

Opinia

o rozprawie doktorskiej mgr inż. Pauliny Ziei pt.

„Indukcja fazy smektycznej A w mieszaninach związków ciekłokrystalicznych o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej”

Promotor prof. dr hab. inż. Marzena Tykarska

Ciekłe kryształy w ciągu ponad 130 lat od ich odkrycia przeszły metamorfozę od ciekawostki naukowej do materiału powszechnie stosowanego w wielu urządzeniach optycznych. Jednym z ważnych nurtów w pracach dążących do udoskonalenia tych urządzeń jest technika adresowania dwiema częstotliwościami pozwalająca na skrócenie czasu reakcji i symetryzację czasu przełączania. Kluczowym problemem jest w tym przypadku wytworzenie odpowiedniej mieszaniny nematycznej, którą można otrzymać łącząc związki o ujemnej i dodatniej anizotropii dielektrycznej. Metoda ta nie zawsze jest jednak skuteczna, ponieważ często w powstałych mieszaninach ma miejsce indukcja niepożądanych (w tym przypadku) faz smektycznych. Mgr inż. Paulina Zieja w ramach pracy doktorskiej postanowiła wyjaśnić przyczyny tego zjawiska.

Indukcja nowych faz w mieszaninie związków ciekłokrystalicznych, z których żaden sam nie tworzy takiej fazy, jest znanym zjawiskiem i była badana w różnych układach mezogenów polarnych, niepolarnych, a także w systemach mieszanych. Oczywiście jest ona pochodną specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych, a zatem u jej podłoża mogą leżeć takie zjawiska jak powstawanie wiązania wodorowego lub kompleksów *charge transfer*, ale swój udział mają też interakcje typu dipolowego i siły van der Waalsa. Doktorantka zajęła się tym problemem w kontekście mieszanin sterowanych dwiema częstotliwościami, a zatem odpowiadających określonym wymaganiom co do właściwości fazy nematycznej: anizotropii dielektrycznej, lepkości, dwójłomności, i oczywiście temperatury przejść fazowych. Obiektem badań mgr inż. Pauliny Ziei były mieszaniny dwuskładnikowe złożone z komponentów o dodatniej i ujemnej anizotropii. W molekułach o

wydłużonym kształcie dodatnią wartość anizotropii zapewnia usytuowanie momentu dipolowego zbliżone do długiej osi cząsteczki, co z reguły wynika z występowania polarnych podstawników terminalnych. Natomiast obecność elektronoakceptorowych podstawników lateralnych generuje moment dipolowy prostopadły do głównej osi cząsteczki, czego skutkiem jest ujemna wartość anizotropii dielektrycznej. W przypadku związków niepolarnych anizotropia dielektryczna związana jest raczej z polaryzowalnością.

W Instytucie Chemii WAT otrzymano wiele związków obydwu typów, więc Doktorantka miała olbrzymi wybór materiału badawczego i wykorzystwała szeroki wachlarz substancji ciekłokrystalicznych. Były to z jednej strony pochodne bifenylu, cykloheksylobifenylu i bistolany z podstawnikami terminalnymi takimi jak fluorowy, trifluorometoksyłowy, cyjanowy i izotiocyanianowy oraz łańcuchem alkilowym w przeciwległej pozycji, a z drugiej związki o zbliżonych rdzeniach z dwoma terminalnymi łańcuchami alkilowymi/alkoksyłowymi oraz lateralnymi atomami fluoru lub podstawnikami cyjanowymi. Większość badanych składników tworzyła enancjotropową fazę nematyczną; tylko nieliczne wykazywały bezpośrednie przejście z fazy krystalicznej do izotropowej. Wybór dokonywany był spośród 67 związków o dodatniej anizotropii i 35 charakteryzujących się w większości ujemną anizotropią. Na tej bazie Doktorantka przygotowywała 216 dwuskładnikowych mieszanin, dla których wykonała wykresy równowag fazowych. W wielu przypadkach faktycznie powstawała faza smektyczna (z reguły SmA), a miarą jej trwałości była temperatura maksymalnej stabilności (T_{max}). Wzory badanych związków wraz z odpowiednimi (rozsądnie skonstruowanymi) akronimami przedstawiono w tabelach 3 i 4.

W pracy tego typu kluczowym problemem jest właściwe zaplanowanie eksperymentu pozwalające na sformułowanie najtrafniejszych uogólnień. Nie jest to łatwe zadanie, tym bardziej, że dla obu grup związków mamy do czynienia z wieloma zmiennymi – budowa rdzenia, podstawniki terminalne i lateralne oraz długości grup alkilowych. Autorka podjęła próbę przeanalizowania tych wszystkich elementów starając się tak dobierać substraty, żeby rezultaty były możliwie reprezentatywne i porównywalne.

W grupie związków o dodatniej anizotropii poddano analizie wpływ budowy rdzenia i jego podstawienia atomami fluoru, oraz wpływ rodzaju grupy terminalnej na indukcję fazy SmA. Badanie roli struktury rdzenia mezogenicznego prowadzono w układach w których jeden składnik mieszaniny stanowił wybrany mezogen z grupy „dodatniej” a punktem odniesienia był związek A.5.5 należący do grupy „ujemnej”. Grupą terminalną najsilniej smektogenną z reguły był podstawnik trifluorometoksyłowy. I głównie na przykładzie związków z tą grupą terminalną badano następnie smektogenność mieszanin z mezogenami z grupy „ujemnej”. Generalnie wnioski z tej części rozprawy pokrywają się z dotychczasową wiedzą na temat stanu ciekłokrystalicznego: powstawaniu fazy smektycznej sprzyja wzrost długości cząsteczek (w tym rdzenia) i zmniejszenie ich szerokości. Długość łańcuchów

alkilowych/alkoksylowych miała niewielki wpływ, ale trzeba zauważyć, że zawierały one co najwyżej pięć atomów węgla. Dość zrozumiały wydaje się też wpływ rodzaju i położenia podstawników – smektogennie działa wzrost składowej równoległej momentu dipolowego dla związków „dodatnich” i zmniejszenie składowej prostopadłej w obu przypadkach. Wyniki powyższych badań były spójne z badaniami kalorymetrycznymi i pomiarami entalpii odpowiednich przemian, a rentgenografia potwierdziła że faza smektyczna A jest jednowarstwowa. Autorka podejmuje próbę dokładnej korelacji uzyskanych wykresów fazowych z budową cząsteczek wchodzących w skład mieszaniny rozważając wielką ilość otrzymanych wyników. Z własnego doświadczenia wiem, że znalezienie uniwersalnych uogólnień dla tak szerokiej bazy danych nie jest proste. Wobec tego może jednak należało oprzeć się pokusie wykorzystania wszystkich dostępnych możliwości na rzecz jedynie reprezentatywnych lub bardziej porównywalnych przykładów. W przeciwnym wypadku można dojść do sprzecznych wniosków. Np. z fragmentów na str. 130 i tab. 34 oraz na str.135 w tab. 36 porównując związki o parami zbliżonych strukturach C i D oraz W i H wynika, że w pierwszym przypadku powstawanie fazy smektycznej jest w większym stopniu promowane związek o większym poprzecznym momencie dipolowym (C, bo w D momenty poprzeczne znoszą się wzajemnie), a w drugim przez związek bez podstawników lateralnych, a zatem z mniejszym momentem poprzecznym (H). Prawdopodobnie wynika to z różnej budowy rdzenia współtworzących mieszaniny związków z polarną grupą terminalną $XI.OCF_3$ i $I.OCF_3$ – różniły się zarówno strukturą jak i długością. Takie komplikacje pojawiają się kilka razy i dowodzą złożoności interpretacji, w której trzeba uwzględnić wiele parametrów.

Kończąc omawianie eksperymentów chciałabym jeszcze zwrócić uwagę na pewną niekonsekwencję w ich opisie. Tytuł pracy podkreśla różnicę w znaku anizotropii składników mieszaniny, a Autorka definiuje badane substancje naprzemiennie jako związki o dodatniej anizotropii dielektrycznej czyli związki z polarną grupą terminalną (tab.3) i związki o ujemnej anizotropii to znaczy z terminalnymi grupami niepolarnymi (tab.4). Domyślam się, że był to zabieg stylistyczny, ale czy na pewno są to synonimy? Konsekwencją obecności grupy polarnej jest trwały podłużny moment dipolowy cząsteczki, a więc dodatni znak anizotropii dielektrycznej, natomiast same terminalne podstawniki niepolarne nie przesądzają o znaczniejszym ujemnym znaku tej anizotropii. Obie te wielkości zostały z resztą teoretycznie obliczone w drugiej części pracy.

Oprócz omówionej już części laboratoryjnej Doktorantka postanowiła przy pomocy metod chemii kwantowej (program Scigress z wykorzystaniem metody DFT) obliczyć dla badanych związków parametry istotne z punktu widzenia oddziaływań międzycząsteczkowych. Korelacja tych wyników z eksperymentem ułatwia zrozumienie i wyjaśnienie pewnych

prawidłowości i tendencji do występowania w mieszaninach fazy smektycznej. Wykonane zostały następujące obliczenia:

- *długości cząsteczek i rdzeni mezogenicznych*. Z porównania z eksperymentem wynika, że indukcji fazy smektycznej nie powinny powodować charakteryzujące się dodatnią anizotropią cząsteczki o długości mniejszej niż 2 nm i rdzeniu poniżej 1 nm, natomiast jeżeli chodzi o związki o ujemnej anizotropii te wartości są nieco mniejsze.

- *szerokości i objętości cząsteczek*, przy czym okazało się, że szczególnie istotny jest iloraz ich długości i szerokości (l/s). Otrzymano istotne ograniczenia liczbowe. Dla związków z polarną grupą funkcyjną faza smektyczna nie powstaje w przypadku l/s mniejszego niż 4, natomiast dla drugiej grupy granica ta leży poniżej 3,87. Co ciekawe obecność lateralnych atomów fluoru jedynie w niewielkim stopniu wpływała na tę proporcję. Warto też zauważyć, że dla związków często wykorzystywanych w części laboratoryjnej (A.5.5 i I.OCF₃.5) relacja ta przekraczała 6, przez co mogły się one odznaczać szczególnie silną tendencją do generowania fazy smektycznej.

- *momentu dipolowego*. W przypadku modelowych pierścieni benzenowych obliczono, że największy wpływ ma tu grupa cyjanowa i trifluorometylowa. W rzeczywistych mieszaninach układu to się różnicuje ze względu na inne różnice w budowie. Na przykład zgodnie z rys.102 str.185 ekstremum indukcji w konkretnych układach stwierdzono dla związków o dodatniej anizotropii z podstawnikami trifluorometoksyłowymi, których moment dipolowy wynosił ok 6-7D. Szkoda, że nie ma danych w przypadku związków I i IV z grupą cyjanową. Obliczone momenty dipolowe dla związków z polarnymi grupami terminalnymi rzeczywiście wskazują przewagę momentu równoległego do osi cząsteczki, chociaż niektóre z nich mają nawet dwa lateralne podstawniki fluorowe. Dla związków o podstawnikach alkilowych lub alkoksyłowych przeważa moment poprzeczny. Moment dipolowy z pewnością jest istotny z punktu widzenia uporządkowania smektycznego. Szczególnie jest to ważne, w grupie związków, które Autorka nazywa związkami z grupami niepolarnymi, nie wnikając jaka jest naprawdę wartość ich anizotropii podłużnej i poprzecznej. Myślę że pewne wątpliwości mogą budzić związki A,D i U,W,Y,Z. Dwa pierwsze mają wprawdzie dwa lateralne podstawniki fluorowe, ale są one tak umieszczone (2',5'), że ich momenty dipolowe powinny się znosić. Zgodne jest to z obliczeniami: wg tabeli 86 na str. 193 związki D.3.3 i A.5.5 mają zerowy podłużny moment dipolowy, a poprzeczny rzędu 0,2D. Natomiast związki C.3.3 i O.5.5 (o analogicznych rdzeniach, ale posiadające lateralne podstawniki po jednej stronie pierścienia) mają poprzeczny moment dipolowy 2,45 i 6,93 odpowiednio i to znajduje odbicie w wielkości zmiany T_{max} w porównaniu z D i A. Czy zatem badanie oddziaływań tych związków (A,D itd.) daje rezultaty w pełni porównywalne z innymi, a trzeba pamiętać, że związek A.5.5 wchodził w skład wielu mieszanin.

- *polaryzowalności*. Zmiany polaryzowalności pod wpływem modyfikacji polegających na wyeliminowaniu z rdzenia poszczególnych elementów były zgodne z oczekiwaniami, natomiast okazało się, że najsilniej wpływająca na polaryzowalność grupa izotiocyjanianowa słabiej generuje fazę smektyczną niż trifluorometoksylova, a obecność potrójnego wiązania osłabia tę zdolność (str. 221). Generalnie jednak zmiany polaryzowalności składników też nie korelują się jednoznacznie ze smektogennością układu (tab. 116 związku D i C mają zbliżoną polaryzowalność a różnica w T_{max} wynosi 20 °C).

- *ładunków cząstkowych i potencjału elektrostatycznego*. Modele przedstawiające rozkład ładunków w związkach z polarną grupą końcową (rys. 107) wskazują na nagromadzenie ładunku ujemnego w obrębie podstawników takich jak fluorowy i trifluorometoksyłowy oraz w otoczeniu wiązania potrójnego, ale warto zauważyć, że w związkach bez podstawników lateralnych ładunek ujemny pojawia się także w rejonie alifatycznym cząsteczki (pierścienie cykloheksanowe, alkil), co może mieć wpływ na powstawanie smektyków. Autorka skupia się na zmianach ładunku w rdzeniu (str. 229), a przy warstwowym uporządkowaniu w grę wchodzi uporządkowanie całych cząsteczek.

- *energii oddziaływania między cząsteczkami*. Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy energią tworzenia asocjacji z dwóch różnych cząsteczek a stopniem indukcji fazy smektycznej.

Autorka drobiazgowo analizuje rezultaty obliczeń konfrontując je z wynikami eksperymentów i bardzo często znajduje wyjątki od proponowanych przez siebie reguł. Nie jest to zaskakujące, bo na rezultaty badań składa się tak wiele zmiennych, że trudno uniknąć ich superpozycji, a co gorsza okazało się, że te najkorzystniejsze z aplikacyjnego punktu widzenia przejawiają znaczną tendencję do generowania faz smektycznych. Niemniej jednak udało się znaleźć pewne wskazówki praktyczne dotyczące materiałów nadających się do mieszanin podwójnego adresowania. W obu grupach szczególnie korzystne okazały się związki posiadające w rdzeniu element tolanu oraz grupę izotiocyjanianową jako podstawnik polarny (wśród związków o dodatniej anizotropii). Poza tym istotny jest odpowiedni dobór stężeń składników, tak by operować poza obszarem indukcji fazy SmA - możliwość tę stwarza ponad 200 wykresów fazowych zamieszczonych na końcu rozprawy.

Drugą stroną problemu było sprecyzowanie przyczyn i warunków w których powstaje faza smektyczna w tych układach. Decydującą rolę odgrywa budowa cząsteczek, a przede wszystkim ich rdzeń mezogeniczny i podstawniki terminalne, ale szczegóły zależą też od obecności innych elementów budowy. Indukcja fazy smektycznej nie ma miejsca gdy jeden składnik jest związkiem dwupierścieniowym lub ma zbyt mały podłużny moment dipolowy. Autorka sugeruje, faza smektyczna tworzy się pod wpływem oddziaływań akceptorowo-donorowych (powstaje słaby kompleks *charge-transfer*) i dipolowych pomiędzy cząsteczkami obu związków. Na pewno słuszne są przemyślenia dotyczące momentu dipolowego

i polaryzowalności cząsteczek poparte obliczeniami energii oddziaływań międzycząsteczkowych.

W rozważaniach nad powstawaniem fazy smektycznej w związkach (pojedynczych) ciekłokrystalicznych dużą wagę przywiązuje się do tzw. separacji faz np. mówi się o sztywnym rdzeniu mezogenicznym i giętkim łańcuchu terminalnym. Oceniając oddziaływania poszczególnych elementów cząsteczek można także posłużyć się parametrami rozpuszczalności Hildebrandta. Szczególną pozycję w takich dyskusjach zajmują podstawniki fluorowe, które bardzo różnią się od tradycyjnych elementów cząsteczek mezogenicznych. Być może taki efekt, oprócz polarności, leży u podstaw szczególnej skłonności do indukowania faz smektycznych w przypadku związków z podstawnikiem trifluorometoksylowym. Natomiast bardziej polaryzowalna grupa izotiocyjanianowa (rys. 109 i 111) rekompensuje częściowo ładunki nagromadzone w alifatycznej części cząsteczki i ułatwia uporządkowanie warstwowe. Z kolei ładunek ujemny skupiony wokół wiązania potrójnego w tolanach ma działanie odpychające i destabilizuje fazę smektyczną.

Interesujące wydają się jeszcze dwa problemy:

- czy istnieje jakaś wyraźna korelacja pomiędzy składem mieszaniny odpowiadającym T_{\max} i budową cząsteczek – to potwierdzałoby hipotezę o powstawaniu kompleksu *charge-transfer*.

- na ile istotna jest wielkość prostopadłego momentu dipolowego w cząsteczkach o ujemnej anizotropii – w badanych związkach różni się ona od 0,2 do 7.

Recenzowana rozprawa składa się z typowych elementów. W części literaturowej Autorka przedstawiła bardzo kompetentnie tematykę rozwijaną dalej w doktoracie, nie powtarzając przesadnie ogólnie znanych wiadomości o ciekłych kryształach. Po krótkim opisie wykonanych eksperymentów zamieszczono szczegółowe rozważania na temat wpływu poszczególnych elementów struktury na właściwości mieszanin dwuskładnikowych, starannie ilustrowane tabelami, wykresami i wzorami. Całość była stosunkowo łatwa do śledzenia mimo tak wielkiego nagromadzenia danych, a każdy fragment kończył się cząstkowym podsumowaniem. Podobnie wyglądała relacja z wykonanych obliczeń. Wszystkie dane zamknęły się w 133 tabelach i 113 rysunkach! Co więcej na końcu załączono zestawienie wykresów równowag fazowych i zestawienie wyników obliczeniowych dla badanych związków – szczególnie to ostatnie było przydatne do porównań. Spis cytowanej literatury zawiera ok. 200 pozycji, zarówno bieżących jak i ważnych historycznie. Nie wiadomo tylko dlaczego tytuły artykułów podano tylko dla niektórych pozycji. Od strony edytorskiej rozprawa została przygotowana niezwykle starannie; o kilku drobnych literówkach nie warto wspominać.

Podsumowanie

Rozprawa doktorska mgr inż. Pauliny Ziei dotyczy ważnych problemów zarówno praktycznych jak i teoretycznych i należy podkreślić, że w obu aspektach Doktorantka wniosła wiele nowych przemyśleń i wskazówek. Powstały one na bazie imponującego materiału eksperymentalnego oraz wielkiej ilości obliczeń, które były bardzo przydatne w interpretacji danych doświadczalnych. Uzyskane wyniki niewątpliwie przyczynią się do lepszego zrozumienia istoty oddziaływań międzycząsteczkowych w fazach ciekłokrystalicznych. Nie na wszystkie pytania udało się znaleźć odpowiedzi, ale to powinno stanowić zachętę do dalszej pracy.

Na dotychczasowe osiągnięcia Doktorantki składają się także cztery publikacje naukowe (dwie w *Liquid Crystals*, jedna w *Phase Transitions* i jedna w Biuletynie WAT), a także liczne (12) komunikaty na konferencjach krajowych (7) i zagranicznych (5).

Zwracam się zatem do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Wojskowej Akademii Technicznej o dopuszczenie rozprawy mgr inż. Pauliny Ziei do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dyscyplinie nauki chemiczne. Uwzględniając tak staranne i rzetelne przygotowanie rozprawy doktorskiej wnoszę ponadto o wyróżnienie jej Autorki.

E. Biśeda-Floryanowicz