

## **Recenzja pracy doktorskiej mgr Sebastiana Lalika „Modyfikacja właściwości fizycznych chiralnej matrycy ciekłokrystalicznej poprzez domieszkowanie nanocząstkami”**

Ważnym celem badań związków chemicznych z anizotropowymi fazami ciekłokrystalicznymi, oprócz poznawania ich właściwości fizycznych, są poszukiwania materiałów, które odpowiadają potrzebom aplikacyjnym. Od momentu syntezy pierwszego ciekłego kryształu o chiralnej budowie wydłużonych molekuł MHPOBC z niezerowym poprzecznym momentem dipolowym, pojawiały się kolejne związki, a potem ich mieszaniny o odpowiednim zakresie temperaturowym ferroelektrycznego/antyferroelektrycznego uporządkowania molekuł i o parametrach technicznych pożądanym przy budowie wyświetlaczy elektrooptycznych, modulatorów światła, czujników czy przełączników. Nowy kierunek poszukiwaniom nadał rozwój nanotechnologii – w celu znalezienia układów pozbawionych pewnych niedostatków dotychczasowych materiałów, podjęto badania własności mieszanin faz o uporządkowaniu ciekłokrystalicznym z nanocząstkami magnetycznymi, dielektrycznymi i przewodzącymi. Praca doktorska pana mgr Sebastiana Lalika pt. "Modyfikacja własności fizycznych chiralnej matrycy ciekłokrystalicznej domieszkowanej nanocząstkami" wpisuje się doskonale w ten nurt - dotyczy wpływu domieszkowania cząsteczkami BaTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub złota na własności fizyczne kilku cieczy ze spiralnym uporządkowaniem chiralnych molekuł o poprzecznym momencie dipolowym. Powstała w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego w Zakładzie Inżynierii Nowych Materiałów, który dysponuje odpowiednimi narzędziami badawczymi. Promotorem pracy jest pani profesor Monika Marzec, znana specjalistka w dziedzinie badań ciekłych kryształów z fazami ferro- i antyferroelektrycznymi.

Praca doktorska przedstawiona do recenzji składa się z ośmiu rozdziałów i jest oparta o rezultaty pięciu bardzo obszernych współautorskich artykułów (w sumie 13 współautorów), które były publikowane od 2019 r. w dobrych czasopismach specjalistycznych takich jak Liquid Crystals, Journal of Physical Chemistry B, Materials, International Journal for Molecular Science oraz Molecules. Pan mgr Lalik jest ich pierwszym autorem, a pani profesor Marzec autorem do korespondencji. Dołączony jest szczegółowy opis wkładu mgr Sebastiana Lalika do poszczególnych publikacji, który pokazuje jego wiodącą rolę w badaniach, interpretacji wyników oraz przygotowywaniu próbek i maszynopisu publikacji, ocenioną przez współautorów na 70-80 %. Przedstawiono również listę 6 współautorskich publikacji pana Lalika, których wyniki nie wchodziły w skład rozprawy doktorskiej – jest pierwszym/piątym autorem w dwóch pracach oraz drugim w kolejnych czterech. Wymienione zostały również tytuły prezentacji mgr Lalika na konferencjach międzynarodowych (1 wystąpienie i 3 plakaty) w latach 2017-2021, a także informacje o wsparciu finansowym badań, jakie autor uzyskał czterokrotnie w konkursach dla młodych naukowców Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej. Pierwszy rozdział rozprawy doktorskiej to Streszczenie w języku polskim i angielskim, które pokazuje, że przeprowadzone badania dotyczą własności fizycznych kompozytów cieczy z chiralnymi fazami smektycznymi domieszkowanych niewielką ilością nanocząstek, odpowiednio tytanianu baru, maghemitu i złota, a także kwasu oleinowego jako składnika dekorującego – w sumie „przygotowano i przebadano cztery matryce ciekłokrystaliczne, osiem kompozytów dwuskładnikowych i jeden trójskładnikowy”. Rozdział 2 to krótki Wstęp, który zwraca uwagę na genezę tworzenia nowych materiałów na bazie ciekłych

kryształów domieszkowanych nanocząstkami jako kandydatów do zastosowań w elektronice. Rozdział 3 poświęcony jest charakterystyce wybranych typów faz ciekłokrystalicznych, przede wszystkim ferro- i antyferroelektrycznych. Techniki eksperymentalne jakich mgr Lalik używa do charakteryzowania badanych układów to pomiary elektro-optyczne (5 parametrów fizycznych), magnetyczne (3 parametry), mikroskopowe (3 metody), spektroskopowe (5 metod), strukturalne, termiczne i termo-optyczne, których opis przedstawiony jest bardzo kompetentnie i szczegółowo w obszernym Rozdziale 4. W sumie omówiono zestaw aż 18-tu ważnych metod badawczych, na zakończenie opisu poszczególnych metod jest informacja o tym w jakim celu wybrany został dany typ pomiaru. Lekturę tego rozdziału uważam za cenną dla rozpoczynających komplementarne badania własności fizycznych materii miękkiej, pomimo że autor nie uniknął pewnych „skrótów myślowych” np. przy opisie działania przyrządów. Najważniejsze wyniki badań przedstawionych w kolejnych pięciu artykułach I-V omówiono w podrozdziałach 5.1 – 5.5 Rozdziału 5. Rozdział 6 to Podsumowanie, gdzie zebrano istotne informacje o wpływie domieszkowania na wybrane układy ciekłokrystaliczna matryca/nanocząstka, uzyskane w badaniach wszystkich układów kompozytowych. Rozdział 7 „Literatura” zawiera 24 pozycje książkowe i publikacje ważne przy pisaniu pracy doktorskiej. Omówię teraz pokrótce ważne rezultaty artykułów I-V, których przedruk zawiera Rozdział 8.

Praca pierwsza z cyklu pod tytułem „Systematic study of chiral smectic phases of a fluorinated compound” jest przygotowaniem do badań kompozytów przedstawionych w kolejnych czterech pracach. Dotyczy ona badań diagramu fazowego dla związku 3F5FPhF z poprzecznym momentem dipolowym związanym z grupą karbonylową. Molekuły mają kształt kija do hokeja o długości  $L=3,66$  nm, oszacowanej jako odległość pomiędzy najdalszymi węglami łańcuchów alifatycznych poprzez optymalizację geometrii w edytorze molekuł Avogadro. Metodami DSC i mikroskopii polaryzacyjnej oraz techniką elektro-optyczną dla 3F5FPhF wykryto oprócz antyferroelektrycznej fazy  $SmC^*_A$ , również fazy  $SmC^*$  i  $SmA$ , a pomiędzy nimi zidentyfikowano po raz pierwszy subfazę  $SmC^*_{\alpha}$ . Potwierdziły to analizy wyników rentgenowskich, które pokazały, że grubość warstw molekularnych maleje z temperaturą do ok. 3 nm. W  $SmC^*_A$  tuż przed krystalizacją, spontaniczna polaryzacja osiąga wartość bliską  $300$  nC/cm<sup>3</sup>, czas przełączania ponad 400  $\mu$ s, a kąt nachylenia zbliża się do 40° - taka charakterystyka i szeroki zakres temperaturowy fazy  $SmC^*_A$  są korzystne ze względu na zastosowania. Spektroskopia dielektryczna pozwoliła na zidentyfikowanie bogatej dynamiki o charakterze kolektywnym: w fazie antyferroelektrycznej dwa rodzaje fluktuacji dyrektora a w fazie  $SmC^*$  mod Goldstona, widoczny również w  $SmC^*_{\alpha}$  wraz z modem miękkim, który przeżywa przejście do fazy paraelektrycznej. W fazie  $SmC^*_A$  dodatkowo zaobserwowano w zakresie częstotliwości  $10^7$  Hz reorientacje molekuł wokół osi krótkiej hamowane barierą ok. 100 kJ/mol, podobnie jak w kilku innych substancjach o zbliżonej budowie molekularnej. Ta szczegółowa charakterystyka była konieczna do podjęcia decyzji czy substancje tego typu są właściwe do tworzenia kompozytów z nanocząstkami.

W pracy II pt: „Modification of AFLC physical properties by doping with BaTiO<sub>3</sub> particles” przebadano własności trzech układów, tj. mieszaniny 3F5HPhF z 3F7FPhF o takiej samej sekwencji faz, a następnie dwóch kompozytów utworzonych z tej mieszaniny z niewielkim dodatkiem (poniżej 1% wagowego) ferroelektrycznych nanocząstek (45 nm) i submikrocząstek (280 nm) BaTiO<sub>3</sub>. Badania kompozytów cząstek tytanianu baru z cieczą wykazującą fazę antyferroelektryczną mają charakter pionierski - ze względu na silne oddziaływania pomiędzy dipolami molekuł ciekłokrystalicznych i ferroelektrycznych cząstek można było oczekiwać istotnych zmian własności

fizycznych kompozytów w stosunku do obserwowanych dla ciekłokrystalicznej matrycy. Tu warto zaznaczyć, że dołożono starań, aby uzyskać jednorodne mieszaniny o niezaburzoną rozkładzie pola dyrektora w ciekłokrystalicznej matrycy. Uniknięto też aglomeracji cząstek  $\text{BaTiO}_3$  dzięki procedurze sonifikacji, a także niskiej koncentracji cząstek o odpowiedniej wielkości. W obserwacjach mikroskopowych pokazano, że pojedyncze cząstki lokują się w defektach topologicznych na przecięciu ścianek domenowych, co zapewne zmniejsza energię sprężystą próbek kompozytowych. Dobry warsztat badawczy widać też po tym, że sprawdzono, używając spektroskopii Ramana, rodzaj struktury krystalograficznej dla 45 nm i 280 nm cząstek tytanianu baru – molekuly  $\text{BaTiO}_3$  okazały się uporządkowane w ferroelektrycznej fazie tetragonalnej (a nie w fazie kubicznej, którą przypisał producent). Zapewniono jednorodną orientację próbek oraz sprawdzono ich termiczną stabilność, kontrolując po kilku tygodniach wyniki diagramu fazowego uzyskanego z badań DSC. W temperaturowym zakresie pomiarowym stwierdzono dla trzech badanych układów taką samą sekwencję faz o uporządkowaniu ciekłokrystalicznym ale dla kompozytów krystalizacja przy ogrzewaniu była dwustopniowa – widać, że obecność domieszek spowalnia proces, chociaż wydaje się nie spowalniać nukleacji, gdyż krystalizacja rozpoczynała się w podobnej temperaturze jak dla czystej mieszaniny. Domieszkowanie wywołało pewne zmiany w teksturach, a także obniżenie temperatur przejść fazowych w kompozytach o kilka stopni względem wartości dla badanej mieszaniny ciekłokrystalicznej. W pracy ciekawie przedyskutowano jak ferroelektryczne cząsteczki modulują pewne własności fizyczne: nie zaburzają podwójnie skręconej struktury  $\text{SmC}^*_A$ , ale pojawia się pułapkowanie wolnych jonów i wzrost lokalnego pola elektrycznego czego skutkiem jest np. zmniejszenie dwójłomności, czasu przełączania i rotacyjnej lepkości oraz przewodnictwa elektrycznego. Redukcja spontanicznej polaryzacji, wynikająca z antyrównoległego ułożenia momentów dipolowych molekuł i cząstek, była większa dla kompozytu z mniejszymi cząstkami. Równocześnie zaobserwowano, że zmiany grubości warstwy smektycznej oraz kąta nachylenia molekuł ciekłokrystalicznych pod wpływem domieszkowania były nieznaczne, a spadek przewodnictwa jonowego był większy dla cząstek 45 nm. Co ciekawe mapa procesów relaksacji w  $\text{SmC}^*_A$  okazała się dla trzech badanych układów podobna (Fig.19 praca II), brak zmian dotyczy również efektu działania pola „bias”.

Inny ciekły kryształ z fazą antyferroelektryczną został wybrany jako matryca dla dekorowanych nanocząstek złota o wielkości 2 - 4 nm – wyniki dla domieszkowanego MHPOBC (kompozyty 2 i 3 z domieszką 0.2 i 0.5 % wagowych) są przedstawione w artykule V, który powstał we współpracy m. in. z profesorem S.-i. Ohkoshi z Uniwersytetu w Tokio. W obszernym wstępie przedstawiono szczegółowy przegląd literatury dla domieszkowanych złotem ciekłych kryształów z innymi fazami anizotropowymi. W artykule V mgr Lalik pokazał, że pod wpływem dodanych nanocząstek uporządkowanie molekuł ciekłokrystalicznej matrycy MHPOBC nie ulegało istotnym zmianom - podobne tekstury oraz obrazy interferencyjne wskazują na to, że nanocząstki lokalizowały się przede wszystkim w obszarze defektów topologicznych. Nie stwierdzono zmian ani grubości warstw smektycznych ani diagramu fazowego, ale niektóre przejścia fazowe charakteryzowały inne zmiany entalpii niż dla czystego związku MHPOBC. W kompozytach 2 i 3 stwierdzono utrudnienia w procesie krystalizacji fazy  $\text{Cr}_1$ , i w pewnym zakresie temperatury obserwowano współistnienie  $\text{Cr}_1$  z fazą wysokouporządkowaną  $\text{SmI}^*$  - pojawiała się też w diagramie faza krystaliczna  $\text{Cr}_2$  (dla obu kompozytów) i faza  $\text{Cr}_4$  (jedynie przy ogrzewaniu dla kompozytu 3). Wzrost koncentracji nanocząstek złota w MHPOBC prowadził do efektu aglomeracji i w kompozycie 3 stwierdzono wyraźne powiększenie skoku helisy, przypisane gromadzeniu się nanocząstek pomiędzy warstwami smektycznymi, zaś wzrost spontanicznej polaryzacji (w wyższych temperaturach  $\text{SmC}^*_A$ )

wyjaśniono efektem powierzchniowego rezonansu plazmonowego cząsteczek złota. Co ciekawe czas przełączania w fazie  $SmC^*_A$  był najkrótszy w kompozycie 3. W kompozycie 2 nie zauważono wyraźnych zmian skoku helisy, czasu przełączania, kąta nachylenia ani spontanicznej polaryzacji w zakresie temperaturowym fazy smektycznej  $I^*$ . Dodatkowymi obserwacjami w kompozycie 2 było wzmocnienie fluorescencji w zakresie barwy zielonej i niebieskiej (w kompozycie 3 było jeszcze większe) oraz modyfikacja kąta zwilżania, przypisana zmianom konformacyjnym dekorującego cząstki surfaktanta  $SCH_2(CH_2)_6CH_3$ . Dotychczasowe wyniki wskazują, że dodanie dekorowanych nanocząstek złota do MHPOBC pozwoliło mgr Lalikowi uzyskać materiał o dobrych parametrach do tworzenia cienkich warstw chroniących przed wilgocią, a także przydatnych w medycynie (są nietoksyczne, o własnościach fluorescencyjnych w zakresie widzialnym) i jako przełączniki elektryczne.

Artykuły III i IV przedstawiają wyniki badania wieloma technikami własności kompozytów ciekłego kryształu EHPDB z fazą ferroelektryczną (oraz fazami  $N^*$ ,  $TGBA^*$ ,  $SmA^*$  i  $TGBC^*$ ) domieszkowanego magnetycznymi cząsteczkami  $\gamma-Fe_2O_3$  o koncentracji poniżej 1 % wagowego. Są to ciekawe układy miękkich magnetoelektryków, charakteryzujące się jednocześnie własnościami elektrycznymi i magnetycznymi, gdzie orientacja magnetycznych cząstek jest sprzężona z rozkładem pola dyrektora w matrycy. Warto podkreślić, że wyniki dotyczą dużej liczby parametrów fizycznych kompozytu w funkcji temperatury oraz koncentracji nanocząstek od 0.3 do 0.9 % wagowych. Domieszki nie wywoływały zmian uporządkowania molekuł matrycy, ale stwierdzono obniżanie temperatur przejść fazowych, zawężenie zakresu temperaturowego fazy  $SmC^*$  i redukcję polimorfizmu fazy stałej. Nanocząstki utrudniały ruchy reorientacyjne molekuł matrycy i powodowały, że parametry kompozytów mierzone metodami elektro-optycznymi miały obniżone wartości – natomiast pod wpływem obecności nanocząstek rosło przewodnictwo elektryczne oraz wartość skoku helisy. Sprawdzono w badaniach SEM, że dekorowanie cząstek (w kompozycie 6) zapobiegało ich agregacji, wywoływało jednak duże zmiany: co ciekawe planarna orientacja molekuł zmieniała się w homeotropową, następowało zwężanie temperaturowego zakresu faz ciekłokrystalicznych, które przy ogrzewaniu zanikały. Ważne są obserwacje mgr Lalika dotyczące transparentności kompozytów w zakresie UV-Vis, a także stwierdzenie, że nanocząstki wpływają na ferromagnetyczne własności kompozytów – np. wartość pola koercji w kompozytach, szczególnie z dekorowanymi cząstkami, okazuje się większa niż dla czystego  $Fe_2O_3$ . W „Materiałach dodatkowych” przedstawiono m. in. porównanie obrazów SEM pod różnym powiększeniem (od 100 do 10000) dla kompozytów 1-6 oraz dla  $Fe_2O_3$  i cząstek dekorowanych, a także pokazano wpływ koncentracji nanocząstek na widmo FTIR, widmo absorpcji UV-Vis oraz wartości temperatur przejść fazowych.

Z obowiązku recenzenta podzielę się kilkoma uwagami oraz wątpliwościami jakie się pojawiły podczas lektury pracy doktorskiej:

1/ Brakuje listy oznaczeń wielkości fizycznych jakie są używane w pracy doktorskiej. Np. literą *p* oznaczony jest skok helisy (str. 17) oraz powiększenie mikroskopu optycznego (str.22).

2/ Nie jest poprawne używanie określenia „struktura krystaliczna matrycy”. Chodzi o uporządkowanie molekuł matrycy (str. 37).

3/ Czy badane układy można nazwać nanokompozytami organiczno-metalicznymi skoro jedynie nanocząstki Au są metaliczne?

4/ Stwierdzenie „stan krystaliczny jest ulokowany pomiędzy fazą kryształu i cieczą izotropową” (str. 17) jest skrótem myślowym, podobnie jak frazy „do próbki przykładano sygnał prostokątny” czy „zwroty pola elektrycznego” (str. 18), a także „konfiguracja do pomiaru spontanicznej polaryzacji jest taka sama jak dla czasu przełączania” (str.19) czy „retardacja próbki” oraz „... napięcie .....odpowiada wyjściu układu przy tej częstotliwości.” (str 21). W zdaniu „Poszerzenie pasm na poziomie molekularnym jest efektem...” (str.27) autor chciał zapewne przekazać informację, że przyczyną poszerzenia krzywej absorpcji dielektrycznej, obserwowanej w procesie relaksacji są zmiany w lokalnym otoczeniu poszczególnych molekuł ...

5/ Na stronie 19-tej zamiast „równanie (3)” powinno być równanie (6).

6/ Kilka razy używane jest słowo „ilość” zamiast „liczba” np. moli (str 21), elektronów (str. 23), podpoziomów (str 28).

Istotnym walorem pracy doktorskiej mgr Sebastiana Lalika jest podjęcie ważnego tematu badań nanokompozytów materiałów ciekłokrystalicznych o antyferroelektrycznym/ferroelektrycznym uporządkowaniu domieszkowanych nanoczastkami, a także dobrze dobrany garnitur licznych metod pomiarowych oraz wysoki poziom warsztatu badawczego. Artykuły I-V, stanowiące trzon pracy doktorskiej, są ciekawymi, bardzo obszernymi publikacjami (odpowiednio 13, 19, 28 (7), 35 (10), 27 (11) stron, trzy artykuły uzupełniono wynikami w Supplementary Material, liczba stron w nawiasach) w dobrych czasopismach specjalistycznych. Zwraca uwagę szeroko zakrojony program systematycznych badań nad wpływem nanocząstek na własności kompozytów na bazie dobrze wybranych ciekłych kryształów o chiralnych molekułach. Wartościowe są uzyskane wyniki, szczególnie pionierskie, ale również przegląd literaturowy tematyki w bardzo ciekawych wstępach do publikacji. W publikacjach można znaleźć ważne fragmenty wyjaśniające zmiany zachowania niektórych parametrów fizycznych badanych układów pod wpływem domieszkowania. W pracy doktorskiej jest jedynie krótkie Podsumowanie wyników i nieco brak rozdziału, który przedstawiałby zbiorczą analizę mechanizmów odpowiedzialnych za modyfikacje własności fizycznych anizotropowych cieczy obecnością różnorodnych cząstek. Trzeba jednak wziąć pod uwagę, że problem oddziaływań międzymolekularnych w kompozytach jest złożony. Reakcja poszczególnych obserwabli fizycznych zależy od rodzaju i wielkości cząstek oraz od rodzaju molekuł i ich uporządkowania w ciekłokrystalicznej matrycy. Przedstawione badania dotyczą jedynie trzech typów układów i niejednokrotnie są to pierwsze wyniki dla nowych kompozytów, jak przedstawione w artykułach II i V. W uzupełnieniu konkluzji pracy, mgr Sebastian Lalik zamyka Podsumowanie listą planów dalszych badań nad problemem modulacji własności fizycznych anizotropowych cieczy poprzez domieszkowanie nanoczastkami. Chciałabym dodać, że bardzo udany referat mgr Sebastiana Lalika na seminarium w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN i ciekawa dyskusja pokazały jego dobrą znajomość złożoności zagadnienia (warto zauważyć, że lista publikacji w artykułach obejmuje ok. 100 pozycji) i świetne przygotowanie do dalszych systematycznych badań wpływu obecności nanocząstek w ciekłej matrycy o spiralnym uporządkowaniu molekuł na własności tworzonych kompozytów.

Zgodnie z powyższym, wyrażam bardzo pozytywną opinię o poziomie naukowym mgr Sebastiana Lalika i jego pracy doktorskiej „Modyfikacja właściwości fizycznych chiralnej matrycy ciekłokrystalicznej poprzez domieszkowanie nanoczastkami”, przesłanej mi do recenzji przez Radę Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Jagiellońskiego w lipcu 2022 r., i wnoszę o dopuszczenie mgr Sebastiana Lalika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ze względu na pierwsze w literaturze analizy zachowań nanocząstek w matrycy ciekłokrystalicznej o antyferroelektrycznym uporządkowaniu molekuł, systematyczny charakter badań wpływu domieszkowania nanoczastkami na istotne dla zastosowań własności fizyczne dziewięciu kompozytów na bazie ciekłych kryształów, doceniając wysoki poziom warsztatu badawczego składam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Sebastiana Lalika

Prof. dr hab. Maria Massalska-Arodź