

R e c e n z j a

pracy doktorskiej mgr Magdaleny Knapkiewicz pt. „Wpływ sieci polimerowej na właściwości fizyczne i dynamikę molekularną chiralnych ciekłych kryształów”.

Praca została wykonana w Środowiskowym Laboratorium Badań Radiospektroskopowych Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem dr hab. Adama Rachockiego, a promotorem pomocniczym był dr inż. Michał Bielejewski.

Celem badań przedstawionych w recenzowanej rozprawie było określenie struktury i dynamiki kalamitycznych ciekłych kryształów zarówno czystych jak i modyfikowanych przez domieszkowanie prętopodobnymi monomerami oraz utworzonymi z nich niemi polimerowymi. Badane układy można zakwalifikować do bardzo szerokiej klasy układów typu „gość-gospodarz”. W takich układach należy oczekiwać, że nawet niewielka ilość odpowiednio wybranego „gościa” może bardzo silnie modyfikować oddziaływania, a tym samym własności fizyczne „gospodarza”. Określenie modyfikacji tych oddziaływań poprzez śledzenie zmian dynamiki molekularnej (reorientacji molekularnych) jest moim zdaniem działaniem prawidłowym. Autorka w tym celu zastosowała dwie metody badawcze, Magnetyczny Rezonans Jądrowy oraz spektroskopię dielektryczną. Metodami uzupełniającymi użytymi do charakteryzacji badanych układów były: metoda przepolaryzowania (RCM), skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), mikroskopia polaryzacyjna (PM) i metoda elektrooptyczna (EO).

Nie mam wątpliwości, że metody badawcze zastosowane w pracy zostały wybrane właściwie. Recenzowana praca liczy 152 strony, 111 pozycji cytowanej literatury i podzielona jest na: wprowadzenie, trzy rozdziały, podsumowanie, spis literatury oraz załączniki.

We wprowadzeniu Kandydatka zaprezentowała cel, przedmiot i zakres badań przedstawionych w pracy. W rozdziale pierwszym opisała: materiały ciekłokrystaliczne posiadające fazę smektyczną SmC_a^* , zachowanie ciekłych kryształów w polu elektrycznym i magnetycznym, układy polimer-ciekły kryształ, podstawy Magnetycznego Rezonansu

Jądrowego oraz modele stosowane do opisu dynamiki molekularnej ciekłych kryształów. W rozdziale drugim przedstawiła budowę badanych układów oraz stosowane metody badawcze. Ta część pracy napisana jest jasno i w sposób wyczerpujący. Autorka jednak nie ustrzegła się kilku błędów.

Nie wyjaśniła co oznaczają: ε_a , ε_{\parallel} i ε_{\perp} we wzorach: (1.7), (1.8) i (1.9). Na rysunku 1.9 nie znalazłem kąta ϕ anonsowanego wcześniej w tekście. Na stronie 34 Autorka pisze „gdzie $N=N_A+N_B$ to całkowita liczba spinów jądrowych w układzie”, a wyjaśnienie co oznaczają N_A i N_B znajduje się dopiero dwie strony dalej. Na stronie 34 powinno znaleźć się wyjaśnienie, że pole B_{RF} przykładane jest do układu spinów jądrowych w postaci impulsu, a poza tym warto byłoby podać w tym miejscu wzór łączący czas trwania impulsu z wartością kąta ϕ . Strona 36, uważam, że byłoby lepiej gdyby Autorka zamiast określić stan A i stan B użyła określeń poziom A i poziom B, tym bardziej, że na następnej stronie używa określenia poziomy Zeemana. Strona 42, zdanie „Z kolei odległość pomiędzy jądrami 1 i 2 może ulec zmianie na skutek ruchów translacyjnych molekuł (każde z jąder atomowych przynależy do innej molekuly) lub na skutek zmiany konformacji molekuly.” Powinno być uzupełnione i brzmieć, Z kolei odległość pomiędzy jądrami 1 i 2 może ulec zmianie na skutek ruchów translacyjnych i/lub rotacyjnych molekuł (każde z jąder atomowych przynależy do innej molekuly) lub na skutek zmiany konformacji molekuly. Na stronie 48 nie są objaśnione skróty: TGBA i TGBC. W pracy nie znalazłem pełnej nazwy badanych ciekłych kryształów, a jedynie ich wzory strukturalne oraz skrótowe oznaczenia D16, D17 i D18. Autorka opisując proces przygotowania próbek do badań nie podaje jakiego używała rozpuszczalnika. Nie napisała też w jaki sposób sprawdzała stopień polimeryzację układów, które później badała. Nie podaje stosowanych w tym przypadku kryteriów. Brak komentarza o kryteriach wyboru próbek do badań na stronie 58, utrudnia czytanie pracy. Mam wątpliwości czy sposoby naświetlania próbek o różnym kształcie zaprezentowane w pracy są równoważne i spowodują w nich takie same zmiany. Oczekiwałbym w tym miejscu komentarza na ten temat. W Tabeli 2.3 (strona 58) znajduje się nieokreślony symbol D02. Na stronach 62 i 63 brak jest informacji o tym dla jakiego polimeru wykonano badania. Na stronie 64 określenie „czas trwania dyfuzji Δ ” nie jest prawidłowe. Omawiając metody pomiarowe Autorka nie podaje jaką metodą dokonywała pomiarów czasu relaksacji T_1 dla częstości rezonansowych 43.4, 90 i 500 MHz. Rozdział trzeci zawiera wyniki badań Autorki oraz ich dyskusję i jego ocenie poświęcę najwięcej miejsca.

Pomiary stałej dielektrycznej oraz prądu przepolaryzowania wykonane w funkcji temperatury pozwoliły na wyznaczenie sekwencji faz w trzech ciekłych kryształach (D16, D17 i D18) ich mieszaninach z polimerami (HDDA, HDDM, AI i bisAEA10) oraz układach ciekły kryształ-polimer (otrzymanych metodą fotopolimeryzacji). Obecność monomerów i nici polimerowych modyfikowała temperatury przemian fazowych oraz szerokości temperaturowe fazy smektycznej SmC_{α}^* prawie we wszystkich badanych układach. Ostatecznie Autorka wybrała do dalszych badań trzy układy, w których szerokość temperaturowa fazy SmC_{α}^* była największa czyli D16, MD16/HDDM i PD16/HDDM. Uważam przyjęte kryterium wyboru próbek za właściwe. Jednak należało w jednej tabeli umieścić wartości temperatur przemian fazowych oraz szerokości temperaturowe faz smektycznych dla wszystkich badanych układów, łatwiej przekonałoby to czytelnika do dokonanego wyboru.

Dalej korzystając z obecności w molekuale D16 atomu ^{19}F Kandydatka zarejestrowała dla wszystkich układów widma MRJ w szerokim przedziale temperatur, od fazy izotropowej aż po fazę krystaliczną. Wyznaczyła z tych widm temperaturową zależność stałej sprzężenia spin-spin J_{FH} w fazach ciekłokrystalicznych, a dalej parametr porządku S . Opis procedury wyznaczenia tego parametru (strony 86 i 87) jest co najmniej niejasny. Różnice w temperaturowych zależnościach parametru porządku pomiędzy D16, a MD16 i PD16 Autorka tłumaczy wpływem silnego pola magnetycznego (12 T). Mam co do tego poważne wątpliwości i uważam, że przyczyną tych różnic jest obecność w układzie „gościa” czyli monomeru i nici polimerowych. Natomiast fakt, że temperatury przemian fazowych dla ciekłego kryształu wyznaczone z pomiarów MRJ zgadzają się z wynikami otrzymanymi metodą spektroskopii dielektrycznej jest nie tyle dowodem na to, że pole magnetyczne nie niszczy ciekłokrystalicznego uporządkowania co na to, że całkowicie inny kształt próbek nie ma na to uporządkowanie wpływu.

Dalej Autorka prezentuje wyniki pomiarów czasów relaksacji T_1 dla protonów w szerokim przedziale częstości oraz współczynników dyfuzji dla jąder ^{19}F w D16, MD16 i PD16 oraz modele dynamiki molekularnej otrzymane na ich podstawie. Pomiary czasów relaksacji T_1 wykonała w szerokim przedziale temperatur, obejmującym zarówno fazę izotropową jak i fazy smektyczne, a pomiary współczynników dyfuzji tylko w fazach izotropowych D16 i MD16. Nie znalazłem w pracy wyjaśnienia dlaczego Autorka takich pomiarów nie wykonała, bądź z jakiś powodów ich nie zaprezentowała dla PD16.

Modele dynamiki molekularnej zaprezentowane zostały kolejno dla fazy izotropowej, SmA i SmC_{α}^* w poszczególnych układach. Modele zostały moim zdaniem wybrane prawidłowo i z dużym wyczuciem, co pokazuje dojrzałość naukową Autorki. W fazach izotropowych

wszystkich badanych układów występują wyłącznie dynamiczne procesy stochastyczne, natomiast przy przejściu do faz smektycznych dodatkowo pojawiają się procesy kolektywne takie jak „falowanie” warstw smektycznych (LU) czy fluktuacje kierunku pochylenia cząsteczek (TDF).

Mam jednak pewne uwagi co do sposobu prezentacji otrzymanych wyników, a głównie do ich kolejności. Autorka najpierw proponuje model dynamiki molekularnej w danej fazie po czym prezentuje wyniki i ich interpretację które prowadzą do danego modelu. Uważam, że byłoby lepiej odwrócić tą kolejność.

W pracy nie podano informacji czy pomiary czasu relaksacji T_1 (dla częstości rezonansowej 500 MHz) wykonywane były przy ochładzaniu próbki. Jeżeli tak było to znaczy, że przejście z fazy izotropowej do faz smektycznych nie wywołuje na zależności czasu relaksacji T_1 od odwrotności temperatury zmian nachylenia czy też nieciągłości. Stanowi to moim zdaniem doskonały argument za tym, że pomiary temperaturowe dla wybranych częstości rezonansowych nie są metodą, która może dostarczyć informacji na temat złożonej dynamiki molekularnej w tych układach. Złożenie czasów relaksacji wywołanych przez różne procesy daje właśnie taki nieczytelny i niemożliwy do interpretacji obraz. Szkoda, że tych pomiarów Autorka nie wykonała dla jeszcze niższych temperatur by obejmowały również fazę krystaliczną oraz, że nie zaprezentowała ich we właściwszej postaci czyli jako zależności $\ln(1/T_1)(1000/T)$.

Niezbyt przekonująco brzmią argumenty przemawiające za eliminacją procesu LU w fazie SmA mieszaniny MD16.

Z kolei postulowane rotacje wywołane dyfuzją translacyjną, które występują na skutek oddziaływania matrycy polimerowej z molekułami ciekłego kryształu w fazie izotropowej powinny silnie zależeć od ilości polimeru. Wykonanie takich pomiarów dla przynajmniej dwóch różnych stężeń układu ciekły kryształ-polimer pozwoliłoby na zweryfikowanie tej propozycji.

Podsumowaniem tej części przeprowadzonych badań jest zestawienie zależności temperaturowych czasów korelacji oraz częstotliwości odcięcia ν_{\min} . Rysunek 3.41 jest moim zdaniem nieczytelny. Byłoby lepiej gdyby przedstawić zależność czasów korelacji od odwrotności temperatury. Dodatkowo ze względu różne sekwencje faz oraz temperatur przemian fazowych w badanych układach lepiej byłoby pokazać te wyniki na oddzielnych rysunkach.

Następnie Autorka wykonała badania tych układów w fazach smektycznych metodą spektroskopii dielektrycznej w zakresie częstotliwości od 100 Hz do 10 MHz. Wyniki tych

badan dostarczyły informacji na temat wzbudzeń kolektywnych występujących w fazach smektycznych. Zasadniczym mankamentem tych pomiarów były silne niepożądane wkłady do relaksacji pochodzące od komórki pomiarowej. Mimo tych trudności Autorka zauważyła w D16 wzbudzenia amplitudowe i fazowe odpowiednio w fazie SmA i SmC_α^* . Natomiast w układach domieszkowanych zarejestrowała dwa rodzaje wzbudzeń. Pochodzenie dodatkowego procesu, nieobserwowanego w czystym ciekłym kryształcie Autorka wiąże z obecnością monomerów lub nici polimerowych. Jest to moim zdaniem wniosek prawidłowy, tym niemniej wyjaśnienie pochodzenia tego procesu wymaga jeszcze dalszych intensywnych badań.

Zauważyłem w pracy usterki, z których wymienię najważniejsze:

- str. 19, wiersz 6 od dołu zamiast reprezentuje powinno być reprezentują,
- str. 24, wiersz 11 od góry zamiast i powinno być + ,
- str. 35, wiersz 8 od dołu zamiast ponieważ spiny powinno być ponieważ,
- str. 60, wiersz 8 od dołu zamiast ε_1 powinno być ε_2 ,
- str. 70, wiersz 2 od dołu zamiast 6 powinno być 7,
- str. 80, wiersz 19 od dołu zamiast ciekły powinno być ciekły kryształ,
- str. 83, wiersz 14 od góry zamiast temperaturowy powinno być temperaturowym,
- str. 103, wiersz 2 od góry zamiast mm powinno być μm ,
- str. 132, wiersz 6 od dołu zamiast (3.17) powinno być (3.16).

Przedstawiona mi do recenzji praca zawiera bardzo ciekawe wyniki badań dynamiki molekularnej wykonane dla czystego ciekłego kryształu D16 (zawierającego fazę smektyczną SmC_α^*) oraz jego modyfikacji spowodowanych domieszkami monomerów i nici polimerowych.

Reasumując uważam otrzymane przez mgr Magdalenę Knapkiewicz wyniki badań za istotne i interesujące, a pracę za bardzo wartościową.

Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszelkie wymagania stawiane przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym i wnioskuję o dopuszczenie mgr Magdaleny Knapkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnoszę równocześnie o wyróżnienie pracy.

