

**Ocena dorobku naukowego i pracy habilitacyjnej dr. Przemysława Kędziory pt. „Zastosowanie nieliniowej spektroskopii dielektrycznej do badań dynamiki fluktuacji molekularnych w fazie izotropowej ciekłych kryształów”**

Rozprawa habilitacyjna dr. Przemysława Kędziory, pod wymienionym wyżej tytułem, poświęcona jest badaniom procesów relaksacyjnych w pobliżu przejścia fazowego ciecz izotropowa-faza nematyczna (IN), metodą nieliniowej spektroskopii dielektrycznej. Przejście fazowe IN jest specyficznym rodzajem przejścia. Formalnie jest to przejście fazowe nieciągłe w temperaturze klarowania,  $T_c$ , w której występują charakterystyczne dla nieciągłego przejścia, skokowe zmiany niektórych wielkości termodynamicznych. Z drugiej strony obserwuje się zjawiska typowe dla ciągłego przejścia fazowego; mianowicie występowanie w obszarze przedprzejściowym, fluktuacji struktur fazy, do której układ się zbliża. Istnieje już duża liczba prac eksperymentalnych i teoretycznych opisujących własności tych zjawisk, które często nazywa się zjawiskami przedprzejściowym. Większość z tych prac wykorzystuje nieliniowe metody fizyczne, które jak się okazuje należą do najbardziej wrażliwych na występowanie niejednorodności strukturalnych związanych z przejściem fazowym. Omawiana rozprawa habilitacyjna, według mojej wiedzy, jest pierwszą i jedyną rozprawą naukową, stosującą nieliniową relaksację dielektryczną do badania dynamiki zmian struktury fluktuacji przedprzejściowych w cieczach ciekłokrystalicznych wywołanych silnym polem elektrycznym. Dzięki współpracy z grupą profesora Hellemansa, dr Przemysław Kędziora miał dostęp do jedynego na świecie spektrometru nieliniowej relaksacji dielektrycznej, pracującego w pełnym zakresie częstotliwości, związanych z procesami relaksacyjnymi opisującymi dynamikę zmian fluktuacji przedprzejściowych wymuszonych działaniem silnego pola elektrycznego. Nieliniowy efekt dielektryczny, (NDE), według przyjętego w pracy modelu, jest złożeniem dwóch mechanizmów: orientacyjnego, związanego z oddziaływaniem silnego pola elektrycznego i trwałych dipoli elektrycznych, oraz efektu chemicznego, będącego rezultatem wpływu silnego pola elektrycznego na równowagę chemiczną. Ten pierwszy mechanizm, opisany funkcją Langevina, daje zawsze wkład ujemny

do wypadkowej wartości NDE, drugi, natomiast – dodatni. Jeśli chodzi o opis nieliniowej relaksacji dielektrycznej, Autor stosował z powodzeniem model Coffey'a.

Przedmiotem badań były związki nematyczne 6CHBT i 6CB, w których momenty dipolowe są równoległe do głównej osi molekuł oraz związek o nazwie 10TPEB, którego moment dipolowy posiada składową prostopadłą do głównej osi molekuly. W tym ostatnim zaobserwowano, w warunkach dużego rozcieńczenia, pojawienie się dwóch czasów relaksacji, przypisanych rotacjom pojedynczych cząsteczek wokół głównych osi, krótkiej i długiej. Innym nematogennym związkiem badanym w ramach omawianej rozprawy był, niepolarny BCHA. Niepolarność tego kwasu wynika z kompensacji molekularnych momentów dipolowych cząsteczek zorganizowanych w kompleksy dimerowe. Mimo tego, obserwowano anomalię przedprzejściową, jak w pozostałych związkach. Badany był również 12CB, w którym faza izotropowa przechodzi do fazy smektycznej. Fazy ciekłokrystaliczne osiągnane były; albo na drodze termotropowej, czyli przez zmianę temperatury, albo liotropowej - przez zmianę stężenia w roztworze z rozpuszczalnikiem niedipolowym. Niewątpliwym osiągnięciem rozprawy jest uzyskanie po raz pierwszy czasów relaksacji związanych z procesem oddziaływania fluktuacji przedprzejściowych z silnym polem elektrycznym. Przedsięwzięcie to wymaga stosowania niezwykle subtelnej techniki eksperymentalnej, ze względu na mikroskopijnej wielkości zmiany przenikalności dielektrycznej. Aby uzyskać dane pozwalające obliczyć czasy relaksacji, zmiany te muszą być rozdzielone na część rzeczywistą i urojoną, ze względu na zespolony charakter przenikalności dielektrycznej. Ponadto zmiany rejestrować trzeba w szerokim zakresie częstotliwości. Realizacja tych badań jest więc, moim zdaniem, dużym osiągnięciem naukowym. W obszarze występowania fluktuacji prenematycznych obserwujemy debajowskie procesy relaksacyjne. Zazwyczaj w podobnych przypadkach, tzn. w obszarze występowania fluktuacji przedprzejściowych, np w roztworach binarnych o ograniczonej rozpuszczalności, można oczekiwać rozmycia relaksacji. Innym rezultatem pracy jest eksperymentalna weryfikacja modelu Coffey'a pozwalającego wyznaczyć wartości czasów relaksacji. Ciekawym rezultatem rozprawy jest wykazanie izomorfizmu temperatury i stężenia. Zarówno temperatura jak i stężenie są parametrami dynamicznymi jednakowo dobrze opisującymi zależność czasów relaksacji w pobliżu przejścia IN, zgodnie z teorią Landaua- de Gennesa. Poza niewątpliwymi osiągnięciami, rozprawa dr. Przemysława Kędziory zawiera szereg mankamentów. Podstawowym jest mało precyzyjne zdefiniowanie o fluktuacje, jakich wielkości fizycznych chodzi w pracy? W tytule mowa jest o fluktuacjach molekularnych. Według mnie jest to mało precyzyjne określenie. W innym miejscu mowa o fluktuacjach

momentu dipolowego. Też nie wiadomo, co fluktuuje? Momenty dipolowe? Również twierdzenie, że na podstawie prezentowanych badań można wyciągnąć wniosek, że faza nematyczna tworzy się w cieczach bez względu na wartość ich momentu dipolowego, jest moim zdaniem na wyrost. Autor nie prowadził badań zależności powstawania fazy nematycznej w funkcji polarności molekuł cieczy. Molekuły BCHA też na dobrą sprawę posiadają momenty dipolowe.

Praca habilitacyjna składa się z 11 publikacji w dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym: Phys. Rev. E, Acta Phys. Pol., Chem. Phys. Lett., J. Mol. Liq., Z. Naturforsch., Phys. Lett., Mol. Cryst. Liq. Cryst., J. Phys. Chem. Dwie z nich są monoautorskie. W pozostałych współautorami są profesorowie: J. Jadżyn oraz L. Hellemans. Ponadto w dwóch występuje K. De Smet. Obaj Belgowie ocenili swój wkład w prace na poziomie pomocy technicznej w realizacji eksperymentów, na bardzo skomplikowanej aparaturze skonstruowanej w ich laboratorium. Profesor Jadżyn ocenił, że Jego wkład do dziewięciu publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, jest na poziomie 50%.

Dorobek naukowy dr. Przemysława Kędziory, który powstawał w okresie ponad trzydziestu lat, zawarty jest w 41 publikacjach. Jedna z nich jest napisana w języku polskim a dalsze 5 opublikowane zostały w materiałach konferencyjnych. Cztery pierwsze publikacje ukazały się przed doktoratem, pozostałe 37 w okresie po doktoracie. Tematyka tych prac dotyczy badań oddziaływań międzymolekularnych, struktury i dynamiki molekularnej, głównie metodami dielektrycznymi. Aktywność naukowa dr. Przemysława Kędziory związana jest tematyką prowadzoną przez grupę profesora Małeckiego i Jego uczniów profesorów Jana Jadżyna i Wojciecha Kuczyńskiego. W początkowym okresie aktywności naukowej Habilitant, badał układy z wiązaniami wodorowymi, w których interesowało go powstawanie kompleksów molekularnych. Od końca osiemdziesiątych lat włączył się w badania materiałów ciekłokrystalicznych, a w szczególności własności przejścia fazowego ciecz izotropowa – ciekły kryształ. Całkowita liczba cytowań wynosi 151. Wartość naukowa prac jest duża, w szczególności unikatowa, jeśli chodzi o prace dotyczące nieliniowej relaksacji dielektrycznej, o czym już wyżej wspominałem. Wpisują się one pięknie w *poznawską szkołę fizyki nieliniowej* zapoczątkowaną przez prof. Arkadiusza Piekare. Niedostatki pracy, o których wyżej pisałem z obowiązku recenzenta, nie są istotne w wypadkowej ocenie rozprawy. Jeszcze raz pragnę podkreślić pionierski charakter bardzo trudnych i niebanalnych eksperymentów, które pozwoliły na opublikowanie po raz pierwszy

pełnych widm nieliniowych procesów dielektrycznych związanych z dynamiką molekularną, towarzyszących przejściom fazowym od fazy izotropowej do ciekłokrystalicznej.

Zarówno dorobek naukowy jak i rozprawa habilitacyjna w pełni spełniają wymagania stawiane przez ustawę o stopniach i tytule naukowym.

Składam, więc formalny wniosek o dopuszczenie dr. Przemysława Kędziory do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized letters and a long horizontal stroke extending to the right.