

WSTĘP	5
ROZDZIAŁ 2. PRZEJŚCIA FAZOWE	7
2.1 MATERIAŁY FERROICZNE	7
2.2 PRZEJŚCIA FAZOWE.....	8
2.2.1 Idea Landaua przejść fazowych	9
ROZDZIAŁ 3. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE KRYSTAŁÓW TEA_2MnCl_4	23
3.1. CHARAKTERYSTYKA RODZINY KRYSTAŁÓW TEA_2MnCl_4	23
3.2. WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE KRYSTAŁÓW TEA_2MnCl_4	27
3.2.1. Rozszerzalność termiczna	27
3.2.2. Ciepło właściwe	28
3.3. WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE	29
3.3.1. Przenikalność elektryczna.....	29
3.4. WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE.....	31
ROZDZIAŁ 4. ZASTOSOWANE TECHNIKI POMIAROWE	33
4.1. BADANIA STRUKTURALNE.....	33
4.2. BADANIA SPEKTROSKOPOWE	35
4.2.1. Spektroskopia Ramanowska i IR	35
4.3. POMIARY CIEPŁA WŁAŚCIWEGO	41
4.4. BADANIA ROZSZERZALNOŚCI TERMICZNEJ	43
4.5. POMIARY PODATNOŚCI MAGNETYCZNEJ	45
4.6. HODOWLA KRYSTAŁÓW	46
ROZDZIAŁ 5. WYNIKI POMIARÓW	48
5.1. BADANIA STRUKTURALNE.....	48
5.1.1. Analiza obrazów dyfrakcyjnych.....	48
5.1.2. Struktura fazy wysokotemperaturowej.....	52
5.1.3. Zależność stałych sieciowych kryształów TEA_2MnCl_4 od temperatury	59
5.2. POMIARY W PODCZERWIENI I ROZPRASZANIA RAMANA	60
5.2.1. Zależność widm rozpraszania Ramana i podczerwieni od temperatury.....	65
5.3. WYNIKI BADAŃ KALORYMETRYCZNYCH	68
5.4. WYNIKI POMIARÓW ROZSZERZALNOŚCI TERMICZNEJ	73
5.5. POMIARY EPR	78

SPIS TERŚCI

5.5.1. Widma EPR w temperaturze pokojowej	79
5.5.2. Zależność widm EPR od temperatury	85
5.6. POMIARY MAGNETYCZNE	86
WNIOSKI	90
DODATEK A	93
DODATEK B	95
SPIS TABEL	98
SPIS LITERATURY	99

Wstęp

Kryształy $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{MnCl}_4$ ($\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$) należą do licznej rodziny kryształów o ogólnym wzorze A_2XB_4 wykazującej interesujące ze względu na poznawcze i aplikacyjne właściwości fizyczne.

Jednymi z lepiej poznanych kryształów należących do rodziny A_2XB_4 są kryształy $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CuCl}_4$ ($\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$). W kryształach tych obserwowane jest przejście fazowe pierwszego rodzaju w temperaturze 258 K do niewłaściwej fazy ferroelastycznej oraz anomalie właściwości fizycznych w pobliżu temperatury około 200 K, których nie można uznać za objawy przejścia fazowego. Symetria kryształów $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ w otoczeniu tych anomalii nie ulega zmianie, dlatego uznano je i opisano jako ponadkrytyczny ślad izostrukuralnego przejścia fazowego (zespół zjawisk fizycznych analogicznych do tych jakie zachodzą w układzie ciec–gaz w temperaturze nieco wyższej od temperatury krytycznej). Warto podkreślić, że przemiany izostrukuralne oraz zwiążanie z nimi zjawiska ponadkrytyczne bardzo rzadko występują w ciele stałym.

Z bardzo skromnych dostępnych w literaturze danych wynika, że w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ występują dwa przejścia fazowe pierwszego rodzaju oraz że kryształy te są izomorficzne z kryształami $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ [1]–[5]. Zarówno stałe sieciowe obu kryształów, jak i promienie jonowe Cu^{++} i Mn^{++} są zbliżone, przyjęto, że zarówno zmiany struktury, jak i mechanizmy przemian fazowych w obu kryształach są takie same. Jeśli dodatkowo uwzględnimy, że hodowla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ jest znacznie trudniejsza niż kryształów $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$, to zrozumiałe stają się przyczyny istnienia w literaturze tylko nielicznych doniesień na temat właściwości fizycznych i przemian fazowych w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$.

Porównując fragmentaryczne wyniki badań dylatometrycznych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ z wynikami uzyskanymi dla kryształów $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ łatwo zauważyć zasadnicze różnice w zmianach struktury tych kryształów podczas przemian fazowych. Wnioski na temat analogii zmian struktury oraz mechanizmów przemian fazowych zawarte w literaturze prawdopodobnie były nieuzasadnione.

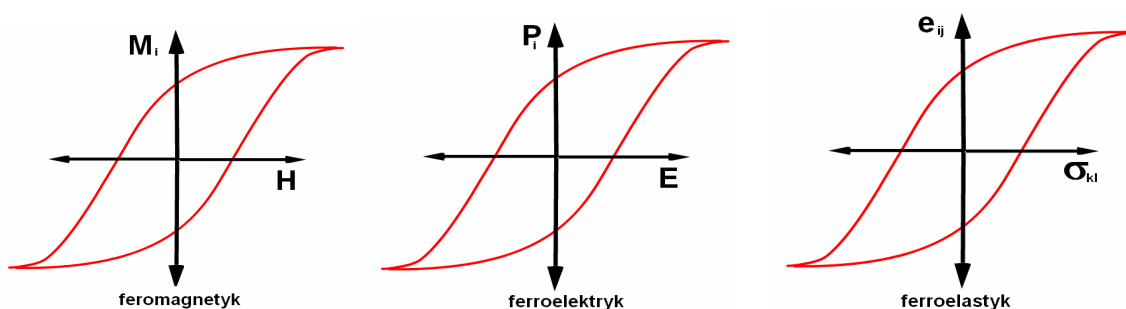
Warto również zwrócić uwagę na to, że kryształy $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ zawierają jon Mn^+ , który bardzo silnie wpływa na właściwości magnetyczne różnego typu

materiałów. W literaturze brak jest danych na temat właściwości magnetycznych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ oraz $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$. Biorąc pod uwagę przytoczone argumenty wykonanie obszernego programu badań strukturalnych, badań właściwości fizycznych (w tym badań magnetycznych) kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wydaje się problemem niezwykle interesującym. Wymienione badania stanowiące cel niniejszej pracy powinny dostarczyć informacji, które wniosą istotny wkład do wyjaśnienia mechanizmów przemian fazowych oraz opisu ich właściwości fizycznych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ oraz całej rodziny materiałów typu A_2BX_4 .

Rozdział 2. Przejścia fazowe

2.1 Materiały ferroiczne

Od dawna wiadomo, że niektóre materiały można trwale namagnesować lub zmienić kierunek ich namagnesowania za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. Materiały te nazwano ferromagnetykami od łacińskiej nazwy głównego składnika materiałów wykazujących własności magnetyczne (łac. *ferrum*–żelazo). W XX wieku odkryto materiały, w których za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego można zmienić kierunek polaryzacji dielektrycznej. Materiały te nazwano ferroelektrykami [6]. Istnieją również materiały, w których deformację spontaniczną można zmienić za pomocą zewnętrznych naprężeń mechanicznych. Materiały te nazywane są ferroelastykami. Zarówno zależności namagnesowania M od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego H , polaryzacji dielektrycznej P od natężenia pola elektrycznego E , jak i deformacji e_{ij} od naprężeń mechanicznych σ_{kl} nie są liniowe, lecz mają charakter pętli histerezy [7]–[13]. Na rysunku 2.1 pokazano schematycznie pętle histerezy dla różnego typu materiałów ferroicznych.



Rys. 2.1. Pętle histerezy dla różnego typu materiałów ferroicznych.

Mimo iż efekty charakterystyczne dla materiałów ferroelastycznych były obserwowane wcześniej przez mineralogów oraz metalurgów, to pojęcie ferroeelastyczności zostało po raz pierwszy wprowadzone przez Aizu [8], [9] na przełomie lat 60 i 70.

Kryształ jest ferroelastycznym, jeżeli w nieobecności zewnętrznych naprężeń mechanicznych ma co najmniej dwa lub więcej stanów orientacyjnych (domen) i może być przeprowadzony z jednego stanu do drugiego przez przyłożenie naprężenia mechanicznego. Stany orientacyjne charakteryzują się taką samą strukturą krystaliczną, natomiast różnią się składowymi tensora deformacji mechanicznej. Jeżeli do kryształu ferroelastycznego przyłożymy odpowiednie zewnętrzne naprężenia mechaniczne, to w sposób odwracalny można przeprowadzić kryształ z jednego stanu orientacyjnego w drugi. Po przejściu z fazy para do fazy ferroelastycznej pojawia się struktura domenowa. Dwie sąsiednie domeny rozdzielają ściany domenowe. Liczbę możliwych stanów orientacyjnych w fazie ferroelastycznej określa stosunek liczby elementów symetrii w fazie para do liczby elementów symetrii fazy ferroelastycznej.

2.2 Przejścia fazowe

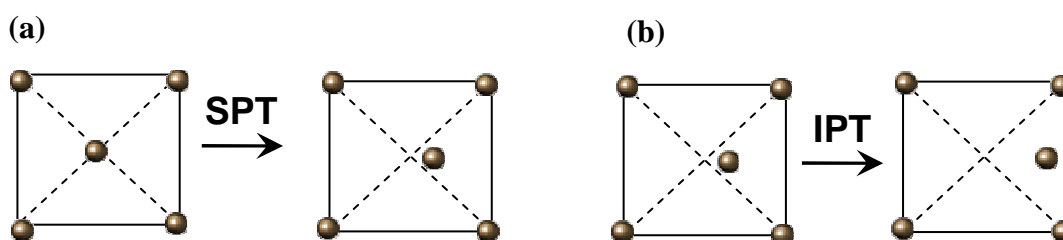
Pierwszą próbą opisania przejść fazowych był model zaproponowany przez Ehrenfesta (1933), który wiązał rodzaj przejścia fazowego z nieciągłością pochodnych potencjału termodynamicznego. Jeśli pierwsza pochodna potencjału termodynamicznego wykazuje nieciągłość, wówczas mówimy o przejściach fazowych I rodzaju. Jeśli nieciągłość wykazuje druga pochodna, to mówimy o przemianie II rodzaju [7]–[13].

Kryterium przejść fazowych według Ehrenfesta można więc sformułować następująco:

przejście fazowe jest n -rodzaju, jeżeli potencjał termodynamiczny wraz z jego $(n-1)$ pochodną są ciągłymi funkcjami, natomiast n -ta pochodna jest funkcją nieciągłą.

Istnieją również inne klasyfikacje przejść fazowych np. wg Münstera (1969), zgodnie z którą przejścia fazowe są klasyfikowane w zależności od charakteru zmian ciepła właściwego i entalpii z temperaturą [7], [13].

Ze względu na zmiany symetrii, przejścia fazowe dzieli się na przejścia związane ze zmianą symetrii układu – przejścia strukturalne, oraz przejścia podczas których symetria układu nie ulega zmianie – przejścia izostrukturalne (izomorficzne). Przejścia fazowe izostrukturalne w ciałach stałych należą do rzadkości, natomiast w przyrodzie spotykane są bardzo często, np. przejście typu cieczer–gaz. Na rysunku 2.2 zilustrowano schematycznie różnicę między strukturalnym przejściem fazowym a przejściem izostrukturalnym.



Rys. 2.2. Schematyczna ilustracja: (a) strukturalnego przejścia fazowego (SPT) oraz (b) izostrukturalnego przejścia fazowego (ISP)

Z rysunku 2.2a wynika, że przesunięcie molekuly znajdującej się w środku kwadratu powoduje zmianę symetrii układu. Pozostają tylko dwa elementy symetrii E oraz m_2 . Z rysunku 2.2b wynika, że dalsze, nawet znaczne, przesunięcie tej molekuly nie zmienia symetrii układu. Zdecydowaną większość przejść fazowych stanowią przejścia fazowe strukturalne.

Ze względu na mechanizm przemiany fazowej przejścia można podzielić na dwa typy:

- translacyjne (przesunięcie)
- porządek – nieporządek.

2.2.1 Idea Landaua przejść fazowych

Podstawowe idee termodynamicznego opisu przejść fazowych sformułował w 1937 roku Landau. Ginzburg i Devonshire (niezależnie) [10], [11] podali termodynamiczną teorię ferroelektryków wykorzystując tezę sformułowaną przez Landaua.

Większość właściwości fizycznych kryształów w otoczeniu przejść fazowych można opisać za pomocą teorii Landaua. Teoria ta zakłada istnienie wielkości termodynamicznej, której niewielka zmiana powoduje zmianę symetrii układu, czyli nieznaczna zmiana ilościowa powoduje jakościowe zmiany właściwości tego układu. W literaturze tę wielkość nazywa się parametrem porządku lub parametrem uporządkowania. W założeniu teorii Landaua przemiana fazowa zachodzi w wyniku zmiany symetrii układu. Z punktu widzenia teorii makroskopowych zniknięcie parametru porządku jest związane z podwyższeniem symetrii, czyli z pojawieniem się jakiegoś nowego elementu symetrii. Jeśli przy zmianie temperatury parametr uporządkowania η zmienia się skokowo, to mówimy o przemianie fazowej I rodzaju, w której w określonym zakresie temperatur jest możliwe współistnienie dwóch faz (uporządkowanej i nieuporządkowanej), a funkcje termodynamiczne są niejednoznaczne. W przypadku przemian II rodzaju zarówno parametr porządku η , jak i funkcje termodynamiczne zmieniają się w sposób ciągły, natomiast skoku doznają ich pochodne (przenikalność elektryczna, pojemność cieplna itp.). Podczas przejść fazowych II rodzaju powinien istnieć związek między symetrią układu w jednej i drugiej fazie, podczas gdy dla przejść fazowych I rodzaju nie ma żadnych fizycznych powodów, aby można było szukać związku między symetriami obu faz.

Parametr porządku opisujący zmianę symetrii układu ma następujące własności:

- W fazie o wyższej symetrii (symetrycznej, nieuporządkowanej) parametr porządku η musi zniknąć, a w fazie uporządkowanej (o niższej symetrii tj. w fazie niesymetrycznej) przyjmuje wartości różne od zera.
- Parametr porządku η musi dążyć do zera w sposób ciągły, gdy $T \rightarrow T_c$ od strony temperatur, w których istnieje faza symetryczna (warunek ten dotyczy przejść fazowych II rodzaju). Dla przejść fazowych I rodzaju wprowadza się parametr porządku, który w pobliżu punktu krytycznego zmienia się skokowo.
- Poniżej punktu krytycznego parametr uporządkowania w tych samych warunkach może przybierać dwie lub więcej wartości.

W teorii Landaua gęstość potencjału termodynamicznego zależy zarówno od temperatury (T), ciśnienia (p), składu, jak i od parametru porządku η . Potencjał termodynamiczny układu można przedstawić następująco:

$$\Phi = \Phi(p, T, \eta), \quad 2.1$$

gdzie η jest parametrem porządku, który może być jedno, dwu lub więcej składnikowy. Należy podkreślić, że potencjał termodynamiczny (2.1) opisuje właściwości faz niesymetrycznych oraz symetrycznych. Takie stwierdzenie narzuca ważne ograniczenie dla zależności potencjału termodynamicznego Φ od parametru porządku η . Potencjał termodynamiczny musi spełniać następującą zależność:

$$\Phi(\eta) = \Phi(\eta^*), \quad 2.2$$

gdzie η^* jest parametrem porządku transformowanym przez operacje symetrii [8], [9], [12] – [18]. Parametr porządku przyjmuje takie wartości, aby były spełnione warunki stabilności układu, tzn.

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0, \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} > 0. \end{cases} \quad 2.3$$

Potencjał termodynamiczny można rozwinąć w szereg potęgowy względem parametru porządku η , gdyż parametr ten w pobliżu temperatury przemiany fazowej przyjmuje małe wartości. Rozwinięcie to dla jednoskładnikowego parametru porządku ma postać

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + \frac{d\Phi}{d\eta}\Big|_{\eta=\eta_0} (\eta - \eta_0) + \frac{d^2\Phi}{d\eta^2}\Big|_{\eta=\eta_0} (\eta - \eta_0)^2 + \dots + \frac{d^n\Phi}{d\eta^n}\Big|_{\eta=\eta_0} (\eta - \eta_0)^n, \quad 2.4$$

gdzie: Φ_0 oznacza potencjał termodynamiczny w fazie nieuporządkowanej (prototypowej).

Dla potencjału termodynamicznego niezmienniczego względem zmiany znaku parametru porządku, tj. $\Phi(\eta) = \Phi(-\eta)$, rozwinięcie w otoczeniu $\eta_0 = 0$ ma postać

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta^6 + \dots + \frac{1}{m}\zeta\eta^m \quad 2.5$$

gdzie

Φ_0 – potencjał termodynamiczny w fazie nieuporządkowanej,

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$ – współczynniki rozwinięcia,

m – stopień rozwinięcia.

Analiza potencjału termodynamicznego określonego równaniem 2.5 może być bardzo skomplikowana. Analityczne rozwiązania można znaleźć dla rozwinięć $m = 2, 4, 6$, natomiast dla $m > 6$ jest konieczna analiza numeryczna.

MODEL η^2

Dla rozwinięcia energii swobodnej stopnia 2 ($m = 2$) otrzymujemy

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha\eta^2 \quad 2.6$$

Dla takiego potencjału istnieje tylko jedno rozwiązanie dla parametru porządku $\eta = 0$. Równanie 2.6 nie opisuje przejść fazowych.

MODEL η^4

Dla rozwinięcia energii swobodnej z $m = 4$ otrzymujemy

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha'\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4. \quad 2.7$$

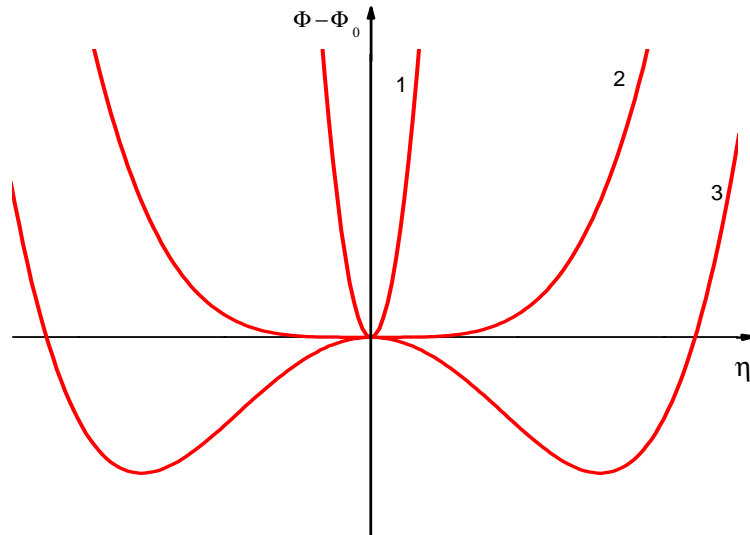
W modelu tym przyjmuje się, że współczynnik α zależy od temperatury tzn. $\alpha' = \alpha(T - T_c)$ natomiast $\beta > 0$. Potencjał $\Phi(T, \eta)$ jest funkcją termodynamiczną zawierającą zmienną η , której wartość w stanie równowagi określona jest przez minimum energii swobodnej (równania 2.3). Dla $T > T_c$ otrzymujemy rozwiązanie

$$\eta_0 = 0 \text{ natomiast dla } T < T_c \quad \eta_0^2 = -\frac{\alpha(T - T_c)}{4\beta}. \text{ Ostatecznie energia swobodna w}$$

stanie równowagi termodynamicznej ma postać

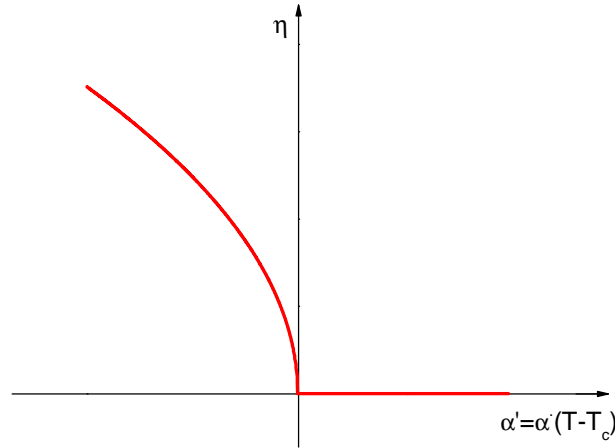
$$\Phi(T) = \begin{cases} \Phi_0(T) & \text{dla } T > T_c \\ \Phi_0(T) - \frac{\alpha(T - T_c)}{4\beta} & \text{dla } T < T_c \end{cases} \quad 2.8$$

Pierwsze równanie opisuje fazę wysokotemperaturową, podczas gdy drugie fazę niskotemperaturową (fazę o niższej symetrii). Oznacza to, że dla współczynnika $\alpha > 0$ mamy do czynienia z fazą wysokotemperaturową, dla której potencjał termodynamiczny przyjmuje minimum, gdy parametr $\eta = 0$ (rys. 2.3, krzywa 1). Jeśli zaś współczynnik $\alpha < 0$ to minimum potencjału termodynamicznego Φ jest osiągnięte dla $\eta_0 \neq 0$ ($\eta_0 = \sqrt{-\frac{\alpha(T-T_c)}{4\beta}}$) (rys. 2.3, krzywa 3). Przejście fazowe opisywane za pomocą modelu z $m = 4$ zachodzi na linii $\alpha = 0$. Krzywa 2 opisuje zależność energii swobodnej od wartości parametru porządku η dla $T = T_c$.



Rys. 2.3. Zależność potencjału termodynamicznego od parametru porządku η dla modelu $m = 4$ w fazie wysokotemperaturowej (1), dla $T = T_c$ (2) oraz w fazie niskotemperaturowej (3)

Na rysunku 2.4 przedstawiono zależności parametru porządku od temperatury. Model potencjału termodynamicznego z rozwinięciem $m = 4$ umożliwia opis przejść fazowych z ciągłą zmianą parametru porządku (przejść fazowych II rodzaju).



Rys. 2.4. Zależność parametru porządku od temperatury dla modelu $m = 4$

MODEL η^6

Rozwinięcie potencjału termodynamicznego szóstego stopnia ($m = 6$) ma następującą postać:

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha'\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta^6. \quad 2.9$$

Podobnie jak dla modelu η^4 z warunków na minimum potencjału termodynamicznego (równanie 2.3) otrzymujemy:

$$\begin{cases} \frac{\partial\Phi}{\partial\eta} = \eta(\alpha(T - T_c) + \beta\eta^2 + \gamma\eta^4) = 0, \\ \frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2} = \alpha(T - T_c) + 3\beta\eta^2 + 5\gamma\eta^4 > 0. \end{cases} \quad 2.10$$

Rozwiązaniem równania 2.10 są:

$$\eta_0 = 0 \quad 2.11$$

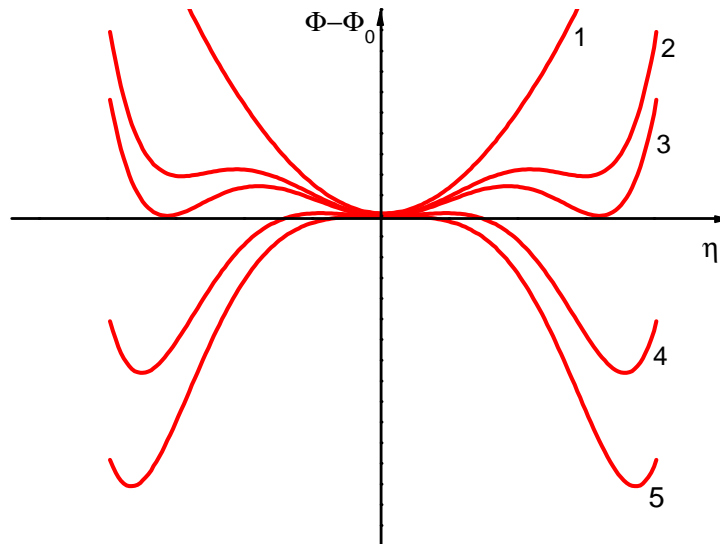
$$\eta_1^2 = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\gamma\alpha(T - T_c)}}{2\gamma} = -\frac{\beta}{2\gamma} \left\{ 1 \mp \left[1 - \frac{4\alpha(T - T_c)\gamma}{\beta^2} \right]^{0.5} \right\}. \quad 2.12$$

Warunki równania 2.10 pokazano na rys. 2.5 przedstawiającym zależność potencjału termodynamicznego od parametru porządku w fazie wysoko- i niskotemperaturowej.

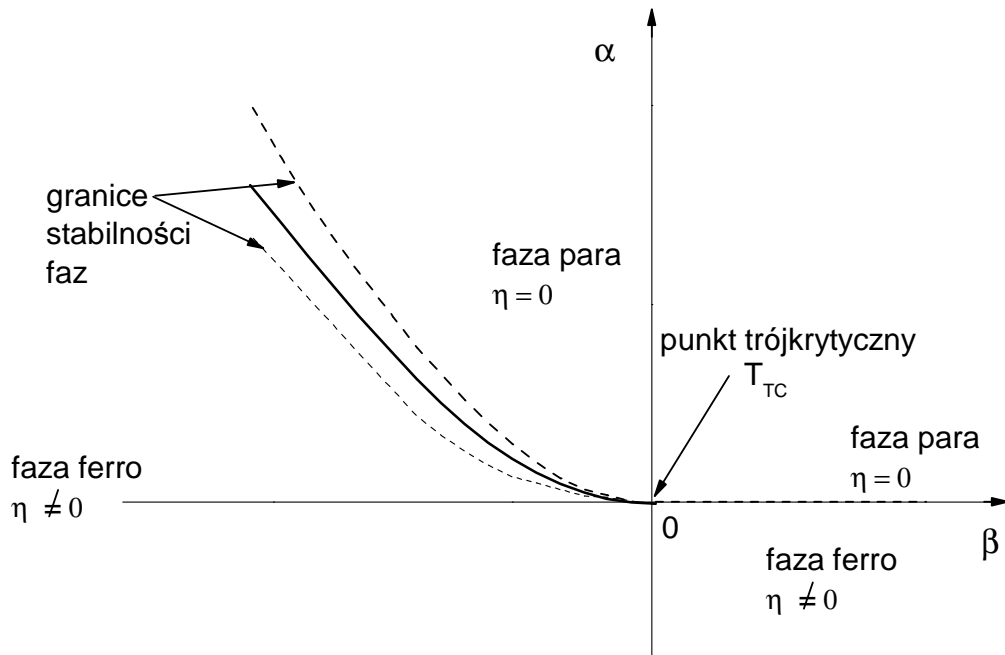
Krzywa 1 na rys. 2.5 odpowiada sytuacji, w której $T > T_2 = T_c + \frac{\beta^2}{4\alpha\gamma}$, kryształ

wówczas znajduje się w fazie symetrycznej, dla której zależność potencjału

termodynamicznego od parametru porządku $\Phi(\eta)$ wykazuje tylko jedno minimum przy $\eta = 0$. W temperaturze $T = T_2$ (obszar 2 na rys. 2.5) zależność potencjału termodynamicznego od parametru porządku $\Phi(\eta)$ wykazuje punkty przegięcia. Wraz z obniżaniem temperatury pojawiają się minima (rośnie stabilność fazy II). Fazy I i II są równoważne, jeśli dodatkowo spełniony jest warunek $\Phi(\eta) = 0$. Dzieje się tak, gdy $T_1 = T_c + \frac{3\beta^2}{16\gamma\alpha}$ (obszar 3 na rys. 2.5). Poniżej temperatury T_1 , faza I staje się niestabilna i pozostaje jako faza metastabilna aż współczynnik α zmieni znak dla $T = T_c$.



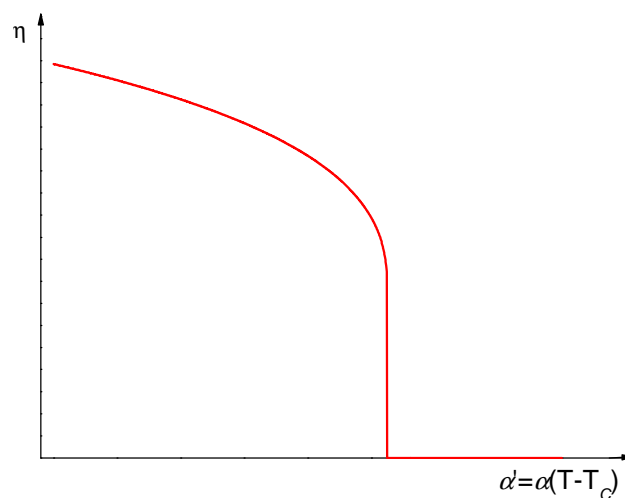
Rys. 2.5. Zależność potencjału termodynamicznego od parametru uporządkowania dla różnych temperatur przy uwzględnieniu w potencjale termodynamicznym wyrazów proporcjonalnych do η^6 .



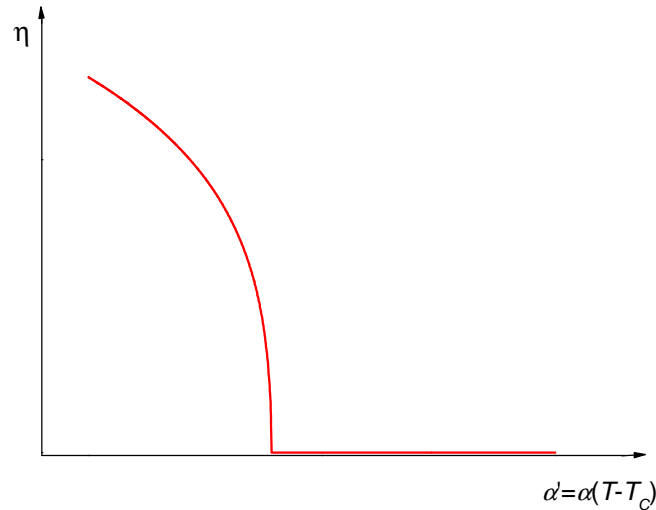
Rys. 2.6. Diagram fazowy $\alpha(\beta)$ dla modelu η^6

Opis przejść fazowych z wykorzystaniem modelu z η^6 rozszerza zakres występowania faz na płaszczyźnie (α, β) . Przy ujemnych wartościach współczynnika β pojawia się przejście fazowe I rodzaju, podczas gdy dla dodatnich wartości współczynnika β przejście fazowe jest przejściem II rodzaju (podobnie jak ma to miejsce dla modelu η^4) (rys.2.6).

Zależności parametru porządku od temperatury dla przemiany fazowej ciągłej oraz nieciągłej zostały przedstawione odpowiednio na rys. 2.7 oraz rys. 2.8.



Rys. 2.7. Zależność parametru porządku od temperatury dla modelu $m = 6$ ($\alpha < 0, \beta < 0$)



Rys. 2.8. Zależność parametru porządku od temperatury dla modelu $m = 6$ ($\alpha < 0, \beta > 0$)

Z powyższej dyskusji można wyciągnąć wnioski dotyczące przejść fazowych I rodzaju. Obszar współistnienia dwóch faz występuje w przedziale

$$\Delta T = T_2 - T_c = \frac{\beta^2}{4\gamma\alpha}. \quad 2.13$$

Dwie fazy są wymiennie metastabilne dla $T > T_1$ oraz dla $T < T_1$, dlatego przejście fazowe może wystąpić w każdym punkcie zawartym w przedziale ΔT . Najbardziej prawdopodobną temperaturą, w której wystąpi przemiana fazowa jest temperatura T_1 w której, energie obu faz są jednakowe. Konsekwencją występowania obszarów metastabilnych dla obydwu faz przy przejściach fazowych I rodzaju jest zjawisko histerezy termicznej. Podczas przejść fazowych I rodzaju obserwujemy skok parametru porządku opisany równaniem

$$\eta(T_1) = \left(-\frac{\beta}{4\gamma} \right)^{0.5}. \quad 2.14$$

Poniżej temperatury T_1 widać wzrost $\eta(T)$ zgodnie z równaniem 2.12. Z nieciągłością $\eta(T)$ związane jest wydzielanie się lub pochłanianie ukrytego ciepła przemiany fazowej.

Przejścia krytyczne

Korzystając z rozwinięcia η^6 (równanie 2.10) dla współczynników $\beta = 0$ oraz $\gamma > 0$, warunek na minimum potencjału termodynamicznego przyjmuje postać

$$\frac{d\Phi}{d\eta} = 0 = \alpha(T - T_c) \cdot \eta + \gamma \cdot \eta^5. \quad 2.15$$

Stąd:

$$\eta_0 = 0 \text{ dla } T > T_c \text{ oraz}$$

$$\eta_0^4 = -\frac{\alpha(T - T_c)}{\gamma} \text{ dla } T < T_c \quad 2.16$$

Ostatecznie

$$\eta_0 = \pm \left[-\frac{\alpha(T - T_c)}{\gamma} \right]^{1/4}. \quad 2.17$$

Z równań 2.15 i 2.17 wynika, że z zanikaniem parametru porządku w pobliżu temperatury T_c (zgodnie z $(T - T_c)^{1/4}$) związana jest silna zależność ciepła właściwego od temperatury. W temperaturze krytycznej ciepło właściwe dąży do nieskończoności.

Na diagramie zaznaczono punkt T_{TC} , tj. punkt trójkrytyczny ($\beta = 0$), w którym linia przemian fazowych II rodzaju przechodzi w linię przemian I rodzaju. Dla parametru $\beta > 0$ pojawia się obszar współistnienia faz.

Model η^8

Korzystając z rozwinięcia potencjału termodynamicznego w szereg potęgowy do $m = 8$ względem jednoskładnikowego parametru porządku (Guffan i Larin [19]) można opisywać izostrukuralne przejścia fazowe. Eliminując człony z nieparzystymi potęgami dla jednoskładnikowego parametru porządku, potencjał termodynamiczny można przedstawić w następującej postaci:

$$\Phi(\eta) = \Phi_0 + \frac{1}{2} \alpha \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 + \frac{1}{6} \gamma \eta^6 + \frac{1}{8} \delta \eta^8. \quad 2.18$$

Jak już wspomniano, potencjał termodynamiczny w rozwinięciu do ósmej potęgi parametru porządku (i wyższej) jest rozwiązywalny tylko numerycznie. Z tego powodu w niniejszej pracy ograniczono się tylko do komentarza.

Rozwinięcie potencjału termodynamicznego do ósmego stopnia jest najprostszym sposobem opisu izostrukuralnego przejścia fazowego. Model η^8 przewiduje występowanie przejść fazowych w sekwencji: izostrukuralne przejście fazowe oraz strukturalne przejście fazowe II rodzaju. Jeśli w kryształach występują strukturalne przejście fazowe I rodzaju oraz izostrukuralne przejście fazowe, to w opisie takiej sekwencji przejść w potencjale termodynamicznym należy uwzględnić człony zawierające parametr porządku w potęgach dziesiątej lub wyższej.

Model potencjału termodynamicznego z dwuskładnikowym parametrem porządku $\Phi(\eta, \xi)$

Z przytoczonych w rozdziale 5 rezultatów badań strukturalnych wynika, że w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ stanowiących przedmiot tej rozprawy obserwowane są dwa przejścia fazowe pierwszego rodzaju. Podczas wysokotemperaturowego przejścia fazowego następuje podwojenie komórki elementarnej, dlatego poniżej przedstawiony zostanie opis tego typu przejść fazowych w ramach teorii Landaua.

Aby opisać strukturalne przejście fazowe, np. grupy punktowej $4/mmm$ do mmm z podwojeniem komórki elementarnej, należy użyć dwuskładnikowego parametru porządku. Potencjał termodynamiczny przyjmuje wówczas następującą postać:

$$\Phi = \Phi(\eta, \xi). \quad 2.19$$

Natomiast aby opisać strukturalne i izostrukuralne przejście fazowe pierwszego rodzaju należy w rozwinięciu potencjału termodynamicznego uwzględnić człony parametru porządku w dziesiątej potęgach. Dodatkowo w rozwinięciu należy uwzględnić człony opisujące oddziaływanie kryształu z czynnikami zewnętrznymi, np. naprężeniami mechanicznymi,

$$\begin{aligned} \Phi = & \alpha_1(\eta^2 + \xi^2) + \alpha_2(\eta^2 + \xi^2)^2 + \alpha_3(\eta \cdot \xi)^2 + \alpha_4(\eta^2 + \xi^2)^3 + \alpha_5(\eta^2 + \xi^2)^4 \\ & + \alpha_6(\eta^2 + \xi^2)^5 - \delta_1 \cdot \eta \cdot \xi \cdot \sigma - \rho_1 \cdot \sigma^2, \end{aligned} \quad 2.20$$

gdzie:

η, ξ – składowe parametru porządku,

σ – składowe tensora naprężeń mechanicznych,

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$, – współczynniki rozwinięcia (założono, że $\alpha_1 = \alpha_1(T)$ i $\alpha_6 > 0$),

ρ_1 – podatność elastyczna,

δ_1 – stała wiążąca deformację i parametry porządku.

Dla kryształu swobodnego mechanicznie ($\sigma = 0$) i elektryczne ($E = 0$) otrzymujemy następujące warunki opisujące minimum potencjału termodynamicznego:

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0 \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = 0 \end{cases}, \quad \begin{cases} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} > 0 \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} > 0 \end{cases}, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} & \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} & \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \xi^2} \end{vmatrix} > 0. \quad 2.21$$

Uwzględniając pierwszy z warunków 2.21 otrzymujemy następujące równania:

$$\begin{aligned} \eta \cdot \left[\begin{array}{l} \alpha_1 + 2 \cdot \alpha_2 (\eta^2 + \xi^2) + \alpha_3 \xi^2 + 3 \cdot \alpha_4 (\eta^2 + \xi^2)^2 \\ + 4 \cdot \alpha_5 (\eta^2 + \xi^2)^3 + 5 \cdot \alpha_6 (\eta^2 + \xi^2)^4 \end{array} \right] &= 0, \\ \xi \cdot \left[\begin{array}{l} \alpha_1 + 2 \cdot \alpha_2 (\eta^2 + \xi^2) + \alpha_3 \eta^2 + 3 \cdot \alpha_4 (\eta^2 + \xi^2)^2 \\ + 4 \cdot \alpha_5 (\eta^2 + \xi^2)^3 + 5 \cdot \alpha_6 (\eta^2 + \xi^2)^4 \end{array} \right] &= 0, \end{aligned} \quad 2.22$$

z następującymi rozwiązaniami:

$$\eta = 0 \quad \text{i} \quad \xi = 0, \quad 2.23$$

$$\eta = 0 \quad \text{i} \quad \xi \neq 0, \quad \alpha_1 + (2 \cdot \alpha_2 + \alpha_3) \cdot \xi^2 + 3 \cdot \alpha_4 \cdot \xi^4 + 4 \cdot \alpha_5 \cdot \xi^6 + 5 \cdot \alpha_6 \cdot \xi^8 = 0, \quad 2.24$$

$$\xi = 0 \quad \text{i} \quad \eta \neq 0, \quad \alpha_1 + (2 \cdot \alpha_2 + \alpha_3) \cdot \eta^2 + 3 \cdot \alpha_4 \cdot \eta^4 + 4 \cdot \alpha_5 \cdot \eta^6 + 5 \cdot \alpha_6 \cdot \eta^8 = 0, \quad 2.25$$

$$\xi \neq 0, \quad \eta \neq 0, \quad \xi^2 = \eta^2, \quad 2.26$$

$$\alpha_1 + (4 \cdot \alpha_2 + \alpha_3) \cdot \eta^2 + 12 \cdot \alpha_4 \cdot \eta^4 + 32 \cdot \alpha_5 \cdot \eta^6 + 80 \cdot \alpha_6 \cdot \eta^8 = 0.$$

Pierwsze rozwiązanie 2.23 odpowiada fazie wysokotemperaturowej, w której deformacja spontaniczna jest równa zero, rozwiązania 2.24 – 2.26 odpowiadają zaś fazie niskotemperaturowej.

Rozwiązanie przedstawione równaniem 2.26 odpowiada niewłaściwej fazie ferroelastycznej. Deformacja kryształu $u = \delta_1 \eta \xi + 2\rho\sigma$ w fazie ferroelastycznej przyjmuje postać (rozwiązanie równania 2.26)

$$u = \pm \delta_1 \cdot \eta^2 + 2 \cdot \rho \cdot \sigma. \quad 2.27$$

Jak wynika z równania 2.27 deformacja spontaniczna jest proporcjonalna do kwadratu parametru porządku (przeciwnie niż w przypadku ferroelastyków właściwych, dla których deformacja spontaniczna jest parametrem porządku).

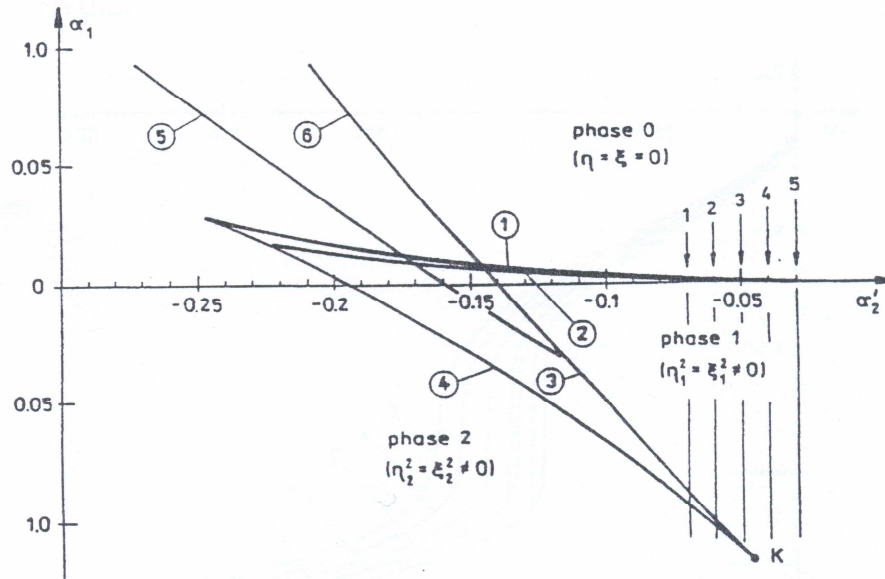
W fazie paraelastycznej podatność elastyczna wynosi

$$\chi = 2 \cdot \rho, \quad 2.28$$

podczas gdy w fazie ferroelastycznej odpowiednio

$$\chi = \frac{\delta_1 \cdot \eta^2}{2 \cdot [\alpha_1 + (4 \cdot \alpha_2 + \alpha_3) \cdot \eta^2 + 12 \cdot \eta^4 + 32 \cdot \eta^6 + 80 \cdot \eta^8]} + 2 \cdot \rho. \quad 2.29$$

W celu wyznaczenia diagramu fazowego należy przeprowadzić analizę numeryczną warunków minimum potencjału termodynamicznego Φ (równanie 2.20) w sześciowymiarowej przestrzeni $R(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6)$ [19], [20]. Na rysunku 2.9 przedstawiono diagram fazowy obliczeń w płaszczyźnie (α_1, α_2') otrzymany w wyniku obliczeń numerycznych $\alpha_2' = \frac{1}{2} \cdot (4 \cdot \alpha_2 + \alpha_3)$, dla $\alpha_3 = 1$, $\alpha_4 = 0.25$, $\alpha_5 = 0.225$, $\alpha_6 = \frac{1}{6}$.



Rys. 2.9. Krzywe przejść fazowych w płaszczyźnie (α_1, α_2') [20], [21]
(objaśnienia w tekście)

Krzywe 1 i 2 pokazują granice stabilności fazy paraelastycznej $\eta = \xi = 0$ (Phase 0) oraz fazy ferroelastycznej $\eta_1^2 = \xi_1^2 \neq 0$ (Phase 1). Przejścia z fazy 0 (Phase 0) do fazy 1 lub 2 (Phase 1(2)) są przejściami strukturalnymi. Krzywe 3 i 4 wyznaczają granice stabilności niewłaściwych faz ferroelastycznych (Phase 1 i Phase 2) $\eta_2^2 = \xi_2^2 \neq 0$. Obszar ograniczony krzywymi 3 i 4 jest obszarem współistnienia dwóch faz (Phase 1 i Phase 2). Punkt końcowy K linii 3 i 4 jest tzw. punktem krytycznym. Krzywe 5 i 6 wyznaczają granice stabilności fazy paraelastycznej (Phase 0) oraz niewłaściwej fazy ferroelastycznej (Phase 1). Punkt, w którym łączą się krzywe 1 i 2 jest punktem trójkrytycznym, w którym strukturalne przejście fazowe I rodzaju przechodzi w przejście II rodzaju.

Rozdział 3. Właściwości fizyczne kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$

3.1. Charakterystyka rodziny kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$

Kryształy $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$, będące tematem prezentowanej rozprawy doktorskiej należą do bardzo licznej rodziny kryształów o ogólnym wzorze chemicznym A_2BX_4 , gdzie A jest jonem metali alkalicznych (K, Rb, Cs), jednowartościowym kationem NH_4 , lub $\text{A} = \text{NR}_4$, gdzie R stanowi grupę Et_4N^+ (tetraetyloamonową TEA), lub Mt_4N^+ (tetrametyloamonową TMA); $\text{B} = \text{Se, Zn, Fe, Co, Mn, Ni}$; $\text{X} = \text{O, Cl, I, F, Br}$. Z danych literaturowych wynika, że aktualnie znanych jest blisko 1000 związków typu A_2BX_4 , wśród których wyróżnia się 50 typów strukturalnych z uwagi na stosunek rozmiarów geometrycznych kationów i anionów, a także z uwagi na ich właściwości. Ze względu na szerokie możliwości zmiany grupy kationowej posiadającej różną budowę i charakter, kryształy A_2BX_4 są bardzo interesującymi materiałami do badań, których celem jest wyjaśnienie zarówno właściwości fizycznych, jak i chemicznych.

Kryształy o ogólnym wzorze A_2BX_4 można podzielić ze względu na:

- Geometryczne rozmiary anionów i kationów [22] – [27]
 - kationy i aniony o małych rozmiarach (K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\dots$),
 - względnie małe kationy i duże aniony (np.: K_2ZnCl_4 , Rb_2CoCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4\dots$) [22], [23], [26], [27], [28],
 - aniony i kationy względnie dużych rozmiarów (np.: $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CoCl}_4$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnBr}_4$).
- Strukturalną budowę kompleksowych anionów BX_4
 - kryształy trójwymiarowe (mają izolowane aniony) np. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$, $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MeCl}_4$, $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{MeCl}_4$, $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MeCl}_4$, gdzie Me – jony metali przejściowych [29],
 - kryształy dwuwymiarowe, w strukturze których metalohalogenkowe kompleksy układają się w płaszczyźnie, np.: $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CuCl}_4$, $(\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CuCl}_4$,

- kryształy jednowymiarowe (struktury zawierające liniowe łańcuchy poliedrów) np. AMeX_3 , gdzie X – Cl, Br; Me – jony metali przejściowych, A – kationy organiczne [30].

Wśród kryształów tego typu najczęściej badane są kryształy typu $(\text{NR}_4)_2\text{MeCl}_4$, gdzie R stanowi grupę Et_4N^+ (tetraetyloamonową TEA) lub Mt_4N^+ (tetrametyloamonową TMA). W tabeli 3.1 zestawiono kilka przykładów kryształów należących do rodziny $(\text{NR}_4)_2\text{BX}_4$, dla których podano wartości temperatur przejść fazowych oraz wartości stałych sieciowych. Dane zaczerpnięto z wielu pozycji literaturowych [1]–[5], [31]–[42].

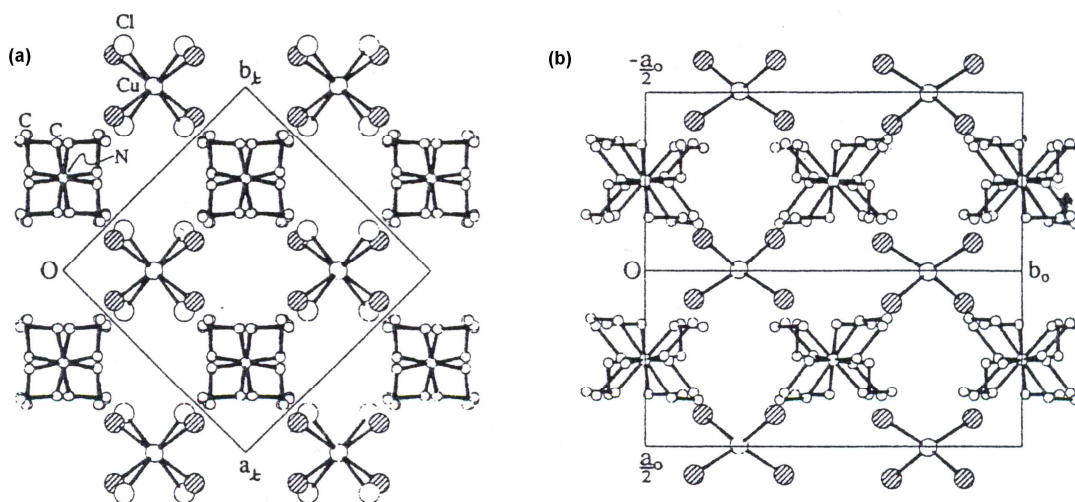
Dla większości kryształów należących do grupy $(\text{NEt}_4\text{N}_4^+)_2\text{MeX}_4$ obserwuje się dwa przejścia fazowe, które związane są z porządkowaniem grupy anionowej MeX_4^{-2} oraz kationów NR_4^+ . W fazie wysokotemperaturowej większość kryształów z grupą Et_4N^+ ma strukturę tetragonalną (symetria grupy punktowej $P4_2/nmc$) natomiast kryształy zawierające grupę Mt_4N^+ wykazują symetrię jednoskośną (grupa punktowa $Pnma$) [31].

Wraz z obniżaniem temperatury w wielu kryształach zachodzą ferroiczne przejścia fazowe, które często realizowane są przez fazy pośrednie modulowane niewspółmiernie.

Tabela 3.1. Charakterystyka niektórych kryształów rodziny (NR₄)₂BX₄.

Grupa	Kryształ	grzanie	chłodzenie		
Tetraethylo- TEA	[N(C ₂ H ₅) ₄] ₂ CuCl ₄ [1] - [5], [20], [32] - [38]	T ₁ = 198 K T ₂ = 255 K	T ₁ = 200 K T ₂ = 256 K	a = b = 8.98 Å c = 15.08 Å V = 1216.1	Tetragonalny P42/nmc
	[N(C ₂ H ₅) ₄] ₂ NiCl ₄ [39]			a = b = 9.05 Å c = 15.01 Å V = 1230.6 Å	
	[N(C ₂ H ₅) ₄] ₂ MnCl ₄ [1] - [5]	T ₁ = 224 K T ₂ = 200 K	T ₁ = 228 K T ₂ = 222 K	a = b = 9.068 Å c = 15.1315 Å V = 1244.2	
	[N(C ₂ H ₅) ₄] ₂ CoCl ₄ [4], [5], [39], [25]	T ₁ = 200 K T ₂ = 220 K	T ₁ = 200 K T ₂ = 240 K	a = b = 9.00 Å c = 14.97 Å V = 1213 Å	
	[N(C ₂ H ₅) ₄] ₂ ZnCl ₄ [36], [40], [41], [42]	T ₁ = 218 K T ₂ = 222 K	T ₁ = 228 K		
Tetramethylo- TMA	[N(CH ₃) ₄] ₂ CoCl ₄ [1], [43]	T = 122 K T = 192 K T = 225 K T = 251 K T = 293 K		a = 12 Å b = 9 Å c = 15 Å	Jednoskośny Pnma
	[N(CH ₃) ₄] ₂ MnCl ₄ [49], [44]	T ₁ = 176 K T ₂ = 186 K T ₃ = 291 K			
	[N(CH ₃) ₄] ₂ CuCl ₄ [1], [5]	T ₁ = 265 K T ₂ = 292 K T ₃ = 298 K			
	[N(CH ₃) ₄] ₂ ZnCl ₄ [45] - [47]	T ₁ = 228 K T ₂ = 257 K T ₃ = 265 K			
	K ₂ ZnCl ₄ [26], [48], [49], [50]	T ₁ = 555 K T _C = 403 K T ₀ = 145 K		a = 26.70 Å b = 12.26 Å c = 7.28 Å	
	Rb ₂ ZnCl ₄ [26], [49], [50]	T ₁ = 304 K T _C = 194 K T ₀ = 72 K		a = 7.28 Å b = 12.72 Å c = 9.25 Å	

Typowym przedstawicielem rodziny TEA₂BX₄ jest kryształ TEA₂CuCl₄. W temperaturze pokojowej kryształy TEA₂CuCl₄ należą do układu tetragonalnego o symetrii $P4_2/nmc$ i znajdują się w fazie paraelastycznej [1] – [5], [20], [32] – [38]. W fazie wysokotemperaturowej na komórkę elementarną przypadają $Z = 2$ cząsteczki, a stałe sieciowe dla komórki elementarnej w tej fazie wynoszą odpowiednio $a = b = 8.98 \text{ \AA}$ i $c = 15.08 \text{ \AA}$. W temperaturze 258 K zachodzi niewłaściwe ferroeleastyczne przejście fazowe typu porządek–nieporządek. Poniżej tej temperatury kryształ należy do układu rombowego grupy przestrzennej $Pnma$. W fazie niskotemperaturowej na komórkę elementarną przypadają $Z = 4$ cząsteczki. Na rysunku 3.1 przedstawiono strukturę kryształu w rzucie na płaszczyznę (001).



Rys. 3.1. Rzut struktury kryształu TEA₂CuCl₄ w kierunku osi z; (a) struktura w temperaturze T = 298 K, (b) struktura w temperaturze T = 243 K [33]

W temperaturze pokojowej jony TEA⁺ oraz CuCl₄²⁻ są nieuporządkowane. W fazie niskotemperaturowej aniony CuCl₄²⁻ mogą przyjmować jedną z dwóch pozycji statystycznych fazy wysokotemperaturowej (rys. 3.1b), natomiast dwa jony TEA⁺ w komórce stają się nieuporządkowane względem pozycji statystycznych związanych z operacją symetrii 2z.

Badania ciepła właściwego oraz rozszerzalności termicznej wykazały występowanie strukturalnego przejścia fazowego w temperaturze $T = 258 \text{ K}$ oraz anomalii właściwości fizycznych w pobliżu temperatury $T = 200 \text{ K}$. Z badań strukturalnych wynika, że symetria kryształów w otoczeniu $T = 200 \text{ K}$ nie ulega zmianie. Na tej podstawie w kryształach TEA₂CuCl₄ stwierdzono istnienie

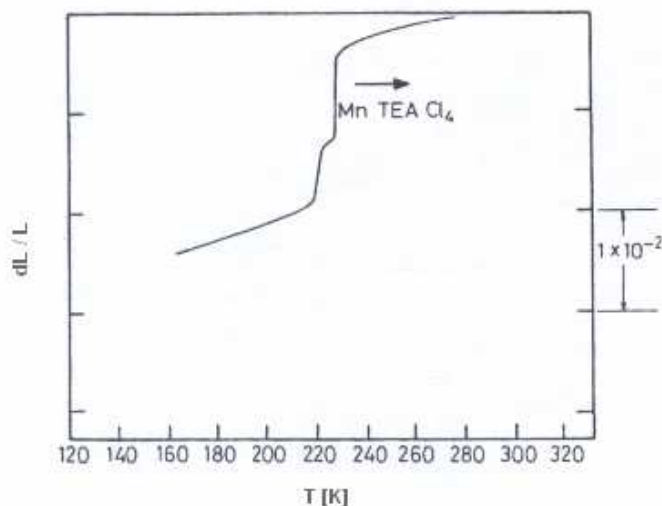
podnadkrytycznego śladu izostrukuralnego przejścia fazowego [20]. Kryształy $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ są pierwszymi materiałami ferroelastycznymi, w których wykazano istnienie śladu izostrukuralnego przejścia fazowego.

Jak wspomniano we wstępie, nie ma danych literaturowych dotyczących pomiarów strukturalnych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ oraz mechanizmów przemian fazowych. W większości przypadków autorzy przyjmują, że zarówno struktura, jak i mechanizmy odpowiadające za przejścia fazowe są podobne do tych obserwowanych dla kryształów $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$.

3.2. Właściwości termiczne kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$

3.2.1. Rozszerzalność termiczna

Pomiary rozszerzalności termicznej kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wykonano w zakresie temperatur od 77 do 300 K za pomocą dylatometru pojemnościowego [5]. Rozszerzalność termiczna mierzona była podczas procesu grzania ze stałą prędkością 2 mK/min. Pomiary deformacji termicznej wykonano tylko dla jednego kierunku, jak podają autorzy pracy [5] wzdłuż osi c . Wyniki tych pomiarów przedstawiono na rys. 3.2.



Rys. 3.2. Zależność deformacji termicznej kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ od temperatury [5]

Na podstawie przedstawionych na rys. 3.2 wyników można oszacować wartość deformacji spontanicznej na poziomie

- $1.6 \cdot 10^{-2}$ dla $T_1 = 226$ K
- $0.5 \cdot 10^{-2}$ dla $T_2 = 218$ K.

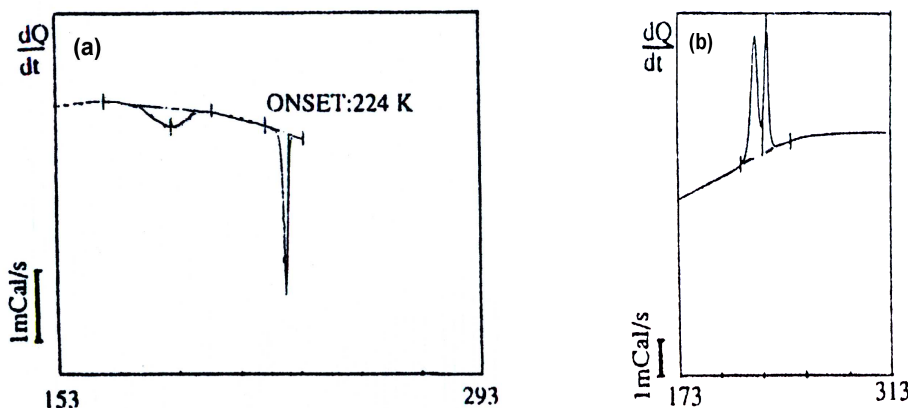
Deformacja wzdłuż osi c jest duża, o czym świadczą wartości deformacji termicznej. Pomiaru te uwidaczniają dwa przejścia fazowe w temperaturach $T_1 = 226$ K oraz $T_2 = 218$ K. Skokowa zmiana deformacji termicznej w okolicy obu przemian fazowych wskazuje na to, że są to przejścia fazowe I rodzaju.

3.2.2. Ciepło właściwe

Informacje literaturowe na temat pomiarów kalorymetrycznych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ są znikome. W literaturze można odnaleźć jedynie dwie wzmianki na temat ciepła właściwego i zmian entropii [1], [4].

W pracy [4] autorzy próbują wyjaśnić związek mechanizmów przejść fazowych z porządkiem grup MeCl_4^{2-} w kryształach $\text{TEA}_2\text{MeCl}_4$. Badania przeprowadzono za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej dla grupy kryształów $\text{TEA}_2\text{MeCl}_4$, gdzie $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{In}$. Pomiaru wykonano za pomocą kalorymetru DSC4 Perkin-Elmer. Zastosowano przy tym metodę pomiaru bezpośredniego opartą na utrzymaniu stałej prędkości grzania.

W cytowanej pracy autorzy ograniczyli się jedynie do przedstawienia graficznego, sygnału DSC wyznaczonego dla kryształu $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$. Na rysunkach 3.3a,b pokazano zależności sygnału DSC od temperatury wyznaczone odpowiednio podczas procesu chłodzenia i grzania. Z rysunku 3.3a wynika, że w okolicy 224 K występuje wyraźna, ostra anomalia, co może świadczyć o charakterze przejścia fazowego I rodzaju. Druga anomalia, słabiej widoczna występuje w okolicy $T = 200$ K. Na rysunku 3.3b widać dwie wyraźne anomalie w przedziale 210 – 230 K, występujące znacznie bliżej siebie, niż podczas procesu chłodzenia. Na podstawie otrzymanych wyników można wnioskować o charakterze przejść fazowych I rodzaju (dla obydwu anomalii jest widoczna histereza temperaturowa).



Rys. 3.3. Zależność sygnału DSC kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ od temperatury wyznaczona podczas chłodzenia (a) oraz grzania (b) [4]

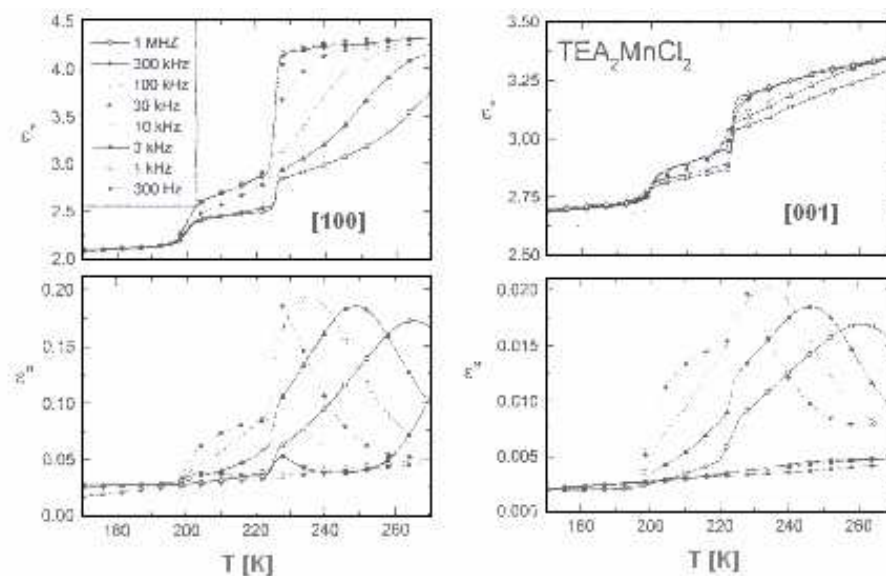
W niniejszej pracy autorzy nie poświęcają kryształom $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ osobnej uwagi. Znaczna jej część dotyczy kryształów $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$. Kryształy $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ analizowano jedynie w kontekście kryształów $\text{TEA}_2\text{ZnCl}_4$, $\text{TEA}_2\text{CoCl}_4$ oraz $\text{TEA}_2\text{NiCl}_4$. Do kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ autorzy w pracy się nie odwołują. W pracy nie wyznaczono też zależności ciepła właściwego oraz entropii od temperatury.

Informacje na temat ciepła właściwego oraz entropii kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ są zawarte w pracy [1]. W pracy [1] podane są jedynie wyznaczone wartości ciepła właściwego oraz zmian entropii związanych z przejściami fazowymi, które wynoszą $\Delta S_1 = 21$ [J/molK] oraz $\Delta S_2 = 14$ [J/molK] odpowiednio dla wysoko- i niskotemperaturowej przemiany fazowej.

3.3. Właściwości elektryczne

3.3.1. Przenikalność elektryczna

Właściwości dielektryczne kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ zbadano za pomocą mostka impedancji HP 4824A w zakresie częstotliwości od 300 Hz do 1 MHz [3]. Pomiary wykonano w zakresie temperatur od 100 do 300 K zarówno podczas procesu grzania, jak i chłodzenia ze stałą prędkością 0.2 K/min. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury wzdłuż kierunku [100] oraz [001] dla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ pokazano na rys. 3.4.



Rys. 3.4. Zależność przenikalności elektrycznej kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w kierunku [100] oraz [001] od temperatury [3]

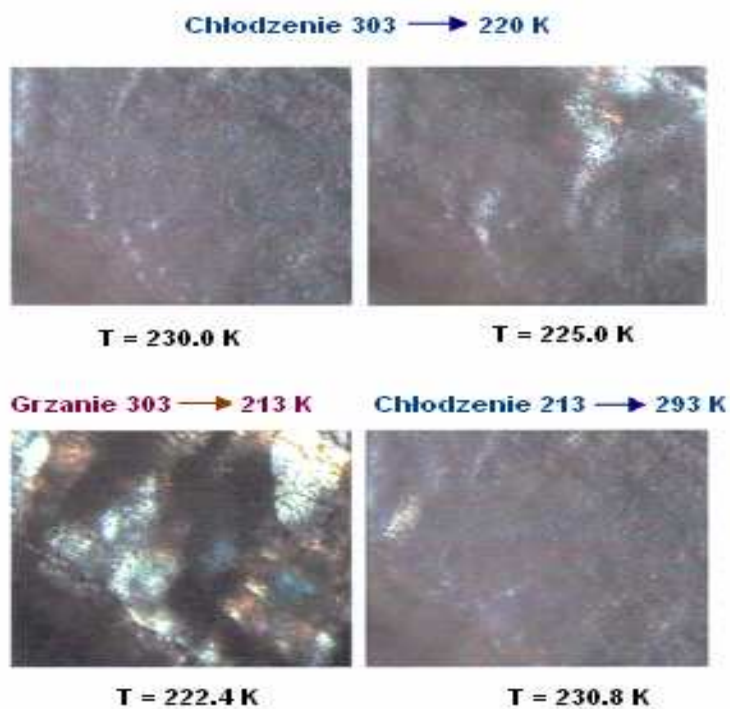
Dielektryczna odpowiedź kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ jest związana z oddziaływaniem między tetraedrami MnCl_4^{2-} i jonami TEA^+ , które występuje dzięki możliwości ruchu jonów TEA^+ w wyższych temperaturach. W fazie tetragonalnej zaobserwowano niskoczęstotliwościową dyspersję we wszystkich kierunkach, związaną prawdopodobnie z wolnymi jonami TEA^+ . Ze wzrostem częstotliwości maksimum części urojonej przenikalności elektrycznej przesuwa się w stronę wyższych temperatur.

Dla wysokotemperaturowej przemiany fazowej obserwuje się wyraźny skok części rzeczywistej przenikalności. Dyspersja części urojonej i rzeczywistej przenikalności elektrycznej znika poniżej przemiany niskotemperaturowej. Podczas pomiarów przenikalności elektrycznej zaobserwowano histerezę temperaturową zarówno dla wysokotemperaturowej, jak i niskotemperaturowej przemiany fazowej (o wartości odpowiednio 8 i 22 K). Charakter zależności $\epsilon'(T)$ jest typowy dla przejść fazowych I rodzaju.

3.4. Właściwości optyczne

Dostępne dane literaturowe na temat właściwości optycznych kryształów są znikome, ograniczają się jedynie do obserwacji kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w świetle spolaryzowanym w zakresie temperatur od 77–900 K [2]. Badania wykonano za pomocą mikroskopu JENA-POL wyposażonego w kriostat firmy LINKAM. Próbki kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$, o grubości około 0.3 mm były wycięte prostopadle do głównych osi krystalograficznych. W obszarze przejść fazowych temperatura była zmieniana ze stałą prędkością 0.1 K/min. Wyniki obserwacji przedstawiono na rys. 3.5.

W kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w fazie wysokotemperaturowej nie zaobserwowano zmian interferencyjnych (rys. 3.5a). Obraz interferencyjny próbki był jednolicie ciemny. Wraz z obniżaniem temperatury obserwowano jasne obszary oraz pęknięcia próbek wzdłuż osi krystalograficznych (rys. 3.5b). Dalsze obniżanie temperatury powodowało kolejne pęknięcia w całej objętości próbki (rys. 3.5c). Autorzy pracy [2] powołując się na badania strukturalne kryształów grupy $\text{TEA}_2\text{MeCl}_4$ analizują symetrię kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$. W cytowanej pracy stwierdzono, że symetria fazy II jest tetragonalna (lub rombowa) jednak z podwojoną komórką elementarną w stosunku do fazy I, natomiast zmiany w układzie krystalograficznym wskazują, iż przejście niskotemperaturowe jest ferroelastycznym przejściem fazowym I rodzaju [2]. Na tej podstawie autorzy przypuszczają, że w wyniku przejścia fazowego następuje zmiana drogi optycznej powodowana zmianami rozmiarów kryształu oraz dwójłomności. Zmiany te powinny objawiać się różną barwą obserwowaną w obrazie interferencyjnym. Jeśli przejście fazowe jest przejściem ferroelastycznym, to w wyniku obserwacji pod mikroskopem interferencyjnym należy oczekiwać pojawienia się struktury domenowej, a sąsiednie domeny powinny różnić się orientacją indyktrisy współczynników załamania.



Rys. 3.5. Obrazy mikroskopowe kryształu $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ dla kierunku [100] [2]

Dla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ zaobserwowano jedynie zmiany barw interferencyjnych. Nie zaobserwowano natomiast pojawienia się struktury domenowej typowej dla kryształów ferroelastycznych. Zmiany barw interferencyjnych można wyjaśnić skokowymi zmianami dwójłomności oraz geometrycznych wymiarów próbki w otoczeniu przemian fazowych.

Rozdział 4. Zastosowane techniki pomiarowe

4.1. Badania strukturalne

4.1.1. Wyznaczanie struktury

Pomiary rentgenograficzne wykonano dla trzech różnych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$. Dla jednego kryształu przeprowadzono badania za pomocą dyfraktometru czteroosiowego KUMA KM-4 [51], [52] w temperaturach 230 K, 210 oraz 120 K. Dyfraktometr wyposażony był w detektor CCD (Sapphire), lampę molibdenową (promieniowanie MoK_α), monochromator grafitowy i niskotemperaturową przystawkę Oxford Cryosystem. Drugi kryształ badano na dyfraktometrze Xcalibur PX [53] z detektorem CCD (Onyx; promieniowanie CuK_α , monochromator grafitowy) i przystawką niskotemperaturową Oxford Cryosystem. Podczas pomiarów stosowano technikę „ ω -skan” i „ φ -skan”. Dodatkowo wykonano pomiar dla trzeciego kryształu w temperaturze 250 K na dyfraktometrze czteroosiowym KM4 z detektorem punktowym (promieniowanie MoK_α , monochromator grafitowy). Strukturę faz wyznaczono metodą Pattersona stosując program SHELXS97 [54], [55]. Temperatury pomiarów rentgenograficznych dobrano na podstawie wartości temperatur przejść fazowych wynikających z innych badań.

4.1.2. Pomiary stałych sieciowych

Precyzyjny pomiar stałych sieciowych kryształu pozwala monitorować subtelne zmiany rozkładu atomów w kryształach, zachodzące w wyniku strukturalnych przemian fazowych. Tego typu pomiar wykonano stosując metodę Bondy [56] za pomocą rentgenowskiego dyfraktometru monokrystalicznego. Metoda ta polega na pomiarze kąta między dwoma symetrycznymi położeniami kryształu, gdy wybrana płaszczyzna (hkl) spełnia geometryczny warunek dyfrakcji zgodnie ze znanym równaniem Bragga

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

4.1

gdzie:

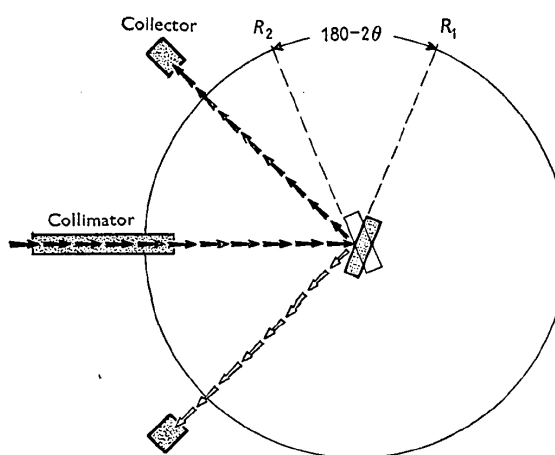
n – rząd interferencji,

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego,

d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa w kryształach,

θ – kąt odbłyску (mierzony jest jako kąt między promieniem odbitym a płaszczyzną odbijającą w kryształach).

Schemat metody Bonda przedstawiono na rys. 4.1.



Rys. 4.1. Schemat metody Bonda [56]

Gdy kryształ przyjmuje położenie oznaczone ciemniejszym prostokątem, wówczas promieniowanie odbite od kryształu trafia do licznika w pozycji A. Po obrocie kryształu do położenia oznaczonego jasnym prostokątem wiązka promieniowania zostaje odbita do licznika w pozycji B. Metoda Bonda polega na precyzyjnym pomiarze kąta między dwoma położeniami kryształu. Relacja między położeniami kątowymi kryształu i kątem Braggowskim θ wynika ze wzoru

$$2\theta = 180^\circ - (R_2 - R_1)$$

4.2

gdzie: R_1 i R_2 oznaczają położenia katowe kryształu.

Metoda ta pozwala na wyeliminowanie błędu zera skali. Gdy odbijająca płaszczyzna kryształu jest dokładnie równoległa do osi obrotu, można uzyskać wysoką dokładność pomiaru stałych sieciowych.

Dyfrakcyjną metodę Bonda zastosowano dla monokryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w zakresie temperatur od 300 do 100 K. Chłodzenie kryształu odbywało się za pomocą nadmuchu par ciekłego azotu z kriostatu Oxford Cryosystem (szybkość chłodzenia 0.5K/min, stabilizacja temperatury ± 0.1 K). Dla kolejnych wartości temperatur mierzono kątowne położenia kryształu dla zbioru 22 refleksów o możliwie wysokich kątach θ z zakresu $70.3^\circ \leq \theta \leq 74.1^\circ$. Zarejestrowano 1150 obrazów, które analizowano za pomocą programu CrysAlis RED [57]. Wartości tych kątów posłużyły do obliczenia parametrów komórki elementarnej stosując metodę najmniejszych kwadratów.

4.2. Badania spektroskopowe

Spektroskopia zajmuje się badaniem oddziaływań między promieniowaniem elektromagnetycznym a materią, która jest zbiorem cząstek (molekuł, atomów, jonów, rodników). Oddziaływanie to polega na pochłanianiu części energii promieniowania elektromagnetycznego przez materię (absorpcja) lub oddawaniu przez materię części energii w postaci promieniowania elektromagnetycznego (emisja). Wynikiem badań spektroskopowych są widma, które umożliwiają uzyskanie między innymi informacji o geometrycznej strukturze molekuly, siłach wiązań i oddziaływań między atomami, a także o rozkładzie gęstości elektronowej w molekułach. Na podstawie badań spektroskopowych można uzyskać informacje pozwalające wyznaczyć funkcje termodynamiczne, informacje o zmianach struktury, dynamiki układu, przebiegu reakcji chemicznych oraz pozwalające na analizę jakościową i ilościową układów cząsteczkowych [58]– [62].

4.2.1. Spektroskopia ramanowska i IR

Spektroskopia w podczerwieni IR (ang. Infra Red) obejmuje widmo promieniowania elektromagnetycznego z zakresu między obszarem widzialnym a obszarem mikrofalowym, tzn. między 14300 a 10 cm^{-1} ($0.7\text{--}50 \mu\text{m}$) [58], [60]. Widmo zakresu podczerwieni dzieli się na

- podczerwień średnią $14300\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ $0.7\text{--}2.5$,

- podczerwień właściwą $4000\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ 2.5–14.3,
- podczerwień daleką $700\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ 14.3–50.

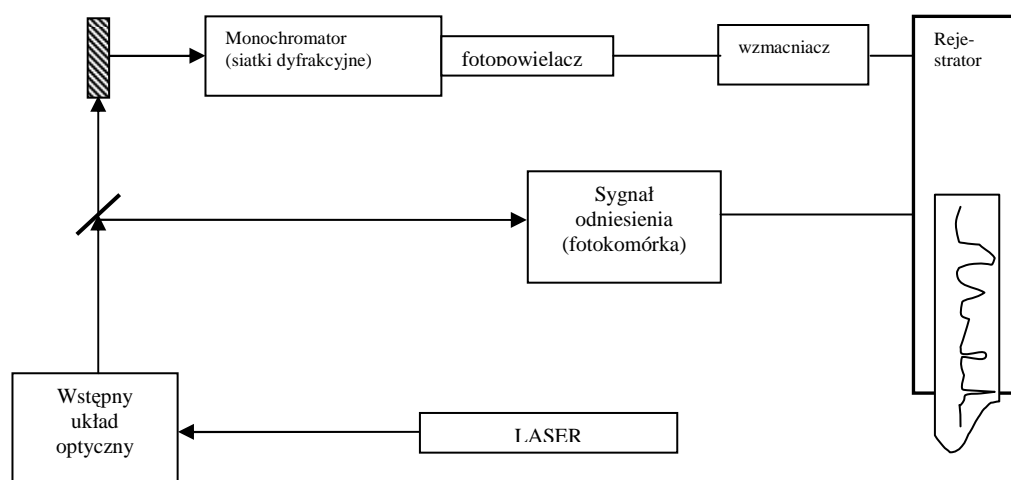
Spektroskopia IR pozwala poznać skład chemiczny badanych obiektów. W spektroskopii w podczerwieni stosuje się rezonansową absorpcję promieniowania elektromagnetycznego z zakresu podczerwieni (IR) przez drgające molekuly zawarte w badanym materiale. Molekuly absorbują promieniowanie podczerwone tylko o ściśle określonych energiach fotonów, które związane są z modami wibracyjnymi tych molekuly. Energie te zależą od takich parametrów jak masa molekuly, symetria itp. Za absorpcję promieniowania w tym zakresie odpowiadają przejścia oscylacyjno–rotacyjne. Molekuly wirują wokół własnej osi, a jednocześnie ich atomy oscylują wokół położenia równowagi. Absorpcja promieniowania podczerwonego powoduje zmiany energii rotacyjnej i oscylacyjnej molekuly. Decydujący wpływ na postać widm ciał stałych i cieczy mają wzbudzenia oscylacyjne, których energia jest o 1–2 rzędy większa od energii wzbudzeń rotacyjnych. Rotacje molekuly ciał stałych i cieczy są hamowane w skutek intensywności oddziaływań międzycząsteczkowych, a wzbudzenia rotacyjne powodują jedynie zwiększenie szerokości pasm absorpcyjnych. Uzyskiwane podczas pomiarów widma absorpcyjne z zakresu podczerwieni zawierają informacje o związkach organicznych, występujących w badanej próbce, czy też w przypadku materiałów biologicznych również o strukturze białek. W technice tej nie ma ograniczenia rozmiarów analizowanych molekuly, dlatego też można za jej pomocą badać również wielkocząsteczkowe biopolimery takie jak DNA.

Widmo Ramana jest widmem, które otrzymujemy w wyniku rozpraszania promieniowania monochromatycznego na badanej próbce, najczęściej z obszaru widzialnego lub nadfioletu. Intensywność promieniowania rozproszonego jest mała w porównaniu z intensywnością promieniowania wzbudzającego. Stawia to dodatkowe wymagania aparaturze pomiarowej, tak w odniesieniu do źródła światła jak i układu detekcji. Otrzymane widmo jest zależnością intensywności promieniowania rozproszonego od częstości. W widmie Ramana, w odróżnieniu od widma podczerwieni, trudno jest wyrazić intensywność w jednostkach bezwzględnych, lecz można ją mierzyć w jednostkach umownych, odnosząc się do jakiegoś wybranego wzorca (np. pasmo 459 cm^{-1} czterochlorku węgla ma umownie intensywność w maksimum równą 100 jednostkom). Zakres promieniowania

wzbudającego nie odpowiada różnicy energii przejść między poziomami energetycznymi cząsteczki, dlatego następuje rozproszenie wiązki powodowane indukowaniem momentu dipolowego molekule stającego się źródłem promieniowania, które wypromieniowuje we wszystkich możliwych kierunkach. W celu otrzymania odpowiedniego widma badane substancje powinny być optycznie jednorodne, bezbarwne i niefluoryzujące.

Widma w podczerwieni i widma Ramana dopełniają się wzajemnie, ponieważ widmo podczerwieni dostarcza głównie informacji o podstawnikach i grupach polarnych, a widmo Ramana głównie o niepolarnym szkielecie molekule.

Badania widm polikrystalicznych próbek w podczerwieni przeprowadzono stosując spektrometr FT-IR Biodra 575C. Pomiary wykonano w obszarze częstotliwości $1200\text{--}30\text{cm}^{-1}$. Za pomocą spektrometru wykonano pomiary absorpcji, transmisji oraz charakterystyki widmowe przez wykrywanie zmian fazy między dwiema częstotliwościami podzielonej oraz spójnej wiązki światła, dochodzącej do detektora różnymi drogami.



Rys. 4.2. Schemat ideowy spektrometru ramanowskiego [58]

W eksperymencie użyto sproszkowanych próbek, które dla zakresu częstotliwości $1200\text{--}400\text{cm}^{-1}$ zostały umieszczone w zawieszynie KBr, natomiast dla zakresu $500\text{--}30\text{cm}^{-1}$ w zawieszynie oleju parafinowego (Nujol).

Widma Ramana w temperaturze pokojowej mierzono za pomocą spektrometru BROKER 110/S wyposażonego w laser Nd-YAG (granat itrowo-glinowy domieszkowany jonami Nd^{3+}). Pomiary zostały wykonane dla odpowiednio

zorientowanych próbek. Do pomiarów temperaturowych użyto przystawki z przepływem helowym firmy Linkam-Oxford. Na rysunku 4.2 przedstawiono ideowy schemat spektrometru ramanowskiego.

4.2.2. Spektroskopia EPR

Charakterystyczną cechą spektroskopii magnetycznego rezonansu paramagnetycznego EPR jest badanie układu poddanego działaniu zewnętrznego jednorodnego pola magnetycznego. Elektronowy rezonans paramagnetyczny występuje tylko w substancjach paramagnetycznych, a więc takich, które mają niesparowane elektrony, natomiast centra diamagnetyczne nie powodują powstania widma EPR [13], [59],[63]– [65].

Do pięciu najważniejszych typów centrów paramagnetycznych należą:

1. Rodniki. Powstają one wskutek rozerwania wiązania chemicznego w cząsteczce lub jonizacja (oderwanie elektronu) molekuł. Są to twory nietrwałe, które spotykając się ze sobą ulegają sparowaniu odtwarzając wiązanie chemiczne (powstała molekula jest diamagnetyczna).
2. Jony metali przejściowych i ziem rzadkich. W powłoce elektronowej d lub f tych jonów może być kilka niesparowanych elektronów, które tworzą trwałe centra paramagnetyczne.
3. Defekty sieci krystalicznej. Przez obróbkę mechaniczną lub działanie promieniowania wysokoenergetycznego może powstać w węzle sieci przez wolny elektron lub wybicie jonu dodatniego razem z elektronem sąsiedniego jonu. Nadaje to ciału stałemu cechy paramagnetyzmu.
4. Molekuły z natury posiadające niesparowane elektrony. Przykładem mogą być tlenki azotu NO i NO₂.
5. Elektrony przewodnictwa

Podczas badań EPR używa się mikrofalowych częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego, zwłaszcza trzech tzw. "pasm mikrofalowych"

- pasmo X o częstotliwości 9,4 GHz i długości fali 3.2 cm (najczęściej używane),
- pasmo K o częstotliwości 24 GHz i długości fali 1.25 cm,
- pasmo Q o częstotliwości 35 GHz i długości fali 0.85 cm.

Pomiary widm EPR kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wykonano za pomocą spektrometru odbiciowego SE X-2543 firmy RADIOPAN pracującego w paśmie X (8.6–9.4 GHz) z prostokątną wnęką rezonansową typu TE_{102} . Aby uzyskać pierwszą pochodną sygnału zastosowano układ modulacji pola magnetycznego. Częstotliwość modulacji wynosiła 100 kHz. Wartości pól magnetycznych odczytywano za pomocą magnetometru NMR model STM 147, natomiast częstotliwość mikrofal mierzono częstotliwościomierzem MC 101 firmy RADIOPAN.

Próbkę umieszczono na głowicy pomiarowej goniometru umożliwiającego zmianę jej orientacji względem zewnętrznego pola magnetycznego z dokładnością do jednego stopnia. Goniometr wraz z próbką umieszczono między nadbiegunkami elektromagnesu we wnęce rezonansowej. W polu magnetycznym spiny niesparowanych elektronów orientują się równolegle lub antyrównolegle do kierunku pola i następuje absorpcja doprowadzonego promieniowania o częstoci odpowiadającej różnicy energii tych orientacji. Zaabsorbowana energia powoduje zmianę orientacji spinów. Warunek rezonansu jest opisany wzorem

$$h \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B_0, \quad 4.3$$

gdzie:

h – stała Plancka,

ν – stała częstość promieniowania mikrofalowego,

g – współczynnik proporcjonalności (czynnik rozszczepienia spektroskopowego),

μ_B – magneton Bohra,

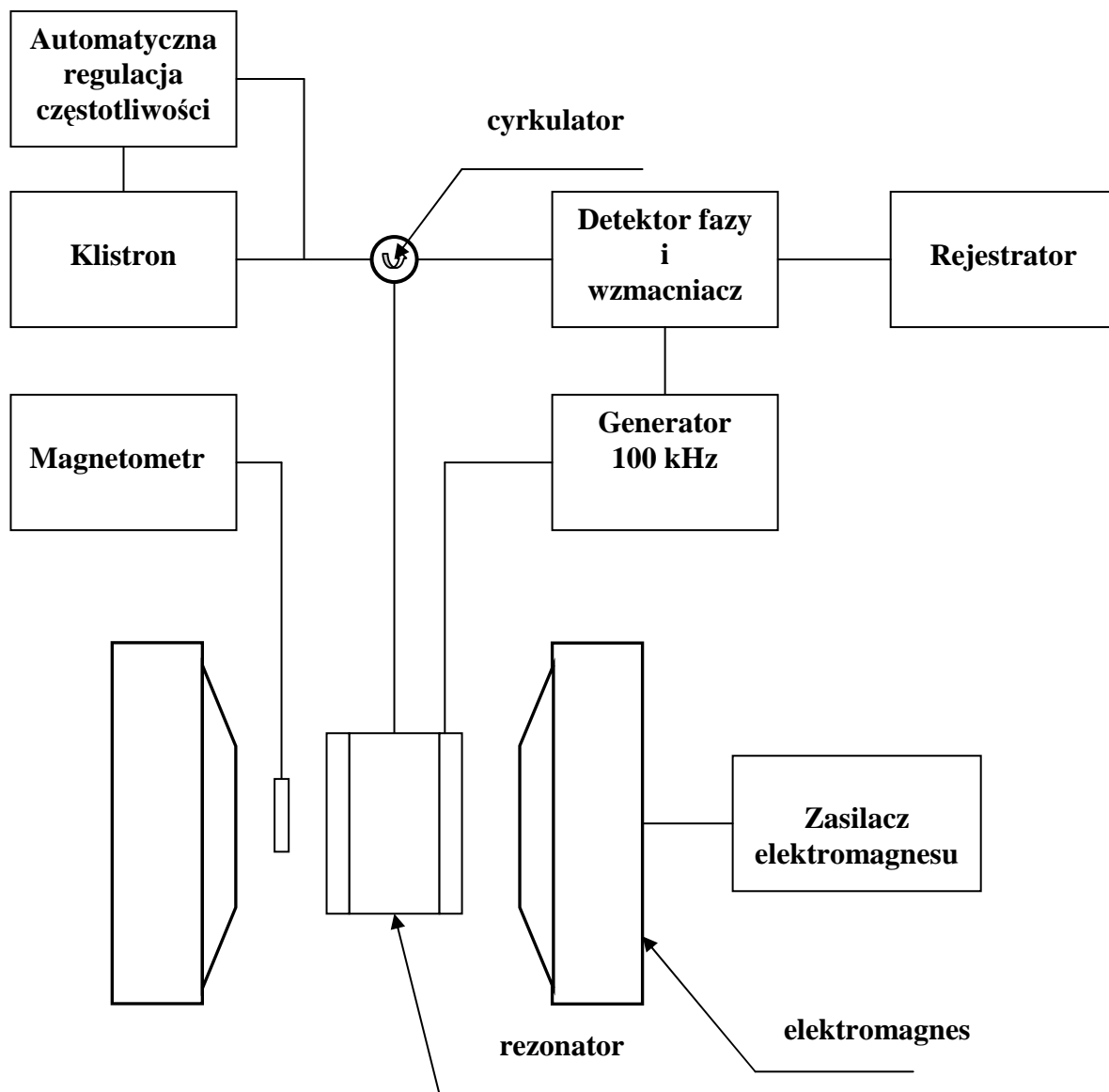
B_0 – wartość indukcji magnetycznej, przy której nastąpił rezonans.

Rezonans otrzymuje się przez zmianę indukcji pola magnetycznego B przy stałej częstości promieniowania ν .

Badania temperaturowe wykonano stosując przepływowy dewar kwarcowy umieszczony w komorze rezonansowej. Układ do regulacji temperatury składał się ze spirali grzejnej umieszczonej w zbiorniku azotowym, platynowego czujnika temperaturowy oraz regulatora temperatury typu 650H firmy UNIPAN. Układ ten pozwalał na regulację temperatury próbki w zakresie (80–480) K i stabilizację rzędu ± 0.5 K. Na rysunku 4.3 przedstawiono schemat ideowy spektrometru EPR.

W badaniach widm EPR posługiwano się dwoma rodzajami goniometrów tzn. goniometrem jedno- i dwuobrotowym. Goniometr dwuobrotowy CXY1 (RADIOPAN) ma możliwość dowolnej orientacji próbki względem zewnętrznego

stałego pola magnetycznego, co pozwoliło wykonać badania anizotropii widma EPR monokryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$.



Rys. 4.3. Ideowy schemat spektrometru EPR [63]

Podczas pomiarów temperaturowych (z uwagi na geometrię kriostatu) nie było można użyć goniometru dwuobrotowego, dlatego po wcześniejszym zorientowaniu próbki przeniesiono ją na goniometr jednoobrotowy.

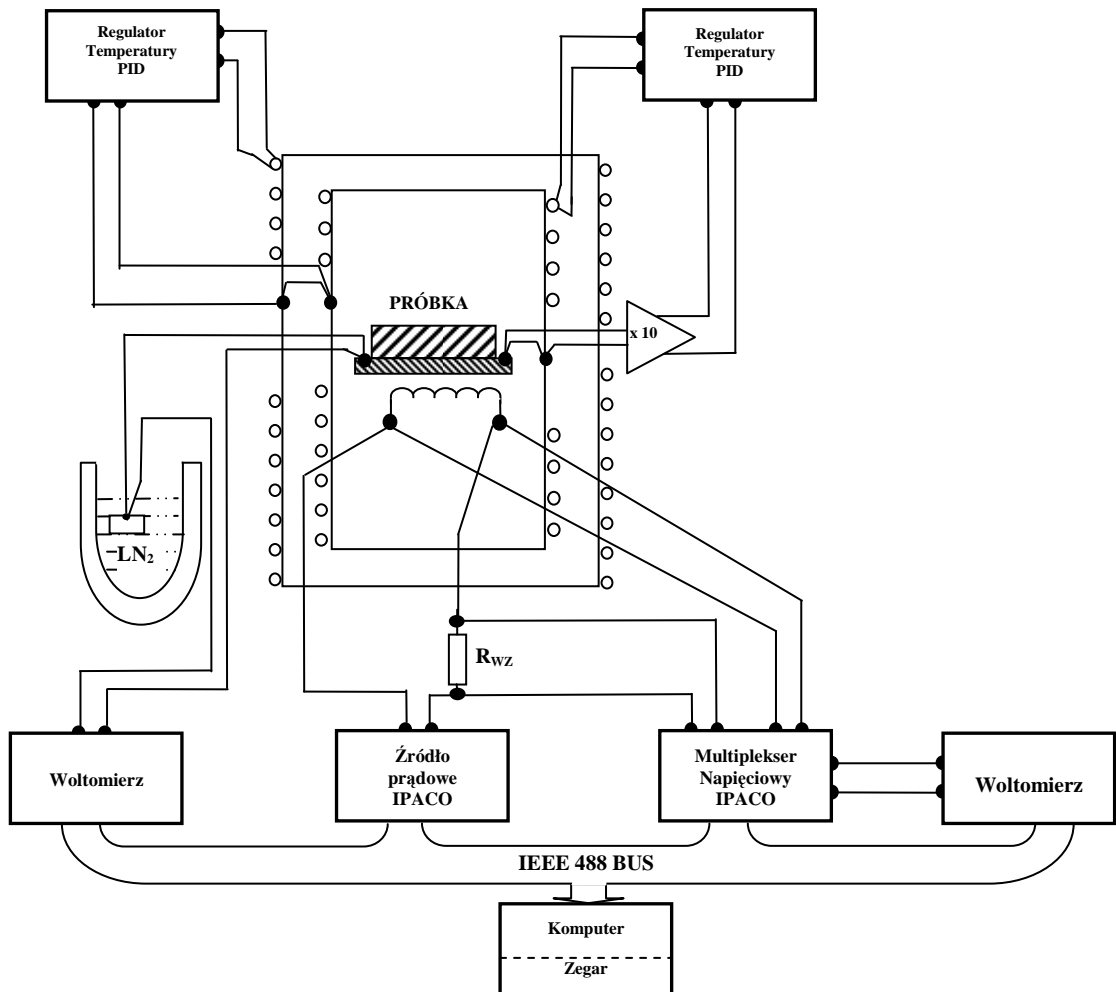
Do symulacji anizotropii położenia linii rezonansowych w polu magnetycznym centrów Mn^{2+} wykorzystano pakiet „Easy Spin 2.1.1”, który pracuje w środowisku programu komputerowego MATLAB.

4.3. Pomiary ciepła właściwego

Pomiary ciepła właściwego w zakresie niskich temperatur są jedną z podstawowych metod określania termodynamicznych właściwości materiałów. Kalorymetria adiabatyczna jest techniką szczególnie przydatną w badaniach anomalnych zmian ciepła właściwego towarzyszących przemianom fazowym. Podstawową zaletą metody adiabatycznej jest możliwość pracy z próbkami o niewielkich rozmiarach oraz pomiary w warunkach równowagi termodynamicznej.

Opisane w niniejszej pracy pomiary zmian ciepła właściwego przeprowadzono za pomocą kalorymetru adiabatycznego przystosowanego do badania małych próbek w zakresie temperatur 50–350 K, opracowanego i zbudowanego w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu [66]. Pomiary ciepła właściwego odbywały się w warunkach adiabatycznych; próbka umieszczona została w wysokiej próżni i otoczona podwójnym ekranem o temperaturach nadążających za zmianami temperatury. Schemat blokowy układu pomiarowego pokazano na rys. 4.4.

Próbka o grubości 3 mm została umieszczona w komorze kriostatu. Cechą charakterystyczną użytego kalorymetru jest prosty sposób montażu i demontażu próbki. Dobry kontakt próbki z podłożem zapewniała cienka warstwa smaru Apiezon T (ok. 1.5 mg). Do wyznaczenia temperatury próbki użyto termopary manganin–konstantan, której jedno spojenie znajdowało się w kontakcie termicznym z próbką, natomiast drugie było przyklejone do miedzianego bloku zanurzonego w dewarze z ciekłym azotem. Różnice temperatury między próbką a ekranem wewnętrznym wyznaczono za pomocą termopary różnicowej manganin–konstantan, której jedno spojenie przyklejone było na stałe do podłoża próbki, natomiast drugie każdorazowo przyklejano do zewnętrznego ekranu.



Rys. 4.4. Schemat blokowy układu pomiarowego [66]

Próbkę schładzano do żądanej temperatury dwoma sposobami: przez powolne schłodzenie na skutek promieniowania (w ciągu kilkunastu godzin) oraz szybko – przez użycie gazowego helu jako klucza ciepłego (ok. 2 godz.). Pomiaru ciepła właściwego można dokonać stosując dwie metody: impulsową z dość dużą dokładnością absolutną oraz szybszą metodą ciągłego grzania z relatywnie większą rozdzielczością. Pomiaru w warunkach ciągłego grzania są znacząco szybsze od metody impulsowej. W celu określenia absolutnej wartości ciepła właściwego, pomiary rozpoczynano i kończono kilkunastoma pomiarami wykonanymi metodą impulsową. Podczas pomiarów temperaturę próbki zmieniano z prędkością 10 mK/s w szerokim przedziale zawierającym temperatury przemian fazowych.

Ciepło właściwe obliczano z zależności

$$C_p[T(t)] = \left[\frac{dQ}{dT} \right]_{T(t)} = \left[\frac{dQ/dt}{dT/dt} \right]_t, \quad 4.4$$

gdzie: C_p – ciepło właściwe,

T – temperatura próbki,

t – czas,

Q – energia wydzielana w grzejniku kalorymetru.

Pomiary wykonano w zakresie temperatur 14–280 K. Dane pomiarowe zarejestrowano za pomocą komputera PC AT przy użyciu interfejsu IEEE 488 (General Purpose Interface Bus).

4.4. Badania rozszerzalności termicznej

Zjawisko polegające na deformacji substancji pod wpływem zmian jej temperatury nazywamy rozszerzalnością termiczną. W odniesieniu do gazów i cieczy jest to rozszerzalność objętościowa, natomiast w przypadku ciał stałych zwykle jest wyznaczana rozszerzalność liniowa [67], [68].

Pomiary rozszerzalności termicznej wykonano w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej za pomocą precyzyjnego dylatometru pojemnościowego. Zasada działania dylatometru pojemnościowego opiera się na pomiarze zmian pojemności kondensatora powietrznego, wywołanych deformacją termiczną badanych próbek.

Dylatometr jest zbudowany z cylindrycznej komory kwarcowej, na której górną wewnętrzną powierzchnię naniesiono elektrodę. Elektroda ta stanowi jedną z okładek kondensatora powietrznego. Drugą elektrodę stanowi górna powierzchnia stolika kwarcowego wspartego na badanej próbce (rys. 4.5)

Zmiana długości próbki o Δl wywołana przyrostem jej temperatury powoduje zmianę odległości między okładkami kondensatora powietrznego o $\Delta d = \Delta l$, co zmienia pojemność kondensatora

$$\Delta C = C' - C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{d_0 \pm \Delta d} - \frac{\epsilon_0 S}{d_0}, \quad 4.5$$

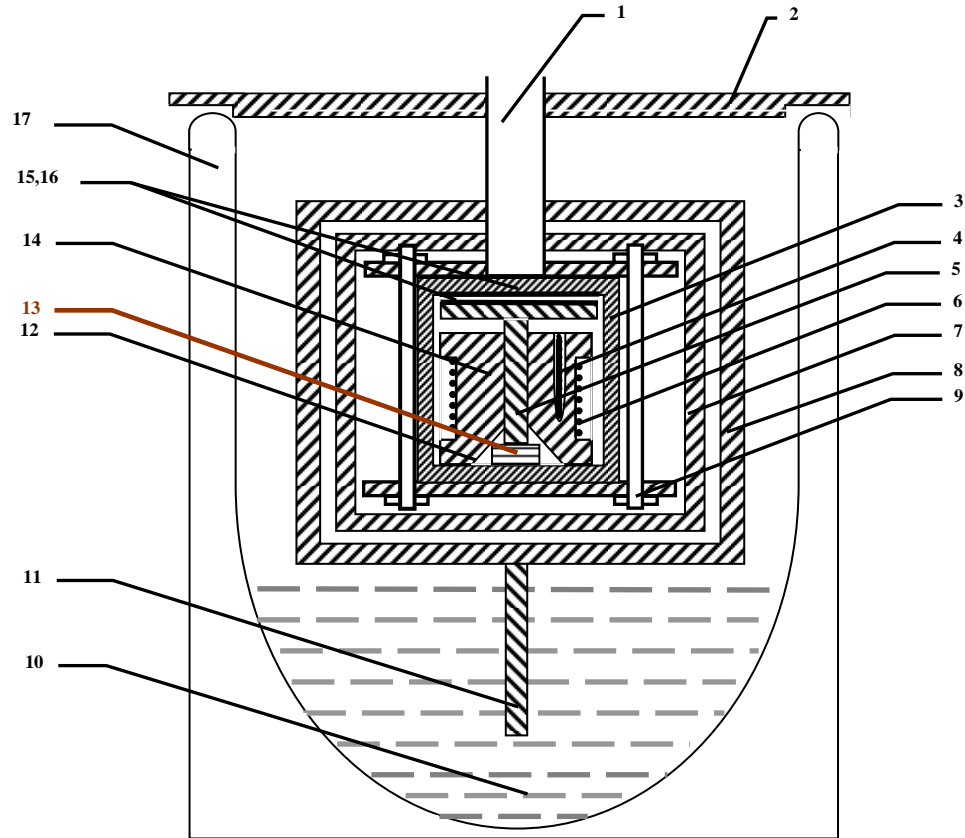
gdzie:

C_0 – pojemność kondensatora w temperaturze T_0 ,

C' – pojemność kondensatora w temperaturze $T_0 + \Delta T$,

S – powierzchnia okładek kondensatora,

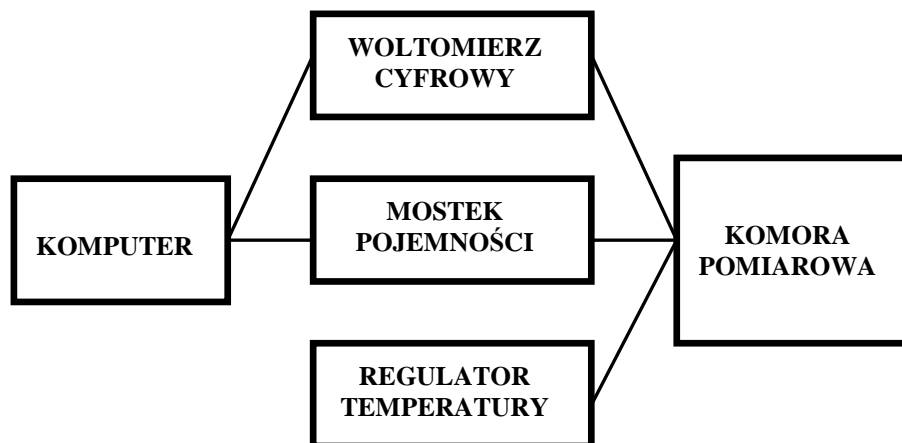
d_0 – odległość między okładkami kondensatora w temperaturze T_0 .



Rys. 4.5. Schemat dylatometru pojemnościowego [69].

1-wyprowadzenia przewodów, 2-pokrywa, 3-komora kwarcowa, 4-czujnik temperatury, 5-stolik kwarcowy, 6-grzejnik, 7,8-izolacja termiczna, 9-mocowania dylatometru, 10-ciekły azot, 11-zimny palec, 12-termopara, 13-próbka, 14-blok miedziany, 15,16-elektrody, 17-naczynie Dewar

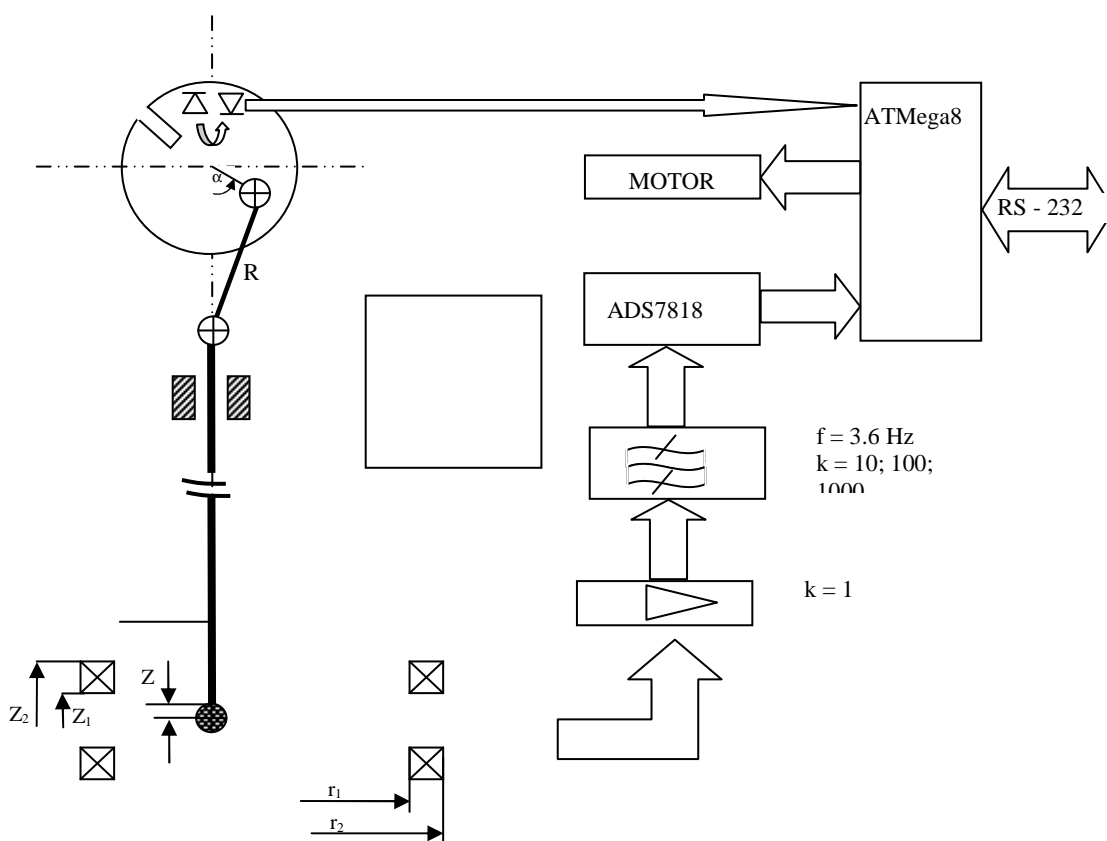
Wartość współczynnika rozszerzalności termicznej dla kwarcu jest bardzo mała, dlatego w obliczeniach nie uwzględniono różnicy zmiany wymiarów stolika i komory kwarcowej spowodowanej zmianą temperatury. Pomiaru zmian pojemności kondensatora dokonano za pomocą precyzyjnego mostka pojemności. Stabilizacja temperatury próbki odbywała się za pomocą regulatora temperatury współpracującego z grzejnikiem i platynowym czujnikiem temperatury. Przyrost temperatury próbki mierzono za pomocą termopary stykającej się z próbką. Siłę elektromotoryczną termopary mierzono za pomocą miliwoltomierza cyfrowego. Na rysunku 4.6 przedstawiono schemat blokowy układu do pomiaru rozszerzalności termicznej.



Rys. 4.6. Schemat blokowy układu do pomiarów deformacji termicznej

4.5. Pomiary podatności magnetycznej

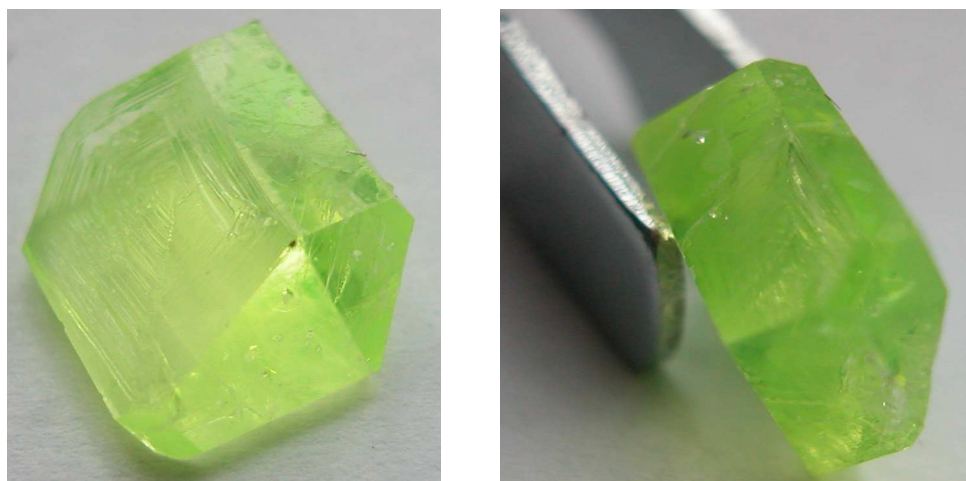
Pomiary momentu magnetycznego kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w szerokim zakresie temperatur 4.2–300 K były wykonane w Instytucie Wysokich Pól Magnetycznych oraz Niskich Temperatur we Wrocławiu. Badania przeprowadzono za pomocą niskoczęstotliwościowego (3.6 Hz) rezonansowego magnetometru wibracyjnego [70]. Schemat układu pomiarowego pokazano na rys. 4.7. Próbka zamocowana na końcu nieferromagnetycznego pręta (diamagnetyczne szkło) drga z częstotliwością rezonansową magnetycznego układu próbka–pręt. Ruch pręta uzyskano przez przekazywanie drgań z przetwornika piezoelektrycznego, który wraz z prętem jest zamocowany w głowicy pomiarowej. Badaną próbkę umieszczono między dwoma cewkami odbiorczymi, znajdującymi się w polu magnetycznym wytworzonym przez elektromagnes. Napięcie indukowane w cewkach odbiorczych pod wpływem ruchu próbki, doprowadzone do wzmacniacza, ma kształt sinusoidalny o częstotliwości równej częstotliwości drgań pręta i amplitudzie zależnej od namagnesowania próbki. Amplituda przesuwu pręta była dobrana w taki sposób, aby sygnał z pobudzanych cewek był sinusoidalną funkcją czasu. Rejestrowano wzmocnione napięcie sygnału indukowanego w cewkach odbiorczych w funkcji pola magnetycznego. Magnetometr charakteryzuje się bardzo małymi szumami, dlatego może być używany do badania różnego typu materiałów.



Rys. 4.7. Schemat blokowy magnetometru za pomocą którego wykonano pomiaru właściwości magnetycznych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ [70]

4.6. Hodowla kryształów

Kryształy $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{MnCl}_4$ zostały wyhodowane w Laboratorium Fizyki Dielektryków Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej. Kryształy te otrzymano z roztworu bezwodnego alkoholu, stosując metodę dynamiczną. Chlorek manganu wraz z chlorkiem czteroetyloaminowym w stechiometrycznych proporcjach rozpuszczono w alkoholu. Nasycenie roztworu uzyskano przez powolne odparowywanie alkoholu w stałej temperaturze 305 K. W rezultacie powolnego odparowania otrzymano monokryształy o jasnozielonej barwie z dobrze wykształconymi krawędziami i ścianami (rys. 4.8).



Rys. 4.8. Zdjęcie kryształu $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ bezpośrednio po krystalizacji

Po wyhodowaniu dla losowo wybranych monokryształów dokonano analizy elementarnej. Analizę elementarną przeprowadzono za pomocą analizatora elementarnego firmy Elementar vario EL III. Wyniki analizy oraz stechiometryczny skład chemiczny kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ zestawiono w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Wyniki uzyskane na podstawie analizy elementarnej oraz na podstawie stechiometrii kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$

Oznaczenie próbki	% C	% H	% N
$(\text{TEA})_2\text{MnCl}_4$ wyniki uzyskane za pomocą analizatora Elementar vario ELIII	42.06	8.66	6,09
$(\text{TEA})_2\text{MnCl}_4$ skład stechiometryczny	42.03	8.82	6,13

Kryształy $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{MnCl}_4$ mają jasnozielony kolor, są przezroczyste i silnie higroskopijne. Dlatego też względna wilgotność atmosferyczna ma istotny wpływ na właściwe przygotowanie próbek do badań. Monokryształy oraz przygotowane do badań próbki przechowywano w eksykatorze.

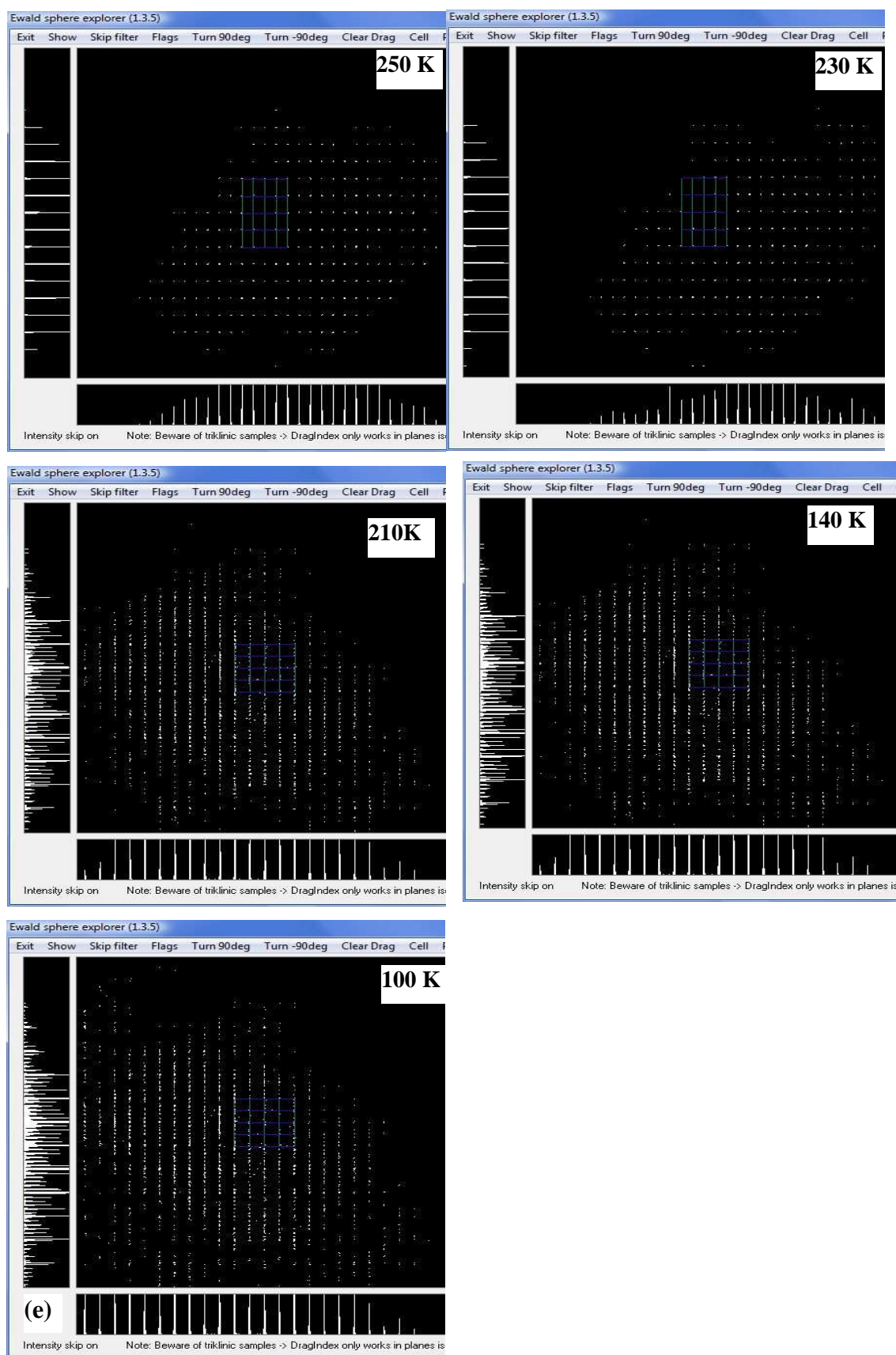
Rozdział 5. Wyniki pomiarów

5.1. Badania strukturalne

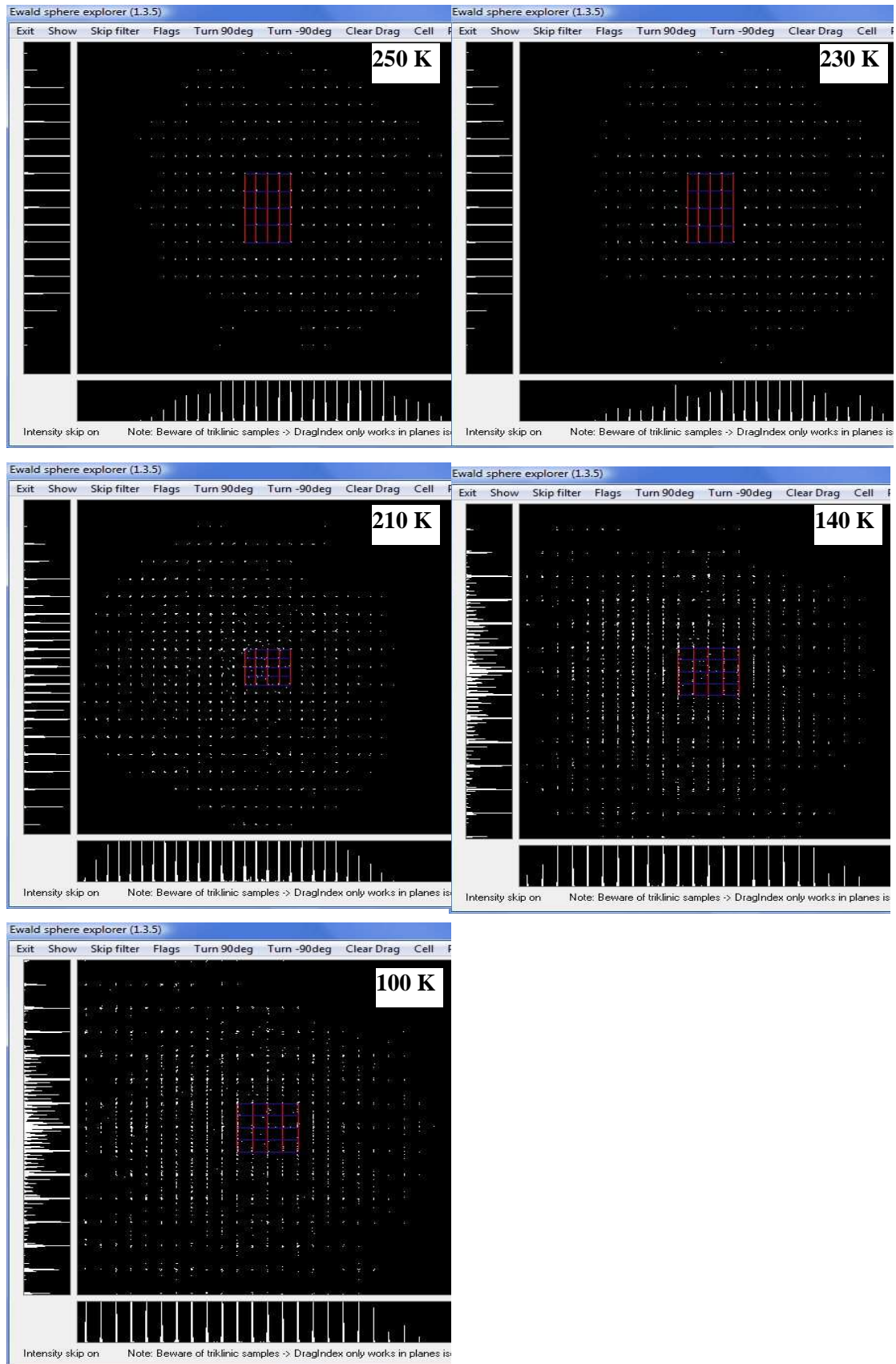
5.1.1. Analiza obrazów dyfrakcyjnych

Z przytoczonych w rozdziale 3 danych dostępnych w literaturze wynika, że struktura kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ nie została dotychczas zbadana. Znana jest tylko symetria i stałe sieciowe tych kryształów w temperaturze pokojowej. Brak jest również danych na temat zmian struktury kryształów podczas przemian fazowych. Dlatego wykonanie badań strukturalnych oraz badań właściwości fizycznych w szerokim zakresie temperatur obejmujących obserwowane w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ przejścia fazowe uznano za interesujące. Badania te pozwalają uzyskać informacje, które mogą się przyczynić do zrozumienia mechanizmów przemian fazowych oraz opisu właściwości kryształów stanowiących przedmiot tej rozprawy.

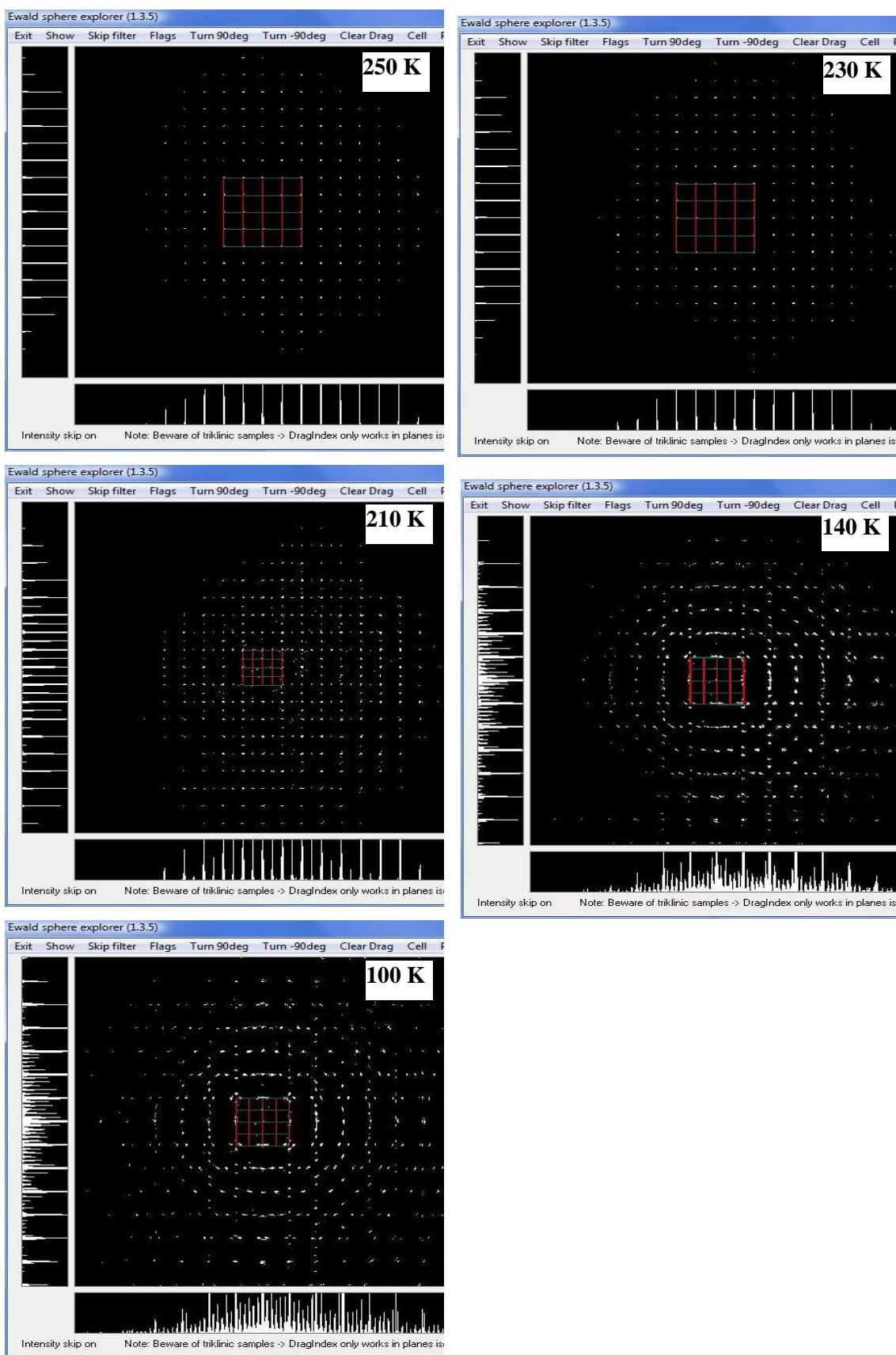
Badania strukturalne wykonano w temperaturach odpowiadającym poszczególnym fazom. Na rysunkach 5.1–5.3 zilustrowano obrazy dyfrakcyjne obserwowane wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych w temperaturach 250, 230, 210, 140 i 100 K. Obrazy dyfrakcyjne opracowano za pomocą programu CrysAllis [53]. Dla temperatur 250, 230 K do analizy wybrano „małą” komórkę elementarną (stałe a , b ok. 8.9 Å, stała c ok. 15.2 Å), natomiast dla temperatur 210, 140, 100 K wybrano komórkę o podwojonych stałych a , b . Kolory krawędzi komórki elementarnej odpowiadają następującym stałym sieciowym: niebieski – c , czerwony – a , zielony – b . W temperaturze pokojowej obraz dyfrakcyjny ma symetrię Lauego $4/mmm$. Z systematycznego wygaszenia refleksów wskaźnikowanych w komórce o stałych sieciowych (tabela 5.1) wynika, że kryształ $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w temperaturze pokojowej należy grupy przestrzennej $P4_2/nmc$.



Rys. 5.1. Obrazy dyfrakcyjne widziane w kierunku osi a w temperaturach 250 i 230 K (faza wysokotemperaturowa); 210 K (faza pośrednia); 140 i 100K (faza niskotemperaturowa)



Rys. 5.2. Obrazy dyfrakcyjne widziane w kierunku osi b ; w temperaturach 250 i 230 K (faza wysokotemperaturowa); 210 K (faza pośrednia); 140 i 100 K (faza niskotemperaturowa)



Rys. 5.3. Obrazy dyfrakcyjne widziane w kierunku osi c ; w temperaturach 250 i 230 K (faza wysokotemperaturowa); 210 K (faza pośrednia); 140 i 100 K (faza niskotemperaturowa)

Podczas zmiany temperatury z 250 K do 230 K obraz dyfrakcyjny nie ulega zmianie. Dane otrzymane dla 230 K można opisać modelem zaproponowanym dla temperatury 250 K. W temperaturze 210 K na obrazie dyfrakcyjnym pojawiają się dodatkowe słabe refleksy w kierunku osi *a* oraz *b*. Uwzględnienie tych refleksów podczas wyboru komórki elementarnej powoduje dwukrotne zwiększenie stałych sieciowych *a* i *b* w stosunku do fazy wysokotemperaturowej ($a = b = 17.668(4) \text{ \AA}$; $c = 15.396(4) \text{ \AA}$). Próby rozwiązania struktury w typach grup przestrzennych *P4/mbm*, *P-4b2*, *P4bm* nie powiodły się. Nie udało się również przejść od rozwiązania struktury dla pomiarów wykonanych w temperaturze 250 K do rozwiązania dla większej komórki elementarnej. W temperaturze 140 K oraz 100 K liczba dodatkowych refleksów wzdłuż kierunków stałych *a* oraz *b* zwiększa się w porównaniu z obserwowaną liczbą refleksów w temperaturze 250 i 230 K – w temperaturze 140 i 100 K pojawiają się refleksy satelitarne wyższych rzędów.

5.1.2. Struktura fazy wysokotemperaturowej

W bazie CSD (CSD, 2007) znajdują się wyniki badań strukturalnych faz wysokotemperaturowych (w temperaturze pokojowej) dla sześciu soli $\text{TEA}_2\text{MeCl}_4$ (Me – Co, Cu, Ni, Zn, Cd, Hg) o podobnych stałych sieciowych, którym przypisano grupę przestrzenną *P4₂/nmc*. Jedyne dostępne w literaturze doniesienia na temat struktury $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ dotyczą izomorfizmu tej struktury ze strukturą, np. $\text{TEA}_2\text{NiCl}_4$ [39] lub $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ [4], [33]–[36]. Próby modelowania struktury przez podstawienie współrzędnych atomowych ze struktury $\text{TEA}_2\text{NiCl}_4$ [39] do wyników pomiarów strukturalnych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ nie pozwoliły uzyskać zadowalającego udokładniania struktury.

Strukturę fazy wysokotemperaturowej rozwiązano metodą Pattersona stosując program SHELXS97 [54], [55]. Uzyskano w ten sposób współrzędne atomów Mn. Strukturę udokładniano korzystając z programu SHELXL97 [55]. Na mapach różnicowych Fouriera zlokalizowano atomy Cl, N oraz część atomów C. Próby udokładniania pozycji atomów C prowadziły do pozbawionych sensu chemicznego długości wiązań N—C oraz C—C. Konieczne okazało się nałożenie więzów na długości tych wiązań (1.50 i 1.54 Å odpowiednio dla wiązań N—C i C—C).

Podstawowe dane dotyczące zaproponowanego przybliżonego modelu struktury zebrano w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Podstawowe dane rentgenograficzne dla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w temperaturach 250 K i 230 K

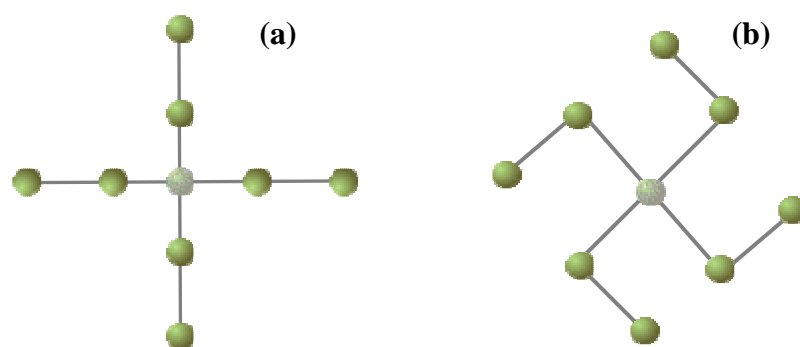
Temperatura pomiaru [K]	250 K	230 K
Wzór chemiczny	$\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$	$\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$
Masa cząsteczkowa	457.24	457.24
Wymiary kryształu [mm]	0.13×0.18×0.23	0.13×0.18×0.23
λ [Å]	1.5418	1.5418
Układ krystalograficzny	tetragonalny	tetragonalny
Grupa przestrzenna	$P4_2/nmc$	$P4_2/nmc$
a [Å]	8.963(3)	8.951(3)
c [Å]	15.230(4)	15.304(4)
V [Å ³]	1223.5(7)	1226.2(7)
Z	2	2
D_x [g cm ⁻³]	1.241	1.241
Współczynnik absorpcji [mm ⁻¹]	8.40	8.40
Współczynnik ekstynkcji	0.0041(12)	0.0043(11)
$F(000)$	486	486
Zakres hkl:	-9 → 11 -10 → 9 -18 → 12	-10 → 8 -9 → 10 -11 → 18
Liczba refleksów zebranych	6176	4470
Liczba refleksów niezależnych	700	663
Liczba refleksów obserwowanych [$I > 2\sigma(I)$]	392	395
R_{int}	0.031	0.031
θ_{max} [°]	77.3	71.7
Korekcja na absorpcję	analityczna	analityczna
Współczynniki transmisji		
T_{min}	0.207	0.207
T_{max}	0.435	0.435
Liczba udokładnianych parametrów	80	80
S	0.93	0.91
$R^1(I > 2\sigma(I))$	0.043	0.047
$wR^2(I > 2\sigma(I))$	0.144	0.141
Najwyższy pik na mapie różnicowej [$e^- \text{Å}^{-3}$]	0.32	0.24

Strukturę kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ tworzą kationy tetraetyloamoniowe oraz aniony tetrachloromanganianowych. W tabeli 5.2 zestawiono współrzędne atomów w temperaturze 250 K.

Tabela 5.2. Współrzędne atomowe kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w temperaturze 250 K

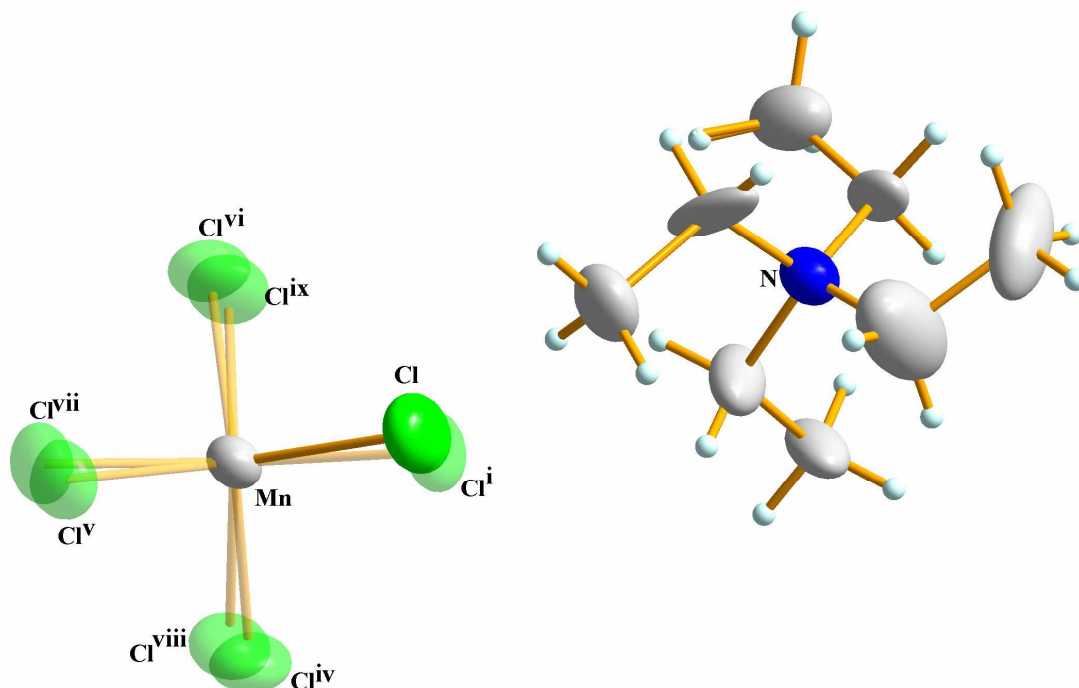
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}/U_{\text{aniso}}$	Obsadzenie
Mn	-0.2500	0.2500	0.2500	0.0601(5)	1
Cl	-0.03856(19)	0.229(3)	0.34012(11)	0.105(4)	0.50
N	0.2500	0.2500	0.5871(3)	0.0691(14)	1
C1	0.229(3)	0.0851(8)	0.5740(11)	0.139(10)	0.25
H1A	0.1284	0.0580	0.5935	0.167	0.25
H1B	0.3001	0.0320	0.6116	0.167	0.25
C11	0.2500	0.031(3)	0.4788(9)	0.103(6)	0.50
H11A	0.2347	-0.0756	0.4760	0.155	0.25
H11B	0.3503	0.0550	0.4593	0.155	0.25
H11C	0.1783	0.0811	0.4411	0.155	0.25
C2	0.4185(6)	0.2500	0.5967(11)	0.187(9)	0.50
H2A	0.4591	0.3383	0.5672	0.224	0.25
H2B	0.4591	0.1617	0.5672	0.224	0.25
C22	0.470(3)	0.2500	0.6933(12)	0.155(14)	0.50
H22A	0.5779	0.2481	0.6956	0.232	0.50
H22B	0.4303	0.1626	0.7228	0.232	0.25
H22C	0.4335	0.3393	0.7222	0.232	0.25
C3	0.1717(15)	0.3260(14)	0.6620(6)	0.094(5)	0.25
H3A	0.1949	0.4327	0.6593	0.113	0.25
H3B	0.2136	0.2876	0.7170	0.113	0.25
C33	0.0009(16)	0.309(3)	0.6660(15)	0.107(7)	0.25
H33A	-0.0452	0.4064	0.6673	0.161	0.25
H33B	-0.0262	0.2540	0.7186	0.161	0.50
H33C	-0.0334	0.2544	0.6147	0.161	0.50
C4	0.1960(18)	0.3266(13)	0.5057(7)	0.103(7)	0.25
H4A	0.0945	0.2921	0.4931	0.124	0.25
H4B	0.2595	0.2961	0.4565	0.124	0.25
C44	0.195(3)	0.4983(14)	0.5104(11)	0.106(10)	0.25
H44A	0.1602	0.5385	0.4549	0.158	0.25
H44B	0.2949	0.5342	0.5221	0.158	0.25
H44C	0.1285	0.5303	0.5571	0.158	0.25

Z danych literaturowych wynika, że grupa TEA^+ może występować w dwóch konfiguracjach: w konfiguracji krzyża greckiego lub krzyża nordyckiego (rys. 5.4). W zdecydowanej większości kryształów $\text{TEA}_2\text{MeCl}_4$ kation TEA^+ przyjmuje konfigurację krzyża nordyckiego.



Rys. 5.4. Możliwe konfiguracje kationu TEA^+ : (a) konfiguracja krzyża greckiego; (b) konfiguracja krzyża nordyckiego [36], [41], [71]

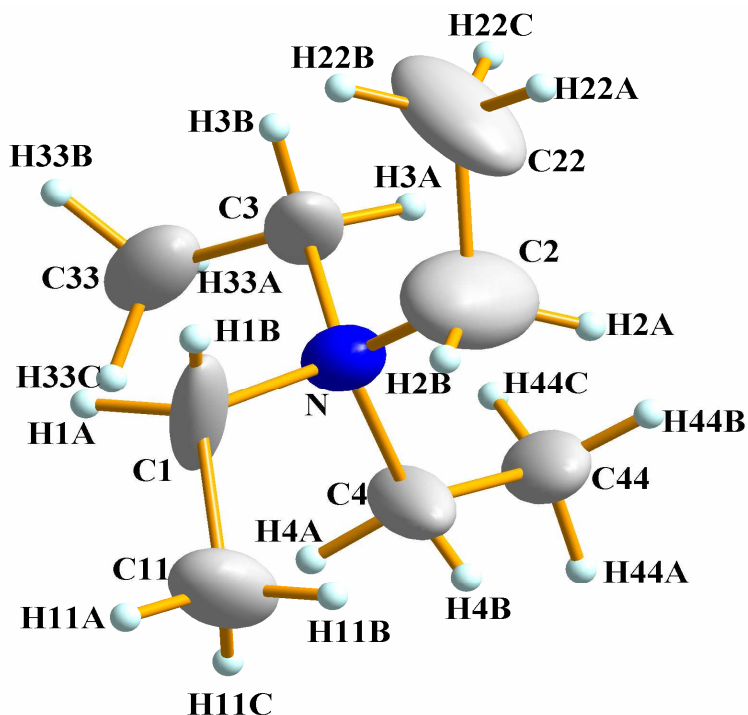
Na podstawie analizy widm Ramana (prezentowanych w dalszej części pracy) z uwzględnieniem wyników badań zawartych w pracy Naudina [71] oraz badań strukturalnych wykazano, że kation tetraetyloamoniowy w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ przyjmuje konfigurację krzyża nordyckiego (rys. 5.5).



Rys. 5.5. Struktura molekuł MnCl_4 oraz TEA w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wynikająca z modelu zaproponowanego na podstawie wyników badań strukturalnych w temperaturze 250 K.
Kody symetrii: [iv] $-y, 0.5+x, 0.5-z$; [v] $-y, -x, 0.5-z$; [vi] $-0.5-x, y, z$; [vii] $-0.5+y, -x, 0.5-z$; [viii] $-0.5+y, 0.5+x, 0.5-z$; [ix] $-0.5-x, 0.5-y, z$.

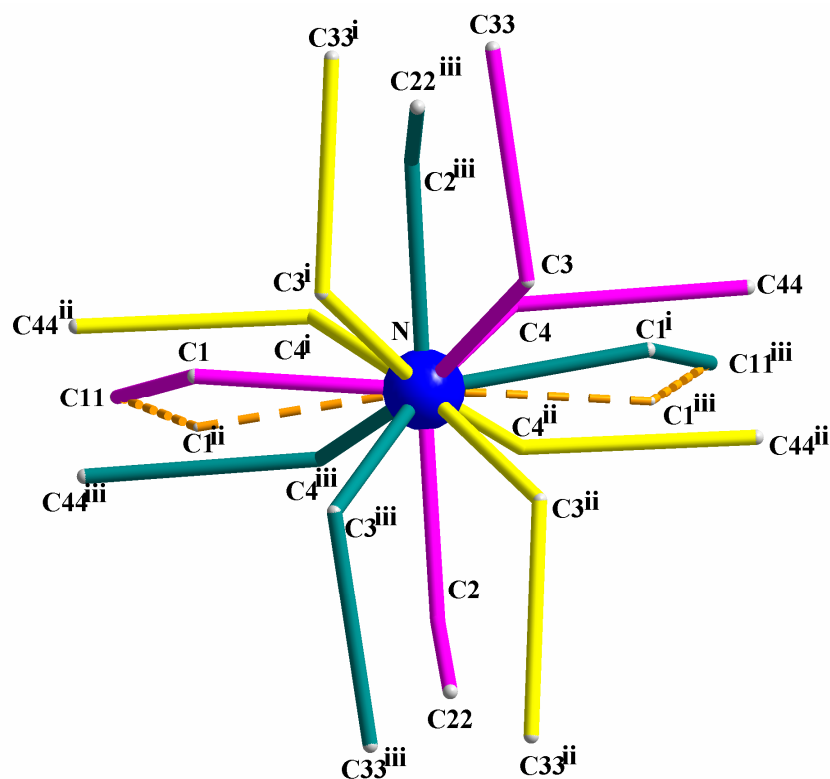
Na rysunku 5.5 przedstawiono strukturę molekuł MnCl_4 oraz TEA w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wynikającą z modelu zaproponowanego na podstawie wyników badań strukturalnych w temperaturze 250 K. Położenia atomów generowanych przez operacje symetrii w grupie MnCl_4 przedstawiono jako przezroczyste. Rysunki wykonano stosując program DIAMOND [51].

W wyniku modelowania nieuporządkowanego kationu TEA^+ podczas ukladania struktury uzyskano model struktury podobny do opublikowanego przez Mahoui'ego [4], [33] – [36], [39], [41] dla soli typu $\text{TEA}_2\text{MeCl}_4$ (gdzie Me – Cu, Cd, Zn, Hg). Kation o konfiguracji krzyża nordyckiego (rys. 5.6) jest nieuporządkowany ze względu na położenie w pozycji szczególnej o symetrii położenia $2mm$ (rys. 5.7). Dynamika jonów jest możliwa dzięki luźnemu upakowaniu molekuł w komórce elementarnej oraz słabym elektrostatycznym oddziaływaniom między poszczególnymi elementami strukturalnymi.



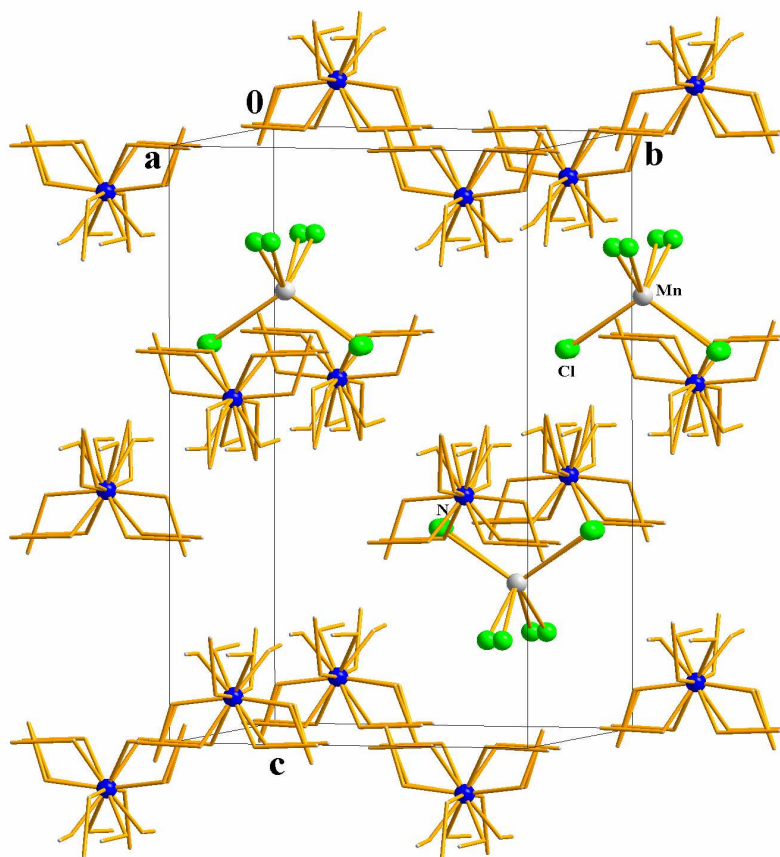
Rys. 5.6. Kation tetraetyloamoniowy z oznaczeniami atomów zawartych w tabeli 5.2. Elipsoidy drgań termicznych na poziomie 30% prawdopodobieństwa.

Duże elipsoidy drgań atomów C w kationach wskazują na znaczny stopień nieuporządkowania oraz dużą swobodę drgań termicznych tych atomów.



Rys. 5.7. Sposób nieuporządkowania kationu tetraetyloamoniowego wynikający z położenia w pozycji o symetrii położenia $2mm$. Różne kolory odpowiadają różnym położeniom kationu w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$. Kody symetrii: [i] $x, 0.5-y, z$; [ii] $0.5-x, y, z$; [iii] $0.5-x, 0.5-y, z$.

Wyniki anizotropowego udokładniania czynnika temperaturowego atomów Cl w anionie tetrachloromanganianowym pozwalają stwierdzić, że są one również nieuporządkowane. Atomy Cl znajdują się w pozycji ogólnej i są nieuporządkowane. Z równym prawdopodobieństwem mogą znajdować się w dwóch pozycjach względem płaszczyzny m (rys. 5.5). Atom Mn obsadza pozycję szczególną o symetrii położenia $-4m2$. Długość wiązania Mn—Cl jest równa $2.348(3)$ Å, podobnie tetraedryczna symetria anionu MnCl_4^{2-} (wartości kątów Cl—Mn—Cl równe $110.0(1)^\circ$) są zgodne z danymi literaturowymi dla kryształów z rodziny $\text{TEA}_2\text{MeCl}_4$ [72], [73]. W strukturze kryształu można wyróżnić warstwy kationów i anionów prostopadłe do kierunku [001] (rys. 5.8).



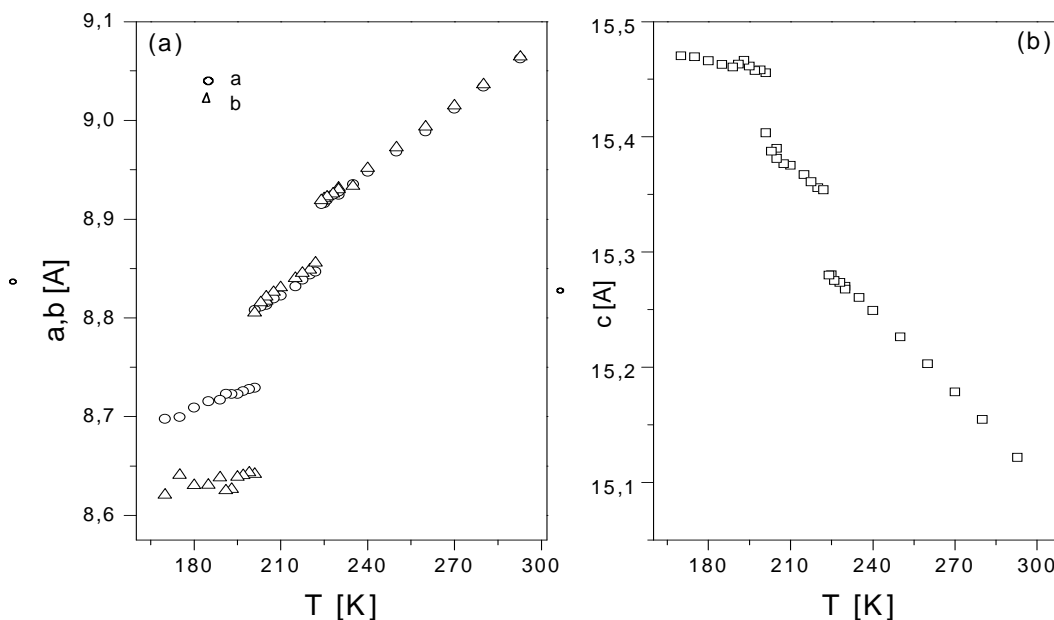
Rys. 5.8. Rozmieszczenie kationów i anionów w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w temperaturze 250 K. Widoczne są warstwy kationów i anionów prostopadłych do kierunku [001]. Atomy N, Mn, Cl przedstawiono jako sfery o arbitralnie ustalonym promieniu, grupy etylowe przedstawiono jako pręty.

Zaproponowany model struktury fazy wysokotemperaturowej pozwala uzyskać podobne wyniki udokładnienia zarówno dla danych otrzymanych za pomocą dyfraktometru KM4CCD, Xcalibur PX, jak i za pomocą dyfraktometru z detektorem punktowym. Model ten zastosowano do opisu danych pomiarowych uzyskanych w temperaturach 250 K oraz 230 K.

Próby rozwiązania struktury w niższych temperaturach nie powiodły się. Na podstawie otrzymanych wyników nie udało się przejść od rozwiązania uzyskanego dla pomiarów wykonanych w temperaturze 250 K do rozwiązania struktury o większej komórce elementarnej. Prawdopodobnie badana faza jest modulowana niewspółmiernie z dwoma wektorami modulacji ($q_1 = (0.5+\delta, 0, 0)$; $q_2 = (0, 0.5+\delta, 0)$).

5.1.3. Zależność stałych sieciowych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ od temperatury

Na podstawie badań rentgenowskich wyznaczono zależność stałych sieciowych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ od temperatury (rys. 5.9).



Rys. 5.9. Zależność stałych sieciowych (a) a, b oraz (b) c w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ od temperatury.

Z charakteru temperaturowych zmian stałych sieciowych wynika, że kryształ, który w temperaturze pokojowej wykazuje symetrię tetragonalną w grupie przestrzennej $P4_2/nmc$ ulega przemianom fazowym I rodzaju w temperaturach $T_1 = 220$ K oraz $T_2 = 224$ K. Jak wynika z badań strukturalnych, w obszarze temperaturowym 200–224 K symetria kryształu ulega obniżeniu, ale układ pozostaje nadal tetragonalny. Wymiary komórki elementarnej w temperaturze 210 K wynoszą $a = b = 8.8276(4)$ oraz $c = 15.3752(6)$ Å. Poniżej T_1 kryształ przechodzi do fazy rombowej, która w temperaturze 185 K ma komórkę elementarną o stałych sieciowych: $a = 8.7156(5)$, $b = 8.6307(5)$ oraz $c = 15.4627(8)$ Å. W całym badanym zakresie temperatur struktura ulega kontrakcji w płaszczyźnie ($a \times b$), podczas gdy wzdłuż osi krystalograficznej c obserwujemy anomalną rozszerzalność, tzn. w tym kierunku pojawia się ujemny współczynnik rozszerzalności termicznej (rys. 5.9b). Taki wynik jest zgodny z wartościami stałych sieciowych wyznaczonymi z badań strukturalnych przedstawionych w rozdziale 5.1.1 ($a = b = 8.963$ Å, $c = 15.230$ Å).

Na podstawie przedstawionych wyników badań rentgenowskich można zaproponować następującą sekwencję przemian fazowych w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$



W niższych temperaturach obserwuje się stałe sieciowe dwukrotnie mniejsze, niż w wypadku danych przedstawionych w rozdziale 5.1.1. Należy przy tym zaznaczyć, że badania te wykonano niezależnie w dwóch ośrodkach badawczych. Tak dużą różnicę wyników można wyjaśnić tym, że pomiary stałych sieciowych wykonano za pomocą detektora punktowego. Najpierw wyznaczono parametry komórki elementarnej, następnie w różnych temperaturach udokładniano macierz orientacji. Podczas tych pomiarów detektor nie rejestrował danych w tych miejscach, w których pojawiały się dodatkowe słabe refleksy. Pomiary strukturalne wykonano kamerą CCD, która jest detektorem dwuwymiarowym, tak więc „mierzy wszystko”. Podczas pomiarów, w których użyto jako detektora kamery CCD rejestrowano dodatkowe refleksy. Uwzględniając dodatkowe słabe refleksy można stwierdzić podwojenie stałych sieciowych. W wypadku detektora punktowego analiza danych polegała na porównywaniu stałych sieciowych fazy wysokotemperaturowej i stałych sieciowych „średniej komórki” (małej komórki bazowej), przy założeniu, że słabe refleksy występujące w niższych temperaturach są refleksami satelitarnymi.

5.2. Pomiary w podczerwieni i rozpraszania Ramana

Teoria grup przewiduje dla układu tetragonalnego o symetrii $P4_2/nmc$ (D_{4h}) $26A_{1g}+20A_{2g}+27B_{1g}+20B_{2g}+48E_g+20A_{1u}+27A_{2u}+20B_{1u}+26B_{2u}+48E_u$

drgań [60], [62]. Drgania te dodatkowo można podzielić na drgania grup TEA^+ oraz MnCl_4^{2-} . Komórka elementarna zawiera cztery grupy TEA^+ , które łącznie powinny dać 348 drgań. Reprezentacja drgań cząsteczki TEA^+ ma postać

$$24A_{1g}+19A_{2g}+24B_{1g}+19B_{2g}+44E_g+19A_{1u}+24A_{2u}+19B_{1u}+24B_{2u}+44E_u.$$

Dla cząsteczki MnCl_4 przewiduje się tylko 30 drgań o reprezentacji

$$2A_{1g}+A_{2g}+3B_{1g}+B_{2g}+4E_g+A_{1u}+3A_{2u}+B_{1u}+2B_{2u}+4E_u.$$

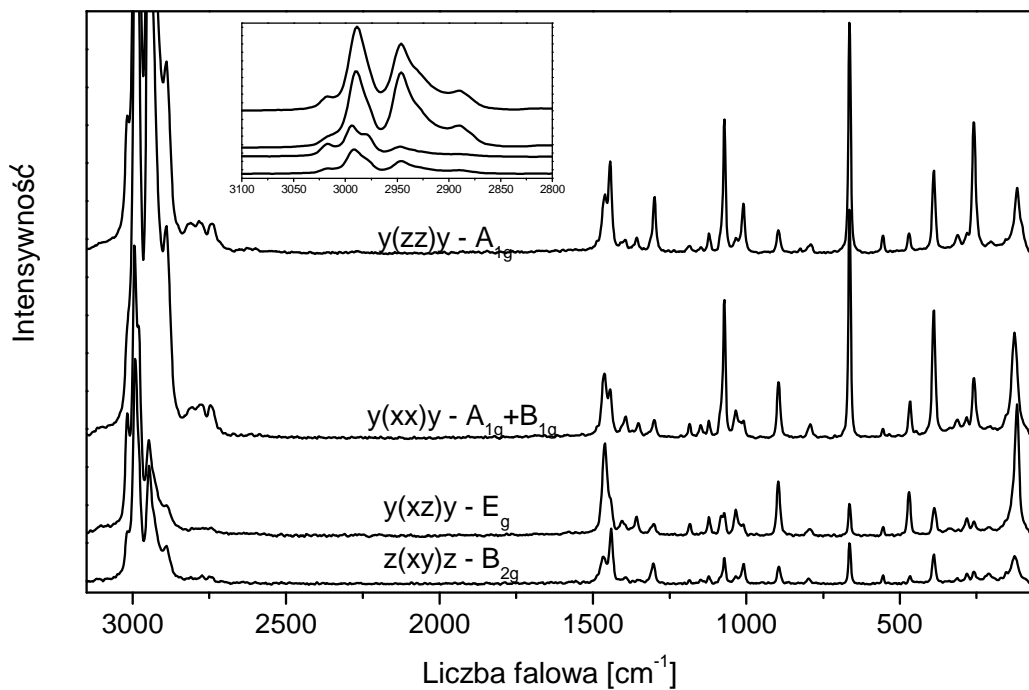
Drgania te można podzielić na

- $A_{1g}+B_{2u}$ symetryczne drgania rozciągające (ν_1),
- $B_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$ asymetryczne drgania rozciągające (ν_3),

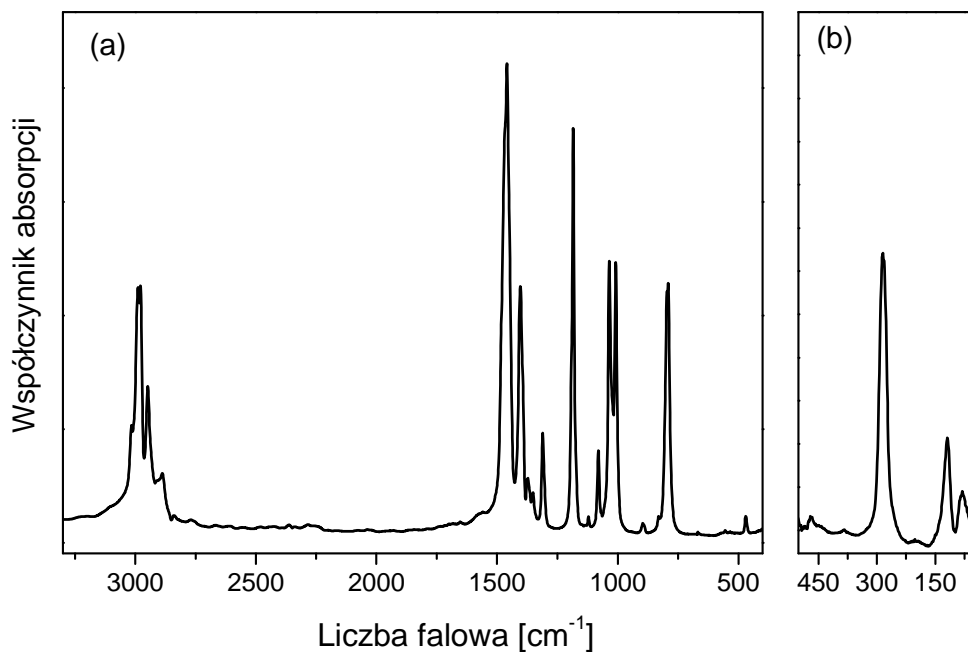
- symetryczne drgania zginające (ν_2) $A_{1g}+B_{2g}+A_{1u}+B_{2u}$,
- asymetryczne drgania zginające (ν_4) $B_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$,
- drgania translacyjne $B_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$,
- libracyjne $A_{2g}+E_g+B_{1u}+E_u$.

Należy pamiętać, że wśród drgań translacyjnych są dwa drgania (A_u i E_u), które są drganiami akustycznymi. Spośród wszystkich drgań w widmie Ramana powinny być widoczne drgania A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} i E_g , drgania A_{2u} oraz E_u będą widoczne w widmie podczerwieni IR, natomiast drgania A_{2g} , A_{1u} , B_{1u} oraz B_{2u} będą widoczne zarówno w widmie Ramana, jak i w widmie podczerwieni IR. Z powyższej analizy wynika, że w widmie Ramana powinno się obserwować 121 drgań natomiast w widmie IR 73 drgania.

Na rysunku 5.10 pokazano widmo Ramana dla różnych polaryzacji w temperaturze pokojowej. Z przeprowadzonych badań wynika, że w widmie Ramana dla polaryzacji $y(zz)\bar{y}$ (drgania A_{1g}) i $z(xy)\bar{z}$ (drgania B_{2g}) można wyróżnić odpowiednio 38 i 28 drgań (tab. 5.3). Liczby te są większe niż przewidywana liczba drgań dla poszczególnych polaryzacji (odpowiednio 26 i 20). Większa liczba drgań może być związana z niedokładną polaryzacją widm związaną z nieporządkiem molekuł w sieci krystalicznej. Dla polaryzacji $y(xx)\bar{y}$ oraz $y(xz)\bar{y}$ stwierdzono odpowiednio 39 i 30 drgań (mniej od liczby przewidywanych drgań 53 i 48). Obserwowana mniejsza ilość drgań może być związana z tym, że część drgań ma zbyt małą intensywność lub jest przekrywana przez znacznie silniejsze mody o zbliżonych energiach. Znacznie mniejsza liczba obserwowanych drgań w porównaniu z oczekiwanymi jest też obserwowana dla widm podczerwieni. Na rysunku 5.11 przedstawiono widmo podczerwieni w temperaturze pokojowej. W widmie tym widać zaledwie 30 z przewidzianych 73 drgań.



Rys. 5.10. Widmo Ramana w temperaturze pokojowej dla kryształów TEA₂MnCl₄ [74]



Rys. 5.11. Widmo podczerwieni w temperaturze pokojowej dla kryształów TEA₂MnCl₄ (a) obszar średniej podczerwieni; (b) obszar dalekiej podczerwieni [74]

Na podstawie badań widm Ramana i IR wykonanych w temperaturze pokojowej dla kryształów izomorficznych z kryształami $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ mających grupę TEA^+ [75], [76] [77]–[81] wykazano, że drgania grupy TEA^+ obserwowane są w bardzo wąskim zakresie częstości. Analizy obserwowanych drgań jonów MnCl_4^{2-} , można dokonać w kontekście porównania z częstościami drgań jonów ZnCl_4^{2-} lub MnCl_4^{2-} wyznaczonymi w pracach [82]–[83]. W wyniku badań kryształów zawierających grupy MnCl_4^{2-} wykazano istnienie drgań ν_1 , ν_3 oraz ν_4 grup MnCl_4^{2-} w następujących zakresach 256–258, 278–284 oraz 116–118 cm^{-1} [83]. Z pomiarów podczerwieni IR (rys. 5.11) wynika, że poniżej 400 cm^{-1} obserwujemy drgania o częstościach 285, 119 oraz 80 cm^{-1} . Mody te są aktywne w widmie IR o symetrii A_{2u} i E_u . W widmie IR nie obserwuje się wyraźnego rozszczepienia linii, można więc wnioskować, że deformacje jonu MnCl_4^{2-} w fazie wysokotemperaturowej są małe.

Zgodnie z zasadami wyboru w widmie IR należałoby oczekiwać występowania drgań translacyjnych ($A_{2u}+E_u$) oraz libracyjnych E_u . Różnica między tymi drganiami jest słabo widoczna i dlatego drgania o częstościach poniżej 100 cm^{-1} obserwowane dla ZnCl_4^{2-} oraz 90 cm^{-1} dla MnCl_4^{2-} są zazwyczaj określane zarówno jako drgania translacyjne, jak i libracyjne [84], [85]. Pasma w okolicy 80 cm^{-1} dla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ jest asymetryczne i szerokie, zatem najprawdopodobniej jest złożone z dwóch podpasm. Można przypuszczać, że drganie to jest złożone z drgania translacyjnego i libracyjnego jonów MnCl_4^{2-} .

Pasma w okolicy częstości 259 oraz 119 cm^{-1} w widmie Ramana można jednoznacznie zidentyfikować, odpowiednio jako drganie ν_1 , ν_3 oraz ν_4 . Dla kryształów ZnCl_4^{2-} drganie ν_2 zlokalizowano w paśmie 117–125 cm^{-1} [84], [85].

Wyniki badań spektroskopowych uzyskane w niniejszej pracy ujawniają obecność silnego pasma w okolicy 127 cm^{-1} , które można określić jako drganie ν_2 . Jednoznaczna identyfikacja pozostałych, bardzo słabych drgań obserwowanych w widmie Ramana w okolicy 333, 312, 221, 207, 154 cm^{-1} nie jest możliwa. Można jedynie przypuszczać, że drgania te lub przynajmniej część z nich jest związana z ruchem translacyjnym grup TEA^+ .

Tabela 5.3. Obserwowane w eksperymencie liczby falowe dla drgań w widmie Ramana oraz poczerwieni dla kryształu $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ [74].

Raman				IR	przypisane
y(zz)y A_{1g}	y(xx)y $A_{1g}+B_{1g}$	y(xz)y E_g	z(xy)z B_{2g}		
3017w	3017sh	3017w	3017w	3016m	$\nu_a\text{CH}_3$
2988vs	2988vs	2998s	2992s	2988s	$\nu_s\text{CH}_3$
-	2979sh	2981m	2981sh	2978s	$\nu_a\text{CH}_2$
2947vs	2947vs	2946m	2946m	2948m	$\nu_s\text{CH}_2$
2930sh	2930sh	-	-	-	-
2890m	2890m	2888vw	2889w	2887w	-
2811w	2807w	-	-	-	-
2784w	2780vw	-	-	-	-
-	2773w	-	-	-	-
2743w	2743w	-	-	-	-
1461m	1463m	1464s	1467m	1468sh	$\delta_s\text{CH}_2$
1444s	1444w	1444sh	1440m	1459vs	$\delta_a\text{CH}_2$
1407vw	1403vw	1405w	-	1403s	$\delta_s\text{CH}_3$
1394vw	1394w	1395sh	1394w	-	$\delta_s\text{CH}_3$
-	-	-	-	1373w	$\delta_s\text{CH}_3$
1357w	1351w	1357w	-	1350w	$\delta_s\text{CH}_3$
1311sh	-	1311sh	-	1311m	$\tau\text{CH}_2, \omega\text{CH}_2$
1299m	1299w	1301w	1303m	1305sh	ωCH_2
1191sh	-	-	-	1190sh	ρCH_3
1185w	1185w	1184w	1185vw	1184vs	ρCH_3
1149vw	1149w	-	1149vw	-	βCCH
1122w	1122w	1122w	1122w	1122w	βCCH
1085sh	1083sh	1081w	-	1080m	$\nu_a\text{CCN}$
1072s	1072s	1072w	1072m	-	$\nu_a\text{CCN}$
1033w	1035w	1035w	1035w	1035s	$\nu_s\text{CCN}$
1010m	1008w	1010vw	1008m	1008s	$\nu_s\text{CCN}$
896w	896m	896m	894m	897w	νCC
-	-	-	-	890w	νCC
825vw	-	-	-	830vw	-
798sh	799sh	-	798w	796s	$\nu_a\text{NC}_4$
790w	792w	792w	-	790s	$\nu_a\text{NC}_4$
665s	665s	665m	664m	667vw	$\nu_s\text{NC}_4$
555w	555w	555w	555w	555vw	def CCN
-	534vw	-	-	533vw	def CCN
470w	466m	470m	467w	468w	def CCN
389m	389s	387m	389m	-	def CCN
-	335vw	333vw	-	-	-
312w	312w	308vw	312vw	-	-
281vw	289w	282w	281w	285s	$\nu_3\text{MnCl}_4$
259s	258m	258w	258w	-	$\nu_1\text{MnCl}_4$
214vw	213vw	210vw	221sh	-	-
204vw	206vw	-	207w	-	-
156vw	154vw	-	154vw	-	-
-	127s	-	127m	-	$\nu_2\text{MnCl}_4$
117m	-	119s	-	119m	$\nu_4\text{MnCl}_4$
-	-	-	-	80m	$T'\text{MnCl}_4+\text{LMnCl}_4$

Vs, s, sh, m, w oraz vw oznacza odpowiednio drgania bardzo silne, silne, srednie, słabe oraz bardzo słabe $\nu, \delta, \tau, \omega, \rho, \beta$ oraz def oznaczają drgania wyznaczone powyżej 380 cm^{-1}

5.2.1. Zależność widm rozpraszania Ramana i podczerwieni od temperatury

Kryształy $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wykazują dwa przejścia fazowe w temperaturze 224 K oraz 200 K podczas chłodzenia oraz 228 K i 221 K podczas grzania. Kryształy te w fazie wysokotemperaturowej należą do układu tetragonalnego grupy punktowej $P4_2/nmc$ i wykazują przejścia fazowe pierwszego rodzaju, dlatego w temperaturze 224 K w widmie Ramana oraz IR oczekiwane są zmiany związane z tymi przejściami. Zmiany strukturalne związane z niskotemperaturowym przejściem fazowym (200 K) nie są jednoznacznie określone, nie wiadomo więc, czy w widmie Ramana i IR powinny być widoczne jakiegokolwiek anomalie.

Na rysunku 5.12 przedstawiono widma Ramana wyznaczone w przedziale 10 – 295 K. Wraz z obniżaniem temperatury zaobserwowano bardzo słabe zmiany w widmach Ramana w zakresie 290–200 K. Najbardziej wyraźne zmiany dotyczą pasma w okolicy 3017 cm^{-1} , które w temperaturze 200 K przesuwa się do 3021 cm^{-1} . Pasma w okolicy 2992 oraz 470 cm^{-1} ulegają w temperaturze 200 K rozszczepieniu na dwa podpasma.

Znacznie większe zmiany w widmie Ramana obserwujemy podczas obniżenia temperatury poniżej 200 K. Szerokości wielu pasm znacznie się zmniejszają, zwłaszcza w zakresie drgań rozciągających C—H. Dlatego pasmo o częstości 3021 cm^{-1} w temperaturze 180 K ulega rozszczepieniu na dwie składowe (3020 i 3016 cm^{-1}).

Dla wielu widm obserwujemy skokową zmianę liczb falowych. Najwyraźniejsze przesunięcie w stronę wyższych liczb falowych (o ok. 3 cm^{-1}) zaobserwowano dla trzech drgań przy 2948 , 1124 oraz 1173 cm^{-1} . Większość drgań w zakresie 3021 – 2982 , 1439 , 1301 , 1037 – 898 oraz 284 cm^{-1} wykazuje jednak przesunięcie w stronę niższych liczb falowych.

Znaczącą zmianę intensywności niektórych pasm zaobserwowano w widmie Ramana. Największe zmiany obserwowane są dla drgań o częstościach 3006 , 1469 oraz 468 cm^{-1} . Charakter zmian w widmie Ramana stanowi kolejne potwierdzenie tezy, że przejście fazowe w temperaturze 200 K jest przejściem fazowym I rodzaju.

Promieniowanie lasera powoduje ogrzewanie badanego kryształu, a temperatura mierzona jest za pomocą termopary, której spojenie jest umieszczone na zimnym palcu, dlatego odczytywane temperatury są przesunięte o około 27 K.

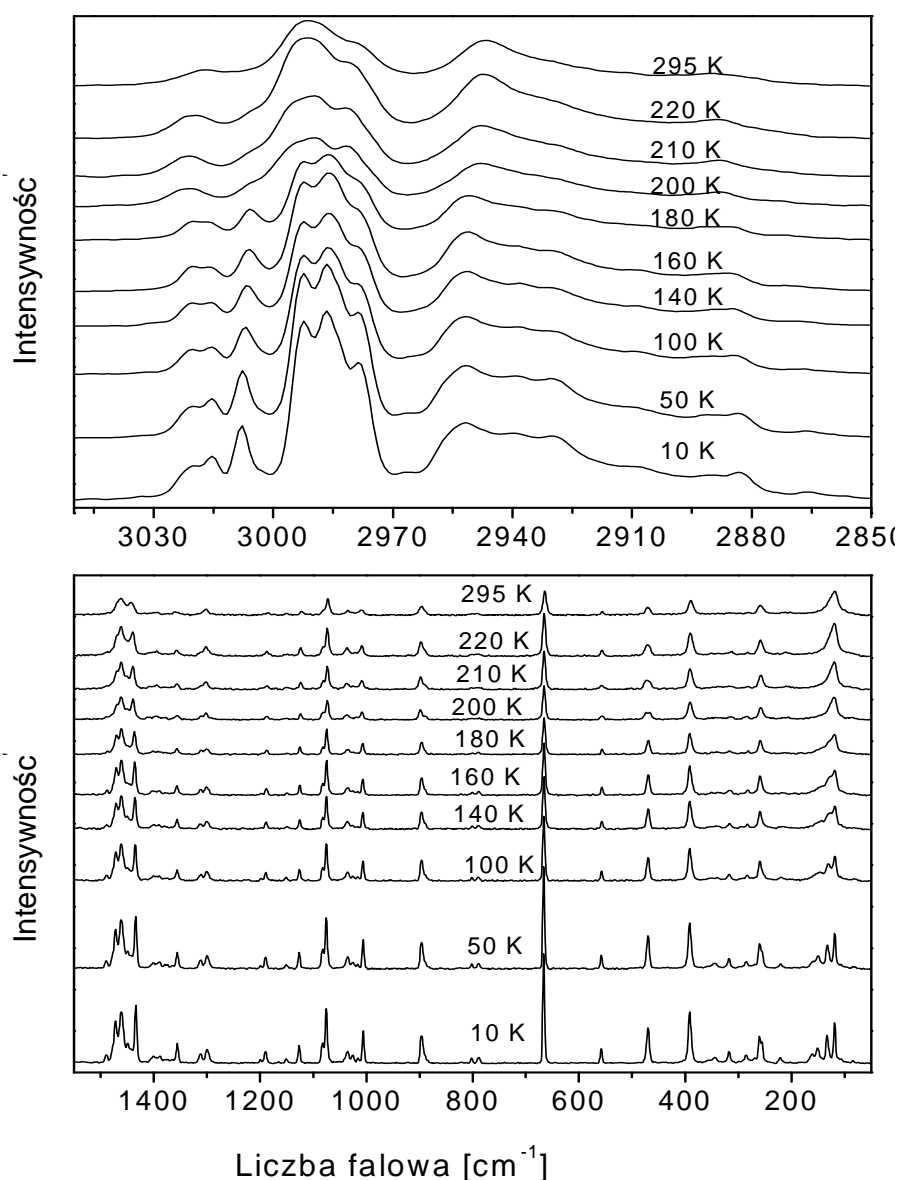
W publikacjach dotyczących badań spektroskopowych nie uwzględnia się przesunięcia temperatury próbki związanej z jej ogrzewaniem wiązką promieniowania. Z obserwowanych zmian widm wynika, że przejście fazowe obserwowane w pomiarach widm Ramana w temperaturze 200 K odpowiada temperaturze 227 K. Na podstawie tych zmian można przypuszczać, że przejście w temperaturze 227 K związane jest z porządkowaniem się pewnych grup molekuł, ponieważ obserwuje się bardzo wyraźne zwężenie widm. Największe zmiany obserwowane są dla linii, które są związane z ruchami drgających kationów TEA^+ . Nie obserwuje się zmian modów o częstościach poniżej 300 cm^{-1} , które są związane z drganiami jonów MnCl_4^{2-} . Z uzyskanych rezultatów wynika, że porządkowanie kationów TEA^+ jest odpowiedzialne za wysokotemperaturowe przejście fazowe. Jony MnCl_4^{2-} pozostają dalej nieuporządkowane.

Na podstawie przedstawionych wyników badań spektroskopowych można stwierdzić, że mechanizmy przemian fazowych w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ są inne niż w kryształach $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ [33] – [36]. W kryształach $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ przejście z fazy wysokotemperaturowej do fazy pośredniej jest związane z porządkowaniem jonów CuCl_4^{2-} oraz częściowym porządkowaniem kationów TEA^+ . Z badań rozpraszania Ramana wynika, że przejście fazowe w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ prowadzi do wzmocnionego oddziaływania międzymolekularnego między wodorami grup TEA^+ oraz MnCl_4 . Większość linii związanych z drganiami C—H wykazuje przesunięcie w stronę niższych liczb falowych.

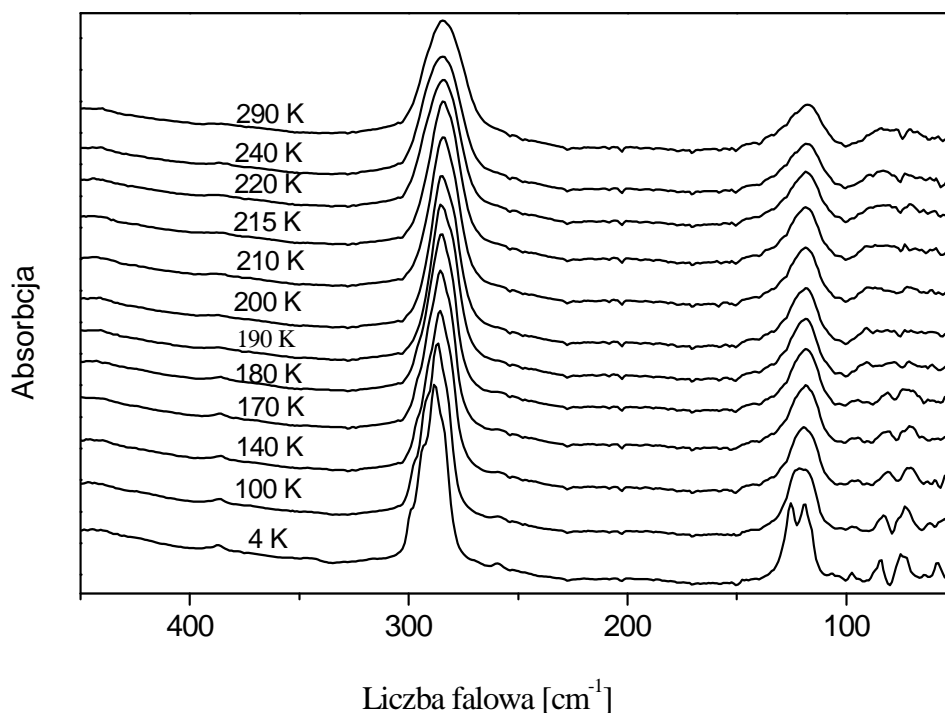
W kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ poniżej temperatury 200 K nie obserwuje się wyraźnych i ostrych zmian charakterystycznych dla przejść fazowych I rodzaju. Warto zwrócić uwagę, że nie obserwuje się ostrych zmian w widmie Ramana w niskich temperaturach (zmiana temperatury powoduje ciągłe zmiany częstości), pojawiają się nowe pasma, a intensywność pasm słabych ulega wzmocnieniu. Zmiany te są obserwowane dla pasm 1149, 1395, 1373, 1151, 1025, 1016, 344, 317, 269, 256 oraz 222 cm^{-1} . Jak widać na rys. 5.12 najwyraźniejsze zmiany są widoczne jednakże dla pasm w okolicy 131, 152 oraz 161 cm^{-1} , związanych z drganiami jonów MnCl_4^{2-} . Zachowanie tych pasm pozwala stwierdzić, iż nieporządek w podsięci jonów MnCl_4^{2-} zmniejsza się wraz z obniżaniem temperatury poniżej 200 K i w temperaturze 10 K jony te są już uporządkowane. Obserwowany w niższej temperaturze wzrost liczby linii może być związany z rozszczepieniem niektórych

pasem, np. drganie ν_1 w temperaturze 10 K zostaje rozszczepione na dwie składowe 256 i 261 cm^{-1} .

Widma podczerwieni kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ dla temperatur z przedziału 290–4 K przedstawiono na rys. 5.13. Z rysunku wynika, że w widmach tych występują zmiany podczas obniżania temperatury do 200 K. Na podstawie analizy tych widm można stwierdzić, że istnieje ostra (choć słabo widoczna) zmiana intensywności linii o częstotliwości około 220–215 K. W temperaturze 215 K intensywność widma w okolicy 285 cm^{-1} wzrasta, pasmo staje się bardziej symetryczne, a częstość przesuwa się w stronę niższych liczb falowych. Jest to zjawisko, które może być związane z ferroelastycznym przejściem fazowym.



Rys. 5.12. Widma Ramana wyznaczone dla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ dla temperatur z zakresu 295–10 K [74]



Rys. 5.13. Widma w dalekiej podczerwieni wyznaczone dla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ dla temperatur z zakresu 295–4 K [74]

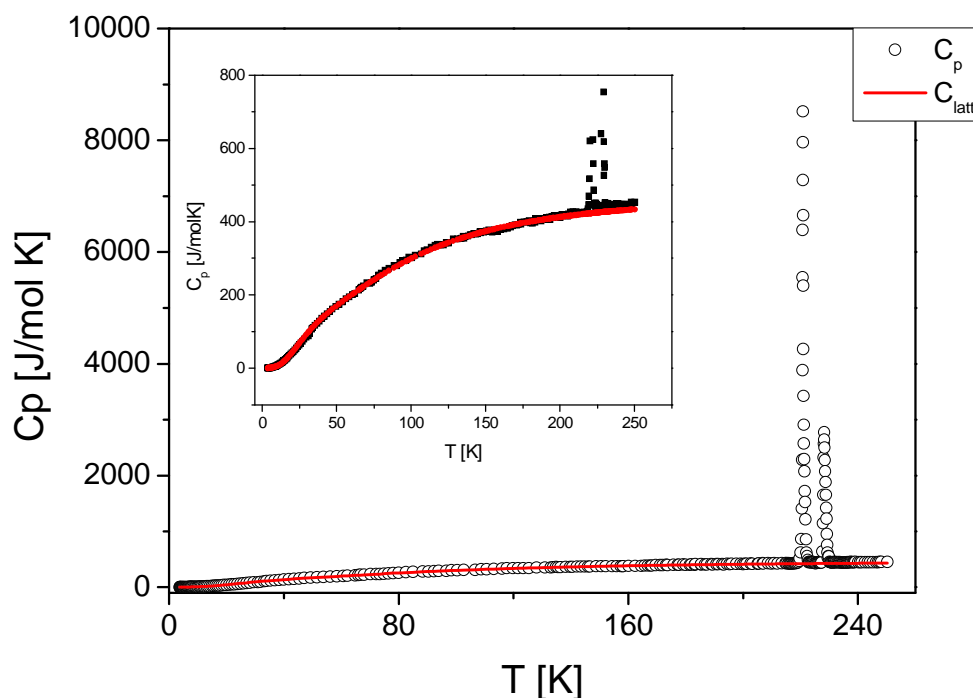
Pasma obserwowane w dalekiej podczerwieni pochodzą od jonów MnCl_4 , dlatego występowanie słabych zmian w fazie ferroelastycznej sugeruje, iż w wyniku ferroelastycznej przemiany fazowej zaszły niewielkie zmiany w podsieci tych jonów. Poniżej temperatury 200 K następuje wyraźnie rozszczepienie pasm 119 i 80 cm^{-1} . Obserwowane rozszczepienie jest najprawdopodobniej związane z porządkowaniem i deformacją jonów MnCl_4^{2-} w niższych temperaturach.

5.3. Wyniki badań kalorymetrycznych

Do pomiarów kalorymetrycznych przygotowano próbki o grubości 3 mm. Dla lepszego kontaktu próbki z podłożem użyto smaru Apiezon. Szybkość zmian temperatury w otoczeniu temperatur przemian fazowych wynosiła około 0.05 K/min , natomiast poza tymi obszarami około 2 K/min . Pomiar ciepła właściwego wykonano podczas ogrzewania w zakresie temperatur 4.2–270 K [66], [86].

Na rysunku 5.14 przedstawiono zależność molowego ciepła właściwego od temperatury. Z rysunku wynika, że w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ zaobserwowano dwie

anomalie odpowiednio w temperaturach $T_1 = 221$ K i $T_2 = 228$ K charakterystyczne dla przejść fazowych I rodzaju.



Rys. 5.14. Zależność molowego ciepła właściwego kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ od temperatury. Linia czerwoną zaznaczono przybliżenie ciepła „sietowego” liniową kombinacją funkcji Einsteina i funkcji Debye’a [86]

Ciepło „sietowe” zaznaczone linią ciągłą (czerwona linia na rys. 5.14) wyznaczono przybliżając, w szerokim zakresie temperatur 4.2–250 K, wartości ciepła właściwego otrzymane w wyniku pomiarów, kombinacją liniową funkcji Debye’a $D(\Theta_D)$ i funkcji Einsteina $A(\Theta_E)$

$$C_{latt} = A_D D(\Theta_D) + A_{E1} E_1(\Theta_E), \quad 5.1$$

gdzie:

A_D – amplituda funkcji Debye’a,

A_{E1} – amplituda funkcji Einsteina,

Θ_D – temperatura Debye’a,

Θ_E – temperatura Einsteina.

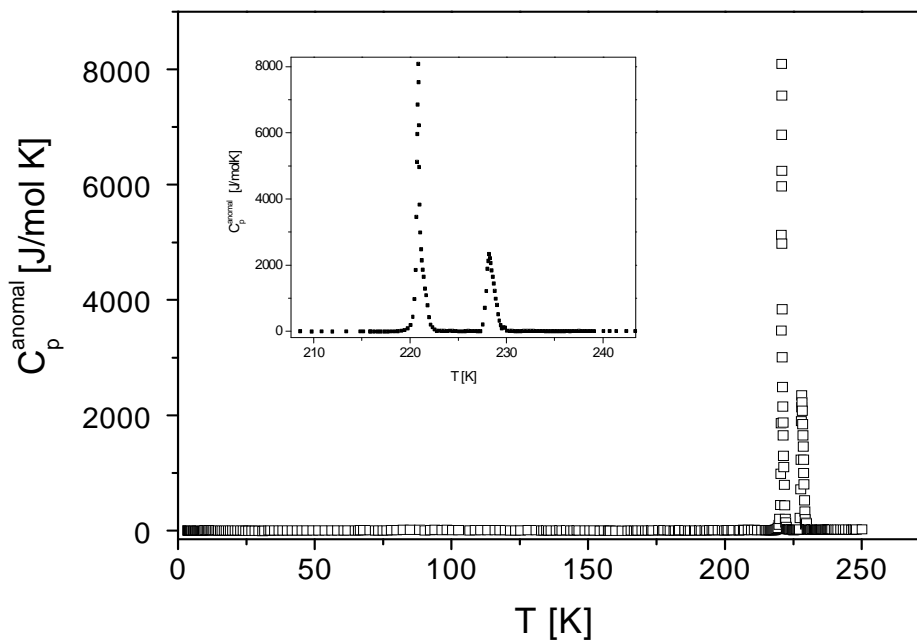
Aproksymacja nie obejmuje anomalii ciepła właściwego w otoczeniu przemian fazowych. Można zauważyć dobrą zgodność danych eksperymentalnych oraz dopasowania w przedziale od 4.2 K do 250 K.

Liczby falowe fononów oraz ich energie wyznaczone z zależności $C_p(T)$ zostały zestawione w tabeli 5.4 oraz porównane z rezultatami pomiarów widm Ramana i widm IR.

Tabela 5.4. Energie wyznaczone z pomiarów widm Ramana i IR [74] oraz liczby falowe fononów wyznaczone z pomiarów ciepła właściwego C_p [86]

C_p	Raman / IR	
$\Theta_D = 144 \text{ K } (101 \text{ cm}^{-1})$	119 80	100 cm^{-1}
$\Theta_E = 373 \text{ K } (259 \text{ cm}^{-1})$	312 221	259 cm^{-1}

Na rysunku 5.15 przedstawiono anomalną część ciepła właściwego kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$, tj. różnicę między wynikami badań eksperymentalnych a aproksymacja ciepła sieciowego.



Rys. 5.15. Zależność anomalnej części ciepła właściwego kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ od temperatury [86]

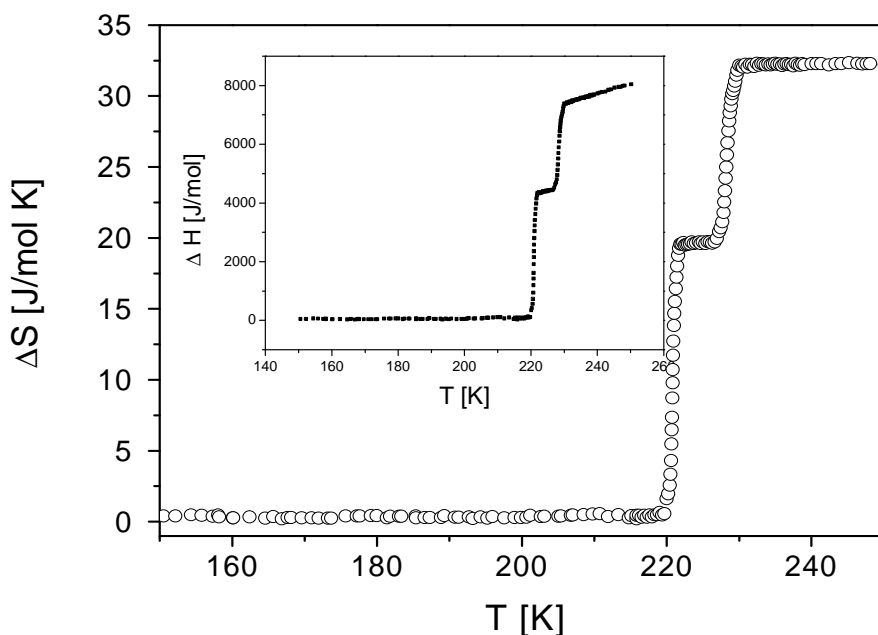
Zmianę entropii związaną z przemianą fazową wyznaczono stosując numeryczne całkowanie z zależności anomalnej części ciepła właściwego od temperatury

$$\Delta S(T) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad 5.2$$

gdzie:

T_0 – temperatura, w której wkład anomalnej części ciepła właściwego jest mały.

Zmianę entropii w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 5.16. Dodatkowo na rys. 5.16 przedstawiono także zależność entalpii od temperatury, wyznaczoną na podstawie zmian entropii. Skok entropii w otoczeniu przemian fazowych wnosi odpowiednio $\Delta S_{1(220-222 \text{ K})} = 20 \text{ [J/molK]}$ oraz $\Delta S_{2(227-235 \text{ K})} = 13 \text{ J/molK}$. Z powodu braku dokładnych danych strukturalnych w zakresie temperatur obejmujących temperatury przejść fazowych oraz na podstawie informacji wynikających z pomiarów spektroskopowych (Ramana/IR) można jedynie przypuszczać, że zmiana entropii $\Delta S_2 = 13 \text{ [J/molK]}$ może być związana z porządkowaniem części grup TEA^+ . Całkowita zmiana entropii związana z dwoma przemianami fazowymi obserwowanymi w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wynosi 33 [J/mol K] .



Rys. 5.16. Temperaturowa zależność zmian entropii w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$. Wstawka przedstawia temperaturową zależność entalpii [86]

Wartości ΔS wyznaczone w zakresie temperatur 150–250 K są zgodne z wyliczonymi w pracy Melii [1]. W tabeli 5.5 zestawiono wartości zmian entropii oraz entalpii w okolicy przemian fazowych wyliczone z pomiarów

kalorymetrycznych i porównane z wartościami wyznaczonymi w pracy [1], w której

$$\text{wartości } \Delta S \text{ wyznaczone zostały z zależności } \Delta S = R \ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right),$$

gdzie:

n_1 – liczba możliwych stanów orientacyjnych molekuł (pozycji) w fazie pierwotnej,

n_2 – liczba możliwych stanów uporządkowania w fazie końcowej,

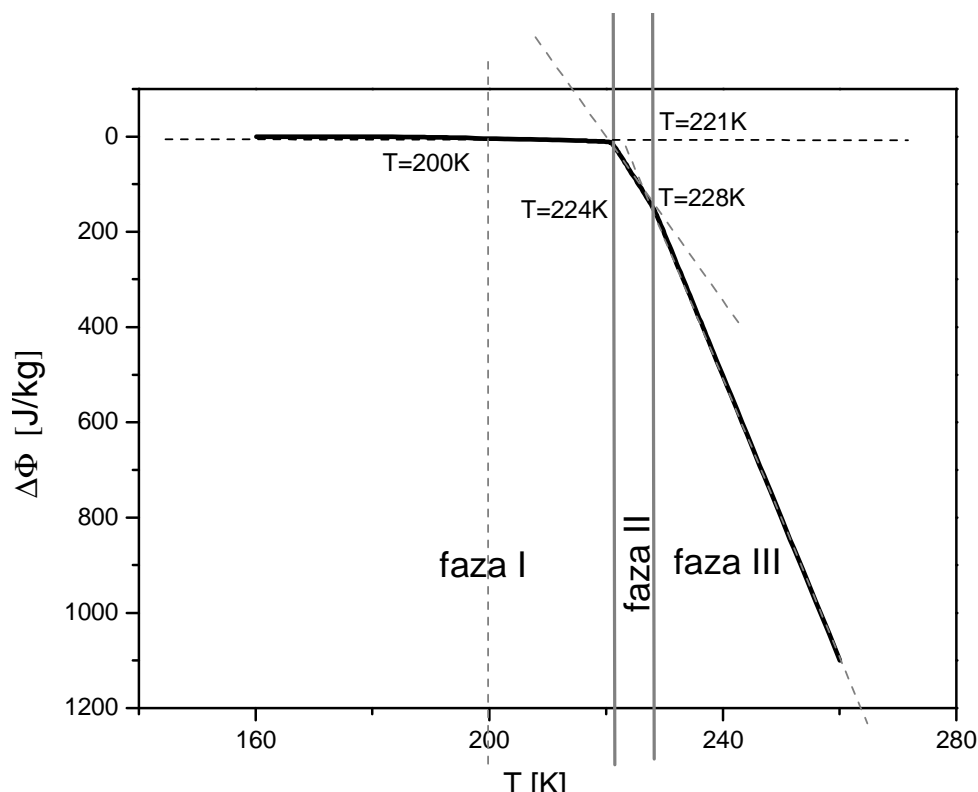
R – stała gazowa, $R = 8.314$ [J/mol K].

Tabela 5.5. Zmiany entropii i entalpii związane z przejściami fazowymi w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wyliczone na podstawie pomiarów kalorymetrycznych [86] oraz dane z pracy [1]

	$T_1=221$ K		$T_2=228$ K		(1)+(2)	
	ΔH_{T_1} J/mol ⁻¹	ΔS_{T_1} J/K mol	ΔH_{T_2} J/mol ⁻¹	ΔS_{T_2} J/Kmol	ΔH_{Total} J/mol ⁻¹	ΔS_{Total} J/Kmol
Pomiary kalorymetryczne	4529	20	3262	13	7791	33
Melii [1]	4594	21	3246	14	7840	35

Warto zwrócić uwagę na fakt, iż zmiana entropii w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ jest znacznie większa, bo aż o około 21 J/molK, niż w kryształach $\text{TMA}_2\text{MnCl}_4$, tj. kryształów z grupą metylową [1]. Można więc przypuszczać, że w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ procesy molekularne odpowiedzialne za przemiany fazowe wnoszą większy wkład w stopień nieuporządkowania, niż to się dzieje w kryształach $\text{TMA}_2\text{MnCl}_4$. Większa zmiana entropii w kryształach z kationami TEA^+ w porównaniu z kryształami zawierającymi kationy TMA^+ jest związana z tym, że kationy TEA^+ mogą przyjmować więcej stanów orientacyjnych (różne konfiguracje krzyża nordyckiego).

Korzystając z wyników badań kalorymetrycznych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$, wyznaczono zależność energii swobodnej od temperatury (linia ciągła na rys. 5.17).

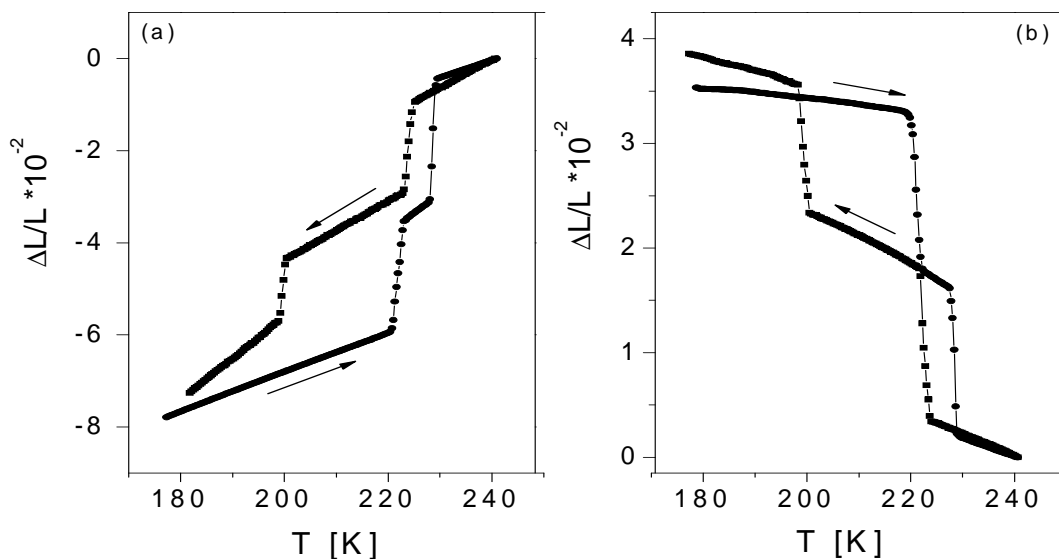


Rys. 5.17. Zależność energii swobodnej od temperatury dla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$, wyznaczonej na podstawie pomiarów kalorymetrycznych

Podczas grzania przejście fazowe w temperaturze $T = 221$ K pojawia się w punkcie przecięcia liniowych aproksymacji zależności energii swobodnej od temperatury z fazy I oraz III. Analogicznie przejście fazowe w temperaturze $T = 228$ K pojawia się w punkcie przecięcia liniowych aproksymacji energii swobodnej z fazy II do III. Podczas chłodzenia faza II jest metastabilna w zakresie temperatur 228–221 K.

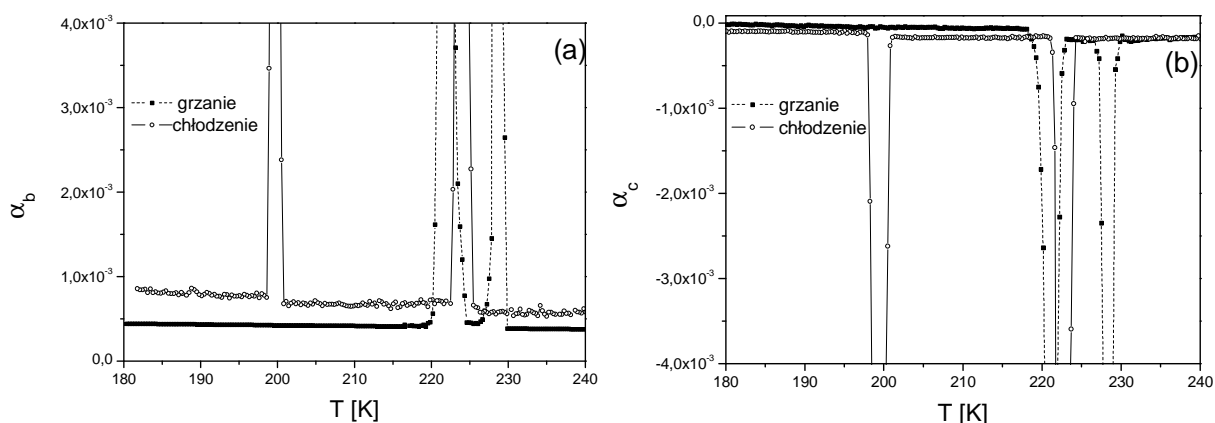
5.4. Wyniki pomiarów rozszerzalności termicznej

Na rysunku 5.18 przedstawiono temperaturową zależność względnej deformacji termicznej $\Delta L/L$ wyznaczoną wzdłuż osi krystalograficznych b i c w przedziale temperatur 160–250 K [87]. Z rysunku wynika, że dla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ obserwujemy anomalie rozszerzalności termicznej zarówno podczas procesu grzania, jak i chłodzenia, charakterystyczne dla przejść fazowych pierwszego rodzaju. Dla wysokotemperaturowego przejścia fazowego histereza wynosi około 4 K, podczas gdy dla przejścia niskotemperaturowego wynosi aż 22 K.



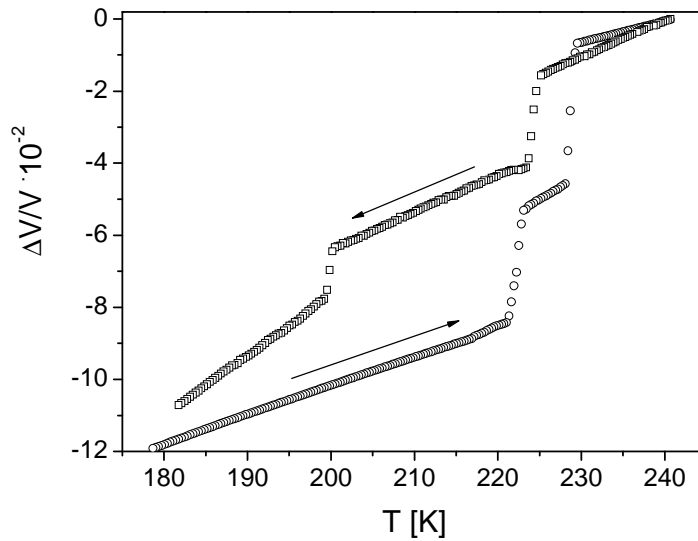
Rys. 5.18. Temperaturowa zależność względnej deformacji termicznej kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wyznaczonej wzdłuż osi b (a) oraz osi c (b) [87]

Warto zwrócić uwagę, iż w pracy [5] autorzy przedstawiają zależność względnej deformacji termicznej kryształu $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wzdłuż osi c wyznaczonej podczas procesu grzania, których charakter jest zbliżony do wyniku prezentowanego na rys. 5.18a, tzn. w kierunku b . Najprawdopodobniej autorzy pracy [5] prezentują wyniki badań wykonanych dla niepoprawnie zorientowanej próbki.



Rys. 5.19. Temperaturowa zależność współczynnika rozszerzalności termicznej kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w kierunku b (a) oraz c (b) [87]

Na rysunkach 5.19a,b przedstawiono temperaturową zależność współczynnika rozszerzalności termicznej wyznaczoną odpowiednio wzdłuż osi c oraz b . We wszystkich trzech fazach wartość bezwzględna współczynnika rozszerzalności termicznej wyznaczonego wzdłuż osi b jest większa od wartości otrzymanych w kierunku c . Temperaturowa zależność względnej zmiany objętości kryształu wyznaczona na podstawie badań dylatometrycznych została przedstawiona na rys. 5.20.



Rys. 5.20. Zależność względnej objętości kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ od temperatury [87]

Korzystając rys. 5.18 wyznaczono zmianę długości kryształu podczas przejść fazowych odpowiednio dla kierunków b i c (dolne wskaźniki) podczas grzania (h) i chłodzenia (c) (górne wskaźniki):

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_b^h = -2.3 \cdot 10^{-2} \quad \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_b^c = -1.4 \cdot 10^{-2} \\ \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_c^h = 1.5 \cdot 10^{-2} \quad \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_c^c = 1.2 \cdot 10^{-2} \end{array} \right\} \text{dla } T_1, \quad 5.3$$

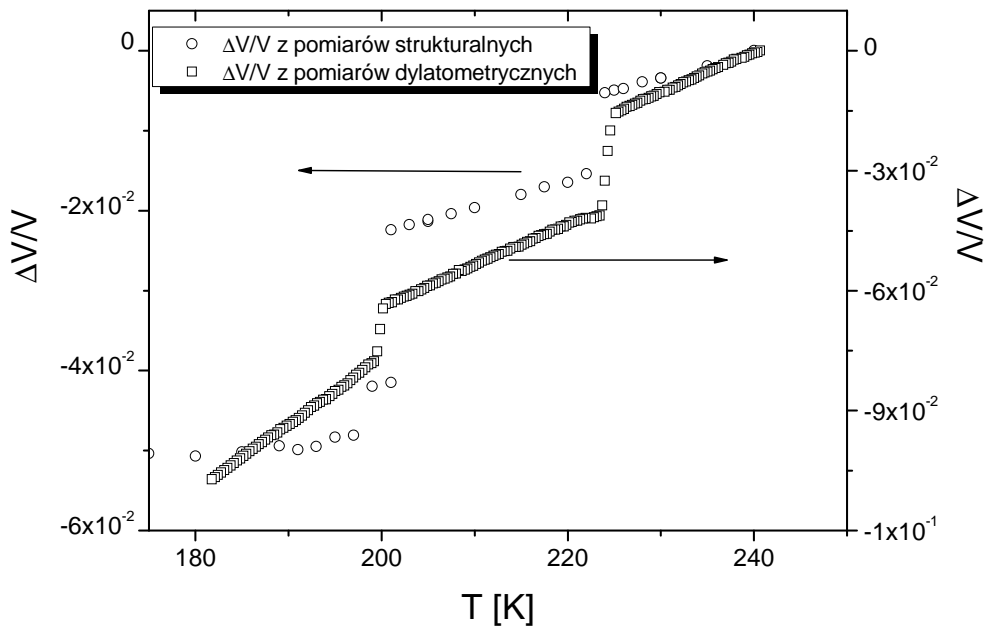
$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_b^h = -2.6 \cdot 10^{-2} \quad \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_b^c = -1.9 \cdot 10^{-2} \\ \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_c^h = 1.36 \cdot 10^{-2} \quad \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_c^c = 1.4 \cdot 10^{-2} \end{array} \right\} \text{dla } T_2. \quad 5.4$$

Względną zmianę objętości kryształu obliczono z zależności

$$\frac{\Delta V}{V} = 2\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_b + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_c. \quad 5.5$$

Względne zmiany objętości kryształu wynoszą $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_2^h = 0.038$ $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_2^c = 0.024$ dla wysokotemperaturowego przejścia fazowego oraz $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_1^h = 0.031$, $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_1^c = 0.016$ dla niskotemperaturowego przejścia fazowego, odpowiednio podczas procesu grzania (*h*) i chłodzenia (*c*).

Wyznaczoną w pomiarach dylatometrycznych względną zmianę objętości kryształu (rys. 5.20) porównano ze względną zmianą objętości komórki elementarnej obliczoną z pomiarów stałych sieciowych (rys. 5.9). Na rysunku 5.21 zestawiono zależność $\Delta V/V$ od temperatury wyznaczoną na podstawie pomiarów dylatometrycznych oraz strukturalnych.

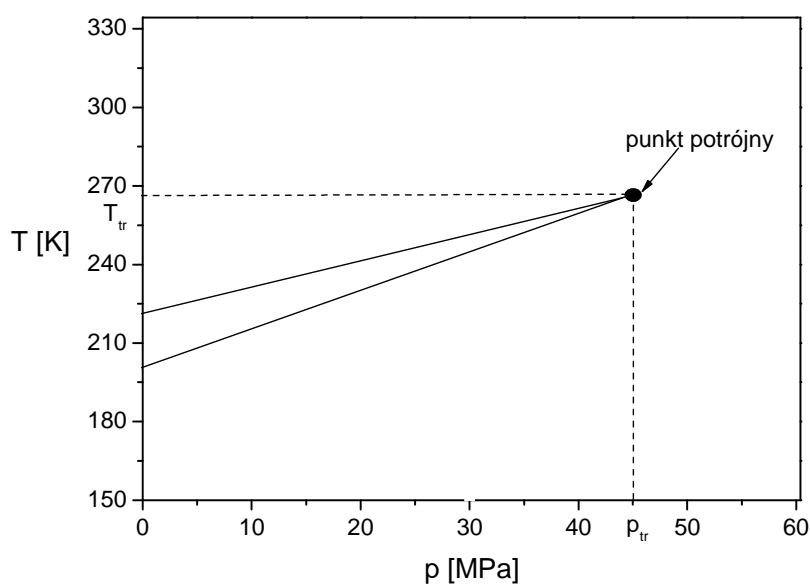


Rys. 5.21. Względna zmiana objętości kryształu $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w funkcji temperatury wyznaczona z pomiarów dylatometrycznych oraz strukturalnych.

Dane dotyczące względnej deformacji kryształu $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wyznaczone w dwóch niezależnych eksperymentach wykazują podobne zależności temperaturowe, a skoki deformacji są tego samego rzędu. Rozbieżności między wynikami badań

dylatometrycznych oraz deformacją termiczną wyznaczoną na podstawie badań rentgenowskich są znane w literaturze. Rozbieżności te mogą być związane z niedokładnością pomiarów dylatometrycznych oraz strukturalnych, podczas pomiarów dylatometrycznych w badanym kryształach mogą występować przemieszczenia ścian domenowych lub defekty. Podczas pomiarów strukturalnych (ze względu na wielkość badanych próbek) defekty mają mniejszy wpływ na wyniki pomiarów. Należy zwrócić uwagę na to, że kryształy $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ są ferroelastykami wykazującymi przemiany fazowe pierwszego rodzaju. Podczas tych przemian występują bardzo duże deformacje termiczne (rzędu kilku procent). Ruch frontu fazowego podczas przemiany fazowej powoduje pękanie kryształu. Wyznaczone podczas badań dylatometrycznych deformacje termiczne są sumą deformacji sieci krystalograficznej oraz deformacji związanej z mikropęknięciami.

Korzystając z rezultatów badań strukturalnych oraz kalorymetrycznych na podstawie równania Clausiusa–Clapeyrona oszacowano wartości współczynników opasujących zależności temperatur przemian fazowych od ciśnienia. Wartości tych współczynników wynoszą: $dT_{T1}/dp = 0.503$ K/MPa oraz $dT_{T2}/dp = 0.35$ K/MPa. Pochodna temperatury przemiany fazowej po ciśnieniu dla przemiany fazowej w temperaturze T_1 jest większa niż dla przemiany w temperaturze T_2 można więc przypuszczać, że w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ może występować punkt potrójny w temperaturze $T_{tr} = 265$ K i przy ciśnieniu $p_{tr} = 45$ MPa (rys. 5.22).



Rys. 5.22. Schematyczny diagram fazowy kryształu $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$. Współrzędne (p_{tr}, T_{tr}) oszacowane na podstawie badań kalorymetrycznych oraz dylatometrycznych

Kończąc omawianie rezultatów badań dylatometrycznych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ warto je porównać z wynikami uzyskanymi dla izomorficznych kryształów $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$. W kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ obserwowane są dwa przejścia fazowe pierwszego rodzaju i związane z nimi bardzo duże skoki deformacji termicznej. W kryształach $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ występuje jedno przejście fazowe pierwszego rodzaju w temperaturze 258 K oraz ciągła anomalia rozszerzalności termicznej w temperaturze około 180 K [37]. Kryształy $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wraz z obniżaniem temperatury zmniejszają swoje rozmiary w płaszczyźnie ab i wydłużają w kierunku c . Charakter zmian termicznych kryształów $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ jest zupełnie inny niż kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$, świadczy to, że zarówno zmiany struktury, jak i mechanizmy przemian fazowych w tych kryształach są odmienne, a sugerowane w literaturze analogie [2]–[5] dotyczące mechanizmów przemian fazowych oraz właściwości fizycznych nie są uzasadnione.

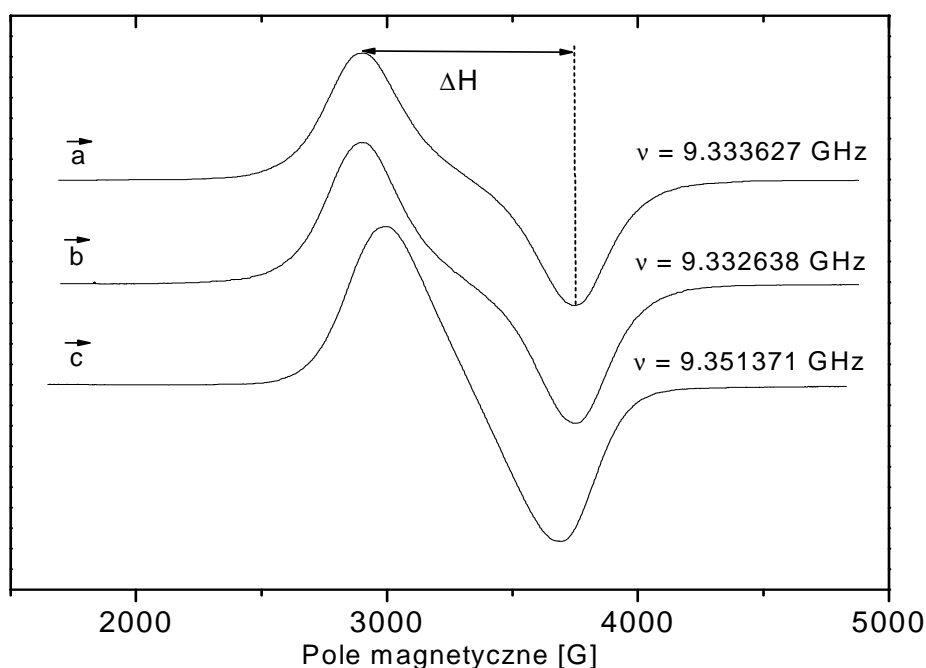
5.5. Pomiary EPR

Kryształy $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ zawierają w składzie dwuwartościowy jon manganu Mn^{2+} , który jest jodem paramagnetycznym dającym sygnał EPR. Jon manganu Mn^{2+} posiada następującą konfigurację elektronową ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$), moment orbitalny jest wygaszony $L = 0$ zaś podstawowym stanem jest ${}^6S_{5/2}$. Z reguły Hunda wynika, że spin całkowity wynosi $S = 5/2$. Widma jonu Mn^{2+} zazwyczaj wykazują zarówno strukturę nadsubtelną i subtelną i są anizotropowe tzn. składają się z wielu linii rezonansowych, których położenie silnie zależy od orientacji kryształu względem zewnętrznego pola magnetycznego. W przypadku związków o tzw. „100% koncentracji jonów paramagnetycznych” zachodzi wzajemne oddziaływanie momentów magnetycznych poszczególnych jonów, w wyniku czego obserwuje się pojedynczą zwężoną lub poszerzoną linię rezonansową.

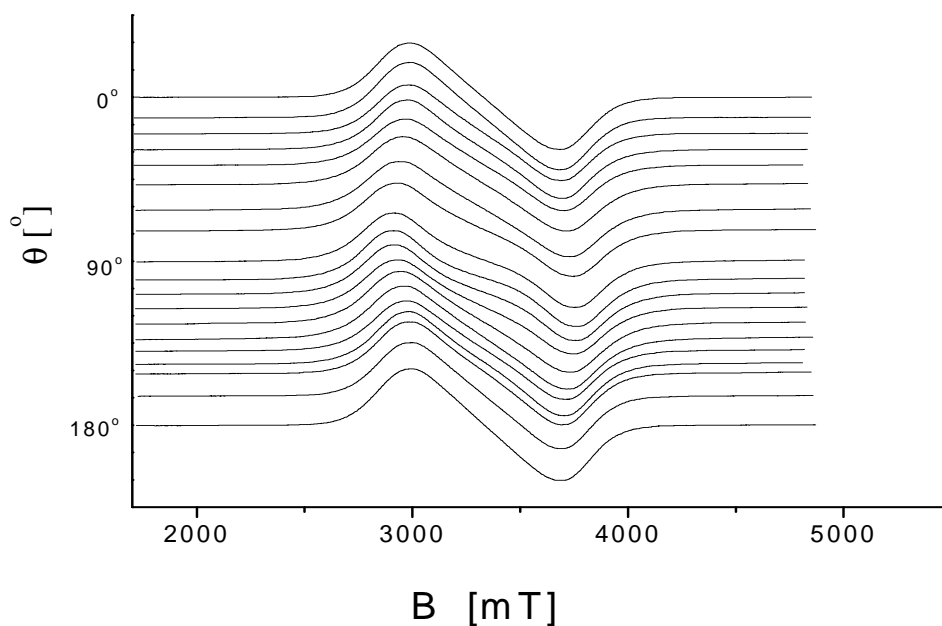
5.5.1. Widma EPR w temperaturze pokojowej

Rysunek 5.23 przedstawia widma EPR zarejestrowane w temperaturze pokojowej w zewnętrznym polu magnetycznym równoległym odpowiednio do osi a , b , c . Wyznaczona z widm wartość współczynnika g jest izotropowa i wynosi 2.001(3).

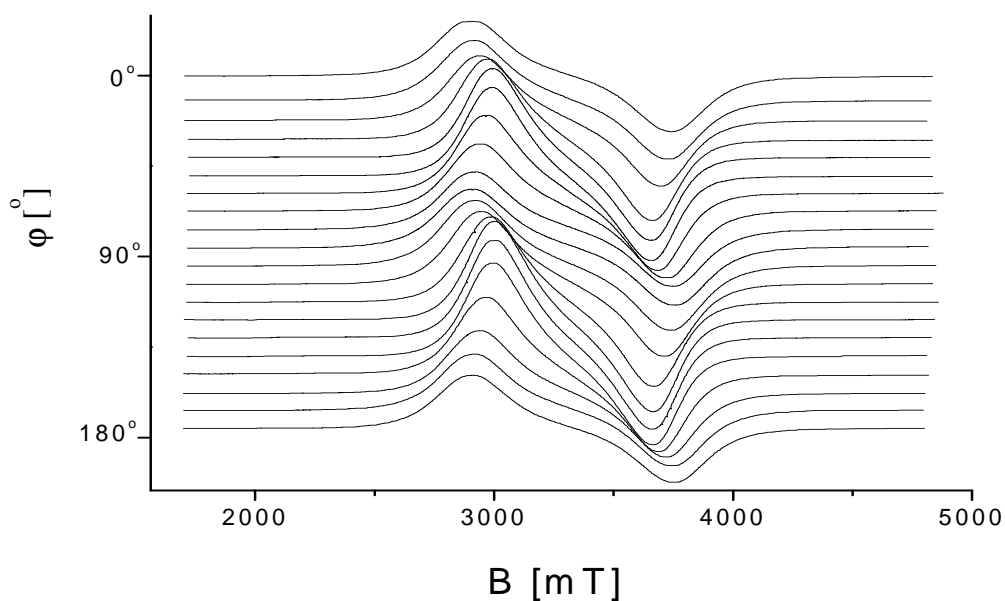
Na rysunkach 5.24 i 5.25 pokazano widma EPR zarejestrowane w temperaturze pokojowej podczas rotacji kryształu wokół osi a i c . Należy dodać, że ze względu na symetrię kryształu, kąтова zależność widm EPR podczas rotacji wokół osi a będzie identyczna jak dla rotacji wokół osi b [88].



Rys. 5.23. Widma EPR kryształu $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ zarejestrowane w temperaturze pokojowej dla pola magnetycznego równoległego odpowiednio do osi krystalograficznych a , b , c [88]

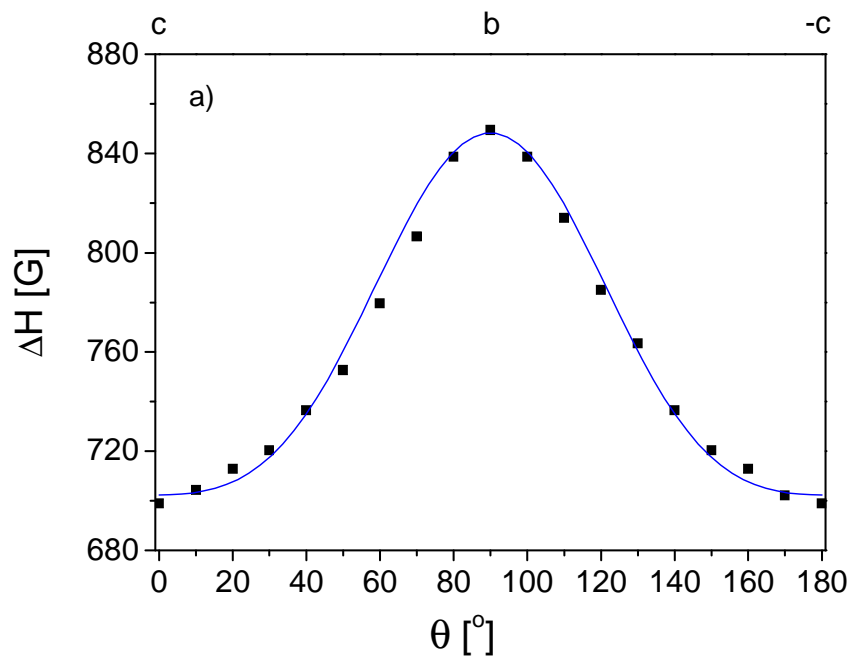


Rys. 5.24. Zmiana kształtu widma EPR jonu Mn^{2+} w kryształe TEA_2MnCl_4 otrzymana podczas rotacji kryształu wokół osi a w polu magnetycznym w temperaturze $T = 300$ K.

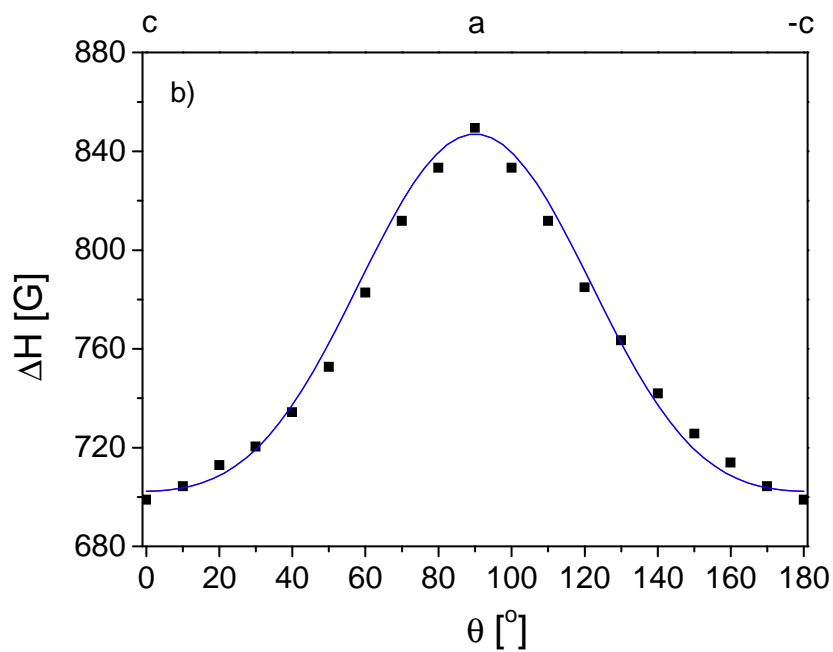


Rys. 5.25. Zmiana kształtu widma EPR jonu Mn^{2+} w kryształe TEA_2MnCl_4 otrzymana podczas rotacji kryształu wokół osi c w polu magnetycznym w temperaturze $T = 300$ K.

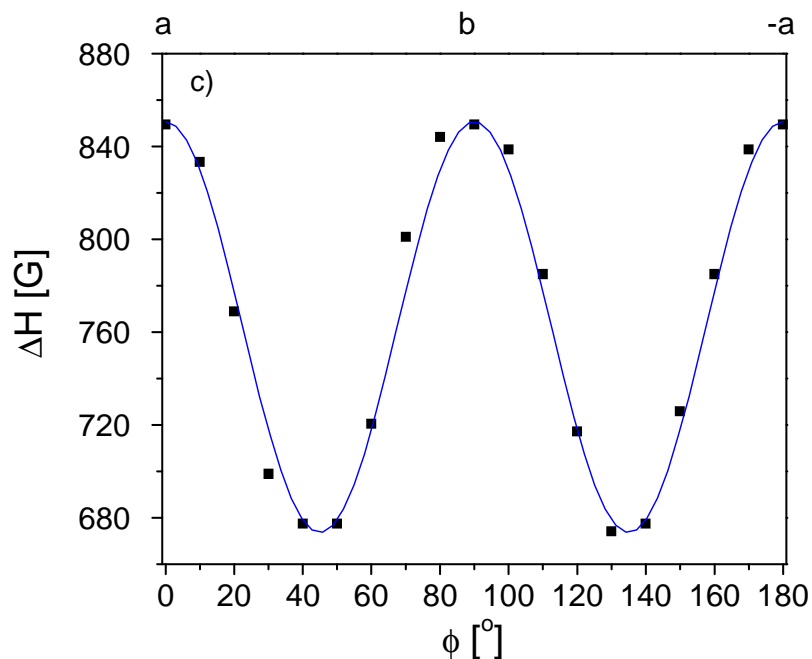
Na rysunkach 5.26 – 5.28 przedstawiono kątowe zależności szerokości linii rezonansowej ΔH (zdefiniowanej na rys.5.23) wyznaczone z widm EPR, które zostały zarejestrowane odpowiednio w płaszczyznach bc , ac i ab .



Rys. 5.26. Eksperymentalna (punkty) i obliczona (linia ciągła – rów. 5.8) zależność kątowa szerokości linii rezonansowej ΔH w płaszczyźnie bc w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ [88]



Rys. 5.27. Eksperymentalna (punkty) i obliczona (linia ciągła – rów. 5.8) zależność kątowa szerokości linii rezonansowej ΔH w płaszczyźnie ac w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ [88]



Rys. 5.28. Eksperymentalna (punkty) i obliczona (linia ciągła – rów. 5.8) zależność kątowa szerokości linii rezonansowej ΔH w płaszczyźnie *ba* w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ [88]

Oddziaływanie dipolowe pomiędzy jonami magnetycznymi prowadzi do poszerzenia linii rezonansowej i daje wkład do wypadkowej szerokości ΔH , który może być obliczony za pomocą metody momentów Van Vlecka'a [89] oraz na podstawie danych strukturalnych

$$\Delta H_I = (M_{2d})^{1/2}, \quad 5.6$$

gdzie M_{2d} jest wkładem dipolowym do drugiego momentu linii rezonansowej.

Z drugiej strony izotropowe oddziaływanie wymienne pomiędzy jonami magnetycznymi prowadzi do zwężenia linii rezonansowej [90]

$$\Delta H = M_{2d}/J_0, \quad 5.7$$

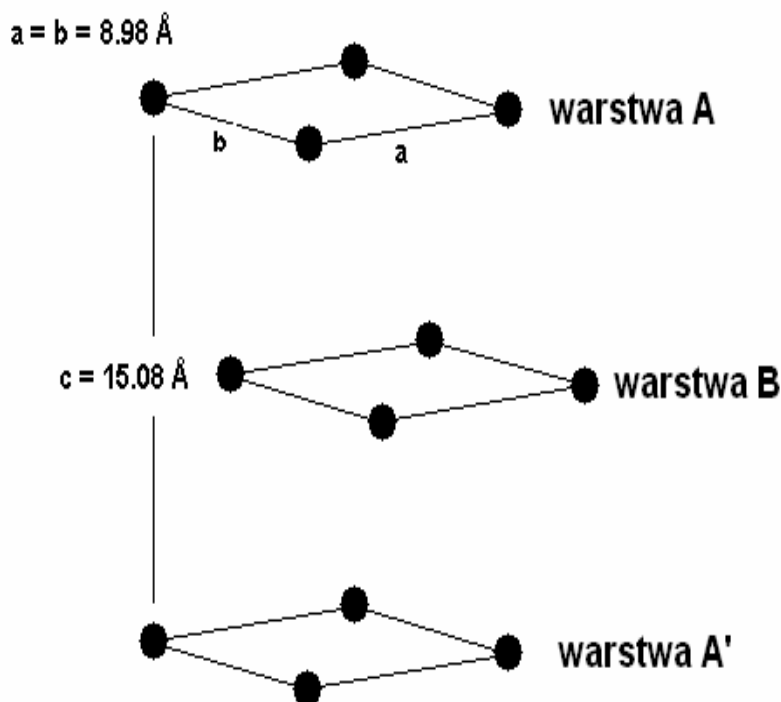
gdzie: J_0 – całka wymiany,

Długoczasowe zachowanie dynamiki spinowej określone jest również przez dyfuzję spinową i dlatego w przypadku układów jedno (1D) i dwuwymiarowych (2D) należy rozważyć dodatkowe czynniki które będą miały wpływ na szerokość linii. W szczególności dla warstwowego i dwuwymiarowego układu, wkład do szerokości linii pochodzący od długoczasowej dyfuzji spinowej będzie

proporcjonalny do $(3 \cos^2 \theta - 1)^2$, gdzie θ jest kątem między zewnętrznym polem magnetycznym \mathbf{B} a normalną do płaszczyzny [91], [92]. Tego typu zachowanie obserwowano dla jonów Mn^{2+} [91]–[94] i Cu^{2+} [95], [96] zarówno w sieciach jedno jak i dwuwymiarowych.

Badania strukturalne kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ wykazały, że wiązania w tetraedrze MnCl_4 są jednakowe z czego wynika, że dla takiej symetrii kompleksu Mn^{2+} może być obserwowana jedynie struktura nadsubtelna widma EPR (oddziaływanie spinu elektronowego z momentem magnetycznym jądra). Kształt wypadkowej linii rezonansowej oraz jej szerokość ΔH będą bezpośrednio zależały od szerokości linii poszczególnych składowych struktury nadsubtelnej jak i od stałej oddziaływania nadsubtelnego A . Z tego powodu dla określonych orientacji kryształu względem zewnętrznego pola magnetycznego obserwuje się charakterystyczne przegięcie w centralnej części widma widoczne na rys. 5.23. W wyniku długoczasowej dyfuzji spinowej (która daje dodatkowy wkład do szerokości linii) kształt linii obserwowany dla układów dwuwymiarowych nie jest ani typu Gaussa ani Lorentza, co prowadzi do niejednoznacznych symulacji zarejestrowanych widm EPR.

Analiza danych strukturalnych pokazała, że w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ można wyróżnić (wybrać) wzajemnie antyrównoległe płaszczyzny kwadratowe sieci tetraedrów MnCl_4 prostopadłe do osi c (rys. 5.29). Odległość między jonami Mn^{2+} w płaszczyźnie kwadratowej wynosi 8.98 \AA , natomiast odległość między płaszczyznami tego samego typu wynosi 15.08 \AA . W takim przypadku jony Mn^{2+} tworzą pseudo dwuwymiarowy układ płaszczyzn kwadratowych będący czymś pośrednim pomiędzy układem 2D a 3D w tym sensie, że struktura dodatkowo „rozciąga się” w trzecim wymiarze (oś c) na skończoną odległość równą odległości między płaszczyznami [93]. W typowych dwuwymiarowych magnetycznych układach spinowych nie obserwuje się anizotropii szerokości linii dla pola magnetycznego skierowanego prostopadłe do normalnej płaszczyzn.



Rys. 5.29. układu płaszczyzn utworzonych przez atomy Mn w kryształe TEA₂MnCl₄ [88]

Biorąc powyższe rozważania pod uwagę, kątowe zależności szerokości linii ΔH pokazane na rysunkach 5.26–5.28 można opisać wzorem:

$$\Delta H_{pp} = P(3 \cos^2 \theta - 1)^2 + Q(\cos^2 \theta + \sin^2 2\varphi) + R \quad 5.8$$

gdzie: θ – kąt między kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego a normalną do płaszczyzny (warstwy) utworzonych przez jony Mn²⁺ [91], [94],

φ – kąt między kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego i osią krystalograficzną a (mierzony w płaszczyźnie ab).

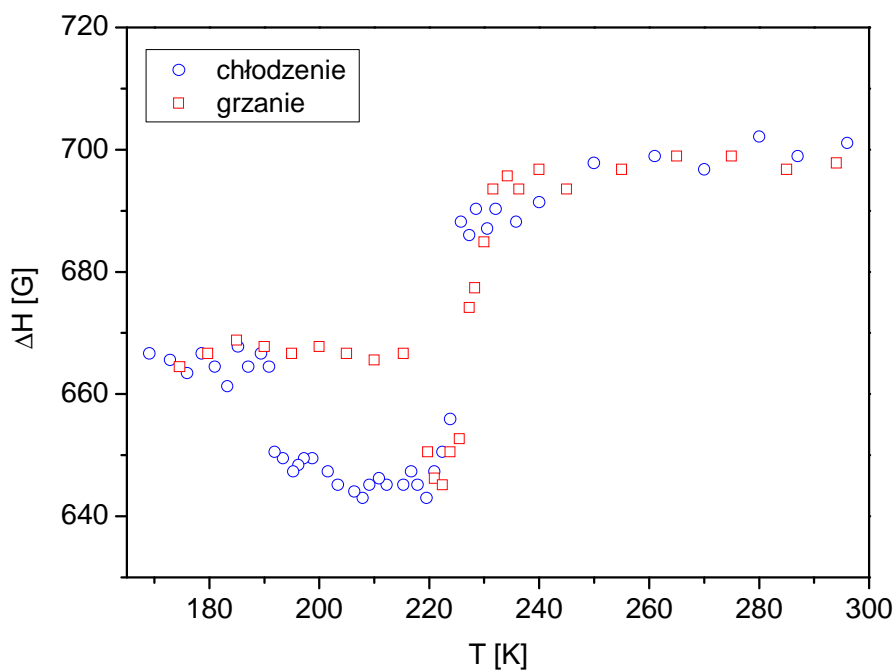
Ponieważ w tym przypadku odległości pomiędzy płaszczyznami kwadratowymi są porównywalne z odległościami jonów Mn²⁺, w tych płaszczyznach równie 5.8 zawiera dodatkowy człon $Q(\sin^2 2\varphi)$, który opisuje anizotropię szerokości linii w płaszczyźnie ab .

Rysunki 5.26–5.28 przedstawiają zależności kątowe szerokości linii ΔH wraz z dopasowaniem uzyskanym na podstawie wzoru 5.8. Otrzymane z dopasowania wartości parametrów wynoszą odpowiednio: $P = 12 \pm 2 \text{ G}$, $Q = -180 \pm 5 \text{ G}$ i

$R = 843 \pm 13$ G. Wyznaczone eksperymentalnie parametry opisują izotopowe, anizotropowe oraz antysymetryczne oddziaływanie wymienne pochodzące od dyfuzji spinowej [91], [94].

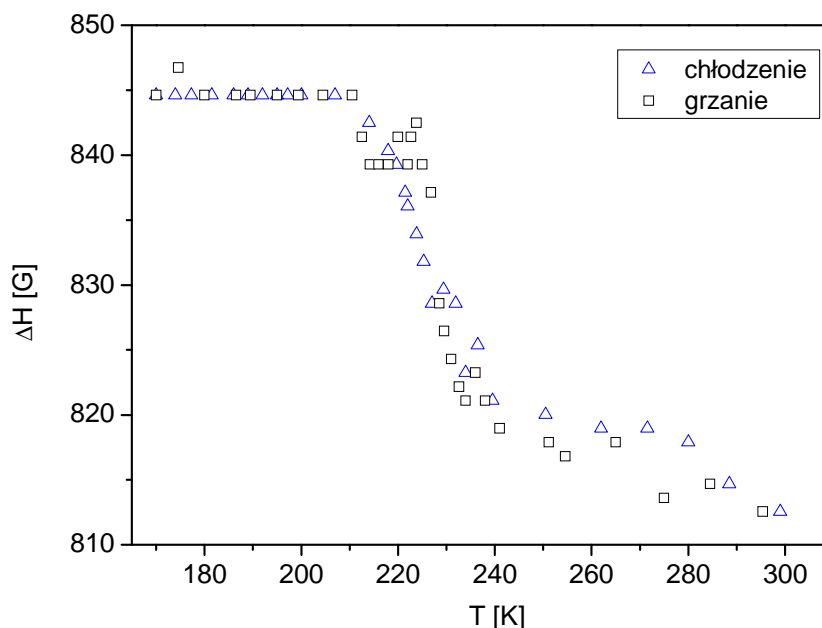
5.5.2. Zależność widm EPR od temperatury

Na rysunku 5.30 przedstawiono zależności ΔH od temperatury uzyskane podczas chłodzenia (niebieskie punkty) i grzania (czerwone punkty) dla kryształu $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$, umieszczonego w zewnętrznym polu magnetycznym skierowanym równoległe do osi c . Z rysunku wynika, że zarówno podczas procesu grzania jak i chłodzenia obserwowane są dwie anomalie: podczas grzania w temperaturach 228 K i 221 K, oraz 225 K i 192 K w procesie chłodzenia. W temperaturze około 225 K obserwuje się zwięźenie linii zaś w pobliżu temperatury 192 K jej poszerzenie.



Rys. 5.30. Temperaturowa zależność szerokości linii ΔH w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$. Zewnętrzne pole magnetyczne B jest równoległe do osi krystalograficznej c [88].

Na rysunku 5.31 pokazano zależność szerokości linii ΔH od temperatury dla zewnętrznego pola magnetycznego znajdującego się w płaszczyźnie ab . Wraz z obniżaniem temperatury szerokość linii zdecydowanie rośnie począwszy od 240 K i osiąga stałą wartość w temperaturze około 220 K.



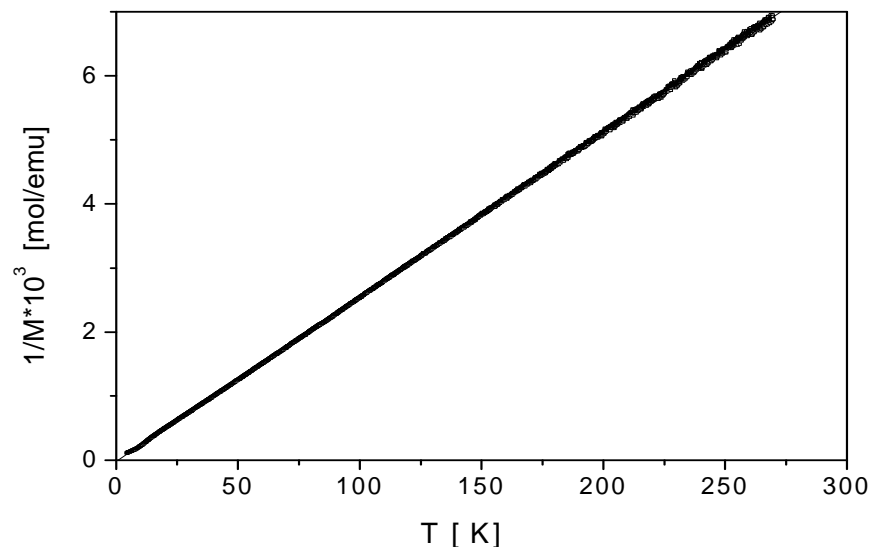
Rys. 5.31. Temperaturowa zależność szerokości linii ΔH w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$. Orientacja kryształu względem zewnętrznego pola magnetycznego B : $B \perp c$, $\angle(B, b) \approx 15^\circ$ [88]

Występująca w temperaturze 225 K anomalia, dla pola magnetycznego równoległego do osi c , wskazuje na przejście fazowe I rodzaju. Z drugiej strony zmiany szerokości mierzone dla pola magnetycznego równoległego do płaszczyzny ab wskazują na przejście fazowe II rodzaju.

Z powyższych informacji wynika, że w temperaturze 225 K następuje przesunięcie atomów wzdłuż osi c , jak również porządkowanie/rozporządkowanie grup MnCl_4 , które zachodzi w płaszczyźnie ab . W badaniach spektroskopii Ramana rejestrowano zarówno porządkowanie grup TEA [74], jak i wzrost międzymolekularnych oddziaływań między grupami TEA i MnCl_4 , dlatego należy sądzić, że przejście fazowe obserwowane w temperaturze 225 K jest związane z dynamiką obydwu grup molekularnych.

5.6. Pomiary magnetyczne

Na rysunku 5.32 przedstawiono zależność odwrotności molowej magnetyzacji kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ od temperatury, mierzoną w polu magnetycznym o natężeniu $H = 1.03$ T. Z rysunku wynika, że w całym zakresie temperatur (od 0 do 300 K) spełnione jest prawo Curie – Weissa [97].



Rys. 5.32. Temperaturowa zależność molowego momentu magnetycznego kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ dla pola magnetycznego $H = 1.3 \text{ T}$ [97]

Zależność podatności magnetycznej κ od temperatury można opisać równaniem

$$\kappa = \frac{M}{H} = \frac{N_A p^2 \mu_\beta^2}{3k_B T}, \quad 5.9$$

gdzie:

k_B – stała Boltzman,

N_A – liczba Avogadro,

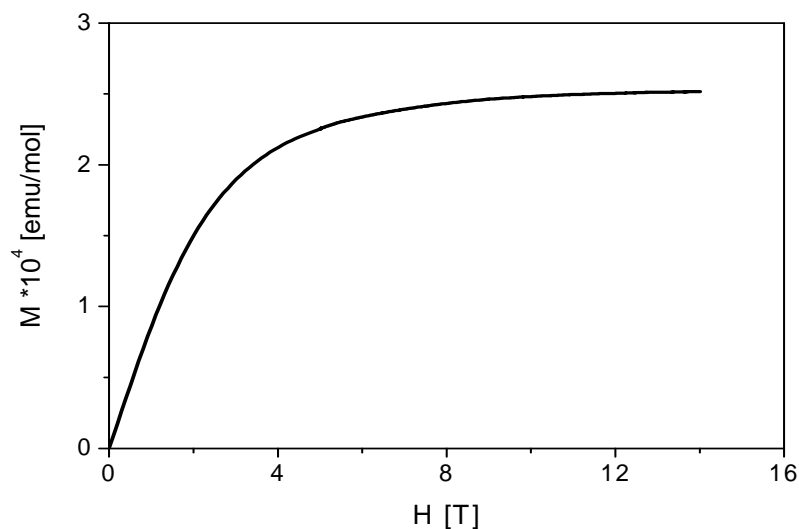
μ_β – magneton Bohra,

p – efektywny moment magnetyczny ($p = 5.69$).

Otrzymana wartość efektywnego momentu magnetycznego jest typowa dla soli zawierających Mn^{2+} i jest mniejsza od wartości p wyznaczonej wprost z zależności

$$p = 2\sqrt{s(s+1)} = 5.916, \quad 5.10$$

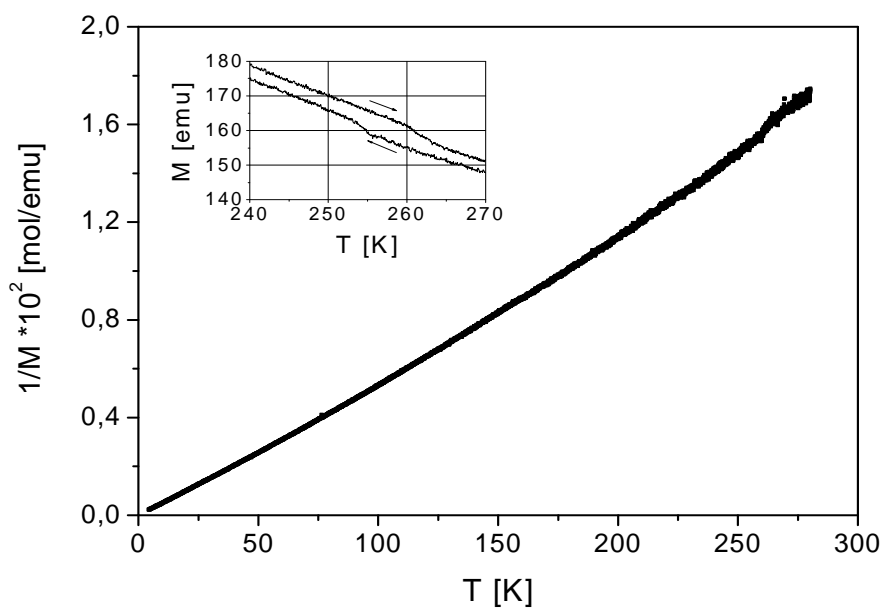
gdzie spinowa liczba dla Mn^{2+} wynosi $s = 5/2$. Warto zwrócić uwagę, że nie zaobserwowano żadnych anomalii podatności magnetycznej w otoczeniu przejść fazowych (rys. 5.32).



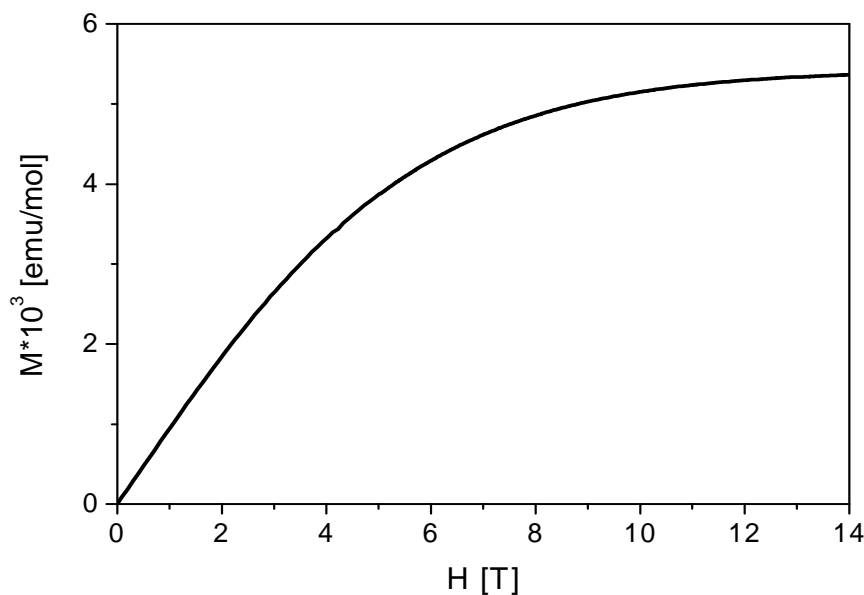
Rys. 5.33. Molowy moment magnetyczny w funkcji pola magnetycznego dla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w temperaturze $T = 4.2$ K [97]

Na rysunku 5.33 przedstawiono zależność magnetyzacji kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w funkcji pola magnetycznego. Zależność tę można opisać za pomocą funkcji Brillouina z efektywnym momentem magnetycznym $p = 5.69$.

Z danych literaturowych wynika, że pomiary magnetyczne dla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ nie były do tej pory wykonywane, dlatego w celu porównania wyników prezentowanych w niniejszej pracy wykonano pomiary dla izomorficznych kryształów $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ w temperaturze pokojowej.



Rys. 5.34. Temperaturowa zależność odwrotności momentu magnetycznego (wstawka pokazuje moment magnetyczny; $H = 12\text{T}$) kryształów $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ dla $H = 3$ T [97].



Rys. 5.35 Zależność molowego momentu magnetycznego od natężenia pola magnetycznego wyznaczona dla kryształów $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ w temperaturze 4.2 K [97]

Temperaturowe zależności odwrotności molowego momentu magnetycznego oraz momentu magnetycznego przedstawiono na rys. 5.34. Na rysunku 5.35 przedstawiono zależność molowego momentu magnetycznego od natężenia pola magnetycznego wyznaczony w temperaturze $T = 4.2$ K. Z rysunku 5.34 wynika, że prawo Curie–Weissa (z efektywnym momentem magnetycznym $p = 5.82$) jest spełnione tylko w obszarze niskich temperatur $T < 50$ K. Warto zaznaczyć, że dla kryształów $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ w okolicy przejścia fazowego $T_2 = 258$ K zaobserwowano anomalie momentu magnetycznego zarówno podczas procesu grzania, jak i chłodzenia.

Porównując zależności momentów magnetycznych od natężenia pola magnetycznego kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ oraz $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ (odpowiednio rys. 5.33 i 5.35) dla słabszych pól magnetycznych obserwuje się nasycenie wartości momentu magnetycznego dla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$, podczas gdy dla kryształów z miedzią ($\text{TEA}_2\text{MnCu}_4$) nasycenie to następuje przy znacznie wyższych polach. W kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w szerokim zakresie temperatur od 4.2 do 300 K nie obserwuje się anomalii właściwości magnetycznych związanych z przejściami fazowymi.

Wnioski

Przedmiotem prezentowanej rozprawy doktorskiej były kryształy $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w których w temperaturach odpowiednio 221 K oraz 200 K stwierdzono ferroelastyczne przemiany fazowe. W pracy przedstawiono badania strukturalne fazy wysokotemperaturowej, pomiary spektroskopii Ramana, IR oraz spektroskopii EPR, pomiary kalorymetryczne, dylatometryczne oraz pomiary magnetyczne wykonane w szerokim zakresie temperatur.

Na podstawie badań strukturalnych określono strukturę kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ w temperaturze pokojowej, potwierdzono, że grupa TEA przyjmuje konfigurację krzyża nordyckiego. Wykazano, że zarówno grupy TEA, jak i MnCl_4 w temperaturze pokojowej są nieuporządkowane. W temperaturze 250 K kryształ należy do układu tetragonalnego o grupie przestrzennej $P4_2/nmc$ o wymiarach komórki elementarnej $a = b = 8.8276(4) \text{ \AA}$ oraz $c = 15.3752(6) \text{ \AA}$. Podczas wysokotemperaturowej przemiany fazowej następuje podwojenie komórki elementarnej. Z tego wynika, że do opisu tego przejścia fazowego należy skorzystać z dwuskładnikowego parametru porządku. Na podstawie otrzymanych wyników można przypuszczać, że faza pośrednia jest fazą modulowaną. Na podstawie pomiarów stałych sieciowych i badań dylatometrycznych wykazano, że podczas obniżania temperatury kryształy $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ ulegają wydłużeniu w kierunku [100] oraz [010] oraz skrócenie w kierunku [001].

Na podstawie pomiarów dylatometrycznych, wykonanych za pomocą dylatometru pojemnościowego, oraz pomiarów stałych sieciowych metodami rentgenowskimi oszacowano skoki deformacji kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ podczas przemian fazowych. Skoki deformacji są rzędu 2–4% i powodują pękanie kryształów utrudniające uzyskanie powtarzalnych wyników badań dylatometrycznych i dielektrycznych.

Wykonano pomiary kalorymetryczne, na podstawie których wyznaczono zależność ciepła właściwego kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ od temperatury w przedziale 4.2–300 K. Zależność ciepła sieciowego od temperatury przybliżono liniową kombinacją funkcji Debye'a i Einsteina. Korzystając z tej aproksymacji wyznaczono

liczby falowe fononów wnoszących podstawowy wkład do ciepła właściwego. Liczby falowe fononów są zgodne z wartościami wyznaczonymi na podstawie badań ramanowskich i w podczerwieni. Korzystając z wyników badań kalorymetrycznych wyznaczono również skoki entropii kryształów podczas przemian fazowych z których wynika, że obie przemiany fazowe są typu porządek–nieporządek.

Na podstawie otrzymanych wyników badań dylatometrycznych i kalorymetrycznych wyznaczono pochodne temperaturowe przemian fazowych po ciśnieniu. Stwierdzono, że w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ należy oczekiwać przy ciśnieniu około 45 MPa w temperaturze około 265 K punktu potrójnego.

Na podstawie badań spektroskopowych Ramana i IR stwierdzono, że przejście fazowe jest związane z porządkowaniem się grup TEA, natomiast porządkowanie grup MnCl_4 obserwuje się dopiero w temperaturach helowych. Potwierdzono, że kation TEA przyjmuje konfigurację krzyża nordyckiego.

W wyniku badań EPR potwierdzono, że przejścia fazowe w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ są przejściami fazowymi pierwszego rodzaju. Zaobserwowano skokowe zmiany szerokości linii EPR w płaszczyźnie ab oraz ciągłą w kierunku a , w okolicy przemian fazowych.

Z przeprowadzonych w szerokim zakresie temperatur, badań magnetycznych wynika, że kryształy $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ oraz $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ są paramagnetykami. Stwierdzono, że dla kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ jest spełnione prawo Curie–Weisa w przedziale 4.2–300 K. Nie obserwowano żadnych anomalii podatności magnetycznej tych kryształów w temperaturach przemian fazowych. W kryształach $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ prawo Curie–Weisa spełnione jest w wąskim przedziale temperatur od 4.2 K do około 50 K. Zaobserwowano anomalie podatności magnetycznej w temperaturze 258 K. W kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ nasycenie namagnesowania następuje przy znacznie mniejszych natężeniach pola magnetycznego niż w kryształach $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$.

Reasumując można mieć nadzieję, że wyniki badań uzyskane podczas realizacji tej pracy przyczynią się do zrozumienia mechanizmów przemian fazowych oraz opisu właściwości fizycznych kryształów $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$. Mimo obszernego programu badań kilka istotnych problemów nadal pozostaje nierozwiązanych. Wyznaczenie struktury i symetrii kryształów w fazie niskotemperaturowej i pośredniej umożliwi teoriogrupową analizę przemian fazowych, zwłaszcza wyznaczenie liczby stanów orientacyjnych w poszczególnych fazach, a także liczby

i orientacji ścian domenowych. Warto pokreślić, że dotychczas nie udało się zaobserwować struktury domenowej w kryształach $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ i $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$. W najbliższej przyszłości warto wykonać badania wpływu ciśnienia hydrostatycznego na przejścia fazowe i potwierdzić istnienie punktu potrójnego.

Dodatek A

Physical properties of TEA₂MnCl₄ crystals

Abstract

[N(C₂H₅)₄]₂MnCl₄ crystals (abbreviated hereafter as TEA₂MnCl₄) belong to the family of compounds of the general formula (NR₄)₂MeX₄, where R – methyl (Mt) or ethyl (Et) group, Me – Cu, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Zn and X – Cl, Br, F. These materials exhibit many interesting physical properties related to the ferroic and structural phase transitions. The phase transitions of (TEA)₂MeX₄ are connected with an arrangement of MeX₄²⁻ anions and NR₄⁺ cations group.

TEA₂MnCl₄ crystals exhibit two ferroelastic first order phase transitions at $T_1 = 22$ K and $T_2 = 228$ K during the heating and at $T_1 = 200$ K and $T_2 = 224$ K during the cooling process. In the high temperature phase crystal is tetragonal with space group $P4_2/nmc$ (lattice parameters at 250 K $a = b = 8.963(3)$ Å, $c = 15.230(4)$ Å and $Z = 2$). The structure in high temperature phase is similar to that of [N(C₂H₅)₄]₂NiCl₄ ($a = b = 9.05(3)$ Å, $c = 15.01(4)$ Å and $Z = 2$ [6]) and [N(C₂H₅)₄]₂CuCl₄ ($a = b = 8.98(3)$ Å, $c = 15.08(4)$ Å and $Z = 2$). In room temperature phase MnCl₄²⁻ and TEA ions are disordered and the statistical positions of same occupancy factor are related by simple mirrors. It was shown that the TEA group has the shape of a nordic cross. An extension in the [100] and [010] directions and shortening in the [001] direction from lattice parameter measurements was indicated.

The existence of two first order phase transitions has been additionally ascertained by the dilatometric and specific heat measurements. The entropy changes at phase transition points are equal to $\Delta S_1 = 20$ Jmol⁻¹K⁻¹ and $\Delta S_2 = 13$ Jmol⁻¹K⁻¹ and indicate that both phase transitions are of order-disorder type. Anomalies in the thermal deformation and the thermal hysteresis confirmed the first-order character of both phase transitions. The large jumps of the relative crystal volume at the phase transition temperatures were observed ($\Delta V/V_{Tl} = 0.038$ and

$\Delta V/V_{T_2} = 0.024$). $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ crystals exhibit big deformation (2–4 %) what indicates crystals cracking.

The pressure-coefficient of transition temperatures, $\Delta T_1/\Delta p$ and $\Delta T_2/\Delta p$, was calculated from the Clapeyron–Clausius equations. From obtained results the existence of a triple point (with coordinates $p_{tr} = 45$ MPa and $T_{tr} = 265$ K) can be expected.

The IR and Raman spectra revealed clearly the onset of the ferroelastic phase transition through abrupt wave number, intensity and bandwidth changes. The character of the observed changes confirms that the ferroelastic phase transition is first order in nature. The results suggest also that this transition is associated with ordering of TEA units, whereas the MnCl_4^{2-} ions remain disordered. Moreover, the obtained results suggest that the intermolecular interactions between TEA and MnCl_4 structural units increase significantly in the ferroelastic phase. However, both IR and Raman studies revealed that significant changes occur in the region of MnCl_4^{2-} vibrations when temperature is lowered down to 10 K. This behaviour has been attributed to ordering and increased distortion of the MnCl_4^{2-} ions at low temperatures.

The EPR and magnetic studies shown that $\text{TEA}_2\text{MnCl}_4$ crystals exhibit paramagnetic properties in temperature range from 4.2 to 300 K. No anomalies of magnetic momentum connecting with the phase transitions were observed. In isomorphous $\text{TEA}_2\text{CuCl}_4$ crystals anomalies of magnetic properties at T_{c2} temperature were observed.

Dodatek B

Publikacje naukowe

1. A. Sieradzki, **A. Ciżman**, R. Poprawski, V. Chuvaeva and A. M. Glazer
Birefringence imaging of phase transition in ferroelastic Li_2TiGeO_5 ,
Phase Transitions, **78** (2005), 351
2. **A. Ciżman**, R. Poprawski,
Setup of spontaneous and induced birefringence measurements,
Optica Applicata, **35** (2005), 163
3. **A. Ciżman**, D. Włosewicz, R. Poprawski, A. Sieradzki
Calorimetric investigation of $(TEA)_2MnCl_4$
Phase Transitions, **79** (2006), 343
4. **A. Ciżman**, A. Sieradzki, R. Poprawski
Ferroelectric Phase Transition in $(CH_3NH_3)_5Bi_2Cl_{11}$ - Excess Entropy and Spontaneous Birefringence, Ferroelectrics, **336** (2006), 101
5. **A. Ciżman**, R. Poprawski, A. Sieradzki
Ferroelectric phase transition in $(CH_3NH_3)_5Bi_2Cl_{11}$ and $(CH_3NH_3)_5Bi_2Br_{11}$ crystals Phase Transitions, **80** (2007), 171
5. E. Rysiakiewicz-Pasek, R. Poprawski, A. Sieradzki, **A. Ciżman**, J. Polańska
Phase transitions in KNO_3 embedded into porous glasses
Journal of Non-Crystalline Solids, **353** (2007), 4457
6. M. Mączka, **A. Ciżman**, R. Poprawski, J. Hanuza,
Temperature – dependent vibrational studies of TEA_2MnCl_4 crystals
J. Raman Spectroscopy, **38** (2007), 1632
7. **A. Ciżman**, R. Poprawski, A. Sieradzki
Dilatometric investigations of phase transitions in TEA_2MnCl_4 crystals,
Ferroelectrics (przyjeta do druku)
8. **A. Ciżman**, R. Poprawski, D. Włosewicz, A. Sieradzki
Phase transitions in $(TEA)_2MnCl_4$ crystals
Phase transitions (przyjeta do druku)
9. **A. Ciżman**, R. Poprawski, D. Włosewicz, V.I. Nizhankovskii
Physical properties of $(TEA)_2MnCl_4$ crystals
Ferroelectrics, (praca w druku)
10. A. Ostrowski, **A. Ciżman**
EPR studies of linewidth anomalies and phase transition in $[N(C_2H_5)_4]_2MnCl_4$
Physica B Condence Matter (wysłana do druku)

Uczestnictwo w międzynarodowych konferencjach naukowych

Lp.	Data	Konferencja	Miejsce konferencji	Forma uczestnictwa
1.	Wrzesień 2004	International School on Ferroelectricity	Ustroń Zdrój, Polska	Zaproszony wykład Prezentacja plakatu
2.	Czerwiec 2005	European Summer University The Challenge of Quantum Mechanics	Strasburg Francja	
3.	Wrzesień 2005	International School on Ferroelectric Physics	Szklarska Poręba Polska	Prezentacja plakatu
4.	Wrzesień 2005	11 th International Meeting on Ferroelectricity	Iguassu Falls Brazylia	Prezentacja plakatu
5.	Maj 2006	XVII Czech–Polish Seminar Structural and Ferroelectric Phase Transitions	Znojmo Czechy	Prezentacja dwóch plakatów
6.	Wrzesień 2006	VIII Ukrainian–Polish and III East–European Meeting on Ferroelectrics Physics	Lwów, Ukraina	Prezentacja dwóch plakatów
7.	Wrzesień 2007	VIII 11 th European Meeting on Ferroelectricity	Bled, Słowenia	Prezentacja dwóch plakatów

Publikacje dydaktyczne**Artykuły wydane na XVI Konferencji w Bydgoszczy "Nauczanie Fizyki w Wyższych Szkołach Technicznych" 2004**

1. A. Ciżman, A. Sieradzki, R. Poprawski
Zestaw do badań prawa Malusa, zjawiska Pockelsa i Kerra
2. A. Ciżman, R. Poprawski, M. Więclawski
Dwójłomność spontaniczna

Materiały wydane na 4th International Conference on Physics Teaching in Engineering Education PTEE, Brno 2005,

1. E.B. Radojewska, A. Sieradzki, A. Ciżman, B. Chodor
Physics through computer science and programming laboratory
2. A. Ciżman, R. Poprawski, A. Sieradzki
Set-up for spontaneous and induced birefringence measurements

Artykuły wydane na XV Konferencji w Krakowie "Nauczanie Fizyki w Wyższych Szkołach Technicznych" 2007

1. A. Ciżman, R. Poprawski
Ferroelektryki w laboratoriach studenckich
2. A. Kolarz, A. Ciżman, R. Poprawski
Proste i tanie zestawy w Laboratorium Podstaw Fizyki Politechniki Wrocławskiej

Uczestnictwo na konferencjach dydaktycznych

Lp.	Data	Konferencja	Miejsce konferencji	Forma uczestnictwa
1.	Czerwiec 2004	Nauczanie Fizyki w Wyższych Szkołach Technicznych	Bydgoszcz Polska	Prezentacja plakatów oraz demonstracje zestawów pomiarowych
2.	Maj 2005	4 th International Conference on Physics Teaching in Engineering Education PTEE	Brno Czechy	Prezentacja plakatów oraz demonstracje zestawów pomiarowych
3.	Lipiec 2007	Nauczanie Fizyki w Uczelniach Technicznych	Kraków Polska	Prezentacja plakatów oraz demonstracje zestawów pomiarowych

Spis tabel

Tabela 3.1. Charakterystyka niektórych kryształów rodziny $(NR_4)_2BX_4$	25
Tabela 4.1. Zestawienie wyników analizy elementarnej oraz na podstawie stechiometrii.....	47
Tabela 5.1. Podstawowe dane rentgenograficzne dla kryształów TEA_2MnCl_4	53
Tabela 5.2. Współrzędne atomowe kryształów TEA_2MnCl_4 w temperaturze 250 K.....	54
Tabela 5.3. Obserwowane w eksperymencie liczby falowe dla drgań w widmie Ramana oraz poczerwieni dla kryształu TEA_2MnCl_4 [74].	64
Tabela 5.4. Energie wyznaczone z pomiarów widm Ramana i IR [74] oraz.....	70
Tabela 5.5. Zmiany entropii i entalpii związane z przejściami fazowymi w kryształach TEA_2MnCl_4 wyliczone na podstawie pomiarów kalorymetrycznych [87] oraz dane z pracy [1]	72

Spis literatury

- [1] T. Melia, R. Merrifield, *J. Chem. Soc.(A)* **71** (1971), 1258.
- [2] P. Biskupski, M. Słaboszewska, Z. Tylczynski, *Physica B* **370** (2005), 6.
- [3] Z. Tylczynski, P. Biskupski, M. Słaboszewska, *Ferroelectrics* **272** (2002), 315.
- [4] O. Caetano, M. Lopez, i inni *Ferroelectrics Letter* **19** (1995), 69.
- [5] M. Kahrizi and O. Steinitz, *Solid State Commun.* **74** (1990), 333.
- [6] J. Valasek, *Phys. Rev.* **17** (1920), 537.
- [7] J. Klamut, K. Kurczewski, J. Sznajd, *Wstęp do Fizyki przejść fazowych*, Ossolineum, Wrocław, 1979.
- [8] K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan* **27** (1969), 387.
- [9] K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan* **28** (1970), 706.
- [10] A. Devonshire, *Phil. Mag.* **40** (1949), 1040.
- [11] A. Devonshire, *Phil. Mag.* **42** (1951), 1065.
- [12] M. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford 1977.
- [13] A. Graja Red., A.R. Ferchmin, *Przemiany fazowe*, Ośrodek Wydawnictw Naukowych, Poznań 2003.
- [14] L. Landau, E. M. Lifszyc, *Statystyczna Fizyka*, Izd. Nauka, Moskwa 1976
- [15] L. Landau, *Phys. Z. Soviet* **11** (1937), 26, 545. English translation in *Collected Papers of L. D. Landau* by D. Ter Haar, Gordon and Breach, New York 1965.
- [16] B. Strukov, A. P. Levanyuk, *Ferroelectric Phenomena in Crystals*, Springer, Berlin 1998.
- [17] J. Toledano and P. Toledano, *The Landau Theory of Phase Transitions*, World Scientific Publishing Co., Singapore 1987.

- [18] H. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford 1971.
- [19] J. Gufan, *Strukturnye fazovye prechody*, Izd.Nauka, Moskwa 1982.
- [20] R. Poprawski, M. Drulis, A.Liber, *Ferroelectrics Lett.* **27** (2000), 91.
- [21] A. Liber, Praca doktorska wykonana w Instytucie Fizyki Plitechniki Wrocławskiej 1998
- [22] H. Ahn, S.Leong i inni *J.Phys. Soc.Jpn.* **67** (1998), 2182.
- [23] H. Ahn, S. Leong i inni *Europhys. Lett.* **48** (1999), 667.
- [24] C.Naudin, F.Bonhomme, i inni, *J.Raman Spectrosc.* **31** (2000), 979.
- [25] M. Kandhaswamy, V. Srinivasan, *Bull. Mater. Sci.* **25** (2002), 41.
- [26] Z. Tylczynski, A. Karaev *Ferroelectrics* **272** (2002), 143.
- [27] W. Lang, H. Farach i inni *Phys.Rev. B* **57** (1998), 8155.
- [28] A. Kityk, Ya. Shchur i inni *Pys. Rev. B* **58** (1998), 2505.
- [29] A.Ghosh, G. De, N.R. Chaudhuri *Phys. Rev.* **108** (1986), 97.
- [30] W. Kapustianyk, *Fizyka krystalicznych ferroików z organicznym kationom*, Wydawniczyj Centr LNU im. Iwana Franka, Lwiv 2006.
- [31] A. Mahoui, J. Lappaset, i inni, *Ferroelectrics* **175** (1996), 79.
- [32] Z. Tylczynski, P. Biskupski, *J.Korean Phys. Soc.* **32** (1998), 235.
- [33] A. Mahoui, J. Lappaset i inni, *Z. Phys. B* **99** (1996), 543.
- [34] A. Mahoui, J. Lappaset, i inni, *Z. Krist.* **210** (1995), 125.
- [35] T. Kawata, T. Aoyama, S. Ohaba, *Acta Cryst.* **C49** (1993), 137.
- [36] P. Saint-Gregoire, H.N. Bordallo, i inni, *Ferroelectrics* **190** (1997), 57.
- [37] R. Poprawski, A. Liber, E. Małek, *Acta Phys. Polon.* **98** (2000), 61.
- [38] Z.Tylczynski, P. Biskupski, *Solid State Commun.* **102** (1997), 385.
- [39] G. Stucky, J. Folkers, T. Kistenmacher, *Acta Cryst.* **23** (1967), 1064.
- [40] M. Mostafa, M. AbdelKader, S. Arafat, *Z. Naturfosch.* **57a** (2001), 897.

- [41] A. Mahoui, J. Lappaset, i inni, *Acta Cryst.* **C52** (1996), 2671.
- [42] C. Landee, E. Westrum Jr., *J.Chem. Thermodynamics* **11** (1979), 247.
- [43] S. Sawada, T. Yamaguchi i inni, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985), 3129.
- [44] D.Y. Kim, A.M. Glazer, *Jpn. J.Appl.Phys.* **40** (2001), 756.
- [45] S. Sawada, T. Yamaguchi, i inni, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985), 3136.
- [46] K. Hasebe, H. Mashiyama, i inni, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** (1987), 3543.
- [47] R. Blink, M. Burgar i inni, *Phys.Stat.Sol.* **56** (1979), K65.
- [48] M. Hebbache, *Phys. Rev B*, **43** (1991), 3228.
- [49] H. Mahiyama, N. Koshiji, *Acta Cryst.* **B45** (1989), 467.
- [50] W. K. Lee, *Z. Commun Phys. Rev. B* **39** (1989), 445.
- [51] Brandenburg, K. & Putz, H. (2005). *DIAMOND. Version 3. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.*
- [52] Kuma (1995-1999) *KM-4 CCD Software. Version 1.161. Kuma Diffraction, Wrocław, Poland.*
- [53] Oxford Diffraction (2006). *CrysAlis RED and CrysAlis CCD. Versions 1.171.*
- [54] G. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A46** (1990), 473.
- [55] G. Sheldrick, (1997) *SHELXL97. University of Göttingen, Germany.*
- [56] W. Bond, *Acta Cryst.*, **13** (1960), 814.
- [57] *CrysAlisCCD oraz CrysAlisRED*, Oxford Diffraction Ltd. (2006).
- [58] N. Alpert, W. Kaiser, H. Szymański *Spektroskopia w podczerwieni*, PWN, Warszawa 1974.
- [59] Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa 1998.
- [60] A. Muck, *Symeria kryształów a widma oscylacyjne*, WNT, Warszawa 1992.
- [61] Z. Trzaska Durski, H. Trzaska Durska *Podstawy spektroskopii strukturalnej i rentgenograficznej*, PWN, Warszawa 1994.
- [62] N. Alpert, W. Kaiser, H. Szymański *Spektroskopia w podczerwieni*

PWN, Warszawa 1974.

- [63] P. Borowski, *Wybrane zagadnienia spektroskopii molekularnej*, UMCS, Lublin 2005.
- [64] M. Symons, *Spektroskopia EPR w chemii i biochemii*, PWN, Warszawa 1987.
- [65] A. Z. Hryniewicz, E. Rokita, *Fizyczne metody badan w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, PWN, Warszawa 1999.
- [66] D. Włosewicz, T. Plackowski, K. Rogacki, *Cryogenics* **32** (1992), 265.
- [67] A. Chełkowski, *Fizyka Dielektryków*, PWN, Warszawa 1993.
- [68] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa 1960.
- [69] J. Dziedzic, R. Poprawski, W. Bronowska *Acta Phys. Pol. A* **63** (1983), 45.
- [70] V. Nizhankovskii, L. Lugansky, *Meas. Sci. Technol.* **18** (2007), 1.
- [71] C. Naudin, F. Bonhomme *J. Raman Spectrosc.* **31** (2000), 979.
- [72] H. Zhang, P. Chen, L. Fang *Acta Cyst. E* **62** (2006), m658.
- [73] C. J. Matthews, V. Broughton, i inni *New J. Chem.* **27** (2003), 354.
- [74] M. Mączka, A. Ciżman, i inni, *J. Raman Spectrosc.* **38** (2007), 1622.
- [75] N. Trendafilova, G. St. Nikolov, i inni, *Chem. Phys.* **147** (1990), 377.
- [76] T. Jung, H. Liu, J. Yu *Chin. J. Phys.* **39** (2001), 344.
- [77] T. Zeegers-Huyskens, G. Bator, *Vib. Spectrosc.* **13** (1996), 41.
- [78] M. Hooper, D. W. James, *Aust. J. Chem.* **24** (1971), 1345.
- [79] J. Baran, M. Oledy, M. Drozd, i inni, *J. Mol. Struct.* **526** (2000) 361.
- [80] P. Cassoux, K. Pokhodnya, i inni *Synth. Met.* **103** (1999), 2016.
- [81] G. Ferreira, N. Comerlato i inni, *J. Braz. Chem. Soc.* **15** (2004), 951.
- [82] A. Sabatini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964), 17.
- [83] D. Adams, D. Stevens, *J. Phys. C* **11** (1978), 617.
- [84] S. Kalyanaraman, V. Krishnakumar, i inni *J. Phys. Chem. Solids* **68** (2007), 256.

- [85] R. Carter, *Spectrochim. Acta, Part A* **56** (2000), 2351.
- [86] A. Cizman, D. Włosewicz, i inni, *Phase Transitions*, **79** (2006), 343.
- [87] A. Cizman, R. Poprawski, A. Sieradzki, *Dilatometric investigations of phase transitions in TEA₂MnCl₄* *Ferroelectrics*, (przyjeta do druku 2008 nr. GFER 302822)
- [88] A. Ostrowski, A. Cizman, *EPR studies of linewidth anomalies and phase transition in [N(C₂H₅)₄]₂MnCl₄* *Physica B Condence Matter* (wysłana do druku)
- [89] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **74** (1948), 1168.
- [90] W. Anderson, P. Weiss, *Rev. Mod. Phys.* **25** (1953), 269.
- [91] T. Cheung, Z. Soos, *J. Chem. Phys.* **69** (1978), 15.
- [92] R. Caputo, R. Willet, *Phys. Rev. B.* **13** (1976), 3956.
- [93] C. M. J. Van Uijen, H. W. De Wijn, *Phys Rev B.* **24** (1981), 5368.
- [94] J. Bissey, N. Filloleau, i inni, *Solid State Commun.* **106** (1998), 385.
- [95] R. Calvo, M. Mesa, *Phys. Rev. B* **28** (1983), 1244.
- [96]. R. P. Sartoris, L. Ortigoza, N. M. C. Casado i inni *Inorg. Chem.* **38** (1999) pp. 3598.
- [97] A. Cizman, R. Poprawski, i inni,
Physical properties of (TEA)₂MnCl₄ crystals, *Ferroelectrics* (2008)
(praca w druku)