



Prof. dr hab. Tomasz Martyński

Poznań, 29 maja 2019 r.

Recenzja

prac doktorskiej

pani mgr inż. Magdaleny Knapkiewicz

od tytułem

„Wpływ sieci polimerowej na właściwości fizyczne i dynamikę molekularną chiralnych ciekłych kryształów”

Wykonanej w Środowiskowym Laboratorium Badań Radioskopowych

Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

pod kierunkiem

promotora **dr. hab. Adama Rachockiego**

oraz promotora pomocniczego **dr. hab. Michała Bielejewskiego**

Tematyka rozprawy związana jest z szeroko rozumianą fizyką molekularną a ściślej z fizyką ciekłych kryształów. Właściwości fizyczne ciekłych kryształów (CK) cieszą się dużym zainteresowaniem począwszy od lat 30-tych XX wieku i znacznym wzrostem badań w latach 70-tych ubiegłego wieku. To wzmożone zainteresowanie materiałami o zadziwiających właściwościach w fazie ciekłej, w której występuje uporządkowanie orientacyjne molekuł związane było z zastosowaniem nematycznych ciekłych kryształów w wyświetlaczach. Burzliwy rozwój technologii wytwarzania wyświetlaczy ciekłokrystalicznych (Liquid Crystal Displays – LCD) inspirował syntezę nowych związków mezogennych i sporządzaniu ich mieszanin o optymalnych parametrach elektrooptycznych dla coraz to nowych typów wyświetlaczy. Wyświetlacze ciekłokrystaliczne ciągle dominują na komercyjnym rynku urządzeń do obrazowania informacji. Z procesem aplikacji materiałów mezogennych związane jest też duże zainteresowanie w zakresie podstawowych właściwości fizycznych, oddziaływań blisko- i dalekozasięgowych. W wyniku samoorganizacji molekuł związki te tworzą samoistnie zorganizowane struktury o zaskakujących właściwościach elektrycznych, optycznych i złożonej dynamice. Bogactwo faz występującą pomiędzy ciałem stałym a cieczą izotropową pojawiających się w raz ze zmianą temperatury powoduje, że zrozumienie

zachodzących procesów wymaga zaawansowanych metod badawczych oraz analizy teoretycznych i symulacji komputerowych. Jeśli pominąć problemy badań podstawowych poszerzające wiedzę na temat oddziaływań molekularnych w uporządkowanych cieczach niezwykle istotny pozostaje aspekt aplikacyjny innych niż faz nematyczna w wyświetlaczach i przełącznikach optycznych. Ciągłe zastosowanie faz smektycznych materiałów mezogenych w tym również ferroelektrycznych ciekłych kryształów do komercyjnej produkcji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych napotyka bardzo duże trudności. Rozprawa doktorska pani mgr inż. Magdaleny Knapkiewicz zmierza do lepszego zrozumienia związków pomiędzy strukturą a właściwościami termotropowych ciekłych kryształów o złożonym polimorfizmie. Istotną rolę w zrozumieniu procesów zachodzących w fazach chiralnych odgrywają badania dynamiki molekularnej. Doktorantka podeszła do tego złożonego problemu wieloaspektowo stosując komplementarne techniki eksperymentalne.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Knapkiewicz ma układ klasyczny. Zawarta jest na 124 stronach, spisu literatury (111 pozycji) oraz trzech załączników. Rozprawę zaczyna rozdział zatytułowany *Wstęp*, w którym Doktorantka zarysowała motywację podjęcia badań oraz sformułowała cele, które chciała osiągnąć. Ogólnie sformułowaną motywacją było znaczenie aplikacyjne antyferromagnetycznych ciekłych kryształów oraz problemy z uzyskaniem materiałów wykazujących szeroki zakres temperaturowy chiralnych faz smektycznych w powiązaniu z innymi ważnymi dla zastosowań właściwościami takimi jak lepkość, anizotropia przenikalności dielektrycznej czy stałe sprężystości. Cel jaki Doktorantka sobie postawiła było poznanie złożonej dynamiki molekularnej kalamitycznych ciekłych kryształów wykazujących fazę smektyczną SmC_{α}^* w układach z polimerami. Dodatek polimeru (gościa) do objętości ciekłego kryształu (gospodarza) miało na celu zwiększenie szybkości reakcji (przełączania) warstwy smektyka na przyłożone pole elektryczne oraz poszerzenie fazy SmC_{α}^* . W tym rozdziale niejasne jest znaczenie termin „dziesiątek-setek mikrosekund” jaki użyła Doktorantka.

Rozdział zatytułowany *ferroelektryczne i antyferroelektryczne ciekłe kryształy* stanowi szerokie literaturowe wprowadzenie w tematykę fizyki mezogenów o wymienionych w tytule cechach, zachowania się molekuł chiralnego ciekłego kryształu w zewnętrznym polu elektrycznym i magnetycznym oraz stabilizacji faz polimerami. Rozdział ten dostarcza szczegółowych informacji o charakterze podstawowym na poziomie podręcznika akademickiego. Zawiera opis orientacji molekuł w poszczególnych fazach mezogenych oraz

podstawy technik rezonansów magnetycznych. Nie daje jednak wystarczającego poglądu na stan wiedzy badań ferromagnetycznych smektyków, tak aby można ocenić z jakiego poziomu Doktorantka rozpoczęła swoje badania i jaki postęp wiedzy związanej z dynamiką molekularną osiągnęła na końcu doktoratu. Ten syntetycznie zredagowany rozdział może być przydatny dla osób chcących się zapoznać z oddziaływaniami molekularnymi w chiralnych CK i metodami badawczymi dynamiki molekularnej oferowanymi przez techniki jądrowego rezonansu magnetycznego. Stanowią też dowód na dobrą znajomość tych zagadnień przez Doktorantkę. Krótki rozdział 1.4. *Stabilizacja faz ciekłokrystalicznych polimerami* opisuje stan wiedzy dotyczący tego zagadnienia w oparciu o dostępną literaturę.

Rozdział 2. *Materiały i metody doświadczalne* zawiera dane o związkach mezogenych i polimerach, które Doktorantka badała oraz opisuje stosowane techniki pomiarowe. W tabeli 2.1 i 2.2 znajdują się wzory strukturalne trzech ciekłych kryształów i czterech monomerów użytych do fotopolimeryzacji. W pracy doktorskiej przebadane zostały dwadzieścia dwa typy próbek ciekłokrystalicznych od jednoskładnikowych CK po ich mieszanin z polimerami przed i po fotopolimeryzacji. Ponadto rozdział ten prezentuje metody eksperymentalne i procedury pozwalające na ilościową analizę wyników uzyskanych metodami spektroskopii NMR. Nasuwa się pytanie czy podczas fotopolimeryzacji próbek ciekłokrystalicznych nie następuje degradacja chemiczna w wyniku oświetlenia wiązką promieniowania UV o dużej gęstości mocy? Czy rejestrowano widma absorpcji UV-vis próbek przed i po naświetlaniu?

Rozdział 3 zatytułowany *Wyniki i dyskusja* zawiera szeroką prezentację wyników eksperymentalnych uzyskanymi kilkoma uzupełniającymi się technikami oraz analizę danych w oparciu o modelowe opisy dyfuzji i dynamiki molekularnej. W rozdziale 3.1 Doktorantka dyskutuje rezultaty pomiarów dielektrycznych w korelacji z metodami pomocniczymi (POM, DSC, EO) wszystkich trzech badanych CK, które pozwoliły Jej zidentyfikować poszczególne fazy smektyczne i określić temperatury przejść fazowych. Wydaje się, że np. w przypadku D18 wykreślenie pierwszej pochodnej $\epsilon'(T)$ uwidocznitoby jednoznacznie punkty przegięcia na krzywej i określić temperaturę przejścia do fazy SmC_{α}^* . Doktorantka wykazała, że do wyznaczenia temperatur przejść fazowych i identyfikacji faz chiralnych bardzo użyteczną techniką jest pomiar prądu przepolaryzowania (RCM). Szkoda, że wyniki nie zostały zebrane syntetycznie w tabeli. Następnie w podobny sposób analizowane są mieszaniny badanych CK z prekursorami polimerowymi i po przeprowadzonej fotopolimeryzacji. W obu typach próbek

zaobserwowano zmiany temperatur przejść fazowych. Wpływ monomerów jaki i nici polimerowych na występowanie poszczególnych faz chiralnych był pozytywny czyli zwiększał zakres występowania fazy SmC_{α}^* lub też negatywny – zakres mezofazy zmalał. Wyniki pomiarów zostały zebrane w tabelach. Uzyskane wyniki charakteryzują w precyzyjny sposób sekwencje faz w badanych układach co zostało osiągnięte dzięki zastosowaniu różnych technik eksperymentalnych. Nie jest jasne co chciała Doktorantka przekazać pisząc na stronie 73 (ostatnia linijka) „Podobne efekty obserwuje się w materiałach ciekłokrystalicznych, które uległy zanieczyszczeniu” lub na stronie 79 (3 linijka od dołu) „Oznacza to, że obecność monomeru zmniejszyła wytrzymałość elektryczną ciekłego kryształu”. Spekulacją jest „Napięcie progowe wywołujące zmianę ustawienia molekuł jest inne dla molekuł znajdujących się w pobliżu matrycy niż dla molekuł od niej oddalonych” (strona 83, linijka 11). A zdanie poprzednie nie jest gramatyczne.

Najważniejszym, najobszerniejszym i wnoszącym najwięcej nowych informacji o chiralnych smektykach jest rozdział 3.4 zatytułowany „*Badanie dynamiki ruchów molekularnych*”. Na 50 stronach Doktorantka przedstawiła wyniki uzyskane za pomocą technik rezonansu jądrowego 1H NMR i ^{19}F NMR dla próbek D16, MD16 i PD16. Dyskusja oddziaływań molekularnych i organizacji molekuł w poszczególnych fazach poparta jest licznymi cytatami literaturowymi odnoszącymi się do innych związków mezogennych oraz do opisów teoretycznych. Doktorantka wyznaczała parametry porządku w funkcji temperatury odnosząc to do wcześniej wyznaczonych temperatur przejść fazowych. Analizując schematy zmian ustawienia molekuł c.k. w zewnętrznym polu magnetycznym przedstawione na rysunku Rys. 3.19 wynika, że pole B_0 może indukować fazę $uSmC_{\alpha}^*$. Na ile ten wniosek jest poparty innymi metodami eksperymentalnymi? Doktorantka nie powołuje się w tym miejscu na źródła literaturowe.

Analiza dynamiki molekularnej prezentowana w dysertacji mgr inż. M. Knapkiewicz przeprowadzona jest bardzo szczegółowo i dogłębnie poprzez wyznaczanie czasów relaksacji spin-sieć T_1 protonów. Dzięki zastosowanym metodom eksperymentalnym możliwe było opisanie dynamiki lokalnej i kolektywnej (mod miękkiej i mod Goldstona) molekuł D16 i mieszanin z polimerami. Tę część pracy doktorskiej uważam za najbardziej precyzyjną i rzetelnie przedyskutowaną na poziomie molekularnym. Heterogeniczny model organizacji molekuł przedstawiony na rysunku Rys. 3.24 pokazuje z jak skomplikowaną materią miała doktorantka do czynienia. Do analizy danych eksperymentalnych należało wykonać liczne

obliczenia i dopasowania w o oparciu o różne modele. Doktorantka wykazała się biegłością w analizie procesów dynamiki i była w stanie uzyskać ilościowe wyniki opisujące procesy w poszczególnych fazach smektycznych i skupiskach molekuł. W tej części pracy doktorskiej są tylko nieliczne odniesienia do literatury. Złożoność układu molekularnego i wielość procesów zachodzących równocześnie powoduje, że dopasowywanie poszczególnych składników do przebiegu krzywych eksperymentalnych może przebiegać na wiele sposobów. Na ile wyznaczone czasy relaksacji i współczynniki dyfuzji mają realistyczne wartości? Analiza tak złożonych procesów molekularnych wymaga ostrożnego i wieloaspektowego podejścia. Na stronie 107 Doktorantka pisze "W takim układzie molekuly monomeru ustawiają się równolegle względem molekuł ciekłego kryształu, przy czym cząsteczki monomeru najprawdopodobniej będą zlokalizowane w pobliżu łańcuchów bocznych molekuł ciekłokrystalicznych" Na jakiej podstawie Doktorantka tak twierdzi? Czy prowadziła symulacje komputerowe za pomocą pakietów do obliczeń kwantowo-mechanicznych takich jak np. Gaussian?

Po bardzo wnikliwej analizę dynamiki molekularnej następuje rozdział 3.4.3 *Relaksacja dielektryczna*, który zawiera wiele danych doświadczalnych, które w porównaniu z poprzednim rozdziałem wydają się mniej efektowne i nie tak głęboko wnikające w naturę procesów molekularnych. Z tego powodu czytelnik odnosi wrażenie, że ten rozdział powinien być przed częścią opisującą wyniki spektroskopii NMR. Zapewne łatwiejsza byłaby percepcja wyników dopasowani czasów relaksacji T_1 i współczynników dyfuzji D .

Rozprawę doktorską kończy rozdział *Podsumowanie i wnioski* zawarte na trzech stronach. Już liczba wniosków, które Doktorantka zawiera w punktach świadczy o ilości wykonanych pomiarów i szerokości analizy uzyskanych wyników eksperymentalnych. Wszystkie wnioski odnoszą się tylko do ciekłego kryształu D16 i jego mieszaniny MD16 i PD16. Tak jak konkluduje Doktorantka, na podstawie rozprawy doktorskiej uzyskano spójny pogląd na procesy molekularne w chiralnych mezofazach związków ferroelektrycznych. Praca doktorska mgr inż. Magdaleny Knapkiewicz wnosi ważny wkład w naturę ruchów molekularnych uporządkowanych cieczy. Wydaje się, że znaczna część wyników ma duży potencjał publikacyjny, które powinny być wnikliwie zredagowane i wysłane do redakcji renomowanego czasopisma naukowego.

W tak obszernej pracy pomimo dużej staranności edytorskiej znajdują się błędy edytorskie, językowe i sformułowania żargonowe. Dla porządku wymienię kilka z nich:

w *Streszczeniu* „rzędu dziesiątek-setek mikrosekund” – ?

str. 22, wiersz 8 od góry – „uporządkowanie to nie musi być idealne” – uporządkowanie realnego CK nigdy nie jest idealne,

str. 22, wiersz 5 od dołu – „...obrót wokół kąta α_3 ”,

str. 28, wiersz 3 od góry – „...pod wpływem temperatury...” – w funkcji temperatury ?,

str. 30, wiersz 5 od dołu – „Zmniejszając dystans pomiędzy szkiełkami pojawia się konflikt...” – chyba chodzi o konkurencję oddziaływań,

str. 34, wiersz 8 od dołu – „Wiąże się to z odrostem...” – żargon,

str. 53, wiersz 14 od dołu „...niemniej otrzymanie materiałów ...wymaga zastosowania pola elektrycznego...” – logika,

str. 68, wiersz 6 od dołu – „...zależność stałej dielektrycznej...” – przenikalności dielektrycznej,

str. 79, wiersz 3 od dołu – „...obecność monomeru zmniejszyła wytrzymałość elektryczną...” – ?,

str. 101, wiersz 11 od dołu – „...zależą od budowy fazy ciekłokrystalicznej.” – o jakie elementy struktury chodzi?,

w spisie odnośników literaturowych str. 138 – 142 drażni używanie znaku ampersand zamiast i.

Ważniejsza uwaga dotyczy odniesień do literatury. W wielu miejscach Doktorantka odnosi się do mało istotnych pozycji zamiast do prac źródłowych, monografii czy wręcz podręczników. Przykładem jest odniesienie się do skryptu laboratoryjnego dla studentów fizyki przy powoływaniu się na definicję parametru porządku (pozycja 13) lub równań Blocha (pozycja 35).

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Knapkiewicz zawiera bogaty materiał doświadczalny wraz z wnikliwą dyskusją, która daje głęboki wgląd w mechanizmy dyfuzji i dynamiki molekularnej materiałów posiadają termotropowe chiralne fazy ciekłokrystaliczne. Zastosowanie komplementarnych metod pozwoliło Doktorantce poszerzyć zakres wiedzy o tych złożonych zagadnieniach. Strona edytorska rozprawy doktorskiej jest bardzo staranna. Wskazane w recenzji komentarze merytoryczne i uwagi edytorskie nie umniejszają bardzo wysokiej oceny rozprawy. Recenzowana rozprawa doktorska spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi, zatem

wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Knapkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z uwagi na szeroki materiał eksperymentalny oraz poziom dyskusji wyników bardzo złożonych procesów molekularnych występujących w ferromagnetycznych ciekłych kryształach wnoszę wniosek o wyróżnienie niniejszej pracy doktorskiej.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Knapkiewicz'.