

Wrocław 02-09-2019

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Aliny Adamów zatytułowanej: „Wzmocnienie światła w dopowanych barwnikiem układach ciekłokrystalicznych” wykonanej pod opieką naukową dr hab. inż. Jarosława Myśliwca profesora Politechniki Wrocławskiej oraz jako drugiego promotora dr Andrea Camposeo, w Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej oraz w Instytucie Nanotechnologii CNR w Pizie.

W bardzo wczesnym okresie działalności Katedry Chemii Fizycznej Politechniki Wrocławskiej kierowanej jeszcze przez profesora Pignonia został ukształtowany główny kierunek badań – fizykochemia organicznego ciała stałego. Jako metody badań, głównie za sprawą profesorów Ruziewicza oraz Roledera zaproponowano stosowanie metod spektroskopowych oraz tradycyjnych fizykochemicznych w tym termodynamicznych. Liczne już następne pokolenia w sposób twórczy rozwijały te badania. Głównym promotorem tej rozprawy doktorskiej jest profesor Myśliwiec będący już czwartym kolejnym pokoleniem badaczy. Niniejsza rozprawa wiąże się tematycznie z obu proponowanymi kierunkami badań, zgodnie ze współczesnym stanem nauki. Postawionym przed doktorantką zadaniem było wykorzystanie materiałów ciekłokrystalicznych dopowanych różnorodnymi barwnikami do uzyskania zjawiska laserowania oraz skonstruowanie na tej podstawie lasera światła białego. Jest to niezwykle ambitne zadanie. Należy ono do nowych możliwych zastosowań substancji ciekłokrystalicznych, wymienianych jako jedno z 21 aplikacji nie dotyczących wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, wymienionych w najnowszej wersji encyklopedycznego dzieła „Handbook of Liquid Crystals”. Współpromotorem rozprawy jest dr Camposeo, pracownik Włoskiej Akademii Nauk, w którego laboratorium zostały przeprowadzone niektóre rodzaje pomiarów.

Dostarczona do recenzji rozprawa doktorska ma charakter typowo eksperymentalny i zawarta jest na 172-ciu stronach. Składa się z 10-ciu rozdziałów, z których każdy dotyczy jednego wybranego aspektu, a które w sumie tworzą zamkniętą całość. Te najważniejsze, oryginalne wyniki doktorantki, będące podstawą jej dysertacji, zawierają się w czterech rozdziałach od 4-tego do 7-ego.

Rozdział pierwszy składa się z dwóch części. Pierwsza jest krótką refleksją na temat potrzeb i ważności, również w sensie możliwych zastosowań, organicznego ciała stałego. Muszę powiedzieć, że trochę mi to przypomina zaproponowany przez profesora Pignonia kierunek badań, zawarty między innymi w przedmowie do I Konferencji Kryształy Molekularne. Druga część to jasno przedstawiony program badań, którego realizację opisują kolejne rozdziały. Na pochwałę zasługuje sposób cytowania literatury w całej pracy. Odnośniki są zamieszczone po każdym rozdziale i podrozdziale, co jest niezwykle wygodne dla czytelnika.

Współczesny stan wiedzy, na podstawie najnowszej literatury, dotyczący zagadnień istotnych dla rozprawy został umieszczony w rozdziałach drugim i trzecim. Doktorantka rozważa dwa zagadnienia, problematykę ciekłych kryształów oraz zagadnienia powiązane z emisją światła.

Rozdział drugi dotyczący ciekłych kryształów został podzielony na 4 podrozdziały. W pierwszym doktorantka bardzo kompetentnie opisała początkowy okres badań ciekłych kryształów oraz w miarę szczegółowo kolejne etapy postępów w rozwoju konstrukcji wyświetlaczy ciekłokrystalicznych. W tej części zakradło się trochę nieścisłości głównie związanych z licznymi błędami obecnymi również w najnowszej literaturze. Z dzisiejszego punktu widzenia trudno uznać Lehmana za jedyne ojca ciekłych kryształów. Raczej należy uważać, iż odkrycie było możliwe dzięki współpracy dwóch osób Reinitzera oraz Lehmana. Natomiast odkrycie Heilmiera nowego efektu elektro-optycznego, istotne dla powstania technologii wyświetlaczy LCD, pochodzi z roku 1968, a nie 1960. Ten 1968 rok był bardzo wyjątkowy, pojawił się wówczas również ważny patent na wytwarzanie termometrów w oparciu o efekt dyfrakcji światła na helisie chiralnej fazy nematycznej. Również w tym roku pojawiła się praca opisująca nową grupę substancji nematogennych w zakresie temperatur pokojowych (słynny MBBA). Drugi podrozdział dotyczy próby systematyki faz ciekłokrystalicznych oraz problemu parametru uporządkowania. Niestety we współczesnej literaturze to zagadnienie jest niezbyt porządnie przedstawiane i stąd wiele nieścisłości również w pracy doktorskiej. Uważam, że podstawą poprawnego, zwięzłego opisu polimorfizmu faz ciekłokrystalicznych powinna być nomenklaturowe zalecenia przez IUPAC (Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 5, pp. 845–895, 2001). Również zagadnienie to jest opisane w tomie I najnowszego wydania „Handbook of Liquid Crystals”. Kolejny problem to zagadnienie parametru uporządkowania faz ciekłokrystalicznych. Został on przedstawiony tylko dla fazy nematycznej, bez wspomnienia o fazach bardziej uporządkowanych. Drugi podrozdział dotyczy opisu wybranych właściwości fizycznych istotnych dla tej rozprawy. Mam tutaj tylko dwie uwagi. Po pierwsze sposób opisu tych właściwości jest typowy dla faz nematycznych i to powinno być

podkreślone w pracy. Fazy bardziej uporządkowane, które są również fazami ciekłokrystalicznymi (np. smektyki, fazy heksagonalne czy bananowe), posiadają znacznie złożony opis. A druga uwaga dotyczy wzorów (8) i (9). Współczynnik sprężystości K jest tensorem II rzędu dla fazy nematycznej i dlatego posiada 3 główne składowe, które potrafimy zmierzyć przy odpowiedniej orientacji względem geometrii komórki ciekłokrystalicznej. Dlatego te wzory uważam za zbyt duże uproszczenie. Czwarta część tego rozdziału to niezwykle szeroki przegląd zastosowań ciekłych kryształów. Wymienione są zarówno modyfikacje starszych urządzeń jak również zupełnie nowe rozwiązania. Szczególną uwagę doktorantka zwraca na badania powiązane z możliwością laserowania przez substancje organiczne. Wymienia korzyści z tym związane oraz przedstawia nierozwiązane dotąd wyzwanie, skonstruowanie lasera światła białego na bazie substancji mezogennych.

Trzeci rozdział, również stanowiący przegląd literatury, omawia trzy zagadnienia, zjawisko fluorescencji barwników organicznych, teorię zjawiska wzmacniania optycznego w oparciu o teorię Einsteina oraz mechanizm laserowania z podaniem podstaw konstrukcji laserów. Zwrócona jest również uwaga na podstawowe parametry tych urządzeń i wyjaśniony mechanizm tzw. losowego laserowania „random lasing”, które może być koherentne lub niekoherentne w zależności od rodzaju wykorzystanej wnęki rezonansowej.

Opis eksperymentów przeprowadzonych przez doktorantkę rozpoczyna rozdział czwarty. Przedstawia on zastosowane materiały, sposób przygotowania mieszanin oraz wypełniania komórek ciekłokrystalicznych jak również stosowanych metod pomiarowych. Jako substancje ciekłokrystaliczne zostały użyte komercyjne mieszaniny z fazą nematyczną na bazie cjanobifenyli oraz druga na bazie alkilowych pochodnych terfenylów z fluorowymi podstawnikami. W pracy zostały zastosowane 4 rodzaje barwników, w tym trzy komercyjne, które pokrywają pełny zakres światła widzialnego. W celu wytworzenia emulsji doktorantka użyła alkoholu poliwinlowego oraz bisfenolu używanego w drukarkach 3D. Do charakterystyki wytworzonych emulsji wykorzystano 4 metody pomiarowe. Zestaw do pomiarów fotoluminescencji, zestaw do pomiarów charakterystyki wzmacniania światła, mikroskop konfokalny oraz zestaw do pomiaru czasowo-rozdzielczej fotoluminescencji.

Kolejne 3 rozdziały zawierają dokładny opis pomiarów charakterystyki sygnałów emitowanych przez wytworzone mieszaniny w efekcie laserowania. Na podkreślenie zasługuje dość złożony sposób konstrukcji komórki pomiarowej poprzez dodanie dodatkowego reliefu o kontrolowanym okresie oraz pokrycie go warstwą przewodzącą. Wszystkie te zabiegi pozwoliły uzyskać efekt

laserowania, zbadać jego zależność od składu mieszanin oraz wiele innych właściwości z których do najważniejszych należą zależności napięciowych. W ten sposób zostały zbadane dwa roztwory barwników w mieszaninie nematycznej.

Najważniejszą częścią rozprawy jest rozdział szósty. Doktorantka w kolejnych krokach przybliżyła się ku spełnieniu założonego celu tej pracy. Po pierwsze zbadała charakterystyki optyczne (absorbencję, fluorescencję oraz wymuszoną emisję) roztworów w mieszaninie nematycznej trzech barwników wybranych jako „generatory” barw oraz mieszanin tych samych barwników w różnych proporcjach. Uzyskano oczekiwany efekt zmiany barwy. W następnych krokach uzyskane wcześniej 3 roztwory barwników umieściła w wodnym roztworze PVA i poddała procesowi sonifikacji uzyskując materiał typu PDLC. Z dalszych badań wynika, że już po 15-tu minutach uzyskuje się jednorodność nematycznych kropli. Po scharakteryzowaniu właściwości optycznych tych emulsji końcowym efektem było wytworzenie wspólnej mieszaniny tych trzech emulsji, w której nie doszło do wymieszania się kropli zawierających różne barwniki. Po napełnieniu komórek ciekłokrystalicznych tym materiałem doktorantka przeprowadziła proces laserowania uzyskując światło białe co w niepodważalny sposób dokumentuje rysunek 60.

Ostatni rozdział pokazuje nieodwracalny proces fotopolimeryzacji z zachowaniem uporządkowania orientacyjnego. Te badania są szczególnie ważne dla przemysłu LCD i są bardzo szeroko prowadzone w grupie Chigrinova na Uniwersytecie w Hongkongu.

Uważam, że główny cel pracy został osiągnięty. Doktorantka skonstruowała laser światła białego typu RL oraz pokazała możliwość ich projektowania o zadanej barwie w oparciu o trójkąt barw CIE XYZ.

Praca została bardzo starannie wyedytowana, chociaż wzory w rozdziale 3.2.1 zostały w sposób niezbyt przemyślany zaprezentowane. Zabrakło mi również w pracy spisu bardzo licznych skrótów.

Te drobne uchybienia w żadnym wypadku nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny merytorycznej tej rozprawy.

Uważam, że przedstawiona dysertacja doktorska zawiera oryginalne wyniki o doniosłym znaczeniu dla badań podstawowych, a które już zostały zaprezentowane międzynarodowej społeczności naukowej w postaci 4-ech publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej. Wyniki te są również niezwykle ważne dla rozwoju współczesnej technologii High.Tech. Jestem głęboko przekonany, że będą one wykorzystane w produkcji nowych urządzeń

elektronicznych. Jak przystało na uczelnię techniczną ten ostatni aspekt niniejszej rozprawy jest dominujący. Szkoda tylko, że w obecnej sytuacji organizacyjno-prawnej na polskich uczelniach tego typu prace nie są bardziej wspomagane od strony administracyjnej. Nie zauważyłem w pracy odnośników świadczących o patentowaniu prezentowanych wyników.

Na podstawie lektury niniejszej rozprawy doktorskiej i dogłębnym rozważeniu jej treści uważam, że praca ta w pełni spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym.

Na tej podstawie zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Aliny Adamów do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie biorąc pod uwagę dokładną analizę recenzowanej rozprawy, znaczącą liczbę zbadanych mieszanin, staranność przeprowadzanych eksperymentów, wielość stosowanych technik pomiarowych, nowatorskie rozwiązania konstrukcyjne oraz znaczący już dorobek naukowy, 3 opublikowanych prac oraz czwartej w trakcie recenzji w bardzo prestiżowym czasopiśmie – Light : Science and Applications, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.

dr hab. Zbigniew Galewski prof. U.Wr.