

Kraków, 10 września 2025 roku



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Instytut Fizyki

im.

Mariana Smoluchowskiego

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Barbary Loskiej zatytułowanej
„Rola oddziaływań międzycząsteczkowych, molekularnego kąta
zgięcia i dwuosowości w stabilizacji struktury fazy twist-bend
materiałów ciekłokrystalicznych”**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Barbary Loskiej dotyczy badania wpływu budowy chemicznej dimerów ciekłokrystalicznych na formowanie stabilnej ciekłokrystalicznej fazy nematycznej typu *twist-bend*. Praca została przygotowana pod kierunkiem Pani dr hab. Katarzyny Merkel, prof. UŚ oraz promotora pomocniczego Pana dr. hab. Mateusza Dulskiego, prof. UŚ.

Na przedłożoną do recenzji rozprawę doktorską składa się cykl 4. prac opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym z listy JCR, o czynniku wpływu IF od 2.2 (*Phys. Rev. E*) do 4.9 (*Int. J. Mol. Sci.*) i punktacji ministerialnej 140 pkt. (3 prace) i 100 pkt. (jedna praca), opublikowanych w roku 2022 (dwie prace) i 2025 (dwie prace). Publikacje te oznaczone są od P1 do P4, a opublikowane są w czasopismach odpowiednich dla prezentowanej tematyki badawczej. Wszystkie artykuły są kilku-autorskie (od 3 do 5 autorów) a mgr inż. Barbara Loska jest pierwszym (dwie prace) lub drugim autorem (dwie prace). Współautorzy prac są wymienieni poza kolejnością alfabetyczną, co świadczy o dużym wkładzie Doktorantki w ich powstanie i jest poświadczane załączonymi oświadczeniami współautorów i Doktorantki. Rozprawa zawiera omówienie cyklu publikacji i składa się z wprowadzenia, prezentacji i dyskusji wyników zawartych w artykułach P1 - P4 oraz podsumowania wraz z bibliografią i spisem tabel i rysunków. Dalej, w rozdziale 5-tym, przedstawiony jest dorobek naukowy oraz działalność badawcza i organizacyjna Doktorantki, w tym spis wszystkich publikacji, prezentacji konferencyjnych, staży i projektów naukowych oraz stypendiów i nagród. Całość zamykają kopie prac P1 – P4 oraz oświadczenia współautorów i Doktorantki. Podsumowując, niniejsza rozprawa zawiera wszystkie wymagane składowe dla takiej formy pracy doktorskiej i może zostać poddana ocenie.

Tematyka, przedstawionej do recenzji, rozprawy doktorskiej wpisuje się w obecne trendy poszukiwania nowych materiałów funkcjonalnych do zastosowań w produkcji nowoczesnych urządzeń. Poza najbardziej popularnym zastosowaniem w wyświetlaczach, tego typu materiały, wykazujące właściwości ciekłokrystaliczne, są stosowane w produkcji różnego rodzaju urządzeń (fallowody, lasery, sensory, itp.). Projektowanie nowych materiałów do ściśle określonych zastosowań wymaga wcześniejszego poznania zależności pomiędzy ich budową chemiczną a właściwościami. Jedną z cieszących się obecnie dużym zainteresowaniem faz ciekłokrystalicznych jest faza nematyczna typu *twist-bend* (N_{TB}). Zbudowana z molekuł achiralnych faza N_{TB} ma niepowtarzalną strukturę helikoidalną (skok helisy rzędu nanometrów) i jest obecnie intensywnie badana, ponieważ jej właściwości wskazują na możliwość wielu zastosowań, na przykład do opracowania nowych materiałów do budowy wyświetlaczy nowej generacji, czujników i innych urządzeń fotonicznych. Recenzowana rozprawa

Prof. dr hab. Monika Marzec

Kierownik Zakładu Inżynierii Nowych Materiałów

Grupa Ciekłych Kryształów, <http://www.zinm.if.uj.edu.pl/liquid-crystals>

e-mail: Monika.Marzec@uj.edu.pl

tel. 12 66 44 549

ul. St. Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-47-03

fax +48(12) 664-49-06

e-mail: ifms@uj.edu.pl

doktorska ma charakter interdyscyplinarny, łącząc w sobie zagadnienia z zakresu chemii i fizyki, co jest obecnie bardzo częste w przypadku prac w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Jako cel pracy Doktorantka wyznaczyła znalezienie warunków formowania stabilnej ciekłokrystalicznej fazy nematycznej typu *twist-bend* w temperaturach odpowiednich do zastosowań i określenie jej właściwości, a materiał badawczy stanowiły nowe dimery ciekłokrystaliczne opracowane w ramach współpracy ze światowej sławy grupami: grupą prof. Y. Arakwy z Toyohashi University of Technology w Japonii i grupą prof. G. Mehla z University of Hull w Anglii. Dimery zsyntezowano jako pochodne modelowego układu wykazującego fazę N_{TB} – o skróconej nazwie CB7CB, a różnice dotyczyły długości łańcucha alkilowego, jednostek mezogenicznych oraz mostków łączących łańcuch z mezogenem. Doktorantka do badań wybrała cztery grupy dimerów: (1) na bazie cyjanobifenylu z mostkami siarkowymi i tlenowymi, (2) na bazie naftalenu z mostkami siarkowymi, (3) na bazie cyjanobifenylu z mostkami siarkowymi i estrowymi oraz (4) na bazie fluorowanego terfenylu. Wybór materiału badawczego do tak postawionego celu pracy oceniam jako poprawny, ponieważ faza N_{TB} powstaje w materiałach zbudowanych z molekuł o wygiętej geometrii, a dobór zarówno mezogenów jak i mostków dopuszcza możliwość tworzenia tego typu molekuł. Dodatkowo, Pani mgr inż. B. Loska zbadała dwuskładnikowe mieszaniny dimerów w celu sprawdzenia czy poszerzy i/lub obniży to zakres temperaturowy występowania fazy N_{TB} lub spowoduje indukcję tej fazy w mieszaninie dla dimerów jej nie wykazujących. Obecnie przygotowywanie mieszanin jest powszechną alternatywą dla czasochłonnej syntezy nowych materiałów o ściśle określonych właściwościach. Zatem doceniam takie podejście Doktorantki do osiągnięcia celu pracy.

W swoich badaniach mgr inż. B. Loska skupiła się w szczególności na poznaniu korelacji pomiędzy strukturą molekularną dimerów (w tym oddziaływań międzycząsteczkowych) a stabilnością i anizotropowymi właściwościami fazy nematycznej typu *twist-bend*, stosując komplementarne metody badawcze, zarówno eksperymentalne (spektroskopia w podczerwieni ze spolaryzowanym promieniowaniem, Ramana i dielektryczna, mikroskopia polaryzacyjna, różnicowa kalorymetria skaningowa, w tym *flash*-DSC, oraz metoda interferencyjna i technika z fotoelastycznym modulatorem do zbadania dwójtomności) jak i obliczeniowe (teoria funkcjonału gęstości z funkcjonałem hybrydowym B3LYP).

Poniżej przedstawiam najbardziej interesujące moim zdaniem, także dla zastosowań, wyniki otrzymane przez Doktorantkę:

- Wskazanie, że szerokość fazy N_{TB} zależy od długości łączników alkilowych dla wszystkich grup badanych dimerów (łączniki o długości powyżej 5 grup sprzyjają powstawaniu tej fazy) – im krótszy łącznik tym węższy zakres tej fazy (np. dla dimerów na bazie fluorowanego terfenylu jej szerokość wynosi ok. 8K i 32 K odpowiednio dla DTC5C5 i DTC5C9).
- Wykazanie, że rodzaj mezogenu wpływa na kąt rozwarcia i rozkład momentów dipolowych dimeru. Ponadto, dla dimerów na bazie fluorowanego terfenylu faza N_{TB} pojawia się w zakresie wyższych temperatur niż dla dimerów na bazie naftalenu czy cyjanobifenylu, przy czym dimery na bazie cyjanobifenylu wykazują tę fazę w temperaturze ok. 20 stopni niższej od tych na bazie fluorowanego terfenylu czy naftalenu, co mgr inż. B. Loska skorelowała ze sztywnością mezogenów tworzących dimery – im większa sztywność mezogenu tym wyższy zakres temperaturowy formowania fazy N_{TB} .

- Pokazanie, że zarówno typ mostka jak i jego orientacja przestrzenna w odniesieniu do całej molekuly wpływa na postać molekuly, decydując tym samym o formowaniu fazy N_{TB} . Niepolarne lub słabo polarne mostki sprzyjają tworzeniu fazy N_{TB} w przeciwieństwie silnie polarnych mostków, jednak dla dimerów z mostkami o zwiększonej elastyczności konformacyjnej (siarkowymi i siarkowo-tlenowymi) istotne są warunki generowania tej fazy, tj. powolne ochładzanie z fazy izotropowej może prowadzić do przyspieszonej nukleacji fazy krystalicznej, uniemożliwiając formowanie fazy N_{TB} w tego typu dimerach.
- Pokazanie, że konformacyjne wygięcie cząsteczek ma istotny wpływ na formowanie i stabilizację fazy N_{TB} , przy czym molekuly z krótkimi łącznikami i elastycznymi mezogenami charakteryzują się większym kątem rozwarcia, w przeciwieństwie do tych zbudowanych z dłuższych łączników i sztywniejszych mezogenów.
- Przeprowadzenie badań dwójłomności w funkcji temperatury, które pozwoliły także wyznaczyć zależność temperaturową kąta rozwarcia helisy w fazie N_{TB} . Zależność ta okazała się być zgodną z zależnością otrzymaną z parametru uporządkowania S , otrzymanego z analizy wyników otrzymanych metodą spektroskopii w podczerwieni, a kąt rozwarcia helisy wynosił $25 - 40^\circ$, w zależności od dimeru.
- Przygotowanie mieszanin i zbadanie ich właściwości, co pozwoliło pokazać, że tworzenie i stabilizacja fazy N_{TB} przez mieszaninę zależy od długości łączników i geometrii molekuł oraz możliwe jest wytworzenie mieszaniny homologicznych dimerów nie wykazujących fazy N_{TB} , która wykazuje stabilną fazę N_{TB} .

Powyższe wyniki Doktorantka uzyskała w oparciu metody eksperymentalne i modelowanie kwantowo-mechaniczne, co bardzo doceniam – takie połączenie jest bardzo istotne w poprawnej interpretacji rezultatów. Przykładowo, sposób wyznaczenia kąta pomiędzy osiami mezogenów tworzących dimer metodą spektroskopii w podczerwieni ze światłem spolaryzowanym i metodą obliczeniową DFT. Metoda FTIR ze światłem spolaryzowanym pozwala na wyznaczenie orientacji grup funkcyjnych i geometrii wiązań chemicznych, co często stosuje się w badaniach materiałowych, w szczególności takich materiałów jak ciekłe kryształy. Zastosowanie tej metody wraz z symulacjami DFT jest niezbędne, aby dobrze zinterpretować skomplikowane eksperymentalne widma FTIR oraz określić strukturę i porządek orientacyjny w fazach ciekłokrystalicznych. Obliczeń Doktorantka dokonała z wykorzystaniem funkcjonału hybrydowego B3LYP, co jest poprawne i powszechnie stosowane w badaniach ciekłych kryształów. W oparciu o przeprowadzone badania metodą FTIR Pani mgr inż. B. Loska pokazała, że kąt ten mieści się w przedziale $122^\circ - 154^\circ$, a z obliczeń kwantowo-mechanicznych w przedziale $99^\circ - 144^\circ$, przy czym obliczenia prowadzone były dla najkrótszego homologu danej serii dimerów. Różnice pomiędzy wynikami otrzymanymi tymi dwiema metodami Doktorantka poprawnie wytłumaczyła metodą optymalizacji geometrii w obliczeniach DFT. Modelowanie w fazach ciekłokrystalicznych, ograniczone do warunków statycznych (nie uwzględnia np. dynamiki termicznej cząsteczki), nie daje odwzorowania rozkładu stanów konformacyjnych w warunkach rzeczywistych (molekuly wykazują dużą ruchliwość konformacyjną w tych fazach). Pomimo tych ograniczeń, metoda DFT jest powszechnie stosowana do analizy właściwości materiałów ciekłokrystalicznych do zastosowań

w różnych gałęziach przemysłu. Generalnie, wyniki te potwierdziły wnioski z analizy budowy chemicznej dimerów – molekuły z krótkimi łącznikami i elastycznymi mezogenami charakteryzują się większym kątem rozwarcia, w przeciwieństwie do tych zbudowanych z dłuższych łączników i sztywniejszych mezogenów (najmniejsze kąty wykazywały dimery terfenylowe a największe cyjanobifenylowe z mostkami tlenowymi).

Podsumowując ocenę prowadzonych badań uważam, że narzędzia badawcze zastosowane przez Doktorantkę do charakterystyki nowych dimerów oraz ich mieszanin zostały odpowiednio dobrane i wykorzystane. Zastosowane metody eksperymentalne i modelowanie kwantowo-mechaniczne DFT pozwoliły na przeprowadzenie pełnej analizy otrzymanych wyników i wyciągnięcie poprawnych wniosków. Prezentacja i dyskusja wyników zawartych w artykułach P1 - P4 zostały przedstawione w pracy w sposób logiczny, zrozumiały i klarowny. Jednak podczas czytania pracy nasunęły mi się następujące pytania, na które prosiłabym o odpowiedź podczas publicznej obrony rozprawy:

1. Dlaczego do cyklu publikacji nie zostały wprowadzone 3 pozostałe prace, w których Doktorantka jest współautorką (oznaczone w pracy jako A1, A2 i A4), skoro wyniki w nich zamieszczone są także dyskutowane w pracy?
2. Doktorantka na stronie 26, pisze *Paski ułożone są zgodnie z kierunkiem pocierania*. Proszę o krótkie wytłumaczenie w jakim celu wykonuje się pocieranie, jak było wykonywane i jaki ma wpływ na obserwowane tekstury.
3. Jakiego typu zastosowania nematycznej fazy typu *twist-bend* są obecnie najbliższe realizacji?

Z edytorskiego punktu widzenia praca ma układ charakterystyczny dla doświadczalnych rozpraw doktorskich opartych na cyklu publikacji. We wprowadzeniu Doktorantka zamieściła uzasadnienie wyboru tematyki badawczej, cel pracy oraz krótką charakterystykę dimerów ciekłokrystalicznych i nematycznej fazy ciekłokrystalicznej typu *twist-bend*. W tej części również krótko opisała zastosowane metody badawcze i zaprezentowała materiały będące przedmiotem niniejszej pracy. Są to informacje niezbędne do dalszej lektury pracy. Generalnie praca jest napisana w sposób staranny, choć moim zdaniem wprowadzenie większej liczby przecinków ułatwiłoby czytanie. Zauważyłam też kilka innych błędów (w tym edytorskich i literówek), które z obowiązku recenzenta tu przytaczam:

- Brak jest rysunku 10, który jest dyskutowany w tekście. Nie znalazłam jego odpowiednika w pracach P1 – P4;
- Użycie słowa „charakteryzacja” zamiast „charakterystyka” w tytule rozdziału 3.1 jest błędne;
- Wielokrotne używanie określenia „celka” jest anglicyzmem, powinno być „komórka”;
- Brak zaznaczenia faz na rysunku 5, umieszczenie ich ułatwiłoby analizę prezentowanych wyników;
- Błędne wyrażenie „mogą prowadzą” na str. 32;
- Angielskie opisy osi na wykresie rysunku 18;
- Na stronie 55: pierwsze zdanie jest niezrozumiałe, podobnie jak zdanie przed wzorem (11), ostatnie zdanie na tej stronie, ostatnie zdanie na str. 56 i zdanie w trzecim akapicie od góry na str. 57;

- Inne drobne błędy edytorskie, np. brak zamknięcia nawiasu i kropki na końcu zdania na str. 51, brak kropki na końcu zdania na str. 54, itp.

Do obowiązku recenzenta należy krytyczna analiza pracy i przedstawienie powyższych uwag, które jednak w mojej opinii nie umniejszają bardzo dobrej oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Barbary Loskiej. Zastosowane metody badawcze, zarówno eksperymentalne jak i obliczeniowe, sposób analizy oraz prezentacja wyników badań świadczą o dużej wiedzy Doktorantki. Pani mgr inż. B. Loska jest współautorką łącznie 8. publikacji w bardzo dobrych czasopismach naukowych, z czego w dwóch jest pierwszym autorem, w pięciu – drugim, a które powstały w ramach współpracy międzynarodowej. Wyniki swoich badań Pani mgr inż. B. Loska prezentowała także na 7. międzynarodowych i 2. krajowych konferencjach naukowych. Jej działalność naukowa została także doceniona przez wielu ekspertów (I nagroda za najlepszą pracę magisterską w dziedzinie ciekłych kryształów przyznawana przez Polskie Towarzystwo Ciekłokrystaliczne, nagrody za najlepszy plakat na dwóch międzynarodowych konferencjach oraz wyróżnienie JM Rektora Uniwersytetu Śląskiego dla wybitnych doktorantów i stypendium projakościowe). Doktorantka uczestniczyła także w dwóch stażach zagranicznych (Japonii i Hiszpani) oraz w szkole letniej, pogłębiając swoją wiedzę w dziedzinie ciekłych kryształów.

Podsumowując, Pani mgr inż. Barbara Loska w oparciu o swoje badania wniosła nowe informacje w obszarze ciekłych kryształów, poszerzając wiedzę o warunkach formowania stabilnej fazy nematycznej typu *twist-bend*, o potencjalnych zastosowaniach w inżynierii materiałowej i fotonice. Recenzowana rozprawa doktorska, w postaci cyklu publikacji, stanowi spójne i oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie inżynierii materiałowej i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Spełnia zatem zwyczajowe i ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. W związku z powyższym, wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę znaczący naukowy dorobek Doktorantki, bardzo bogaty materiał eksperymentalny otrzymany z wykorzystaniem komplementarnych metod badawczych (eksperymentalnych i obliczeniowych) oraz wysoki poziom merytoryczny badań wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Barbary Loskiej.