

W KIERUNKU ZROZUMIENIA DYNAMIKI REORIENTACJI SZTYWNYCH I NIESZTYWNYCH, DUŻYCH ANIZOTROPOWYCH CZĄSTECZEK STANOWIĄCYCH NOWĄ KLASĘ MATERIAŁÓW SZKLISTYCH O OSOBLIWYCH WŁASNOŚCIACH RELAKSACYJNYCH UJAWNIONYCH W BADANIACH RELAKSACJI DIELEKTRYCZNEJ

Obserwowany wzrost złożoności strukturalnej nowo syntetyzowanych związków chemicznych przekłada się na ich zdolność do generowania coraz bardziej skomplikowanych ruchów molekularnych. Taki stan rzeczy jest konsekwencją ciągłego dążenia do wytwarzania nowych materiałów odpowiednich do coraz bardziej wymagających zastosowań. Przykładem są związki organiczne wykorzystywane w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED), które stały się popularnym źródłem światła i obecnie można je odnaleźć w wielu używanych na co dzień urządzeniach elektronicznych. Stosuje się je do budowy elastycznych wyświetlaczy, telewizorów, etc. Biolodzy i fizycy uczą nas, że procesy będące nieodłączną częścią życia (np. metabolizm) są podtrzymywane dzięki generowaniu ruchu molekularnego przez obiekty zwane maszynami biomolekularnymi. Inspirowani naturą w dążeniach do tworzenia coraz bardziej skomplikowanych obiektów, chemicy od dawna byli zainteresowani projektowaniem i syntezą sztucznych systemów molekularnych zdolnych do precyzyjnego mechanicznego działania i przekazywania energii. Cechą wspólną wspomnianych układów jest tajemnica ich strukturalnej i dynamicznej złożoności skrywana w obiektach o znacznych rozmiarach i kierunkowych właściwościach. Rdzenie molekularne takich układów są zbiorem sztywnych ugrupowań heterocyklicznych połączonych w sposób zapewniający optymalną ścieżkę dla transportu elektronów. Rozważanie takich układów z punktu widzenia ich dynamiki rodzi wiele fundamentalnych pytań dotyczących wpływu anizotropii i dużego rozmiaru (znacznego momentu bezwładności) na ich ruch. Aby zgłębić ten temat potrzebujemy niezwykłych narzędzi i pionierskich rozwiązań. Dlatego zaproponowaliśmy nową koncepcję dużych cząsteczek ze zdolnością do tworzenia fazy szklistej. Nasz pomysł dotyczy układów będących zbiorem wielu sztywnych i półsztywnych ugrupowań pierścieniowych sfunkcjonalizowanych elastycznymi łańcuchami oraz niewielkimi grupami polarnymi, które mają właściwości odpowiednie do wielu atrakcyjnych zastosowań (np. w optoelektronice), ale jednocześnie pozwalają na odniesienie do wspomnianych zasadniczo ważnych zagadnień.

Głównym celem projektu jest zbadanie, w jaki sposób takie czynniki, jak wielkość, anizotropia kształtu, złożoność strukturalna, orientacja i wartość momentu dipolowego wpływają na dynamikę reorientacji dużych cząsteczek tworzących szkło, badanych za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (BDS). Podczas pomiarów dielektrycznych fluktuacje dipoli molekularnych wyzwalane przez pole elektryczne umożliwiają badanie ruchów molekularnych w wielu skalach, od wewnętrznych rotacji grup bocznych do reorientacji całych cząsteczek. Jedynym koniecznym warunkiem jest obecność w materiale grupy polarnej. Dlatego w ramach projektu zamierzamy modyfikować niepolarny szkielet dużych cząsteczek, dołączając małą grupę polarną w różnych miejscach. Takie systematyczne modyfikacje doprowadzą do powstania wirtualnej biblioteki cząsteczek o dużych rozmiarach w różny sposób „znakowanych” dipolem. Stosując to oryginalne podejście otrzymamy narzędzie pozwalające na zaadresowanie niezbadanych wcześniej zagadnień związanych z reorientacją dużych i anizotropowych cząsteczek ze znacznymi momentami bezwładności oraz wyjaśnimy, w jakim stopniu własności sondy próbkującej ich ruch, czyli dipola (jego położenie, wielkość i kierunek) wpływają na obraz dynamiki reorientacji tych dużych układów badanych za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Wyniki planowanych badań będą miały duży wpływ na zrozumienie natury wielu fundamentalnych zagadnień związanych ze stanem przechłodzonym. Te przełomowe poznawczo zagadnienia zostaną omówione w kontekście nowo ukonstytuowanej klasy materiałów formujących fazę szklistą. Zaproponowane cząsteczki o dużych rozmiarach nie są jedynie obiektami składającymi się z dużej liczby atomów (masy molowej ok. 600 g/mol, liczba atomów > 80), które wypełnią lukę między szklami o niskiej masie cząsteczkowej, a polimerami. Najważniejszą okolicznością uzasadniającą ich odrębną klasyfikację jest osobliwe zachowanie dielektryczne odmienne od obserwowanego dotychczas dla innych materiałów szklotwórczych. Jedną z takich cech jest ogromna wrażliwość ich dynamiki na kompresję. Nasze wstępne wyniki wykazały, że cząsteczki o dużych rozmiarach są wyjątkowe w tym kontekście i mogą stanowić przełom w badaniach nad modelami objętości swobodnej jako nowa klasa materiałów o dynamice zależnej głównie od fluktuacji gęstości.

Kolejnym pionierskim efektem projektu będzie ukierunkowanie badań dielektrycznych na nowe obszary zastosowań związane z badaniem reorientacji fragmentów cząsteczki „znakowanych” dipolami. Jest to nieosiągalne w przypadku małych układów z momentem dipolowym odzwierciedlającym ruch całego obiektu. Złożona dynamika molekularna kilku ruchomych części w obrębie jednej molekule, czyni z zaproponowanych dużych cząsteczek platformę materiałów będącą intrygującym punktem wyjścia do badań dielektrycznych wspomnianych powyżej skomplikowanych obiektów. To może być ważny krok, który w przyszłości ułatwi zrozumienie ruchów złożonych układów molekularnych i biomolekularnych oraz otworzy nowe możliwości ich badania metodą dielektryczną.