



Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych
Wydział Chemiczny
Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Prof. dr hab. inż. Andrzej Miniewicz
Tel: +48(71) 320-35-00,
andrzej.miniewicz@pwr.edu.pl

Wrocław, dn. 23.01.2018 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pana mgr inż. Kamila Orzechowskiego

**pt. Właściwości optyczne światłowodowych struktur
z wypełnieniem ciekłokrystaliczną fazą błękitną**

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Kamila Orzechowskiego wykonana została na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej w Zakładzie Optyki i Fotoniki i opublikowana w 2017 roku w Warszawie. Promotorem rozprawy był Pan dr hab. inż. Marek W. Sierakowski, profesor Politechniki Warszawskiej. Pani dr inż. Marzena M. Sala-Tefelska pełniła rolę promotora pomocniczego. Zakład Optyki i Fotoniki prowadzony przez Profesora Tomasza Wolińskiego od lat zajmuje się badaniami właściwości fizycznych ciekłych kryształów i światłowodów mając na tym polu duże osiągnięcia i szeroką współpracę z ważnymi w świecie ośrodkami naukowymi.

Przedstawiana do oceny rozprawa doktorska Pana mgr inż. Kamila Orzechowskiego jest w pewnym sensie kontynuacją nurtu badań światłowodów fonicznych z wypełnieniem ciekłokrystalicznym prowadzonych w Zakładzie, ale jest też nowatorska ze względu na zastosowanie wypełnienia ciekłokrystaliczną „fazą błękitną” (BP), której do tej pory nikt nie badał w tym kontekście. Faza błękitna jest niezmiernie trudna w badaniu, gdyż zwykle istnieje w podwyższonych temperaturach i w bardzo wąskim przedziale temperatur (1-2 stopnie Celsjusza) co wymaga stabilizacji temperatury albo trzeba ją stabilizować szkieletem polimerowym by móc ją badać czy wykorzystać w temperaturze pokojowej. Z tego względu badania właściwości optycznych światłowodowych struktur z wypełnieniem

cieklokryształicznym fazą błękitną, jakich podjął się doktorant należy uznać za cel ambitny i leżący w kręgu zainteresowań nie tylko badaczy ale również przemysłu fotonicznego ze względu na możliwość szybkiego (<1 ms) przestrajania polem elektrycznym ich właściwości elektrooptycznych. Teza, jaką postawił w swoim doktoracie Pan Kamil Orzechowski brzmiała: *„Możliwe jest sterowanie propagacją światła w światłowodach (lub w strukturach) fotonicznych wypełnionych cieklokryształiczną fazą błękitną. Za pomocą pola elektrycznego, w zależności od wejściowej polaryzacji światła możliwe jest uzyskanie wzmocnienia lub osłabienia sygnału optycznego, a także sterowanie zakresem długości fali odpowiadającym niskiej lub wysokiej transmisji światła.”* Po przeczytaniu całości pracy mogę stwierdzić, że teza została udowodniona w całości z jednym zastrzeżeniem, które zresztą zrozumiałem dopiero pod koniec lektury rozprawy. Chodzi o użycie sekwencji słów „wzmocnienie sygnału optycznego”, które w mojej opinii w badanych strukturach nie zachodzi gdyż struktury fotoniczne z wypełnieniem fazą błękitną pozwalają tylko na zmianę (redystrybucję) transmisji światła białego w sensie spektralnym i transmitancji. Wzmocnienie wymagałoby pobierania energii z zewnątrz tak jak to jest we wzmacniaczach optycznych czy laserach pompowanych światłem wzbudzającym cząsteczki czy atomy.

Układ rozprawy jest klasyczny. Rozprawa liczy 149 stron, zawiera 90 rysunków, 5 tabel i 165 pozycji bibliograficznych. Podzielona jest na 8 rozdziałów. Rozdziały wstępne definiujące cel i zawartość pracy, omówienie podstaw nematyków chiralnych i tekstur spotykanych a kapilarach oraz omówienie wszystkich aspektów dotyczących charakterystyki faz błękitnych zajmują 20 stron rozprawy. Najobszerniejsze, bo liczące w sumie 66 stron są cztery rozdziały opisujące badania: właściwości optycznych cieklokryształicznej fazy błękitnej (rozdział 4), właściwości elektrooptycznych BP (rozdział 5), właściwości optycznych struktur cylindrycznych i światłowodowych z BP (rozdział 6) oraz badania złożonych układów fotonicznych zawierających BP (rozdział 7). Rozprawę kończy rozdział podsumowujący uzyskane wyniki. Praca ma charakter typowo eksperymentalny. Opis metod pomiarowych jest syntetyczny i wyczerpujący dostarczając większości niezbędnych informacji o wykorzystanej do pomiarów aparaturze. Rozprawa napisana jest z dużą dbałością o szatę graficzną i język. Wydana została w formie niewielkiego formatu książkowego, co bardzo mi się podoba gdyż czyta się ją łatwiej niż klasyczne rozprawy w formacie A-4. W kilku tylko miejscach występują jeszcze drobne błędy literowe i składniowe czy użycie słów anglojęzycznych (np. „rubbing”, „kubik”, itp.). Wykresy, tabele i rysunki struktur wykonane są w większości na

poziomie takim jak w dobrych czasopismach naukowych. Kolorowe zdjęcia i wykresy ułatwiają analizę omawianych wyników.

Dorobek publikacyjny Pana mgr inż. Kamila Orzechowskiego jest dość imponujący, to 7 wieloautorskich publikacji z listy Journal Citation Reports (w jednej z nich doktorant jest pierwszym autorem). Publikacje ukazały się w *Optical Materials* (2), *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (2), *Opto-Electronics Review* (1), *Applied Physics A* (1) i *Acta Physica Polonica* (1). To ponadto 7 publikacji w materiałach konferencyjnych oraz spoza listy ISI Thompson, głównie *Proceedings of SPIE* i *Photonics Letters of Poland*. W ciągu ostatnich pięciu lat Pan mgr inż. Kamil Orzechowski brał udział w wielu krajowych i międzynarodowych konferencjach prezentując na nich, w różnych formach, aż 15 wystąpień konferencyjnych. Dorobek doktoranta uznaję za wyróżniający się i jestem przekonany, że niedługo pojawią się liczne cytowania jego prac.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy doktorskiej zaliczam:

1. Klarowny opis faz błękitnych ciekłego kryształu BP I, BP II i BP III z poglądowym wstępem i zaawansowanym opisem matematycznym ich struktur i właściwości optycznych i elektrooptycznych.
2. Bogaty materiał eksperymentalny (liczne kolorowe zdjęcia z mikroskopu polaryzacyjnego) obrazujący przykładowe tekstury faz niebieskich w różnych układach eksperymentalnych i przygotowywanych w różnych warunkach zmian temperatury, pola elektrycznego czy stabilizacji poprzez fotopolimeryzację.
3. Opracowanie techniki stabilizacji fazy błękitnej z wykorzystaniem monomerów i promieniowania UV (rozdział 5).
4. Opracowanie metody pomiaru wielkości elektrooptycznych, tj. stałej Kerra oraz czasów przełączania w fazie błękitnej.
5. Opracowanie autorskiej metody badania elektrooptycznego efektu Kerra w układzie goniometrycznym na klinowej komórce.
6. Badania struktury domenowej fazy błękitnej w strukturach cylindrycznych i metody kontrolowania ich rozmiarów za pomocą zmian temperatury i pola elektrycznego.
7. Pionierskie prace nad wypełnieniem fazą niebieską struktur światłowodów fonicznych i wykazanie możliwości przestrajania spektralnego transmisji światła przez takie struktury za pomocą pola elektrycznego.

Autor rozprawy wykazał się zdolnością do samodzielnej konstrukcji układów optycznych zarówno mikroskopowych jak i makroskopowych pozwalających na obserwację i

analizę zjawisk zachodzących w fazie niebieskiej ciekłych kryształów. Wykazał przy tym skrupulatność i cechującą dobrego fizyka doświadczalnika pomysłowość w analizie i interpretacji wyników. Na moje szczególne uznanie zasłużył on sobie powtórzeniem wyników czasów przełączania w kwadratowym efekcie elektrooptycznym w strukturach stabilizowanych polimerem faz niebieskich po roku od pierwszych pomiarów. W doktoratach to się bardzo rzadko zdarza, zwykle publikuje się wyniki na świeżych próbkach i nie dba się o to czy wyniki są odtwarzalne po jakimś dłuższym czasie. W znakomitej większości przypadków, wykonane pomiary są precyzyjne, przeprowadzone ze zrozumieniem zachodzących zjawisk dynamicznych i odpowiednio przeanalizowane przy użyciu adekwatnych procedur matematycznych.

Zadaniem recenzenta jest również uważne i krytyczne zapoznanie się z treścią rozprawy w celu wykrycia możliwych uchybień merytorycznych i technicznych. W procesie tworzenia jest to zupełnie naturalne i każdy z nas popełnia omyłki. Poniżej przedstawię, listę szczegółowych uwag krytycznych.

1. Na stronie 21 definiując anizotropię optyczną nematyków Autor rozprawy napisał, cyt. „Powoduje to, że prędkość światła rozchodzącego się w nematycznych ciekłych kryształach może być inna dla różnych kierunków propagacji.” Tu winno się dodać, że również dla różnych polaryzacji światła rozchodzącego się prostopadle do osi optycznej.
2. Na końcu str. 21, Autor napisał cyt. „drgania wektora natężenia pola elektrycznego zachodzą w kierunku prostopadłym do długiej osi molekuly ciekłokrystalicznej.”, to jest stwierdzenie niepoprawne, gdyż winno być „prostopadłym do direktora.” Kierunek osi jakiejś molekuly może być przypadkowy, nawet pod kątem np. 30° względem direktora. Współczynnik załamania to wielkość makroskopowa i nie odnosimy jej do kierunku osi cząsteczki.
3. Z powodu jak wyżej, rysunek 4 jest niepoprawny, „Rys. 4 Schemat molekuly ciekłokrystalicznej nematyka jednoosiowego.”, z wrysowanymi w cząsteczkę kalamityka osiami własnymi indykatrysy współczynników. Tu winna być narysowana indykatrysa a nie cząsteczka, to nieuprawnione uproszczenie.
4. Pod rysunkiem 4 Autor napisał „...molekularna anizotropia optyczna Δn ” i tu znowu pojawia się podobny problem, gdyż molekularną anizotropię optyczną definiuje tensor polaryzowalności molekularnej α_{ij} a nie dwójłomność Δn , która jest wielkością makroskopową a nie mikroskopową. Dalej definicja Δn odniesiona jest

znowu do osi molekuly a nie kierunku osi optycznej uporządkowanego nematyka. Widzę wyraźnie pewne braki podstaw teorii mikro- i makroskopowych właściwości optycznych materiałów i relacji między nimi.

5. Wzór na średni współczynnik załamania w fazie izotropowej (2.3) nie wynika z założenia lecz z ogólnej zasady obliczania średniej wartości z tensora, która jest definiowana jako $1/3$ śladu tensora.
6. Tekst przedstawiony na górze strony 24 a dotyczący anizotropii dielektrycznej jest mało precyzyjny w kontekście trwałych momentów dipolowych, które nie muszą być związane z długą osią molekuly, z pominięciem roli dipolowych momentów indukowanych i ich relacji z trwałymi momentami dipolowymi.
7. Opisując na stronie 26 odbicie Bragga dla światła propagującego wzdłuż osi helikoidy cholesteryka, warto byłoby wspomnieć, że taką strukturę można traktować analogicznie jak 1 wymiarową strukturę foniczną o przerwie wzbronionej zadanej równaniem: $\Delta\lambda = \Delta n * p$.
8. Pokazane na rysunku 7 widmo selektywnie odbitego światła winno być opatrzone dodatkowym komentarzem o polaryzacji padającego światła. Polaryzacja bowiem decyduje o współczynniku odbicia R.
9. Pod wzorem 2.10 znalazł się przypis „skręcalność właściwa helikoidy wyrażona w...” moim zdaniem powinno być napisane ” skręcalność właściwa nematyka chiralnego”, helikoida to po prostu pojęcie geometryczne.
10. Na stronie 31 Autor napisał: „polerowanie w określonym kierunku (ang. rubbing) wcześniej naniesionego na płytkę poliimidu w celu uzyskania mikrorowków”, obecnie wiadomo, że mikrorowki nie są konieczne by uzyskać uporządkowanie homogeniczne nematyka. Również zdarza się, że niektóre ciekłe kryształy porządkują się prostopadle do kierunku polerowania.
11. W mojej opinii użycie słowa „rodniki” węglowodorowe na stronie 31 jest niewłaściwe. To po prostu węglowodorowe grupy końcowe molekuly amfifilowej.
12. Na rysunku 16 w opisie struktury po prawej stronie wkraść się błąd, jest $p \gg D$ a wino być $p \ll D$.
13. Na stronie 41 przy opisie struktur faz niebieskich, mylnie przetłumaczono skrót angielski *bcc* jako strukturę kubiczną powierzchniowo centrowaną, to struktura regularna objętościowo centrowana (dalej ta omyłka jest powtarzana w tekście). Struktura kubiczna prosta to po polsku struktura regularna prymitywna lub prosta.

14. Na stronie 58 omówiono układ eksperymentalny pisząc, cyt. „Do pomiaru długości fal Bragga w fazie błękitnej zastosowano źródło światła białego. Diody elektroluminescencyjne RYGB stosowano w celu badania właściwości polaryzacyjnych ciekłokrystalicznej fazy błękitnej.” Wiadomym jest, że diody RYGB nie dają widma idealnie płaskiego, dlatego uważam, że do poprawnej analizy później prezentowanych wyników odbicia lub transmisji światła warto było zmierzyć widmo użytego źródła światła i względem niego interpretować uzyskane wyniki, choć może to zostało zrobione?
15. Na rysunku 32 podano cyt. „widma światła transmitowanego przez próbkę w fazach BP” w mojej opinii są to raczej widma odbicia a nie transmitancji, proszę o poprawną interpretację tych ważnych widm, do których Autor wielokrotnie odnosi się w dyskusji różnych aspektów mierzonych struktur.
16. Na stronie 64 we wzorze 4.7 występuje ”wartość nasycenia dwójłomności indukowanej Δn_{sat} ” – proszę o wyjaśnienie mechanizmu powstawania tej wielkości i jej maksymalnego zakresu względem rzeczywistej dwójłomności użytego nematyka.
17. Mechanizm elektrostrykcji pokazany na rysunku 36 wskazuje na możliwość rozciągania bądź kompresji komórki elementarnej fazy BP co jak opisano zależy od znaku anizotropii dielektrycznej $\Delta\epsilon$. Czy wartość $\Delta\epsilon$ dotyczy użytego ciekłego kryształu czy jest miarą anizotropii struktury fazy niebieskiej?
18. Na stronie 72 przy opisie efektu elektrooptycznego Kerra we wzorze 5.5 przyjęto znaną dla nematyków (kalamitycznych) relację półempiryczną Khoo-Normandina. Co uzasadnia przyjęcie takiej relacji w odniesieniu do fazy niebieskiej, której strukturą wyjściową jest faza regularna?
19. W Tabeli 4 i na rysunku 41 porównano efekt Kerra w fazie niebieskiej dla materiału czystego i domieszkowanego barwnikiem. 1% wagowy barwnika skutkuje 17% obniżeniem Δn_{sat} . Skąd się bierze tak duży wpływ barwnika? Dlaczego wybrano barwnik zieleni bromokrezolowej, którego barwa zależy mocno od pH, dlaczego wybrano barwnik niemezogeny i nie kalamityczny? To mocno utrudnia interpretację wyniku. Czy barwnik absorbuje długość fali użytą w eksperymencie?
20. Na stronie 77 Autor komentuje ” Mniejsza wartość stałej Kerra (0.23 nm/V^2) w porównaniu do stałej K uzyskanej poprzednią metodą ($0,51 \text{ nm/V}^2$) wynika z wykonania pomiarów dla komórki PSBP o mniejszej grubości. To nie jest to dobra wiadomość. Jeśli stała materiałowa jakiegoś efektu zależy mocno od grubości

warstwy d (tu 5 i 20 mikrometrów) a zmiana wartości stałej jest ponad 100 % to powstaje pytanie czy jest to stała charakteryzująca materiał? Na czym polega tak istotna zależność stałej K od d jeśli nie widać jej we wzorze 5.8 podanym na stronie 74? Ten aspekt badań powinien być wyjaśniony.

21. W metodzie pomiaru efektu Kerra w komórce klinowej należy dokładnie określić możliwe błędy pomiarowe. Np. aby zapewnić równoległość płytek szklanych w typowej komórce LC stosuje się dystansery rurkowe, tu ich nie ma a długość komórki jest duża, ciekły kryształ wygina płytki - jak zapewnić liniową zmianę odległości w tych warunkach?
22. Na rysunku 49 pokazano „Charakterystykę dwójłomności indukowanej polem elektrycznym w ciekłokrystalicznej fazie błękitnej w BPLC-2 zmierzoną w układzie z komórką klinową.” Czy tak wąska zależność kwadratowa uzasadnia nazwanie tego efektu kwadratowym efektem Kerra? Czy sprawdzono liniowość efektu, czyli coś w rodzaju efektu obrotu cząsteczek LC na kierunek pola elektrycznego szybkodziennego? Ten efekt powinien działać już od pól E^2 ok. $1 \times 10^{13} \text{ V}^2/\text{m}^2$. A może to efekt Pockelsa? Jeśli pole na zasadzie elektrostrykcji deformuje komórkę układu regularnego i zachodzi przemiana fazowa to z krystalografii wiadomo, że chiralne cząsteczki nie mogą krystalizować w strukturze centrosymetrycznej. Zachodzi więc złamanie symetrii i włącza się silniejszy o kilka rzędów wielkości liniowy efekt elektrooptyczny (Pockelsa). Czy zbadano ten efekt dla pola stałego w zależności od jego znaku?
23. Dla ciekłego kryształu BPLC-2 w fazie błękitnej stała Kerra jest o rząd wielkości większa od stałej Kerra dla ciekłego kryształu BPLC-1. Czy bazując na wzorze 5.8 da się uzasadnić tę różnicę wielkości stałych K ?
24. Na stronie 107 Autor rozprawy pisze „Otwory powietrzne stanowią w omawianej strukturze barierę dla fali świetlnej, więc pole podstawowego modu światłowodowego obejmuje głównie centralną część dwuwymiarowej struktury (rdzeń)”. Mój komentarz do tego stwierdzenia: Same otwory powietrzne nie stanowią bariery dla fali świetlnej, natomiast periodycznie rozłożona sieć szkła i otworów powietrznych to kryształ foniczny generujący pasmo wzbronione dla fotonów. I tylko fotony o częstości w obrębie pasma wzbronionego są światłowodzone w takim światłowodzie.
25. Na stronie 110 Autor pisze „Struktura włókna składała się z 5 kręgów otworków powietrznych i defektu w centralnej części w postaci szklanego (krzemionkowego)

rdzenia”. Ja bym raczej napisał, że defektem jest tu brak otworka w środku światłowodu. To ten brak tworzy stan pułapkowy dla fotonu w przerwie wzbronionej kryształu fonicznego. Jednakże, zadaję sobie pytanie, w jakim zakresie częstości znajduje się przerwa wzbroniona dla takiego światłowodu, chyba daleko poza zakresem światła widzialnego w podczerwieni?.

26. Dla ilościowej i jakościowej interpretacji wyników prezentowanych w rozdziale 7 pt. „Badania właściwości złożonych układów fonicznych zawierających ciekłokrystaliczną fazę błękitną”, moim zdaniem konieczne byłoby wykonanie obliczeń numerycznych propagacji światła w takich strukturach za pomocą np. pakietu Wave optics COMSOL Multiphysics. Oczywiście zdaję sobie sprawę, że to wykracza poza zakres tego doktoratu.

Uwagi techniczne:

1. W wykazie oznaczeń: γ_1 to nie molekularna lepkość obrotowa tylko jej współczynnik; ω - to częstość kołowa fali optycznej; *bcc* – to nie struktura kubiczna powierzchniowo centrowana tylko struktura regularna przestrzennie centrowana (*body centered cubic*), struktura *fcc* – to *face centered cubic* i ją nazywamy strukturą regularną płasko (ściennie) centrowaną; gęstość energii elastyczności to kalka z j. ang. winno być gęstość energii sprężystości; HG – to precyzyjnie orientacja homogeniczna a nie planarna, planarna może być zdegenerowana albo jednoosiowa (homogeniczna); K_{ij} - to współczynniki sprężystości zapisane w notacji skróconej; dyrektor ciekłokrystaliczny to raczej dyrektor ciekłego kryształu; N^* - faza chiralna nematyka.
2. Str. 18 (środek): winno być „stałej Kerra oraz czasów przełączania”; na str. 19 Autor napisał cyt. „Im większa jest liczba pierścieni benzenowych w molekułe, tym większą skłonność występowania w stanie ciekłego kryształu wykazuje dana substancja [3].” – trudno mi się zgodzić z tym stwierdzeniem czy na to są jakieś dowody?; inne dość kontrowersyjne stwierdzenie na str. 19: cyt. „W zależności od składu chemicznego molekuly ciekłokrystaliczne mogą przypominać kształtem sztywne i wydłużone pręty lub dyski, bądź mogą charakteryzować się brakiem sztywności (polimerowe ciekłe kryształy).” W polimerowych ciekłych kryształach najważniejszą rolę spełniają mezogeny, to one decydują o ciekłokrystaliczności polimerów.

3. Na str. 40 użyto sformułowania „szybszym czasem odpowiedzi” poprawniej jest „krótszym czasem odpowiedzi”; kubiki *bcc* i *sc*, czy *rubbing* – to wyrażenia angielskie i w polskim języku należy ich unikać.

Chciałbym by szeroko opisane przeze mnie uwagi krytyczne były rozumiane jako część dyskusji akademickiej i moje zainteresowanie tematyką tej interesującej i bogatej w wyniki pracy. Chciałbym by pomogły one zastanowić się nad problemami, które należy jeszcze rozwiązać by w sposób głęboki zrozumieć skomplikowane mechanizmy rządzące propagacją światła przez struktury faz niebieskich umieszczone w rozmaitych geometriach komórek, kapilar czy kryształów fonicznych i poddane działaniu pola elektrycznego. Szerokie spektrum zastosowanych metod badawczych doskonale świadczy o poziomie tej rozprawy i doświadczeniu eksperymentalnym jakie nabył jej Autor.

Stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr inż. Kamila Orzechowskiego jest oryginalna, wartościowa i zawiera analizę fizyczną właściwości transmisyjnych światłowodów fonicznych z wypełnieniem ciekłokrystaliczną fazą błękitną. Pracę tę oceniam, jako bardzo dobrą mimo kilku niedociągnięć, które z obowiązku musiałem przytoczyć w mej opinii.

Wnoszę o wyróżnienie Autora niniejszej rozprawy ze względu na wyróżniający dorobek naukowy i nowatorskie podejście do badań nowych samoorganizujących się struktur ciekłokrystalicznych, jakimi są ich fazy niebieskie.

Uważam też, że recenzowana rozprawa jak i dorobek naukowy jej Autora spełniają warunki ustawowe (artykuł 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r.) i normy akademickie dla prac doktorskich. Wnoszę o dopuszczenie Pana mgr inż. Kamila Orzechowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Andrzej Miniewicz



Wrocław, dn. 23.01.2018 r.