

Prof. dr hab. inż. Janusz PARKA  
Instytut Fizyki Technicznej  
Wydział Nowych Technologii i Chemii  
Wojskowa Akademia Techniczna  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2  
e-mail: [janusz.parka@wat.edu.pl](mailto:janusz.parka@wat.edu.pl)

Warszawa, 12.09. 2021 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Karoliny Bednarskiej**

**pt. „Zjawisko samoorganizacji nematycznych ciekłych kryształów domieszkowanych nanocząsteczkami złota w strukturach jednowymiarowych ”**

### **1. Wprowadzenie i przedmiot recenzji**

Recenzja niniejszej rozprawy doktorskiej została wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej. Promotorem pracy doktorskiej mgr. inż. Karoliny Bednarskiej jest dr. hab. inż. Piotr Lesiak, prof. uczelni. Praca dotyczy badania właściwości ciekłych kryształów domieszkowanych nanocząstkami złota.

Zagadnienia dotyczące właściwości domieszkowanych ciekłych kryształów są dość szeroko opisywane w licznych publikacjach naukowych. Tematyka jest także szeroko prezentowana na różnych międzynarodowych konferencjach o tematyce ciekłokrystalicznej. Podjęcie przez Doktorantkę natomiast zagadnienia zachowania się domieszkowanych ciekłych kryształów w światłowodach uważam za interesujące. Prac opisujących te zagadnienia w literaturze światowej jest relatywnie niewiele.

### **2. Zakres pracy i ocena merytoryczna**

Celem pracy było zbadanie wpływu nanocząsteczek złota na właściwości termooptyczne i samoorganizacyjne ciekłych kryształów w kapilarach jakimi są światłowody. Badania dotyczyły wpływu nanocząstek domieszkowanych do ciekłego kryształu na temperaturę przejść fazowych. Badania, które podjęła Doktorantka, mają walor poznawczy, zwłaszcza te, które dotyczą zachowania się domieszkowanych ciekłych kryształów w kapilarach o różnych średnicach, w których transmisję światła można zmieniać poprzez

przeorientowanie ciekłego kryształu wewnątrz kapilary. Jest to kontynuacja badawczej zainicjowanych wiele lat temu w zespole prof. Tomasza Wolińskiego. Według wiedzy recenzenta niewiele zespołów badawczych na świecie zajmuje się tą tematyką. Pozytywne rezultaty badań dają szansę na budowę nowej klasy urządzeń fonicznych jak np. przestrajalnych multiplekserów optycznych, itp.

Układ rozprawy jest klasyczny. Rozprawa liczy 99 stron, zawiera 65 często wielopanelowych rysunków, 8 tabel i cytowanych jest 106 pozycji bibliograficznych. Rozprawa podzielona jest na 7 rozdziałów, ponadto zawiera spis treści oraz wykaz używanych w pracy symboli wraz z objaśnieniami.

W części literaturowej (rozd. 1) przedstawione zostały zagadnienia związane z zakresem badań podejmowanym w rozprawie. Autorka podaje podstawowe informacje i ich właściwości. Literatura dotycząca tematu pracy, zdaniem recenzenta, dobrana jest poprawnie, a cytowania prac właściwe. Przedstawiona analiza zagadnień podejmowanych w pracy w oparciu o dane literaturowe świadczy o dobrym rozpoznaniu tematu i przygotowaniu doktorantki do prowadzenia pracy naukowej oraz realizacji zamierzonych badań. W rozdziale tym zawarta jest również teza pracy. Zdaniem recenzenta przedstawiona teza pracy, przynajmniej częściowo sprawia wrażenie, jakby została napisana już po uzyskaniu rezultatów badań. Np. (tu cytat: "W zależności od rodzaju tego pokrycia [chodzi o rodzaj substancji orientującej ciekły kryształ – przypomnienie recenzenta] istnieje możliwość zwiększenia lub zmniejszenia temperatury przejścia fazowego i jego zakresu". W związku z takim postawieniem części tezy, nasuwa się pytanie na jakiej podstawie przyjęto takie założenie?)

W rozdziale drugim opisane zostały podstawowe anizotropowe właściwości nematycznych ciekłych kryształów badanych w pracy oraz metody ich orientacji.

W rozdziale trzecim przedstawiono zagadnienia związane z technikami domieszkowania ciekłych kryształów nanocząstkami oraz wpływem tego domieszkowania na właściwości układów kompozytowy ciekły kryształ- domieszka.

W rozdziałach 4 – 7 opisane są eksperymenty przeprowadzone przez Doktorantkę oraz uzyskane wyniki. Rozdział czwarty dotyczy stosowanych w pracy doktorskiej metod badawczych. W rozdziale piątym Doktorantka opisuje wyniki badań związane z badaniami temperaturowymi różnych rodzajów światłowodów wypełnionych ciekłymi kryształami z domieszkami m.in. wpływu domieszek na temperatury przejść fazowych w układach światłowodowych. W tym rozdziale doktorantka w sposób szczegółowy przedstawia uzyskane wyniki badań. W rozdziale szóstym mgr inż. Karolina Bednarska opisała zjawisko separacji faz

obserwowane w światłowodach o różnych średnicach oraz przy światłowodzie o ciągłej zmianie średnicy.

Pracę kończy rozdział siódmy zawierający podsumowanie uzyskanych rezultatów oraz wnioski.

Jak wspomniano powyżej niniejsza rozprawa miała na celu przedstawienie możliwego rozwiązania zagadnienia przestrajalnych struktur periodycznych w światłowodach poprzez użycie ciekłych kryształów domieszkowanych cząstkami złota, w których wytwarzana struktura ulega zjawisku samoorganizacji. Doktorantka uzyskała periodyczne samoorganizujące się struktury w kapilarach wypełnionych nematycznymi ciekłymi kryształami z domieszkami cząsteczek złota i dokonała analizy ich formowania się. Wykazana została zależność okresu struktur od średnicy kapilary. Scharakteryzowane zostały właściwości optyczne materiałów ciekłokrystalicznych z domieszkami nanocząstek złota z mezogeniczną powłoką ligandową o różnych średnicach od kilku do 150 nm w płaskich komórkach oraz w kapilarach. Nie zaobserwowano wpływu domieszek na właściwości dwójłomne mieszanin ciekłych kryształów z domieszkami nanocząstek złota. Ich koncentracje wagowe były w zakresie dziesiątych części procenta wagowego. Należałoby w tym przypadku zadać pytanie z jaką dokładnością były mierzone współczynniki załamania zwyczajny i nadzwyczajny. Ponieważ przy domieszkowaniu obserwowany był wzrost absorpcji w zakresie fal 500 – 550 nm, stąd należy wnioskować, że urojona część współczynnika załamania z pewnością ulegała zmianie. Szczególnie interesujące wydaje się być zaobserwowane struktur periodycznych składające się z obszarów o mniejszej i większej koncentracji nanocząstek. Doktorantka wykonała pomiary i przeprowadziła analizę uzyskanych struktur.

### **3. Uwagi ogólne i dyskusyjne**

Recenzent ma obowiązek przedstawić również uwagi krytyczne, wskazujące choćby na to, że istotnie zapoznał się z przedstawianą pracą, dlatego też poniżej przedstawiam spostrzeżenia, które nasunęły mi się podczas lektury niniejszej rozprawy. Muszę ustosunkować się również do jakości uzyskanych wyników, poprawności opisu metod badawczych, interpretacji wyników i wyciąganych na ich podstawie wniosków. Uzyskane w pracy wyniki są interesujące, natomiast ich opis nie w pełni zadowala recenzenta. W tej części recenzji chciałbym skupić się na zagadnieniach merytorycznych i chciałbym by Autorka rozprawy, przynajmniej do niektórych z nich ustosunkowała się w części obrony poświęconej odpowiedziom recenzentów.



1. W pracy zostały zaprezentowane wyniki badań eksperymentalnych domieszkowania nanocząsteczkami złota ciekłych kryształów w układach, jak twierdzi Autorka rozprawy odnoszące się struktur dwuwymiarowych i jednowymiarowych. Na stronie 10 i 23 rozprawy Autorka wyjaśnia, co rozumie poprzez fotoniczną strukturę periodyczną jednowymiarową, a w dalszej części co nazywać będzie strukturą dwuwymiarową. Takie struktury są w pracy badane. Jak należy wobec tego traktować tytuł pracy, który wyraźnie odnosi się tylko do struktur jednowymiarowych. W rozdz. 7, czyli pierwszym zdaniu podsumowania pracy na str. 84 napisane jest, że badania wykonane w pracy dotyczyły struktur dwuwymiarowych i jednowymiarowych. Innym jest pytanie recenzenta w związku z tym, a co ze strukturami trójwymiarowymi, czy ich nie ma, czy nie należy ich rozpatrywać i jak w takim razie w tak przyjętej klasyfikacji definiować strukturę trójwymiarową?
2. Na str. 14 do 17 Doktorantka opisując właściwości ciekłych kryształów, jako jedną z istotnych cech tego stanu materii wymienia parametr uporządkowania S. Jednak w dalszej części pracy brak jest szerszego odniesienia się do parametru uporządkowania S dla układów ciekły kryształ z domieszką nanocząstek. Z licznych danych literaturowych wiadomo, że w zależności od wielkości cząsteczek, ich kształtu oraz koncentracji parametr uporządkowania ulega zmianie i jest najczęściej mniejszy lub rzadziej większy w odniesieniu od bazowego materiału ciekłokrystalicznego. Jest to tzw. układ gość – gospodarz zbadany po raz pierwszy przez Heilmeyera w 1968 r. Dopiero na str. 57 pracy recenzent znalazł stwierdzenie, że („...na skutek zmian w parametrze uporządkowania ciekłego kryształu przez powłokę ligandową...itd..”). W związku z takim stwierdzeniem powstaje pytanie na podstawie jakich badań został sformułowany taki wniosek. Wyznaczenie i analiza zmian tego parametru mogłaby dużo wnieść do interpretacji innych wyników uzyskanych wyników. Wartość parametru uporządkowania pokazałby jak nanocząstki o określonej geometrii kształtu wpływają na samoorganizację całej objętości ciekłego kryształu z domieszkami.
3. Domieszkowanie nanocząsteczkami, różnymi z reguły traktowanymi jako jony zmienia zazwyczaj oporność właściwą (przewodność) ciekłego kryształu, najczęściej ją pogarszając. Domieszkowanie nanocząstkami złota ciekłego kryształu raczej na pewno zmienia właściwości przewodności tak uzyskanej mieszaniny. Ilość jonów w takiej mieszaninie wpływa z kolei na jakość uporządkowania materiału ciekłokrystalicznego na podłożu. Stąd też uzupełnienie badań o te parametry mogłoby znacznie wpłynąć na interpretację uzyskanych wyników. Jak wiadomo, pomiar przewodności ciekłego

kryształu (domieszkowanego lub czystego nie jest prosty, gdyż z reguły wymaga znacznej ilości ciekłego kryształu (np. stanowisko Katley ponad 1 ml). Recenzent może dodać tylko, że w wielu znanych mu pracach poświęconych badaniu wpływu domieszkowania ciekłych kryształów na ich własności, w tym publikowanych w renomowanych czasopismach, często ten fakt nie jest nieuwzględniany. Zdaniem recenzenta takie badania (wiadomo, że nie łatwe) mogłyby wzbogacić wnioski prezentowane w niniejszej pracy przez Autorkę lub zupełnie je przewartościować.

4. Słowo „mieszanina” pada w tej pracy wielokrotnie, jednak zdaniem recenzenta niekonsekwentnie. Najczęściej Doktorantka używa tego słowa do określenia ciekłego kryształu wraz z nanocząstkami złota, ale np. na str. 57 w tab. 6 i 7 jako mieszaninę traktuje się nie tylko monozwiązek jakim jest 6CHBT, jak również 6CHBT+5BCHBN a także 6CHBT+5BCHBN + 0,1% AuNPs. Chyba najlepszym sformułowaniem byłoby posługiwanie się słowem kompozyt, które mgr. inż. Karolina Bednarska użyła w streszczeniu na str. 3 swojej pracy, lecz dalej go nie używała.
5. Na str. 28 Doktorantka używa stwierdzenia, że „domieszkowanie ciekłych kryształów różnego rodzaju materiałami jest doskonałym sposobem na znaczną poprawę ich parametrów” o określonej orientacji. Trudno się z tym zgodzić jednoznacznie, bo w zależności od rodzaju domieszki, może np. występować zmniejszenie parametru uporządkowania, co z reguły jest niekorzystne, zwiększenie przewodności też raczej niekorzystne, itp. Lepiej byłoby może w tym przypadku zamiast słowa „poprawa parametrów ciekłego kryształu” użyć słowa modyfikacja parametrów w określonym kierunku w stosunku do potrzeb.
6. Na str. 33 Doktorantka twierdzi, że „...rodzaj funkcjonalizacji powierzchni wpływa na właściwości mieszanin ciekłokrystalicznych domieszkowanych nanocząstkami”. Wydaje się, że chodzi tutaj bardziej o strukturę ciekłego kryształu z nanocząstkami złota jaka tworzy się przy oddziaływaniu z powierzchnią surfaktantu, niż zmianę właściwości samej mieszaniny, a więc jest to właściwość utworzonego w ten sposób „przetwornika” a nie mieszaniny ciekłego kryształu z domieszką nanocząstek.
7. Recenzent miał problem odnośnie użytych przez Doktorantkę określeń „struktura planarna i homogeniczna oraz homeotropowa. Na rys. 7 b) i c) na str. 21 struktury wydają się być pomyłone, jeśli przyjąć, że linie na tym rysunku oznaczają podłoże. Jest również w dalszej części pracy używane określenie struktury homogenicznej określonej jako planarna (rys. 12 na str. 27). Należy nadmienić, że struktura planarna od homogenicznej różni się tym, że w strukturze planarnej cząsteczki ciekłego kryształu



zorientowane są równoległe do podłoża, lecz bez wyraźnie zaznaczonego kierunku direktora, a w strukturze homogenicznej direktor jest najczęściej skierowany w jednym kierunku określonym poprzez rubbing. Ponadto na tym rysunku użycie określeń orientacja poprzeczna (rys. 12. b(rys. 12 c) ) i poprzeczna przechylona, homeotropowa (rys. 12 d) nie wydaje się właściwa. Również stwierdzenie, że „przepływ będzie wymuszał równoległe ułożenie wzdłuż osi (molekuł – uzupełnienie recenzenta) powodując tym samym orientację typu splay). W trakcie napełniania taka zmiana orientacji jest możliwa, ale statycznie, gdy brak jest sił zewnętrznych np. pochodzących od pola elektrycznego o orientacji ostatecznie decyduje rodzaj surfaktantu (rys. 11 b na str. 26).

8. Zakres zmian temperatur przejść fazowych (początku i końca) poprzez domieszkowanie jest stosunkowo niewielki np. tab. 7 na str. 57. Wyniki zamieszczone w tej tabeli nie wykazują wyraźnej korelacji np. ze zmianą koncentracji domieszki lub składu mieszaniny. Powstaje więc pytanie, co mogło wpływać na uzyskane wyniki. Mimo stwierdzenia (str. 48), że temperaturę w trakcie pomiarów kontrolowano z dokładnością do  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ , to uzyskane wyniki podawane są w zaokrągleniu do  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4. Uwagi szczegółowe

Praca napisana jest zrozumiałym językiem technicznym, a redakcja składna i przejrzysta. Jednak w tekście rozprawy recenzent znalazł wiele niejednoznacznych i nieprecyzyjnych sformułowań, niekiedy wręcz drażniących przy lekturze całości tekstu rozprawy, które z obowiązku przytaczam. Są to niestety uchybienia Doktorantki w zakresie starannej i precyzyjnej redakcji tekstu rozprawy. W tym miejscu chciałbym przypomnieć, że rozprawa doktorska stanowi publikację naukową i jest redakcja jest również bardzo ważna. Uchybienia te kontrastują z zawartymi interesującymi i nowatorskimi wynikami prezentowanymi w tej pracy.

1. Na str. 9 użyte jest sformułowanie „... właściwości (w domyśle - ciekłego kryształu – przypomnienie recenzenta) mogą być łatwo zmieniane poprzez przyłożenie temperatury...”. Należałoby napisać np. poprzez zmianę temperatury.
2. Na str. 12 pojawiło się stwierdzenie, „że większość molekuł ciekłokrystalicznych jest organiczna...”. Nie powinno być z tym wątpliwości, jeśli mówimy o termotropowych ciekłych kryształach, nie wspominając o ciekłych kryształach np. liotropowych. Czy wobec takiego stwierdzenia może być mowa o innych rodzajach ciekłych kryształów?

3. Na str. 21 występuje stwierdzenie, że materiał orientujący jest w postaci płytki warstw polimerowych, a prawdopodobnie chodziło o cienką warstwę polimerowego materiału orientującego.
4. Na str. 22, 23 i 24 znajdują się stwierdzenia „wewnętrzny dipol” . Oczekiwałbym wyjaśnienia, co Doktorantka rozumie pod takim zapisem. Omawiając zachowanie się molekuł ciekłego kryształu pod wpływem pola elektrycznego na str. 22 pojawia się stwierdzenie „reorientacja jest zwykle szybka”. Powstaje pytanie czy wobec tego są jakieś inne rodzaje orientacji np. reorientacja wolna? Również na tej samej str. „przyłożenie pola prostopadle do komórki” jest nieprecyzyjne. „Próg przestrajania” i „węższa komórka” to stwierdzenia, które zaliczyłbym do „laboratoryjnego żargonu. ....”. Na str. znajduje się zapis „temperatura ‘wniknęła’”. Mimo, że stwierdzenie to znajduje się w cudzysłowie, zdaniem recenzenta, prezentowane opisy zjawisk wymagałyby innych sformułowań. Na str. 24 znajduje się zdanie ...”ciekle kryształy stanowiły idealnych kandydatów”. Zaliczam je do błędów literowych. Na str. 82 znajduje się zdanie: ”Założenie to następnie zostało przebadane poprzez...” Czy założenie można przebadać?
5. Recenzent chciałby dowiedzieć się jak Autorka rozprawy rozumie stwierdzenia „najpopularniejsza teoria” (str. 37) oraz „dwójłomność teoretyczna” (podpis pod rys. 27 na str.46).
6. Do nieprecyzyjnych i żargonowych określeń recenzent zalicza również zapisy: „drugą metodą funkcjonalizacji jest ligandami” (str. 34), „wsunąć w powłokę cząsteczki „ (str 35), kąt analizatora” dotyczy formuły 14 czyli (str.45) bez podania do jakiej geometrii układu ten kąt się odnosi.
7. Na str. 81 na (rys. 64) na podstawie prezentowanych wyników przy takim ich przedstawieniu trudno mówić o zależności przedstawionej linią prostą (w podpisie pod rysunkiem jest sformułowanie „linia uśredniona”. Intuicyjnie być może można by się zgodzić z takim sformułowaniem, lecz nie przy ścisłym opisie technicznym.

## **5. Uwagi do rysunków i zdjęć zamieszczonych w pracy**

1. Na rysunkach 13, 19, 30, 31, 38, 42, 43, 44, 50, 51, 52, 53, 62, 63, 65, będących najczęściej zdjęciami brak jest podanych rozmiarów lub skali, co nie do końca pozwala na ocenę przedstawionych na nich danych (obiektów). Co prawda niektóre z tych rysunków (zdjęć) są raczej poglądowe, to jednak dodanie skali pozwoliłoby na bardziej

dogłębną ocenę zobrazowanych rezultatów. Rys. 45 mimo opisu w tekście jest dla recenzenta niezrozumiały. Patrząc na fotografię obszary 1 i 2 prawie nie różnią się od siebie.

2. Na rys 5 oznaczenia osi opisano w języku angielskim, co prawda jest odnośnik literaturowy do str. 118, ale jeśli praca jest pisana w języku polskim, to oznaczenia osi też powinny być w języku polskim.
3. Rys. 12 posiada niewłaściwy opis prezentowanych struktur.
4. Na rys . 26 jest podpis „układ skrzyżowanych polaryzatorów...”, a powinno być raczej spektrofotometr do badania komórek ciekłokrystalicznych w skrzyżowanych polaryzatorach.

## 6. Podsumowanie

Na dorobek publikacyjny doktorantki związany z tematem pracy doktorskiej składają się 2 prace związanych z rozprawą opublikowane w czasopismach z listy JCR . Dodatkowo Doktorantka jest współautorką 3 publikacji z listy JCR, które nie są związane z rozprawą oraz 6 publikacji w materiałach konferencyjnych. Dorobek naukowy jest wystarczający, chociaż publikacyjnie niezbyt imponujący. Spełnia kryteria minimum ustalone przez Radę Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej.

Brak jest w podsumowaniu, zdaniem recenzenta, szerszego odniesienia uzyskanych rezultatów do wyników podobnych badań opisanych w literaturze.

Przedstawione powyżej uwagi krytyczne nie umniejszają jednak mojej końcowej, pozytywnej oceny rozprawy. Podsumowując uważam, że rozprawa doktorska mgr inż., Karoliny Bednarskiej zawiera duży ładunek udokumentowanych nowości naukowych z zakresu badań o znaczeniu poznawczym oraz niewykluczone, że może w przyszłości również aplikacyjnym. Należy raz jeszcze podkreślić, że Doktorantka podjęła się badania bardzo interesujących zjawisk, które niezbyt łatwo poddają się badaniom. Zawarte w podsumowaniu, a zaproponowane przez Doktorantkę kierunki dalszych badań przestrajalnych światłowodów fotonicznych z pewnością byłyby cennym uzupełnieniem do wyjaśnienia obserwowanych w światłowodach zjawisk i (cytat z podsumowania w niniejszej pracy „...uzyskania odwracalnych struktur periodycznych o zmiennym okresie, co otworzyłoby nowe możliwości dla technologii światłowodowych” jak również wyjaśnienie „teoretycznej analizy procesu separacji faz”.



Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Bednarskiej spełnia warunki przewidziane ustawą o tytułach i stopniach naukowych. Wnoszę o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



*Prof. dr hab. inż. Janusz Parka*