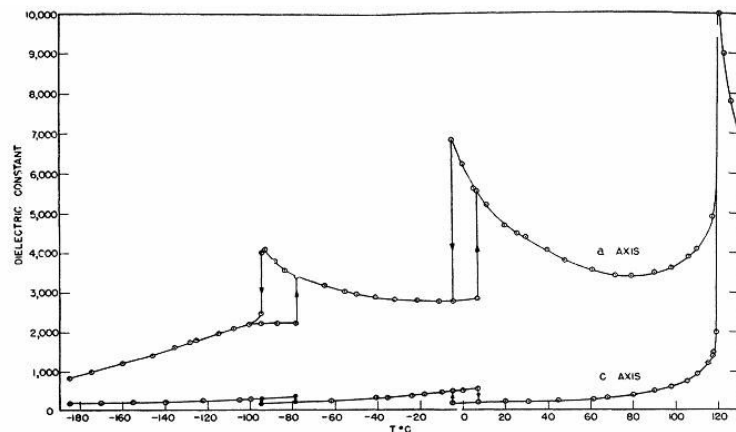
MCM-41 molekulinuose sietuose apriboto BaTiO₃ savybės dielektrinės spektroskopijos

metodu buvo tirtos S. Kohiki ir bendradarbių [I8] (3 nm dydžio porose), bei E. Bierwirth [H2] (~ 4,2 nm porose), dielektrinę skvarbą matuojant tik ties 100 kHz dažniu

temperatūrose,

aukštesnėse nei 290

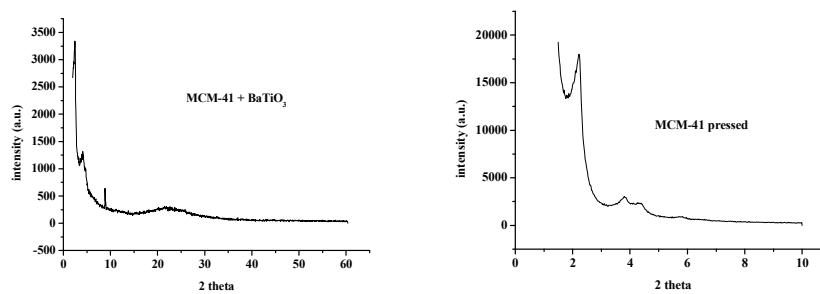
K. Abiem atvejais temperatūrinėse kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybėse buvo identifikuoti faziniai virsmai iš paraelektrinės į feroelektrinę fazę. Nustatytos žymiai žemesnės fazinio virsmo temperatūros (atitinkančios dielektrinės skvarbos temperatūrinių priklausomybių maksimumų padėtis) nei tūriniame bario titanate (400 K), atitinkamai 328 K [I8] ir 305,5 K [H2]. Analogiškas fazinio virsmo temperatūros žemėjimas mažinant BaTiO₃ matmenis buvo stebėtas laisvose (nepatalpintose jokiose laikančiose matricose) bario titanato nano-vielose [M5]. Nustatyta, kad feroelektrinio fazinio virsmo temperatūros priklausomybė nuo atvirkštinio nano-vielos skersmens yra tiesinė. Ją ekstrapoliavus į žemas temperatūras gautas 0,8 nm kritinis BaTiO₃ vielos skersmuo, kuriam esant dar pasireiškia



4.4.3 pav. Tūrinio bario titanato dielektrinės skvarbos temperatūrinės priklausomybės šildant ir šaldant, a bei c kristalografinių ašių kryptimis [M3].

feroelektrinės savybės. Vėlesni teoriniai tyrimai patikslino kritinių dydžių vertes: 3,6 nm kambario temperatūroje (293 K) ir 1,2 nm 0 K temperatūroje [M6].

Minėti darbai paskatino patyrinėti MCM-41 sietuose apriboto bario titanato savybes platesniame dažnių ir temperatūrų intervale. Kaip laikančioji terpė buvo pasirinkti 3,8 nm porų dydžio (tarpinis dydis naudotiems [I8 ir H2]) MCM-41 molekuliniai sietai, susintetinti iš cetiltrimetil amonio bromido, silicio dioksido ir vandeninių Na_2SiO_3 (toliau tekste Na form MCM-41) bei $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ (H form MCM-41) tirpalų. Bario titanatas buvo susintetintas tiesiogiai porose naudojant [I8 ir H2] darbuose minimą sintezės būdą, pirmą kartą paskelbtą Hernandez [M7]. Pirminis tirpalas paruošiamas ištirpinant bario acetatą $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ karštoje acetinėje rūgštyje (HOAc) 62 °C

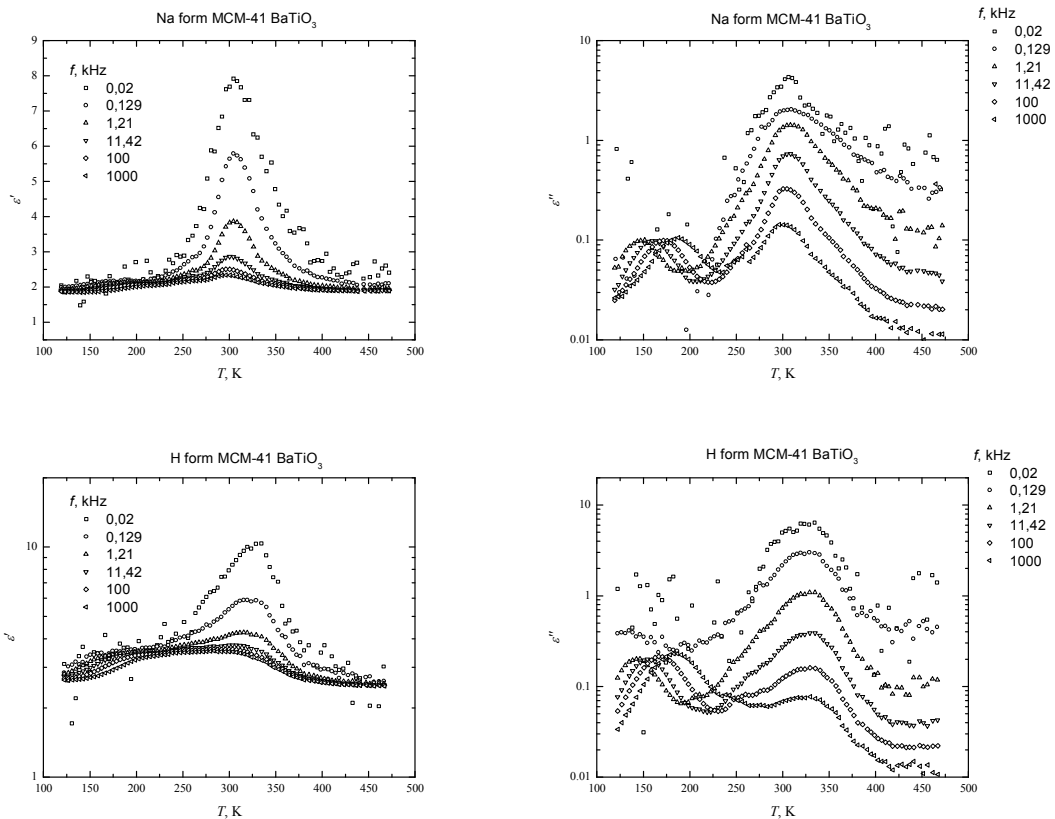


4.4.4 pav. Bario titanato MCM-41 sietuose ir tuščių MCM-41 molekulinų sietų rentgeno spindulių difraktogramų palyginimas.

temperatūroje ir leidžiant jam vėsti. Atvėsus tirpalui iki kambario temperatūros pridedama titano propoksido ($\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4$) etanolio tirpalo ir atitinkamos vakuumuotos MCM-41 medžiagos. Gautas mišinys maišomas dvyliką valandų, filtruojamas ir išdžiovinamas ore. Tada produktas pakaitinamas iki 700 °C temperatūros 50 K per valandą greičiu, kalcinuojamas šešias valandas ir lėtai atvėsinamas iki kambario temperatūros. Šių bandinių sintezę ir pirminį charakterizavimą rentgeno spindulių difrakcija atliko taip pat daktaras W. Bohlman iš Leipcigo (Vokietija) universiteto. Gautose MCM-41 sietų su bario

titanatu difraktogramose (4.4.4 pav.) atsiranda papildomi pikai, nestebimi vakuumuotuose MCM-41 sietuose.

Išmatuotos Na form MCM-41 BaTiO₃ ir H form MCM-41 BaTiO₃ bandinių kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios ir menamosios dalių temperatūrinės priklausomybės dažniuose nuo 20 Hz iki 1 MHz šildant pavaizduotos 4.4.5 pav. Gautos dielektrinės skvarbos vertės žymiai mažesnės



4.4.5 pav. Na form MCM-41 BaTiO₃ ir H form MCM-41 BaTiO₃ bandinių kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios ir menamosios dalių temperatūrinės priklausomybės šildant.

nei tūrinio BaTiO₃. Temperatūrinėse priklausomybėse nestebima dielektrinės skvarbos kitimo dėsningumą, būdingų pirmos rūšies feroelektriniam faziniam virsmams kristaliame bario titanate (4.4.3 pav). Savo forma jos labiau primena MCM-41 molekulinuose sietuose apriboto vandens sąlygotą dielektrinį atsaką su charakteringomis ŽT ir AT dispersijos sritimis (4.1 skyrius). AT dispersijos srityje stebimi realiosios kompleksinės dielektrinės skvarbos maksimumai 305 K ir 315 K temperatūrose (atitinkamai Na form MCM-41 BaTiO₃ ir H form MCM-41 BaTiO₃ bandiniuose). [I8 ir H2] darbų autoriai panašiose temperatūrose stebėtus maksimumus priskiria BaTiO₃

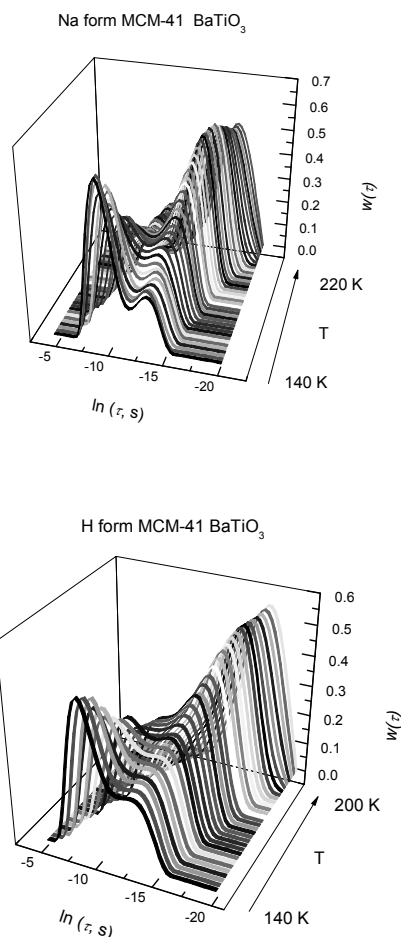
faziniam virsmui. Visgi, šiame darbe tirtose medžiagose jie yra sąlygoti adsorbuoto vandens. Pakaitinus bandinius porą valandų ~ 460 K temperatūroje dielektriniuose atsakuose AT dispersijos sritis išnyksta ir šaldant gautuose dielektrinės skvarbos spektruose šiose temperatūrose jokio ryškaus BaTiO₃ indėlio nestebima [MA7].

Šiuos teiginius patvirtino detalesnė dažniųjų dielektrinės skvarbos priklausomybių analizė.

Abiejuose bandiniuose žemų temperatūrų dispersijos srityje buvo gauti platūs relaksacijos trukmių pasiskirstymai (4.4.6 pav.), kuriuose stebimi du maksimumai, kaip ir vandens molekulių apribotų MCM-41 sietuose. Na form MCM-41 BaTiO₃

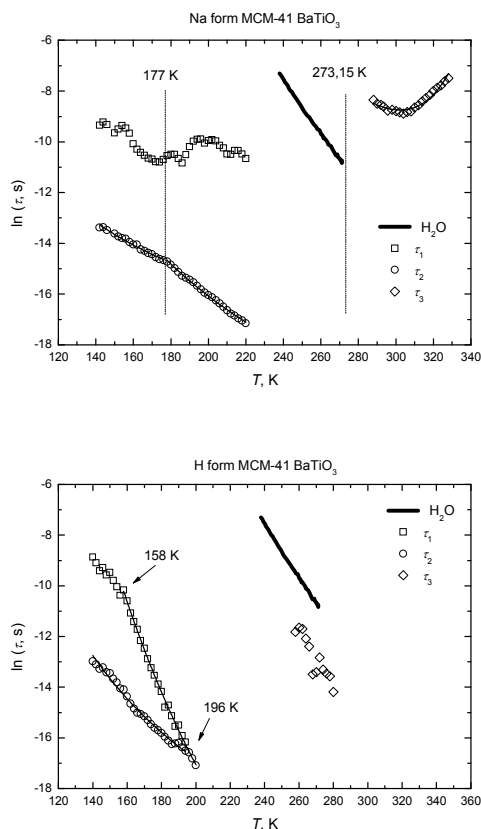
medžiagoje šiuos maksimumus atitinkančių tikimiausių relaksacijos

trukmių τ_1 ir τ_2 kitimas šildant (4.4.7 pav.) analogiškas stebėtiems Al MCM-41 Si/Al=64 ir Al MCM-41 Si/Al=16 sietuose (4.1 skyrius). τ_1 visoje ŽT dispersijos srityje išlieka 10^{-4} s – $1,6 \cdot 10^{-5}$ s ribose, o jį atitinkančio relaksacijos trukmių pasiskirstymo maksimumo dydis mažėja. Spartesnio tikimiausio relaksacijos proceso maksimumas pasiskirstymuose šildant auga, o



4.4.6 pav. Bandiniuose adsorbuoto vandens molekulių relaksacijos trukmių pasiskirstymai ŽT dispersijos srityje.

τ_2 tiek iki lūžio 177 K temperatūroje, tiek po jo monotoniškai mažėja Arrhenius dėsnio (parametrų vertės atitinkamai $\tau_0 = 1,4 \cdot 10^{-9}$ s, $E = 8,3$ kJ/mol ir $\tau_0 = 1,2 \cdot 10^{-12}$ s, $E = 18,8$ kJ/mol). Po lūžio τ_2 aktyvacijos energija yra artima Al MCM-41 Si/Al=64 ir Si/Al=16 sietuose apribotų vandens molekulių aktyvacijos energijai, tačiau τ_1 ir τ_2 vertės yra pasislinkusios trumpesnių relaksacijos trukmių pusėn. Na form MCM-41 BaTiO₃



4.4.7 pav. Tikimiausių relaksacijos trukmių (τ_1 , τ_2) žemose temperatūrose ir τ_3 , gautų pagal (4.1.14) AT dispersijos srityje, temperatūrinių priklausomybių palyginimas su tūrinio ledo (H₂O) relaksacijos trukmėmis iš [H5]. Vertikaliomis linijomis pažymėta tūrinio vandens užšalimo temperatūra.

medžiagoje τ_1 ir τ_2 kitimas kylant temperatūrai analogiškas stebėtiems C12 MCM-41 BPI, porėto stiklo ir Al MCM-41 Si/Al=2 bandiniuose. Po lūžio, atitinkamai 158 K ir 196 K temperatūrose, abiejų relaksacijos trukmių kitimą galima aprašyti vienu Arhenius dėsnio su $E = 42,8$ kJ/mol ir $\tau_0 = 2,5 \cdot 10^{-19}$ s parametrų vertėmis. Iki lūžio τ_2 , kaip ir Na form MCM-41 BaTiO₃ medžiagoje, taip pat kinta Arrhenius dėsnio, tačiau su aukštesne aktyvacijos energija ($E = 15,9$ kJ/mol, $\tau_0 = 3,3 \cdot 10^{-12}$ s).

4.4.2 lentelė. τ_3 relaksacijos trukmės temperatūrinės priklausomybės (4.1.15) parametrai Na form MCM-41 BaTiO₃ bandinyje.

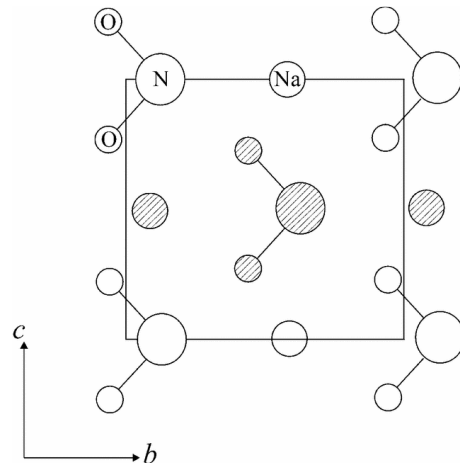
τ_0 , s	H_a , kJ/mol	H_d , kJ/mol	η
$2,1 \cdot 10^{-12}$	43,0	41,7	$5,8 \cdot 10^{-8}$

AT dispersijos srityje išmatuotose abiejų molekulinų sietų su bario titanatu dažninėse dielektrinės skvarbos priklausomybėse relaksacijos sąlygoti menamosios dalies maksimumai yra stipriai užgožti laidumo ar kito, esančio dar žemesniuose dažniuose, relaksacijos proceso indėlio. $\partial \varepsilon'(\omega) / \partial \ln \omega$ matavimo duomenų atvaizdavimo formalizmas leido išryškinti šiuos maksimumus, tačiau šiuo atveju jo panaudojimas buvo gana ribotas dėl didelio triukšmų kiekio pradiniuose duomenyse. Patikimai aproksimuoti išmatuotas dažnines dielektrinės skvarbos priklausomybes Havriliak-Negami formule (4.1.14) pavyko tik gana siauruose temperatūrų intervaluose. Na form MCM-41 BaTiO₃ medžiagoje gauta τ_3 relaksacijos trukmės temperatūrinė priklausomybė turi balno formą (4.4.7 pav.), charakteringą sąlyginai laisvų vandens molekulių, apribotų porėtose medžiagose, relaksacijai. Ją aproksimavus (4.1.15) formule gautos parametrų vertės taip pat būdingos kituose sietuose stebėtai vandens dinamikai (4.4.2 lentelė). H form MCM-41 BaTiO₃ bandinyje pavyko aptikti tik šio proceso pėdsakus, tačiau jis yra pasislinkęs į aukštesnius dažnius.

4.5 Porėtuose stikluose abriboto natrio nitrito tyrimai

Šiame skyriuje pateikiami natrio nitrito, apriboto porėtuose stikluose su 7 nm ir 20 nm dydžio poromis, dielektrinės skvarbos tyrimų rezultatai. Jie paskelbti [MA9] darbuose.

Pirmą kartą natrio nitrito (NaNO_2) feroelektrinės savybės buvo atrastos dar 1958 m. [N1]. Šaldant NaNO_2 stebimi du poslinkio tipo faziniai virsmai – (i) antros rūšies virsmas iš paraelektrinės (Immm) į antiferoelektrinę fazę ties 438,2 K ir (ii) pirmos rūšies virsmas į feroelektrinę ($\text{Im}2\text{m}$) fazę prie 436,9 K temperatūros. Kristalo elementariosios gardelės



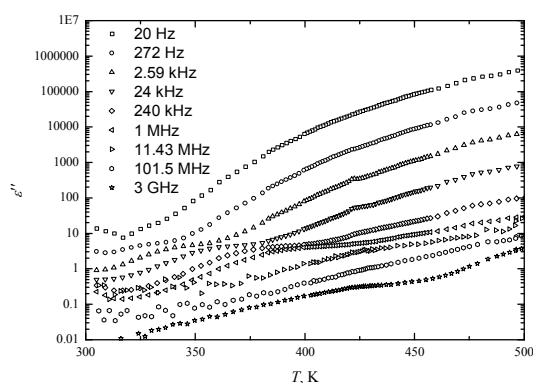
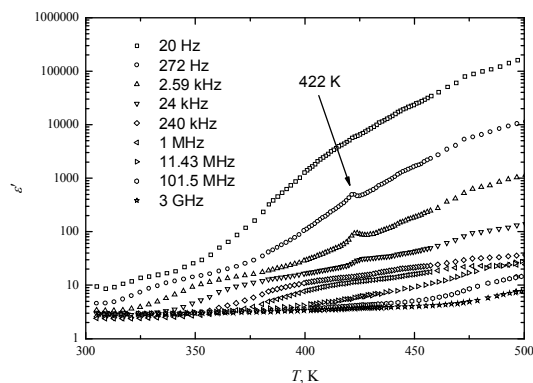
4.5.1 pav. Natrio nitrito struktūra [N1].

parametrai paraelektrinėje ir feroelektrinėje fazėse atitinkamai $a=5,33 \text{ \AA}$, $b=5,68 \text{ \AA}$, $c=3,69 \text{ \AA}$ ir $a=5,39 \text{ \AA}$, $b=5,578 \text{ \AA}$, $c=3,57 \text{ \AA}$. Spontaninė poliarizacija atsiranda išilgai b ašies (4.5.1 pav.) [N1].

Natrio nitrito savybės 46 nm ir 320 nm porėtuose stikluose buvo tirtos Ramano sklaidos ir dielektrinės spektroskopijos metodais [N2,N3]. Šiuose stikluose, priešingai nei tūriniame NaNO_2 , buvo stebėtas tik vienas (pirmos rūšies) fazinis virsmas, tačiau praktiškai toje pačioje temperatūroje. Neutronų difrakcijos eksperimentai parodė, kad asbeste su 6 nm poromis fazinio virsmo temperatūra pažemėja iki 413 K, tačiau paties natrio nitrito struktūra išlieka panaši į tūrinių kristalų [N4]. NaNO_2 MCM-41 ir SBA-15 molekulinuose sietuose su 2 nm, 3,7 nm bei 5,2 nm dydžio poromis tyrimai magnetinio branduolių rezonanso, dielektrinės spektroskopijos bei akustinių impulsų interferencijos metodais patvirtino pastarąjį teiginį, tačiau kartu parodė, kad dalis apribotų molekulių yra kitoje būsenoje. Šioms molekulėms būdingas didesnis relaksacijos dažnis ir jų skaičius šildant auga iki pat lydimosi temperatūros (544 K) [N5-N7]. Ši fazė vadinta „priešlaikinio lydimosi“ (angl. *pre-melted*) faze.

Šiame darbe buvo tiriamos natrio nitrito savybės porėtuose stikluose su mažesnėmis poromis nei [N2,N3] ir didesnėmis nei [N4-N7] darbuose. Visus bandinius tyrimams pateikė prof. A. Naberezhnov. iš Jofes Fizikos Technikos instituto (Rusija). (7 ± 1) nm ir (20 ± 2) nm porų dydžio stiklai (porėtumas apie 30%) buvo užpildyti natrio nitritu panardinant juos į NaNO_2 lydalą. Tokiu būdu, galutiniame produkte natrio nitritas užėmė apie 25 % bandinio tūrio. NaNO_2 7 nm porėtame stikle savybės prieš dielektrinius tyrimus buvo tirtos neutronų sklaida to paties prof. A. Naberezhnov [N8-N10]. Jis nustatė, kad tvarkos parametro priklausomybė $\eta(T)$ yra laipsninė, o $T_C = (425,6 \pm 2,1)$ K ir $\beta = 0,31 \pm 0,04$ [N9]. Be to, šiuose [N8-N10] darbuose ir buvo pirmą kartą iškelta apriboto NaNO_2 „priešlaikinio lydimosi“ fazės hipotezė, kurią kiti tyrėjai bandė patvirtinti arba paneigti [N5-N7,N11,N12].

Natrio nitrito, apriboto porėtuose stikluose su 7 nm ir 20 nm dydžio poromis, dielektrinė skvarba buvo išmatuota nuo 20 Hz iki 1 MHz tiltelio, bei nuo 1 MHz iki 3 GHz grandinių analizės metodais šildant bei šaldant temperatūrų intervale nuo 300 K iki 500 K. Gauti dielektriniai atsakai pavaizduoti atitinkamai 4.5.2 ir 4.5.3 pav. Priešingai nei ankstesniuose BPI ir BaTiO_3 (apribotų MCM-41 molekulinuose sietuose) tyrimuose, temperatūrinės dielektrinės skvarbos priklausomybės šildant praktiškai

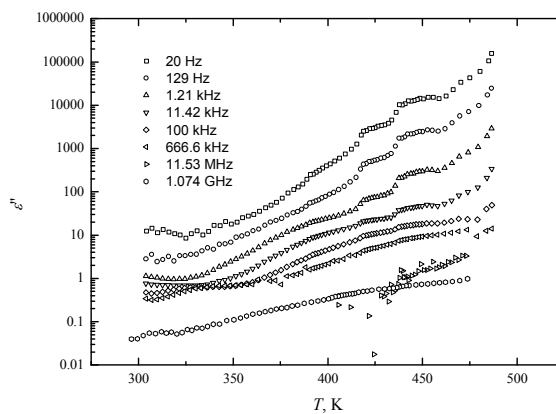
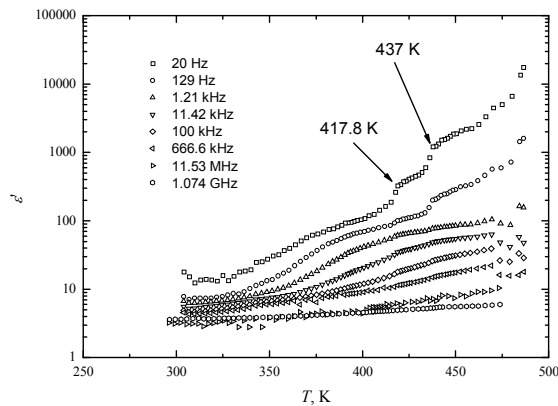


4.5.2 pav. NaNO_2 porėtame stikle su 7 nm poromis kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios ir menamosios dalių temperatūrinės priklausomybės šaldant (pakaitinus bandinį vieną valandą 500 K temperatūroje).

sutampa su išmatuotomis šaldant po atkaitinimo 500 K temperatūroje. Todėl toliau buvo analizuojamos tik šaldymo metu gauti duomenys.

Abiejuose stikluose kylant temperatūrai stebimas realiosios ir menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių verčių augimas žemuose dažniuose. Jis prasideda daugmaž 100 K žemesnėse temperatūrose nei tūrinio natrio nitrito lydimosi temperatūra. Šis dielektrinės skvarbos augimas indikuoja anksčiau minėtos „priešlaikinio lydimosi“ fazėje esančių NaNO_2 molekulių indėlių. [N8-N10] darbuose buvo parodyta, kad ties 350 K ima sparčiau augti jonų terminių judesių amplitudės, kurios ir toliau drastiškai didėja artėjant prie lydimosi temperatūros.

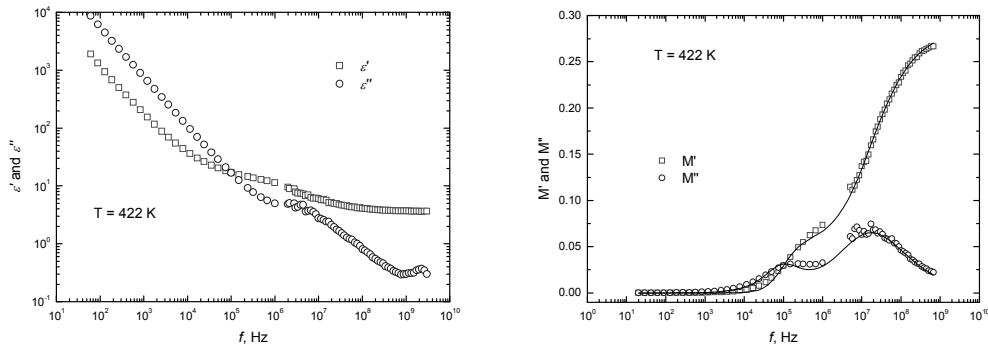
Apart šio staigaus dielektrinės skvarbos augimo išmatuotuose atsakuose matomos dar kelios dielektrinės anomalijos. 7 nm porėtame stikle ties 422 K stebimi temperatūrinių priklausomybių pikai, mažėjantys didėjant dažniui (4.5.2 pav.). 20 nm porėtame stikle aptikti du staigesni dielektrinės skvarbos pokyčiai. Pirmasis matomas tūrinio natrio nitrito feroelektrinio fazinio virsmo temperatūroje (~437 K), o antrasis žemesnėje – apie 418 K (4.5.3 pav.). Feroelektrinėmis savybėmis nepasižyminčio, tačiau artimos sudėties natrio nitrato (NaNO_3), apriboto tokiuose pat stikluose su 7 nm ir 12 nm poromis,



4.5.3 pav. NaNO_2 porėtame stikle su 20 nm poromis kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios ir menamosios dalių temperatūrinės priklausomybės šaldant (pakaitinus bandinį vieną valandą 500 K temperatūroje).

dielektriniuose atsakuose analogiškų dielektrinės skvarbos kitimo ypatybių nestebima [N13].

Minėtų anomalijų aplinkoje dažninėse dielektrinės skvarbos priklausomybėse apriboto NaNO_2 relaksacijos sąlygotas menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalies maksimumas taip pat yra gana stipriai užgožtas (4.5.4 pav.). Anksčiau aprašytos $\partial \varepsilon'(\omega) / \partial \ln \omega$ technikos šių maksimumų išryškiniui pritaikyti nepavyko dėl gana stiprių triukšmų. Vietoje jo duomenų analizei buvo pasirinktas elektrinio modulio atvaizdavimo būdas, leidęs patikimiau išskirti relaksacijos indėlių spektruose (4.5.4 pav.).



4.5.4 pav. Išmatuotų kompleksinės dielektrinės skvarbos realiosios ir menamosios dalių ir iš jų apskaičiuotų elektrinio modulio dalių dažninės priklausomybės.

Elektrinis modulis – kompleksinis dydis, atvirkščias dielektrinei skvarbai:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = \frac{1}{(\varepsilon' - i\varepsilon'')} \quad (4.5.1)$$

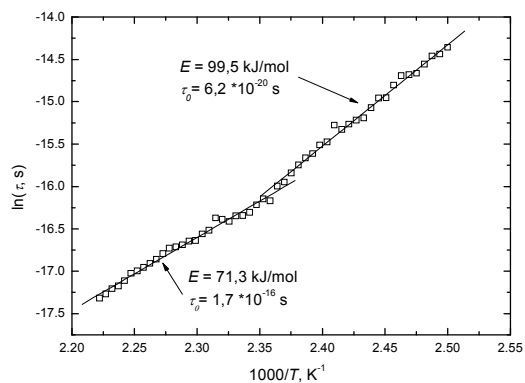
arba

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (4.5.2)$$

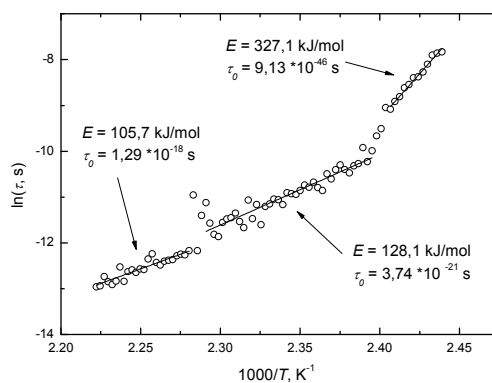
Tuomet empirinei Havriliak-Negami (4.1.3) funkcijai įskaičius laidumo dėmenį gausime [H15]:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha]^\beta} - \frac{i\sigma}{\varepsilon_0\omega}} \quad (4.5.3)$$

Relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės, gautos apskaičiuotas $M^*(\omega)$ dažnines priklausomybes aproksimavus (4.5.3) formule, pavaizduotos 4.5.5 pav. Šiose priklausomybėse stebimi lūžiai tiksliai tose temperatūrose, kuriose pasireiškia anksčiau minėtos dielektrinės skvarbos anomalijos: 7 nm ir 20 nm porėtame stikle atitinkamai ties 422 K ir 418 K bei 437 K. Kylant temperatūrai relaksacijos trukmės trumpėja Arrhenius (4.1.2) dėsnio su skirtingomis parametru vertėmis prieš, tarp ir po lūžių. Porose apribotų natrio nitrito molekulių relaksacija žymiai lėtesnė. Tūrinio NaNO_2 feroelektrinio fazinio



(a)



(b)

4.5.5 pav. Natrio nitrito relaksacijos trukmių temperatūrinės priklausomybės porėtame stikle su (a) 7 nm ir (b) 20 nm dydžio poromis.

virsmo temperatūroje (~437 K) 7 nm stikle τ yra eile, o 20 nm stikle netgi dviem eilėm didesnė už relaksacijos trukmę neapribotuose kristaluose.

5 Išvados

Porėtose medžiagose apriboto vandens, metanolio, betaino fosfito, bario titanato ir natrio nitrito atsakų tyrimai dielektrinės spektroskopijos metodu parodė, kad šių junginių savybės porėtose matricose žymiai skiriasi nuo stebimų tose pačiose neapribotose (tūrinėse) medžiagose. Šie pokyčiai yra sąlygoti tiek pačių medžiagų matmenų mažėjimo, tiek jų sąveikos su laikančiąja medžiaga.

Ištirus vandens, adsorbuoto įvairiuose MCM-41 molekulinuose sietuose, porėtame stikle ir metalorganiniuose rėmuose, savybes dažniuose nuo 20 Hz iki 1 MHz nustatyta, kad:

- a) Visose dielektrinės skvarbos temperatūrinėse priklausomybėse stebimos dvi charakteringos formos dispersijos sritys.
- b) Žemų temperatūrų dispersijos sritis (iki ~ 220 K) yra sąlygota arti porų sienelių esančių vandens molekulių. Šios molekulės stipriai sąveikauja su laikančiosios matricos atomais. Jų dinamikai būdingi ypač platūs relaksacijos trukmių pasiskirstymai, sąlygoti netvarkingo vandenilinių ryšių tinklo susidarymo žemėjant temperatūrai. Pasiskirstymų maksimumus atitinkančių tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinę evoliuciją stipriai įtakoja laikančiosios medžiagos porų dydis, cheminė sandara, struktūra ir kitų medžiagų atsiradimas porose. Žemėjant temperatūrai tikimiausios šių paviršinių vandens molekulių relaksacijos trukmės yra žymiai trumpesnės nei tūrinio ledo ir kinta Arrhenius dėsnio iki pat užšalimo.
- c) Aukštų temperatūrų dispersijos sritis (virš ~ 220 K) yra sąlygota sąlyginai laisvų vandens molekulių, kurios gali būti gana lengvai pašalinamos iš bandinių juos pakaitinus. Šių molekulių dinamika temperatūrose $T > 273$ K yra žymiai lėtesnė nei tūriniam vandenyje. Ją taip pat dalinai įtakoja laikančiosios matricos sandara ir porų dydis, tačiau koreliacijos tarp šių veiksnių ir relaksacijos trukmių temperatūrinių priklausomybių (turinčių charakteringą „balno formą“) parametrų nestebima.

Ištyrus metanolio, apriboto MCM-41 molekulinuose sietuose su skirtingu Al priemaišų kiekiu, savybes dažniuose nuo 20 Hz iki 1 MHz nustatyta, kad:

- d) Dielektriniuose atsakuose žemose temperatūrose taip pat stebimas stipriai apribotų molekulių, esančių arti porų sienelių, indėlis. Šios paviršinės molekulės užšąla žemesnėse temperatūrose nei tūrinis metanolis. Jų dinamikai būdingi platūs relaksacijos trukmių pasiskirstymai, sąlygoti stiprios sąveikos su molekulinį sietų porų paviršiuje esančiais atomais. Užšalimo temperatūra bei tikimiausių relaksacijos trukmių temperatūrinių priklausomybių forma priklauso nuo Al atomų kiekio MCM-41 molekulinuose sietuose. Tikimiausios relaksacijos trukmės tūrinio metanolio užšalimo temperatūros aplinkoje kinta Arrhenius dėsnio.
- e) Aukštesnėse temperatūrose ($T > 233$ K) stebima laisvesnių molekulių relaksacija, kurios laikų temperatūrinės priklausomybės („balno formos“) turi minimumus. Jų padėtis nuo cheminės laikančiųjų molekulinį sietų sudėties praktiškai nepriklauso.

Ištyrus betaino fosfito, tiesiogiai susintetinto skirtingo porų dydžio MCM-41 molekulinuose sietuose, savybes dažniuose nuo 20 Hz iki 1 MHz nustatyta, kad:

- f) Šiuose dažniuose porose esančio betaino fosfito indėlis į dielektrinius atsakus yra daug mažesnis nei iš aplinkos oro adsorbuoto vandens.
- g) Feroelektriniai faziniai virsmai stebimi 2 K – 9 K žemesnėse temperatūrose nei didelių matmenų betaino fosfito kristaluose. Apribotų BPI molekulių dinamika fazinio virsmo aplinkoje yra žymiai pakitusi.

Ištyrus bario titanato savybes MCM-41 molekulinuose sietuose su 3,8 nm dydžio poromis dažniuose nuo 20 Hz iki 1 MHz nustatyta, kad:

- h) Porose esačio bario titanato indėlis į bandinių dielektrinę skvarbą yra nykstamai mažas. Dielektriniuose spektruose dominuoja adsorbuoto vandens relaksacija.
- i) Faziniai virsmai į feroelektrinę fazę šiose medžiagose nestebimi. Dielektrinės skvarbos maksimumai 305 K ir 315 K temperatūrose yra sąlygoti ne feroelektrinio fazinio virsmo (kaip teigiama [I8,H2] darbuose), o adsorbuoto vandens, kaip ir MCM-41 sietuose be inkorporuotų feroelektrikų.

Ištyrus natrio nitrito savybes porėtame stikle su 7 nm ir 20 nm dydžio poromis dažniuose nuo 20 Hz iki 3 GHz nustatyta, kad:

- j) Kylant temperatūrai nuo ~350 K stebimas realiosios ir menamosios kompleksinės dielektrinės skvarbos dalių verčių augimas žemuose dažniuose, sąlygotas NaNO_2 „priešlaikinio lydimosi“ fazės.
- k) Tūrinio NaNO_2 feroelektrinio fazinio virsmo temperatūros aplinkoje stebimos kelios dielektrinės skvarbos anomalijos ir apribotų natrio nitrito molekulių relaksacijos trukmių temperatūrinių priklausomybių lūžiai. Relaksacijos trukmė 7 nm stikle yra eile, o 20 nm stikle dviem eilėm didesnė už relaksacijos trukmę neapribotuose kristaluose (~437 K temperatūrose).

6. Naudotos literatūros sąrašas:

- 1) **I1** *Ferroelectric Ceramics*, edited by Setter N., Colla Birkhause E. L., Basel, 1993.
- 2) **I2** Yamashita I., Kawaji H., Atake T., Kuroiwa Y. and Sawada A. *Phys. Rev. B* 2003, 68, 092104.
- 3) **I3** Böttcher R., Klimm C., Michel D., Semmelhack H.-C., Völkel G., Gläsel H.-J., and Hartmann E. *Phys. Rev. B* 2000, 62, 2085.
- 4) **I4** Zhao Z., Buscaglia V., Viviani M., Buscaglia M. T., Mitoseriu L., Testino A., Nygren M., Johnsson M. and Nanni P. *Phys. Rev. B* 2004, 70, 024107.
- 5) **I5** Drezner Y. and Berger S. *J. Appl. Phys.* 2003, 94, 6774.
- 6) **I6** Yu T., Shen Z. X., Toh W. S., Xue J. M., and Wang J. *J. Appl. Phys.* 2003, 94, 618.
- 7) **I7** Jiang B., Peng J. L., Bursill L. A. and Zhong W. L. *J. Appl. Phys.* 2000, 87, 3462.
- 8) **I8** Kohiki S., Takada S., Shimizu A., Yamada K., Higashijima H. and Mitome M. *J. Appl. Phys.* 2000, 87, 474.
- 9) **I9** Kumzerov Yu. A. and Vakhrushev S. B. "Nanostructures within porous materials," in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited. by Nalwa H. S. American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, California, 2003.
- 10) **I10** Siliruk C. *9th APCCHE (Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering) Congress and CHEMECA* 2002, 727
- 11) **I11** Kisler J.M., Stevens G.W. and O'Connor A.J. *Mater. Phys. Mech.* 2001, 4, 89.
- 12) **I12** Corma A. *Topic in Catalysis* 1997, 4, 249.
- 13) **I13** Alba-Simionesco C., Coasne B., Dosseh G., Dudziak G., Gubbins K. E., Radhakrishnan R. and Sliwinska-Bartkowiak M. *J. Phys.: Condens. Matter* 2006, 18, R15.
- 14) **I14** Christenson H. K. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001, 13, R95.
- 15) **I15** Warnock J., Awschalom D. D. and Shafer M. W. *Phys. Rev. Lett.* 1986, 57, 1753.
- 16) **I16** Charnaya E. V., Tien C., Lin K. J. and Kumzerov Yu. A. *Phys. Rev. B* 1998, 58, 11089.
- 17) **I17** Liu Z. W., Bando Y., Mitome M. and Zhan J. H. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 095504.
- 18) **I18** Tien C., Wur C. S., Lin K., Jcharnaya E. V. and Kumzerov Yu. A. *Phys. Rev. B* 2000, 61, 14833.
- 19) **I19** Krakoviack V. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 94, 065703.
- 20) **I20** Swenson J. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004, 16, S5317.
- 21) **I21** Valiullin R. and Furo I. *Phys. Rev. E* 2002, 66, 031508.
- 22) **I22** Grigalaitis R. „Polinių nanosričių dinamikos dielektrinė spektroskopija Feroelektriniuose relaksoriuose“, Daktaro disertacija, Vilnius 2008.
- 23) **A1** Gelb L. D., Gubbins K. E., Radhakrishnan R. and Sliwinska-Bartkowiak M. *Rep. Prog. Phys.* 1999, 62, 1573.
- 24) **A2** Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W., Everett D. H., Haynes J. H., Pernicone N., Ramsay J. D. F., Sing K. S. W. And Unger K. K. *Pure & Appl. Chem.* 1994, 66, No. 8, 1739.
- 25) **B1** <http://www.chemistry.wustl.edu/~gelb/cpg.html#publications>.
- 26) **B2** Gelb L. D. and Gubbins K. E. *Langmuir*, 1998, 14 (8), 2097–2111.
- 27) **B3** <http://glassproperties.com/phase-separation/>.

- 28) **C1** Vakhrushev S. “*Ferroelectric and Magnetic Materials in Confinement*” seminaro medžiaga.
- 29) **C2** Wilson S.T., Lok B. M., Messina C. A., Cannon T. R., Flanigen E. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 1146.
- 30) **C3** Davis M. E., Saldarriaga C., Montes C., Graces J. M., Crowder J. A., *Nature*, 1988, 331, 698.
- 31) **C4** Estermann M., McCusker L. B., Baerlocher C., Merrouche A., Kessler H. *Nature*, 1991, 352, 320.
- 32) **C5** Jones R. H., Thomas J. M., Chen J., Xu R., Huo Q., Li S., Ma Z., Chippindale A. M. *J. Solid State Chem.*, 1993, 102, 204.
- 33) **C6** Iler R. K. “*The Chemistry of silica*”, J. Wiley and Sons Inc., 1979.
- 34) **C7** Wefers K., Misra C. “*Oxides and Hydroxides of Alumina*”; Alcoa Technical Paper No. 19, Revised, Alcoa Laboratories, 1987.
- 35) **C8** Yanagisawa T., Schimizu T., Kuroda K., Kato C. *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 1990, 988.
- 36) **C9** Pinnavia T. *J. Science*, 1983, 220, 365.
- 37) **C10** Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. *Nature* 1992, 359, 710.
- 38) **C11** Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C. *U. S. Patent*, 1992, US5,098,684.
- 39) **C12** Beck J. S., Chu C. T., Johnson I. D., Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth, W. J., Vartuli J. C. *U. S. Patent*, 1992, 5, 145, 816.
- 40) **C13** Beck J. S., Calabro D. C., McCullen S. B., Pelrine B. P., Schmitt J. D., Vartuli J. C. *U. S. Patent*, 1992, US 5, 145, 816.
- 41) **C14** Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- 42) **C15** Yang C.M. and Chao K. J. *J. Chinese Chemical Society*, 2002, 49, 883-893.
- 43) **C16** Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Feng P., Gier T. E., Sieger P., Leon R., Petroff P. M., Schuth F., Stucky G. D. *Nature*, 1994, 368, 317.
- 44) **C17** Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Demuth D. G., Feng P., Gier T. E., Sieger P., Firouzi A., Chmelka B. F., Schuth F., Stucky G. D. *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1176.
- 45) **C18** Luan Z., He H., Zhou W., Cheng C-F., Klinowski J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, 91, 2955.
- 46) **C19** Chen C-Y., Xiao Si-Q., Davis M. E. *Microporous Mater.*, 1995, 4, 1.
- 47) **C20** On D. T., Zaidi S. M. J., Kaliaguine S. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 1998, 22, 211.
- 48) **C21** Landau M. V., Varkey S. P., Herkowitz M., Regev O., Pevzner S., Sen T., Luz Z. *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, 33, 149.
- 49) **C22** Lin W., Cai Q., Pang W., Yue Y., Zou B. *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, 33, 187.
- 50) **C23** Perez C. N., Moreno E., Henriques C. A., Valange S., Gabelica Z., Montero J. L. F. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, 41, 137.
- 51) **C24** Chen C.-Y., Brukett S. L., Li H. -X., Davis M. E. *Microporous Mater.*, 1993, 2, 27.
- 52) **C25** Huo Q., Margolese D. I., Stucky G. D. *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1147.
- 53) **C26** Edler K., White J. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 155.

- 54) **C27** Setoguchi Y. M., Teraoka Y., Moriguchi I., Kagawa S., Tomonaga N., Yasutake A., Izumi J. *J. Porous Mater.*, 1997, 4, 129.
- 55) **C28** Voegtlin A. C., Matijasic A., Patarin J., Sauerland C., Grillet Y., Huve L. *Microporous Mater.*, 1997, 10, 137.
- 56) **C29** Chatterjee M., Iwasaki T., Hayashi H., Onodera Y., Ebina T., Nagase T. *Catal. Lett.*, 1998, 52, 21.
- 57) **C30** Vartuli J. C., Schmitt K. D., Kresge C. T., Roth W. J., Leonowicz M. E., McCullen S. B., Hellring S. D., Beck J. S., Schlenker J. L., Olson D. H., Sheppard E. W. *Chem. Matter.*, 1994, 6, 2317.
- 58) **C31** Khushalani D., Kuperman A., Ozin G. A., Tanaka K., Garces J., Olken M.M., Coombs N. *Adv. Mater.*, 1995, 7, 842.
- 59) **C32** Zhao S. X., (Max) Lu G. Q., Millar G. J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 2075.
- 60) **C33** Chen X., Huang L., Li Q. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 8460.
- 61) **C34** Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Feng P., Gier T. E., Sieger P., Leon R., Petroff P. M., Schuth F., Stucky G. D. *Nature*, 1994, 368, 317.
- 62) **C35** Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Demuth D. G., Feng P., Gier T. E., Sieger P., Firouzi A., Chmelka B. F., Schuth F., Stucky G. D. *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1176.
- 63) **C36** Tanev P. T., Pinnavaia T. J. *Science*, 1995, 267, 865.
- 64) **C37** Auvray X., Petipas C., Anthore R., Rico I., Lattes A.J. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 7458.
- 65) **C38** Inagaki S., Sakamoto Y., Fukushima Y., Terasaki O. *Chem. Mater.* 1996, 8, 2089.
- 66) **C39** Vartuli J. C., Roth W. J., Beck J. S., McCullen S. B., Kresge C. T. *Molecular Sieves*; Springer-Verlag: Berlin, 1998; 1, 97.
- 67) **C40** Davis M. E., Burkett S. L. *Zeolites* 1995, 12, 33.
- 68) **C41** Selvam P., Bhatia S. K. and Sonwane C. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 3237-3261.
- 69) **C42** Mantri K., M.Sc. "MCM-41 As An Adsorbent, Catalyst and/or Catalyst Support" Doctoral Thesis 2001.
- 70) **C43** Tomic E. A. *J. Appl. Polym. Sci.* 1965, 9, 3745-3752.
- 71) **C44** Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M. and Yaghi O. M. *Nature* 1999, 402, 276-279.
- 72) **C45** Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., Keefe M. O and Yaghi O. M. *Science* 2002, 295, 469-472.
- 73) **C46** Yaghi O. M., Eddaoudi M., Li H., Kim J. and Rosi N. WO 2002/088148, 2002, University of Michigan.
- 74) **C47** Chae H. K., Siberio-Perez D. Y., Kim J., Go Y. B., Eddaoudi M., Matzger A. J., O'Keeffe M. and Yaghi O. M., *Nature* 2004, 427, 523-527.
- 75) **C48** Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K. and Pastre J. *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 626-636
- 76) **C49** Kitagawa S., Kitaura R. and Noro S. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 2334-2375.
- 77) **D1** Booth H. F. and Strange J. H. *Mol. Phys.* 1998, 93, 263.
- 78) **D2** Hansen E. W., Schmidt R., Stocker M. and Akporiaye D. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 4148.
- 79) **D3** Hansen E. W., Stocker M. and Schmidt R. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 2195.

- 80) **D4** Hansen E. W., Simon C., Haugsrud R., Raeder H. and Bredesen R. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 12396.
- 81) **D5** Strange J. H., Rahman M. and Smith E. G. *Phys. Rev. Lett.* 1993, 71, 3589.
- 82) **D6** Tell J. L., Maris H. J. and Seidel G. M. *Phys. Rev. B* 1983, 28, 5122.
- 83) **D7** Krim J., Coulomb J. P. and Bouzidi J. *Phys. Rev. Lett.* 1987, 58, 583.
- 84) **D8** Maris H. J. and Seidel G. M. *Phys. Rev. B* 1990, 41, 7167.
- 85) **D9** Sokol P. E., MaW J., Herwig K. E., SoonW. M., Wang Y., Koplik J. and Banavar J. R. *Appl. Phys. Lett.* 1992, 61, 777.
- 86) **D10** Molz E., Wong A. P. Y., Chan M. H. W. and Beamish J. R. *Phys. Rev. B* 1993, 48, 5741.
- 87) **D11** Unruh K. M., Huber T. E. and Huber C. A. *Phys. Rev. B* 1993, 48, 9021.
- 88) **D12** Overloop K. and Van Gerven L. *J. Magn. Reson. A* 1993, 101, 179.
- 89) **D13** Edler K. J., Reynolds P. A., Trouw F. and White J. W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1996, 155.
- 90) **D14** Morishige K. and Nobuoka K. *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 6965.
- 91) **D15** Sliwinska-Bartkowiak M., Gras J., Sikorski R., Radhakrishnan R., Gelb L. D. and Gubbins K. E. *Langmuir* 1999, 15, 6060.
- 92) **D16** Kumacheva E. and Klein J. *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 7010.
- 93) **D17** Klein J., Perahia D. and Warburg S. *Nature* 1991, 352, 143.
- 94) **D18** Klein J. and Kumacheva E. *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 6996.
- 95) **D19** Radhakrishnan R., Gubbins K. E. and Sliwinska-Bartkowiak M. *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 1147.
- 96) **D20** Radhakrishnan R., Gubbins K. E. and Sliwinska-Bartkowiak M. *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89, 076101.
- 97) **D21** Watanabe A. and Kaneko K. *Chem. Phys. Lett.* 1999, 305, 71.
- 98) **D22** Kaneko K., Watanabe A., Iiyama T., Radhakrishnan R. and Gubbins K. E. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 7061.
- 99) **D23** Sliwinska-Bartkowiak M., Radhakrishnan R. and Gubbins K. E. *Mol. Simul.* 2001, 27, 323.
- 100) **D24** Sliwinska-Bartkowiak M., Dudziak G., Sikorski R., Gras R., Gubbins K. E. and Radhakrishnan R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 1179.
- 101) **D25** Sliwinska-Bartkowiak M., Dudziak G., Sikorski R., Gras R., Radhakrishnan R. and Gubbins K. E. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 950.
- 102) **D26** Hung F. R., Dudziak G., Sliwinska-Bartkowiak M. and Gubbins K. E. *Mol. Phys.* 2004, 102, 223.
- 103) **D27** Dosseh G. and Fuchs A. H. *Z. Naturf. A* 1991, 46, 917.
- 104) **D28** Dosseh G., Xia Y. and Alba-Simionesco C. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 6445.
- 105) **D29** Jackson C. L. and McKenna G. B. *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 9002.
- 106) **D30** Morishige K. and Kawano K. *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 11023.
- 107) **D31** Mu R., Xue Y., Henderson D. O. and Frazier D. O. *Phys. Rev. B* 1996, 53, 6041.
- 108) **D32** Gedat E., Schreiber A., Albrecht J., Emmler T., Shenderovich I., Findenegg G. H., Limbach H. H. and Buntkowsky G. *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 1977.
- 109) **D33** Bruni F., Ricci M. A. and Soper A. K. *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 1478.

- 110) **D34** Morineau D., Guegan R., Xia Y. and Alba-Simionesco C. *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 1466.
- 111) **D35** Bellissent-Funel M. C. *J. Mol. Liq.* 2002, 96/97, 287.
- 112) **D36** Hartnig C., Witshel W., Spohr E., Gallo P., Ricci M. A. and Rovere M. *J. Mol. Liq.* 2000, 85, 127.
- 113) **D37** Sklari S., Rahiala H., Stathopoulos V., Rosenholm J. and Pomonis P. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2001, 49, 1.
- 114) **D38** Baker J. M. and Behrens P. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 6226.
- 115) **D39** Morishige K. and Kawano K. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 4867.
- 116) **D40** Morishige K. and Iwasaki H. *Langmuir* 2003, 19, 2808.
- 117) **D41** Dore J., Webber B., Hartl M., Behrens P. and Hansen T. *Physica A* 2002, 314, 501.
- 118) **D42** Raviv U., Laurat P. and Klein J. *Nature* 2001, 413, 51.
- 119) **D43** Raviv U., Giasson S., Frey J. and Klein J. *J. Phys.: Condens. Matter* 2002, 14, 9275.
- 120) **D44** Morineau D., Dosse G., Alba-Simionesco C. and Llewellyn P. *Phil. Mag. B* 1999, 11/12, 1847.
- 121) **D45** Schreiber A., Ketelsen I. and Findenegg G. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 1185.
- 122) **D46** Faivre C., Bellet D. and Dolino G. *Eur. Phys. J. B* 1999, 7, 19.
- 123) **D47** Tombari E., Salvetti G., Ferrari C. and Johari G. P. *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 104712.
- 124) **D48** Buttet J., Car R. and Myles C. W. *Phys. Rev. B* 1982, 26, 2414.
- 125) **D49** Myles C. W. *Phys. Rev. B* 1982, 26, 2648.
- 126) **D50** Koga K., Zeng X. C. and Tanaka H. *Phys. Rev. Lett.* 1997, 76, 5262.
- 127) **D51** Koga K., Tanaka H. and Zeng X. C. *Nature* 2000, 408, 564.
- 128) **D52** Koga K. *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 10882.
- 129) **D53** Koga K. and Tanaka H. *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 104711.
- 130) **E1** Du Y.W., Xu M.X., Wu J., Shi Y.B., Lu H.X. *J. Appl. Phys.* 1991, 70, 5903.
- 131) **E2** Valiev R.Z., Vishnyakov Y.D., Mulyukov R.R., Fainshtein G.S. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1990, 117, 549.
- 132) **E3** Sun L., Searson P.C., Chien C.L. *Phys. Rev. B* 2000, 61, R6463.
- 133) **E4** Sun C.Q., Zhong W.H., Li S., Tay B.K. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 1080.
- 134) **E5** Sadeh B., Doi M., Shimizu T., Matsui M.J. *J Magn. Soc. Jpn.* 2000, 24, 511.
- 135) **E6** Ishikawa K., Yoshikawa K., Okada N. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 5852.
- 136) **E7** Zhong W.L., Jiang B., Zhang P.L., Ma J.M., Cheng H.M., Yang Z.H. *J. Phys. Condens Matter* 1993, 5, 2619.
- 137) **E8** Strukov B.A., Davitadze S.T., Kravchun S.N., Taraskin S.A., Goltzman M., Lemanov V.V. *J. Phys. Condens Matter* 2003, 15, 4331.
- 138) **E9** Chattopadhyay S., Ayyub P., Palkar V.R., Gurjar A.V., Wankar P.M., Multani M. *J. Phys. Condens Matter* 1997, 9, 8135.
- 139) **E10** Yu T., Shen Z.X., Toh W.S., Xue J.M., Wang J. *J. Appl. Phys.* 2003, 94, 618.
- 140) **E11** Jiang Q., Cui X.F., Zhao M. *Appl. Phys. A* 2004, 78, 703.
- 141) **E12** Li W.H., Yang C.C., Tsao F.C., Lee K.C. *Phys. Rev. B* 2003, 68, 184507.

- 142) **E13** Guo Y., Zhang Y.F., Bao X.Y., Han T.Z., Tang Z., Zhang L.X. *Science* 2005, 306, 1915.
- 143) **E14** Pogrebnnyakov A.V., Redwing J.M., Jones J.E., Xi X.X., Xu S.Y., Li Q. *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 4319.
- 144) **E15** Liu C., Bader S.D. *J. Appl. Phys.* 1990, 67, 5758.
- 145) **E16** Qiu Z.Q., Pearson J., Bader S.D. *Phys. Rev. Lett.* 1991, 67, 1646.
- 146) **E17** Qiu Z.Q., Pearson J., Bader S.D. *Phys. Rev. Lett.* 1993, 70, 1006.
- 147) **E18** Schneider C.M., Bressler P., Schuster P., Kirschner J. *Phys. Rev. Lett.* 1990, 64, 1059.
- 148) **E19** Huang F., Mankey G.J., Kief M.T., Willis R.F. *J. Appl. Phys.* 1993, 73, 6760.
- 149) **E20** Huang F., Kief M.T., Mankey G.J., Willis R.F. *Phys. Rev. B* 1994, 49, 3962.
- 150) **E21** Farle M., Baberschke K., Stetter U., Aspelmeier A., Gerhardt F. *Phys. Rev. B* 1993, 47, 11571.
- 151) **E22** Jiang J.S., Davidovic D., Reich D.H., Chien C.L. *Phys. Rev. Lett.* 1995, 74, 314.
- 152) **E23** Jiang J.S., Chien C.L. *J. Appl. Phys.* 1996, 79, 5615.
- 153) **E24** Banerjee R., Vasa P., Thompson G.B., Fraser H.L., Ayyub P. *Solid State Commun.* 2003, 127, 349.
- 154) **E25** Lines M. E., Glass A. M. “*Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*” Clarendon Press: Oxford, 1977.
- 155) **E26** Shaw T. M., Trolier-McKinstry S., McIntyre P. C. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2000, 30, 263-298.
- 156) **E27** Ahn C. H., Rabe K. M., Triscone J. M. *Science* 2004, 303, 488-491.
- 157) **E28** Fong D. D., Stephenson G. B., Streiffer S. K., Eastman J. A., Auciello O., Fuoss P. H., Thompson C. *Science* 2004, 304, 1650-1653.
- 158) **E29** Bune A. V., Fridkin V. M., Ducharme S., Blinov L. M., Palto S.P., Sorokin A. V., Yudin S. G., Zlatkin A. *Nature* 1998, 391, 874-877.
- 159) **E30** Jiang J., Krauss T. D., Brus L. E. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 11936-11941.
- 160) **E31** Tsunekawa S., Ito S., Mori T., Ishikawa K., Li Z.-Q., Kawazoe, Y. *Phys. Rev. B* 2000, 62, 3065-3070.
- 161) **E32** Ahn C. H., Tybell T., Antognazza L., Char K., Hammond R. H., Beasley M. R., Fischer O., Triscone J.-M. *Science* 1997, 276, 1100-1103.
- 162) **E33** Kalinin S. V., Bonnell D. A. *Phys. Rev. B* 2001, 63, 125411-23.
- 163) **E34** Kalinin S. V., Bonnell D. A. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 1116-1118.
- 164) **E35** Yadlovker D. and Berger S. *Phys. Rev. B* 2005, 71, 184112.
- 165) **E36** Mishina E. D., Vorotilov K. A., Vasiliev V. A., Sigov A. S., Ota N. and Nakabayashi S. *J. Exp. Theor. Phys.* 2002, 122, 582.
- 166) **E37** Poyato R. and Huey B.D. and Padture N.P. *J. Mater. Res.* 2006, 21, 547.
- 167) **E38** Geneste G., Bousquest E., Junquera J. and Chosez P. cond-mat/0503362 (unpublished).
- 168) **E39** Zhong W. L., Wang Y. G., Zhang P. L., & Qu B. D. *Phys. Rev. B* 1994, 50, 698.
- 169) **E40** Wang C. L. and Smith S. R. P. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1995, 7, 7163.
- 170) **E41** Glinchuk M. D. and Bykov P. I. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004, 16, 6779.

- 171) **F1** **Brilingas A., Davidovich R. L., Grigas J., Lapinskas S., Medkov M. A., Samulionis V. and Skritskii V.** *Phys. Stat. Sol. (a)* 1986, 96, 101.
- 172) **F2** **Greičius S.** “*CuInP₂(S_{0,98}Se_{0,02})₆ DIELEKTRINIAI SPEKTRAI*” Telekomunikacijų fizikos ir elektronikos bakalauro studijų programos baigiamasis darbas, 2005 Vilniaus Universitetas.
- 173) **F3** **Agilent 4284A PRECISION LCR METER OPERATION MANUAL**, Agilent Part No. 04284-90040, 2001.
- 174) **F4** **Agilent Technologies Impedance Measurement Handbook** July 2006.
- 175) **G1** **Chaplin M. F.**, Water’s hydrogen bond strength, In: *Water of Life: Counterfactual Chemistry and Fine-Tuning in Biochemistry*, ed. Ruth M. Lynden-Bell, Simon Conway Morris, John D. Barrow, John L. Finney, and Charles L. Harper, Jr. Book currently in preparation. arXiv:0706.1355 (2007). [Abstract]
- 176) **G2** **Mishima O. and Stanley H. E.** *Nature* 1998, 396, 26.
- 177) **G3** **Kohl I., Bachmann L., Hallbrucker A., Mayer E. and Loerting T.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3210-3220.
- 178) **G4** **Bhat S. N., Sharma A. and Bhat S. V.** *Phys Rev Lett.* 2005, **95**,235702.
- 179) **G5** **Smith R. S. and Kay B. D.** *Nature* 1999, 398, 788-791.
- 180) **G6** **Jenniskens P., Banham S. F., Blake D. F. and McCoustra M. R. S.** *J. Chem. Phys.* 1997, 107, 1232-1241.
- 181) **G7** **Debenedetti P. G. J.** *Phys.: Condens. Matter* 2003, 15, R1669.
- 182) **G8** **Sjostrom J., Swenson J., Bergman R. and Shigeharu S.** *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 154503.
- 183) **G9** **Ito K., Moynihan C. T. and Angell C. A.** *Nature* 1999, 398, 492.
- 184) **G10** **Faraone A., Liu L., Mou C.-Y., Yen C.-W. and Chen S.-H.** *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 10843.
- 185) **G11** **Liu L., Chen S.-H., Faraone A., Yen C.-W. and Mou C.-Y.** *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95, 117802.
- 186) **G12** **Mallamace F., Broccio M., Corsaro C., Faraone A., Wanderlingh U., Liu L., Mou C.-Y. and Chen S.-H.** *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95, 117842.
- 187) **G13** **Mamontov E.** *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 171101.
- 188) **G14** **Chen S. H., Liu L., Fratini E., Faraone A. and Mamontov E.** *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2006, 103, 9012.
- 189) **G15** **Xu L. M., Kumar P., Buldyrev S. V., Chen S. H., Poole P. H., Sciortino F., and Stanley H. E.,** *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2005, 102, 16558.
- 190) **G16** **Swenson J.** *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 189801.
- 191) **G17** **Cervený S., Colmenero J. and Alegria A.** *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 189802.
- 192) **G18** **Chen S. H., Liu L. and Faraone A.** *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 189803.
- 193) **H1** **Böhlmann W., Kaskel S., Sabo M. and Hunger J.** *Studies in Surface Science and Catalysis* 2007, 170 B, 2030-20.
- 194) **H2** **Bierwirth E.** “NMR studies on ferroelectrics in confined geometry” diploma thesis Institute of Experimental Physics II Leipzig May 28, 2004.
- 195) **H3** **Morishige K. and Nobuoka K.** *J.Chem.Phys.* 1997, 107 (17), 1.
- 196) **H4** **Gutina A., Axelrod E., Puzenko A., Pasek E.R., Kozlovich N., Feldman Y.** *N-Cryst Solids.* 1998, 235, 302.
- 197) **H5** **Ryabov Ya., Gutina A., Arkhipov V., Feldman Yu.,** *J. Phys. Chem.* 2001, 105, 1845-1850.

- 198) **H6** Oye G., Axelrod E., Feldman Y., Sjöblom J., Stöcker M. *Colloid Polym. Sci.* 2000, 278, 517.
- 199) **H7** Frunza L., Hendrik K., Frunza S. and Schonhals A. *J. Phys. Chem.* 2002, 106, 36.
- 200) **H8** Murrell J. N., Jenkins A. D. “*Properties of Liquids and solutions*”, 2nd Ed. John Wiley & Sons, Chichester, England, 1994.
- 201) **H9** Banys J., Lapinskas S., Kajokas A., Matulis A., Klimm C., Volkel G. and Klopperpieper A. *Phys. Rev. B* 2002, 66, 144113.
- 202) **H10** Kutnjak Z., Levstik A., Filipic C., Pirc R., Tadic B., Blinc R., Kabelka H., Fuith A. and Warhanek H. *J. Phys.:Condens. Matter* 1991, 3, 91.
- 203) **H11** Trybula Z., Schmidt V. H. and Drumheller J. H. *Phys. Rev. B* 1991, 43, 1287.
- 204) **H12** Jansson H. and Swenson J. *Eur. Phys.J. E* 2003, 12, s01, 013.
- 205) **H13** Bergman R. and Swenson J. *Nature* 2000, 403, 20.
- 206) **H14** Macutkevicius J., Banys J., Matulis A. *Nonlinear analysis: modeling and control*, 2004, 9, No.1, 75-88.
- 207) **H15** Wubbenhorst M., van Turnhout J., *Journal of Non-Crystalline Solids* 2002, 305, 40–49.
- 208) **H16** Frunza L., Hendrik K., Frunza S. and Schonhals A. *J. Non-Cryst. Solids* 2002, 303, 307-310.
- 209) **H17** Aliev F. M., Nazario Z. and Sinha G. P. *J. Non-Cryst. Solids* 2002, 305, 218.
- 210) **H18** Ryabov Y., Puzenko A. and Feldman Y. *Physical Review B* 2004, 69, 014204.
- 211) **J1** Sun Y., Yinghong Y. and Gao Z. *Applied Catalysis A* 1997, 161, 121-127.
- 212) **J2** Kim J. M., Kwak J. H., Jun S. and Ryoo R. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 16742-16747.
- 213) **J3** Yiu H.H.P. and Brown D.R. *Catalysis Letters* 1998, 56, 57–64.
- 214) **J4** Frunza L., Schonhals A., Kosslick H. and Frunza S. *Eur. Phys. J.* 2008, 26, 379–386.
- 215) **J5** Spanoudaki A., Albela B., Bonneviot L. and Peyrard M. *Eur. Phys. J.* 2005, 17, 21-27.
- 216) **J6** Frunza L., Kosslick H., Pitsch I., Frunza S. and Schonhals A. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 9154-9159.
- 217) **J7** Frunza L., Schonhals A., Frunza S., Parvulescu V. I., Cojocaru B., Carriazo D., Martin C. and Rives V. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 5166-5175.
- 218) **K1** Torrie B. H., Binbrek O. S., Strauss M. and Swainson I. P. *Journal of Solid State Chemistry* 2002, 166, 415–420.
- 219) **K2** Moreno A.J., Colmenero J., Alegria A., Alba-Simionesco C., Dosseh G., Morineau D. and Frick B. *Eur. Phys. J.* 2003, 12, s01, 011.
- 220) **K3** Morineau D., Xia Y. and Alba-Simionesco C. *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 8966.
- 221) **K4** Morineau D. and Alba-Simionesco C. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 9389.
- 222) **K5** Guegan R., Morineau D., Alba-Simionesco C. *Chemical Physics* 2005, 317, 236–244.
- 223) **K6** Kosztolanyi T., Bako I. and Palinka G. *J. Chem. Phys.* 2003, 10, 118.

- 224) **L1** Schildkamp W. and Spilker J. Z. *Kristalogr.* 1984, 168, 159.
- 225) **L2** Fehst I., Paasch M., Hutton S.L., Braune M., Böhmer R., Loidl A., Dörfel M., Narz Th., Haussühl S. and McIntyre G. J. *Ferroelectrics* 1993, 138, 1.
- 226) **L3** Santos M.L., Kiat J. M., Almeida A., Chaves M.R., Klöpperpieper A. and Albers J. *Phys. Stat. Solidi (a)* 1995, 189, 371.
- 227) **L4** Sobiestianskas R., Grigas J., Czapla Z. and Dacko S. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1993, 136, 223.
- 228) **L5** Cach R., Dacko S. and Czapla Z. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1995, 148, 585.
- 229) **M1** Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III: Crystal and Solid State Physics, III/3, Springer-Verlag, Berlin, 1969.
- 230) **M2** Merz W. J. *Phys. Rev.* 1949, 76, 1221.
- 231) **M3** Hlinka J., Ostapchuk T., Nuzhnyy D., Kužel P. and Petzelt J. “Terahertz Ferroelectric Phase-Transition Dynamics in BaTiO₃” RCBJSF-9, Vilnius, June 2008
- 232) **M4** Carlsson L. *Acta Cryst.* 1966, 20, 459.
- 233) **M5** Spanier J. E., Kolpak A. M., Urban J. J., Grinberg I., Ouyang L., Yun W. S., Rappe A. M., and Park H. *Nano Lett.* 2006, 6, 4.
- 234) **M6** Hong J. and Fanga D. *Applied Physics Letters* 2008, 92, 012906.
- 235) **M7** Hernandez B. A., Chang K. S., Fisher E. R. and Dorhout P. K. *Chem. Mater.* 2002, 14, 480.
- 236) **N1** Durand D., Denoyer F., Currat R. and Lambert M. Chapter13 “Incommensurate Phases in Dielectrics 2” Elsevier 1986.
- 237) **N2** Rysiakiewicz-Pasek E., Maczka M. and Urbanowicz A. *Phys. Stat. Sol. (c)* 2007, 4, No. 3, 757– 760 / DOI 10.1002/pssc.200673830.
- 238) **N3** Rysiakiewicz-Pasek E., Poprawski R., Polanska J., Urbanowicz A., Sieradzki A. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2006, 352, 4309–4314.
- 239) **N4** Borisov S., Hansen T., Kumzerov Yu., Naberezhnov A., Simkin V.,
- 240) Smirnov O., Sotnikov A., Tovar M., Vakhrushev S. *Physica B* 2004, 350, e1119–e1121.
- 241) **N5** Baryshnikov S. V., E. Stukov V., Charnaya E. V., Tien C., Lee M. K., Böhlmann W. and Michel D. *Physics of the Solid State* 2006, 48, No. 3, 593–599.
- 242) **N6** Tien C., Charnaya E. V., Lee M. K., Baryshnikov S. V., Sun S. Y., Michel D., and Böhlmann W. *Physical Review B* 2005, 72, 104105.
- 243) **N7** Baryshnikov S.V., Borisov B.F., Gartvik A.V., Gorchakov A.G., Kamzolova T.F., Charnaya E.V, Böhlmann W., Michel D. XVIII Session of the Russian Acoustical Society Taganrog, September 11-15, 2006.
- 244) **N8** Fokin A.V., Kumzerov Yu. A., Okuneva N.M., Naberezhnov A. A. and Vakhrushev S. B. *Physical Review Letters* 2006, 89, 17.
- 245) **N9** Naberezhnov A., Fokin A., Kumzerov Yu., Sotnikov A., Vakhrushev S., and Dorner B. *Eur. Phys. J. E* 2003, 12, s01, 006.
- 246) **N10** Beskrovny A., Golosovsky I., Fokin A., Kumzerov Yu., Kurbakov A., Naberezhnov A., Vakhrushev S. *Appl. Phys. A* 2002, 74, S1001–S1003 / (DOI) 10.1007/s003390201600.
- 247) **N11** Vakhrushev S. B., Kumzerov Yu. A., Fokin A., Naberezhnov A.A., Zalar B., Lebar A., and Blinc R. *Phys. Rev. B* 2004, 70, 132102.
- 248) **N12** Kutnjak Z., Vodopivec B., Blinc R., Vakhrushev S. B. *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 084708.

249) **Kinka M., Banys J. and Naberezhnov A.** “Dielectric Properties Of NaNO_2 And NaNO_3 Confined in Porous Glass” *Ferroelectrics*, man. Nr P051, in press.