

Prof. dr hab. Tomasz Martyński,
e-mail: tomasz.martynski@put.poznan.pl

Poznań, 7 września 2025 r.

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Barbary Loski pod tytułem
„Rola oddziaływań międzycząsteczkowych, molekularnego kąta zgięcia i dwuosowości w stabilizacji struktury fazy twist-bend materiałów ciekłokrystalicznych”
zrealizowanej w na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach
pod kierunkiem promotora
dr hab. Katarzyny Merkel, prof. UŚ
oraz
promotora pomocniczego
dr. hab. Mateusza Dulskiego, prof. UŚ

Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Barbary Loski została wykonana w związku z uchwałą Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego. Rozprawa została zrealizowana w na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych w grupie badawczej prof. dr. hab. Antoniego Kocota w zespole naukowym o światowej renomie i w międzynarodowej współpracy.

Zagadnienie naukowe podjęte w trakcie studiów doktorskich pani B. Loski dotyczy procesów samoorganizacji związków o małej masie molekularnej wykazujących termotropowe fazy mezogenne powyżej temperatury pokojowej. Badane związki składają się z dwóch bliźniaczych grup mezogennych połączonych ze sobą łańcuchami o różnej długości i posiadające w swej strukturze atomy siarki lub tlenu (tzw. dimerów ciekłokrystalicznych). Tego typu związki badane są w grupie prof. Kocota od pewnego czasu a wyniki opublikowano w renomowanych czasopismach o obiegu światowym.

Samoorganizacja molekularna jest zjawiskiem często występującym w przyrodzie nieożywionej i ożywionej lecz ciągle budzi duże zainteresowanie wśród badaczy z powodu zadziwiających procesów i konsekwencji samoistnej organizacji cząsteczek. Truizmem jest stwierdzenie, że bez samoorganizacji nie byłoby życia. Termotropowe ciekłe kryształy są dobrym przykładem, jak można wykorzystać samoorganizację cząsteczek do stworzenia różnorodnych wyświetlaczy i innych urządzeń optoelektronicznych.

Rozprawa doktorska mgr inż. Barbary Loski jest powiązaniem tematycznie zbiorem czterech współautorskich publikacji, które ukazały się w latach 2022 – 2025 w znaczących czasopismach naukowych Phys. Rev. E (2022 r., IF: 2.2), Int. J. Mol. Sci. (2022 r., IF: 4.9), Materials (2025 r., IF: 3.1)) i Liq. Cryst. (2025 r., 2.4). Publikacje przedstawiają obszerny materiał doświadczalny pozwalający czytelnikowi prześledzić strategię rozwiązania problemu badawczego, jaki sobie postawiono oraz kolejne etapy pracy a na ich podstawie wyciągane wnioski opisane w zwięzły i logiczny sposób w publikacjach.

Na podstawie publikacji wchodzących w skład doktoratu oraz trzech pozostałych związanych tematycznie z obiektem badań Doktorantka przedstawiła opracowanie – przewodnik składający się z wprowadzenia w tematykę badań, które przedstawia cel pracy, charakterystykę badanych materiałów i stosowane metody badawcze.

Cel badań prowadzonych w trakcie wykonywania pracy doktorskiej przedstawiony w opracowaniu był realizowany we wszystkich publikacjach wchodzących w skład dysertacji. Doktorantka miała na celu jak najgłębszą analizę związku struktury wybranych związków ciekłokrystalicznych z występowaniem stabilnej fazy nematycznej typu twist-band (N_{TB}). Badane związki wybrano tak, by faza N_{TB} występowała w szerokim zakresie temperatur umożliwiającym potencjalne zastosowania w optoelektronice. Cząsteczki w swej budowie mają dwie grupy mezogenne połączone mostkiem (tzw. dimery ciekłokrystaliczne), który powoduje stabilną zakrzywioną konformację molekuł. Kąt rozwarcia grup mezogennych zależy od budowy mostka. W pracy charakteryzowano sześć typów związków z grupami cyjanobifenylowymi o odmiennej strukturze mostka, jednego związku z mezogenami fluorowanego terfenylu oraz szeroki zestaw mieszanin wykazujących zdolność do tworzenia fazy N_{TB} .

Cele badawcze Doktorantka realizowała za pomocą komplementarnych metod badawczych. Na wstępie stosowano optyczny mikroskop polaryzacyjny oraz kalorymetr DSC do określenia sekwencji i identyfikacji faz w funkcji temperatury dla różnych szybkości chłodzenia. Zasadnicze dane eksperymentalne uzyskano przez rejestrację spolaryzowanych widm absorpcji w podczerwieni z zastosowaniem analizy fourierowskiej oraz spolaryzowanych widm ramanowskich dla próbek cienkowarstwowych. Istotną częścią było przeprowadzenie symulacji kwantowo-mechanicznych z zastosowaniem teorii funkcjonału

gęstości (DFT) w celu określenia teoretycznych widm IR i przypisaniu poszczególnych drgań do pasm absorpcji.

Zasadniczy rozdział to *Wyniki badań* zawierające charakterystyki właściwości anizotropowych badanych związków, opis obliczeń kwantowo-mechanicznych metodą DFT i ich dyskusję, analizę zarejestrowanych spolaryzowanych widm podczerwonych metodą FTIR i ramanowskich, właściwości dielektrycznych, charakterystykę anizotropii optycznej oraz właściwości mieszanin ciekłokrystalicznych z podkreśleniem tych, które tylko w mieszaninie tworzą fazy twist-bend. Ten rozdział prezentuje wyniki doświadczalne i rezultaty kwantowo-mechanicznych symulacji komputerowych, które są zawarte we wszystkich czterech publikacjach łącząc interpretację dla wszystkich badanych materiałów. Przegląd uzyskanych wyników został omówiony poprzez wybór reprezentatywnych dimerów grup mezogennych powiązanych symetrycznymi i niesymetrycznymi mostkami. Wyniki są zilustrowane są modelami badanych dimerów, wykresami i tabelami zapożyczonymi z publikacji stąd ich opisy są angielskojęzyczne. Część merytoryczną kończy obszerna część *Podsumowanie* (sześć i pół strony), które zestawia i podkreśla zasadnicze rezultaty badań i ich powiązanie z postawionym na wstępie celem. Jeśli przewodnik do publikacji jest skróconą wersją publikacji i ich podsumowaniem to rozdział *Podsumowanie* zawarty na sześciu i pół stronach jest podsumowaniem podsumowania. Szkoda, że doktorantka nie spróbowała krótko zebrać tylko najistotniejsze osiągnięcia i przedstawić generalne wnioski wynikające z badań prowadzonych w czasie studiów doktoranckich.

Przewodnik zaopatrzony jest w streszczenia, spis treści, spis stosowanych skrótów. Całość zakończona jest spisem cytowanej literatury (siedemdziesiąt jeden pozycji), spisem rysunków i tabel. Dołączone są też kopie publikacji i oświadczenia współautorów oraz wyszczególnienie dorobku naukowego Doktorantki. Publikacje są oznaczone i zamieszczone chronologicznie.

Pierwsza z publikacja **P1** opublikowana w renomowanym czasopiśmie Phys. Rev. E z roku 2022 przedstawia wyniki badań dimerów cyjanobifenylowych. Na podstawie wnikliwej analizy widm podczerwonych określono zmiany orientacyjnego parametru porządku w funkcji temperatury przy przejściu z fazy nematycznej do twist-bend nematycznej (N_{BT}). Wykazano, że na zmiany parametru porządku decydujący wpływ ma kształt molekuł (kąt rozwarcia), który jest powodowany przez strukturę mostka łączącego grupy mezogenne. Określono dwuosiowość molekularną. Praca ta stanowi podstawę dla kolejnych badań nad

strukturą molekularną w nematycznej fazie twist-bend. Trudności w wyznaczeniu kluczowych parametrów opisujących fazę N_{BT} wynika z niemożności wytworzenia warstw o uporządkowaniu homeotropowym.

Druga publikacja (**P2** – Int. J. Mol. Sci., 2022) jest rozwinięciem poprzedniej o znaczące dla zrozumienia organizacji molekularnej cyjanobifenylowych dimerów ciekłokrystalicznych obliczenia kwantowo-mechaniczne. Zastosowano metodę DFT z użyciem standardowych potencjałów dla wsparcia analizy spolaryzowanych widm absorpcji w podczerwieni badanych dimerów w uporządkowanych makroskopowo komórkach ciekłokrystalicznych. W symulacjach komputerowych rozważano oddziaływania w grupie molekuł a nie dla pojedynczej izolowanej cząsteczki. Pozwoliło to na istotne zwiększenie wiedzy na temat parametrów porządku wzdłuż i w poprzek molekuł w nematycznej fazie twist-bend.

Trzecia z publikacji (**P3** – Materials, 2025) opisuje wyniki pogłębionych studiów opartych na teorii funkcjonałów gęstości (DFT) dla dimerów naftalenowych. W obliczeniach uwzględniono oddziaływania w grupie molekuł analizując kluczowe parametry mające wpływ na powstawanie fazy N_{BT} , takie jak kąty ugięcia, energię oddziaływania i odległości między molekułami, ułożenie momentów przejścia oraz widma absorpcji w podczerwieni. Analiza widm teoretycznych z spolaryzowanymi pozwoliła na przypisanie poszczególnym pasmom odpowiadającym im drgań w cząsteczce i wskazać na istotne różnice widm dla fazy N i N_{BT} . Mała bariera torsyjna wzdłuż mostka łączącego grupy mezogenne powoduje znaczące zmiany konformacyjne sąsiadujących molekuł zachowując ich zagięty kształt. Wskazuje to na kluczową rolę otoczenia molekularnego na powstawanie fazy N_{BT} i helikalnej struktury.

Ostatnia z publikacji cyklu (**P4** – Liq. Cryst., 2025) jest niezwykle ciekawa zwłaszcza z punktu widzenia przyszłych aplikacji. Praca pokazuje, że poprzez dobór odpowiednich dimerów ciekłokrystalicznych, które same nie tworzą fazy N_{BT} można poprzez manipulowanie proporcjami składników (ułamkiem molowym) uzyskać mieszaniny, które w swym diagramie fazowym wykazują fazę N_{BT} . Jest to istotne osiągnięcie pozwalające oczekiwać rozszerzenia temperaturowego fazy N_{BT} tak by zaspokoić parametry umożliwiające zastosowaniom w np. nowoczesnych wyświetlaczach.

Analiza przewodnika oraz publikacji składających się na rozprawę doktorską mgr inż. Barbary Loski skłania do zadania kilku pytań.

- Uporządkowanie badanych ciekłych kryształów w komórkach ciekłokrystalicznych ma decydujący wpływ na rejestrowaną intensywność spolaryzowanych pasm widma IR a zatem na obliczony parametr porządku, a w konsekwencji na wyliczane pozostałe istotne parametry cząsteczek w fazie N_{BT} . Jak dokonywano oceny uporządkowania? Czy tylko „wizualnie” czy przy pomocy, np. oceny transmisji światła przez próbkę? Jak oceniano uporządkowanie próbek z orientacją homeotropową? Czy obserwowano figury konoskopowe?
- Mieszaniny dwóch dimerowych ciekłych kryształów wykazują fazy N_{BT} dla ułamków molowych bliskich 0,5, czyli jeden do jednego w składzie molekuł. Zazwyczaj nawet przy podobnych budowach cząsteczek składniki nie mieszają się, nie tworzą roztworu idealnego. Czy w badanych mieszaninach obserwowano separację składników? Czy możliwe jest uzyskanie mieszanin eutektycznych o szerokim zakresie temperatur fazy N_{BT} ?
- W publikacji **P4** na rys. 14 przedstawione są wykresy nachylenia stożka w fazie N_{BT} w funkcji temperatury wyznaczone dwoma metodami – z pomiarów dwójłomności oraz widm IR. Która z krzywych realistycznie obrazuje zmiany kąta? Różnice wskazują na różny poziom niepewności wyznaczanych wielkości.
- Z powodu długiego podsumowania interesujące jest, co Doktorantka uważa za swoje największe osiągnięcie? Który z osiągniętych rezultatów wydaje się mieć największy wpływ na przyszłe zastosowania?

Stronę merytoryczną przewodnika rozprawy doktorskiej należy pochwalić za jasne i logiczne przedstawienie podjętego problemu badawczego, syntetyczny opis bardzo obszernego materiału badawczego oraz jego wnikliwą interpretację. Podążanie za myślą Doktorantki w trakcie czytania przewodnika nie nastrocza kłopotów, co świadczy o logice i jasności prowadzonego wyводу. Doktoranta wykazał, że posiada głęboką wiedzę i znajomość procesów fizycznych zachodzących w badanych mezogennych dimerów. Część edytorska przewodnika zasługuje na duże uznanie. Praktycznie nie zawiera błędów edytorskich. Razi używanie w opracowaniu żargonu laboratoryjnego, np. celka zamiast przyjętego w Polsce – komórka ciekłokrystaliczna, niski kąt – zamiast mały kąt. W opracowaniu brakuje rysunku nr 10, który miał obrazować zmiany przenikalności elektrycznej (nie dielektrycznej) DTC5C7.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że mgr inż. Barbara Loska przedstawiła oryginalne i wartościowe wyniki poparte dogłębną analizą. Badania a przede wszystkim interpretacja wyników przeprowadzone zostały przez kilkusobowy zespół znakomitych naukowców. Tematyka prac jest umiejscowiona w głównym nurcie badań nowych materiałów mezogennych dające szanse na technologiczne zastosowanie w komercyjnych produktach optoelektronicznych. Dużym atutem rozprawy jest wykonanie szczegółowej analizy orientacji molekularnej molekuł składających się z dwóch grup mezogennych na podstawie analizy widm absorpcji w podczerwieni z zastosowaniem analizy fourierowskiej popartej symulacjami kwantowo-mechanicznymi umożliwiającymi przypisanie poszczególnych pasm drganiom atomów w konkretnych wiązaniach. Pozwoliło to na wyciągnięcie wartościowych wniosków, poszerzenie wiedzy i głębszy wgląd w fizykę zachodzących procesów samoorganizacji molekularnej. W wyniku dogłębnej analizy, jako podsumowanie osiągnięć, Autorzy w publikacjach i Doktorantka w przewodniku przedstawili modele badanych cząsteczek oraz tworzone przez nie struktury helikalne.

Poziom przeprowadzonych badań i dyskusji otrzymanych wyników zasługuje na wyróżnienie. Rezultaty badań zostały opublikowane w renomowanych czasopismach, a zatem przeszły wnikliwe oceny ekspertów. Dorobek publikacyjny jest duży, tak co do ilości publikacji (8, w tym jedna spoza tematyki związanej z dimerami ciekłokrystalicznymi), jak i poziomu czasopism, w których zostały opublikowane (sumaryczny współczynnik wpływu wszystkich 8 publikacji – IF: 27,4 oraz sumaryczna liczba punktów ministerialnych PM: 1000). Publikacje mają duży oddźwięk, na co wskazuje liczba cytowań – około 60. Daje to Doktorantce współczynnik Hirscha H 5. W dwóch publikacjach pani Barbara Loska jest pierwszym autorem, a w pozostałych drugim, co zwyczajowo wskazuje na znaczący udział w wykonywaniu doświadczeń. Oświadczenia współautorów publikacji potwierdzają to stwierdzenie. Brała czynny udział w krajowych i międzynarodowych konferencjach, prezentując wyniki swoich badań. W trakcie realizacji doktoratu Doktorantka uczestniczyła w projekcie badawczym PRELUDIUM-BIS kierowanym przez panią Promotor. Na podkreślenie zasługuje również współpraca z zespołami badawczymi w Polsce i za granicą podczas odbytych staży naukowych.

Pan mgr inż. Barbara Loska udowodniła, że potrafi prowadzić badania naukowe na wysokim poziomie i efektywnie współpracować w silnym zespole naukowym. W moim przekonaniu, przedłożona do oceny praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w myśl ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz.1669 z późn. zm.) z dnia 3 lipca 2018 roku i wnoszę o dopuszczenie pani mgr inż. Barbarę Loskę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Tomasz Martyński'.

Tomasz Martyński