

dr hab. Zbigniew Galewski E.prof. U.Wr.

Wrocław, 26 luty 2023 r.

Wydział Chemii

Uniwersytet Wrocławski

50-383 Wrocław, ul. Joliot-Curie 14

tel. 071-3757235

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Pauli Zieji zatytułowanej:

„Indukcja faz smektycznych w mieszaninach związków ciekłokrystalicznych o dodatniej i ujemnej anizotropii dielektrycznej” wykonanej pod opieką naukową prof. Dr hab. Marzeny Tykarskiej w Instytucie Chemii WAT.

Przedstawiona do recenzji Rozprawa Doktorska powstała w Zakładzie Chemii na Wydziale Nowych Technologii i Chemii WAT pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Marzeny Tykarskiej, w tradycji już 50-cioletnich badań tej zasłużonej placówki naukowej, i poświęcona jest niezwykle interesującym zagadnieniom wpływu struktury substancji nematogenych na indukcję faz smektycznych w układach binarnych z przeznaczeniem do podwójnego adresowania, a co uważane jest aplikacyjnie za efekt szkodliwy. Ten kierunek badań fizykochemicznych zespołu możliwy był dzięki dostępowi do niezwykle bogatego zbioru substancji mezogennych syntezowanych w przeciągu ostatniego półwiecza pod kierownictwem profesora Dąbrowskiego oraz obecnie profesora Kuli.

Rozprawa pomimo niezwyklej obszerności, gdyż liczy aż 314 stron, napisana jest zwięźle i poświęcona jest przede wszystkim badaniu diagramów fazowych, w których w sposób systematyczny zamieniane były praktycznie wszystkie podstawniki molekuł kalamitycznych. Indukowaną fazę smektyczną A zidentyfikowano głównie metodą POM i jest to podstawowa metoda badawcza zastosowana w tej pracy. Dodatkowo celem potwierdzenia tych właściwości użyto metody kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz techniki rozpraszania promieni roentgenowskich (XRD). Bardzo ważną częścią rozprawy są obliczenia kwantowo-mechaniczne, które również można uznać za eksperyment obliczeniowy.

W pracy można wyraźnie wyodrębnić 3 główne części; wstęp literaturowy, badania diagramów fazowych oraz obliczenia kwantowo-mechaniczne. Oczywiście w pracy zawarty jest również bardzo jasno przedstawiony cel pracy, dopełniające badania fizykochemiczne (DSC, XRD), wnioski oraz bogata literatura przedmiotu.

Część literaturowa została podzielona na 4 podrozdziały. W pierwszym, bardzo zwięźle zostały opisane rodzaje mezofaz kalamitycznych, bez uwzględnienia faz kubicznych. Natomiast szczegółowo przedstawiono polimorfizm faz smektycznych oraz dodatkowo polimorfizm fazy smektycznej A. Są to zagadnienia istotne dla tej rozprawy. Druga część definiuje takie pojęcia, również ważne dla pracy, jak anizotropia optyczna, anizotropia przenikalności elektrycznej, polaryzowalność oraz przedstawia krótki przegląd współczesnych metod obliczeniowych chemii kwantowej. Kolejna część, najciekawsza ze względu na swój zakres, przedstawia zagadnienia związane z nieliniowością diagramów fazowych substancji faz mezogennych, z uwzględnieniem ich polarności, problemy indukcji nowych mezofaz oraz zjawisko faz powracających. Ta część ze względu na swój głęboki zakres jest prawie gotową publikacją przeglądową, co najmniej do czasopisma *Wiadomości Chemiczne*. Chociaż po drobnych poprawkach i pełniejszego uwzględnieniu dorobku Zakładu Chemii WAT (w tym 3 habilitacji) chętnie przeczytałbym taką publikację w *Liquid Crystal Review* czy *Chemical Review*. Ostatnia część tego rozdziału to bardzo zwięźle przedstawienie techniki adresowania dwiema częstotliwościami oraz ich znaczenie w technologii LCD, istotne parametry techniczne oraz przykłady konkretnych mieszanin wytworzonych w WAT.

Rozdział ten został bardzo ładnie zredagowanych, aczkolwiek doktorantka nie ustrzegła się kilku niedociągnięć:

- 1) Rysunki z publikacji z napisami angielskimi są zbyt małe; i stąd najprawdopodobniej na rys. 20 znalazł się niepotrzebny podpis angielski.
- 2) Bardzo niekonsekwentnie doktorantka stosuje w tej części nazewnictwo związków chemicznych. Tam gdzie sama tworzy nazwy są one prawidłowe, natomiast często przepisuje je w postaci użytej w oryginalnym artykule, co nie do końca brzmi współcześnie. Najbardziej przeszkadza mi stosowanie wyrażenia n-alkil.
- 3) Na stronie 50-tej doktorantka niedokładnie przedstawiła początki historii badań ferroelektryczności. Istotnie odkrycia tego zjawiska dokonał w 1920 roku Valasek, z czego niesłychanie są dumni nasi prascy przyjaciele z Czeskiej Akademii Nauk. Ale cytowana praca opisuje badania fazy krystalicznej soli Seignette'a. Natomiast ferroelektryczność fazy ciekłokrystalicznej została odkryta 55 lat później, dopiero w roku 1975.

4) Bardzo niezręcznie dobrane są indeksy we wzorach na stronie 58. Skoro mamy 3 niezależne parametry: stężenie, kierunek orientacji oraz częstotliwość to wzory byłyby czytelniejsze z trzema indeksami.

Główną część rozprawy, część eksperymentalną, rozpoczyna krótki rozdział 5 zawierający listę 102 związków użytych w pracy oraz opisujący 4 techniki badawcze zastosowane w niniejszej rozprawie.

Za najważniejszą część tej pracy doktorskiej uważam rozdział 6, przedstawiający wyniki badań mieszalności układów binarnych, w systematyczny sposób dobieranych mieszanin tych 102 mezogenów. Doktorantka wykonała gigantyczną, można powiedzieć benedyktyńska pracę sporządzając 206 diagramów fazowych. Już sam ten fakt jest niezwykłym osiągnięciem i zasługuje na wyróżnienie. Wszystkie diagramy wykonane są bardzo precyzyjnie, oczywiście w ramach możliwości stosowanych metod, na mieszaninach zawsze o tych samych składach. Umożliwia to łatwiejszą dyskusję uzyskanych wyników. Na wielu diagramach zostały zaznaczone obszary dwufazowe, z czego wnioskuje że w przypadku jego braku oznacza to tylko iż obszar ten leży poniżej dokładności pomiarów. Wszystkie, z wyjątkiem jednego, indukowane mezofazy to fazy smektyczne prostopadłe. Interesujące są również bardzo złożone wykresy z indukcją obu faz smektycznych A oraz E, które w sposób prawidłowy zostały zinterpretowane. Wykres obszaru występowania fazy smektycznej A można przybliżyć parabolą, a takie wykresy w termodynamice często opisuje się spinodą oraz binodą z charakterystycznym górnym punktem krytycznym. Czy w przeprowadzonych badaniach można stosować tę formalność?

Bardzo dobrze udokumentowany jest wpływ podstawników na zmianę głównych parametrów indukowanej fazy smektycznej. W badaniach wpływu długości łańcuchów alkilowych zauważyłem brak pochodnych z grupą metylową. Oznacza to najprawdopodobniej prosty fakt iż takiego związku nie syntezowano W Instytucie Chemii WAT. Czy jest jakiś tego powód? Opis badanych diagramów jest logiczny i przekonujący. Przy tak olbrzymim materiale znalazłem tylko jedną usterkę. Na stronie 128 doktorantka pisze iż na rys 78 związki różnią się ilością grup CN podczas gdy wszystkie badane związki posiadają dokładnie jedną grupę CN.

Końcowe liczne wnioski dotyczące warunków strukturalnych sprzyjających indukcji fazy smektycznej A są właściwe i z pewnością pomogą w tworzeniu nowych komercyjnych mieszanin. Natomiast w sposób krótki można by je przedstawić jako warunki zwiększające oddziaływanie międzycząsteczkowe pomiędzy składnikami.

Kolejny bardzo krótki rozdział 7, został poświęcony badaniom kalorymetrycznym, w którym doktorantka pokazuje iż wyniki obserwacji mikroskopowych POM są kompatybilne z wynikami kalorymetrycznymi DSC. W badaniach tych uzyskuje się jeszcze dodatkowy parametr, entalpię przemiany fazowej, który dodatkowo potwierdza dotychczasowe interpretacje. Badania efektów cieplnych są przedstawione tylko informacyjnie, gdyż jak rozumiem wymagają większej ilości mieszanin oraz badań w zakresie dużo niższych temperatur, co nie zawsze jest wykonalne. Przykładowy termogram na rysunku 91 w pełni potwierdza wyniki z rysunku 88.

Trzecią stosowaną przez doktorantkę metodą badawczą była technika XRD. Jest to obecnie jedna z najważniejszych metod badania mezogenów. Przedstawione wyniki pomiarowe (np. na rysunku 94) jasno pokazują stałość temperaturową oraz stężeniową grubości warstwy smektycznej. Nie oczekuję, zgodnie ze wzorem 26-tym, liniowej zmiany grubości warstwy smektycznej od sężenia. Uważam, że w mieszaninie dwóch molekuł o różnej długości grubość warstwy powinna odpowiadać długości dłuższej molekule. Natomiast znaczące zmniejszenie jej udziału odpowiadałoby raczej za destabilizację indukowanej fazy smektycznej. Tak rozumiem również przedstawione dalsze wyniki. Natomiast w pełni zgadzam się z końcowymi konkluzjami dotyczącymi rodzaju indukowanej fazy smektycznej oraz jej struktury.

Ostatnią częścią przeprowadzonych badań była dyskusja korelacji pomiędzy obliczonymi parametrami badanych molekuł a ich tendencją do indukcji fazy smektycznej A w mieszaninach. Obliczeń kwantowo-mechanicznych dokonano za pomocą programu SCIGRESS krakowskiej firmy FQS Poland. Ten łatwo dostępny program, stosunkowo prosty w obsłudze ze znakomitym wspomaganie twórców oprogramowania z krakowskiej centrali jest godnym polecenia narzędziem współczesnego chemika i pozwala w stosunkowo łatwy sposób uzyskać ilościowe wyniki dotyczące parametrów molekularnych metodami półempirycznymi. Doktorantka obliczyła dla 103 badanych substancji istotne parametry geometryczne (długość, szerokość, objętość) oraz parametry polarności (moment dipolowy oraz polaryzowalność). Również przeprowadziła obliczenia map gęstości ładunków cząstkowych oraz potencjału elektrostatycznego. Te parametry pozwoliły przedyskutować ilościowo zależność parametrów indukowanej fazy smektycznej od struktury wyrażonej ilościowo przez obliczone parametry, zestawione w załączniku 2. Tę część kończą obliczenia nadmiarowej energii oddziaływania dwóch składowych mieszaniny. Wyniki te jasno pokazują wartości energii tworzenia powstających kompleksów. Jedynym mankamentem jest fakt, iż obliczenia były przeprowadzone dla kompleksów typu 1:1, podczas, gdy w rozdziale 6-tym było pokazane, że większość

tworzonych kompleksów jest postaci 1:2. Na podstawie uzyskanych wyników doktorantka sformułowała 5 grup wniosków, które są wnioskami końcowymi pracy.

Rozprawę doktorską kończy niezwykle obszerny spis literatury (210 pozycji), który został w sposób właściwy wykorzystany w rozprawie. Mam tutaj tylko dwie uwagi. Po pierwsze powinniśmy unikać cytowania wyników pomiarów czy teorii tylko na podstawie prac przeglądowych. Np. str.8 odnośnik [2]. Oczywiście nie mam powodu wątpić w poprawność danych w przeglądowym artykule profesora Demusa, ale w innych przypadkach zdarza się, że w ten sposób cytowany artykuł dotyczy zupełnie innych zagadnień. Po drugie doktorantka jest niekonsekwentna w sposobie przedstawiania cytowanej literatury. Część artykułów zawiera tytuł, a w części jego brak. Być może to wynika z wcześniej sporządzonych spisów literatury dla różnych czasopism, które stawiają różne wymagania w tym względzie.

Podsumowując dotychczasowe rozważania mogę stanowczo stwierdzić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest pracą wybitną i niezwykle wartościową. Zauważone niedociągnięcia w niczym nie umniejszają wartości tej pracy. Doktorantka w oparciu o niezwykle bogaty materiał doświadczalny poparty licznymi obliczeniami chemii kwantowej bardzo przekonująco określiła korelacje pomiędzy strukturą mezogennych molekuł a ich tendencją do indukowania faz smektycznych w mieszaninach binarnych. Przedstawiony na początku rozprawy cel badawczy został w pełni zrealizowany, wyniki okazały się bardzo spójne i niezwykle ważne, również od strony aplikacyjnej. Uważam iż niniejsza rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r., poz. 574 z późn. zm.).

W związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego o dopuszczenie Pani mgr inż. Pauliny Zięji do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc jednocześnie pod uwagę niezwykle dużą ilość przeprowadzonych badań fizykochemicznych (216 diagramów fazowych) oraz obliczeń kwantowych (103 molekuł), niezwykle dużą ilość uzyskanych interesujących wyników, ich ogromne aplikacyjne znaczenie, wielość stosowanych technik pomiarowych oraz znaczący już dorobek naukowy, 4 opublikowane prace w renomowanych czasopismach naukowych, 5 prezentacji na konferencjach międzynarodowych, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.