



Kraków, dn. 28.08.2020

Agnieszka Chrzanowska dr hab. prof. PK
Instytut Fizyki, Podchorążych 1, 30-084 Kraków
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

Opinia o pracy doktorskiej Pana Wojciecha Tomczyka

Praca doktorska Pana Wojciecha Tomczyka pt. "Models of nematic phases formed by bent-shaped molecules" zajmuje 152 strony wraz z bibliografią zawierającą 164 pozycje i zawiera również 23 rysunki. Dotyczy ona badania nowych nematycznych faz ciekłokrystalicznych z modulacją przestrzenną uporządkowania orientacyjnego, jakie odkryte zostały niedawno w związkach chemicznych, w których molekuly przypominają kształt banana. Na poziomie molekularnym cząsteczki te nie wykazują chiralności, jednak niektóre fazy charakteryzuje chiralność makroskopowa. Przykładem jest tu np. tzw. faza twist bend (NTB), w której molekuly układają się na powierzchni stożka wijąc się jednocześnie zgodnie ze strukturą śruby. Jest to, jak dotąd, jedyny przykład pojawiania się chiralności makroskopowej bez udziału chiralności cząsteczkowej. Czynnikiem sprawczym takiego spontanicznego łamania symetrii zwierciadlanej okazał się tu kształt molekuł o postaci bumerangu. To czy struktura śruboidalna będzie lewo czy prawoskrętna jest już kwestią przypadku.

Do tej pory eksperymentalnie, oprócz cholesteryków, potwierdzone zostały dwie nematyczne fazy modulowane. Jako pierwsza w 2011 roku odkryta została faza twist-bend (NTB), natomiast ostatnio (w 2020 roku) potwierdzono istnienie jeszcze fazy nematycznej typu splay-bend (NSB). Fazy te są o tyle fascynujące, że tworzone są przez molekuly achiralne o kształcie banana. W przypadku NTB jest to szczególnie intrygujące, w jaki sposób generuje się czy też powstaje makroskopowa chiralność. Teoretycznie przewidywane są jeszcze inne fazy np. polarna faza typu SB, eliptyczna faza NTB, transversalna oraz podłużna faza modulowana.

Pan Tomczyk w rozprawie doktorskiej zajmuje się głównie tematyką fazy twist bend. Za pomocą modeli teoretycznych bada własności takiej fazy w zależności od parametrów kształtu molekuly: kąta rozwarcia ramion bumerangu oraz parametru biaksjalności tych ramion. Przewidywania teoretyczne opierają się na analizie własności symetrii układu oraz na fundamentalnych podejściach teoretycznych opartych na formalizmie teorii Landaua-de Gennesa czy też teorii średniego pola typu Maiera-Saupe. Ich przewidywania mogą bardzo pomóc w identyfikacji obserwowanych eksperymentalnie zjawisk oraz w zrozumieniu ich mechanizmów. Dlatego tak szalenie ważne jest rozwijanie i eksplorowanie fundamentalnych modeli.

Praca składa się z 5 rozdziałów. Rozdział 1 podaje zakres i układ pracy. Rozdział 2 opisuje ogólne własności ciekłych kryształów wraz z umiejscowieniem problemu nematycznych faz modulowanych w tej dziedzinie. W rozdziale 3 opisane zostały najważniejsze modele teoretyczne, jakie znajdują zastosowanie w opisie struktury ciekłych kryształów. Rozdział 4 jest głównym rozdziałem pracy doktorskiej zawierającym 4 publikacje stanowiące podstawę ubiegania się o stopień doktora (napisanych w języku angielskim) wraz z krótkim opisem osiągnięć zawartych w tych pracach w języku polskim. Rozdział 5 podsumowuje osiągnięcia z wyżej wymienionych prac oraz zakreśla możliwy plan badań na przyszłość.

Podstawą wniosku Pana Tomczyka o przyznanie stopnia doktora są 4 wymienione poniżej prace, które zostały opublikowane w bardzo renomowanych czasopismach naukowych.

1. W. Tomczyk, G. Pająk, L. Longa, *Twist-bend nematic phases of bent-shaped biaxial molecules* *Soft Matter* 12, 7445 (2016).
2. L. Longa, W. Tomczyk, *Twist-bend nematic phase in the presence of molecular chirality*, *Liq. Cryst.* 45, 2074 (2018).
3. W. Tomczyk, L. Longa, *Role of molecular bend angle and biaxiality in the stabilization of the twist-bend nematic phase*, *Soft Matter* 16, 4350 (2020).
4. L. Longa, W. Tomczyk, *Twist-bend nematic phase from Landau-de Gennes perspective*, *Journal of Physical Chemistry C*, (2020).

Praca nr 1

Praca nr 1 opiera się na modelu średniego pola dla molekuł bananopodobnych wprowadzonym przez Greco, Luckhursta i Ferrarini (GLF) w pracy [*C. Greco, G. R. Luckhurst and A. Ferrarini, Soft Matter, (2014), 10, 9318*]. W oryginalnym modelu GLF ramiona banana są jednoosiowe, a każde z ramion oddziałuje z ramionami innej molekule za pomocą modelu Maiera-Saupe. Ponieważ ramiona połączone są pod pewnym kątem, który w modelu można zmieniać, cała molekula przypomina kształt banana lub bumerangu i de facto ma charakter biaksjalny. W modelu GLF założono, że dyrektor (kierunek uporządkowania) fazy jest niejednorodny w przestrzeni i kręci się po spirali jednocześnie będąc nachylonym pod stałym kątem względem osi spirali. Taką symetrię dyrektora posiada właśnie faza NTB. Model GLF bazujący na takiej strukturze znajduje w sposób samouzgodniony parametry porządku, skok spirali NTB oraz kąt nachylenia dyrektora względem osi spirali (której kierunek utożsamia się z osią optyczną fazy). Model rozpatrywany przez Tomczyka et al. w pracy 1 uwzględnia dodatkowo możliwość biaksjalności ramion banana oraz bada wpływ tej cechy na powstawanie oraz stabilność faz modulowanych, a w szczególności na cechy fazy twist bend.

Okazało się, że oprócz klasycznej fazy NTB na diagramach fazowych pojawiają się jeszcze dwie możliwości innych faz o charakterze biaksjalnym, z czego jedna jest analogiem przestrzennie modulowanej fazy NTB z lokalną biaksjalnością związaną z 'ramionami' molekule banana. Faza ta występuje przy dużej biaksjalności molekularnej ramion oraz przy mocno zgiętych molekułach. Co jest interesujące, między obiema fazami zachodzi przejście ze skokową zmianą parametrów porządku. Takie przejście nie jest, jak dotąd, obserwowane w

eksperymentcie, ale, według mnie, istnieje bardzo duże prawdopodobieństwo, że taki scenariusz fazowy zostanie niedługo potwierdzony doświadczalnie.

Praca nr 2

Praca nr 2 bazuje na odmiennym modelu niż praca nr 1, a mianowicie wykorzystuje teorię Landaua-de Gennesa zawierającą minimalną ilość członów koniecznych do powstania faz modulowanych. Nową cechą, która została tu jednak uwzględniona jest człon odpowiadający za molekularną chiralność. Oczywiście faktem jest, że istnienie takiego czynnika musi doprowadzić w konsekwencji do pojawienia się faz z określoną skrętnością. I rzeczywiście pokazano, że odpowiednia molekularna chiralność może generować nematyki cholesteryczne, ale również wpływać na skrętność fazy NTB, a na dodatek przewiduje pojawienie się nowych, eksperymentalnie nie otrzymanych jeszcze faz, takich jak chiralna faza NTB z niezerową polarnością, czy też chociażby sam polarny nematyk. Praca prezentuje szereg diagramów fazowych wynikających z teorii Landaua wraz profilami parametrów porządku. W badaniach ciekłych kryształów takie podejście teoretyczne bazujące na elementach symetrii jest szczególnie ważne, albowiem nie tylko systematyzuje jakie parametry porządku są ważne dla danej fazy i pokazuje możliwe sekwencje przejść fazowych, ale również stanowi gotowy przepis dla doświadczalników na zidentyfikowanie czy wytłumaczenie pojawienia się nowej fazy. Szczególnie zwraca tu uwagę fakt, że przewidywane fazy NTB z polarnością i chiralnością mogą mieć skok śruby porównywalny z cholesterykami. Na uwagę zasługuje tutaj jeszcze sama natura członu energii Landaua odpowiedzialnego za pojawianie się chiralności. Oczywiście jego istnienie może wynikać jedynie ze struktury molekularnej będącej przyczyną chiralności, jednak na poziomie formuły energii Landaua tej molekularnej cechy nie widać, widać jedynie jej skutek. Nie wiemy więc jaki kształt tudzież jakie elementy powinna mieć sama cząsteczka. Powiązanie struktury molekuly z parametrami energii Landaua jest wielkim wyzwaniem i, jak dotąd, niewiele jest wiadomo jak ta relacja może wyglądać. Ale sam fakt jakie fazy można otrzymać, jeśli już mamy zidentyfikowaną postać energii landauowskiej, jest bardzo cenny.

Na uwagę zasługuje również fakt, że praca ta znalazła się w pierwszej piątce ze 240 innych prac nominowanych do nagrody Luckhurst-Samulski Prize 2018.

Praca nr 3

W pracy nr 3 podjęty został problem szczegółowego przebadania wpływu kąta zgięcia molekuly oraz molekularnej biaksjalności na własności fazy NTB i jest niejako rozszerzeniem osiągnięć z pracy nr 1. Praca opublikowana została w bardzo renomowanym czasopiśmie *Soft Matter*. Bazując na tym samym podejściu teoretycznym jak w pracy nr 1, autorzy uwzględnili tutaj szersze spektrum wielkości kąta rozwarcia molekuly-bumerangu oraz otrzymali nowy scenariusz przejść fazowych: zmieniając (zmniejszając) temperaturę można przejść od fazy izotropowej do klasycznej fazy nematycznej, która następnie przechodzi wprost do biaksjalnej fazy NTB. Warto zwrócić tutaj uwagę na to, że scenariusz diagramów fazowych otrzymywanych tutaj w ramach podejścia średniego pola, nie został jeszcze zmapowany na swój odpowiednik w podejściu teorii Landaua. To wciąż jest wielka niewiadoma jak wygląda relacja między parametrami teorii Landaua a parametrami podejścia teorii mikroskopowych.

Praca nr 4

Praca nr 4 jest ostatnią z cyklu prac przedłożonych jako dorobek, jednocześnie będąc pracą najnowszą. Jest ona zaakceptowana do publikacji przez Journal of Physical Chemistry C.

W pracy tej podjęty został problem dopasowania parametrów teorii Landaua do wyników eksperymentalnych dla substancji stworzonej z molekuł bananopodobnych. To bardzo ważny aspekt pracy badawczej, gdyż raz ustalone parametry mogą być później stosowane w wielu aplikacjach z dowolną geometrią próbki. Idea ta jest bardzo podobna do techniki stosowanej w dynamice molekularnej, gdzie podstawowym zadaniem jest ustalenie na początku potencjałów opisujących konkretną rzeczywistą substancję, a później przeprowadzenie symulacji. Dla wielu pierwiastków stworzona została już cała biblioteka potencjałów wraz z ich parametrami. W przypadku ciekłych kryształów jest to zadanie niezwykle utrudnione. Alternatywną drogą jest użycie teorii Landaua, w której nie używa się potencjałów molekularnych, ale elementów związanych z parametrami porządku wraz ze współczynnikami liczbowymi ważącymi wkład danego członu do energii swobodnej. Współczynniki te w większości są niezależne od parametrów stanu, a jeśli taka zależność istnieje, np. od temperatury, to jest ona relatywnie prosta. Ideą rozwijaną w pracy nr 4 jest pomysł, że parametry modelu można ustalić dla konkretnej substancji na bazie tylko fazy izotropowej i nematycznej, dla których istnieją wyniki eksperymentalne odnośnie warunków pojawiania się przejścia fazowego jak również profili temperaturowych stałych elastycznych czy parametru porządku.

W pracy nr 4 użyty został istniejący już formalizm Landaua- de Gennesa uwzględniający wyższe człony tensora uporządkowania oraz najniższego rzędu człony fleksopolaryzacyjne wraz z ich sprzężeniem z polem uporządkowania. Teoria ta przewiduje pojawienie się szeregu stabilnych modulowanych faz nematycznych z najczęściej pojawiającym się rozwiązaniem typu twist-bend. Oczywiście, zakres liczbowy parametrów konstytutywnych, które ważą wpływ różnych elementów energii Landaua jest dość duży i ustalenie (dopasowanie) ich do realistycznych substancji jest wielkim wyzwaniem. Niemniej jednak w pracy nr 4 udało się jej autorom dokonać takiego dopasowania dla substancji o akronimie CB7CB, która jest najlepiej przebadanym związkem złożonym z molekuł o kształcie banana. Pomogły tu zmierzone wcześniej eksperymentalnie profile temperaturowe głównego parametru porządku oraz stałych elastycznych dla uniaksjalnej fazy nematycznej (wzięte przez autorów z literatury).

To co zostało pokazane w pracy 4, jednoznacznie wykazuje, że raz dobrze ustalone parametry pozwalają następnie na analizę własności nowej fazy - fazy twist bend. To bardzo ważne osiągnięcie, gdyż wszystkie cechy tej fazy można wyliczyć i przewidzieć z tej teorii, a także zastosować później w układach z geometrią ograniczoną, podczas gdy eksperymentalnie zmierzenie już np. stałych elastycznych czy biaksjalności jest już problematyczne. Faza NTB jest na tyle skomplikowana, że bez analizy teoretycznej nie sposób zrozumieć wszystkie zjawiska i własności obserwowane eksperymentalnie. Tak zresztą było od samego początku od odkrycia tej nowej fazy, gdzie eksperymentatorzy czuli się na tyle zagubieni, że przez dłuższy czas nazywali ją fazą X (konkretnie N_x). Pomimo aktualnie bardzo wielkiego zaangażowania w badania nematycznych faz modulowanych, wciąż wiele aspektów jest niezbadanych i niezrozumiałych. W pracy nr 4 udało się, na przykład, poprawnie uzasadnić teoretycznie wyniki z pomiarów rozpraszania rezonansowego dla NTB.



Dysponując właściwymi parametrami konstytutywnymi można badać następnie efekty interakcji ciekłego kryształu z polem elektrycznym czy też ściankami, licząc na dobry opis różnych sytuacji eksperymentalnych wraz z bardzo prawdopodobnym pojawieniem się nowych geometrii uporządkowania w tym o strukturze fazy splay bend. Według mnie jest to najważniejsza praca z dorobku doktoranta, otwierająca nową dziedzinę możliwości – opis danych eksperymentalnych substancji rzeczywistych na bazie mezoskopowej teorii Landaua.

Przedstawione prace są współautorskie, w dwóch z nich Pan Tomczyk jest pierwszym autorem. Trzy prace są napisane tylko we współautorstwie z Promotorem, Panem prof. Lechem Longą. Zgodnie z deklaracją Pan Tomczyk we wszystkich pracach brał udział w otrzymywaniu i analizie wyników (lub był ich głównym autorem), jak również w konstrukcji ilustracji, skąd inąd bardzo efektownych, oraz w pisaniu tekstu prac. Brał również udział w tworzeniu teorii średniego pola dla biaksjalnych bumerangów, która nie była jeszcze sformalizowana.

Na dorobek publikacyjny Pana Tomczyka składa się, oprócz prac przedłożonych w pracy doktorskiej, dodatkowo 9 publikacji, gdzie znalazły się również indywidualne komentarze Pana Tomczyka do osiągnięć innych naukowców prezentowanych w renomowanych czasopiśmie. Świadczy to o samodzielności myślenia jak również o umiejętności krytycznego spojrzenia.

Uwagi:

- 1) Opis osiągnięć zawartych w publikacjach, a przedstawiony w języku polskim jest mało szczegółowy i raczej w formie abstraktu, całość pracy doktorskiej dedykowana jest osobom z dobrą znajomością angielskiego, które są w stanie swobodnie czytać literaturę naukową w języku angielskim. Nie jest to mankament, ale może np. to utrudnić zrozumienie tematu studentom, którzy nie znają na tyle dobrze języka angielskiego.
- 2) Recenzentce brakuje podkreślenia znaczenia problemu braku sparowania parametrów Landaua z parametrami molekularnymi.
- 3) Recenzentka szczególnie docenia jakość i pomysł wykonania ilustracji zawartych w pracach.

Reasumując swoją opinię stwierdzam, że Pan Wojciech Tomczyk swoim dorobkiem naukowym skutecznie wykazał, że jest bardzo produktywnym naukowcem zasługującym na otrzymanie stopnia doktora, a przedłożona przez niego rozprawa doktorska oraz dokumenty spełniają wszelkie wymagania ustawowe, by być dopuszczonymi do dalszych etapów w przewodzie doktorskim.

Niniejszym rekomenduję więc pozytywnie jego starania o przyznanie mu stopnia doktora.

Agnieszka Chrzanowska

