

The role of entropy in the description of relaxation dynamics of ionic liquids

Dynamika molekularna układów szklistych jest jednym z najbardziej zaskakujących i wciąż nierozwiązanych problemów w dziedzinie fizyki materii skondensowanej. Badanie korelacji między dynamiką materiałów tworzących szkła a termodynamiką jest integralnym podejściem do tego problemu. Niniejsza rozprawa dotyczy roli entropii, podstawowej wielkości termodynamicznej odzwierciedlającej stopień nieuporządkowania układów, w opisie właściwości dynamicznych cieczy jonowych w ujęciu klasycznej teorii Adama-Gibbsa oraz niedawno ustalonego prawa skalowania gęstościowego.

Wykorzystując model Adama-Gibbsa zbadałem relacje pomiędzy przewodnictwem stałoprądowym (σ_{dc}), a entropiami: konfiguracyjną (S_c) i nadmiarową (S_e) dla kilku cieczy jonowych zawierających w składzie kation imidazolu. Dodatkowo, na podstawie danych eksperymentalnych sprawdziłem słuszność relacji między lepkością (η) a entropią nadmiarową. Wykazałem, że model Adama-Gibbsa, $\log_{10}(\sigma_{dc}) \propto (TS_c)^{-1}$, nie działa, gdy uwzględnimy szeroki zakres temperatur. Natomiast, powyższa relacja jest spełniona w całym zakresie temperatur, jeśli entropię konfiguracyjną zastąpimy entropią nadmiarową. Z drugiej strony użycie entropii nadmiarowej prowadzi do zadowalającej zależności liniowej między $\log_{10}(\sigma_{dc}$ or η) i $(TS_e)^{-1}$ w całym dostępnym zakresie cieczy przechłodzonej. Ponadto stwierdziłem, że entropia konfiguracyjna może z powodzeniem opisać zachowanie σ_{dc} w całym zakresie temperatur jeśli do opisu zastosowano uogólniony model Adama-Gibbsa, $\log_{10}(\sigma_{dc}) \propto (TS_c^\alpha)^{-1}$, gdzie parametr $\alpha < 1$.

Kluczowym wynikiem rozprawy było zbadanie zachowania przewodnictwa stałoprądowego i entropii dietylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego ([EMIm][DEP]) w oparciu o niedawno ustaloną zależność „skalowania gęstościowego”, $x = f(TV^{\gamma_x})$ (gdzie x reprezentuje czas relaksacji, lepkość, dyfuzję, przewodnictwo lub entropię, z kolei, V to objętość właściwa, T to temperatura, a γ_x jest wykładnikiem skalującym). W rezultacie pokazałem, że wykładnik skalujący przewodnictwo stałoprądowe jest stały w szerokim zakresie obejmującym zmiany objętości wynoszące 13%, podczas gdy wykładnik skalujący entropię (równy parametrowi Grüneisena γ_G) jest jej liniową funkcją. Wykazałem, że takie zachowanie skalowania entropii sprawdza się również w innych cieczach jonowych o różnej strukturze, a tym samym różnej sile interakcji między jonami. Warto zauważyć, że $d\gamma_G/dS$ wykazuje ścisły związek z typowymi oddziaływaniami (siły van der Waalsa i Coulomba oraz wiązaniami wodorowymi) występującymi w cieczach jonowych.

Wyniki przedstawione w niniejszej rozprawie zostały opublikowane w następujących publikacjach:

1. Shinian Cheng, Małgorzata Musiał, Zaneta Wojnarowska, and Marian Paluch, *The relation between molecular dynamics and configurational entropy in room temperature ionic liquids: Test of Adam-Gibbs model*, J. Chem. Phys. 2020, 152, 091101.

2. Shinian Cheng, Małgorzata Musiał, Zaneta Wojnarowska, K.L. Ngai, Johan Jacquemin, and Marian Paluch, *Universal scaling behavior of entropy and conductivity in ionic liquids*, J. Mol. Liq. 2020, 316, 113824.
3. Shinian Cheng, Zaneta Wojnarowska, Małgorzata Musiał, and Marian Paluch, *Correlation between configurational entropy, excess entropy, and ion dynamics in imidazolium-based ionic liquids: Test of the Adam-Gibbs model*, J. Chem. Phys. 2021, 154, 044502.
4. Shinian Cheng, Małgorzata Musiał, Zaneta Wojnarowska, Adam P. Holt, Charles M. Roland, Eric Drockenmuller, and Marian Paluch, *Structurally related scaling behavior in ionic systems*, J. Phys. Chem. B 2020, 124 (7), 1240.