



Wojskowa
Akademia
Techniczna

Wydział
Nowych Technologii i Chemii



dr hab. inż. Wiktor Piecek, prof. WAT
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
im. J. Dąbrowskiego w Warszawie

Warszawa, 27.09.25.

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pani mgr inż. Barbary Loski

**pt. *“Rola oddziaływań międzycząsteczkowych, molekularnego kąta
zgięcia i dwuosowości w stabilizacji struktury fazy twist-bend
materiałów ciekłokrystalicznych”***

przygotowana pod kierunkiem promotor
dr hab. Katarzyny Merkel, prof. UŚ
oraz promotora pomocniczego
dr hab. Mateusza Dulskiego, prof. UŚ

Podstawa opracowania: pismo RPW/20233/2025 z dn. 18/07/2025 oraz uchwała nr RN_IIM/15/2025 Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego, które skierował do mnie Pan dr hab. Grzegorz Derez, prof. UŚ, przewodniczący Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego.

1. Zakres, cel i charakter rozprawy

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Barbary Loski została wykonana w Instytucie Inżynierii Materiałowej na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego pod opieką naukową Pani dr hab. Katarzyny Merkel, prof. UŚ oraz promotora pomocniczego, dr hab. Mateusza Dulskiego, prof. UŚ. Praca mieści się w nurcie badawczym Zespołu naukowego ww. Instytutu, który ma ogromne doświadczenie i znaczące osiągnięcia naukowe w dziedzinie badania materiałów ciekłokrystalicznych. Osiągnięcia Zespołu, do którego dołączyła Doktorantka, są udokumentowane licznymi publikacjami i szeroką współpracą naukową z placówkami naukowymi na całym świecie.

Zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 (Dz. U. 2018 poz. 1668) z późniejszymi zmianami przedmiotem rozprawy doktorskiej winno być oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Omawiana rozprawa dotyczy takiego właśnie zagadnienia, tj. kompleksowej, eksperymentalnej i teoretycznej, analizy wpływu budowy chemicznej dimerów ciekłokrystalicznych na formowanie się i zakres występowania fazy N_{TB} (ang. *Nematic Twist-Bend*) oraz na jej makroskopowe właściwości. Problem badawczy, będący przedmiotem rozprawy jest oryginalny, aktualny i ważny z punktu

widzenia inżynierii materiałowej materiałów fotonicznych. Zachęty do podjęcia przedstawionej tu problematyki badań upatruję we wcześniejszych, inspirujących pracach Zespołu badawczego, do którego dołączyła Doktorantka.

Podjęcie się próby określenia kluczowych czynników molekularnych mających wpływ na kreację i stabilność unikalnej fazy, w której obserwuje się zjawisko spontanicznej kreacji struktur chiralnych w ośrodku zbudowanym z niechiralnego budulca, było ambitnym i na pewno ekscytującym wyzwaniem naukowym. Dostrzeżono tu świetny materiał badawczy w postaci fazy N_{TB} , mającej ogromny potencjał aplikacyjny w dziedzinie fotoniki. Jest to stosunkowo nowa faza, którą obserwowano w nadających się do badań warunkach, dzięki sukcesom chemików, którzy syntezując szeregi dimerowych homologów strukturalnych, atom po atomie modyfikują ich struktury i właściwości. Niewątpliwie dostęp do takiego kompletnego materiału badawczego stanowił dodatkową motywację Doktorantki do podjęcia się badań będących przedmiotem dysertacji.

Cele pracy, głównie poznawcze, zawarte są już w tytule rozprawy. Dotyczą one w istocie odpowiedzi na pytania: *Jaki wpływ na indukcję i właściwości fazy N_{TB} mają poszczególne elementy funkcjonalne struktury molekularnej mezogenów kreujących fazę N_{TB} oraz jakiego rodzaju oddziaływania międzycząsteczkowe i w jaki sposób wpływają na stabilizację fazy.*

Przedmiot badań, postawione cele i treść rozprawy pozwalają mi stwierdzić, że praca ma charakter eksperymentalno-teoretyczny. Zagadnienia, które przedstawiono w rozprawie doktorskiej są związane z szeroko rozumianą inżynierią materiałową i mogę stwierdzić, że są solidnie oparte o przygotowanie literaturowe i teoretyczne.

2. Zawartość pracy i jej ocena

Przedstawiona mi do oceny rozprawa ma raczej niekonwencjonalny układ i składa się z trzech głównych części, podzielonych na rozdziały i podrozdziały oraz treści 4 publikacji zabierających większość wyników badań, których współautorką jest Doktorantka.

Rozprawę rozpoczyna zwięzłe wprowadzenie zawierające podstawowe informacje na temat fazy N_{TB} i zarys historii badań nad tą wyjątkową fazą. Znajdujemy tu także podrozdział, w którym Kandydatka określa i uzasadnia cele badawcze pracy oraz prezentuje materiał badawczy w postaci szeregów dimerów ciekłokrystalicznych i ich mieszanin. Wprowadzenie kończy komentarz nt. zastosowanych metod badawczych. Razem ta część stanowi komplementarny materiał wprowadzający czytelnika w tematykę badawczą.

Zasadnicza treść rozprawy to rozdział 3, zawierający wyniki badań i ich analizę. Rozpoczyna go raport z badań zachowania mezogenego wybranych dimerów i ich mieszanin oraz komentarz nt. szczególnych sposobów detekcji i obserwacji fazy N_{TB} , w większości odwołujący się do danych i wyników zamieszczonych w publikacjach, których współautorką jest Doktorantka. Kolejnym elementami prezentacji własnych wyników badań jest raport z modelowania numerycznego struktur molekularnych badanych materiałów, dla których wyznaczono konformacje molekularne, wartości energii im odpowiadające, wysokości barier energetycznych pomiędzy konwerterami i kąty rozwarcia ramion dimerów. Określono czynniki istotne dla konformacyjnej elastyczności dimerów co jawi się jednym z głównych czynników decydujących o zdolności materiału do tworzenia fazy N_{TB} . Kolejnym znaczącym czynnikiem wpływającym na potencjał mezogenu do formowania fazy ze łamaną symetrią lustrzaną jest kąt pomiędzy ramionami molekuly i elastyczność mostka łączącego

ramiona molekuly. Badano także i potwierdzono w obliczeniach numerycznych, wpływ rodzaju mostka na wygięcie cząsteczki, co potwierdza wcześniejsze obserwacje wskazujące na elastyczności geometrii molekularnej jako czynnika sprzyjającego, a nawet koniecznego, przy formowaniu się fazy N_{TB} . Innym ważnym aspektem obliczeń numerycznych dokonanych przez Doktorantkę było dokonanie symulacji widm absorpcyjnych badanych molekuł w celu skatalogowania i powiązania elementów tych widm z konkretnymi elementami struktury molekularnej badanych mezogenów w celu wykorzystania ich do badania orientacji tych elementów struktury za pomocą badań spektroskopowych w „świecie” spolaryzowanym. Ponadto, te dane symulacyjne wykorzystano przy badaniu parametrów dwuosowości ośrodka oraz parametrów uporządkowania orientacyjnego S i parametru dwuosowości D . Wykorzystanie ww. parametrów, oraz danych otrzymanych z badań spektroskopowych jednoznacznie wskazuje na efektywne generowanie dwuosowości ośrodka wykazującego fazę N_{TB} . Tu z otrzymanych wyników wyłania się także aspekt oddziaływań międzymolekularnych, które wpływają na indukcję pochylonej i jednocześnie skręconej struktury badanej fazy, choć budulec tej fazy ogólnie rzecz biorąc jest bardzo podobny do budulca faz nematycznych wykreowanych z tzw. molekuł „bananowych”. Prezentowane w rozprawie wyniki wskazują na przejawy przejścia od uporządkowania jednoosiowego (nematycznego jak dla molekuł kalamitycznych czy bananowych) do lokalnej dwuosowości, towarzyszącej formowaniu się struktury helikalnej, charakterystycznej dla fazy N_{TB} . Te obserwacje i wnioski z nich wynikające są poparte rezultatami badań dielektrycznych i spektroskopii Ramana. Autorka rozprawy zaprezentowała także (mniej lub bardziej skuteczne) próby symulacji układów molekularnych fazy N_{TB} jako finalny test warunków indukcji fazy N_{TB} . Najbardziej efektywne okazało się tu badanie widm pojedynczych molekuł zanurzonych w molekularnej jamie potencjału wykreowanej przez homostrukturalne otoczenie badanej molekuly. Moją uwagę zwrócił fragment pracy, gdzie na podstawie badań spektroskopowych Autorka bardzo zrećźnie analizując zachowanie się parametrów porządku S i D w domenie temperatury, i korelując je z wynikami badań spektroskopowych potwierdziła, że długość i elastyczność łącznika molekuly dimerowej oraz kąt rozwarcia ramion molekuly mają kluczowe znaczenie dla formowania fazy N_{TB} . Kontynuacja obserwacji parametrów uporządkowania i ich analiza przedstawiona w kolejnym podrozdziale pozwoliła wyznaczyć temperaturową zależność parametru dwuosowości D i kąta θ oraz efektywnego rozwarcia cząsteczki α , co pozwala ściśle interpretować strukturę skręconej, stożkowo rozwartej struktury rozkładu direktora w badanej fazie. Na tej podstawie wykazano, że jednym z kluczowych czynników sprzyjających stabilizacji fazy N_{TB} jest specyficzne, częściowe nakładanie się grup mezogennych w sąsiednich cząsteczkach. Przedstawione wyniki i ich analizy pogłębia obserwacja anizotropii współczynnika załamania światła, wskazująca wyraźnie na charakterystyczną zmianę parametru uporządkowania, będącą swoistym wskaźnikiem kreacji helikalnej struktury badanej fazy. Tę część rozprawy zamyka obszerny komentarz dotyczący obserwacji kreacji fazy N_{TB} w strukturach mieszanin mezogennych.

Kolejny rozdział pracy to podsumowanie otrzymanych wyników pomiarowych (ale także ich dalsza analiza i pogłębienie) oraz przede wszystkim sformułowanie wniosków końcowych. Są one systematycznie uporządkowane i odnoszą się kolejno do wpływu budowy molekuł na występowanie i zakres temperaturowy N_{TB} , wartości wybranych parametrów molekularnych i strukturalnych badanych dimerów, aspektów kreacji fazy w mieszaninach. Końcowe podsumowanie zamyka tę część rozprawy.

Pozostały materiał rozprawy to systematyczny wykaz literatury cytowanej w rozprawie, wykaz rysunków i tabel, wykaz pozostałego dorobku naukowego w tym publikacji, w których Doktorantka była współautorką. Bardzo ważnym załącznikiem do rozprawy jest treść czterech publikacji współautorskich, które są bezpośrednio związane z przedstawioną do oceny dysertacją.

Łączna objętość pracy to 152 strony. Zawiera ona 21 rysunków i wykresów oraz 5 tabel. Rozprawa zawiera (w osobnym podrozdziale) spis dorobku naukowego doktorantki, uwzględniający udział Pani mgr Loski realizacji 8. publikacji naukowych w czasopismach o obiegu światowym ze wskaźnikiem *Impact Factor* (IF od 2,4 do 4,9) wykaz 10. konferencji naukowych w których Doktorantka aktywnie uczestniczyła, prezentując wyniki swoich badań. Autorka wykazała w swym dorobku także projekt którym kierowała, oraz projekt w którym była jednym z głównych wykonawców. Raport dorobku naukowego zawiera także informacje o stażach, szkoleniach w których Kandydatka uczestniczyła oraz stypendiach i nagrodach jakie Kandydatka otrzymała podczas swej dotychczasowej działalności naukowej. Tom dysertacji zamyka załącznik w postaci 4. wybranych publikacji współautorskich Doktorantki. Załączone oświadczenia współautorów wskazują na bardzo istotny udział doktorantki w procesie formułowania koncepcji realizacji działań badawczych, opracowania wyników, ich analizy i redakcji tych publikacji.

Wymienione pozycje wskazują na znaczący dorobek publikacyjny Doktorantki, niewątpliwie będący także owocem wysiłków współautorów prac.

Moim zdaniem, jednym z najbardziej zajmujących fragmentów rozprawy są obserwacje i badania struktury fazy N_{TB} metodami spektroskopowymi. Ten fragment eksperymentu doprowadził do ustalenia kluczowych cech geometrii molekuł i właściwości struktury fazy N_{TB} . Uważam, że opisany mechanizm kreacji fazy N_{TB} zasługuje na dalsze badania ponieważ wciąż otrzymanie tej fazy, o parametrach mezogennych i fizycznych pozwalających na rozważanie jej wykorzystania w realizacji funkcjonalnych elementów fotonicznych, jest zagadnieniem dość odległym.

Do najbardziej istotnych osiągnięć omawianej pracy, wnoszących do stanu wiedzy, zaliczam:

- systematyczne obserwacje i wnioski dotyczące wpływu struktury chemicznej mostka łączącego ramiona molekuły oraz wpływ długości elastycznego łącznika alkilowego w homologicznych szeregach dimerów terfenylowych ($DTC5Cn$), cyjanobifenylowych ($CBnCB$) i naftalenowych ($PNSnSNP$) na indukcję i stabilizację fazy N_{TB} ,
- wykazanie, że właściwie dobrane układy molekularne kreują stabilną fazę NTB w szerokim zakresie temperatur, nawet jeśli ich składniki indywidualnie tej fazy nie tworzą.

Te i inne wnioski dotyczą bezpośrednio wpływu budowy molekularnej związków i ich mieszanin kreujących fazę NTB oraz wpływu tej budowy na rodzaje oddziaływań międzymolekularnych w tej fazie i stanowią realizację celów badawczych postawionych przez Autorkę w pierwszej (wstępnej) części rozprawy.

Rolą recenzenta jest min. zwrócenie uwagi na niedostatki i uchybienia rozprawy przedstawionej do oceny. Poniżej, w osobnym punkcie, zamieszczam listę takich uwag.

3. Uwagi szczegółowe

Rozprawa zredagowana jest na ogół przejrzyście i starannie. Język pracy należy uznać za język naukowy jakkolwiek dostrzegam liczne przypadki wprowadzenia do treści rozprawy elementów gwary laboratoryjnej i nie do końca ścisłego definiowania pojęć i wielkości

wykorzystywanych w opisie i dyskusji wyników badań. Ponadto, mimo widocznych wysiłków Autorki, włożonych w proces wykonania i redakcji rozprawy, nie ustrzegła się Ona pewnych niedociągnięć, nieścisłości i pomyłek.

Pozwolę sobie tu wymienić, moim zdaniem najistotniejsze:

- 1) Generalna uwaga dotyczy zbyt ogólnego opisu sposobów prowadzenia obserwacji i pomiarów. Z powodów poznawczych i dokumentacyjnych pożądanym jest bardziej szczegółowy opis warunków prowadzenia eksperymentu.
- 2) Często brak jest w tekście istotnych detali (lub rozlewano je w niewłaściwych miejscach), takich jak ścisłe definicje i rysunki ilustrujące wykorzystywane pojęcia i wielkości. Dotyczy to min.: kątów torsyjnych, definicji parametrów, w tym pojęcia osi cząsteczki (dla molekuł prętpodobnych i „bananowych” i ich parametru uporządkowania S (powinno to być os najmniejszego momentu bezwładności molekuly w stabilnej konformacji); pojęcia „stabilności fazy”; „średniego uporządkowania” molekuł; „stopień ułożenia cząsteczek względem osi direktora”; kąta rozwarcia stożka (stożkowego kąta nachylenia mezogenów); „stożkowej helisy”; „kąt rozwarcia cząsteczki”; „kąt polaryzacji promieniowania”; „stabilności termicznej fazy”; „kierunku pocierania”; „sztywność strukturalna”; „wiązania rotacyjne”; „repulsja steryczna”; „korelacja dipoli”; „lokalna deformacja direktora”; „reorganizację układu molekularnego wzdłuż stożka helikalnego” i inne. Jakkolwiek częściej z ww. pojęć należy do języka wiedzy głęboko specjalistycznej, to ze względu na charakter rozprawy lokującej się w dziedzinie inżynierii materiałowej należałoby moim zdaniem przybliżyć je czytelnikowi rozprawy, chociażby w przypisach.
- 3) Brakuje rys. nr 10 na str. 42 rozprawy.
- 4) Oczekiwałam, żeby rozprawa była w największym możliwym stopniu pozbawiona pojęć i odniesień relatywnych a dyskusja opierała się o konkretne wartości takie jak np. wartości bariery energetycznej przy przejściach rotacyjnych (str. 28).
- 5) Brakuje mi porównawczych zestawień parametrów molekularnych szeregów homologicznych materiałów indukujących fazę N_{TB} , takich jak kąty rozwarcia ramion molekuł, wartości barier energetycznych, parametry uporządkowania. Zamiast tego rozprawa zawiera liczne odniesienia do publikacji naukowych doktorantki, zamieszczonych w załączniku do rozprawy.
- 6) Dostrzegam niedostatki redakcyjne polegające min. na przełamaniu zawartości tabeli pomiędzy stronami (np. Tabela 5), pozostawienie spójników i przyimków na końcu wierszy, braku wykresu.

Powyższe uwagi i komentarze należy potraktować jako fragment dyskusji materiału przedstawionego do recenzji. Nie zmieniają one mojej, jak najbardziej pozytywnej, oceny wykonanej pracy.

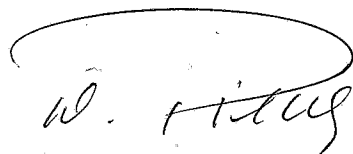
4. Ocena ogólna rozprawy i wniosek końcowy.

Uznaję, że przedstawiony do oceny materiał badawczy stanowi oryginalny wkład Doktorantki w rozwój badań nad nowymi formami samoorganizacji materii organicznej, w tym przypadku unikalnej fazy ciekłokrystalicznej, w której obserwuje się rzadki przypadek spontanicznego łamania symetrii lustrzanej, w układach zbudowanych z cząsteczek achiralnych, co prowadzi do lokalnej

kreacji struktury chiralnej. Wysoko oceniam wybór tematyki, dobór metod eksperymentalnych oraz zakres podjętych badań. Doktorantka zmierzyła się z rozległym problemem badawczym. Przy pomocy metod komplementarnych scharakteryzowała badane szeregi homologiczne materiałów oraz podjęła udane próby interpretacji otrzymanych wyników. Należy podkreślić, że Doktorantka dokonała dużego wysiłku prowadząc szerokie studia literaturowe, co skutkowało właściwym doбором metodyki badań i interpretacją uzyskanych wyników zgodną z aktualnymi doniesieniami literaturowymi. Uznaję, że rezultaty recenzowanej pracy, wnoszą wkład do stanu wiedzy w przedmiocie badań warunków kreacji i stabilizacji fazy N_{TB} . Poczynione obserwacje bezpośrednio dotyczą związku budowy molekularnej mezogenów kreujących fazę N_{TB} i mają znaczenie praktyczne. Mogę stwierdzić, że aspekt poznawczy pracy jest znaczący i może stanowić bazę do dalszych studiów nad tą unikalną fazą o znaczącym potencjale aplikacyjnym.

Chciałbym, by moje uwagi krytyczne pomogły w przyszłym planowaniu badań, analizie wyników i ich rozpowszechnianiu w postaci publikacji lub referatów.

Uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa Pani mgr Barbary Loski spełnia wszystkie wymogi formalne i merytoryczne stawiane pracom doktorskim, zawarte w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, tekst ujednolicony z dnia 29 września 2014 r.), a także, spełnia zwyczajowe kryteria, wymagane przy ubieganiu się o stopień doktora. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Wiktor Piecek

Wpłynęła wersja poprawiona
w dniu 03.10.2025

