

Kraków, 22.10.2015

Prof. dr hab. Maria Massalska-Arodź
Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk

Recenzja dorobku naukowego, organizacyjnego i dydaktycznego
dr Stanisława Andrzeja Różańskiego
(dotyczy uzyskania stopnia doktora habilitowanego)

Pierwszy okres pracy naukowej dr Stanisława Różańskiego związany jest z Poznaniem. Pracę magisterską obronił w 1980 roku na Uniwersytecie Adama Mickiewicza. Doktorat, dotyczący badań optycznych własności ferroelektrycznych ciekłych kryształów, prowadzonych pod kierunkiem profesora Jerzego Małeckiego obronił pięć lat później w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN. Tam też był adiunktem do 1990 roku. Następnie, przeniósł się do Piły, gdzie po dziesięciu latach pracy nauczycielskiej w Liceum Ogólnokształcącym, przeszedł na etat profesora w Państwowej Wyższej Szkole Zawodowej im. S. Staszica. W tym czasie prowadził równocześnie aktywną działalność naukową, przede wszystkim podczas wielomiesięcznych staży w kilku wiodących europejskich ośrodkach naukowych takich jak Uniwersytety w Leuven, w Lipsku, oraz w Gandawie, a także Instytut Maxa Plancka w Moguncji oraz Instytut badawczy KFKI Węgierskiej Akademii Nauk. Uzyskał sześć projektów międzynarodowych i był kierownikiem trzech grantów badawczych Komitetu Badań Naukowych. Współpracował ze europejskimi specjalistami w badaniach dynamiki cieczy złożonych, przede wszystkim z profesorem Michaeliem Wubbenhorstem, Friedrichem Kremerem, Janem Thoenem, Hermanem Pauwelsem i Agnes Buką. Ilustracją intensywnej pracy badawczej dr Różańskiego jest zaprezentowanie swoich wyników na ponad 6 krajowych i 39 międzynarodowych konferencjach poświęconych własnościom ciekłych kryształów (w sumie przedstawił 9 referatów). Dorobek naukowy dr Różańskiego oceniam bardzo pozytywnie: jest współautorem 3 rozdziałów w ważnych opracowaniach monografiach oraz 33 -ech cytowanych publikacji – 3 prace są samodzielne, a w 26 jest pierwszym autorem ($h = 11$, prace były 27 razy cytowane w monografiach). Prace składające się na dorobek naukowy dotyczą przede wszystkim badania własności ciekłych kryształów, ciekłokrystalicznych kompozytów oraz układów dyspersyjnych.

Osiągnięciem naukowym wybranym przez dr Stanisława Różańskiego jako podstawa do uzyskania stopnia doktora habilitowanego są wyniki badań zebrane w cyklu 10-ciu publikacji przedstawionych do recenzji pod tytułem „*Dynamika procesów molekularnych i kolektywnych w ciekłych kryształach poddanych ograniczeniom geometrycznym*”. Prace zostały opublikowane w dobrych czasopismach specjalistycznych takich jak: Liquid Crystals (7), IEEE Transactions on Dielectric and Organic Insulators (1), Journal of Non-crystalline Solids (1), Zeitschrift für Physikalische Chemie (1). Do dokumentów dołączone są oświadczenia współautorów, które pozwalają recenzentowi na wyrobienie sobie opinii, iż wkład dr Różańskiego w cykl prac jest decydujący zarówno jeśli chodzi o inicjatywę badań, przeprowadzenie pomiarów oraz interpretację wyników. Warto podkreślić, że prace mają od dwóch do czterech autorów i we wszystkich habilitant jest pierwszym autorem. Zrozumienie i opisanie wpływu na parametry fizyczne cieczy uwięzienia jej molekuł w porowatej matrycy,

czy też dodania do cieczy nanocząsteczek, jest ważnym zadaniem dla fizyków, chemików i inżynierów materii skondensowanej, istotnym tak ze względów poznawczych jak i aplikacyjnych. W zebranych pracach uwaga skupiona jest na identyfikacji i interpretacji procesów relaksacyjnych dla wybranych ciekłych kryształów w trzech rodzajach ograniczeń geometrycznych w porównaniu do wyników dla próbki litej. Badania dynamiki molekularnej i kolektywnej zostały przeprowadzone dla ciekłych kryształów z fazą nematiczną (prace [H1], [H2] i [H9]) lub z fazą ferro- (prace od [H3] do [H8]) albo antyferroelektryczną (praca [H10]) przy pomocy metody szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej. Ciekłe substancje umieszczano, przy zachowaniu odpowiednich procedur, w nieorganicznych matrycach o cylindrycznych $0.2\ \mu\text{m}$ -owych porach typu Anopore ([H1], [H8], [H10]), w membranach celulozowych typu Synpor o złożonej strukturze porów ([H2] i [H4]), i w mieszaninie z hydrofilowymi i hydrofobowymi cząsteczkami aerosilu (od [H5] do [H7], [H9]).

Interesujący jest przypadek **nematycznego ciekłego kryształu** pentylcyanobiphenylu o skrótowej nazwie **5CB**, dla którego dzięki zastosowaniu spektroskopii dielektrycznej opisano wpływ oddziaływań powierzchniowych na dynamikę w różnych ograniczeniach geometrycznych. Po napełnieniu matrycy typu Anopore [H1], wstawionej do kondensatora tak by oś porów była równoległa do pola mierzącego, obraz dwóch procesów relaksacyjnych obserwowanych w fazie nematicznej litej próbki zostaje zredukowany do szybkiego procesu libracji w zakresie GHz-ów, wówczas gdy powierzchnia porów jest chemicznie zmodyfikowana albo do procesu wolnego typu flip-flop w zakresie MHz-ów, wówczas gdy nie jest niczym pokryta. Dr Różański pokazał, że odmienna mapa relaksacji dielektrycznej wynika z różnej orientacji molekuł w takich porach: dyrektor, równoległy do pola mierzącego w próbce litej, ustawia się homeotropowo do powierzchni porów membrany zmodyfikowanej, a planarnie do powierzchni nie zmodyfikowanej. Z kolei dla fazy nematicznej w membranach celulozowych [H2], gdzie łączące się klatki miały rozmiary od 0.2 do $0.85\ \mu\text{m}$, obserwowane są zawsze oba procesy relaksacyjne z podobną charakterystyką częstościową jak w próbce litej, co wyjaśniono tym, że orientacja direktora jest rozłożona izotropowo w skomplikowanej strukturze porów. Natomiast, przy detekcji dynamiki nematycznego 5CB w układzie dyspersyjnym [H9], obraz zmian czasu relaksacji w funkcji temperatury był zbliżony do zachowania dla próbki litej, podobnie jak w przypadku umieszczenia w membranie celulozowej. Dr Różański pokazał, że dla cząsteczek hydrofilnych, gdzie pojawiają się struktury wiązań wodorowych i większy nieporządek w rozłożeniu nematycznego direktora, ze wzrostem gęstości układu następowało pewne spowolnienie libracji i przyspieszenie ruchów flip-flop, dających relaksację arrheniusowską. Ciekawą obserwacją było stwierdzenie, że umieszczenie substancji w porach wpływa bardzo nieznacznie na dynamikę molekuł w fazie izotropowej i to niezależnie od szczegółów zastosowanego geometrycznego ograniczenia - obserwowany jest zawsze proces relaksacyjny w zakresie GHz-owym, taki jak w litej próbce 5CB, niezależnie od średnicy porów i zmian gęstości nanocząsteczek aerosilu. Dla układów dyspersyjnych wykryto prenematyczne uporządkowanie w pobliżu przejścia Is-N.

Pozostałe siedem zaprezentowanych prac dotyczy wpływu geometrycznych ograniczeń na dynamikę w ciekłych kryształach ze smektycznymi fazami skręconymi. Prowadzone były również badania uprządkowania uwięzionych molekuł oraz polaryzacji

spontanicznej i kąta nachylenia. W pracach przedstawiono wyniki badań wpływu oddziaływań powierzchniowych pomiędzy cylindrycznymi porami membrany typu Anopore a molekułami tworzącymi odpowiednio ferroelektryczną (FLC) [H8], [H3] i antyferroelektryczną (AFLC) [H10] fazę ciekłokrystaliczną. Badania dr Różańskiego dla **FLC o długim skoku spirali i małej spontanicznej polaryzacji** (IS-2424) [H8] pokazały zanik obu modów kolektywnych, miękkiego i Goldstona obecnych w fazie smektycznej SmC^* w próbce litej, co jest dowodem na idealne uporządkowanie molekuł w porach, czyli na równoległy kierunek elektrycznego pola mierzącego do osi porów, a prostopadły do lokalnej polaryzacji spontanicznej. W porach stwierdzono jedynie rotację wokół osi krótkiej, której tempo nie ulegało zasadniczej zmianie w stosunku do obserwacji w próbce litej. Badania pozwoliły dr Różańskiemu na ustalenie zmiany organizacji przestrzennej molekuł w porach w przejściu fazowym $\text{SmA} - \text{SmC}^*$ i wyliczenie krytycznej zależności temperaturowej kąta nachylenia molekuł w fazie pochylonej – anomalia w temperaturze zmiany znaku polaryzacji nie była obserwowana - zgodnej z przewidywaniami teorii Landaua. Również dla **substancji OMBCPB** z monotropową fazą SmC^* [H3] umieszczenie w matrycy eliminowało proces Goldstona (gdyż był niemożliwy do obserwacji z powodu użytej geometrii eksperymentu) i nie wpływało na obraz relaksacyjny związany z procesami molekularnymi β -ta i δ -ta. Niespodziewanie, zamknięcie molekuł cieczy **AFLC o krótkim skoku spirali i dużej spontanicznej polaryzacji** [H10] w porach wywoływało silny wzrost tempa modu związanego z fluktuacjami zdeformowanej struktury spiralnej (nazywanego Goldston-like) i dodatkowo jego pojawienie się w fazie antyferroelektrycznej, co jest szczegółowo wytłumaczone w pracy. Równocześnie, w zakresie kiloherzowym stwierdzono nałożenie na mod miękki procesu molekularnej rotacji wokół osi krótkiej, co według dr Różańskiego tłumaczy spadek tempa procesu z temperaturą w fazie antyferroelektrycznej. W publikacji można znaleźć ciekawą dyskusję wpływu uwięzienia na szczegóły organizacji przestrzennej molekuł w cylindrycznych porach, również w kontekście badań rentgenowskich. Złożona relaksacja w matrycy przemawia za tym, że smektyczne warstwy badanego AFCL są w nich silnie zdeformowane, inaczej niż to było stwierdzone dla badanego wcześniej FCL. Ciekawym jest pokazanie, że w matrycy Anopore znikają mody antyferroelektryczne zaś procesy kolektywne SM i Goldston-like nie są czułe na przejście ferroelektryk-antyferroelektryk, wyraźny dla próbki litej.

W pracach [H3] i [H4] przedstawiono wyniki badań wpływu membran nitrocelulozowych na trzy substancje ciekłokrystaliczne z fazą ferroelektryczną. Dla substancji **OMBCPB** z monotropową fazą SmC^* w membranie celulozowej [H3], dr Różański nie stwierdził modu Goldstona, który był wygaszany z powodu złożonej struktury klatek, zaś widmo relaksacyjne związane z ruchami molekularnymi zmieniało się nieznacznie w stosunku do próbki litej. Podobne zachowanie pod wpływem uwięzienia zauważono również dla substancji **DOBAMBC** [H4]. Z kolei dla substancji o skrótce **C7** umieszczonej w membranie [H4], mod Goldstona był obserwowany, ale ulegał znacznemu przyspieszeniu zarówno w fazie SmC^* jak i w fazie SmG^* , w porównaniu do próbki litej. Ciekawe, że w warunkach uwięzienia, oba ruchy molekularne występowały tylko w fazie SmA , natomiast w fazach skreconych dr Różański stwierdził jedynie szybką relaksację β -ta, w zakresie GHz-ów. Wyniki wskazują na to, że złożoną strukturę o przypadkowo połączonych klatkach membrany należy traktować jako układ zamrożonych, przypadkowo rozłożonych defektów,

które zaburzają daleko-zasięgową spiralną organizację ciekłokrystalicznych molekuł w fazach skręconych. Dla obu substancji diagram fazowy nie zmieniał się w stosunku do obserwowanego w próbce litej.

Tematem bardzo aktualnym jest problem wpływu nanocząsteczek hydrofilowych SiO_2 na własności substancji **MBOOBC** z fazą ferroelektryczną poruszony w pracach [H5], [H6] i [H7]. W zakresie do częstotliwości MHz-owych, dla układu aerosil-FCL [H5] obserwowane były jedynie mody kolektywne, tak jak w litej próbce. Wraz ze wzrostem koncentracji 7 nm cząsteczek w zakresie od 0.025 do 0.15 g/cm³, mod Goldstona przesunął się w stronę wysokich częstości i zanikał. Efekt ten przypisano nieporządkowi, wprowadzanemu do orientacyjnie uporządkowanych molekuł ciekłokrystalicznych, silnie zakotwiczonych homeotropowo na hydrofilowej powierzchni nanocząsteczek, rosnącemu z koncentracją. Doktor Różański argumentuje, że złożona i nieregularna powierzchnia takich aglomeratów wywołuje zależność krytycznej wielkości nanocząsteczek, przy której zanika mod Goldstona, od wielkości skoku spirali skręconego smektyka. Praca [H6] dotyczy dodatkowo analizy zmian w rotacji molekuł FCL wokół wiązań C-C, najbliższych centrum chiralnego w molekuł MBOOBC dla szczegółowo scharakteryzowanej miękkiej żelowej struktury układu aerosil-FCL, z wolnymi przestrzeniami o rozmiarach 30 – 270 nm, czyli mniejszymi niż skok spirali smektycznej. W kolejnej w pracy [H7] własności MBOOBC analizowano w okolicy przejścia SmA-SmC^* oraz w pobliżu punktu zmiany znaku polaryzacji dla aerosilu o używanej wcześniej koncentracji cząsteczek SiO_2 . Zależność odwrotności inkrementu dielektrycznego od temperatury dla modu miękkiego w fazie SmC^* zmieniała się ze wzrostem gęstości aerosilu. Doktor Różański wykrył, że efekt zależności częstotliwości modu Goldstona od gęstości mieszaniny aerosil-FCL przebiega inaczej w temperaturach poniżej i powyżej punktu zmiany znaku polaryzacji układu. Przypisał to różnemu wpływowi struktury powiązanych wiązaniem wodorowym nanocząsteczek i molekuł FCL w obu zakresach na ruchy poszczególnych konformerów molekuł MBOOBC. W tym kontekście zrozumiałe jest łatwe przechładzanie fazy SmC^* obserwowane w badaniach MBOOBC.

Omówione prace dr Różańskiego są dojrzałym przedstawieniem ciekawego materiału badawczego zebranego dla ciekłych kryształów, również ferroelektrycznych, w różnych ograniczeniach geometrycznych, i stanowią wartościową i ważną lekturę. Cykl prac przynosi szereg nowych faktów o zmianach w dynamice molekularnej i kolektywnej pod wpływem uwiezienia w porach i w układach dyspersyjnych w stosunku do litej próbki. W tym kontekście ciekawe i ważne wydaje się wykrycie odmiennych własności dynamicznych molekuł MBOOBC w temperaturach poniżej i powyżej punktu zmiany znaku polaryzacji dla układu przechłodzona faza SmC^* - aerosil o różnej koncentracji nanocząsteczek i zaproponowanie wyjaśnienia, które bierze pod uwagę odmienne struktury powiązanych wiązaniem wodorowym dwóch konformerów i nanocząsteczek. Wiele wnoszą również badania porównawcze dla jednego ciekłego kryształu 5CB w różnych ograniczeniach. Rezultaty uzyskane przez dr Różańskiego są wynikiem kierowanej przez niego współpracy z uznanymi specjalistami z KUL w Leuven oraz z Uniwersytetu w Lipsku, ale przede wszystkim zwraca uwagę ogromna wiedza habilitanta na temat wpływu oddziaływań powierzchniowych na dynamikę ciekłych kryształów poddanych różnym ograniczeniom geometrycznym. Prace dr Różańskiego są cenione w międzynarodowym środowisku

naukowym, zajmującym się tymi zagadnieniami. Jest recenzentem publikacji przesyłanych do takich czasopism jak Liquid Crystals oraz Physical Review E.

Przy staraniu się o stopień doktora habilitowanego ważnym elementem jest działalność dydaktyczna oraz popularyzatorska i umiejętności organizacyjne kandydata. Lista dokonań dr Stanisława Różańskiego w każdym z tych zakresów jest długa, ważna i niezwykle ciekawa. Chciałam też podkreślić działania organizacyjne dr Różańskiego. Kierował Pracownią Matematyki, Fizyki i Chemii Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej im. Stanisława Staszica w Pile przez ostatnie pięć lat. Od 2001 roku jest członkiem Rady Naukowej Instytutu Politechnicznego PWSZ, a od 2012 roku senatorem. Był też powołany do opracowania strategii rozwoju PWSZ przez Rektora. Ponadto, oprócz ćwiczeń ze studentami na pracowni fizycznej i ćwiczeń rachunkowych z fizyki na kierunkach politechnicznych w Pile, opracował autorski program nauczania fizyki dla pierwszego roku studiów inżynierskich oraz wydał podręcznik pt.: „Fizyka. Repetytorium dla studentów I roku kierunków inżynierskich”, tablice fizyczne z elementami matematyki „Przez fizykę na skróty” oraz skrypt zadań z fizyki z przykładowymi rozwiązaniami, a także „Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki” oraz „Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki z przykładowymi rozwiązaniami”. Dr Stanisław Różański zorganizował Pracownię ciekłych kryształów, był promotorem 28 prac dyplomowych na Studiach Podyplomowych z informatyki z elementami dydaktyki medialnej i jest od dwóch lat opiekunem Studenckiego Koła Naukowego „Kwant”. Od lat miał pieczę nad naukowym rozwojem studentów, co zaowocowało udziałem w Ogólnopolskich Festiwalach „Nauki przyrodnicze na scenie”. Dr Stanisław Różański ma ogromne zasługi przy popularyzacji fizyki wśród dzieci i młodzieży. M. in. miał wykłady otwarte na Festiwalu Nauki w kolejnych latach od 2007 r., zorganizował pokazy z fizyki na Pikniku Technicznym w Pile w latach 2013 i 2014, a także uczestniczył w różnych przedsięwzięciach w ramach Akademii Młodych Odkrywców oraz Akademii Licealisty, gdzie wygłosił ciekawe referaty z fizyki współczesnej. Zorganizował sesję popularnonaukową pt.: „Maria Skłodowska-Curie a promieniotwórczość”, a w ostatnich kilku latach współpracował aktywnie ze szkołami z Piły i regionu. Za działania popularyzatorskie uzyskał szereg wyróżnień.

Otrzymane materiały, dotyczące osiągnięcia naukowego dr Stanisława Różańskiego, jego dorobek naukowy oraz działalność dydaktyczna, popularyzatorska i dokonania organizacyjne, a także moje obserwacje jego aktywności naukowej oraz lektura publikacji pozwalają mi stwierdzić, że wymogi stawiane w przewodzie habilitacyjnym są spełnione

M. J. Krawczyk - Andrzej