

## Streszczenie pracy doktorskiej pt. „Badanie wpływu modyfikacji architektury molekularnej na właściwości dielektryczne prostych cieczy van der Waalsowskich”

Słowa kluczowe: szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna, cieczy van der Waalsowskie, właściwości dielektryczne materii

W 2016 roku na łamach czasopisma *Physical Review Letters* [PRL, 116 (2016) 1–6] ukazał się artykuł, w którym autorzy analizując dane dielektryczne 88 cieczy van der Waalsowskich tworzących fazę szklaną zwrócili uwagę, że może występować korelacja pomiędzy dekrementem dielektrycznym ( $\Delta\epsilon$ ) odzwierciedlającym polarność badanego materiału a parametrem  $\beta_{KWW}$  opisującym szerokość procesu relaksacji strukturalnej. Zainspirowana tym odkryciem postanowiłam przeprowadzić serię systematycznych badań, których głównym celem było sprawdzenie słuszności wspomnianej korelacji wykorzystując proste cieczy van der Waalsowskie. Ponadto, postanowiłam również sprawdzić wpływ modyfikacji w strukturze chemicznej na właściwości dielektryczne badanej grupy materiałów. W tym celu wybrałam dwie klasy cieczy van der Waalsowskich: nisko-molekularne cieczy o prostej strukturze chemicznej oraz materiały o sześciokrotnie większej masie molekularnej i znacznie większym stopniu skomplikowania struktury chemicznej.

W pierwszej grupie jako materiał referencyjny wybrałam węglan propylenu (PC), zawierający w swojej strukturze chemicznej pierścien 1,3-dioksoolan-2-owy nadający molekułom polarność (wartość momentu dipolowego wynosi 4.9D). Ten wybór podyktowany był faktem, że wprowadzając odpowiednie modyfikacje w pierścieniu 1,3-dioxolan-2-onu można sterować wartością momentu dipolowego, co umożliwia z jednej strony badanie wpływu momentu dipolowego na parametry charakteryzujące dynamikę molekularną, a z drugiej strony zachować podobieństwo struktur chemicznych. W związku z powyższym postanowiłam znaleźć szereg cieczy van der Waalsowskich, których architektura molekularna będzie opierała się na pierścieniu dioksoalanowym.

Z powodzeniem znalazłam dziewięć materiałów opierających się na strukturze chemicznej PC, z których cztery wykazywały różne wartości momentu dipolowego oraz charakteryzowały się systematycznymi zmianami w architekturze molekularnej. Natomiast pozostałe pięć cieczy pomimo wprowadzenia niewielkich modyfikacji w strukturze chemicznej, charakteryzowały się praktycznie taką samą polarnością jak węglanu propylenu. Przeprowadziłam pomiary relaksacji dielektrycznej w pobliżu temperatury przejścia do fazy szklistej dla wyżej wymienionych związków, a uzyskane wyniki przeanalizowałam pod kątem potwierdzenia słuszności postulowanej korelacji. Rezultaty moich badań nie tylko w pełni potwierdziły rozważaną zależność, ale również znacząco poszerzyły zakres tej korelacji. Dodatkowo, zbadałam wpływ zmian w strukturze chemicznej na inne parametry charakteryzujące dynamikę molekularną w warunkach zmiennej temperatury oraz ciśnienia. Z powodzeniem udało mi się pokazać jakie modyfikacje wpływają na obecność drugorzędowych procesów relaksacyjnych w widmie strat dielektrycznych oraz jak zmiana grup funkcyjnych w strukturze wpływa na temperaturę przejścia szklistego oraz kruchość dynamiczną. Dodatkowo w przypadku materiałów o zbliżonej polarności udało mi się zbadać wpływ długości łańcucha alkilowego na odpowiedź dielektryczną. Ponadto jako pierwsza wykazałam obecność debajowskiego procesu, wolniejszego niż proces relaksacji strukturalnej w materiałach wykazujących tylko oddziaływania van der Waalsowskie. Pochodzenie tego procesu związałam z tworzeniem się większych struktur molekularnych (asocjatyw) wywołanych przez wzrost oddziaływań hydrofobowych między łańcuchami alkilowymi.

W przypadku drugiej grupy badanych materiałów skoncentrowałam się na dwóch związkach wykazujących kilkukrotnie wyższą masę molekularną niż masa węglanu propylenu oraz znacznie większy stopień skomplikowania struktury chemicznej. Oba badane materiały posiadały płaską, sztywną strukturę chemiczną różniącą się tylko podstawnikiem odpowiadającym za wartość i kierunek momentu dipolowego. Dzięki temu udało mi się zbadać w jaki sposób orientacja momentu dipolowego względem osi molekuly manifestuje się w odpowiedzi dielektrycznej badanego układu. Otrzymane wyniki przeanalizowałam również pod kątem korelacji pomiędzy polarnością materiału a parametrem  $\beta_{KWW}$  opisującym kształt procesu relaksacji strukturalnej. Okazało się, że jeden ze związków, którego moment dipolowy jest zorientowany równoległe do dłuższej osi molekuly, nie spełnia owej zależności. Powodem tego jest próbkowanie tylko jednego aspektu ruchu wzdłuż krótkiej osi, dla tego materiału. W związku z czym na widmach strat dielektrycznych „pojawia się” bardzo wąski proces relaksacyjny pomimo faktu, że związek jest słabo polarny.

Uzyskane wyniki niosą za sobą bardzo duży walor poznawczy, zwłaszcza z uwagi na fakt, że w literaturze cały czas brak jest tak systematycznych badań poświęconych wpływowi zmian w architekturze molekularnej na parametry opisujące dynamikę molekularną. Badania przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej nie tylko potwierdzają i rozszerzają zakres korelacji pomiędzy dekrementem dielektrycznym a parametrem  $\beta_{KWW}$  opisującym szerokość procesu relaksacji strukturalnej, ale również ukazują wpływ drobnych modyfikacji w strukturze chemicznej na globalną odpowiedź dielektryczną.

Podstawę niniejszej pracy doktorskiej pt. „Badanie wpływu modyfikacji architektury molekularnej na właściwości dielektryczne prostych cieczy van der Waalsowskich” stanowi cykl monotematyczny czterech artykułów naukowych:

1. **A. Jędrzejowska**, K. L. Ngai, M. Paluch, *Modifications of Structure and Intermolecular Potential of a Canonical Glassformer: Dynamics Changing with Dipole–Dipole Interaction*, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120, 8781 (IF: 2.836, pkt. MNiSW: 30)
2. **A. Jędrzejowska**, Ż. Wojnarowska, K. Adrjanowicz, K. L. Ngai, M. Paluch, *Toward a better understanding of dielectric responses of van der Waals liquids: The role of chemical structures*, *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 146, 094512 (IF: 2.843, pkt. MNiSW: 35)
3. **A. Jędrzejowska**, S. Hensel-Bielówka, K. Koperwas, K. Jurkiewicz, K. Chmiel, J. Jacquemin, D. Kruk, M. Paluch, *Peculiar relaxation dynamics of propylene carbonate derivatives*, *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 150, 044504 (IF: 2.843, pkt. MNiSW: 100)
4. **A. Jędrzejowska**, M. Matussek, K. L. Ngai, K. Grzybowska, K. Jurkiewicz, M. Paluch, *New paradigm of dielectric relaxation of sizable and rigid molecular glass formers*, *Physical Review E*, 2020, 101, 010603(R) (IF: 2.370, pkt. MNiSW: 140)