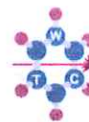




**Wojskowa
Akademia
Techniczna**

**Wydział
Nowych Technologii i Chemii**



Dr hab. inż. Jerzy ZIELIŃSKI prof. WAT
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Instytut Fizyki Technicznej
Wojskowa Akademia Techniczna
Im. J Dąbrowskiego Warszawa

Warszawa 17.05.2019r

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pani mgr Aleksandry DEPTUCH

**pt. *“Wpływ struktury molekularnej na właściwości termotropowych chiralnych związków ciekło-
krystalicznych badanych metodami eksperymentalnymi i obliczeniowymi”***

Promotorzy:

Dr hab. Monika MARZEC prof. UJ

Dr Teresa JAWORSKA - GOŁĄB

Podstawa opracowania: pismo Dziekan Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ
Pani prof. dr hab. Ewy Gudowskiej-Nowak z dnia 26.04.20129r

Zakres, cel i charakter rozprawy

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Aleksandry DEPTUCH powstała w Zakładzie Inżynierii Nowych Materiałów Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego pod opieką naukową Pani dr hab. Moniki Marzec prof. UJ i Pani dr Teresy Jaworskiej-Gołąb.

Podstawowym celem przedstawionej mi do oceny pracy było zbadanie wpływu struktury molekularnej na przemiany fazowe zachodzące w chiralnych związkach ciekłokrystalicznych z uwzględnieniem przejścia szklanego i kinetyki krystalizacji. W tym celu autorka przebadła dziesięć chiralnych związków zsyntezowanych w Instytucie Chemii WAT.

Początki zainteresowania się fizyków ciekłymi kryształami „dziwnym” stanem materii – cieczą wykazującą właściwości anizotropowe – zaczęły się pod koniec XIX wieku, ich zintensyfikowanie nastąpiło w latach 70-80tych XX wieku, kiedy to rozpoczęto – zakończone sukcesem – prace nad opracowaniem i wdrożeniem do produkcji nowych „płaskich” monitorów komputerowych a następnie telewizyjnych. Ten „sukces” zapoczątkował nowy okres w zastosowaniach ciekłych kryształów związany z szeroko rozumianą fotoniką (regulowane soczewki, pół-, ćwierć-falówki, modulatory światła). Pojawiło się zapotrzebowanie na nowe generacje materiałów o bardziej zdefiniowanych właściwościach fizycznych. Jednocześnie faza smektyczna (o największym stopniu uporządkowania) ciągle nie znajduje masowych zastosowań. Tak więc pracę Pani mgr. Deptuch odbieram jako próbę wyjaśnienia części problemów, które powinny pozwolić na wdrożenie tych materiałów do

praktycznych rozwiązań, tym bardziej, że przynajmniej teoretycznie smektyki pozwalają na znaczne – w stosunku do obecnie stosowanych nematyków - poprawienie dynamiki zmian obrazu.

Praca powstała w zespole Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego od wielu lat specjalizującym się w złożonych, wszechstronnych badaniach materiałów ciekłokrystalicznych, oraz teoretyczną analizą uzyskanych wyników. Przedstawiona mi do oceny praca mieści się właśnie w tym nurcie prac o charakterze eksperymentalno – teoretycznych.

Zawartość pracy i jej dyskusja.

Przedstawiona mi do recenzji praca liczy 148 stron, składa się z czterech części:

- Krótkiego wstępu zawierającego wprowadzenie i uzasadnienie podjęcia opisanych w pracy badań.
- Rozdział 1. Zawiera opis stanu ciekłokrystalicznego ze szczególnym uwzględnieniem właściwości faz ferro- i antyferroelektrycznych.
- Rozdziały 2 i 3. Zawierają opis stosowanych w pracy metod badawczych, programów do obliczeń kwantowo mechanicznych oraz opis realizacji pomiarów.
- Rozdział 4 Zawiera wyniki eksperymentów, wyniki obliczeń oraz podsumowującą dyskusję właściwości poszczególnych szeregów homologicznych badanych związków
- Rozdział 5 jest podsumowaniem uzyskanych wyników.

Pracę kończy wykaz cytowanej literatury zawierający 132 pozycje zawierający prace od „klasycznych” lat 70-tych na współczesnych z ostatnich dwóch trzech lat skończywszy. Dla mnie jest to dowód na chęć „głębszego” zrozumienia przez doktorantkę podejmowanej tematyki badawczej.

Pracę poprzedza wykaz dorobku naukowego doktorantki składającego się z 11 publikacji w czasopiśmie o zasięgu światowym (Phase Transition, Journal of Molecular Liquids, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Journal of Alloys and Compounds, Liquid Crystal). Są to czasopisma reprezentatywne dla prowadzonych przez doktorantkę badań. Wszystkie cytowane prace są wieloautorские – co nie dziwi jeśli uwzględnimy, że materiał był syntezowany na innej uczelni a część badań eksperymentalnych (np. dyfrakcji rentgenowskiej) wykonano w innych laboratoriach. Ważniejszym pozytywnym dla mnie jest to że, w 5 przypadkach mgr A Deptuch jest pierwszą lub drugą autorką cytowanych prac.

Ponadto doktorantka przedstawiła 12 wystąpień konferencyjnych – głównie na konferencjach krajowych (jedna prezentacja w Grenoble, 4 konferencje o charakterze międzynarodowym).

We **wstępie** (2 strony) autorka krótko uzasadnia podjęcie takiej tematyki badań dwoma aspektami: aplikacyjnym, oraz teoretycznym. Jak sama pisze „... *fazy ciekłokrystaliczne ... wykazują różnorodność przejść fazowych co pozwala na testowanie teoretycznych modeli tych przemian*” Do badań doktorantka wybrała dziesięć chiralnych związków w których obserwuje się trzy fazy smektyczną A* (para elektryczną), smektyczną C* (ferroelektryczną) smektyczną C*A (antyferroelektryczną).

Autorka formułuje tu też cel pracy jako „...*zbadać wpływ struktury molekularnej – liczby atomów fluoru w aromatyzowanym rdzeniu i długości jednego z łańcuchów węglowych – na przemiany fazowe z uwzględnieniem przejścia szklanego i kinetyki krystalizacji, parametry strukturalne, oraz właściwości dielektryczne...*”

Rozdział 1 (8 stron) zawiera podstawowe informacje o stanie ciekłokrystalicznym, ogólną klasyfikację i krótkie opisy faz ciekłokrystalicznych. Dokładniej autorka omówiła mezofazy o

właściwościach ferro – i antyferroelektrycznych. W rozdziale tym przedstawia również charakterystykę badanych związków ciekłokrystalicznych. Autorka wyraźnie tego nie formułuje ale z opisu parametrów można się domyślić, że wybór właśnie tych związków do badań był podyktowany: szerokim zakresem temperaturowym występowania mezofazy oraz optymalnym z punktu widzenia zastosowań kątem pochylenia molekuł. Ważnym jest również fakt, że doktorantka cytując 12 prac poprzedzających Jej badania wyraźnie określiła stan wyjściowy dla planowanych prac.

Rozdział 2 (17 stron) zawiera opis stosowanych w pracy metod badawczych:

- różnicowej kalorymetrii skaningowej
- mikroskopii polaryzacyjnej
- pomiarów elektrooptycznych
- spektroskopii dielektrycznej
- spektroskopii w podczerwieni
- dyfrakcji rentgenowskiej

Wyżej wymienione metody zostały opisane niezbyt obszernie ale wystarczająco ze względu na potrzeby pracy. Tam gdzie to jest potrzebne autorka wyjaśnia szczegółowo stosowaną metodę: np. kształt trójkątnego sygnału dla wyznaczania polaryzacji spontanicznej.

Drobna uwaga dotyczy niekonsekwencji w przedziałach pomiarów w podczerwieni gdzie autorka pisze o zakresie fal $14300 - 700 \text{ cm}^{-1}$ po czym dwie linijki niżej pojawia się zakres $200-700 \text{ cm}^{-1}$ (strona 33)

Rozdział ten kończy opis stosowanych metod obliczeń kwantowo-mechanicznych. Przyjęte do obliczeń metody bazują na metodzie Hartee-Focka czyli niezależnym od czasu równaniu Schrödingera dla układu n ciał w którym hamiltonian uwzględnia energię kinetyczną i potencjał oddziaływania między ciałami. Oczywiście dla układu więcej jak dwóch ciał rozwiązanie wymaga zastosowania przybliżeń, które doktorantka kolejno opisuje.

Rozdział 3 (4 strony) zawiera – jak pisze sama autorka – „...podstawowe informacje o badanych materiałach i przeprowadzonych badaniach”, i rzeczywiście są to informacje bardzo podstawowe i sprowadzają się do wymienienia użytej do pomiarów aparatury i podstawowych parametrów opisujących eksperyment. Dokładniejsze wytłumaczenie dlaczego przyjęto akurat takie parametry pomiaru np. szybkość ogrzewania, chłodzenia częściowo znajdziemy dopiero w rozdziale 4 przy okazji opisu uzyskanych wyników, niestety nie we wszystkich przypadkach takie wyjaśnienia się znajdują.

Rozdział 4 (84 strony) jest omówieniem uzyskanych w ramach pracy wyników. Doktorantka omówienie uzyskanych wyników dzieli na podrozdziały zgodnie z celami przedstawionymi we wstępie i tak kolejno omawia: sekwencję faz, kinetykę krystalizacji, parametry strukturalne (grubość, kąt pochylenia molekuł w warstwach smektyki) i właściwości dielektryczne.

Rozdział 4.1. Sekwencja faz – badana była metodami POM (mikroskopii polaryzacyjnej), DSC (różnicowej kalorymetrii skaningowej) oraz XRD (dyfrakcji rentgenowskiej). Badania te należy potraktować przynajmniej częściowo jako potwierdzenie wyników uzyskanych przez zespół syntezujący materiały. Doktorantka zwraca uwagę na znaczącą zależność szerokości fazy ferroelektrycznej SmC^* od parzystości m (C_mH_{2m}) - szerszy zakres zaobserwowała dla m nieparzystego. Natomiast fazę paraelektryczną SmA^* zaobserwowała tylko dla dużych $m = 5,6,7$.

Przedstawione wyniki zostały dobrze udokumentowane 10 wykresów krzywych DSC dla różnych związków i 2 tablice zdjęć dokumentujące odpowiednie tekstury ciekłokrystaliczne.

Doktorantka wyjaśnia również jaki wpływ ma długość łańcucha C_mH_{2m} , oraz ilość atomów fluoru na procesy krystalizacji poszczególnych związków.

Wyniki badań rentgenowskich przedstawiono na 6 dyfraktogramach różnych związków – autorka dokładnie i jasno wyjaśnia poszczególne krzywe, jednocześnie porównuje je z wynikami DSC. Dla szczególnie ciekawego/ skomplikowanego związku 4FF wykonano jednoczesny pomiar XRD-DSC na tej samej próbce.

Rozdział 4.2. Kinetyka krystalizacji. Stopień krystalizacji (objętość tej części próbki, która uległa krystalizacji) był mierzony za pomocą DSC, POM i XDR. Metody optyczne pozwoliły dodatkowo na bezpośrednią obserwację procesu nukleacji.

Stwierdzono, że dla homologów związków 3FmHPhF proces krystalizacji przebiega znacznie wolniej jak dla szeregu 3FmFPhF. Mechanizm krystalizacji autorka oceniła np. wykresu Ozawy rys 4.33. Uwzględniając otrzymane parametry (wykładnik n_0 i logarytm stałej szybkości Z) można powiedzieć, że wynikiem krystalizacji były kryształy 3 wymiarowe. Tylko w jednym przypadku dla $m=5$ można mówić o wzroście kryształów w postaci igieł.

Rozdział 4.3. Parametry strukturalne, takie jak porządek bliskiego zasięgu, grubość warstw smektycznych, oraz kąt pochylenia molekuł były najpierw policzone za pomocą dwóch metod DFT (teoria funkcjonału gęstości) oraz AM1 (półempiryczna metoda Austin Model I) a następnie badane metodami dyfrakcji rentgenowskiej i elektrooptycznymi.

Modelowanie teoretyczne doktorantka przeprowadziła dla czterech konformacji różniących się orientacją łańcuchów $-COOC^*HCH_3C_6H_{13}$ oraz $C_3F_7CH_2OC_mH_{2m}$ względem rdzenia aromatycznego. Kształt przyjęto jako zbliżony do kija hokejowego - w dwóch przypadkach prostego, w dwóch wygiętego. Obliczenia wykonane oboma metodami wykazały, że dla szeregu mHF niższą energią odznaczają się konformacje „wygięte” natomiast dla mFF konformacje „proste”.

Po porównaniu długości molekuł obliczonych oboma metodami stwierdzono, że obliczenia metoda DFT dają molekuły „dłuższe” ale ponieważ różnica jest rzędu 1 Å (dla średniej 35-40Å) pozwala to na stosowanie prostszej (dodatkowe uproszczenia) metody AM1. Wyniki przedstawiono w dwóch tabelach 4.5 i 4.6, z których wygodnie można odczytać długości molekuł jak i poprawki związane z ich nieliniowością.

Następnie uporządkowanie molekuł badano metodami rentgenowskimi – stwierdzono m.in., że liczba atomów fluoru podstawionych do pierścienia aromatycznego wpływa na uporządkowanie molekuł, chociaż nie powoduje zmian długości molekuły. Zdefiniowanie poprawki $\delta\Theta$ na nieliniowość kształtu molekuły pozwoliło autorce znacznie zwiększyć zgodność wyników uzyskanych na drodze pomiarów rentgenowskich i modelowania teoretycznego.

Rozdział 4.4. Właściwości dielektryczne. Obliczenia momentów dipolowych molekuł obok poprzednich modeli max1-max4 przeprowadzono dla innych położenia atomów fluoru w rdzeniu względem grupy COO łączącej pierścienia aromatyczne. Istotna różnica polega na odległości atomu fluoru od atomu tlenu (w modelach max1-max4 odległość była największa). Modyfikacja dała energie molekuł większe od poprzednich.

Wyniki badań procesów relaksacyjnych doktorantka przedstawiła na 9 rysunkach zawierających informacje o dyspersji, absorpcji dielektrycznej, inkrementu dielektrycznego, czasu relaksacji w funkcji temperatury i pola podkładu. Stwierdzono, że we wszystkich przypadkach procesem o największym inkremencie dielektrycznym jest proces zachodzący w ferroelektrycznej fazie SmC^* . Został on zinterpretowany przez doktorantkę jako proces Goldstone’a.

Ogólnie w pracy autorka zaobserwowała siedem procesów relaksacyjnych proces Goldstone'a oraz ferroelektryczny fazon i antyferroelektryczny fazon – zaobserwowała we wszystkich badanych związkach, proces miękki dla związków 3FmHPhF ($m=5,6,7$) i 3FmFPhF ($m=6,7$), dla tych samych szeregów tylko dla związków 3FmHPhF $m=4,5,6,7$) i 3F5FPhF dodatkowo obrót wokół krótkiej osi.

Rozdział 4.5. Analiza widm w podczerwieni została przeprowadzona dla związku 2HF – mającego najmniejszą liczbę atomów czyli charakteryzującego się najmniejszą liczbą drgań normalnych. Widma rejestrowano w 20°C czyli co najmniej 5°C poniżej temperatury krystalizacji – ale nawet w tych warunkach nie udało się doktorantce wyznaczyć położenia maksimów na drodze dopasowania funkcji Gaussa lub Lorentza, dlatego też wartości lokalnych maksimów odczytała wprost z widma i zostały one porównane z wynikami obliczeń i przedstawione w tabelach 4.11 i 4.12 – zgodność była na tyle dobra, że pozwoliła autorce zidentyfikować najsilniejsze pasma i w tabelach przedstawić grupy funkcyjne odpowiedzialne za te oscylacje.

Rozdział 4.6. Stanowi zbiorcze przedstawienie wyników uzyskanych dla poszczególnych związków; poczynając od sekwencji fazowej, omówienie procesów relaksacyjnych, spontaniczna polaryzacja, uporządkowanie molekuł, grubość warstw smektycznych.

Pracę zamyka - Rozdział 5 Podsumowanie stanowiący autorskie omówienie uzyskanych wyników i Spis literatury.

Podsumowując mgr Aleksandra Deptuch w swojej pracy przebadła kompleksowo 10 związków chiralnych wykazujących bogaty polimorfizm. Za pomocą specjalistycznych metod DSC, POM, XRD określiła wpływ długości łańcuch C_mH_{2m} liczby atomów fluoru na polimorfizm faz smektycznych.

- wykazała, że ww. czynniki wpływają również na tendencję części badanych związków do ulegania zeszkleniu.
- przeprowadzone badania kinetyki krystalizacji pozwoliły na stwierdzenie, że krystalizacja następowała w układzie 3D.
- badania uporządkowania molekuł – różne długości korelacji i grubości warstw dla tej samej długości łańcucha C_mH_{2m} pokazały znaczący wpływ liczby podstawionych atomów fluoru na różne uporządkowanie molekuł (mimo faktu że nie ma to wpływu na długość łańcucha)
- Bardzo ważnym efektem pracy jest potwierdzenie ciekawego zachowania homologów 3FmHPhF i 3FmFPhF o $m=5$ – najkrótszy łańcuch przy którym obserwuje się fazy SmA*

Uwagi szczegółowe

Rozprawa zredagowana jest starannie i przejrzysto. Język pracy jest poprawny a umieszczony na początku wykaz oznaczeń i skrótów ułatwia autorce redagowanie poszczególnych opisów i wyników analizy uzyskanych rezultatów.

1. W pracy nie znalazłem jednoznacznego uzasadnienia wyboru właśnie tych substancji do badań. W moim odczuciu były to dostępne materiały o szerokim polimorfizmie, które pozwalały doktorantce pogłębić naszą wiedzę o przyczynach własnościach ferro i antyferroelektrycznych w ciekłych kryształach, ale są to tylko przypuszczenia.
2. Bardzo bogaty materiał pomiarowy zmusił do umieszczenia w pracy bardzo dużej ilości rysunków zdjęć itp. Zdecydowaną większość z nich odbieram pozytywnie, są czytelne, dobrze opisane uzasadnione. Na tym tle rażą mnie rysunki serii 4.44 – 4.47 – realnie bez skorzystania z opisu w pracy są one mało czytelne.

3. Część eksperymentalna (Rozdział 3) jest napisana bardzo „surowo”, Podane zostają parametry wykonywanych pomiarów bez słowa uzasadnienia / komentarza. Np. różnicowa kalorymetria skaningowa – szybkości ogrzewania, ochładzania – dlaczego doktorantka wybrała właśnie takie, czego oczekiwała?
Mikroskopia polaryzacyjna warunki pomiaru kąta pochylenia, czasów przełączania „... – czy wynikają dokładnie z cytowanych w tym miejscu publikacji czy też z przemyśleń doktorantki.
4. Krystalizacja 5FF i 7FF (str. 69) dlaczego pomiary metodami POM (5-17°C) i XRD (20-45°C) były w innych – wykluczających się temperaturach.
5. Biorąc pod uwagę duże rozbieżności w temperaturach przejścia krysztal SmC*_A rys. 4.72-4.74 brakuje mi „studenckiej dyskusji błędów” czyli próby odpowiedzi na pytanie jakie czyniki pomiarowe - poza fizycznymi – mogły się przyczynić do tego stanu rzeczy.
6. Drobnym niedosyt budzi we mnie fakt, że spośród 11 publikacji doktorantki tylko 3 zawierają wyniki recenzowanej pracy, pozytywne jest natomiast to, że we wszystkich Pani mgr A Deptuch jest pierwszą autorką.

Ocena ogólna rozprawy i wniosek końcowy.

Podsumowując uznaję, że przedstawiona mi do oceny praca Pani mgr Aleksandry Deptuch pt. *“Wpływ struktury molekularnej na właściwości termotropowych chiralnych związków ciekłokrystalicznych badanych metodami eksperymentalnymi i obliczeniowymi”* stanowi oryginalny wkład doktorantki w poznanie podstaw fizycznych wpływu struktury molekularnej ciekłych kryształów na przemiany fazowe, kinetykę krystalizacji oraz właściwość dielektryczne tej grupy materiałów. Wybór tematyki badań oceniam jako ambitny tym bardziej, że wymagał on opanowania poza teorią opanowania szeregu złożonych metod pomiarowych a przynajmniej umiejętności opracowania ich wyników.

Uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa Pani mgr Aleksandra Deptuch spełnia wszystkie wymogi formalne i merytoryczne stawiane pracom doktorskim, zawarte w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, tekst ujednolicony z dnia 29 września 2014 r.), a także, spełnia zwyczajowe kryteria, wymagane przy ubieganiu się o stopień doktora. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wniosek o wyróżnienie pracy

Biorąc pod uwagę bardzo bogaty materiał eksperymentalny zgromadzony przez mgr. A Deptuch w pracy, umiejętną jego, interpretację, która w większości przypadków wymagała jednoczesnego połączenia oceny wyników z różnych eksperymentów z wynikami teoretycznymi, oraz wnioski końcowe uzasadniające szczególnie charakter homologów 3F5HPhF i 3F5FPhF – co może stanowić podstawę do dalszych badań wnioskuję o wyróżnienie pracy.

Dodatkowo bardzo ważną cechą współczesnego naukowca jest umiejętność szerokiej współpracy między laboratoryjnej a niewątpliwie Pani mgr A Deptuch taką umiejętnością się wykazała.

 17.05.2019r.
dr hab.inż. Jerzy ZIELŃSKI
prof. nadzw. WAT