

dr hab. Eryk Wolarz, prof. PP  
Zakład Mikro- i Nanostruktur  
Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej  
Politechnika Poznańska  
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań  
e-mail: [eryk.wolarz@put.poznan.pl](mailto:eryk.wolarz@put.poznan.pl)

Poznań, 31.08.2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Sebastiana Lalika  
pt. „Modyfikacja właściwości fizycznych chiralnej matrycy ciekłokrystalicznej poprzez  
domieszkowanie nanocząstkami”**

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Sebastiana Lalika została sporządzona w oparciu o ustawę z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668) oraz uchwałę nr 87/IX/2019 Senatu Uniwersytetu Jagiellońskiego z dnia 25 września 2019 roku w sprawie: postępowań o nadanie stopni naukowych na Uniwersytecie Jagiellońskim wraz z załącznikiem nr 1 do tej uchwały – Procedura postępowań o nadanie stopni naukowych na Uniwersytecie Jagiellońskim z poprawkami wynikającymi z uchwały nr 14/II/2021 Senatu Uniwersytetu Jagiellońskiego z dnia 24 lutego 2021 roku.

Przedstawiona rozprawa doktorska została przygotowana na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie pod opieką naukową prof. dr hab. Moniki Marzec, Kierownika Zakładu Inżynierii Nowych Materiałów. Rozprawa stanowi zbiór powiązanych tematycznie pięciu artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach przypisanych przez Ministra Edukacji i Nauki w 2021 roku m.in. do dyscyplin nauki fizyczne i inżynieria materiałowa, w szczególności w: Liquid Crystals (MEiN2021: 100, IF2021: 2,676), The Journal of Physical Chemistry B (MEiN2021: 100, IF2021: 3,466), Materials (MEiN2021: 140, IF2021: 3,748), International Journal of Molecular Sciences (MEiN2021: 140, IF2021: 6,208), Molecules (MEiN2021: 140, IF2021: 4,927). Są to następujące publikacje:

**Artykuł I.** S. Lalik, A. Deptuch, P. Fryń, T. Jaworska-Gołąb, D. Dardas, D. Pocięcha, M. Urbańska, M. Tykarska, M. Marzec, Systematic study of the chiral smectic phases of a fluorinated compound, Liquid Crystals 46(15), 2256-2268, 2019. DOI:10.1080/02678292.2019.1622044,

**Artykuł II.** S. Lalik, A. Deptuch, T. Jaworska-Gołąb, P. Fryń, D. Dardas, O. Stefańczyk, M. Urbańska, M. Marzec, Modification of AFLC Physical Properties by Doping with BaTiO<sub>3</sub> Particles, The Journal of Physical Chemistry B 124(28), 6055-6073, 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c02401,

**Artykuł III.** S. Lalik, O. Stefańczyk, D. Dardas, N. Górka, S. Ohkoshi, M. Marzec, Modifications of FLC Physical Properties through Doping with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles (Part I), Materials 14(16), 4722, 2021. DOI:10.3390/ma14164722,

**Artykuł IV.** S. Lalik, O. Stefańczyk, N. Górską, K. Kumar, S. Ohkoshi, M. Marzec, Modifications of EHPDB Physical Properties through Doping with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles (Part II), International Journal of Molecular Sciences 23(1), 50, 2022. DOI: 10.3390/ijms23010050,

**Artykuł V.** S. Lalik, O. Stefańczyk, D. Dardas, A. Deptuch, T. Yevchenko, S. Ohkoshi, M. Marzec, Nanocomposites Based on Antiferroelectric Liquid Crystal (S)-MHPOBC Doping with Au Nanoparticles, Molecules 27(12), 3663, 2022. DOI: 10.3390/molecules27123663.

Zbiór tych publikacji został opatrzony obszernym, ponad czterdziestostronicowym wprowadzeniem, w którym znajdują się: oświadczenie autora rozprawy o oryginalności pracy i samodzielności w jej zredagowaniu, wykaz publikacji stanowiących podstawę rozprawy wraz ze szczegółowym wskazaniem wkładu własnego, podziękowania dla osób, które efektywnie wspierały autora rozprawy w czasie jej przygotowywania, wykaz publikacji nie wchodzących w skład rozprawy i wystąpień konferencyjnych, wykaz źródeł finansowania oraz część zasadniczą z omówieniem wybranych zagadnień związanych bezpośrednio z przedstawionym zbiorem publikacji. Ta część wprowadzenia zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim, wstęp oraz cztery rozdziały, w których scharakteryzowano badane fazy ciekłokrystaliczne, przedstawiono zastosowane metody badawcze oraz omówiono i podsumowano otrzymane wyniki badań. W streszczeniu określono jakich materiałów dotyczyły badania i jakich używano metod badawczych, a także wskazano na motywację przeprowadzonych badań, którą była chęć uzupełnienia „luki badawczej w zakresie szczegółowej analizy wpływu nanocząstek na właściwości ciekłokrystalicznej antyferroelektrycznej fazy SmC\*<sub>A</sub>” (cyt. S.L.). Uzasadnienie dla podjętych badań zostało rozwinięte we wstępie, gdzie przypomniano, że zagadnienie domieszkowania ciekłych kryształów nanocząstkami wzbudza zainteresowanie grup badawczych już od około piętnastu lat. Jednak dotychczasowe opublikowane wyniki dotyczyły głównie układów kompozytowych, w których badano wpływ nanocząstek na fazę nematyczną lub, rzadziej, na paraelektryczną fazę SmA\* lub ferroelektryczną fazę SmC\*. Wpływ nanocząstek na antyferroelektryczną fazę SmC\*<sub>A</sub>, jak podkreślono, nie był dotychczas badany. W tym kontekście sformułowane zostały cele pracy doktorskiej, którymi było wytworzenie i zbadanie właściwości fizycznych nanokompozytów na bazie ciekłych kryształów wykazujących antyferroelektryczną fazę SmC\*<sub>A</sub> i/lub ferroelektryczną fazę SmC\* i domieszek w postaci nanocząstek (lub submikrocząstek) ferroelektrycznych (tytaniań baru BaTiO<sub>3</sub>), nanocząstek ferromagnetycznych (maghemit  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) i dekorowanych nanocząstek złota o właściwościach plazmowych. W szczególności przedmiotem badań były następujące układy kompozytowe:

- dwuskładnikowa mieszanina niekomercyjnych, nowo zsyntezowanych związków z szeregu homologicznego nFmX<sub>1</sub>PhX<sub>2</sub> domieszkowana ferroelektrycznymi nanocząstkami lub submikrocząstkami tytanianu baru (BaTiO<sub>3</sub>),

- komercyjnie dostępny związek ciekłokrystaliczny EHPDB wykazujący ferroelektryczną fazę  $\text{SmC}^*$  domieszkowany ferromagnetycznymi nanocząstkami maghemitu ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),
- komercyjnie dostępny związek ciekłokrystaliczny (S)-MHPOBC wykazujący antyferroelektryczną fazę  $\text{SmC}^*_A$  domieszkowany dekorowanymi nanocząstkami złota o właściwościach plazmonicznych.

W przypadku badanych ciekłych kryształów fazy  $\text{SmC}^*$  oraz  $\text{SmC}^*_A$  występują w szerokich zakresach temperatury. W stosunkowo wąskich zakresach temperatury występują również fazy  $\text{N}^*$ ,  $\text{SmA}^*$ ,  $\text{SmC}^*_\alpha$ ,  $\text{SmC}^*_\gamma$  i  $\text{SmI}^*$ . W badaniach nie ograniczono się wyłącznie do faz  $\text{SmC}^*$  oraz  $\text{SmC}^*_A$ , ale rozszerzono je na pozostałe fazy.

W rozdziale trzecim, zawierającym omówienie helikoidalnych faz ciekłokrystalicznych, przypomniano podstawowe zagadnienia dotyczące struktury faz  $\text{SmC}^*$  oraz  $\text{SmC}^*_A$  wynikającej ze specyficznej symetrii punktowej molekuł chiralnych, makroskopowej polaryzacji w polu elektrycznym, procesów relaksacji dielektrycznej, a także parametru porządku określonego w ramach teorii przejść fazowych Landau'a.

W kolejnym rozdziale, liczącym osiemnaście stron, omówiono metody badawcze stosowane w ramach pracy doktorskiej. Oczywiście, wszystkie te metody zostały przedstawione w cyklu publikacji, jednak tutaj opisy metod zostały znacznie rozszerzone, co pomaga lepiej zrozumieć aspekt eksperymentalny rozprawy doktorskiej. Aby zobrazować, jak wiele różnych metod badawczych było wykorzystywanych przy realizacji rozprawy doktorskiej pozwolę sobie je tu wymienić bez komentowania. Pierwszą grupę stanowią metody elektrooptyczne, a w szczególności metody pomiaru kąta pochylenia molekuł, pomiaru czasu przełączania molekuł, pomiaru spontanicznej polaryzacji, pomiaru odpowiedzi elektrooptycznej i pomiaru dwójłomności. Dalej mamy metodę magnetometrii z interferencją kwantową. Kolejną grupę stanowią metody mikroskopowe, w tym metody mikroskopii optycznej i mikroskopii polaryzacyjnej, skaningowej mikroskopii elektronowej, a także fluorescencyjnej mikroskopii konfokalnej ze światłem spolaryzowanym. Trzecią grupę stanowią metody spektroskopowe: spektroskopii dielektrycznej w domenie czasu, spektroskopii w zakresie nadfioletu i światła widzialnego, metoda pomiaru skoku helisy, spektroskopii Ramana i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Ponadto w badaniach stosowano metodę dyfrakcji promieni rentgenowskich, metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz metody termooptyczne: pomiar intensywności światła transmitowanego i kąta zwilżania w zależności od temperatury.

W rozdziale piątym zostały przedstawione wnioski dotyczące badań przeprowadzonych w ramach każdej z pięciu publikacji składających się na pracę doktorską, natomiast w podsumowaniu zestawiono wszystkie zbadane materiały kompozytowe oraz sformułowano trzy główne wnioski dotyczące wpływu domieszkowania ciekłych kryształów posiadających fazy

SmC\* i SmC<sub>A</sub> nanocząstkami ferroelektrycznymi, ferromagnetycznymi i o właściwościach plazmonicznych. Wskazano również, jakie problemy wymagają dodatkowego wyjaśnienia i w związku z tym, jakie dalsze badania są planowane. Wprowadzenie kończy spis literatury składający się z dwudziestu czterech pozycji.

Przejdę teraz do formalnej oceny wkładu mgra Sebastiana Lalika do poszczególnych artykułów naukowych przedstawionych jako przedmiot rozprawy doktorskiej. Należy zaznaczyć, że wszystkie przedstawione artykuły zostały opublikowane w renomowanych czasopismach międzynarodowych, dla których wskaźnik cytowań IF w 2021 r. mieścił się w granicach od ok. 2,7 do ponad 6,2, a punktacja MEiN – od 100 do 140 punktów. Zgodnie z zasadami publikowania w tych czasopismach artykuły były poddane merytorycznej ocenie przez niezależnych recenzentów. Wszystkie artykuły, w tym artykuły z suplementami (Artykuły III – V), liczą łącznie 151 stron i są publikacjami wieloautorskimi (od 6 do 9 współautorów). W spisach autorów wszystkich artykułów mgr Sebastian Lalik jest wymieniony na pierwszym miejscu. Należy dodać, że promotor pracy doktorskiej jest autorem korespondencyjnym we wszystkich artykułach. Osobisty wkład doktoranta do wspólnych publikacji został przez niego zadeklarowany we wprowadzeniu. Zgodnie z deklaracją, w przypadku czterech artykułów (Artykuły II – V) przedstawił on koncepcję badawczą. W przypadku wszystkich artykułów wykonywał pomiary metodami optycznej mikroskopii polaryzacyjnej (POM), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), spektroskopii dielektrycznej w domenie czasu (FDDS), pomiaru odpowiedzi elektrooptycznej (EOM), pomiaru intensywności światła transmitowanego (TLI), pomiaru kąta zwilżania (CA) lub brał czynny udział przy ich wykonywaniu (metoda dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD)), opracowywał dane eksperymentalne (POM, DSC, FDDS, EOM, spektroskopia Ramana (RS), TLI, CA, spektroskopia w zakresie nadfioletu i światła widzialnego (UV-Vis)), dokonał analizy i interpretacji tych danych oraz danych uzyskanych metodami pomiaru dwójłomności optycznej (OB) i UV-Vis, a także uczestniczył w analizie i interpretacji wyników uzyskanych metodami mikroskopii optycznej (OM), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i magnetometrii z interferencją kwantową (SQUID). Również we wszystkich przypadkach przeprowadził studia literaturowe, napisał w całości manuskrypty oraz brał czynny udział w odpowiedziach na pytania recenzentów. Procentowy wkład doktoranta do Artykułów I – V został określony przez współautorów, odpowiednio, na 70 %, 75 %, 80 %, 70 % i 80 %. Dodatkowo w Artykułach III – V można znaleźć oświadczenia o wkładzie poszczególnych autorów do publikacji, które są zgodne z oświadczeniem doktoranta. W związku z tym można jednoznacznie stwierdzić, że doktorant jest głównym autorem wszystkich artykułów stanowiących podstawę jego wniosku.

Zgodnie z tytułem rozprawa doktorska dotyczy właściwość fizycznych materiałów kompozytowych w postaci chiralnych matryc ciekłokrystalicznych domieszkowanych nanocząstkami lub submikrocząstkami. Wszystkie artykuły stanowiące podstawę rozprawy

doktorskiej oprócz pierwszego dotyczą kompozytów tego typu. W Artykule I przedstawiono badania nowo zsyntezowanego ciekłego kryształu o oznaczeniu 3F5FPhF wykazującego antyferroelektryczną fazę  $SmC^*_A$  w szerokim zakresie temperatury, a także inne fazy helikoidalne. Włączenie tego artykułu do przedstawionego zbioru publikacji jest uzasadnione tym, że badany ciekły kryształ jest składnikiem matryc tworzących kompozyty omawiane w kolejnym artykule. W Artykule II przedstawiono badania kompozytów na bazie mieszaniny wymienionego ciekłego kryształu 3F5FPhF oraz ciekłego kryształu 3F7HPhF należącego do tego samego szeregu homologicznego, domieszkowanych ferroelektrycznymi nanocząstkami i submikrocząstkami tytanianu baru ( $BaTiO_3$ ). W Artykułach III i IV, w oparciu o wiele komplementarnych metod pomiarowych, przedstawiono wpływ ferromagnetycznych nanocząstek maghemitu ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) na matrycę ciekłokrystaliczną tworzoną przez ciekły kryształ o komercyjnym oznaczeniu EHPDB, wykazujący ferroelektryczną fazę  $SmC^*$  w szerokim zakresie temperatury. W Artykule III jest także analizowany wpływ kwasu oleinowego na aglomerację nanocząstek dyspergowanych w matrycy ciekłokrystalicznej. Ostatni z serii, Artykuł V prezentuje wpływ nanocząstek złota o właściwościach plazmonicznych, dekorowanych pochodną tiolu, na matrycę ciekłokrystaliczną z komercyjnego ciekłego kryształu o oznaczeniu (S)-MHPOBC, wykazującego antyferroelektryczną fazę  $SmC^*_A$  w szerokim zakresie temperatury. Ta syntetyczna analiza treści artykułów naukowych stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej pozwala jednoznacznie stwierdzić ich ścisłe wzajemne powiązanie tematyczne.

Szczegółowa lektura artykułów stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej pozwala stwierdzić, że zawierają one bogaty materiał eksperymentalny dotyczący wpływu nanocząstek na helikalne fazy ciekłokrystaliczne  $SmC^*_A$ ,  $SmC^*$ , a także  $N^*$ ,  $SmA^*$ ,  $SmC^*_\alpha$ ,  $SmC^*_\gamma$  i  $SmI^*$ . Na podkreślenie zasługuje bardzo szczegółowa analiza danych eksperymentalnych uzyskanych wieloma komplementarnymi metodami, co uwiarygadnia uzyskane wyniki i sformułowane liczne wnioski. Najważniejsze z nich dotyczą wpływu ferroelektrycznych nanocząstek na swobodne jony występujące w antyferroelektrycznej matrycy ciekłokrystalicznej. Nie pozostaje to bez wpływu na takie parametry jak lepkość, dwójłomność optyczna, przenikalność elektryczna, polaryzacja spontaniczna, czas przełączania matrycy. Ponadto w przypadku domieszkowania nanocząstkami ferromagnetycznymi zauważono ich znaczny wpływ na temperatury przejść fazowych, a także na procesy relaksacyjne w ferroelektrycznej matrycy ciekłokrystalicznej w różnych fazach i subfazach. Stwierdzono także, że dodanie kwasu oleinowego, mające na celu zapobieżenie aglomeracji nanocząstek, ma destruktywny wpływ na mezofazę. Z kolei w przypadku domieszkowania dekorowanymi nanocząstkami złota zauważono wiele różnych efektów, takich jak np. zahamowanie procesu krystalizacji, występowanie szerokiego zakresu temperaturowego współistnienia faz  $SmI^*$  i  $Cr_1$ , pojawienie się bogatego polimorfizmu fazy krystalicznej. Ponadto stwierdzono, że domieszka dekorowanych nanocząstek złota obniża dość istotnie zwilżalność

powierzchni matrycy ciekłokrystalicznej. Przytoczyłem tu tylko niektóre wnioski sformułowane w przedstawionych artykułach, gdyż objętość recenzji nie pozwala na ich pełną prezentację i szczegółową analizę. Należy w tym miejscu podkreślić, że wnioski prezentowane w artykułach wchodzących w skład rozprawy doktorskiej dotyczą nie podejmowanego wcześniej problemu badawczego i mają oryginalny charakter.

Mając na uwadze, że przedstawiona przez mgra Sebastiana Lalika rozprawa doktorska w formie zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, spełnia wymagania wymienionych we wstępie do recenzji przepisów, wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony. Jednocześnie, ze względu na nowatorstwo, wysoki poziom merytoryczny oraz istotne znaczenie praktyczne przeprowadzonych badań, wnoszę o wyróżnienie przedstawionej rozprawy doktorskiej.