

Celem niniejszego projektu będzie zbadanie przebiegów fazowych oraz dynamiki molekularnej w fazie przechłodzonej i szklistej cieczy małych i wielkość cząstek, o różnym charakterze oddziaływań między molekularnych, ograniczonych przestrzennie jedno i dwuwymiarowo. Zagadnienie to jest niezwykle ważne w kontekście obecnej dyskusji nad naturą przejścia szklistego. Warto nadmienić, że jak dotychczas opracowano wiele modeli teoretycznych, uwzględniających wpływ objętości swobodnej, entropii i kooperatywności na drastyczne spowolnienia dynamiki molekularnej w pobliżu temperatury zeszklenia. Dzięki w ostatnich latach postęp w technikach badawczych, takich jak rozpraszanie neutronów, magnetyczny rezonans jądrowy, jak również metodach teoretycznych (symulacje komputerowe) pozwoliło wykazać, że zjawiska zachodzące w pobliżu przejścia cieczy szkliste mogą być dobrze tłumaczone w kontekście rozrastania dynamicznych heterogeniczności przewidzianych w latach 60-tych przez Adama i Gibbsa. Z drugiej strony poprzez ograniczenie przestrzenne możliwe jest otrzymanie układów o rozmiarach porównywalnych do λ , co daje unikalną okazję do poznania mikroskopowej, molekularnej natury przejścia szklistego. Jednak i tak jak pokazują obecne dane pomiarowe sytuacja jest dużo bardziej skomplikowana z powodu oddziaływań substrat-ciepłota i substancja badana, które determinują charakter i kierunek zmian przebiegów fazowych. Bardzo ciekawe zjawisko jest raportowane dla cienkich warstw. Co ciekawe, różne grupy badawcze pokazują w tym temacie drastycznie sprzeczne wyniki. Warto przypomnieć, że prace publikowane w najlepszych czasopismach naukowych, pokazujące, że czas relaksacji segmentalnej nie zmienia się dla pojedynczej nici polimeru w przypadku jednowymiarowego ograniczenia przestrzennego. Natomiast są takie, które wskazują, że temperatura zeszklenia przesuwana jest w kierunku niskich temperatur nawet o 50 K. Takie różne wyniki są kontrowersyjne i wywołują dyskusję na temat natury przejścia szklistego i jego związku z dynamiką molekularną. Wydaje się, że kluczem do głębszego zrozumienia tego problemu są rezultaty ostatnich prac opublikowanych w Science, które pokazują olbrzymią heterogeniczność układów ograniczonych przestrzennie. W tym kontekście warto wspomnieć nasze ostatnie prace, w których pokazaliśmy, że w układach umieszczonych w kanałkach o rozmiarach nanometrowych można wyróżnić co najmniej dwie frakcje molekuł wykazujących zdecydowanie inną dynamikę molekularną oraz przejście szkliste. Zestawienie danych uzyskanych metodami spektroskopii dielektrycznej i kalorymetrii różnicowej pozwoliło udowodnić, że przesunięcie temperatury zeszklenia jest konsekwencją oddziaływania na siebie obydwu frakcji molekuł. Dodatkową konsekwencją tego jest także wygenerowanie się ujemnego ciśnienia w układzie. Warto przypomnieć, że koncepcja ujemnych ciśnień nie była wcześniej rozwijana i dyskutowana przez wielu autorów. Niemniej jednak teoria ta ma również wielu przeciwników. Niewłaściwie bezpośrednio porównanie wyników pomiarowych uzyskanych pod wysokim ciśnieniem z tymi uzyskanymi dla układów ograniczonych przestrzennie pozwoliłoby zweryfikować. Innym, niezwykle i całkowicie nieeksplorowanym zagadnieniem jest związek pomiędzy stosunkiem energii aktywacji wyznaczonej powyżej i poniżej temperatury crossoveru, obserwowanego dla układów confined, który koresponduje z E_v i E_p wyznaczonymi z pomiarów ciśnieniowych. Bezpośrednią konsekwencją tej korelacji jest możliwość oszacowania parametru skalującego, związanego z wykładnikiem odpychającym potencjału Lennarda-Jonesa. Jest to niezwykle ekscytująca perspektywa pozwalająca bazując tylko i wyłącznie na standardowych pomiarach confined wnioskować o charakter oddziaływań między molekularnych w badanych układach. Co więcej właściwość ciekawej materii, takie jak właściwości dynamiki strukturalnej na ciśnienie, współczynnik dT_g/dP , czasy relaksacji w różnych warunkach termodynamicznych, mogą być szacowane bez wykonywania pomiarów ciśnieniowych!!!

Niewłaściwie aby do głębiej zrozumieć wyniki eksperymentalne uzyskiwane dla układów ograniczonych przestrzennie potrzebne są systematyczne i wszechstronne badania nad wieloma aspektami dynamiki molekularnej i przejścia szklistego. Dlatego planujemy wykonanie eksperymentów związanych z:

- I) fizycznym starzeniem,
- II) temperatury crossoveru, T_B , w której następuje zmiana dynamiki strukturalnej cieczy przechłodzonej, (próbom wyjątkiem, czy zmiana ta występuje w stałym czasie relaksacji tzw. magic relaxation time),
- III) dynamiki procesów drugorzędowych,
- IV) kinetyki krystalizacji, otrzymywaniem nowych form polimorficznych, jak również kontrola morfologii kryształów na poziomie nano,
- V) dynamiki supramolekularnych struktur na przykładzie alkoholi tworzących silne wiązania wodorowe.

Wszystkie te zagadnienia mają fundamentalne znaczenie dla rozwoju aplikacji opartych na materii skondensowanej poddanej ograniczeniom przestrzennym. Warto nadmienić, że kandydatami z tych układów po wzięciu pod uwagę jest znaczna część publikacji w literaturze wiatowej z dziedziny fizyki fazy skondensowanej w kontekście próbek litych. Natomiast bardzo często z przyczyn aparaturowych tj. słabej czułości sprzętu pomiarowego, zdolności rozdzielczej, a także zbyt małej ilości próbek takich pomiarów nie wykonywano. Ponadto wyniki otrzymywane dla materii ograniczonej przestrzennie były obciążone zbyt dużą niepewnością, co nie pozwalało na dyskusję i wyciągnięcie miarodajnych wniosków. Niezwykle ciekawym wydaje się sprawdzenie, jak rodzaj ograniczenia przestrzennego (1 D czy 2 D), siła oddziaływań substrat-próbka (matryce hydrofobowe i hydrofilowe), topologia i geometria materiałów porowatych, a także oddziaływanie między molekularne wpłyną na każde z wymienionych zagadnień. W tym kontekście proponowane są pomiary, które bardzo mocno wykraczają poza granice tych eksperymentów, które jak dotychczas zostały przeprowadzone i opisane w literaturze wiatowej. Należy również dodać, że dysponujemy już wstępnymi wynikami świadczącymi o tym, że dynamika procesów drugorzędowych, struktur supramolekularnych, jak również kinetyka fizycznego starzenia i krystalizacji ulega znacznej modyfikacji oraz różni się od procesów zachodzących w materiałach litych. Jest to niewłaściwie związane nie tylko z rozmiarem ograniczenia przestrzennego, ale również z perturbacją wprowadzoną do układu poprzez oddziaływanie substrat - próbka badana.

Dodatkowo planujemy wykonanie pionierskich pomiarów dynamiki molekularnej układów ograniczonych przestrzennie pod wysokim ciśnieniem tak, aby uzyskać znacznie pełniejszy obraz związku między strukturą cieczy, upakowaniem, a dynamiką molekularną i przejściem szklistym w tych ekstremalnych warunkach. Zagadnienie to wydaje się niezwykle istotne w kontekście toczącej obecnie w literaturze wiatowej dyskusji na ten temat.

Jesteśmy przekonani, że systematyczne i szczegółowe badania zaproponowane w ramach tego projektu pozwolą nam wyjaśnić ważne fundamentalne kwestie dotyczące dynamiki molekularnej w układach ograniczonych przestrzennie, co w dalszej konsekwencji pozwoli przybliżyć się do opracowania bardziej uniwersalnej molekularnej teorii przejścia szklistego. Uważamy, że nasze badania umożliwią stworzenie podwalin pod rozwój nanotechnologii związanych z wykorzystaniem układów ograniczonych przestrzennie jako efektywnych nośników substancji aktywnych, otrzymywaniem nowych form polimorficznych,

kontrolowaniem morfologii i topologii otrzymywanych kryształów. To z kolei może skutkować wytworzeniem nowych, unikalnych nanomateriałów.