

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

Poznań, 14.05.2019 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Deptuch
pt. „Wpływ struktury molekularnej na właściwości termotropowych chiralnych związków
ciekłokrystalicznych badany metodami eksperymentalnymi i obliczeniowymi”

Przedstawiona rozprawa doktorska ma formę maszynopisu książki i została napisana na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie pod opieką naukową dr hab. Moniki Marzec, prof. UJ, z Zakładu Inżynierii Nowych Materiałów oraz dr Teresy Jaworskiej-Gołąb z Zakładu Fizyki Ciała Stałego z wymienionego wydziału. W oświadczeniu załączonym do rozprawy Doktorantka stwierdza, że przedstawiona praca jest oryginalna, prezentuje wyniki badań przeprowadzonych przez Doktorantkę osobiście oraz że praca została napisana samodzielnie. Ponadto z zawartego w pracy podziękowania wynika, że synteza badanych związków ciekłokrystalicznych i pomiary, których wyniki wykorzystano w rozprawie doktorskiej, wykonywane były zarówno na macierzystym wydziale jak również w ośrodkach zewnętrznych. W szczególności wymienione zostały: Wojskowa Akademia Techniczna w Warszawie (synteza), Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (pomiary XRD w zakresie niskokątowym), Laboratorium Aplikacyjne Rigaku w Haijmie w Japonii (pomiary XRD-DSC), Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (pomiary FT-IR i modelowanie molekularne). Doktorantka brała bezpośredni udział w większości pomiarów niezbędnych do realizacji rozprawy doktorskiej. Wyjątkiem były pomiary z wykorzystaniem metod XRD-DSC i FT-IR. Praca została częściowo zrealizowana w ramach projektów finansowanych z dotacji celowej MNiSzW. W pomiarach wykorzystywano dyfraktometr rentgenowski z przystawką temperaturową zakupiony w ramach programu „Rozbudowa i modernizacja infrastruktury dydaktycznej na kierunkach przyrodniczych i ścisłych UJ” oraz kalorymetr zakupiony ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentna Gospodarka.

Recenzowana rozprawa doktorska liczy łącznie 148 stron. Jej część wstępną tworzą wspomniane wcześniej oświadczenie i podziękowania oraz dodatkowo krótkie streszczenie w językach polskim i angielskim, spis publikacji w czasopismach z bazy Web of Science, w których doktorantka jest jednym ze współautorów (łącznie 11 pozycji), dane dotyczące wystąpień konferencyjnych (brakuje szczegółowych informacji o roli doktorantki w tych prezentacjach), listę najważniejszych oznaczeń i skrótów stosowanych w pracy, spis treści oraz krótki rozdział

wstępny. Zamieszczone w rozprawie doktorskiej streszczenie jest krótkie, ale zawiera najważniejsze informacje o badanych materiałach, zastosowanych metodach badawczych oraz zakresie przeprowadzonych prac badawczych. Wynika z niego jednoznacznie, że rozprawa zawiera wyniki badań eksperymentalnych uzupełnione o wyniki obliczeń kwantowomechanicznych dla wybranej grupy estrów ciekłokrystalicznych. Ze spisu treści można się zorientować, że rozprawa ma klasyczny układ, w ramach którego znajduje się krótki rozdział wprowadzający dotyczący klasyfikacji ciekłych kryształów oraz różnych typów mezofaz o właściwościach ferro- i antyferroelektrycznych, a ponadto rozdział zawierający teoretyczne podstawy wykorzystywanych w pracy metod badawczych. W dalszej części pracy znajduje się krótki rozdział prezentujący badane materiały i opisy stanowisk pomiarowych, a następnie obszerny rozdział z wynikami i ich dyskusją oraz rozdział podsumowujący uzyskane w pracy wyniki. Ostatnią część pracy stanowi spis odnośników literaturowych zawierający 132 pozycje.

We wstępie do rozprawy Doktorantka przedstawiła motywację swojej pracy wskazując na fakt, że badane przez nią ciekłe kryształy mogą być wykorzystywane m.in. w technologii wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, w tym także wyświetlaczy bazujących na fazach smektycznych o właściwościach ferro- i antyferroelektrycznych. Ponadto ciekłe kryształy, w których występuje przejście szkliste, a część z badanych przez Doktorantkę związków mezogennych posiada tę cechę, mogą mieć zastosowanie do selektywnego odbicia światła, generacji drugiej harmonicznej lub w holografii. Ponadto Doktorantka zaznaczyła, że związki ciekłokrystaliczne, w szczególności te badane przez nią, charakteryzują się często dużą różnorodnością przejść fazowych, a także występowaniem przejścia szklistego, co nadal budzi spore zainteresowanie badawcze. We wstępie został określony także przedmiot badań, którym było dziesięć ciekłokrystalicznych chiralnych związków o skrótowym oznaczeniu $3FmX_1PhX_2$, gdzie m oznacza liczbę atomów węgla w alkilowym fragmencie jednego z podstawników, a X_1 i X_2 oznaczają atomy wodoru lub fluoru podstawione do pierścienia benzenowego w szkielecie molekuly. W szczególności zaplanowano zbadanie następujących homologów: $3FmHPhF$ ($m = 2, 4, 5, 6, 7$), $3FmFPhF$ ($m = 4, 5, 6, 7$) oraz związku $3F4HPhH$. Podstawowym celem badań było określenie wpływu struktury molekularnej, w tym liczby atomów fluoru w aromatycznym rdzeniu molekuł i długości alkilowego fragmentu w jednym z podstawników molekuł, na przemiany fazowe i przejście szkliste, a także na kinetykę krystalizacji, parametry strukturalne (grubość warstw smektycznych, kąt pochylenia, średnie odległości między długimi osiami molekuł i długość korelacji w warstwach smektycznych) jak również właściwości dielektryczne badanych związków (moment dipolowy, spontaniczna polaryzacja, czas przełączania, procesy relaksacyjne).

W pierwszym, ośmiostronicowym rozdziale rozprawy (Fazy ciekłokrystaliczne), oprócz omówienia klasyfikacji ciekłych kryształów, można znaleźć podstawowe dostępne informacje

dotyczące przejść fazowych w smektykach posiadających właściwości ferro- i antyferroelektryczne. W rozdziale znajduje się również ogólna charakterystyka chiralnych związków ciekłokrystalicznych będących przedmiotem rozprawy oraz przedstawiony jest ogólny wzór strukturalny cząsteczek tych związków. Tu również, w czterech punktach, zostały formalnie sformułowane cele pracy doktorskiej.

W drugim rozdziale omówiono szczegółowo wykorzystywane w pracy metody badawcze takie jak różnicowa kalorymetria skaningowa, mikroskopia polaryzacyjna i metody elektrooptyczne, spektroskopia dielektryczna, spektroskopia w podczerwieni i dyfrakcja rentgenowska. Omówiono również metody wykorzystywane w obliczeniach kwantowomechanicznych (metoda Hartree-Focka, metoda Kohna-Shama i metody półempiryczne). Zagadnienia zostały przedstawione ze zrozumiałych powodów skrótowo, ale w sposób przejrzysty, co stanowi dla potencjalnego czytelnika doskonałe wprowadzenie do omawianych w dalszej części pracy wyników eksperymentalnych.

Rozdział trzeci, czterostronicowy, zawiera podstawowe informacje dotyczące wykorzystywanej aparatury pomiarowej i warunków, w których były wykonywane eksperymenty. Przedstawione dane są szczegółowe, ale zabrakło w tym miejscu informacji o dokładności stabilizacji temperatury próbek w poszczególnych zestawach pomiarowych, która to w prowadzonych badaniach ma podstawowe znaczenie. Wydaje się również, że zastąpienie fotografii stanowisk komercyjnych dyfraktometrów (Rys. 3.1 i Rys. 3.2) odpowiednimi schematami konfiguracji pomiarowych dawałoby więcej korzyści czytającemu rozprawę.

Najobszerniejszym rozdziałem pracy doktorskiej jest osiemdziesięciosiedmiostronicowy rozdział czwarty zawierający omówienie wyników eksperymentów i obliczeń numerycznych oraz ich dyskusję. W rozdziale tym można znaleźć liczne wykresy oraz tabele prezentujące otrzymane wyniki, a także fotografie tekstur badanych ciekłych kryształów wykonane z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego. Rozdział został podzielony na sześć podrozdziałów pozostających w korespondencji z założonymi celami rozprawy.

W podrozdziale pierwszym omówiono wyniki badań sekwencji fazowej, a w szczególności słabo poznanego polimorfizmu faz krystalicznych dla rozważanych związków. W celu wyznaczenia temperatury przejść fazowych, zmiany entalpii i zmiany entropii podczas przemiany fazowej wykorzystano metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej. Identyfikację faz przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopii polaryzacyjnej oraz metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Badania potwierdziły wcześniejsze doniesienia literaturowe dotyczące wpływu łańcucha alkilowego w podstawniku i liczby atomów fluoru w aromatycznym rdzeniu molekuly na polimorfizm faz smektycznych. Ferroelektryczną fazę SmC^* i antyferroelektryczną fazę SmC_A^* zaobserwowano dla wszystkich badanych związków. Dla związków, w których liczba atomów węgla w rozpatrywanym łańcuchu alkilowym była większa

lub równa 5, potwierdzono występowanie paraelektrycznej fazy SmA^* , a dla związku 3F5FPhF – subfazy SmC^*_α , która została zaobserwowana dla tego związku po raz pierwszy. Dzięki badaniom z wykorzystaniem metody XRD-DSC stwierdzono występowanie polimorfizmu faz krystalicznych. W przypadku związku 3F4FPhF zaobserwowano aż cztery takie fazy. Zauważono ponadto, że liczba atomów fluoru w rdzeniu molekuly oraz długość łańcucha alkilowego w podstawniku powiązane są z tendencjami do krystalizacji lub przejścia szklanego w trakcie ochładzania badanych związków. Stwierdzono, że w przypadku homologów zawierających jeden atom fluoru w rdzeniu molekuly (3FmHPhF) faza SmC^*_A ulega zeszkleniu, natomiast dla homologów z dwoma atomami fluoru w rdzeniu molekuly (3FmFPhF) obserwowany jest typowy proces krystalizacji.

W podrozdziale drugim przedstawiono i omówiono wyniki dotyczące kinetyki krystalizacji dla wybranych związków (3FmHPhF, 3FmFPhF, $m = 5, 7$). W badaniach wykorzystywano metody mikroskopii polaryzacyjnej i rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Druga z tych metod okazała się szczególnie przydatna do określania stopnia krystalizacji. Wyniki tych badań, podobnie jak w przypadku rezultatów dotyczących sekwencji faz i polikrystaliczności, zostały przeanalizowane bardzo szczegółowo. Istotnym wnioskiem wynikającym z tej analizy było stwierdzenie, że dla związków 3FmHPhF skala czasowa procesu krystalizacji jest znacznie większa niż dla związków 3FmFPhF. W większości przypadków wzrost kryształów był trójwymiarowy, co wynikało z analizy wartości wykładnika we wzorze Avramiego.

W podrozdziale trzecim przedstawione zostały wyniki badań struktury faz smektycznych dla rozważanych związków ciekłokrystalicznych. Korzystając z metody szerokokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wyznaczono średnią odległość między molekułami oraz długość korelacji, a stosując tę metodę w zakresie wąskich kątów uzyskano informację dotyczącą grubości warstw smektycznych, ważną przy obliczaniu kąta pochylenia molekuł w warstwach. Kąt ten wyznaczano niezależnie metodą mikroskopii polaryzacyjnej poprzez obserwację efektu Clarka-Lagerwalla. Jak się okazało, uzyskanie dobrej zgodności tego parametru uzyskanego obiema metodami wymaga wprowadzenia poprawki związanej z niesymetrycznym kształtem molekuly. Doktorantka zaproponowała oryginalne rozwiązanie tego problemu. Przeanalizowała mianowicie kształt molekuł w najbardziej wydłużonej konformacji, wykorzystując do tego celu modelowanie molekularne metodami DFT i AM1, i na tej podstawie zaproponowała odpowiednią poprawkę na kąt pochylenia molekuł w warstwie smektycznej.

Podrozdział czwarty dotyczy właściwości dielektrycznych rozważanych związków ciekłokrystalicznych w fazach smektycznych. Badania prowadzono w funkcji temperatury i pola podkładu. Szczegółowa analiza widm dielektrycznych pozwoliła na identyfikację dla badanych związków siedmiu procesów relaksacyjnych, w tym procesu miękkiego, procesu domenowego, procesu Goldstone'a, ferroelektrycznego fazonu PL, antyferroelektrycznego fazonu PH, procesu AFM3 o nieznanym naturze oraz procesu związanego z obrotem wokół krótkiej osi molekuly.

Wyniki tych badań posłużyły do wyznaczenia parametru kruchości dla związków wykazujących zeszklenie fazy smektycznej. Dodatkowo, badając odpowiedź komórki elektrooptycznej wypełnionej badanymi związkami, wyznaczono spontaniczną polaryzację i czas przełączania, a także obliczono lepkość rotacyjną w fazie SmC^* .

W rozdziale piątym przedstawiono analizę widm FT-IR dla związku 3F2HPhF. Na podstawie tej analizy wyciągnięto wnioski, że ułożenie molekuł w fazach SmC^* i SmC^*_A w obrębie pojedynczej warstwy smektycznej nie wykazuje istotnych różnic.

Podrozdział szósty ma charakter podsumowujący rezultaty badań prezentowanych w poprzedzających podrozdziałach. Dyskusja dotyczy poszczególnych związków lub ich grup dobranych na zasadzie występowania pewnych wspólnych cech. Podrozdział ten ma istotne znaczenie dla czytelnika, ponieważ ułatwia mu usystematyzować bardzo obszerny materiał badawczy prezentowany w rozprawie doktorskiej.

Ostatni, piąty rozdział stanowi jej podsumowanie, w którym Doktorantka wymienia najważniejsze rezultaty i osiągnięcia swojej pracy doktorskiej oraz wskazuje na perspektywy dalszych badań. Na końcu tego rozdziału znajduje się informacja o dwóch publikacjach Doktorantki, których podstawę stanowią wyniki zawarte w rozdziale czwartym, dotyczące związku 3F7HPhF oraz o dwóch kolejnych będących w przygotowaniu, dotyczących związku 3F5FPhF, a także homologów 3FmHPhF ($m = 2, 4, 5, 6$).

Podsumowując recenzję rozprawy doktorskiej Pani mgr Aleksandry Deptuch należy stwierdzić, że praca ta ma charakter eksperymentalny z elementami obliczeń kwantowomechanicznych. Praca zawiera bardzo bogaty materiał eksperymentalny dotyczący właściwości termotropowych chiralnych związków ciekłokrystalicznych, uzyskany z wykorzystaniem komplementarnych metod pomiarowych. Poziom merytoryczny badań oraz ich szczegółowość są bardzo wysokie. Na podkreślenie zasługuje doskonały styl oraz wysoki poziom edytorski rozprawy (recenzentowi udało się zauważyć tylko kilka usterek, które nie mają wpływu na wartość merytoryczną pracy).

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa spełnia wymogi ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i niniejszym wnoszę do Rady Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie o dopuszczenie Pani mgr Aleksandry Deptuch do kolejnych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora. Jednocześnie składam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

E. Jędraszek