

## **Opinia o rozprawie doktorskiej Pana Wojciecha Tomczyka:**

### *Models of nematic phases formed by bent-shaped molecules*

Ważnym motywem przewodnim w nauce o miękkiej materii i ciekłych kryształach jest zrozumienie wzajemnych zależności między kształtem cząsteczki a ich makroskopową samoorganizacją oraz poszukiwanie nowych możliwości uporządkowania cząsteczek o różnych kształtach. Dość niedawnym i niewątpliwie niezwykłym przejawem spontanicznej chiralności w płynie złożonym z achiralnych cząsteczek jest faza ciekłokrystaliczna typu twist-bend (TB), która jest tworzona przez dalekozasięgowe jednowymiarowe uporządkowane cząsteczek uzyskane w wyniku precesji direktora. Struktura powstaje w wyniku deformacji dwuosiowego uporządkowania, głównie poprzez zgięcie i skręcenie dwuosiowego porządku molekularnego wokół długich osi, które jest ilościowo powiązane z krzywizną zgięcia cząsteczki.

Rozprawa doktorska Pana mgra Wojciecha Tomczyka podejmuje próbę zrozumienia mechanizmu spontanicznego pojawiania się symetrii chiralnej w niechiralnych materiałach ciekłokrystalicznych typu 'bent-core'. W materiałach tych zaobserwowano przejście fazowe od trójwymiarowej cieczy anizotropowej zwykłego nematyka jednoosiowego do trójwymiarowej cieczy chiralnej, znanej jako nematyk twist-bend ( $N_{TB}$ ), gdzie lewoskrętne i prawoskrętne domeny NTB występują z jednakowym prawdopodobieństwem. Jest to, jak na razie, jedyny zaobserwowany przykład spontanicznego łamania symetrii zwierciadlanej w fazie ciekłej bez obecności dalekozasięgowego porządku translacyjnego. W dodatku, wśród wszystkich chiralnych struktur ciekłokrystalicznych, faza  $N_{TB}$  wyróżnia się wyjątkowo krótkim okresem helisy, wynoszącym zaledwie kilka nanometrów. Badania struktury  $N_{TB}$  obejmują ostatnie 10 lat, są więc bardzo aktualne, świadczy o tym również ilość prac, opublikowanych ostatnio na ten temat w renomowanych czasopismach naukowych.

W pracy doktorskiej Pan mgr Tomczyk przedstawia wyniki modelowania mechanizmu spontanicznego łamania symetrii chiralnej (SŁSC) przeprowadzone zarówno na poziomie molekularnym, jak i na bardziej podstawowym poziomie mezoskopowej teorii Landau'a-deGennesa. Praca obejmuje 153 strony i składa się zasadniczo z dwóch części: pierwsza zawiera rozdziały wprowadzające w tematykę rozprawy a druga wyniki uzyskane przez Pana Tomczyka. Praca zaopatrzona jest również w aneksy zawierający dodatkowe informacje, jako uzupełnienie przedstawionych wyników. Zwraca też uwagę obszerna bibliografia (164 pozycji) z aktualnymi publikacjami.

Część pierwsza pracy wprowadza najważniejsze informacje dotyczące badanych materiałów oraz struktur nematycznych z nimi związanych. W rozdziale 1 przedstawiono zakres pracy i jej skład. Rozdział 2 zawiera zwięzłą wiedzę o ciekłych kryształach i strukturach omawianych w niniejszej pracy. Następnie autor przechodzi do części teoretycznej, w której opisuje podejście średniego pola typu Maiera-Saupego oraz Landau'a-de Gennes'a, wykorzystane przy modelowaniu SŁSC. W drugiej części rozprawy autor przedstawia uzyskane przez niego wyniki dołączając cztery poniższe publikacje których jest współautorem, oraz omawiając kolejno ich zawartość. Rozdział 5 krótko podsumowuje wnioski wyciągnięte z badań i przedstawia perspektywy przyszłych prac.

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

W oparciu o teorie Maiera-Saupego i Landau'a- deGennes'a zbudowano uogólnione modele z wykorzystaniem tensorowego parametru porządku  $Q$  w postaci klasycznej oraz za pomocą tzw. "helicity modes". Dzięki tym uogólnionym modelom można było odpowiedzieć na szereg pytań dotyczących natury powstawania fazy  $N_{TB}$ . Mianowicie m.in. jaki wpływ na jej stabilność ma np. symetria ramion i kąt otwarcia cząsteczek tworzących  $N_{TB}$ , dalej, co się stanie, gdy chiralne cząsteczki zostaną dodane do układu ze stabilną  $N_{TB}$  oraz czy fleksopolaryzacja jest uzasadnionym mechanizmem wyjaśniającym wyniki eksperymentalne uzyskane dla  $N_{TB}$ .

Pomimo swojej wagi, mechanizmy indukujące spontaniczną chiralność na poziomie molekularnym, nanoskopowym i makroskopowym nie są jeszcze dobrze poznane. Dlatego potrzebne są nowe koncepcje i strategie teoretyczne, które umożliwią zrozumienie chiralnej samoorganizacji, będącej jednym z największych wyzwań współczesnej fizyki ciekłych kryształów. Niniejsza praca jest ważnym przyczynkiem do rozwiązania tego problemu poprzez badanie związku między strukturą molekularną, symetrią i lokalną samoorganizacją, które mogą stabilizować makroskopowo zorganizowane płyny chiralne. W przypadku niniejszej pracy autor próbuje odpowiedzieć na następujące trzy główne pytania:

- W jaki sposób zmiana struktury molekularnej może wpłynąć na względną stabilność i właściwości strukturalne fazy nematycznej typu twist-bend?
- b) W jaki sposób strukturalna chiralność fazy nematycznej typu twist-bend może odpowiadać na obecność chiralności molekularnej, która jest później wprowadzana przez centra chiralne włączone do cząsteczek lub domieszek chiralnych?

- c) Czy mechanizm fleksopolaryzacji, o którym uważa się, że jest odpowiedzialny za pojawienie się fazy nematycznej typu twist-bend, jest w stanie ilościowo odtworzyć dane eksperymentalne znane do tej pory?

Przystępuję do omówienia wyników przedstawionych w czterech artykułach dołączonych do pracy. Kwestie poruszone w artykułach 1 i 2 koncentrują się głównie na konsekwencjach wynikających z zależności między stopniem wygięcia cząsteczki a dwuosiowością ramion cząsteczki, oraz jej wpływem na powstawanie fazy nematycznej  $N_{TB}$ . Jak wiadomo, cząsteczki o wygiętym kształcie są dwuosiowe ze względu na ich symetrię  $C_{2v}$ , zatem jest to dwuosiowość wynikająca się z wygiętego kształtu. W proponowanym modelu dopuszcza się, by dwuosiowość ramion molekuly była częścią całkowitej dwuosiowości molekularnej. To rozszerzenie umożliwia traktowanie dwuosiowości związanej z ramionami, jako dodatkowego parametru charakteryzującego cząsteczkę o zakrzywionym kształcie, w uzupełnieniu dwuosiowości wynikającej z kąta zgięcia. Autor stosuje podejście mikroskopowe, które jest uogólnieniem teorii Maiera-Saupego na nematyki konwencjonalne. Sformułowano go dla cząsteczki o wygiętym rdzeniu, mającej dwa symetryczne ramiona. Wzajemne położenie tych ramion jest określane ilościowo przez kąt zgięcia, natomiast ich dwuosiowość opisuje bezśladowy tensor symetryczny  $Q$  drugiego rzędu. W założeniach modelu zostały zbadane: porządek dwuosiowy i polarny oraz charakter przejść fazowych. Okazuje się, że oprócz jednoosiowych faz:  $N_U$  i  $N_{TB}$ , pojawiają się dodatkowo dwie dwuosiowe fazy: jednorodna  $N_B$  i okresowa  $N_{TB,B}$ , która jest analogiem  $N_{TB}$  z lokalnym dwuosiowym porządkiem ramion molekularnych. Co więcej,  $N_B$  pojawia się w naturalny sposób, jako przypadek  $N_{TB,B}$ . Udało się zidentyfikować bezpośrednią sekwencję przejść między wszystkimi fazami przewidzianymi przez model.

W artykule 3 przedstawione są wyniki badań, oparte na teorii minimalnego sprzężenia Landau'a- deGennes'a dla chiralnego nematyka, niezależnej od modelu molekularnego, ale uzupełnionej o człony reprezentujące molekularną polaryzację steryczną. Co więcej, proponowany model jest pierwszą próbą analizy wzajemnego oddziaływania chiralności struktury  $N_{TB}$  i chiralności wprowadzonej na poziomie molekularnym. Dzięki rozwinięciu tensora uporządkowania  $Q_{\alpha\beta}(r)$  i polaryzacji  $P_{\alpha}(r)$  badane są układy bez oraz z obecnością chiralności molekularnej, aby odpowiedzieć na niektóre pytania dotyczące liczby i względnej stabilności jednorodnych stanów nematycznych, które mogą być związane z fazą nematyczną lub cholesteryczną. W ramach modelu zidentyfikowano aż dwanaście struktur, które zostały przewidziane jako kandydaci do jednorodnych faz równowagi. Okazało się, że na schemacie jednofazowym, oprócz  $N$ ,  $N_{TB}$  i ich chiralnych odpowiedników, można znaleźć wiele innych (nowych) faz polarnych. Co ciekawe, analizując wpływ różnych członów rozwinięcia LdeG znaleziono klasę zjawisk obejmujących duże dwuosiowości w niektórych regionach stabilności  $N_{TB}$  i  $N_{TB}$  oraz przejścia fazowe „reentrant”.

Podstawowy opis orientacyjnych właściwości nematyków oparty na teorii minimalnego sprzężenia Landau'a-de Gennesa fleksopolaryzacji wskazuje, że mięknięcie  $K_{33}$

niekoniecznie musi być mechanizmem uniwersalnym. Nawet, gdy zarówno  $K_{11}$ , jak i  $K_{33}$  są jednocześnie obniżane z powodu degeneracji typu splay-bend, faza  $N_{TB}$  może nadal być stabilna wśród wszystkich możliwych jednowymiarowych struktur periodycznych. Jako, że ten przypadek nie był dotychczas obserwowany eksperymentalnie, pojawia się ważne pytanie, czy mechanizm fleksopolaryzacji jest rzeczywiście wystarczający do wyjaśnienia obserwacji eksperymentalnych na poziomie teorii uporządkowania orientacyjnego Landau'a-de Gennesa.

W artykule 4 rozszerzono rozwinięcie swobodnej energii LdG o człony parametru tensorowego  $Q_{\alpha\beta}(r)$  oraz jego pochodnych pierwszego rzędu  $Q_{\alpha\beta\gamma}(r)$  uzupełnione przez sprzężenie z polaryzacją  $P_{\alpha}(r)$ . Głównym celem tych badań było sprawdzenie, czy mechanizm fleksopolaryzacji, odpowiedzialny za obserwowane złamanie symetrii chiralnej, jest w stanie ilościowo odtworzyć dostępne dane eksperymentalne. Większość parametrów: stała sprężyste, współczynnik fleksopolaryzacji, sprzężenie polarne itp. modelu była wyznaczana na podstawie danych eksperymentalnych uzyskanych dla dimerów CB7CB w fazie nematycznej. Następnie szukano względnej stabilności i własności tzw. struktur jednorodnie odkształconych względem faz izotropowej i nematycznej. Ocenie poddano różne właściwości  $N_{TB}$ , takie jak: zmiany temperaturowe wektora falowego helisy, kąta stożka, polaryzacji i pozostałych parametrów porządku. Jak się okazuje, rozszerzona teoria uwzględnia nie tylko jakościowe, ale także ilościowe cechy nematyka i fazy  $N_{TB}$ , potwierdzając, że niestabilność wywołana fleksopolaryzacją jest realnym mechanizmem przejścia fazowego  $N-N_{TB}$ . Po raz pierwszy również udało się Panu Tomczykowi poprawnie wytłumaczyć wyniki pomiarów rozpraszania rezonansowego dla NTB, w szczególności brak pasma półtonowego co jest niezmiernie ważnym osiągnięciem.

Mam uwagi dotyczące nie tyle meritum rozprawy, co raczej potrzeby krytycznego podejścia do wyników eksperymentalnych, które wykorzystano w pracy. Mianowicie istnieje spory rozrzut literaturowych wartości parametru porządku, kąta pochylenia direktora oraz stałych elastycznych. W przypadku dimerów, wraz z obniżaniem temperatury zmienia się udział konformerów na korzyść tych bardziej zgiętych, co prowadzi do spłaszczenia zależności temperaturowej mierzonej wielkości. W większości cytowanych prac wartość parametru porządku skalowana jest metodą Hallera, co w przypadku dimeru daje zaniżoną wartość wykładnika krytycznego a w konsekwencji również parametru porządku. Z tego samego powodu można mieć zastrzeżenia do pozostałych parametrów uzyskanych pośrednio poprzez pomiar  $S$ .

Rozprawa mgr Wojciecha Tomczyka zredagowana jest przejrzysto oraz napisana jasnym i poprawnym językiem. Na szczególne podkreślenie zasługuje dobra jakość i klarowność rysunków recenzowanej pracy. Edycja tekstu i wzorów matematycznych jest również na wysokim poziomie. Rezultaty przeprowadzonych badań są dobrze udokumentowane i wnikliwie przeanalizowane, a wnioski w większości dobrze uzasadnione. Badania prowadzone były w ramach grantu OPUS 6, kierowanego przez Prof. Lecha Longę, w którym pan Tomczyk był głównym wykonawcą. Wyniki wielokrotnie prezentował na międzynarodowych konferencjach.

Uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska dotyczy ważnego i ciekawego problemu, tak ze względu na jego aspekt czysto poznawczy jak i znaczenie praktyczne. Z rozwiązaniem tego problemu Doktorant poradził sobie wyjątkowo dobrze, dowodząc, że legitymuje się sporą wiedzą z zakresu uprawianej dziedziny. Pozwoliło mu to uzyskać szereg interesujących i wartościowych wyników dotyczących wielu aspektów stabilności faz nematycznych w modelowych układach ciekłokrystalicznych a w szczególności określić wpływ parametrów molekularnych na stabilność układu.

Reasumując, z całym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana Wojciecha Tomczyka pt. *"Models of nematic phases formed by bent-shaped molecules"* spełnia wszelkie wymagania ustawowe i może być dopuszczona do dalszych etapów w przewodzie doktorskim. Mając na uwadze olbrzymi wkład pracy i bardzo wysoki poziom naukowy rozprawy będę wnioskował o jej wyróżnienie.



Antoni Kocot