



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Fizyki

Prof. dr hab. inż. Ryszard Buczyński

Wydział Fizyki

Uniwersytet Warszawski

Ul. Pasteura 5

02-093 Warszawa

e-mail: ryszard.buczynski@fuw.edu.pl

Tel. + 48 22 5532023

Recenzja

pracy doktorskiej

Zjawisko samoorganizacji nematycznych ciekłych kryształów domieszkowanych nanocząstkami złota w strukturach jednowymiarowych"

mgr inż. Karoliny Bednarskiej

Rozprawa doktorska jest poświęcona badaniom przemian fazowych zachodzących w nematycznych ciekłych kryształach domieszkowanych nanocząstkami złota. Praca obejmuje szeroko zakrojony zakres prac eksperymentalnych wspartych analizą numeryczną, obejmujących opracowanie i analizę właściwości mieszanin dwóch rodzajów ciekłych kryształów 5CB i 6CHBT zawierających różne koncentracje sfunkcjonalizowanych nanocząstek złota. Praca powstała pod kierunkiem dr. hab. inż. Piotra Lesiaka, prof. ucz., na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej.

W rozprawie Autorka bada właściwości optyczne i strukturalne układów złożonych z ciekłych kryształów oraz nanocząstek srebra sfunkcjonalizowanych ligandami w zakresie temperatur zbliżonych do temperatury przejścia w układach dwu i quasi jednowymiarowych. W szczególności doktorantka bada zjawisko samoorganizacji mieszanin i samoczynne powstawanie struktur periodycznych w mikrokapilarach krzemionkowych pod wpływem zmian temperatury przy przejściu fazowym ciekłego kryształu. Przedstawiona rozprawa



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Fizyki

zawiera szczegółowy opis przeprowadzonych prac eksperymentalnych dotyczących samoorganizacji nematycznych ciekłych kryształów domieszkowanych nanocząstkami złota oraz ich analizę. Badanie właściwości materiałów domieszkowanych nanocząstkami jest jednym z najważniejszych tematów badawczych w obszarze ciekłych kryształów prowadzonych obecnie w wiodących ośrodkach naukowych na świecie. Przedstawione wyniki dotyczące badania właściwości takich mieszanin ciekłych kryształów w mikrokapilarach są oryginalne, wnoszą nową wiedzę w zakresie samoorganizacji złożonych układów fotonicznych i mogą mieć istotny wpływ na rozwój nowych rodzajów czujników światłowodowych.

Praca doktorska mgr inż. Karoliny Bednarskiej zawiera wyniki opublikowane w roku 2019 w 2 artykułach w czasopismach z dziedziny inżynierii materiałów optycznych indeksowanych przez Web of Science i posiadających wysokie współczynniki IF. Pani Bednarska jest pierwszym autorem oraz drugim autorem w powyższych publikacjach, co świadczy o jej istotnej roli w opublikowanych badaniach. Doktorantka jest również współautorką w trzech kolejnych publikacjach niezwiązanych bezpośrednio z doktoratem opublikowanych w latach 2019-2020 w czasopiśmie międzynarodowym z IF *Sensors* wydawanym przez MDPI. W tych pracach ma również znaczący wkład o czym świadczy pierwsze lub drugie miejsce na liści autorów. Powyższe prace dotyczą badania właściwości czujników światłowodowych stosowanych w materiałach kompozytowych.

Obie publikacje, które zawierają wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej mgr Bednarskiej zasługują na uznanie, natomiast w szczególności druga praca zatytułowana „Self-organized, one-dimensional periodic structures in gold nanoparticle-doped nematic liquid crystal” opublikowana w 2019 roku w prestiżowym czasopiśmie ACS Nano (IF= 15,881) zawiera niezwykle ciekawe i istotne dla rozwoju dziedziny wyniki badań. W tej pracy po raz pierwszy przedstawiono wyniki eksperymentalne dotyczące możliwości kontrolowanego otrzymywania stabilnych struktur periodycznych w mikrokapilarach wypełnionych układami nanocząstek złota i nematyków. Praca ta została już zauważona przez środowisko naukowe, o czym świadczy 10 cytowań obcych, pomimo bardzo krótkiego okresu jaki minął od jej opublikowania.



Doktorantka postawiła w rozprawie doktorskiej tezę o możliwości uzyskania samoorganizującej struktury kryształu fotonicznego w mieszaninach nematycznych ciekłych kryształów i nanocząstek złota z pokryciem ligandowym oraz o możliwości modyfikacji właściwości termooptycznych ciekłego kryształu przez domieszkowania sfunkcjonalizowanymi nanocząstkami złota. Wszystkie elementy tezy zostały systematycznie zbadane w ramach niniejszej rozprawy i pozytywnie zweryfikowane.

Praca doktorska mgr inż. Karoliny Bednarskiej składa się z dwóch części. Pierwsza część pracy została podzielona na 3 rozdziały i stanowi wprowadzenie merytoryczne do pracy obejmujące motywację podjęcia tematu, oraz przegląd stanu wiedzy w dziedzinie rozprawy. Druga część pracy, obejmująca rozdziały 4 - 6 oraz wnioski końcowe zawarte w rozdziale 7, przedstawiają oryginalne wyniki badawcze Doktorantki.

Rozdział 1 jest bardzo krótki i stanowi formalny wstęp do pracy, zawiera tezę pracy oraz opis jej struktury. Rozdział 2 zawiera wstęp merytoryczny do pracy obejmujący wszystkie podstawowe pojęcia związane z ciekłym kryształami w tym, opis ich szczególnych właściwości anizotropowych, metod uporządkowania w komórkach objętościowych, kapilarach i światłowodach fotonicznych oraz opis teorii bliskiego uporządkowania molekuł ciekłokrystalicznych. Rozdział stanowi bardzo dobre wprowadzenie do tematyki doktoratu. W sposób przystępny wprowadza podstawowe wzory i pojęcia z zakresu optyki ciekłych kryształów.

W rozdziale 3 Doktorantka przedstawiła zagadnienie domieszkowania ciekłych kryształów przy pomocy barwników, polimerów oraz nanocząstek oraz ich wpływ na zmiany temperatury przejścia fazowego. Rozdział ten przedstawia stan badań w tym zakresie: motywację oraz dotychczas osiągnięte i opublikowane wyniki. W rozdziale omówiono m.in. wpływ wielkości nanocząstek na właściwości optyczne i termiczne nematycznych ciekłych kryształów. Szczególne miejsce poświęcono domieszkowaniu nanocząstkami złota. Doktorantka opisuje sposoby funkcjonalizacji złota przy pomocy ligandów alifatycznych i mezogenicznych i ich wpływ na deaglomerację nanocząstek i uporządkowanie ciekłych kryształów. Ostatnia część rozdziału poświęcona jest opisowi zjawiska separacji faz jakie



może nastąpić podczas przejścia fazowego pomiędzy fazą neumatyczną i izotropową wywołanego zmianą temperatury domieszkowego ciekłego kryształu. Rozdział zawiera wszystkie potrzebne informacje do zrozumienia dalszej części rozprawy, zawiera liczne odnośniki do aktualnej literatury światowej i pozwala czytelnikowi na szybkie zapoznanie się aktualnym stanem wiedzy w dziedzinie, choć tylko na jakościowym poziomie. Pewien niedosyt pozostawia brak konkretnych informacji ilościowych przytoczonych w tekście rozprawy pozwalających na zapoznanie się z najważniejszymi osiągnięciami w dziedzinie domieszkowania pneumatyków nanocząstkami złota bez czytania cytowanej literatury. W rozdziale brakuje również informacji o rozmiarach ciekłych kryształów oraz obu rodzajów opisywanych ligandów.

Rozdział 4 przedstawia wyniki charakteryzacji badanych w pracy ciekłych kryształów domieszkowanych nanocząstkami złota. Doktorantka rozważa 2 rodzaje ciekłych kryształów 5CB i 6CHBT oraz dodatkowo ciekły kryształ typu 6CHBT zmodyfikowany związkiem ciekłokrystalicznym 5BCHBN o koncentracji 3%. Ciekłe kryształy są domieszkowane różnymi koncentracjami nanocząstek złota o średnicy 2,5 oraz 2 nm sfunkcjonalizowanych różnymi ligandami. Badania obejmowały struktury planarne oraz światłowody fotoniczne i mikrokapilary wypełnione mieszaninami. Doktorantka zbadała wpływ domieszkowania na widmo absorpcji oraz na właściwości polaryzacyjne mieszanin. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów doktorantka wykazała, że obecność sfunkcjonalizowanych nanocząstek złota dla rozważanych koncentracji do 0.3% nie wpływa na dwójłomność ciekłego kryształu 5CB natomiast obserwowany jest wzrost tłumienia wraz ze wzrostem koncentracji nanocząstek. Badania wykazały również, że przygotowane mieszaniny są jednorodne w swojej objętości, co pozwoliło na realizację dalszych badań opisanych w kolejnych rozdziałach dysertacji.

Rozdział 5 jest poświęcony badaniom przejść fazowych domieszkowanego nematycznego ciekłego kryształu. Badania były prowadzone zarówno w objętościowych komórkach ciekłokrystalicznych jak również w kapilarach i światłowodach ciekłokrystalicznych. Doktorantka analizowała wpływ domieszek na temperaturę i przedział temperaturowy dla obu rodzajów ligandów mezogenicznych i alifatycznych



funkcjonalizujących powierzchnie nanocząstek złota. Otrzymane wyniki wykazały nieznaczny wzrost początkowej temperatury przejścia fazowego oraz zakresu temperaturowego przejścia fazowego dla ciekłych kryształów domieszkowanych ligandami mezogenicznymi w układach objętościowych i mikrokapilarach. Świadczy to o porządkującym wpływie tego typu ligandów na molekuly ciekłego kryształu. W przypadku badania ligandów alifatycznych ciekły kryształ był jednocześnie modyfikowany związkiem ciekłokrystalicznym 5BCHBN. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały wzrost początkowej temperatury przejścia fazowego oraz zakresu temperaturowego przejścia fazowego związany z obecnością 5BCHBN, podczas gdy obecność nanocząstek złota domieszkowanych ligandami alifatycznymi obniżała w nieznacznym stopniu temperaturę i zakres przejścia. Otrzymane wyniki świadczą o zaburzeniu orientacji molekuł ciekłokrystalicznych w obecności ligandów alifatycznych, które ze względu na swoją budowę nie dopasowują się do matrycy ciekłokrystalicznej.

Rozdział 6 zawiera wyniki badań dotyczących separacji fazy jaka zachodzi podczas przejścia fazowego ciekłego kryształu i jest niewątpliwie najciekawszą częścią rozprawy doktorskiej. Doktorantka szczegółowo opisała mechanizm formowania struktur w domieszkowanych ciekłych kryształach w układach objętościowych oraz mikrokapilarach o stałej i zmiennej średnicy. Zjawisko separacji fazy było obserwowane przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego. W pierwszej części rozdziału Doktorantka badała przejście fazowe w układach objętościowych w komórce ciekłokrystalicznej. Zaobserwowano powstawanie rozproszonych zarodków fazy izotropowej, które następnie rozrastały się i na końcu łączyły się przy osiągnięciu temperatury końca przejścia fazowego tworząc jednorodny obszar fazy izotropowej. Dalsza analiza zjawiska separacji faz wykazała, że podczas powstawania domen izotropowych nanocząstki złota są wypychane do obszarów w fazie nematycznej zmieniając rozkład przestrzenny nanocząstek złota na niejednorodny. Podczas chłodzenia ciekłego kryształu i przejściu z fazy izotropowej do nematycznej zaobserwowano pojawienie się zarodków w tych samych obszarach, które poprzednio najpóźniej przeszły transformację fazową. Jako wyjaśnienie tego zjawiska Doktorantka wskazała lokalną koncentrację nanocząstek złota, które mają wyższą temperaturę przejścia fazowego, co wykazano w poprzednim rozdziale. Stanowi to pośredni dowód na niejednorodny rozkład



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Fizyki

nanocząstek złota w ciekłym kryształach spowodowany ich wypychaniem z obszarów izotropowych przy przejściu fazowym ze stanu nematycznego do izotropowego. Obszary o różnej koncentracji nanocząstek złota można było także zaobserwować jako obszary o różnej absorpcji w układzie mikroskopu polaryzacyjnego. W dalszej części rozdziału Doktorantka przedstawiła wyniki separacji faz otrzymanych w jednowymiarowym układzie mikrokapilar. Powstanie domen izotropowych doprowadziło do periodycznej koncentracji nanocząstek złota. Periodyczność struktury została wywołana ograniczoną przestrzennie możliwością rozbudowy domen poprzez wymiary poprzeczne kapilar. Badania przeprowadzone dla kapilar o różnych średnicach potwierdziły zależność okresu otrzymywanych siatek od średnicy kapilar, co pozwoliło Doktorantce na określenie okresu siatek w funkcji średnicy kapilar dla różnych mieszanin ciekłych kryształów domieszkowanych sfunkcjonalizowanymi nanocząstkami złota. W ostatniej części rozdziału Doktorantka zademonstrowała możliwość otrzymania siatki chirpowanej w kapilarze o zmiennej średnicy, co potwierdziło zależność okresu siatki od średnicy kapilary.

Rozdział 7 zawiera podsumowanie przeprowadzonych prac badawczych i krótką weryfikację tez rozważanych w rozprawie. Doktorantka przedstawiła również kolejne etapy badań, które mogą stanowić rozwinięcie wyników przedstawionych w rozprawie doktorskiej.

Przedstawioną przez mgr inż. Karolinę Bednarską rozprawę doktorską oceniam bardzo wysoko. Praca zawiera nowe, wartościowe wyniki dotyczące procesu separacji fazy przy przejściu fazowym nematycznych ciekłych kryształów domieszkowanych nanocząstkami złota. Doktorantka zaobserwowała zjawisko przesunięcia i lokalnej koncentracji nanocząstek złota powstających pod wpływem pojawienia się zarodków fazy izotropowej w układach objętościowych i jednowymiarowych. Co więcej Doktorantka zaobserwowała i wyjaśniła powstawanie struktur periodycznych związanych z wymuszoną przez separację faz silną lokalizacją nanocząstek złota. W dysertacji ponadto wykazano związek okresu powstającej struktury periodycznej ze średnicą kapilar poprzez serię eksperymentów przeprowadzonych w kapilarach o stałych i zmiennych średnicach. Otrzymane wyniki mają dużą wartość poznawczą w opisywaniu zjawisk samoorganizowania ciekłych kryształów oraz duży potencjał praktyczny do zastosowania m.in. jako dynamicznie modyfikowane i odwracalne jednowymiarowe



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Fizyki

kryształy fotoniczne w rekonfigurowanych i czujnikowych układach światłowodowych. Praca stanowi ważny element aktualnych badań światowych dotyczących badania fotonicznych układów złożonych opartych ciekłych kryształach domieszkowanych nanocząstkami. Otrzymane wyniki są oryginalne i wykraczają poza zakres dotychczasowej wiedzy w dziedzinie samoorganizacji nematycznych ciekłych kryształów.

Praca jest napisana bardzo starannie. Nie zawiera ona istotnych błędów merytorycznych ani formalnych. Jedynie czasami Doktorantka używa do oddzielenia części dziesiętnej od całkowitej liczb kropki zamiast przecinka, a na str. 34 brak jest numeracji rysunku. Są to jedyne błędy formalne jakie zauważyłem. Wszystkie analizy w rozprawie są poparte odniesieniami do właściwej literatury. Otrzymane wyniki są dogłębnie analizowane i ilustrowane wykresami, które pozwalają na łatwe zrozumienie przedstawionej analizy i wniosków. Świadczy to o bardzo głębokiej wiedzy i zrozumieniu badanych zagadnień przez Doktorantkę.

Od strony metrologicznej pewnym niedociągnięciem pracy jest brak wyjaśnienia dokładności prowadzonych pomiarów temperatury przy przejściach fazowych. Na str. 48 podano dokładności pomiaru temperatury oferowaną przez aparaturę pomiarową na poziomie 0.01°C , natomiast w wszystkie wyniki pomiarów temperatury są podawane z dokładnością do dziesiątych części stopnia Celsjusza.

Do słabszych aspektów pracy zaliczam zbyt ogólnikowy opis stanu wiedzy w dziedzinie ciekłych kryształów domieszkowanych nanocząstkami. Rozdział 2 zawiera pełny opis jakościowy występujących zjawisk i stanu wiedzy w tej dziedzinie, natomiast brakuje szczegółowych informacji, które pozwoliły docenić oryginalny wkład Doktorantki w rozwój dziedziny bez konieczności sięgania do literatury źródłowej. Brakuje także informacji o wymiarach zarówno molekuł ciekłokrystalicznych, oraz ligandów co utrudnia zrozumienie zjawisk porządkowania ciekłych kryształów domieszkowanych sfunkcjonalizowanymi nanocząstkami podczas przejść fazowych.

Ponadto w rozdziale 4 mgr Karolina Bednarska deklaruje przeprowadzenie pomiarów dwójłomności i absorpcji dla 3 rodzajów ciekłych kryształów i wielu koncentracji



domieszkowania. Natomiast w pracy przedstawiono wyniki tylko dla niewielu wybranych próbek, np. pomiary dwójłomności przedstawiono tylko dla nematyka 5CB niedomieszkowanego i domieszkowanego nanocząstkami złota o koncentracji 0.3% funkcjonalizowanymi tylko jednym typem ligandów. W rozdziale nie ma informacji czy brak wpływu nanocząstek złota na dwójłomność występuje także dla pozostałych ciekłych kryształów rozważanych w rozprawie oraz innych typów ligandów.

W rozdziale 6 przedstawiono wyjaśnienie powstawania struktur periodycznych oparte na zjawisku wypychania nanocząstek złota z obszarów domen izotropowych w trakcie separacji faz. Analiza jest przekonująca, ale oparta na wnioskowaniu z przesłanek pośrednich w postaci obserwacji obrazów polaryzacyjnych. Natomiast nie przedstawiono innych, bezpośrednich metod weryfikacji położenia nanocząstek złota poprzez ich bezpośrednie obrazowanie przestrzenne w próbce metodami mikroskopowymi np. SEM, SNOM lub rezonansem plazmonowym.

W rozdziale 7, który stanowi podsumowanie pracy Doktorantka ograniczyła się jedynie do podsumowania najważniejszych wyników pracy i weryfikacji tezy rozprawy. Zabrakło natomiast dyskusji jaki wpływ będą miały osiągnięte wyniki na rozwój dziedziny. W szczególności brakuje analizy jakie parametry należałoby zmienić w rozważanych układach jednowymiarowych aby uzyskać kryształy fotoniczne posiadające przerwę wzbronioną w obszarze widzialnym i bliskiej podczerwieni, gdyż obecnie rozważane okresy siatek periodycznych są bardzo duże, powyżej 11 mikronów i odnoszą się do obszaru dalekiej podczerwieni. Brakuje także doprecyzowania wskazywanego przez Doktorantkę zastosowania opracowanych układów do pamięci optycznych oraz celowości opracowania odwracalnych struktur periodycznych o zmiennym okresie.

Powyższe uwagi dotyczą słabszych elementów przedstawionej pracy w subiektywnej ocenie recenzenta, ale nie podważają w żaden sposób mojej bardzo wysokiej oceny rozprawy doktorskiej jako całości oraz ważnych i oryginalnych osiągnięć badawczych Doktorantki.

Uzyskane wyniki stanowią oryginalny i istotny krok w zrozumieniu wpływu domieszkowania nanocząstkami na właściwości optyczne ciekłych kryształów oraz możliwości



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Fizyki

dynamicznego, rekonfigurowalnego kształtowania tych właściwości poprzez stymulowanie samoorganizacji i uporządkowania układów molekuł ciekłokrystalicznych stosując proste sterowanie w postaci zmian temperatury lub natężenia wiązki optycznej. Ciekłe kryształy od wielu lat stanowią jeden z najciekawszych materiałów dla fotoniki ze względu na unikalne właściwości łączące cechy cieczy i kryształów, wysoką stabilność czasową i stosunkowo dużą łatwość syntezy nowych rodzajów molekuł ciekłokrystalicznych. Ich unikalne właściwości polaryzacyjne są stosowane od ponad 50 lat komercyjnie m.in. w wyświetlaczach i czujnikach temperatury. Od ponad 15 lat coraz powszechniej badane są ciekłe kryształy domieszkowane nanocząstkami, które modyfikują właściwości optyczne m.in. w zakresie szybkości przełączania układów ciekłokrystalicznych i pozostają obecnie jednym z najszybciej rozwijających się tematów prac badawczych w zakresie materiałów fotonicznych.

Przedstawiona w rozprawie doktorskiej samoorganizacja ciekłego kryształu w struktury periodyczne związana z rozsunięciem i agregacją przestrzenną nanocząstek złota oraz reorientacja ciekłego kryształu w układach mikrokapilarnych stanowi ważny krok w otrzymywaniu nowych programowalnych nanostrukturalnych materiałów fotonicznych. Okres otrzymanych przez Doktorantkę struktur periodycznych jest obecnie zbyt duży aby umożliwić efektywne oddziaływanie struktury z wiązką optyczną od długości fali w zakresie widzialnym lub bliskiej podczerwieni, ale dalsze modyfikacje parametrów rozważanego układu jednowymiarowego mogą doprowadzić do znacznego zmniejszenia okresu siatki i budowy nowych funkcjonalnych elementów fotonicznych.

Mając na uwadze bardzo aktualną tematykę pracy, jej olbrzymi potencjał praktyczny oraz wysoki poziom naukowy rozprawy wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej magister Karoliny Bednarskiej. W szczególności na wyróżnienie zasługują oryginalne prace badawcze nad separacją fazy w nematykach domieszkowanych sfunkcjonalizowanymi nanocząstkami złota w mikrokapilarach. Doktoranta zaobserwowała i wyjaśniła zjawisko samoorganizacji domieszkowanych nematyków w jednowymiarowe struktury periodyczne i wyznaczyła ich zależności od średnicy kapilar. Ponadto wykazała istnienie efektu pamięciowego badanego zjawiska. Wyniki powyższych prac badawczych stanowią istotny wkład w rozwój nowych technik metrologicznych o dużym potencjale wdrożeniowym. Są oryginalne i pozwalają na



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Fizyki

opracowanie w przyszłości dynamicznych jednowymiarowych kryształów fotonicznych, które mogą mieć zastosowanie w czujnikach światłowodowych. Badania zostały opublikowane w jednym z najlepszych czasopism naukowych w dziedzinie nanomateriałów na świecie: *ACS Nano* (IF= 15,881).

Uważam, że przedstawiona rozprawa doktorska oraz dotychczasowy dorobek naukowy mgr inż. Karoliny Bednarskiej spełniają warunki przewidziane ustawą o tytułach i stopniach naukowych i mogą być podstawą do ubiegania się o stopień doktora w dyscyplinie nauki fizyczne. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie rozprawy do obrony publicznej.

Warszawa, 30.10.2021

Prof. dr hab. inż. Ryszard Buczyński