

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

Poznań, 08.11.2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Dominiki Walewskiej
pt. „Charakteryzacja innowacyjnych materiałów mezogenicznych przeznaczonych do
kontroli właściwości wiązki świetlnej”**

Przedstawiona rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Dominiki Walewskiej została przygotowana na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego pod opieką naukową promotorów prof. dr. hab. inż. Leszka Jaroszewicza, członka korespondencyjnego PAN i dr. hab. Nouredine Bennis, prof. WAT. Badania przedstawione w rozprawie zostały przeprowadzone w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, na Uniwersytecie Środkowej Florydy (University of Central Florida – UCF) w Orlando, USA oraz na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie. Rozprawa ma formę stuosiemnastostronicowego maszynopisu książki, na który składają się streszczenie w językach polskim i angielskim, spis zastosowanych skrótów i oznaczeń, część główna pracy zawierająca sześć rozdziałów, załącznik ze szczegółowym wykazem badanych mieszanin ciekłokrystalicznych, obszerna bibliografia zawierająca sto dwadzieścia pozycji, spis rysunków zamieszczonych w rozprawie, a także informacja o dorobku naukowym autorki rozprawy. Wyniki badań prezentowane w rozprawie zostały częściowo opublikowane w siedmiu artykułach naukowych, w tym w pięciu znajdujących się na liście JCR (posiadających impact factor). Są to następujące publikacje:

1. N. Bennis, I. Merta, **A. Kalbarczyk**, M. Maciejewski, P. Marc, A. Spadlo, L.R. Jaroszewicz “Real time phase modulation measurements in liquid crystals”, *Opto–Electronics Review*, 25(2), 2017, 69–73. [MEiN₂₀₂₁: 100, IF₂₀₂₂: 2,489]
2. N. Bennis, J. Herman, **A. Kalbarczyk**, P. Kula, L.R. Jaroszewicz „Multifrequency driven nematics”, *Crystals*, 9, 2019, 275. [MEiN₂₀₂₁: 70, IF₂₀₂₂: 2,670]
3. **A. Kalbarczyk**, L.R. Jaroszewicz, N. Bennis, M. Chruściel, P. Marc. „The Young Interferometer as an Optical System for a Variable Depolarizer Characterization”, *Sensors*, 19, 2019, 3037. [MEiN₂₀₂₁: 100, IF₂₀₂₂: 3,847]

4. **A. Kalbarczyk**, N. Bennis, J. Herman, L.R. Jaroszewicz, P. Kula, "Electro-Optical and Photo Stabilization Study of Nematic Ternary Mixture", *Materials*, 14, 2021, 2283. [MEiN₂₀₂₁: 140, IF₂₀₂₂: 3,748]
5. E. Nabadda, N. Bennis, M. Czerwinski, **A. Walewska**, L. R. Jaroszewicz, I. Moreno, "Ferroelectric liquid-crystal modulator with large switching rotation angle for polarization-independent binary phase modulation", *Optics and Lasers in Engineering*, 159, 107204, 2022. [MEiN₂₀₂₁: 140, IF₂₀₂₂: 4,836]
6. **A. Kalbarczyk**, N. Bennis, I. Merta, A. Spadło, R. Węglowski, M. Kwiatkowska, P. Marć, L. R. Jaroszewicz, "Modulation of depolarization analyzed by interferometry setup", *Proceedings of SPIE*, 10834, Speckle 2018: VII International Conference on Speckle Metrology, 108340L; <https://doi.org/10.1117/12.2319623>.
7. **A. Kalbarczyk**, L. R. Jaroszewicz, N. Bennis, M. Chrusciel, P. Marć, "Optical system for variable depolarizer characterization". In *Proceedings of the 7th International Symposium on Sensor Science (I3S 2019)*, Napoli, Italy, 9–11 May 2019.

Liczba publikacji, na których opiera się rozprawa doktorska, a także ich wysoki średni impact factor stanowią duży atut przedstawionej do recenzji pracy.

Zakres zagadnień omawianych w rozprawie został szczegółowo przedstawiony w streszczeniu. Praca dotyczy charakteryzacji czterech nematycznych ciekłych kryształów będących mieszaninami trzech różnych grup substancji i jednej mieszaniny ciekłokrystalicznej o właściwościach ferroelektrycznych pod kątem ich właściwości elektrooptycznych, ze szczególnym uwzględnieniem zagadnienia kontroli zmiany fazy fali optycznej w komórce krystalicznej typu „sandwich”. Istotnym elementem pracy jest charakteryzacja modulatora ciekłokrystalicznego wykorzystującego stabilizowany powierzchniowo ferroelektryczny ciekły kryształ o kącie pochylenia molekuł w warstwie smektycznej wynoszącym 45° , co pozwala uzyskać kąt przełączania direktora bliski 90° . Ważne znaczenie ma opis konstrukcji i kalibracji układu interferometrycznego do dynamicznego pomiaru zmiany fazy w domenie przestrzeni. Układ ten został zaprojektowany i zestawiony m.in. pod kątem badań realizowanych w ramach pracy doktorskiej. W powiązaniu z przedstawionym zakresem zagadnień podjętych w pracy doktorskiej, a także z jej tytułem należy rozpatrywać sformułowaną w rozdziale wstępnym tezę rozprawy, która, cytując, jest następująca: „Interferometryczny układ do pomiaru zmiany fazy pozwala na charakteryzację i analizę zmiennych w czasie właściwości materiałów ciekłokrystalicznych przeznaczonych dla modulatorów fazowych.”. Tak sformułowana teza na pierwszym miejscu stawia zagadnienie przygotowania układu pomiarowego i wydaje się być w

pewnej rozbieżności z tytułem rozprawy, w którym położono nacisk na charakteryzację materiałów mezogenych pod kątem ich właściwości elektrooptycznych.

Przed przystąpieniem do merytorycznej oceny poszczególnych części rozprawy należy pozytywnie ocenić zamieszczenie w niej spisu zastosowanych skrótów i oznaczeń. Lista ta, chociaż niepełna, np. zabrakło na niej często występującego w tekście skrótu SOP (ang. State of Polarisation), okazuje się pomocna w trakcie czytania rozprawy.

W rozdziale pierwszym rozprawy, stanowiącym tradycyjnie wprowadzenie do zagadnień w niej omawianych, została przedstawiona historia badań ciekłych kryształów od ich odkrycia do czasów współczesnych z uwzględnieniem aspektu aplikacyjnego. Szczególne znaczenie w kontekście pracy doktorskiej mają tu informacje dotyczące badań właściwości elektrooptycznych ciekłych kryształów i związanych z nimi zastosowań, w szczególności w przestrzennych modulatorach światła (SLM). Szkoda, że w tym rysie historycznym zabrakło wzmianki o wkładzie polskich naukowców do wczesnych badań nad ciekłymi kryształami (współczynniki lepkości). W jedynym podrozdziale tego rozdziału, nawiasem mówiąc niepotrzebnie wydzielonym z całości, doktorantka przedstawiła cytowaną wyżej tezę rozprawy doktorskiej, a także cele do osiągnięcia. Wśród nich wymieniła optymalizację i precyzyjną kalibrację istniejącego unikatowego układu światłowodowego do demodulacji fazy, który planowała zastosować w badaniach dynamicznej odpowiedzi fazowej nematycznych ciekłych kryształów (NLCs) i ferroelektrycznych ciekłych kryształów (FLCs) w przestrzennych modulatorach światła (LCSLM).

W rozdziale drugim rozprawy zostały omówione najważniejsze zagadnienia z fizyki ciekłych kryształów, które dotyczą bezpośrednio podjętych w pracy badań. W szczególności, przypomniano definicje direktora i parametru uporządkowania występujące w teorii statystycznej nematyków oraz ogólną klasyfikację ciekłych kryształów ze względu na typ uporządkowania molekuł, ze szczególnym wskazaniem na fazy nematyczną (N) i chiralną smektyczną (SmC*). Omówiono zagadnienia dotyczące optyki ciekłych kryształów traktowanych jako ośrodki jednoosiowe optycznie, w tym zależności zwyczajnego i nadzwyczajnego współczynników załamania od długości fali świetlnej i temperatury. Przypomniano również najważniejsze pojęcia dotyczące ośrodków dielektrycznych oraz przedstawiono teorie i modele wyjaśniające dielektryczne właściwości ciekłych kryształów (teoria Maiera-Meiera, teoria relaksacji dielektrycznej Debye'a, modele Cole'a-Cole'a, Davidsona-Cole'a, Havriliaka-Negamiego). W kontekście badań w ramach pracy doktorskiej należy podkreślić przydatność Rys. 7, który przedstawia charakterystyczne ruchy rotacyjne molekuł pozostające w ścisłym związku z procesami relaksacyjnymi w ciekłych kryształach, znajdującymi odbicie w składowych przenikalności dielektrycznej ośrodka. W dalszej części rozdziału przedstawiono informacje dotyczące różnych typów przestrzennych modulatorów światła, w tym wykorzystujących do

swojego działania ciekłe kryształy (NLCs, FLCs), opatrując je wieloma odnośnikami literaturowymi pozwalającymi zainteresowanemu czytelnikowi rozszerzyć swoją wiedzę w tym temacie. Jeden z podrozdziałów poświęcony jest nematycznym ciekłym krysztalom charakteryzującym się dodatnią i ujemną anizotropią dielektryczną w różnych zakresach częstotliwości, nazywanym dwuczęstotliwościowymi ciekłymi krysztalami (DFLCs). Podrozdział ten ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia przeprowadzonych w ramach pracy badań. Znajdziemy w nim wyjaśnienia dotyczące koncepcji DFLCs, definicje częstotliwości przejścia, czasów włączania i wyłączania, a także przydatne odnośniki literaturowe dotyczące zastosowań DFLCs w różnych urządzeniach. Ostatni podrozdział zawierający liczne odnośniki literaturowe dotyczy ferroelektrycznych ciekłych krysztalów w zastosowaniach optoelektronicznych i również jest istotny dla zrozumienia prezentowanych w pracy badań. Przedstawiony opis FLCs budzi jednak pewien niedosyt, głównie z powodu lakonicznego przedstawienia tematu (półtorej strony maszynopisu), a także z powodu braku jasnej definicji podstawowego pojęcia, jakim jest kąt przełączania. W tym miejscu koniecznie powinien znaleźć się rysunek poglądowy przedstawiający ułożenie molekuł FLC w komórce wraz z zaznaczonymi składowymi ich elektrycznego momentu dipolowego, a także poglądowo zaznaczony kąt przełączania w powiązaniu z przyłożonym polem elektrycznym.

W rozdziale trzecim rozprawy przedstawiono mieszaniny ciekłokrystaliczne badane w ramach pracy doktorskiej. W szczególności są to cztery mieszaniny nematyczne o roboczych nazwach 5005, 5005A, 5005B i 5005B, które zostały przygotowane w Instytucie Chemii WAT z wykorzystaniem zsyntezowanych tam grup składników, oraz jedna mieszanina ferroelektryczna o roboczej nazwie W-212, zsyntezowana w tym samym instytucie. Dodatkowe informacje na temat składu mieszanin nematycznych można znaleźć w Załączniku 1. Cechą charakterystyczną mieszaniny ferroelektrycznej W-212 jest wartość kąta pochylenia molekuł w warstwie równa 45° , co ma istotne znaczenie w podjętych badaniach. Zamieszczona informacja dotycząca wszystkich stosowanych mieszanin ciekłokrystalicznych jest bardzo szczegółowa, jednak przydatne byłoby przedstawienie danych dotyczących przejść fazowych, w szczególności temperatury klarowania i zakresu współistnienia faz ciekłokrystalicznej i izotropowej tych mieszanin.

Rozdział czwarty zawiera informacje dotyczące metod badawczych stosowanych w pracy doktorskiej. W tej części rozprawy zaprezentowano wykorzystywaną komórkę ciekłokrystaliczną typu „sandwich”, której szklane płytki pokryte zostały przewodzącymi warstwami ITO i orientującymi warstwami poliimidowymi. W pracy brakuje jednak informacji, czy komórki te zostały wykonane w laboratorium na miejscu, czy zakupione w firmie zewnętrznej, co może sugerować odnośnik w podpisie pod Rys.10. Następnie omówiona została metoda wyznaczenia zmiany fazy wiązki światła laserowego przechodzącej przez komórkę ciekłokrystaliczną na podstawie pomiaru transmisji dla wzajemnie

równoległego i prostopadłego ustawienia osi optycznych polaryzatora i analizatora i dla osi optycznej ciekłego kryształu tworzącej kąt równy 45° z osią optyczną analizatora. Metoda ta, nazywana dalej metodą transmisyjną została wykorzystana w badaniach mieszanin nematycznych i ferroelektrycznej. Najobszerniejszą część rozdziału stanowi omówienie metody wykorzystującej zbudowany interferometr, umożliwiającej pomiar dynamicznej zmiany fazy wiązki świetlnej przechodzącej przez komórkę ciekłokrystaliczną. Metoda interferometryczna była stosowana w badaniach komórek wypełnionych nematycznymi i ferroelektrycznym ciekłymi kryształami. Część omówionych zagadnień, dotyczących w szczególności zestawienia i kalibracji układu interferometrycznego służącego do badania zmiany fazy wiązki świetlnej w komórkach ciekłokrystalicznych sterowanych przebiegami napięciowymi o różnym kształcie (trójkątnym, sinusoidalnym), stanowi oryginalny wkład doktorantki do rozprawy doktorskiej. W rozdziale przedstawiona została koncepcja teoretyczna układu interferometrycznego, zgodnie z którą dynamiczną zmianę fazy fali świetlnej w komórce ciekłokrystalicznej można wyznaczyć na podstawie zmian intensywności obrazu dyfrakcyjnego rejestrowanej w dwóch odseparowanych od siebie fotodiodach umieszczonych w płaszczyźnie Fouriera. Koncepcja ta była już wcześniej prezentowana w **publikacjach 1 i 3**, na których opiera się rozprawa doktorska. Omówiona została również praktyczna realizacja układu pomiarowego, którego schemat i zdjęcie zamieszczono w rozprawie. Dużą część rozdziału stanowi sam opis zestawienia układu optycznego i jego kalibracji, w czym, jak już wspomniano, aktywnie uczestniczyła doktorantka. Jak wynika z tego opisu, procedura ta nie jest trywialna i wymaga dobrej znajomości teoretycznej koncepcji układu pomiarowego, a także jest związana ze znacznym nakładem czasu na jej realizację. Zaprezentowane w pracy informacje dotyczące kalibracji uwiarygadniają poprawność działania zbudowanego układu interferometrycznego. Ostatnią część rozdziału dotyczącego metod pomiarowych stanowi krótka informacja na temat wyznaczania części rzeczywistej i urojonej przenikalności dielektrycznej ciekłego kryształu w kondensatorze płaskim na podstawie zmierzonych pojemności elektrycznej i przewodnictwa elektrycznego dla różnych częstotliwości pola pomiarowego.

W rozdziale piątym omówiono wyniki badań mieszanin NLC i FLC dotyczących m.in. zmiany fazy wiązki świetlnej w komórce ciekłokrystalicznej w zależności od amplitudy i częstotliwości napięcia sterującego. Na podstawie pomiarów zmiany fazy fali świetlnej dla czterech mieszanin NLC (5005, 5005A, 5005B, 5005C) metodą transmisyjną, z wykorzystaniem do sterowania napięcia o przebiegu prostokątnym o częstotliwości 1 kHz i amplitudzie od 0 V do 15 V, stwierdzono, że dla około 9 V zmiana fazy wiązki świetlnej wynosi 4π . W przypadku pomiarów zmiany fazy dla mieszanin NLC wykonywanych z wykorzystaniem układu interferometrycznego stosowano złożony dwuczęstotliwościowy sposób sterowania komórką ciekłokrystaliczną. Pełen okres sygnału napięciowego o przebiegu prostokątnym składał się w tym przypadku z dwóch połówek o różnych częstotliwościach napięcia sterującego. W pierwszej połowie okresu częstotliwość wynosiła 1 kHz, a w drugiej mogła być zmieniana w zakresie od 3 kHz do 50 kHz. Zrealizowano dwie serie pomiarowe,

pierwszą dla sygnału, w którym w pierwszej połowie cyklu zmieniano amplitudę w zakresie od 0 V do 10 V, a druga połowa cyklu była wygaszona oraz drugą serię, w której amplituda pierwszej i drugiej połowy cyklu była taka sama i równa 6 V, ale druga połowa miała zmienianą częstotliwość w podanym wyżej zakresie. Dla pierwszej serii pomiarowej zaobserwowano zależną od amplitudy napięcia dynamiczną zmianę fazy dochodzącą do około 4π . W drugiej serii pomiarowej maksymalna dynamiczna zmiana fazy nie osiągała już tej wartości i różniła się istotnie dla poszczególnych mieszanin nematycznych. Występujące dla poszczególnych NLCs różnice dotyczące dynamicznej zmiany fazy są wynikiem zróżnicowanych właściwości dielektrycznych tych mieszanin, a w szczególności różnych częstotliwości przejścia. Jak wynika z przedstawionych wykresów, dla obu sposobów sterowania komórką ciekłokrystaliczną uzyskano dobrą gradację poziomów szarości, co pozwala rozważać potencjalne aplikacje tego typu urządzeń. Warto dodać, że w przypadku sterowania częstotliwościowego maksymalna zmiana fazy osiągnięta jest w sposób bardziej stabilny niż dla sterowania amplitudowego.

Badane mieszaniny nematyczne zawierają trzy podstawowe grupy składników, które różnią się między sobą właściwościami dielektrycznymi. Przy projektowaniu mieszanin ciekłokrystalicznych pod kątem ich zastosowań optoelektronicznych można posługiwać się metodą spektroskopii (relaksacji) dielektrycznej w celu określenia takich parametrów, jak np. czas relaksacji dielektrycznej czy częstotliwość przejścia w powiązaniu z częstotliwościową zależnością anizotropii dielektrycznej. W ramach pracy doktorskiej badania dielektryczne przeprowadzono dla mieszanin nematycznych (wyniki przedstawiono w **publikacji 2**). W przypadku urządzeń optoelektronicznych wykorzystujących ciekłe kryształy istotny wpływ na ich parametry ma temperatura. W rozprawie omówiono wpływ zmiany temperatury na zmianę fazy wiązki świetlnej w komórce wypełnionej mieszaniną nematyczną 5005 sterowanej napięciem o przebiegu prostokątnym o różnej częstotliwości. Badania pokazały, że wraz ze wzrostem temperatury zakres możliwego wysterowania zmiany fazy maleje i jednocześnie maleje czas odpowiedzi będący sumą czasów włączania i wyłączania (wyniki przedstawiono w **publikacji 4**). W ramach pracy doktorskiej omówiono również wyniki testów na stabilność chemiczną mieszanin nematycznych eksponowanych na promieniowanie ultrafioletowe, które potwierdziły degradację badanych mieszanin w takich warunkach (wyniki przedstawiono w **publikacji 4**).

Metodę transmisyjną pomiaru zmiany fazy fali świetlnej zastosowano również dla mieszaniny ferroelektrycznej W-212. W tym przypadku do komórki ciekłokrystalicznej przykładano napięcie zmienne o przebiegu prostokątnym o stałej amplitudzie równej 20 V i częstotliwości zmienianej w zakresie od 5 Hz do 200 Hz. Dla komórki wypełnionej FLC stan stabilny odpowiadał dwóm sytuacjom, w których wartość napięcia wynosiła +10 V lub -10 V, czyli gdy dyrektor tworzył z osią optyczną polaryzatora kąt 0° lub 90° (**publikacja 5**). Badania pokazały, że graniczna częstotliwość gwarantująca pełne wysterowanie komórki przy napięciu 20 V wynosi 50 Hz. Częstotliwość tę można zwiększyć zwiększając napięcie, co powoduje zmniejszenie czasu przełączania, jednak stosowanie zbyt wysokich

napięć nie wydaje się optymalnym rozwiązaniem. Pomiary dynamicznej zmiany fazy dla mieszaniny ferroelektrycznej W-212 wykonano również z wykorzystaniem układu interferometrycznego (**publikacja 5**). W tym przypadku zastosowano napięcie sterujące o takiej samej charakterystyce jak w metodzie transmisyjnej. Podobnie jak poprzednio tu również stwierdzono, że zmiana fazy wiązki świetłej w komórce bardzo dobrze odtwarza przebieg sygnału sterującego, aż do osiągnięcia częstotliwości równej 20 Hz. Dla częstotliwości równej 50 Hz maksymalna zmiana fazy osiąga wartość $0,9\pi$, co oznacza brak pełnego wysterowania komórki. Granicę częstotliwości, dla której uzyskiwana jest pełna zmiana fazy (π) można przesuwac zwiększając amplitudę napięcia, jednak zwiększanie napięcia powyżej wartości progowej dla zadanej częstotliwości nie powoduje zwiększania zmiany fazy. Dla rozważanej komórki z FLC sprawdzono także, jak stan polaryzacji fali świetlnej padającej na komórkę ciekłokrystaliczną (polaryzacja liniowa horyzontalna, polaryzacja liniowa pod kątem 45° , polaryzacja kołowa prawoskrętna) wpływa na zmianę fazy tej fali. Stwierdzono, że polaryzacja fali na wejściu nie ma znaczącego wpływu na zmianę fazy fali w komórce.

Rozdział szósty zawiera obszernie podsumowanie wyników uzyskanych w ramach pracy doktorskiej. Wskazano w nim na potencjalną użyteczność zestawionego układu interferometrycznego do badania zmiany fazy wiązki świetlnej w komórkach ciekłokrystalicznych, a także na korzystne z punktu widzenia zastosowań optoelektronicznych właściwości badanych mieszanin nematycznych i ferroelektrycznych. Na zakończenie doktorantka podkreśliła swój oryginalny wkład do rozprawy, który obejmował przede wszystkim zestawienie i uruchomienie układu interferometrycznego oraz optymalizację jego parametrów, charakteryzację mieszanin nematycznych i mieszaniny ferroelektrycznej, a także przeprowadzenie badań przedstawionych w rozdziale 5 pracy doktorskiej.

Podsumowując, stwierdzam, że postawiona teza pracy doktorskiej została dobrze uzasadniona przez materiał badawczy zawarty w rozprawie. Zrealizowane zostały również cele badawcze, sformułowane we wprowadzeniu do rozprawy. Praca zawiera bogaty materiał eksperymentalny i prezentuje wysoki poziom merytoryczny. Z obowiązku nałożonego na recenzenta, muszę jednak wskazać na występujące w niej, szczególnie w części prezentującej wyniki, dość liczne błędy stylistyczne. Nie umniejsza to jednak wartości merytorycznej pracy. Uwagi krytyczne dotyczące pracy zostały przedstawione wcześniej w niniejszej recenzji. Doktorantka może odnieść się do nich w trakcie obrony rozprawy doktorskiej.

Przedstawiona przez mgr inż. Aleksandrę Dominikę Walewską rozprawa doktorska pt. „Charakteryzacja innowacyjnych materiałów mezogenicznych przeznaczonych do kontroli właściwości wiązki świetlnej” w formie maszynopisu książki spełnia wymagania ustawowe dotyczące rozpraw doktorskich i w związku z tym wnoszę o jej dopuszczenie do publicznej obrony.