

**ZAŁĄCZNIK NR 3 DO WNIOSKU
O PRZEPROWADZENIE POSTĘPOWANIA
HABILITACYJNEGO**

W dziedzinie: Nauk Technicznych

W dyscyplinie: Inżynieria Materiałowa

AUTOREFERAT

Dr Katarzyna Merkel

**Uniwersytet Śląski
Katowice, kwiecień 2019**

Spis treści

I. Imię i nazwisko.....	3
II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.....	3
III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	3
IV. Wskazanie osiągnięcia ¹ wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789).....	3
a) Tytuł osiągnięcia naukowego.....	4
b) Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, nazwa wydawnictwa, rok wydania).....	4
c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	5
V. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.....	41
VI. Przyszłe plany naukowo – badawcze.....	49
VII. Lista wszystkich publikacji.....	50

I. Imię i nazwisko: Katarzyna Merkel

II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

- Dyplom **doktora nauk fizycznych**, w dyscyplinie **fizyka**, Wydział Mat.-Fiz.-Chem. Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, **2002** r.

Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Analiza eksperymentalnych i teoretycznych widm FTIR i Ramana dla molekuł ciekłokrystalicznych*”

Promotor rozprawy doktorskiej: Prof. dr hab. Antoni Kocot

- Dyplom **magistra chemii**, Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, **1997** r.

Tytuł pracy magisterskiej: “*Eksperymentalne metody badania równowagi ciecz - para w układach dwuskładnikowych*”

Promotor pracy magisterskiej: Prof. dr hab. Stefan Ernst

III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

01.10.2017 – obecnie – Adiunkt, Instytut Technologii i Mechatroniki, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice

04.2010 – 30.09.2017 – *Adiunkt*, Główny Instytut Górnictwa, Katowice

09.2008 – 11.2009 – *Pracownik naukowo-badawczy (Post-doc)* Uniwersytet w Dublinie, Irlandia, Wydział Elektroniki i Elektrotechniki

05.2005 – 08.2008 – *Pracownik naukowo-badawczy*, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Fizyki, Zakład Biofizyki i Fizyki Molekularnej.

09.2002 – 08.2004 – *Pracownik naukowo-badawczy (Post-doc)* Uniwersytet w Dublinie, Irlandia, Wydział Elektroniki i Elektrotechniki

09.2001 – 06.2002 – *Nauczyciel Chemii*, Zespół Katolickich Szkół Ogólnokształcących Nr 2 w Katowicach

10.1997 – 09.2002 – *Studia doktoranckie*, Uniwersytet Śląski, Katowice, Wydział Mat.-Fiz.-Chem. Instytut Fizyki

IV. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789).

Jako podstawę osiągnięcia habilitacyjnego wybrałam cykl ośmiu publikacji powiązanych tematycznie (**H1-H8**), w tym jedno współautorstwo rozdziału w recenzowanej monografii naukowej.

Wyniki badań opisane w niniejszych artykułach mają charakter interdyscyplinarny, powstały w dużej mierze w ramach realizacji kilku międzynarodowych projektów, wymagających współpracy naukowców reprezentujących różne dziedziny wiedzy. Jednak należy podkreślić, że odegrałam w ich powstaniu kluczową rolę, zarówno na etapie planowania eksperymentów, jak również realizacji badań oraz opracowaniu i dogłębnej

analizie uzyskanych wyników. Moją rolą było nie tylko przeprowadzenie badań, ale również interpretacja uzyskanych wyników.

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie naukowe zgłaszam cykl publikacji powiązanych tematycznie (**H1-H8**), o wspólnym temacie:

„Dynamika i zmiany strukturalne oraz towarzyszące temu łamanie symetrii w mezofazach niechiralnych molekuł ciekłokrystalicznych”

b) Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy:

H1. K. Merkel, A. Kocot, J.K. Vij, G.H. Mehl, T. Meyer, “The orientational order parameters of a dendritic liquid crystal organo-siloxane tetrapode oligomer, determined using polarized infrared spectroscopy”, *J. Chem. Phys.*, (*JCP*), **121** (10), 5012 (2004). **IF = 3.105**

H2. K. Merkel, A. Kocot, J.K. Vij, R. Korlacki, G.H. Mehl, T. Meyer, “Thermotropic biaxial nematic phase in liquid crystalline organo – siloxane tetrapodes”, *Phys. Rev. Lett.* (*PRL*), **93**, 237801 (2004). **IF = 7.218**

H3. K. Merkel, A. Kocot, J.K. Vij, G. Mehl, T. Mayer, “Orientational order and the dynamics of the dendritic liquid crystal organo-siloxane tetrapodes determined using dielectric spectroscopy”, *Phys. Rev. E* (*PRE*), **73**, 051702 (2006). **IF = 2.438**

H4. A. Kocot, K. Merkel, M. Sufin, J.K. Vij, G. Mehl “The orientational order and the dynamics behaviour of the liquid crystalline organo-siloxane mulipodes determined using infrared and dielectric spectroscopy”, in „*Dielectric properties of liquid crystals*”, Research Signpost, Editors: Z. Galewski & L. Sobczyk, 217-253 ISBN, **9**, pp: 218-253 (2007).

H5. M. Nagaraj, K. Merkel, J.K. Vij, A. Kocot, “Macroscopic biaxiality and electric field induced rotation of the minor director in the nematic phase of bent – core liquid crystal”, *Europhys. Lett.* (*EPL*) **91**, 66002 (2010). **IF = 2.75**

H6. K. Merkel, M. Nagaraj, A. Kocot, A. Kohlmeier, G.H. Mehl, J.K. Vij, „Biaxial order and a rotation of the minor director in the nematic phase of an organo-siloxane tetrapode by the electric field”, *J. Chem. Phys.* (*JCP*) **136**, 094513 (2012). **IF = 3.164**

H7. R. Balachandran, V.P. Panov, J.K. Vij, G. Shanker, C. Tschierske, K. Merkel, A. Kocot, “Dielectric and electro-optic studies of a bimesogenic liquid crystal composed of bent-core and calamitic units”, *Phys. Rev. E* (*PRE*), **90**, 032506 (2014). **IF = 2.288**

H8.* K. Merkel, A. Kocot, *J.K. Vij, G. Shanker, “Distortions in structures of the twist bend nematic phase of a bent-core liquid crystal by the electric field” *Phys. Rev. E*, (*PRE*), **98**, 022704 (2018). **IF = 2.284**

Pełne teksty publikacji oraz oświadczenia autorów opisujące ich indywidualny wkład w powstanie prac znajdują się w **załącznikach 7 i 8**. Określenie mojego indywidualnego wkładu w powstanie wyżej wymienionych pracach znajduje się z **załączniku 4**.

Łączny *Impact Factor* wymienionych prac wynosi: **23.25**

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Cel pracy

Głównym zamierzeniem zaplanowanych i zrealizowanych przeze mnie badań była charakterystyka nematicznych materiałów ciekłokrystalicznych o unikalnych właściwościach elektrooptycznych. Aby go osiągnąć koniecznym było zrozumienie relacji: struktura molekularna – organizacja fazy – właściwości makroskopowe materiału, co z kolei wiązało się z potrzebą określenia anizotropowych właściwości fizycznych nematicznych materiałów ciekłokrystalicznych.

W ten sposób określony został główny cel naukowy cyklu publikacji **H1-H8**:

Analiza właściwości fizycznych nematicznych materiałów ciekłokrystalicznych w relacji do ich struktury, poprzez obserwację efektów orientacyjnych oraz dynamiki procesów molekularnych i kolektywnych, mająca na celu zrozumienie natury zjawisk w nich występujących i docelowe zastosowanie ich w urządzeniach elektrooptycznych nowej generacji.

Lepsze zrozumienie wyraźnego wpływu różnych struktur molekularnych na tworzenie dwuosiowości fazy, porządku polarnego oraz efektów łamania symetrii fazy pozwoli na opracowanie zasad projektowania nowych materiałów o unikalnych właściwościach aplikacyjnych. Jestem przekonana, że problem łamania symetrii oraz problem transformacji symetrii z układu molekularnego do makroskopowego (fazy) jest jednym z najważniejszych zagadnień w poszukiwaniu i badaniu nowych materiałów ciekłokrystalicznych.

Uzasadnienie wyboru tematyki badawczej

Moja dotychczasowa praca była głównie związana z badaniem właściwości grupy materiałów wykazujące zdolności do samoorganizacji, czy to spontanicznej, czy w wyniku działania czynników zewnętrznych. Większość takich materiałów wykazywała właściwości ciekłokrystaliczne. Prowadziłam intensywne badania właściwości fizykochemicznych nowych materiałów ciekłokrystalicznych głównie pod kątem zastosowania ich w następnej generacji wyświetlaczy 3D, wyświetlaczy dla telekomunikacji, przestrzennych modulatorów światła i innych szybkich przełączników oraz czujników piezo-i piroelektrycznych. Materiały ciekłokrystaliczne (CK) dają możliwość kształtowania/modelowania anizotropii ich właściwości fizykochemicznych, poprzez anizotropię na poziomie molekularnym. Symetria jest zawsze głównym problemem w sytuacjach, w których pojawia się anizotropia. W ciekłych kryształach musimy omówić symetrię zarówno na poziomie makroskopowym, jak i mikroskopowym czyli symetrii fazowej i symetrii molekularnej. Właściwości fizyczne materiałów CK są związane głównie z symetrią fazową, a najważniejszą ich cechą, decydującą o ich rozlicznych zastosowaniach, jest łatwość sterowania anizotropią ich właściwości (głównie optycznych) przez zewnętrzne pola oraz efekty powierzchniowe.

Te dwie kwestie:

- w jakim stopniu symetria molekuł transformowana jest na symetrię fazy, a więc właściwości makroskopowe fazy oraz
- jak zewnętrzne pola/efekty powierzchniowe wpływają na uporządkowanie, a poprzez to na dynamikę i anizotropowe właściwości fazy,

są podstawowymi zagadnieniami przedstawionej pracy.

Dążąc do zaprojektowania materiałów o atrakcyjnych aplikacyjnie właściwościach fizycznych, badacze dążą do tworzenia nowych faz innych symetrii. Można to osiągnąć poprzez czynniki zewnętrzne takie jak: warunki brzegowe, pole elektryczne czy magnetyczne, a także efekty powierzchniowe, jednakże powoduje to znaczne ograniczenie zastosowań.

Alternatywnym sposobem jest spontaniczne uzyskanie różnych symetrii fazy poprzez **zmianę symetrii molekularnej**. Pojawienie się nowej **nematycznej symetrii** CK (stanu podstawowego) jest niezwykle ważnym wydarzeniem [1]. Znanych jest kilka innych nematyczno podobnych faz ciekłokrystalicznych takich jak: chiralne nematyki/cholesteryki (N^*), dyskotyczne nematyki (N_D) [2], nematyki „re-entrant” (N_{RE}) [3], dwuosiove nematyki (N_B) [4-6], fazy niebieskie (I, II i III) [7], faza twist-bend (N_{TB}) [8,9] oraz takie, których istnienie nadal pozostaje sporne lub jest na etapie przewidywań teoretycznych: kubiczne nematyki (N_{cub}) [10] oraz faza splay-bend (N_{SB}) [11,12].

Spośród materiałów występujących w fazach nematycznych moje zainteresowanie skupiło się na nowo odkrytych fazach: **dwuosiowych** [4-6,13-24] i **periodycznie modulowanych** [8,9,25-32], zbudowanych z molekuł niechiralnych.

Nowe właściwości elektro-optyczne nematycznych **faz dwuosiowych** wynikają z możliwości złamania symetrii obrotowej (przynajmniej lokalnie) w płaszczyźnie prostopadłej do głównego direktora w wyniku tworzenia się odpowiednich struktur. Zróżnicowanie układów wykazujących fazy **dwuosiove** miało na celu zbadanie roli budowy molekularnej (zróżnicowania kształtu) molekuł/makromolekuł, zróżnicowania oddziaływań międzymolekularnych oraz wpływu zewnętrznych pól i oddziaływań powierzchniowych (brzegowych) na zakresy występowania oraz stopień uporządkowania faz. Wśród omawianych materiałów można wyróżnić trzy grupy: pierwszą grupę stanowią dendrymery tzw. **multipody**, dla których struktura rdzenia faworyzuje planarną konformację [**H1-H4, H6**], drugą grupę stanowią związki o zgiętym rdzeniu w kształcie litery V tzw. „**V-shape**”, „**bent-core**” lub „**banana-like**” [**H5,H8**], trzecią grupę materiałów stanowią **dimery** (bimezogeny), w których prętopodobny mezogen („rod-like”-**RL**) połączony jest z mezogenem o płaskiej, czyli dwuosiowej strukturze np. bananano- lub dyskopodobnej (**BL/DL**) [**H7**].

Jednym z najważniejszych elementów symetrii w naturze jest symetria lustrzana, a **łamanie symetrii lustrzanej** jest skutecznym sposobem uzyskania chiralności w ciekłym kryształach. Jest to szczególnie wyjątkowe, ponieważ cząsteczki tworzą wtedy makroskopowe **struktury helikalne**. Wprowadzenie chiralności, tj. **braku symetrii lustrzanej**, ma istotny wpływ na strukturę ciekłych kryształów, nie tylko w skali molekularnej, ale także w skali supra-molekularnej i fazowej. Chiralność, czyli skręcalność, jest kluczową koncepcją obejmującą wszystkie dziedziny nauk przyrodniczych, od biologii po matematykę. Ostatnie obserwacje spontanicznego łamania symetrii lustrzanej w ciekłych kryształach [26,27,34-37] wskazują, że nie jest ono ograniczone do dobrze uporządkowanego ciała stałego [38]. W fazach ciekłokrystalicznych występują wyraźne efekty łamania symetrii, pojawiające się jako chiralne fazy nematyczne i chiralne fazy smektyczne, które transformują symetrię z chiralnych cząsteczek. Z drugiej strony istnieje spontaniczne zjawisko łamania symetrii, które prowadzi do powstania między innymi chiralnych faz konglomeratu tworzonych przez związki niechiralne [33-37]. **Struktury chiralne** mogą powstawać w układach, które w stanie podstawowym są niechiralne, lecz w wyniku niskiej bariery energetycznej na skręcenie mogą łatwo ulegać zmianom konformacyjnym i przyjmować konformacje/struktury chiralne [38]. Związki takie są niestabilne ze względu na zniekształcenia chiralne, czyli zjawisko zwane **spontanicznym łamaniem symetrii**.

Te właśnie układy mogą być wyodrębnione jako ostania grupa nematyków (włączając w to dimery jak i bent-core), które mogą tworzyć fazy przestrzennie modulowane, fazy twist-bend (N_{TB}) oraz splay-bend (N_{SB}). W swojej działalności naukowej badałam zarówno molekuly bent-core jak i symetryczne dimery połączone łańcuchem o nieparzystej ilości węgli, występujące w fazie niskotemperaturowej w konformacji bent-core.

Szczegółowy opis tematyki przedstawionej w pracach wyróżnionych, jako zbiór publikacji do osiągnięcia naukowego

1. *Badane materiały.*

W swojej działalności naukowej na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat badałam różnorodne układy ciekłokrystaliczne, które sklasyfikowałam w trzy grupy:

1) Pierwszą grupę materiałów wchodzących w krąg moich zainteresowań stanowią **dendrymery tzw. multipody**, dla których struktura rdzenia faworyzuje strukturę płaską [H1-H4,H6]. W ramach tej grupy dokonałam szczegółowej charakterystyki następujących związków:

- **multipody nA** na bazie silazanowego rdzenia, dla których występowanie fazy nematycznej uzyskiwało się przez zastosowanie grupy mezogenicznej **A**,

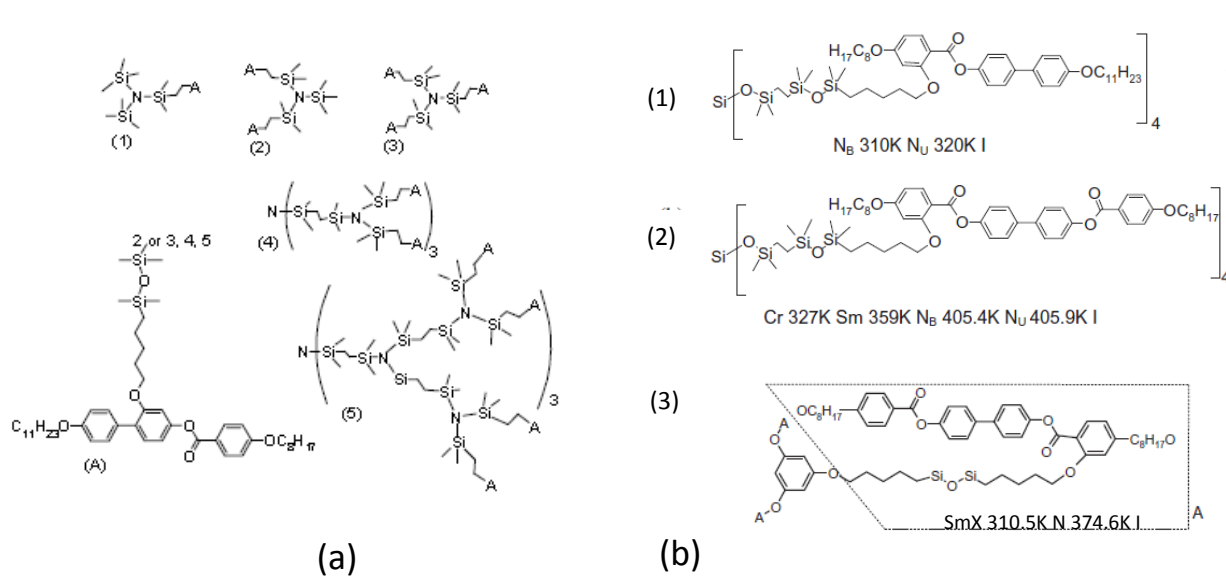
- **tetrapody** na bazie siloksanowego rdzenia połączonego poprzecznie przez łańcuch siloksanowy („spacer”) z czterema mezogenami. W ramach **tetrapodów** badałam dwa związki o zróżnicowanej budowie mezogenicznego rdzenia: (a) mezogen asymetryczny (**TA**) – to trójpierścieniowy układ utworzony z bifenylu, jednej grupy karboksylowej (COO) i jednego benzeny, (b) mezogen symetryczny (**TA**) – to czteropierścieniowy układ zbudowany z bifenylu podstawionego symetrycznie za pomocą dwóch grup karboksylowych z dwoma benzenami.

- **trójpod (TrS)** zawierający trójoksy-benzen w rdzeniu i czteropierścieniowy mezogen.

Struktury molekularne badanych substancji przedstawiłam na Rys.1. Próbkę multipodów otrzymałam w ramach współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Hull w Anglii [39,40].

Niewątpliwie największym osiągnięciem w prowadzonych przeze mnie badaniach nad fazą nematyczną w latach 2002-2008, było eksperymentalne potwierdzenie istnienia **dwuosiowej fazy nematycznej w multipodach** (biaxial nematics N_B) [H1,H2]. Dwuosiowość oznacza, że właściwości materiału (np. współczynniki załamania światła) wzdłuż trzech osi układu kartezjańskiego są różne, tzn. $n_x \neq n_y \neq n_z$. W konsekwencji faza dwuosiowa ma dwie osie optyczne niekoniecznie pokrywające się z osiami układu laboratoryjnego. Dwuosiowość molekuł staje się widoczna, jeśli występuje różnica w uporządkowaniu krótszych osi molekuł względem osi Z układu laboratoryjnego. Jeśli ta dwuosiowość molekuł jest wystarczająco duża, można się spodziewać dwuosiowości fazy. W takim przypadku osie długie molekuł mają różne uporządkowanie względem osi X i Y układu laboratoryjnego. Ta różnica jest miarą dwuosiowości fazy. Mimo, że faza dwuosiowa została teoretycznie przewidziana już ok. 40 lat temu przez Freisera [41] dopiero w roku 2004 pojawiły się pierwsze doniesienia o eksperymentalnym potwierdzeniu jej występowania w termotropowych ciekłych kryształach (głównie dla związków o zgiętym rdzeniu). Niestety wykazywały one zbyt wysoką temperaturę (ok. 200°C) [5,6,13-18,20-23]. Tak wysoka temperatura wyklucza praktyczne zastosowanie takich materiałów w urządzeniach elektrooptycznych. Dopiero badania nad dendrymerycznymi CK przyniosły przełom w badaniach nad fazą dwuosiową w szerokim zakresie temperaturowym w pobliżu temperatury pokojowej [H1,H2]. W jednym z tego typu materiałów o siloksanowym rdzeniu zsyntezowanym przez grupę chemików z Uniwersytetu w Hull, z którymi współpracowałam w ramach projektu: “RTN Project Supramolecular Liquid Crystal Dendrimers- LCDD” (zał. 4 II J 4) uzyskałam ewidencję występowania nematycznej fazy dwuosiowej w zakresie poniżej 40°C do ok. -15°C. To doniesienie opublikowane zostało w *Physical Review Letters* w grudniu 2004 roku (praca H2) i wzbudziło szerokie zainteresowanie z kilku powodów. Po pierwsze molekuła ma kształt płytki, który był sugerowany przez Freisera, ale pomysł nie

mógł być zrealizowany wcześniej, ponieważ takie układy krystalizowały zanim osiągnęły fazę nematyczną. Dwuosiowość fazy dowiedziona została nie tylko jakościowo, ale też ilościowo, poprzez wyznaczenie składowych tensora uporządkowania. Odkrycie to zostało wkrótce niezależnie potwierdzone przez grupę badawczą z Uniwersytetu w Lizbonie przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (*Nuclear magnetic resonance – NMR*) [42,43]. Metoda ta w sposób bardziej jednoznaczny określa dwuosiowość fazy, chociaż jest na pewno bardziej kłopotliwa ze względu na sporą objętość próbki potrzebnej do pomiaru oraz konieczność jej deuteryzacji.

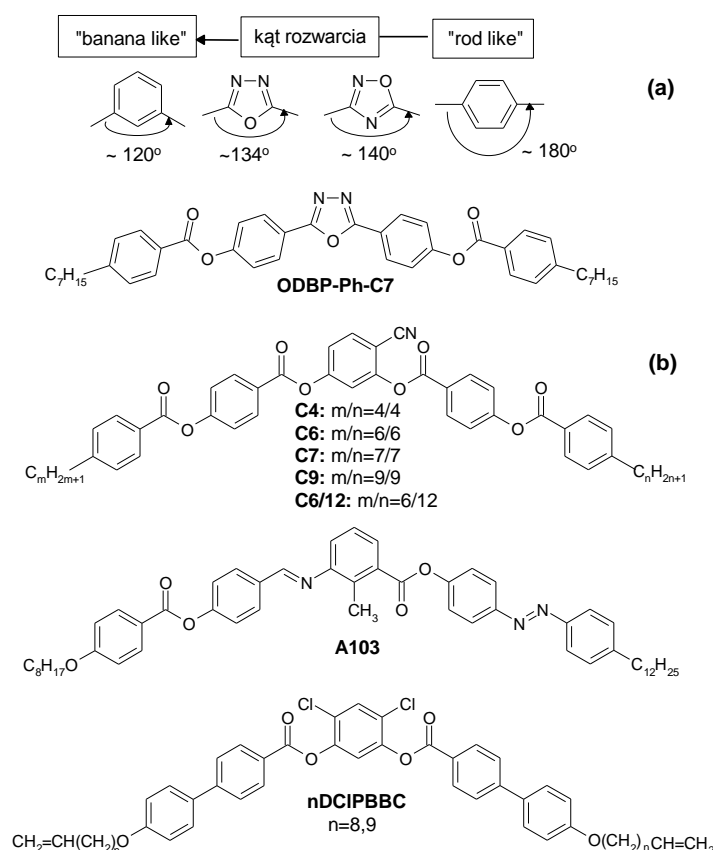


Rys.1. Struktury chemiczne dendrymerów. (a) **Multipody nA** o rdzeniu silazanowym $n = 1-5$ i mezogenie **A** [39] (b) Multipody T, (1) **Tetrapod TA** - o rdzeniu siloksanowym i mezogenie asymetrycznym [40], (2) **Tetrapod TS** - o rdzeniu siloksanowym i mezogenie symetrycznym [40], (3) **Trójpod TrS** - o rdzeniu trójksoy-benzenowym i mezogenie symetrycznym [40].

2) Drugą grupę interesujących mnie materiałów stanowią ciekłe kryształy charakteryzujące się zgiętym rdzeniem w kształcie litery V („**Bent-Core**”, „**Banana-like**”, „**V-shaped**”) [H5,H8]. Zarówno symulacje dynamiki molekularnej, jak i pierwsze eksperymentalne wyniki dowodzą, że indukowana, a prawdopodobnie także i spontaniczna dwuosiowość, mogą być generowane w nematycznych fazach dla molekuł mających w rdzeniu oksadiazol dające kąt otwarcia $130^\circ-140^\circ$ [5,6-14-18,20]. To zmniejszone zgięcie aromatycznego rdzenia lokuje te materiały pomiędzy typowymi bent-core (120°) a klasycznymi kalamitycznymi ciekłymi kryształami [44-46]. Badając kilka związków **bent-core** z różnym rdzeniem, starałam się powiązać zdolność tych związków do tworzenia fazy dwuosiowej a kątem rozwarcia rdzenia (Rys.2) i znaleźć pewien kompromis pomiędzy strukturą molekularną a właściwościami charakterystycznymi dla molekuł kalamitycznych. Badalam również wpływ długości łańcuchów na zasięg korelacji lokalnego uporządkowania molekuł, a zatem zasięg procesów ich kolektywnego oddziaływania i reorientacji. Wpływ momentu dipolowego (wielkość i orientację) okazał się niezwykle istotny z punktu widzenia pojawiania się polarności fazy. Badane materiały oprócz fazy nematycznej, dzięki swojej budowie formują również fazy smektyczne typu B. W tym miejscu warto podkreślić, że materiał badawczy pozyskałam w ramach współpracy z następującymi Instytutami: Instytutem Chemii Organicznej Uniwersytetu w Halle w Niemczech, Instytutem Technologii Chemicznej w Pradze,

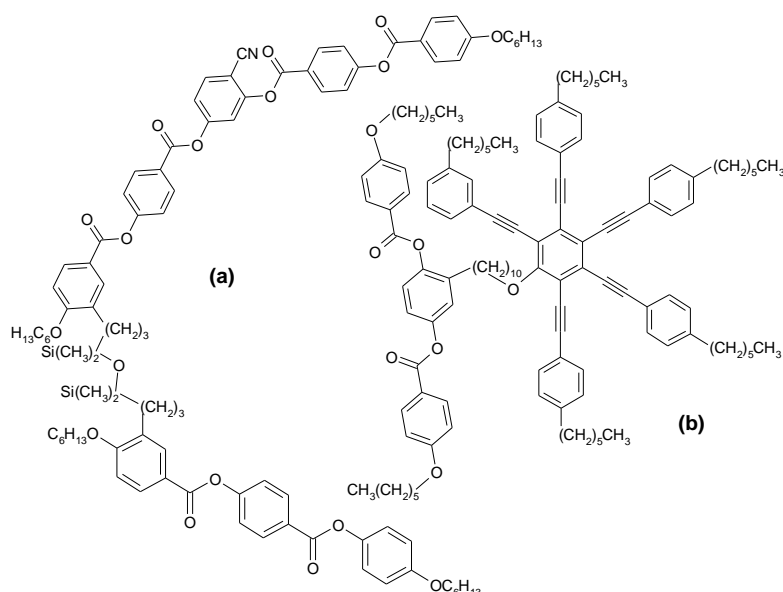
Węgierskiej Akademii Naukowej w Budapeszcie, Uniwersytetem w Kent, Centrum Naukowym Ciekłych Kryształów w Bangalore w Indiach [20, 50-52].

Dla badanych materiałów parametry fazy dwuosiowej były modyfikowane poprzez efekty powierzchniowe, jak w przypadku materiału z oksadiazolem w rdzeniu (praca **H5**). Dla tej grupy materiałów, oprócz istnienia nematycznej fazy dwuosiowej, obserwowano również pojawienie się właściwości ferroelektrycznych ([25,74] **zał. 4 III B 45, 56**), które wynikają ze złamania symetrii lustrzanej.



Rys.2. (a) Zależność kąta rozwarcia mezogenu od rodzaju rdzenia. (b) Struktury chemiczne materiałów Bent-core: **ODBP-Ph-C7** – z oksadiazolem w rdzeniu i benzoesanem fenylu w mezogenie (di-p-heptylbenzoesan 2,5-difenylo-1,3,4 oksadiazolu) [20], **C4-C9** – z cyjanorezorcynołem w rdzeniu i benzoesanem fenylu w mezogenie [50], **A103** – z metylobenzenem w rdzeniu i azo-podstawionym mezogenem [51], **nDCIPBBC** – z dichlorobenzenem w rdzeniu i karboksylanem bifenyłu w mezogenie [52].

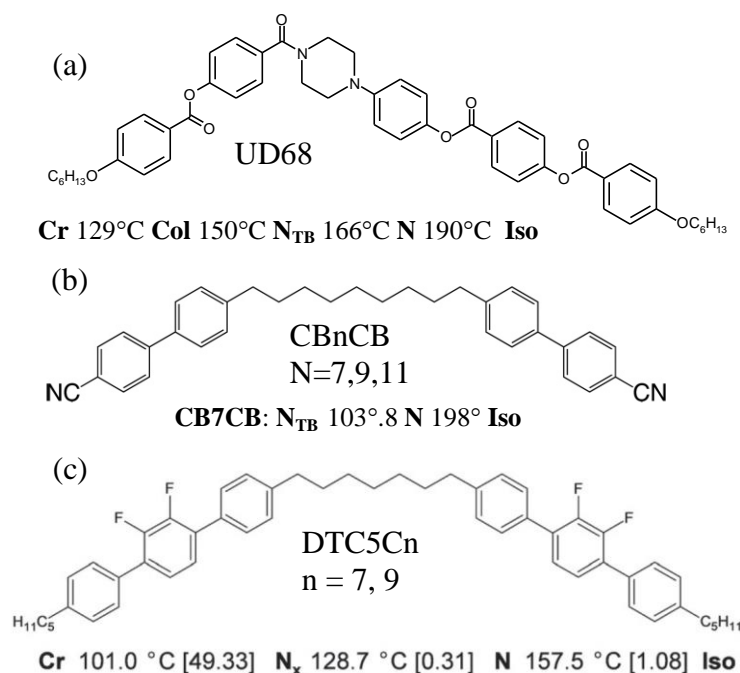
3) Trzecią grupę materiałów stanowią **dimery (bimezogeny)**, w których prętopodobny (kalamityczny) mezogen („rod-like”-**RL**) połączony jest z mezogenem o płaskiej, czyli dwuosiowej strukturze np. bananano- lub dyskopodobnej (**BL/DL**) [**H7**]. Oczekuje się, że ten płaski mezogen wytworzy dwuosiową matrycę, w której będzie reorientował prętopodobny mezogen [53-54]. Do tej grupy należą również symetryczne dimery zawierające kalamityczne mezogeny połączone elastycznym nieparzystym łańcuchem alkilowym (**CBnCB**, **DTC5Cn**) ([**A28**], [87-89] **zał.4 III B 60,61,62**). Próbki bimezogenów otrzymałam dzięki współpracy z Uniwersytetem w Halle w Niemczech oraz Uniwersytetem Hull w Anglii [55-57]. Strukturę chemiczną badanych związków w obrębie tej grupy przedstawiłam na rysunku 3.



Rys.3. Struktura chemiczna bimezogenów ciekłokrystalicznych (a) **BR1** - zbudowany z bananowego CK (C6 - **BL**) i pretopodobnego CK (**RL**) [55]. (b) **BRD** - zbudowany z dyskotycznego CK (**DL**) i pretopodobnego CK (**RL**) [56,57].

4) Czwarta grupa materiałów obejmuje układy niechiralnych molekuł, które tworzą niedawno odkrytą **nematyczną fazę przestrzennie modulowaną – twist-bend**. Do tej grupy należą zarówno związki typu **bent-core**, takie których rdzeń wykazuje niską barierę konformacyjną jak również **dimery**, w których mezogeny połączone są giętkim łańcuchem z nieparzystą ilością atomów węgla. W obu przypadkach tworzą one konformację bent-core w fazie niskotemperaturowej i są niestabilne na zniekształcenia chiralne, co zwykle prowadzi do spontanicznego łamania symetrii fazy i pojawienia się makroskopowych struktur helikalnych. Modulowane przestrzennie fazy typu twist-bend i splay-bend są ostatnio najbardziej interesującą i intensywnie badaną grupą nematyków. Fazy te, stanowią brakujący element/pomost między klasyczną fazą nematyczną a fazą cholesteryczną. Prace **H8** i **A28** przedstawiają wyniki dla właśnie tej grupy związków. Badane były zarówno molekuly bent-core (**UD68** – praca **H8**) jak i symetryczne dimery tworzące konformację bent-core w fazie niskotemperaturowej. Są to dimery **CBnCB** zbudowane z monomerów cjanobifenylu oraz **DTC5Cn** zbudowane z monomerów trójfenylenu z fluorowym podstawieniem centralnego pierścienia ([**A28**], [87-89] (**zał. 4 III B 60,61,62**)). Struktura helikoidalna fazy N_{TB} została potwierdzona przez asymetryczne łuki Bouliganda w teksturach transmisyjnej mikroskopii elektronowej FFTEM [27,29], natomiast skok helikoidy był obserwowany w granicach 8-15 nm [26,27]. Analiza teoretyczna, numeryczna i eksperymentalna dowodzi, że zarówno skok, jak i kąt stożka helikoidy zmieniają się pod wpływem pola elektrycznego [62-65]. Efekt ten znajdzie wiele zastosowań w urządzeniach wymagających dynamicznie kontrolowanej transmisji i odbicia światła.

Na rysunku 4 przedstawione są struktury molekularne grupy związków badanych przeze mnie, które otrzymałam w ramach wieloletniej współpracy z prof. G. Mehla Wydziału Chemii Uniwersytetu w Hull (dimery CK) [58,59,60] oraz dr G. Shankera z Centrum Naukowym Ciekłych Kryształów w Bangalore w Indiach (bent-core) [61].



Rys.4. Struktury chemiczne bananowych materiałów ciekłokrystalicznych. (a) Bent-core – **UD68** [61]. **Dimery**: (b) **CBnCB** (n= 7, 9, 11) – mezogen zbudowany z cyjanobifenylu (1'',7''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl)alkane) [58,59]. (c) **DTC5Cn** (n = 7, 9, 11) (1,1,1-di(2',3''-difluoro-4-pentyl[1,1';4',1'']terphen- 1''-yl) heptane/nonane) [60].

Wybór konkretnych układów do badań dokonał się podczas mojego pobytu na stażach w zespole Profesora Jagdishia Vija (Trinity College w Dublinie, Irlandia) w latach 2002-2004 i 2007-2009 w ramach projektów finansowanych z Unii Europejskiej oraz współpracy nawiązanej w tamtym czasie i trwającej do dnia dzisiejszego z Profesorem Georgiem Mehlem (Hull University, UK) oraz Profesorem K. Tschierske (Uniwersytetu w Halle, Niemcy):

- RTN Project Super Molecular Liquid Crystal Dendrimers LCDD (**zał. 4 II J 4**),
- Biaxial Nematic Devices – BIND (**zał. 4 II J 9**).

2. Krótki opis zastosowanych metod pomiarowych

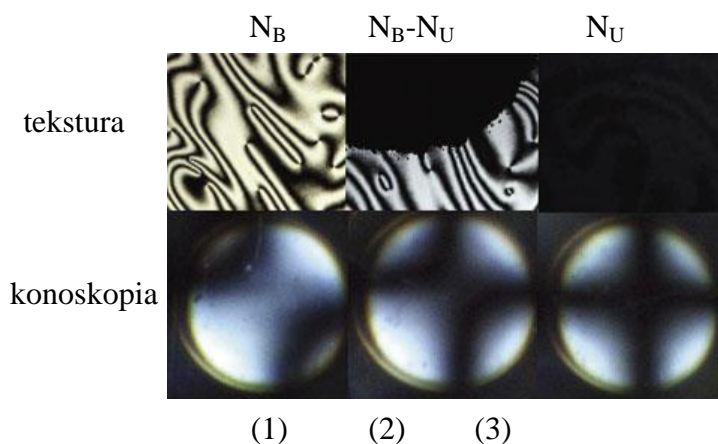
Dla wszystkich badanych materiałów podjęłam próbę określenia relacji między strukturą molekuł i ich uporządkowaniem a własnościami makroskopowymi odpowiednich faz. Przy zastosowaniu następujących metod: mikroskopii polaryzacyjnej, spektroskopii w podczerwieni, pomiaru anizotropii współczynnika załamania i anizotropii przenikalności elektrycznej wyznaczyłam odpowiednie anizotropie wielkości mierzonych przy użyciu wymienionych metod w fazach nematycznych: jedno i dwuosiowej oraz fazy twist-bend. Wykonałam pomiary konoskopowe oraz obserwację tekstur. Występowanie uporządkowania polarnego i obecności fazy ferroelektrycznej został sprawdzony poprzez pomiar prądu odwrócenia polaryzacji próbki. Dynamikę ruchów molekuł analizowałam pod kątem występowania modów molekularnych i kolektywnych. Zasięg korelacji lokalnego uporządkowania molekuł wyznaczony z poszerzenia pików w obrazie rozpraszania rentgenowskiego skonfrontowałam z zasięgiem korelacji uporządkowania polarnego, który określiłam z pomiarów dielektrycznych. Analiza składowych absorbancji w podczerwieni pozwoliła określić stopień uporządkowania orientacyjnego. Dla wszystkich materiałów z fazą dwuosiową wyznaczyłam zespół czterech parametrów uporządkowania orientacyjnego. Bardzo ważnym problemem podczas analizy struktury faz było określenie struktury konformacyjnej części głównej (rdzenia), mezogenu jak również pozostałych grup funkcyjnych. Na początku moich badań przypuszczałam, że struktura faz, szczególnie w przypadku faz chiralnych i związane z nią wartości polaryzacji spontanicznej wynikają nie tylko z ułożenia molekuł, ale również ze zmian konformacyjnych, które powodują, że całkowity moment dipolowy molekuły zawierającej grupy karboksylowe może się zmieniać w zakresie kilku D. W celu analizy możliwych konformacji dla wszystkich badanych związków CK przy wykorzystaniu metody chemii kwantowej wykonałam optymalizację geometrii oraz obliczenia konformacji dla pojedynczych molekuł.

Podstawowym warunkiem otrzymania i kontroli anizotropowych właściwości materiału jest uzyskanie określonego uporządkowania molekuł CK lub ich mezogenicznych fragmentów. Muszę podkreślić, że materiały dendrymeryczne, zwłaszcza te wyższej generacji mają stosunkowo dużą lepkość, co poważnie utrudniało ich porządkowanie. W moich badaniach wykorzystałam zarówno metody powierzchniowego porządkowania próbek poprzez zastosowanie odpowiednich substancji porządkujących: poliamid (nylon-66) oraz gotowy już polimer firmy Nissan Chemical Industries o nazwie handlowej SE-130 dla orientacji planarnej natomiast dla uzyskania orientacji homeotropowej używałam chromolanu jak również komercyjnego produktu AL60702 firmy Samsung. Stosowałam również metodę porządkowania poprzez wzajemne przesuwanie zewnętrznych płytek celki co powoduje tzw. ścinanie próbki/przepływ wleczony czyli "shearing". Niektóre próbki zwłaszcza z grupy **multipodów A** porządkowane były polem magnetycznym o indukcyjności magnetycznej 7T. Okazało się jednak, że tak silne pole magnetyczne prowadzi do istotnych zmian konformacyjnych. Dlatego szczególnie dla **multipodów A** oraz mieszanin (**dimery BRD**) stosowałam metodę kombinowaną polegającą na zastosowaniu odpowiedniego materiału orientującego a następnie pola magnetycznego w temperaturze odpowiadającej fazie nematycznej (praca **H4**). Materiał orientujący utrzymywał uzyskaną orientację próbki mimo wzrostu mobilności molekuł.

Tak przygotowane próbki posłużyły mi do dalszych badań, których wyniki zostały opisane w pracach stanowiących przedstawione przeze mnie osiągnięcie naukowe. Poniżej przedstawię najważniejsze zagadnienia poruszane w tych pracach, a także zaprezentuję zaproponowaną przeze mnie interpretację uzyskanych wyników pomiarowych.

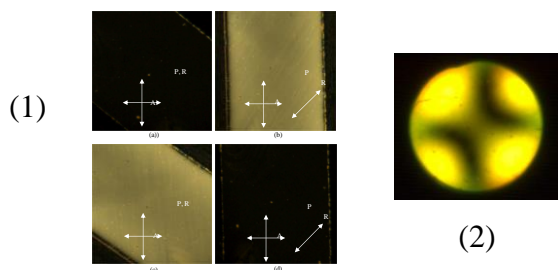
3. Wstępna charakteryzacja anizotropowych właściwości próbek oraz potwierdzenie dwuosiowości fazy

W celu potwierdzenia istnienia dwuosiowej fazy nematycznej dla wszystkich wyżej wymienionych materiałów przeprowadziłam obserwacje pod mikroskopem polaryzacyjnym (grupa 1-4) oraz uzyskałam odpowiednie obrazy konoskopowe (grupa 1 i 2) [H1,H2,H5-H8] (oraz wyniki zawarte w materiałach konferencyjnych i sprawozdaniach projektowych ([66-74], zał. 4 III B 25,42,30,32,28,43,41,45,56). Pomiary konoskopowe dla materiałów z grupy 1 i 2 były w większości przeprowadzone dla próbek homeotropowych o grubości ok. 25 μm oraz dla swobodnie zawieszonych błon ciekłego kryształu. W dwuosiowej fazie nematycznej w materiałach tych występowała tekstura typu „schlieren” z dwoma ciemnymi liniami wychodzącymi z punktu rozgałęzienia, typowa dla fazy dwuosiowej ($S = \pm 1/2$). Faza jednoosiowa dla homeotropowej próbki wykazuje jednolitą czarną teksturę. W obrazach konoskopowych przejście fazowe z fazy jednoosiowej do fazy dwuosiowej N_U-N_B , jest widoczne, jako rozdzielenie jednoosiowego krzyża na dwie izogyry. Rozdzielenie tych izogyr rośnie wraz z obniżaniem temperatury, co można powiązać ze wzrostem dwuosiowości fazy. Jako przykład typowej tekstury oraz obrazów konoskopowych dla dwuosiowej fazy nematycznej posłużyły obrazy wykonane dla **asymetrycznego tetrapodu (TA)** (Rys. 5) oraz związku **bent-core** z oksadiazolem w rdzeniu (**ODBP-Ph-C7**) (Rys. 6).



Rys.5. Tekstury i obrazy konoskopowe (swobodnie zawieszona błona) **asymetrycznego tetrapodu TA** (1) dwuosiowa faza nematyczna (N_B), (2) przejście z fazy dwuosiowej do jednoosiowej N_B-N_U , (3) jednoosiowa faza nematyczna (N_U).

Dla próbki **bent-core** z oksydiazolem w rdzeniu (**ODBP-Ph-C70** zaobserwowano nową - dwuosiową fazę (N_B) pomiędzy fazą nematyczną a CybC ([H5], [67,71-73], zał. 4 III B 42,43,41,45). Faza ta może być przełączana polem elektrycznym przyłożonym w płaszczyźnie okienek. Jak pokazano na rysunku 6 można ją wyraźnie odróżnić od otoczenia, które zachowuje się jak typowa jednoosiowa faza nematyczna o ujemnej anizotropii dielektrycznej.

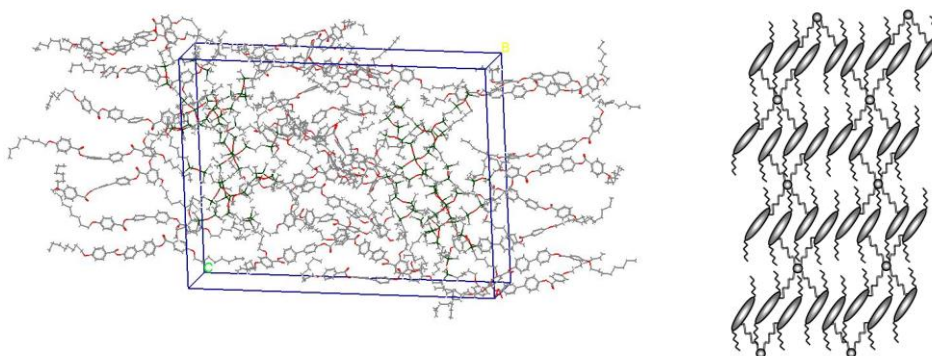


Rys 6. (1) Tekstura 4 μm celki **ODBP-Ph-C70** uporządkowanej homeotropowo w temperaturze 450 K. (a i b) bez pola dla dwu orientacji celki (0° i 45°) względem polaryzatora P. (c i d) po przyłożeniu pola 0.7 V/ μm . (2) Obraz konoskopowy dla homeotropowej próbki (28 μm).

4. Opracowanie modelu organizacji molekuł w dwuosiowej fazie nematycznej

W celu wyjaśnienia natury mezofaz tworzonych przez badane substancje, a co za tym idzie uzyskania informacji o strukturze oraz zmianach konformacyjnych molekuł, zostały przeprowadzone pomiary rozpraszania rentgenowskiego dla większości badanych materiałów z fazą dwuosiową. Pomiary rentgenowskie zostały przeprowadzone w laboratorium w Anglii oraz Portugalii w ramach współpracy związanej z grantami europejskimi „LCDD” oraz „BIND” (zał.4 II J 4,9). Bardzo ważnym problemem, który napotkałam podczas analizy struktury faz, było określenie struktury konformacyjnej części głównej (rdzenia), jak i mezogenu. W celu uzyskania możliwie najpełniejszej informacji na temat struktury molekularnej wszystkich badanych związków przeprowadziłam symulacje molekularne. Uzyskane wyniki skorelowałam z rezultatami pomiarów rentgenowskich, FTIR i Ramana. W oparciu o teorię funkcjonału gęstości elektronowej, określanej skrótem DFT (Density Functional Theory) [75a] przeprowadziłam optymalizację geometrii dla pojedynczej molekuly, obliczenia bariery potencjału rotacyjnego dla poszczególnych wiązań w mezogenie i rdzeniu danego związku, co pozwoliło mi na wyznaczenie kilka najbardziej stabilnych energetycznie konformacji. Kolejnym etapem badań było obliczenie teoretycznych widm FTIR i Ramana dla wybranych konformerów. W swoich obliczeniach wykorzystałam hybrydowy funkcjonal B3LYP wraz z bazą polaryzacyjną (6-31G*) oraz dyfuzyjną (6-31++G**) [75b]. Funkcje dyfuzyjne (6-31++G**) są funkcjami o większych rozmiarach od standardowych, co pozwala objąć większy obszar przestrzeni, czyli łatwiej odzwierciedlić tzw. rozmycie ładunku. Zastosowanie takiej bazy było szczególnie ważne dla molekuł bent-core ze względu na obecność silnego dipola pochodzącego od nadmiaru ładunku w takich grupach funkcyjnych jak: COO, Cl, F, C=N, N=N. Jako, że metody te pozwalają wyznaczać częstości drgań w przybliżeniu harmonicznym, konieczne było przeprowadzenie skalowania stałych siłowych dla drgań własnych cząsteczek. Pozwoliło to otrzymać teoretyczne częstości drgań własnych bliższe danym eksperymentalnym, co w znacznym stopniu ułatwiło interpretację widm podczerwonych badanych materiałów. Skalowanie stałych siłowych przeprowadziłam metodą SQM (Scaling Quantum Mechanical Force Field Procedure) [76]. Dokonanie dokładnego przypisania pasm umożliwiło podjęcie dobrego wyboru drgań, które zostały użyte do wyznaczenia odpowiednich parametrów porządku. Dzięki dobremu odtworzeniu widma udało się dokładnie przypisać konkretne pasma bezpośrednio do krótkich osi molekuł. Drganie umożliwiające obserwację krótkiej osi cząsteczek bananowych, w której część centralną stanowi dichlorobenzen (**nDCIPBBC**) to drganie rozciągające C-H w płaszczyźnie benzenu, którego kierunek jest prostopadły do długiej osi molekuly. Dla związku z oksadiazolem w rdzeniu (**ODBP-Ph-C7**) [H5] zostały wyznaczone cztery charakterystyczne konformacje ze względu na ułożenie grup karbonylowych względem diazolu znacznie różniące się energiami jak i całkowitym momentem dipolowym. Poszczególne konformery różnią się całkowitym momentem dipolowym od 7.9D dla równoległej konformacji, do 3.7 D dla anty-równoległej ([71-73] **zał. 4 III B 43,42,45**). Dokładna analiza geometrii jak i porównanie widm symulowanych z eksperymentalnymi, pozwoliła wytłumaczyć sposób orientowania się tych molekuł w jedno i dwu- osiowej fazie nematycznej. Prace **H1-H8** nie zawierają dokładnego odniesienia do symulacji molekularnej, chociaż we wszystkich cytowanych pracach do obliczenia parametrów porządku wykorzystywałam wyznaczone z symulacji parametry molekularne: całkowitą polaryzowalność i jej składowe, całkowity moment dipolowy i jego składowe oraz składowe dipolowych momentów przejścia dla odpowiednich drgań. Większość wyników z symulacji molekularnych zaprezentowałam na konferencjach sprawozdawczych z grantów oraz w materiałach konferencyjnych ([68-73] **zał. 4 III B 30,32,28,43,41,45**).

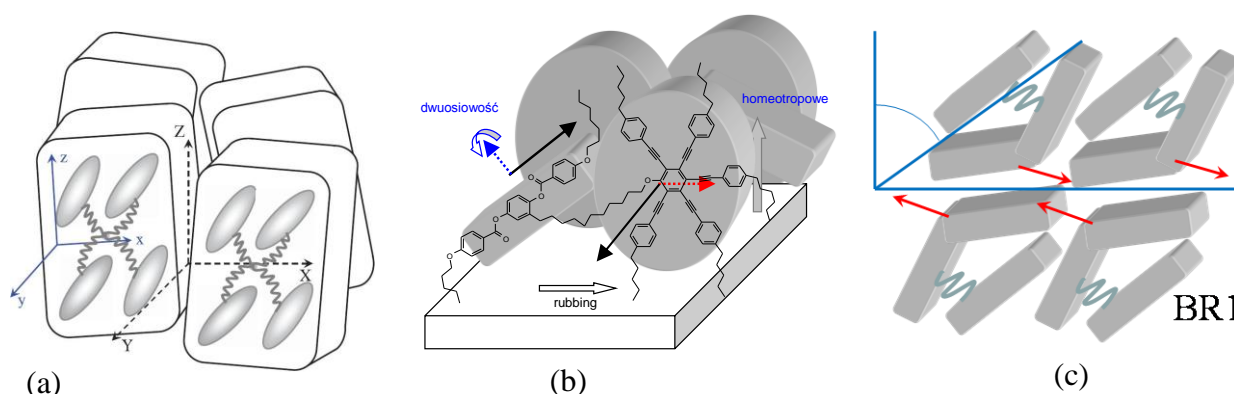
W celu wyjaśnienia organizacji molekuł **tetrapodów** w fazie dwuosiowej niezbędnym było przeprowadzenie symulacji dynamiki molekularnej [H1,H2]. Dla **tetrapodu z symetrycznym mezogenem (TS)** wykonałam symulację dynamiki molekularnej i do tego celu wykorzystałam program Materials Studio 1.0 [77], a następnie przeanalizowałam konformacje molekuł. Przy analizie konformacji molekuł pominęłam aspekt występowania różnych konformacji w samych łańcuchach terminalnych (ogonach). Symulacja dynamiki została wykonana dla wszystkich atomów molekuly, zachowując periodyczne warunki brzegowe. Pojedyncza komórka, która zawierała 8 molekuł (dwie warstwy, 4 molekuly w warstwie) została powielona dwukrotnie wzdłuż osi *a* i *c* i jednokrotnie wzdłuż osi *b*. Symulacja fazy nematycznej została prowadzona w trzech etapach. W pierwszym etapie układ został podgrzany do temperatury 600 K w warunkach izohoryczno-izotermicznych (NVT). Postępowanie takie miało na celu wyprowadzenia cząsteczek z lokalnych minimów (dla uruchomienia konformacyjnych ruchów), następnie układ został schłodzony do 353K z krokiem 50 K/ps, trzeci właściwy etap symulacji prowadzony był w warunkach izobaryczno-izotermicznych (NPT) w temperaturze 353K (faza nematyczna) i pod ciśnieniem 10^4 Pa w ciągu 60 ns. Na rysunku 7 przedstawiono schemat komórki symulacyjnej oraz model organizacji molekuł tetrapodu w dwuosiowej fazie nematycznej. Symulacja komputerowa pokazała lokalną segregację mezogenów i łańcuchów, zaobserwowano również pochylenie mezogenów ([68,70] **zał. 4 II L 3,4,6**), co może dać efekt **złamania symetrii lustrzanej**. W rezultacie obserwowana struktura jest bardzo podobna do fazy SmC. Takie lokalne uporządkowanie w fazie nematycznej było oczekiwanym rezultatem, wynikającym ze specyficznej budowy molekularnej tych poprzecznie podstawionych multipodów. Centralna grupa siloksanowa wraz z łańcuchami łączącymi (spacers), pozostają, bowiem, w pewnej odległości między segmentem aromatycznym w tej samej molekule [H1]. Dzięki temu dystansowi oraz temu, iż mezogeny są pochylone tworzy się odpowiednia przestrzeń, „free volume”, która ułatwia tzw. przenikanie się terminalnych łańcuchów alkilowych należących do sąsiednich molekuł [H1].



Rys. 7. Komórka symulacyjna oraz model uporządkowania dla **tetrapodu TS** w dwuosiowej fazie nematycznej.

W pracy [H1] przedstawiłam model molekularny opisujący specyficzne zachowanie tetrapodów. Zakłada się w nim, że molekula tetrapodu o symetrii C_{2h} składająca się z czterech grup mezogenicznych ustawionych równolegle połączonych giętkim łańcuchem do siloksanowego rdzenia multipodu tworzy niemal płaski **platelet** (Rys.8a). Dążąc do optymalnego upakowania mezogeny pochylają się w płaszczyźnie plateletu zmieniając z temperaturą jego wymiary, a zatem i anizotropię. Dwuosiowość jest, więc określona bezpośrednio przez anizotropię kształtu, a pośrednio poprzez pochylenie mezogenów w platelecie [H1-H4, H6]. Taka struktura plateletu zgodna jest również z modelem upakowania w fazie smektycznej dla tego materiału, zaproponowanym przez Prof. Cruza i jego współpracowników [42,43]. Model ten zakłada, że sub-warstwy złożone z pierścieni

benzenowych rozdzielone są przez mieszane warstwy utworzone przez nieuporządkowane łańcuchy alifatyczne oraz łańcuchy łączeniowe. Aromatyczne sub-warstwy utworzone przez dość sztywne mezogeny są znacznie pochylone (ok. 50°). Podobne podejście zastosowałam przy opracowaniu modelu organizacji molekuł dla **bimezogenu BRD** z dyskotycznym mezogenem (Rys.8b) ([72,74] **zał. 4 III B 41,56**) oraz dla bimezogenu **BR1** [H7] [72,74] (Rys.8c). W przypadku modelu uporządkowania dla bimezogenów oczekuje się, że płaski mezogen dyskotyczny (**DL**) lub bananowy (**BL**) wytworzy dwuosową matrycę, w której reorientuje się prętopodobny mezogen (**RL**), a długa oś molekuly prętopodobnej będzie równoległa do głównego direktora bimezogenu. W przypadku bimezogenu **BRD** przy uporządkowaniu homeotropowym molekuly dyskopodopne orientują się krawędziami do podłoża, a główny dyrektor dla prętopodobnych mezogenów jest skierowany w przybliżeniu równoległe do kierunku pocierania warstwy porządkującej.



Rys. 8. (a) Schemat plateletów utworzonych przez **tetrapod**. Układ molekularny jest reprezentowany przez x, y i z. Mezogeny są pochylone w płaszczyźnie (x-z). Oś X, Y i Z odpowiadają układowi laboratoryjnemu. Promieniowanie IR jest wzdłuż kierunku Z, (X-Y) jest płaszczyzną podłoża, przy czym X jest kierunkiem pocierania. (b) i (c) Schemat uporządkowania bimezogenów: **BRD** i **BR1**.

5. Wyznaczenie parametrów uporządkowania w fazach nematicznych jedno- i dwuosowej

5.1 Pomiary absorancji w podczerwieni

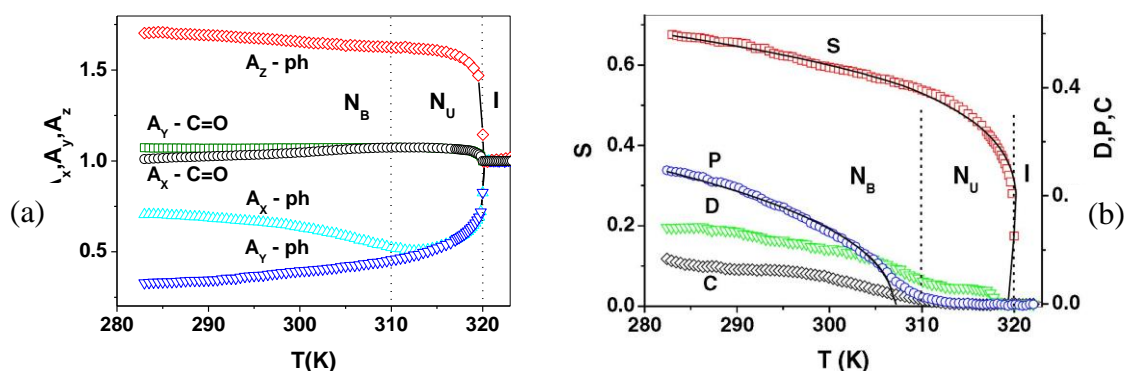
Jednym z ciekawszych zastosowań spektroskopii w podczerwieni jest wykorzystanie tej metody do wyznaczenia stopnia uporządkowania w odpowiednich fazach dla molekuł, jako całości lub dla poszczególnych grup funkcyjnych molekuly. Obliczanie parametrów porządku rozpocząłam od wyznaczenia absorancji. Wyznaczenie stopnia uporządkowania staje się możliwe, jeśli poszczególne składowe absorancji w układzie laboratoryjnym wyrażone zostaną w funkcji dipolowego momentu przejścia za pomocą następującej relacji: [78,79] [H1,H2,H4-H6].

$$\begin{aligned}
 A_x &= A_0 - B \left\{ \frac{1}{3}(S - P) \left[(\mu_i)_n^2 - \frac{1}{2} \left((\mu_i)_l^2 + (\mu_i)_m^2 \right) \right] + \frac{1}{6}(D - C) \left((\mu_i)_l^2 - (\mu_i)_m^2 \right) \right\} \\
 A_y &= A_0 - B \left\{ \frac{1}{3}(S + P) \left[(\mu_i)_n^2 - \frac{1}{2} \left((\mu_i)_l^2 + (\mu_i)_m^2 \right) \right] + \frac{1}{6}(D + C) \left((\mu_i)_l^2 - (\mu_i)_m^2 \right) \right\} \\
 A_z &= A_0 + B \left\{ \frac{2}{3}S \left[(\mu_i)_n^2 - \frac{1}{2} \left((\mu_i)_l^2 + (\mu_i)_m^2 \right) \right] + \frac{1}{3}D \left((\mu_i)_l^2 - (\mu_i)_m^2 \right) \right\} \quad (1)
 \end{aligned}$$

gdzie: $A_0 = (A_x + A_y + A_z)/3$ jest średnią absorancją lub absorancją rejestrowaną w fazie izotropowej przy całkowitym braku uporządkowania molekuł. S , D , P i C to parametry porządku, które określają stopień uporządkowania molekuł ze względu na symetrię fazy i umożliwiają opis anizotropii ciekłych kryształów [78,79]. W ten sposób mikroskopowe

właściwości molekularne, jakimi są dipolowe momenty przejścia μ_i , transformują się za pomocą parametrów porządku na makroskopowe właściwości fazy tj. składowe absorbancje A_{ii} . Wyznaczenie wszystkich parametrów porządku wymaga sporządzenia dwóch próbek uporządkowanych w orientacji homeotropowej i planarnej. Formuły, które zostały wykorzystane do wyznaczenia parametrów porządku znajdują się w pracach [H1,H2,H4,H6].

Eksperyment dla **tetrapodów** wykonałam zarówno dla planarnego homogenicznego uporządkowania próbki jak i dla homeotropowej orientacji [H1,H2,H4,H6]. Dla homeotropowej orientacji wykonałam pomiary przy różnej sile pocierania materiału porządkującego (silne i słabe pocieranie) oraz bez pocierania w celu oszacowania wpływu efektu powierzchniowego na uporządkowanie. Zmierzyłam trzy przestrzenne składowe absorbancje dla obu orientacji próbek: jedna wzdłuż a dwie prostopadłe do kierunku direktora. Dla **tetrapodów** i **trójpoda** do obliczeń wykorzystywałam drgania rozciągające C-H w płaszczyźnie benzenu (1160 cm^{-1}) lub drganie rozciągające C-C w płaszczyźnie benzenu (1605 cm^{-1}) oraz jedno z drgań poza płaszczyznę benzenu (762 cm^{-1} lub 830 cm^{-1}). Przypisania pasm dokonałam na podstawie symulowanych widm dla monomerów [68,70] (zał. 4 II L 3,4,6). Okazało się, iż wybrane drgania mogą być użyte jako świetny wskaźnik do wyznaczania zarówno nematycznego, jaki dwuosiowego porządku. Zwykle poniżej fazy izotropowej obserwowałam pojawienie się jednoosiowej fazy nematycznej, po czym następowało przejście do dwuosiowej fazy nematycznej. Temperaturowy zakres fazy jednoosiowej i dwuosiowej ustaliłam w wyniku bezpośredniej obserwacji zachowania się składowych A_X i A_Y absorbancji. W zakresie jednoosiowej fazy nematycznej dwie prostopadłe składowe absorbancje są sobie równe, natomiast w zakresie dwuosiowym składowa A_X zaczyna przewyższać składową A_Y . Pozwala to określić dwuosiowy porządek tetrapodów i trójpoda [H1,H2,H4,H6,70] w wyniku pochylenia mezogenów wzdłuż kierunku osi X. Na rysunku 9 przedstawiłam temperaturowe zachowanie się składowych absorbancji dla homeotropowo uporządkowanej próbki tetrapodu z asymetrycznym mezogenem (TA) oraz wyznaczone parametry porządku. Otrzymałam cztery równania dla składowych absorbancji A_X i A_Y , dla dwóch drgań rozciągających: CH fenylu (1160 cm^{-1}) oraz C=O (1738 cm^{-1}), co pozwoliło na wyznaczenie czterech parametrów porządku dla **plateletu** [H2].



Rys.9. (a) Zależność temperaturowa składowych absorbancji, znormalizowanych do fazy izotropowej dla **tetrapodu z asymetrycznym mezogenem (TA)**.

Δ - A_x , ∇ - A_y and \diamond - A_z dla rozciągającego CH drgania fenylu (1160 cm^{-1}); \square - A_y and \circ - A_x dla rozciągającego drgania grupy karbonylowej C=O (1738 cm^{-1}). (b) Zależność temperaturowa parametrów porządku.

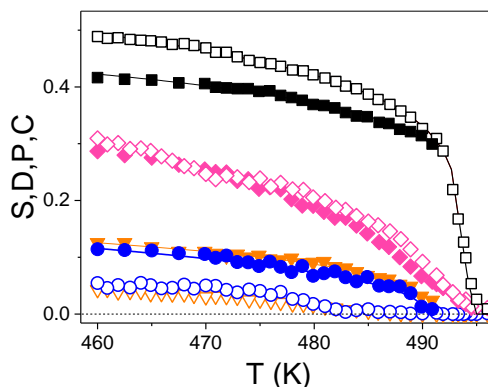
Obserwowane przejście fazowe przy najwyższej temperaturze to przejście z jednoosiowej fazy nematycznej do fazy izotropowej, gdzie oba parametry porządku S i D , są różne od zera. Drugie przejście fazowe (N_U - N_B) pojawia się w niższej temperaturze, gdzie oba parametry porządku P i C stają się różne od zera. Orientacyjny parametr porządku osi długiej S , wyznaczony w laboratoryjnym układzie odniesienia obniża swą wartość z 0.7 do 0.4

w przejściu z fazy N_B do N_U , podczas, gdy parametr dwuosiowości P rośnie do ok. 0.4 w fazie N_B . Jest to spowodowane pochyleniem direktora w fazie N_B dla **TA** i w SmC dla **TS**. Wartość dodatnia parametru D wskazuje, że oba dipole grup karbonylowych mają orientacje bliskie płaszczyzny pochylenia. Stosunkowo duże wartości dwuosiowych parametrów porządku oraz ich wzrost wraz z obniżeniem temperatury dowodzi istnienia dwuosiowej fazy nematycznej dla dendrymerycznych tetrapodów. W celu wyjaśnienia czy łańcuchy terminalne tetrapodów są również uporządkowane homeotropowo, prześledziłam zachowanie się składowych absorbcji dla rozciągającego drgania grupy metylenowej CH_2 (rozciągające symetryczne 2928cm^{-1} , rozciągające asymetryczne 2857cm^{-1}) [H1]. Wyzaczyłam również parametry porządku, dla łańcuchów terminalnych i łączących. Otrzymana wartość orientacyjnego parametru S dla łańcuchów alkilowych (≈ 0.3) jest typowa, tak jak w przypadku uporządkowania ortogonalnego łańcuchów w fazie smektycznej A (SmA) [A22,A26]. Ponadto otrzymane wartości pozostałych parametrów porządku: D , P i C , są znikome, co dodatkowo potwierdza homeotropowy sposób ich uporządkowania ([H1,H2], [68,69] zał. 4 III B 30,32).

W ten sposób właściwości dwuosiowej fazy nematycznej wyznaczone zostały **po raz pierwszy ilościowo**. Dało to możliwość weryfikacji istniejących modeli pola uśrednionego opisujących tę fazę [H2]. Jako podsumowanie mogę powiedzieć, iż temperaturowa zależność parametrów porządku jest dobrze reprezentowana przez model pola uśrednionego. Z kolei model Sonnetta bardzo dobrze opisuje charakter przejść fazowych z fazy izotropowej do nematycznej jednoosiowej a następnie nematycznej dwuosiowej w zależności od parametru dwuosiowości molekuly. Zgodnie z modelem dla tetrapodu **TA** o niższym parametrze dwuosiowości obserwowano znaczny zakres fazy nematycznej jednoosiowej a następnie przejście II-go rodzaju (w pobliżu punktu trój-krytycznego) do fazy nematycznej dwuosiowej. Dla tetrapodu **TS** z większym parametrem dwuosiowości obserwowano przejście I-go rodzaju bliskie punktowi potrójnemu [H2].

Podobne postępowanie zastosowałam dla bananowych CK ([H5],[71,72] zał. 4 III B 43,41). W przypadku układów homologu **nDCIPBBC**, dla których część centralną stanowi dichlorobenzen, do analizy uporządkowania zarówno długiej, jak i krótkiej osi molekuł wykorzystałam dwa rozciągające w płaszczyźnie drgania C-H bifenyłu (1600cm^{-1} , 1150cm^{-1}) oraz drganie rozciągające C-H w płaszczyźnie dichlorobenzenu, które jest prostopadłe do długiej osi molekuly ([67,72] zał. 4 III B 42,41). Rozciągające drganie w płaszczyźnie dichlorobenzenu okazało się być doskonałym wskaźnikiem orientacji krótkiej osi molekuly. W przypadku substratu bez pocierania zaobserwowałam bardzo dobry homeotropowy porządek, a zarazem raczej słabą dwuosiowość ([67,72] zał. 4 III B 42,41). Otrzymałam typową dla molekuł **bent-core** wartość parametru S (ok. 0.6) oraz ujemną wartość parametru D . Obserwowałam słabe uporządkowanie dwuosiowe o dosyć niskiej wartości parametru C . Dla substratu ze słabym pocieraniem, obserwowałam znaczną różnicę w składowych A_X i A_Y absorbcji, co jest bezpośrednim wskaźnikiem dwuosiowego porządku bananowych nematyków. Otrzymałam wyraźnie niższy nematyczny parametr porządku S w porównaniu do celki niepocieranej, a dodatnie wartości parametrów D i P świadczyć mogą, że molekuly pochylają się w kierunku prostopadłym do pocierania ([67,71,72] zał.4. III B 42,43,41). W przypadku homologu **ODBP-Ph-C₇**, który w swoim rdzeniu posiada oksadiazol [H5] do obliczeń parametrów porządku zmierzyłam absorbcje dla dwu pasm: $\nu_1 = 1491\text{cm}^{-1}$, odpowiadającemu asymetrycznemu drganiu rozciągającemu oksadiazolu oraz $\nu_2 = 740\text{cm}^{-1}$, deformacyjnemu drganiu poza płaszczyznę oksadiazolu. Rysunek 10 przedstawia temperaturową zależność parametrów porządku dla dwu próbek **ODBP-Ph-C₇** uporządkowanych homeotropowo: jedna w okienkach słabo pocieranych (RS=90 mm, RS- rubbing strength), druga w okienkach bez pocierania. Jak widać efekt pocierania wyraźnie wpływa na parametr S , jak również przesuwają temperaturę,

w której pojawia się uporządkowanie dwuosiowe. Co istotne, ponad dwukrotnie rosną parametry uporządkowania dwuosiowego. Obniżenie parametru porządku S dla próbki z pocieranym substratem jest spowodowane indukowaniem niewielkiego pochylenia nematicznego direktora. Z drugiej strony, jednak, pocieranie substratu poprawia stopień uporządkowania drugiego direktora.



Rys.10. Temperaturowa zależność parametrów porządku dla dwu próbek **ODBP-Ph-C₇** uporządkowanych homeotropowo: □■ - S, ◇◆ - D, ▽▽ - P, ○● - C, pełne symbole – w substracie słabo pocieranym (RS=90 mm), symbole puste – w substracie bez pocierania.

5.2. Pomiar optyczne

Charakterystyki ciekłokrystalicznych urządzeń optycznych i elektro-optycznych są określone przez współczynniki załamania światła zastosowanego materiału. Aby móc projektować takie urządzenia konieczne jest zrozumienie relacji między anizotropią współczynników załamania n_{ii} , a właściwościami molekularnymi tj. polaryzowalnością i jej składowymi α_{ii} , celem uzyskania materiałów o wymaganych właściwościach. Molekularna teoria współczynników załamania światła łączy w sobie zależność między współczynnikami załamania z jednej strony, a składowymi polaryzowalności molekule i parametrami porządku orientacyjnego z drugiej. Polaryzowalność elektronowa może być traktowana jako wielkość niezależna od temperatury, więc temperaturowa zależność współczynników załamania jest wyznaczona przede wszystkim przez parametry porządku, a w mniejszym stopniu przez zmiany gęstości. Większość teorii [69,70] uogólnia klasyczny model Lorenza-Lorentza dla współczynnika załamania na przypadek płynów uporządkowanych. Jeśli przyjąć model izotropowy dla pola lokalnego, wtedy składowe główne współczynnika załamania mogą być wyrażone następująco:

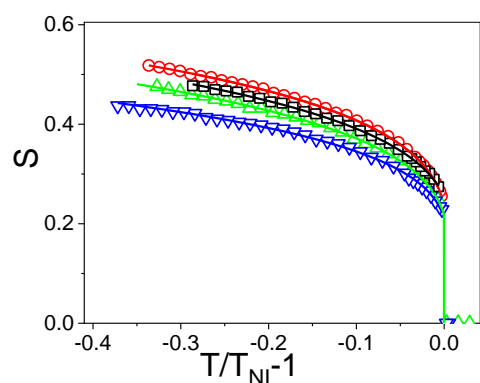
$$\frac{n_i^2 - 1}{n^2 + 1} = \frac{N \langle \alpha_{ii} \rangle}{3 \epsilon_0}, \quad (2)$$

gdzie: $\langle \alpha_{ii} \rangle$ są składowymi tensora polaryzowalności wzdłuż głównych osi współczynnika załamania n_i , a n jest średnim współczynnikiem załamania, ϵ_0 to przenikalność elektryczna w próżni. Stosując ogólną metodę transformacji z układu molekularnego do laboratoryjnego, można te polaryzowalności wyrazić poprzez ich składowe molekularne i parametry porządku S i D [78] [H3,H4,H8,A28]. Pomiar dwójłomności optycznej dla badanych materiałów wykonałam dwiema metodami. Dla **multipodów A** na bazie silazanowego rdzenia metodą bezpośredniej kompensacji wykorzystując tzw. kompensator Bereka [H4] podobnie jak dla bananowych dimerów z szeregu homologicznego **CBnCB**. W przypadku dimerów z powodu tworzenia się skomplikowanych struktur szczególnie w obrębie fazy twist-bend dla porównania zastosowałam również dodatkowo technikę Sénarmonta ([A28], [87-89] **zał.4 III B 60,61,62**). Dla pozostałych materiałów **bent-core** i **dimeru BR1** pomiary dwójłomności zostały wyznaczone metodą interferencyjną [H7,H8].

Analizując temperaturowe zależności współczynników załamania uzyskałam informacje o uporządkowaniu próbek, a także o molekularnych składowych tensora polaryzowalności. Te

ostatnie okazały się być w dobrej zgodności z wartościami uzyskanymi przez mnie w wyniku symulacji struktury molekularnej metodą DFT ([66-73] **zał. 4 III B 25,42,30,32,28,43,41,45**). Dla oligomerów o rdzeniu silazanowym (**2A** do **5A**) [**H4,A6**] wyznaczyłam anizotropie polaryzacji $\Delta\alpha/\alpha$, które wynosiły od 0.49 do 0.53. Wartości te są w dobrej zgodności z wartościami polaryzowalności otrzymanej z symulacji, która wynosiła 0.505. Otrzymane wyniki wskazują, że dendrymery nematyczne o strukturze nano-fazowej wykazują właściwości podobne do związków o małej masie cząsteczkowej. Ostatecznie do obliczania parametrów S dla **multipodów 2A** do **5A** użyłam wartość anizotropii polaryzowalności otrzymaną z symulacji (0.505). Na rysunku 11 zestawiałam wyliczone parametry porządku dla wszystkich multipodów. Wszystkie związki wykazują bardzo podobną temperaturową zależność opisaną przez zachowanie wykładnika krytycznego, $b = 0.24 \pm 0.01$ (0.240, 0.231, 0.249 i 0.245 odpowiednio dla **2A** do **5A**) i niewielką wartość $S^{**} = 0.06 \pm 0.01$ [**H4**]. Wartości te są bardzo zbliżone do $b = 0.25$, typowej dla tak zwanego punktu trój-krytycznego diagramu fazowego [**H2**] ([68,71] **zał. 4 II L 6,8**). Takie zachowanie jest oczekiwane dla układów z umiarkowanie niskimi wartościami entalpii przejścia w porównaniu do wielu innych układów nematycznych. Zmierzona entalpia rzeczywiście okazała się dość mała i wyniosła $\Delta H = 0,66 \text{ Jg}^{-1}$ zarówno dla **2A**, jak i **3A** [**H4**]. Zauważyłam znaczące różnice w wartościach parametru porządku dla różnych multipodów. Multipody z mniejszą liczbą rozgałęzień mają wyższy stopień uporządkowania, niż te z ich większą liczbą. Do wyznaczenia porządku orientacyjnego pozostałych materiałów tzn. **tetrapodów** [**H4**], **bent-core UD68** [**H8**] i **bimezogenów** [**H7,A28**] wykorzystałam wyniki pomiarów dwójłomności oraz anizotropii polaryzowalności. Pojawienie się dwuosiowości implikuje różnicę współczynników załamania w kierunku dwóch osi prostopadłych do kierunku uporządkowania nematycznego. Jeśli dwuosiowość molekuł jest wystarczająco duża to wskutek zahamowanej rotacji ich krótsze osie mogą dążyć do porządkowania się, a w wyniku tego pojawia się dwuosiowość fazy. Obserwowana eksperymentalnie dwuosiowość współczynników załamania była niewielka osiągając zwykle wartość rzędu 10% zmierzonej dwójłomności optycznej [**H4**].

Dokładne omówienie właściwości elektro-optycznych dla materiałów tworzących fazę modulowaną przestrzenią (N_{TB}) zostanie przedstawione w rozdziale 7.3.

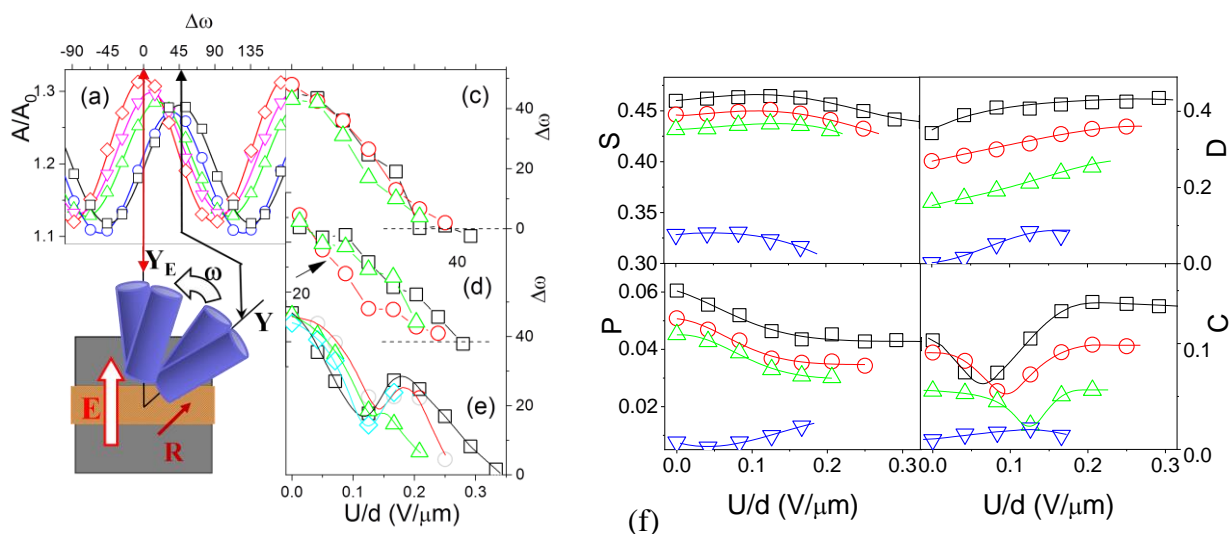


Rys. 11. Orientacyjne parametry porządku S **multipodów 2A-5A** obliczone na podstawie współczynników załamania światła: \square - **2A**, \circ - **3A**, \triangle - **4A**, ∇ - **5A**. Linia ciągła pokazuje dopasowanie modelu M-S do danych optycznych.

6. Badanie efektu reorientacji krótkiego direktora pod wpływem pola elektrycznego

Kolejnym istotnym krokiem na drodze do zastosowania tych materiałów w urządzeniach elektro-optycznych nowej generacji jest opracowanie metody sterowania drugim direktorem pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. W tym celu wykonałam pomiary reorientacji osi krótkiego direktora pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego metodą spektroskopii FTIR, jak i metodami optycznymi, oraz wyznaczyłam czasy przełączania ([**H5,H6**], [71-73] **zał.4 III B 43,41,45**). Aby wykonać ten eksperyment konieczne było zastosowanie odpowiedniej geometrii komórek pomiarowych [**H5,H6**].

W tym celu zastosowałam elektrody w postaci pasków folii aluminiowej w płaszczyźnie okienka (o grubości $2\ \mu\text{m}$) rozsuniętych tak by tworzyły szczelinę szerokości 0.2 do $0.7\ \text{mm}$ pod kątem 45° względem kierunku pocierania substratu. Takie rozwiązanie pozwoliło na przykładanie zewnętrznego pola elektrycznego w płaszczyźnie substratu, pod kątem 45° do początkowej orientacji drugiego direktora. Wykonałam dla każdego badanego materiału z grupy 1 i 2, celki w uporządkowaniu homeotropowym ze zróżnicowaniem siły kotwiczenia powierzchni orientującej, $RS=50\div 90\ \text{nm}$, oraz bez pocierania warstwy porządkującej. Dla orientacji planarnej w dwóch geometriach: przy planarnych elektrodach oraz elektrodach ITO (indium tin oxide), które pozwalały przetestować uzyskane warunki kotwiczenia na powierzchni substratu ([H5] oraz [71-73] zał. 4 III B 43,41,45). Stosując metodę “shearing” również uzyskałam uporządkowanie dobrej jakości, ale jego stabilność czasowa i temperaturowa była niska ze względu na dynamikę fazy nematycznej. Przyłożenie pola elektrycznego w płaszczyźnie okienek zmienia orientację drugiego direktora by dla dostatecznie dużego natężenia pola uporządkować go w kierunku pola, zmieniając orientację o 45° (Rys.12). Pole elektryczne wyraźnie wpływa na parametry uporządkowania próbki, Rys. 12f [H5, H6]. Zaobserwowałam wzrost molekularnego parametru dwuosowości D , wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego oraz istotne zmiany parametrów dwuosowości fazy, P i C . Obserwowałam, że przy małych natężeniach polach moment obrotowy nie jest wystarczająco duży, aby nastąpił całkowity obrót krótkiej osi do pozycji równowagi w czasie trwania połówki okresu pola, ale gdy natężenie pole przekracza $0,2\ \text{V}/\mu\text{m}$, porządkowanie długich i krótkich osi następuje już jednocześnie.



Rys. 12. Związek bent-core **ODBP-Ph-C₇** (a) Profil absorpcji drgania 740cm^{-1} względem kąta polaryzacji po przyłożeniu pola elektrycznego dla (\square)- $0\ \text{V}/\mu\text{m}$ (\diamond) do $2\ \text{V}/\mu\text{m}$. (b) Geometria komórki pomiarowej w płaszczyźnie podłoża (X-Y). Kąty obrotu maksymalnej absorpcji względem amplitudy dla napięcia fali prostokątnej 1kHz : (c) dla pasma 1491cm^{-1} , (d) dla pasma 1740cm^{-1} (e) dla pasma 740cm^{-1} w różnych temperaturach: \square - 458K , \circ - 468K , \triangle - 478K , \diamond - 488K . (f) Zmiana parametrów uporządkowania próbki pod wpływem pola elektrycznego dla różnych temperatur: \square - 458K , \circ - 468K , \triangle - 478K i ∇ - 488K . Próbka słabo pocierana ($RS=70\text{nm}$).

Materiał **ODBP-Ph-C₇** ma ujemną anizotropię dielektryczną, dlatego obserwowałam istotny wzrost porządku homeotropowego wraz ze wzrostem pola elektrycznego [H5]. W przypadku materiału z rdzeniem zawierający dichlorobenzen (**nDCIPBBC**, $n=8,9$) parametry S i D zachowują się podobnie, ale nie obserwuje się dwuosowości w fazie nematycznej, prawdopodobnie ze względu na znacznie mniejszy moment dipolowy rdzenia

molekuły i nawet pocieranie podłoża nie powoduje pojawienia się indukowanej dwuosiowości ([71-73] **zał. 4 III B 43,41,45**). Natomiast, w obecności dostatecznie silnego pola elektrycznego obserwowałam efekt reorientacji drugiego direktora od orientacji wymuszonej przez substrat do kierunku pola elektrycznego ([73] **zał. 4 III B 45**). Obserwowałam wzrost nematycznego parametru porządku, S i dwuosiowości molekuły, D . Co ważniejsze, pole elektryczne wyraźnie wywołuje dwuosiowość fazy, zwiększając parametry P i C . Podobną metodykę zastosowałam dla **tetrapodów**, co opisałam szczegółowo w pracy [H6]. Wyznaczyłam parametry porządku dla **plateletu** i wykazałam, że wszystkie parametry porządku wykazują znaczną zależność od natężenia pola elektrycznego. Zaobserwowałam wzrost orientacyjnego parametru S , który określa uporządkowanie długiej osi molekularnej. Ze względu na poprzeczne ustawienie dipoli karbonyłu w mezogenie, próbka wykazała ujemną anizotropię elektryczną, wskutek czego zwiększając wartość pola elektrycznego stabilizowałam uporządkowanie homeotropowe. Mniej oczywiste jest zachowanie parametru dwuosiowości molekularnej, D , przy wzroście natężenia pola elektrycznego. Pole elektryczne zmienia zarówno orientację układu molekularnego jak i jego stopień uporządkowania [H6]. Badałam również bimesogen **BRD**, który jest zbudowany z mezogenu dyskotycznego i prętopodobnego. Badania wykazały dość niską dwuosiowość w zakresie fazy nematycznej oraz brak wpływu pola elektrycznego na uporządkowanie orientacyjne molekuł ([74] **zał. 4 III B 56**). Reorientacja drugiego direktora była też obserwowana przy okazji pomiarów elektro-optycznych dla bimezogenu **BR1**, w którym jedno z ramion stanowi molekuła bent-core z homologu benzoesanu cyjanorezorcynolu (**C4,C9,C6/12**) [H7]. Obserwacja tekstury w komórce homeotropowej (o grubości 7.2 μm) pod mikroskopem wskazywała na niewielkie pochylenie głównego direktora w kierunku pocierania substratu. Po przyłożeniu pola elektrycznego region między elektrodami staje się ciemny, a jego kontrast jest niezależny od orientacji celki, co dowodzi, że direktor jest teraz prostopadły do pow. okienek. W przejściu z fazy N_U do N_B , obserwuje się znaczny wzrost dwójłomności. Bez pola drugi direktor orientuje się w kierunku pocierania. W obecności pola obserwowana jest rotacja drugiego direktora w kierunku pola ([H7],[74], **zał. 4 III B 56**).

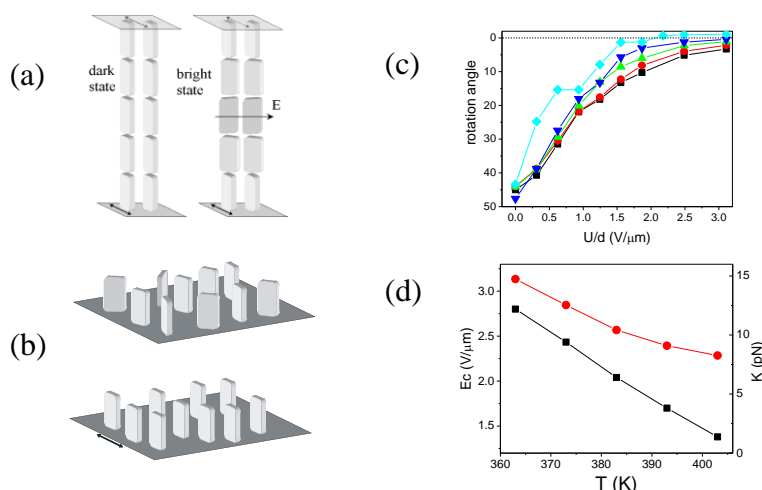
Dla uporządkowania homeotropowego badałam wpływ kotwiczenia (siły pocierania) substratu na uporządkowanie w porównaniu z przypadkiem bez pocierania. W tym celu zmierzyłam kąt przełączania w odniesieniu do kierunku przyłożonego pola. Przeprowadziłam pomiary czasu przełączania pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego dla różnych geometrii próbek. Na podstawie otrzymanych wyników mogę jednoznacznie stwierdzić, że zewnętrzne pole elektryczne oraz przygotowanie powierzchni wpływa na tzw. **indukowaną (extrinsic) i samoistną (intrinsic) dwuosiowość fazy** w różnym stopniu i oba te zewnętrzne czynniki mają swój udział w optycznym przełączaniu materiału w próbce. Otrzymane wyniki potwierdzają nie tylko istnienie fazy dwuosiowej, ale również pokazują, możliwość reorientowania krótkich osi molekuł w polu elektrycznym. Pomiary elektro-optyczne nie dają jednoznacznej możliwości oszacowania udziałów typu „intrinsic” i „extrinsic” w dwuosiowości fazy. Bierze się to stąd, że optyczna dwójłomność (n_3-n_{\perp}) jest zazwyczaj znacznie większa niż optyczna dwuosiowość (n_2-n_1). Wobec tego, już małe fluktuacje głównej osi (nematycznego direktora), wywierają znaczący wpływ na fluktuacje krótkiej osi [H5,H6].

6.1. Wykonanie prototypu wyświetlacza ciekłokrystalicznego wykorzystującego przełączanie krótkiej osi w dwuosiowych nematykach

Właściwości fazy dwuosiowej badałam w komórkach elektro-optycznych o różnej geometrii, w celu sprawdzenia, w jakim stopniu zjawiska elektro-optyczne różnią się od typowo obserwowanych w przypadku konwencjonalnych nematyków oraz w jaki sposób

można je będzie najlepiej wykorzystać do nowego typu wyświetlaczy. Przede wszystkim, aby umożliwić szybkie selektywne przełączanie drugiego direktora konieczne było unieruchomienie głównego direktora (nematycznego). Uzyskałam to poprzez kotwiczenie głównego direktora równoległe do obu elektrod urządzenia. Moment siły wytworzony przez przyłożenie pola elektrycznego reorientował drugi direktor. Uzyskałam w ten sposób planarne ułożenie głównego direktora i przełączanie drugiego direktora do pozycji wertykalnej. Optymalne warunki kotwiczenia uzyskałam przy pocieraniu surfaktantu przy parametrze $RS=90$ nm. Mierzyłam czas przełączania oraz relaksacji do stanu podstawowego w funkcji temperatury, natężenia pola elektrycznego dla próbek bent-core: **ODBP-Ph-C7**, **A103** i **nDCIPBBC** oraz **multipodów** (trójpod i tetrapody) ([H5,H6], [74] zał. 4 III B 56). Wyznaczyłam wartości progowe napięć dla poszczególnych konfiguracji urządzenia. Otrzymany czas przełączania dla tetrapodów był rzędu 8-10 ms, natomiast dla molekuł bananowych (**ODBP-Ph-C7**, **A103**) czas ten wynosił od 2-5 ms ([72,73] zał. 4 III B 41,45]. Na rysunku 13 przedstawiłam schemat urządzenia pracującego z wykorzystaniem przełączania drugiego direktora.

W oparciu o wyniki opisanego wyżej eksperymentu sporządziłam dwa warianty modelowego urządzenia oraz wykonałam testy ich właściwości. W pierwszym wariantcie urządzenia główny direktor jest uporządkowany w kierunku osi optycznej, tzn. prostopadłe do powierzchni płytek urządzenia, podczas gdy sterowanie drugim direktorem uzyskuje się poprzez przyłożenie pola elektrycznego w płaszczyźnie płytek [H5,H6]. Osiąga się w ten sposób znacznie szybsze przełączanie drugiego direktora, gdyż jego rotacja jest hamowana przez znacznie niższy współczynnik lepkości niż ma to miejsce dla nematycznego direktora. W drugim wariantcie urządzenia drugi direktor stabilizowany jest w stanie skręconym, a przyłożenie pola elektrycznego w płaszczyźnie płytek umożliwia jego dwustabilne przełączanie ([74] zał.4 III B 56). Na tamtym etapie zdecydowanie prostszy w wykonaniu i kontroli reorientacji drugim direktorem był wariant pierwszy takiego urządzenia. Wyniki prezentowane w pracy H5 i H6 uzyskane były dla geometrii komórki sporządzonej wg. pierwszego wariantu modyfikując je tak, aby kotwiczenie drugiego direktora było w wybranym kierunku względem osi pola elektrycznego i w płaszczyźnie równoległej do powierzchni płytek.



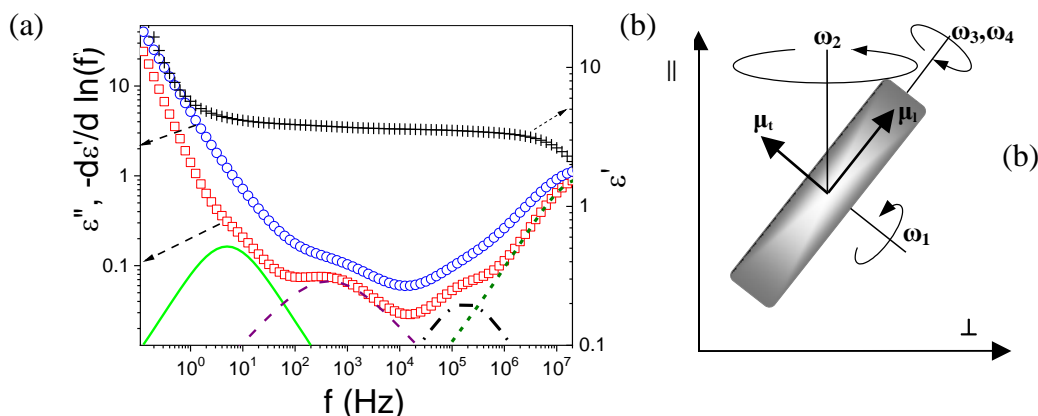
Rys.13. (a) Konfiguracja direktora w stanie „on” i „off”. (b) Uporządkowanie molekuł w pobliżu warstwy orientującej. (c) Kąt reorientacji drugiego direktora. (d) Pole krytyczne oraz stała elastyczna opisująca deformację drugiego direktora.

7. Analiza anizotropii przenikalności elektrycznej, relaksacji dielektrycznej oraz dynamiki molekularnych procesów relaksacyjnych

7.1. Nematyczne multipody

Spośród materiałów pierwszej grupy, najbardziej systematyczne badania wykonałam dla próbek **tetrapodów** z siloksanowym rdzeniem i zróżnicowanym mezogenem: trójpierścieniowym (**TA**) i czteropierścieniowym (**TS**) oraz trójpodu z czteropierścieniowym mezogenem (**TrS**), [H3,H4,A6]. Pomiary wykonałam dla orientacji planarnej i homeotropowej w zakresie fazy izotropowej oraz faz ciekłokrystalicznych. Dla **trójpoda** i **tetrapodów** z symetrycznym mezogenem obserwowano ujemną anizotropię części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ($\Delta\varepsilon = \varepsilon'_z - \varepsilon'_\perp \cong 0.22$) oraz nieznaczną dwuosiowość ($\Delta\varepsilon'_\perp = \varepsilon'_y - \varepsilon'_x \cong 0.011$). Należy podkreślić, że obie wielkości były słabo zależne od temperatury. Wielkości te zostały wykorzystane przy wyznaczaniu odpowiednich stałych elastycznych dla tych układów. Niewielki efekt dwuosiowości obserwowany w pomiarach dielektrycznych dla nematyków, wynika z trudności w porządkowaniu drugiego direktora. Wykorzystane do tego celu pole elektryczne nie może być zbyt wysokie z uwagi na efekt podgrzewania próbki, czy też możliwość jej przebicia.

W przybliżeniu jednoosiowym, składowe przenikalności elektrycznej mogą być analizowane w oparciu o modele Maiera-Meiera (**M-M**) [68,80] dla przenikalności elektrycznej oraz Coffey'a-Kalmykova (**C-K**) [81] dla dynamiki molekuł w ośrodkach anizotropowych. Dla odtworzenia przebiegów przenikalności wykorzystałam parametr porządku wyznaczony z pomiaru dwójłomności optycznej [H4], a także z pomiarów spektroskopii w podczerwieni [H1]. Bardziej szczegółowa analiza widma relaksacji dielektrycznej wymagała rozdzielenia udziałów różnych procesów molekularnych (Rys. 14).



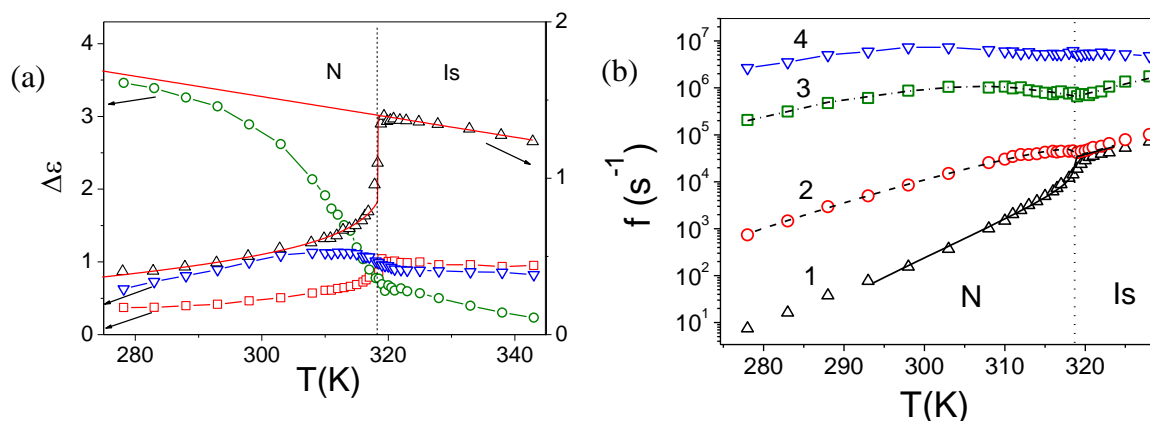
Rys.14 (a) Zależność częstotliwościowa części rzeczywistej (ε'), urojonej (ε'') przenikalności elektrycznej oraz pochodnej części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ($d\varepsilon'/d(\ln f)$) dla **tetrapodu TA** w temperaturze 285 K. + – ε' , o – ε'' , □ – pochodna ε' . Linie ciągłe i przerywane przedstawiają wynik dopasowania pochodnej $d\varepsilon'/d(\ln f)$ funkcją Havriliaka-Negami. (b) Mechanizmy powstawania modów relaksacji reorientacyjnej. Osie układu ilustrują kierunki mierzącego pola elektrycznego w stosunku do kierunku direktora.

Widmo przenikalności elektrycznej dla **tetrapodu TA** mierzone w zakresie: 0.1 do 10^7 Hz pokazuje trzy maksima reprezentujące udział trzech procesów relaksacji i dodatkowo udział przewodnictwa jonowego. Aby rozdzielenie tych udziałów było możliwe zastosowałam analizę pochodnej, $d\varepsilon'/d(\ln f)$, [H3]. Trzy maksima relaksacyjne położone są przy częstotliwościach pola: $f_1 = 10$ Hz, $f_2 = 10^3$ Hz, and $f_3 = 2 \cdot 10^5$ Hz [H3]. Uzyskane spektrum przenikalności elektrycznej analizowałam wykorzystując równanie Havriliaka- Negami [82].

Stwierdziłam udział trzech procesów relaksacji molekularnej: reorientacji wokół osi krótkiej (ω_e), ruchu precesyjnego (ω_p) wokół direktora i rotacji (ω_l) wokół osi długiej molekuly (ruch wirowy/spinning). Przeanalizowałam również, jak zmieniają się udziały poszczególnych modów w funkcji temperatury. Badałam także efekty retardacji i akceleracji ruchów reorientacyjnych w relacji do fazy nieuporządkowanej (izotropowej) oraz w zależności od stopnia uporządkowania. Wykorzystując częstotliwość pola w fazie izotropowej, jako odniesienie, mogłam stwierdzić, że proces o niskiej częstotliwości jest wyraźnie spowolniony, a ten o średniej częstotliwości jest przyspieszony w porównaniu do wartości oczekiwanej z ekstrapolacji z fazy izotropowej. W przypadku procesu o najwyższej częstotliwości jest on również przyspieszony w porównaniu z jego dynamiką w fazie izotropowej. Rysunki 15a i 15b pokazują udziały przenikalności elektrycznej i częstotliwości dla czterech rozdzielonych procesów.

Podobne, systematyczne badania anizotropii przenikalności elektrycznej i relaksacji dielektrycznej przeprowadziłam dla **multipodów nA** z silazanowym rdzeniem [H4,A6]. Miały one na celu zbadanie wpływu wielkości oligomeru na właściwości dielektryczne i dynamikę molekuł. Na podstawie wyników badań omówionych powyżej mogę stwierdzić, że anizotropowe składowe przenikalności elektrycznej są w znacznej mierze determinowane przez parametry uporządkowania i addytywny wkład momentów dipolowych grupy mezogenicznej.

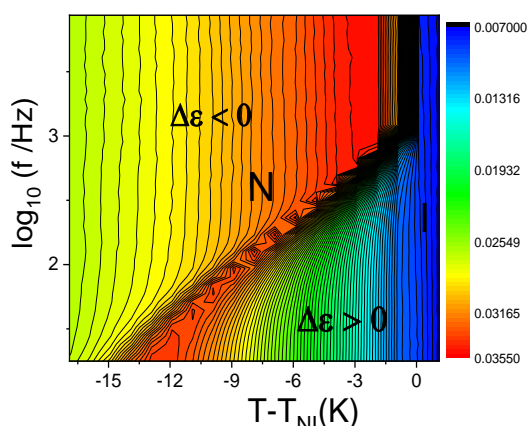
Dynamikę procesów relaksacji analizowałam w ramach modelu dyfuzji rotacyjnej Coffey'a-Kalmykova (C-K). Wyznaczyłam czasy relaksacji i anizotropię współczynników dyfuzji rotacyjnej. Anizotropowe właściwości dielektryczne i dynamika reorientacji są kontrolowane głównie przez porządek orientacyjny i właściwości mezogenu. Wyniki prowadzą do wniosku, że zachowanie grup mezogenicznych jest w znacznym stopniu niezależne od zachowania multipodu, jako całości. Różnice pomiędzy zachowaniem poszczególnych multipodów wynikają w pewnym stopniu ze zmian w ich upakowaniu a także wzrostu makroskopowej lepkości materiału w miarę zwiększania rozmiarów multipodu.



Rys. 15. (a) Dekrement dielektryczny dla obserwowanych modów próbki **TA** w funkcji temperatury: \square – $\Delta\epsilon_1$, \circ – $\Delta\epsilon_2$, Δ – $\Delta\epsilon_3$, ∇ – $\Delta\epsilon_4$. Linia ciągła przedstawia wynik dopasowania danych eksperymentalnych modu niskoczęstotliwościowego do modelu M-M. (b) Częstotliwość relaksacji w funkcji temperatury. Linia ciągła przedstawia wynik dopasowania danych eksperymentalnych modu niskoczęstotliwościowego do modelu Coffey'a-Kalmykov'a.

7.2. Bimezogeny w fazie nematycznej

W pracy [H7] badałam właściwości dielektryczne i relaksację dielektryczną **bimezogenu BR1** zbudowanego z mezogenów pręto- (**RL**) i banano-podobnego (**BC**). Interesującą właściwością tego materiału jest zmiana znaku anizotropii elektrycznej części rzeczywistej, $\Delta\varepsilon'$, z dodatniej w zakresie niższych częstotliwości pola na ujemną przy wyższych ($f > 1\text{kHz}$). Na rysunku 16 przedstawiłam transmitancję w funkcji temperatury i częstotliwości pola. W eksperymencie zastosowano pole elektryczne o natężeniu $2\text{ V}/\mu\text{m}$ o różnych częstotliwościach. Dla zredukowanej temperatury $T - T_{\text{NI}} = -5^\circ\text{C}$ materiał wykazuje dodatnią anizotropię elektryczną części rzeczywistej $\Delta\varepsilon'$ dla częstotliwości $< 300\text{ Hz}$, i zmienia znak na ujemną dla częstotliwości większych niż 300 Hz . Jak widać na rysunku 16, odwrócenie znaku $\Delta\varepsilon'$ obserwuje się w funkcji częstotliwości; jednakże nie ma określonej temperatury, dla której występuje odwrócenie znaku. Takie zachowanie było już obserwowane wcześniej, dla banano-podobnych materiałów [83-86] i ma istotne zastosowanie w urządzeniach przełączających poprzez reorientację direktora (w oparciu o przejście **Fréedericksz'a**), które w efekcie zmienia właściwości optyczne materiału. Materiały posiadające tę właściwość, są zwane **nematykami podwójnej częstotliwości -DFN** (dual frequency nematics).



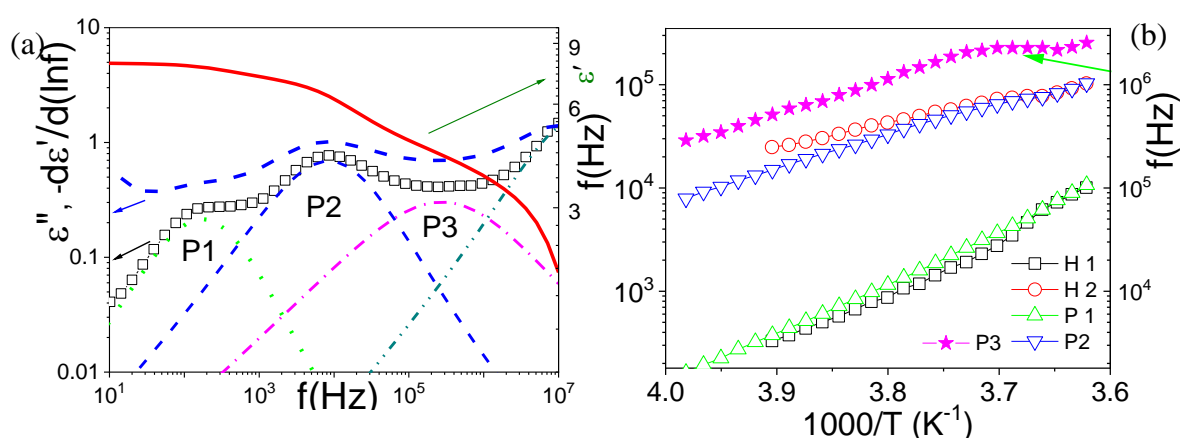
Rys.16. Wykresy częstotliwości i temperatury krzywej transmitancji dla planarnej próbki **BR1** o grubości $5\ \mu\text{m}$ i przyłożonym polu $2\text{ V}/\mu\text{m}$. Linia konturu oznacza stałą wartość transmitancji.

Aby lepiej zrozumieć przyczyny zjawiska analizowałam relaksację dielektryczną materiału, a w szczególności udział różnych procesów molekularnych w widmie relaksacji. Analizowałam jak poprzednio spektrum pochodnej, $d\varepsilon'/d(\ln f)$ (Rys. 17a). Jak wykazała analiza obserwowanych modów, reorientacyjne ruchy mezogenów wchodzących w skład dimeru, są w dużym stopniu od siebie niezależne. Dlatego należy niezależnie rozważać udział każdej ze składowych (podłużnej i poprzecznej) jednego (**BC**) i drugiego mezogenu (**RL**): μ_{BC} , μ_{BC} , μ_{RL} i μ_{RL} . W rozważaniach brane były także pod uwagę wcześniejsze badania relaksacji dielektrycznej mezogenu BC [85,86]. Wartości składowych momentu dipolowego wyznaczone z wielkości udziałów każdego z procesów wynosiły: $\mu_{\text{BC}}=2.97\text{D}$, $\mu_{\text{BC}}=5.21\text{D}$, $\mu_{\text{RL}}=3.41\text{D}$, $\mu_{\text{RL}}=3.76\text{D}$. Pozostają one w dobrej zgodności z wartościami momentów dipolowych otrzymanych przeze mnie z symulacji struktury mezogenów metodą DFT ([74] zał. 4 III B 56). Jak się okazuje przyczyną efektu zmiany anizotropii elektrycznej jest znaczna różnica tempa reorientacji dla składowej podłużnej i poprzecznej mezogenów (Rys.17b). Dla niższych częstotliwości pola obserwujemy udział wszystkich składowych momentu dipolowego co w efekcie daje anizotropię dodatnią natomiast przy wyższych częstotliwościach pola składowe podłużne (wolniejsze) nie mają już udziału i anizotropia staje się ujemna. Ponadto warto zwrócić uwagę na fakt, że procesy reorientacyjne mezogenu

prętopodobnego, **RL** (rod-like) są wyraźnie przesunięte do niższych częstotliwości pola w porównaniu z bimezogenem złożonym tylko z mezogenów prętopodobnych [86]. Może być to wynikiem obecności mezogenu banano-podobnego tworzącego rodzaj dwuosiowej matrycy dla mesogenu prętopodobnego.

Podobny efekt zaobserwowałam dla dimerów z dyskotycznym mesogenem ([74] **zał. 4 III B 56**). Dokładna analiza procesów reorientacji nie jest jednak obecnie możliwa ze względu na brak odpowiedniego modelu dynamiki molekuł dla uporządkowania dwuosiowego.

Innym ciekawym zjawiskiem dla tych materiałów było zaobserwowanie w eksperymencie fluktuacji krytycznych w przejściu NCybC do CybC. Wskazuje to na zjawisko spontanicznego **łamania symetrii lustrzanej** i w konsekwencji tendencję do formowania struktury skręconej w fazie CybC. Fakt ten pozostawał w dobrej korelacji z wynikami symulacji komputerowych. ([74] **zał. 4 III B 56**).



Rys.17. (a) Zależność częstotliwościowa części rzeczywistej (ϵ') urojonej (ϵ'') przenikalności elektrycznej oraz pochodnej części rzeczywistej przenikalności elektrycznej ($d\epsilon'/d(\ln f)$) dla próbki planarnej bimezogenu **BR1**. Czerwona linia ciągła - część rzeczywista (ϵ') przenikalności elektrycznej, niebieska linia przerywana - część urojona ϵ'' i \square - pochodna ϵ' . Linie przerywane przedstawiają wynik dopasowania pochodnej $d\epsilon'/d(\ln f)$ odzwierciedlają udziały czterech procesów relaksacyjnych (P1-P3). (b) Częstotliwość relaksacji w funkcji temperatury dla trzech modów w uporządkowaniu planarnym (P1-P3) oraz homeotropowym (H1,H2).

7.3. Uporządkowania orientacyjne, dynamika nematycznych faz N_{TB} oraz deformacje struktury wywołane przez oddziaływania zewnętrzne

Interesujące jest, że dla drugiej grupy materiałów (typu **BC**), występowaniu dwuosiowej fazy nematycznej, towarzyszy zwykle pojawienie się właściwości ferroelektrycznych, które są zawsze związane ze złamaniem symetrii lustrzanej. Istotnie, układy **BC** ze względu na zgięty kształt mają wyjątkowo niską stałą elastyczną (K_3) na deformację zgięcia. Znaczne fluktuacje drugiego direktora w tej fazie powodują zaburzenia (chiralne) prowadząc do spontanicznegołamania symetrii lustrzanej. Wymiernym rezultatem tego zjawiska jest występowanie spontanicznej polaryzacji i silnego maksimum w zakresie niskich częstotliwości w widmie relaksacji dielektrycznej, typowego dla fazy ferroelektrycznej.

Spontaniczne łamanie symetrii lustrzanej prowadzi w przypadku niektórych układów molekularnych do pojawienia się nowej fazy nematycznej, w której obserwujemy przestrzenną modulację kierunku direktora, tzw. fazę N_{TB} . Doniesienie dotyczące istnienia takiej fazy [25,26] jest naturalną konsekwencją moich wcześniejszych badań grupy

multipodów oraz **dimerów**. Prezentowane tutaj wyniki badań dotyczą układu **bent-core** oraz dwu grup symetrycznych **dimerów** o nieparzystej liczbie węgli w łańcuchu łączącym, co w niskotemperaturowej fazie N_{TB} , faworyzuje konformację zgiętą (**BC**) molekuł.

W celu wyznaczenia uporządkowania i dynamiki układów molekuł wykazujących przejście $N-N_{TB}$, wykonałam pomiary relaksacji dielektrycznej, pomiary dwójłomności oraz pomiary elektro-optyczne ([H8,A28] oraz [87-89] zał. 4 III B 60,61,62). Analiza widma relaksacji dielektrycznej wymagała rozdzielenia wkładu poszczególnych procesów relaksacyjnych, które w zakresie częstotliwości powyżej 0.1 MHz w znacznym stopniu nakładały się na siebie. Aby je rozdzielić, wyznaczyłam pochodne rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej. Okazuje się, że spektrum pochodnej, $d\epsilon'/d(\ln f)$, jest bardzo podobne do spektrum urojonej składowej (ϵ'') te same są położenia pików, ale jednocześnie ich szerokość znacznie się zmniejsza, co ułatwia ich rozdzielenie. Badane spektrum relaksacji w zakresie powyżej 0.1 MHz jest zdominowane przez dwa molekularne procesy relaksacyjne. Trzeci, mniejszy udział, ma maksimum w zakresie 0.1 do 1MHz, który przypisałam ruchowi kolektywnemu, co szczegółowo opiszę w rozdziale 7.4. Widmo relaksacji dielektrycznej w fazie nematycznej jest zwykle interpretowane w ramach modelu rotacyjnej dyfuzji dla reorientacji cząsteczek w polu nematycznym, tak jak opisywałam w rozdziale 7.1. Składowa prostopadła przenikalności dielektrycznej ma dwa udziały. Są one związane odpowiednio: z równoległą i prostopadłą składową molekularnego momentu dipolowego. Pierwszej z nich odpowiada precesyjny obrót wokół direktora, a drugiej ruch wirowy wokół długiej osi cząsteczki (Rys. 14b). Analizując zależności temperaturowe amplitud ($\delta\epsilon_j$) oraz czasów relaksacji (τ_j) kolejnych procesów podjęłam próbę skorelowania otrzymanych wyników z teorią **M-M** i **C-K** [68,80,81]. Korelacja ta pozwoliła dokonać ich przyporządkowania do reorientacyjnych ruchów molekularnych oraz procesów kolektywnych. W przypadku próbki **UD68** [H8], której asymetryczne molekuly mają dwie niezerowe składowe momentu dipolowego, w spektrum relaksacji dielektrycznej obserwujemy oba procesy molekularne: precesyjny odpowiadający maksimum przy częstotliwości około 3 MHz i wirowy (spinning) związany z maksimum występującym przy częstotliwości około 50 MHz. W przypadku dimerów: **CBnCB** ([A28], [87-89] zał. 4 III B 60,61,62) oraz **DTC5Bn** (zał. 4 II L 26) mamy tylko składową prostopadłą momentu dipolowego, obserwujemy, zatem tylko jeden ruch typu spinning w zakresie kilku MHz. Drugiemu maksimum relaksacyjnemu, w zakresie dziesiątek MHz można przypisać proces wewnętrznej rotacji pojedynczych mezogenów. Oba procesy molekularne są bardzo przydatne do wyznaczenia właściwości dynamicznych i strukturalnych badanych materiałów oraz ich zmian w obu fazach nematycznych.

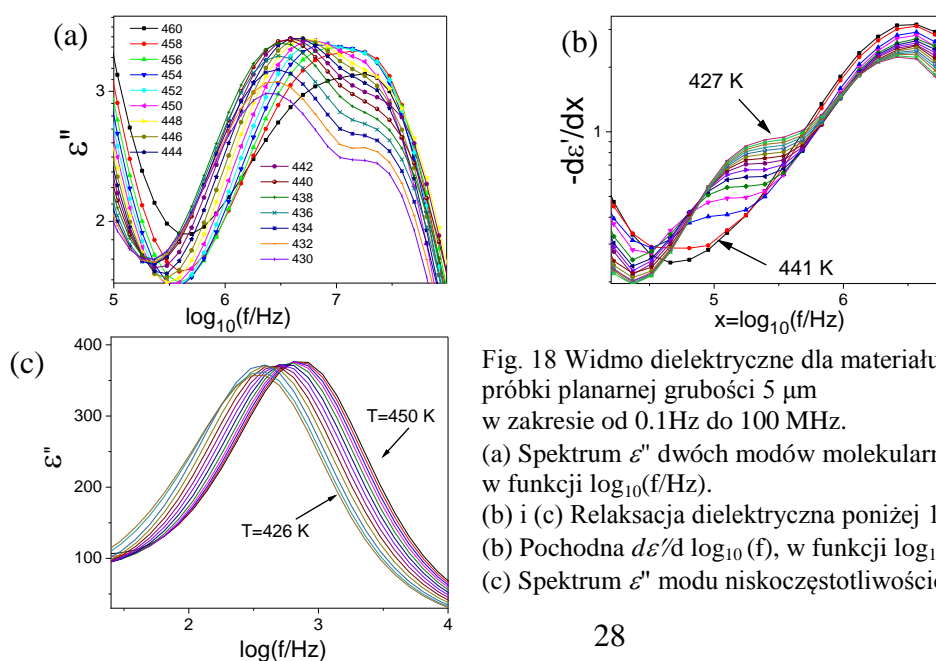


Fig. 18 Widmo dielektryczne dla materiału **bent-core UD68** dla próbki planarnej grubości 5 μm w zakresie od 0.1Hz do 100 MHz.

(a) Spektrum ϵ'' dwóch modów molekularnych w funkcji $\log_{10}(f/\text{Hz})$.

(b) i (c) Relaksacja dielektryczna poniżej 1MHz. Mody kolektywne.

(b) Pochodna $d\epsilon'/d \log_{10}(f)$, w funkcji $\log_{10}(f)$ – mod miękki.

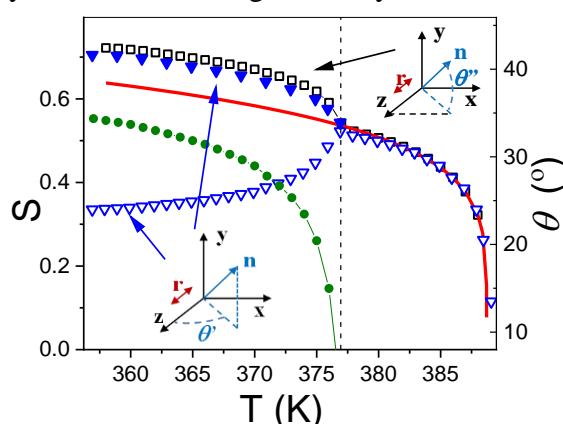
(c) Spektrum ϵ'' modu niskoczęstotliwościowego - mod Goldstona.

Parametry porządku orientacyjnego, S , ([H8,A28], [87] **zał. 4 III B 60**) wyznaczyłam wykorzystując amplitudy modów występujące w modelu **C-K** [81] podobnie jak we wcześniejszych pracach dotyczących faz dwuosiowych. Amplitudy te zależą od parametru porządku i od temperatury. Otrzymałam zależność parametru porządku można dobrze dopasować w zakresie fazy N przy użyciu formuły Hallera:

$$S = (1 - T/T^*)^\beta \quad (3)$$

gdzie: T^* jest temperaturą krytyczną, która odpowiada temperaturze przejścia z fazy nematycznej do izotropowej (T_{NI}), a β jest wykładnikiem krytycznym. Jako najlepsze parametry dopasowania otrzymałam: $T^* = 389,2$ K i $\beta = 0,182$. Jest oczywiste, że S opisuje rozkład direktora względem normalnej do substratu ([88, 89] **zał. 4 III B 61,62**).

W podobny sposób można wykorzystać pomiar dwójłomności do opisu rozkładu direktora w płaszczyźnie podłoża. W fazie N dwójłomność (Δn) ma typowe zachowanie nematyczne, stopniowo rosnąc przy obniżaniu temperatury. Dane eksperymentalne, które uzyskałam bez pola elektrycznego, są zgodne z wcześniejszymi danymi [90-92] zarówno w fazach nematycznych, jak i fazie N_{TB} [A28]. W przejściu do fazy N_{TB} oczekuje się, że struktura helikalna obniża parametr porządku S' , w stosunku do jego wartości ekstrapolowanej (z fazy N): $S' = S_N P_2(\cos \theta)$ gdzie S_N jest parametrem porządku ekstrapolowanym z fazy nematycznej, $P_2(\cos^2 \theta)$ jest wielomianem Legendra drugiego rzędu zależnym od cosinusa kąta stożka helisy θ . Kąt stożka obliczony z tego wzoru osiąga wartość równą 34° w temperaturze 356 K. Wyniki uzyskane z danych dielektrycznych dla **dimerów CBnCB** ([A28], [87-89] **zał. 4 III B 60,61,62**) dają z pozoru inny wynik (Rys.19), ale warto pamiętać, że opisują one uporządkowanie względem normalnej do substratu. Po przejściu do fazy N_{TB} parametr S wykazuje wyraźny wzrost, mimo spodziewanego spadku dla osiowej struktury śrubowej. W istocie, wyniki wskazują, że wskutek oddziaływań powierzchniowych osiowa struktura śrubowa przechodzi stopniowo w **dwuosiową**, poprzez spłaszczenie rozkładu direktora w płaszczyźnie substratu (odpowiednie półosie elipsoidy rozkładu: wertykalna maleje od ok. $\theta'' = 10^\circ$ w przejściu, a w temperaturze 356 K do ok. 3° , podczas gdy w płaszczyźnie (z-x) stopniowo rośnie aż do $\theta' = 34^\circ$). Wynik ten można interpretować, jako **indukowaną powierzchniowo dwuosiową fazą nematyczną**, która w miarę obniżania temperatury przekształca się stopniowo w strukturę **splay-bend** (N_{SB}), w płaszczyźnie z-x. Efekt jest bardzo podobny do obserwowanego dla fazy SmA de Vries [A24].

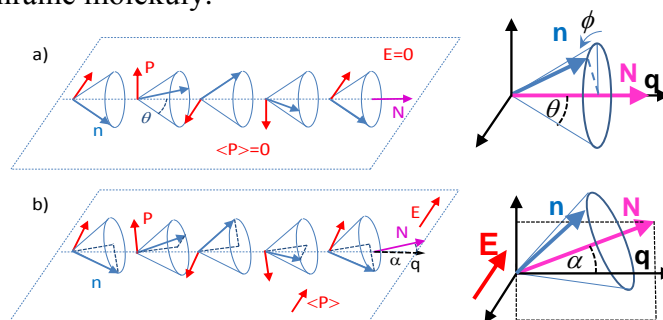


Rys. 19. Temperaturowa zależność orientacyjnego parametru porządku (S) dla **dimeru CB7CB**. \square - parameter S wyznaczony z amplitudy dielektrycznej ($\delta\epsilon_{CB}$) dla modu m_{CB} (precesyjna rotacja cyjanobifenyłu). ∇ - parameter S wyliczony z pomiaru dwójłomności (Δn) ($5\mu m$ IPS próbka) bez pola elektrycznego, \blacktriangledown - parameter S wyliczony z pomiaru dwójłomności (Δn) w obecności zewnętrznego pola AC ($5V/\mu m$), \bullet - kat stożka helisy (θ) wyliczony z pomiarów dwójłomności (Δn).

Aby zbadać wpływ pola elektrycznego na strukturę fazy N_{TB} , przygotowałam planarną próbkę w komórce IPS (E w płaszczyźnie podłoża). Po przyłożeniu pola elektrycznego o natężeniu powyżej $E=5V/\mu m$, obserwowana dwójłomność, a tym samym parametr porządku, powraca do wartości, ekstrapolowanych z fazy N (Rys.19). Wyniki wskazują, że włączenie pola elektrycznego obraca płaszczyznę dwuosiowego uporządkowania do pozycji wertykalnej zwiększając dwuosiowość i przekształcając się stopniowo w strukturę N_{SB} , ale teraz w płaszczyźnie z-y.

7.4. Mody kolektywne w fazie N_{TB} oraz wpływ pola elektrycznego na ich dynamikę

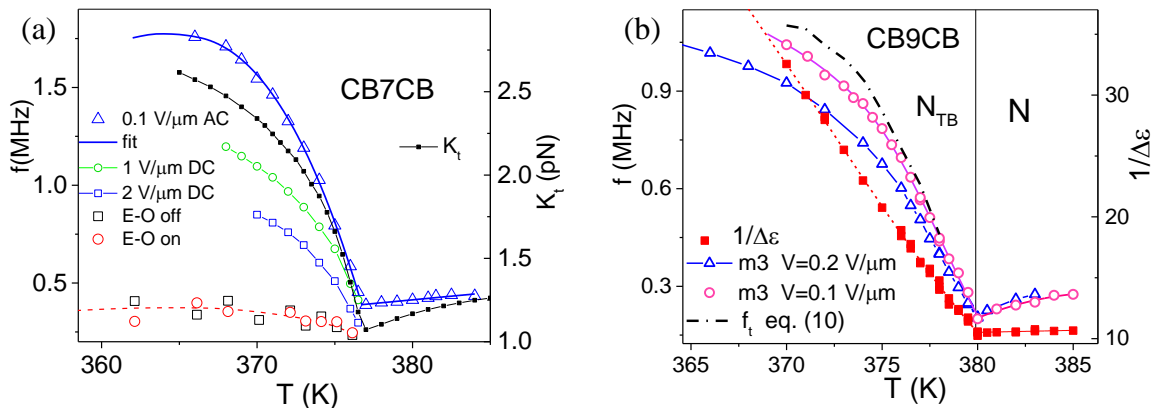
W zakresie częstotliwości poniżej obszaru relaksacji modów molekularnych obserwowałam, co najmniej dwa procesy relaksacyjne mające charakter drgań kolektywnych (Rys. 18 b i c). Występowały one dla wszystkich wymienionych układów tworzących fazę N_{TB} . Proces o niskiej częstotliwości (Rys. 18c) ma znaczną amplitudę ($\delta\varepsilon\approx 800$ dla układu **bent-core UD68** oraz $\delta\varepsilon\approx 300$ dla **dimerów CBnCB**), co wskazuje, że jest on powiązany ze wzbudzeniem fluktuacji daleko-zasięgowych, a co za tym idzie indukowaniem znacznej polaryzacji. Proces ten występuje w zakresie częstotliwości 0.1 do 1kHz dla układu **UD68 [H8]** a dla **dimerów** w zakresie częstotliwości 1-30 Hz i jest dobrze odseparowany od pozostałych obszarów relaksacyjnych ([A28] [87-89] **zał. 4 III B 60,61,62**). Drugi proces kolektywny jak wspominałam wyżej, występuje w zakresie częstotliwości 0.1MHz do 1 MHz gdzie jest zdominowany przez znacznie silniejsze mody molekularne (Rys. 18b). W tej sytuacji trudno jest wyizolować parametry tego maksimum, dlatego uzasadnione jest wyznaczenie pochodnej $d\varepsilon'/d(\ln f)$, W otrzymanym widmie obserwujemy znacznie mniejszą szerokość pików relaksacyjnych, co ułatwia analizę udziałów poszczególnych procesów. Otrzymane zależności temperaturowe częstotliwości modów oraz odwrotności ich amplitudy wskazują osobliwość w przejściu $N-N_{TB}$, typowe zachowanie Curie-Weisa, czyli podobieństwo do modu miękkiego w fazach ferroelektrycznych (w przejściu $SmA-SmC^*$). To maksimum może być przypisane kolektywnej fluktuacji kąta nachylenia direktora N , podobnie jak w przypadku molekuł **UD68 [H8]**. Wyniki analizowałam w oparciu o modele podane ostatnio przez Matsuyamę [94] i Pajaka [63]. Taki efekt elektro-optyczny zaobserwowano już dla **dimeru CB7CB** wg. Panova i współpracowników [25,26] oraz C. Meyer i wsp. [93]. C. Meyer i wsp. [30] wykazali teoretycznie, że efekt ten jest podobny do efektu elektro-klinowego (ECE) w fazie SmA^* . We wszystkich trzech fazach: N^* , SmA^* i N_{TB} , gdy pole elektryczne E jest przykładane w płaszczyźnie warstw (lub pseudo-warstw), oś optyczna jest odchylana względem niezaburzonej osi helisy, obracając się w płaszczyźnie prostopadłej do przyłożonego pola (Rys. 20). Taki efekt jest możliwy tylko w układach chiralnych, zatem obserwacja ta potwierdza, że faza N_{TB} ma **symetrię chiralną**, nawet, jeśli jest utworzona przez niechiralne molekuly.



Rys.20. (a) Efekt elektro-klinowy w fazie N_{TB} pod nieobecność zewnętrznego pola, (b) Dla pola E przyłożonego w płaszczyźnie do normalnej osi helisy, makroskopowa oś optyczna N odchyła się o kąt α , jego wielkość i znak zależą od znaku E .

Częstotliwość relaksacji modu pozwala ocenić zmiany stałej elastycznej w fazie N_{TB} . Jak widać stała elastyczna „mięknie” w przejściu $N-N_{TB}$ (Rys.21a). Obserwowałam, że w miarę wzrostu natężenia pola elektrycznego obniża się częstotliwość relaksacji, a zależność częstotliwości od temperatury staje się mniej stroma.

Warto porównać wyniki otrzymane dla modu miękkiego z wynikami pomiarów elektrooptycznych (EO). Dla próbki **UD68** przeliczone czasy relaksacji w fazie N_{TB} wynoszą od $2\mu s$ do $0.7\mu s$ w zakresie temperatur: 438K - 425 K [H8] i są znacznie krótsze niż obserwowane w eksperymencie z przełączaniem optycznym ($15\mu s$ do $11\mu s$) [93]. Podobnie jest z wynikami dla próbki **CB7CB** (Rys 21) ([A28], [87-89] zał. 4 III B 60.61,62). Odpowiednie szybkości relaksacji w pomiarach EO (punkty \square i \circ) są w zakresie 0.07 do $0.1 Ms^{-1}$, więc wyraźnie wolniejsze niż te otrzymane z pomiarów dielektrycznych.



Rys. 21. Zależność częstotliwościowa (f_t) relaksacji modu miękkiego pod wpływem pola elektrycznego E (a) dla **dimeru CB7CB**: (m_t) - mod miękki, $-\Delta-$ $0.1 V/\mu m$ AC oraz dopasowanie (*linia niebieska*), $-\circ-$ $1V/\mu m$ DC, $-\square-$ $2 V/\mu m$ DC, $-\blacksquare-$ (K_t) stała elastyczna otrzymana w wyniku dopasowania do modelu. Zależność od temperatury częstotliwości relaksacji wyznaczonej z efektu elektro-klinowego (pole prostokątne $10\mu s$, $E=25 V/\mu m$) [93], $-\square-$ E -off, $-\circ-$ E -on. (b) Częstotliwość relaksacji (f_t) modu miękkiego (m_3) dla **dimeru CB9CB** pod wpływem pola E : $-\Delta-$ $0,1 V/\mu m$ AC, $-\circ-$ $0,2 V/\mu m$ AC, $-\blacksquare-$ odwrotność wartość amplitudy (m_3) ($1/\Delta\epsilon$) i jej dopasowanie liniowe (*czerwona linia*). Czarna linia przerywana - częstotliwość modu miękkiego (m_3) wyznaczona z modelu ($K_t \cong 9pN$).

Warto zauważyć, że w obu cytowanych pracach, dotyczących pomiarów EO, nie obserwuje się typowej dla modu miękkiego zależności Curie-Weisa ani dla szybkości relaksacji ani dla odwrotności amplitudy. Ta rozbieżność jest dosyć intrygująca. Faktem jest, że pomiary EO wymagają znacznej amplitudy pola elektrycznego, np. eksperyment elektrooptyczny C. Meyer i wsp. [93] został przeprowadzony przy stosunkowo wysokiej amplitudzie pola elektrycznego $25V/\mu m$, chociaż autorzy twierdzą, że impuls pola był wystarczająco krótki ($10\mu s$), aby uznać, że struktura helikalna nie powinna być zaburzona. Aby to sprawdzić wykonałam pomiary relaksacji modu miękkiego dla rosnącego natężenia pola podkładu (DC $E=0.1$ do $2.0 V/\mu m$) oraz zmieniającej się amplitudy pola elektrycznego (AC $E=0.1$ do $0.6V/\mu m$). Okazuje się, że nawet te wartości natężenia pola mają już wpływ na zachowanie modu miękkiego, powodując obniżenie tempa relaksacji a także zmniejszenie jego zależności temperaturowej (Rys 21). Można się spodziewać, że przy wzroście wartości natężenia pola zaburzającego, a także zwiększeniu jego okresu (czyli obniżeniu częstotliwości pola) musimy uwzględnić efekty makroskopowe wynikające z jego działania. Efekty te są związane z reorganizacją pseudo-warstw w fazie N_{TB} oraz zarodkowaniem i propagacją defektów w próbce.

Z taką sytuacją mamy do czynienia w przypadku drugiego procesu kolektywnego, który można obserwować w zakresie częstotliwości 0.1 kHz do 1 kHz dla materiału **UD68** [H8] oraz ok. 10 Hz dla dimerów **CBnCB** ([A28], [87-89] zał. 4 III B 60,61,62). Proces ten można zidentyfikować, jako **mod Goldstone'a**, związany z dalekozasięgowymi fluktuacjami direktora w helisie [28,62,89]. Ten mod powinien być analogiczny do modu, który występuje w smektyku A (SmA), a który polega na naprzemiennej kompresji i ekspansji warstw. Jest on opisany przez efektywną stałą sprężystości ściskania warstwy (B_{eff}) [28], która odgrywa rolę modułu sprężystości dla kompresji struktury pseudo-warstwowej w fazie N_{TB} . Występowanie w widmie dielektrycznym modu o niskiej częstotliwości, o wyjątkowo niskiej stałej sprężystości (B_{eff}) (wartości poniżej 10^3 Pa), zarówno dla dimeru **CB7CB** [A28], jak i dla bent-core **UD68** [H8] potwierdza koncepcję „pseudo-warstwowej” struktury fazy N_{TB} [89].

Podsumowanie

Ideą przewodnią tej pracy było obserwacja efektów orientacyjnych, badanie dynamiki procesów molekularnych i kolektywnych oraz analiza wymienionych zjawisk na poziomie molekularnym, w celu określenia stopnia w jakim właściwości fazy tych materiałów są uzależnione od struktury i organizacji ich molekuł. Najważniejszym moim osiągnięciem dotyczącym badań nad dendrymerami było eksperymentalne potwierdzenie istnienia dwuosiowej fazy nematycznej dla multipodów oraz opracowanie modelu uporządkowania tych związków. Wyniki badań wskazują, że materiały klasyfikowane w pierwszej grupie (multipody) mają większą zdolność do formowania faz dwuosiowych w porównaniu z drugą grupą materiałów (bent-core), głównie z powodu ich większej asymetrii kształtu. Uzyskałam wyraźną ewidencję, że dwuosiową symetrię fazy jest łatwiej uzyskać w przypadku znacznej asymetrii kształtu molekuł w płaszczyźnie prostopadłej do jej dłuższej osi. Orientacyjne parametry porządku wyznaczone dla próbek 1-szej grupy wykazują wyraźnie większe wartości parametrów uporządkowania dwuosiowego, mimo że uporządkowanie głównego direktora jest podobne. Cechą wspólną dla obu grup jest niska wartość parametru S odnoszącego się do głównego direktora (~ 0.5) i słabsza jego temperaturowa zależność niż w typowych fazach jednoosiowych. Wynika to z pochylenia głównego direktora, osiągającego ok. 30° , podobnie jak obserwowano w smektycznej fazie de Vries ($SmA_{de\ Vries}$). Z kolei znaczna wartość parametru D (~ 0.3) dowodzi, że istnieje silne sprzężenie kierunku osi krótkiej z kierunkiem pochylenia głównego direktora. Zostało to wykorzystane do kontrolowania uporządkowania dwuosiowego poprzez warunki brzegowe/oddziaływania powierzchniowe. Dla materiałów drugiej grupy, bent-core (BC), z powodu mniejszej asymetrii kształtu, trudniejsza jest transformacja dwuosiowej symetrii molekuł w dwuosiowe właściwości fazy. Zwykle ta dwuosiowość pojawia się lokalnie (w domenach) z uwagi na krótki zasięg korelacji uporządkowania dwuosiowego oraz znaczne fluktuacje drugiego direktora. Pokazałam, że w celu uzyskania uporządkowania dwuosiowego w całej próbce, należy ustalić faworyzowany kierunek dla orientacji drugiego direktora. Można to osiągnąć na trzy sposoby:

- poprzez orientowanie względem łatwej osi (easy axis) substratu,
- pocieranie substratu,
- ścinanie próbki („shearing”).

Efekt pola elektrycznego jest znacznie silniejszy, jeśli uzyskano już wstępnie dwuosiowe uporządkowanie w całej próbce. Innym sposobem kontrolowania kierunku drugiego direktora jest wprowadzenie molekuł do matrycy dwuosiowej. Ten problem badany był dla trzeciej grupy materiałów, którą stanowiły dimery (bimezogeny), w których pręto-podobny mezogen połączony jest z drugim o płaskiej, czyli dwuosiowej strukturze np. bananano- lub dyskopodobnej. Obserwowałam, że ten płaski mezogen wytwarza dwuosiową matrycę,

w której reorientuje prętopodobny mezogen. Zmierzone parametry uporządkowania dwuosioowego wskazywały nieco słabszy efekt sterowania kierunkiem drugiego direktora. Okazało się jednak, że niektóre układy w tej grupie mają ciekawą właściwość polegającą na zmianie znaku anizotropii elektrycznej przy zmianie częstotliwości pola. Zjawisko to ma zastosowanie w urządzeniach przełączających poprzez reorientację direktora, w tzw. przejściu Fréedericksz'a, który w efekcie zmienia właściwości optyczne materiału. Materiały posiadające tę właściwość, są zwane nematykami podwójnej częstotliwości - DFN (*dual frequency nematics*).

Ważnym etapem moich badań nad materiałami grupy BC była analiza wpływu kąta otwarcia molekuł BC na obserwowane właściwości materiału. Niewątpliwie zwiększenie kąta otwarcia (mniejsze zgięcie) poprawia dynamikę reorientacji drugiego direktora, co jest korzystne z aplikacyjnego punktu widzenia. Jednak z drugiej strony mniejsza asymetria kształtu utrudnia kontrolę dwuosioowego uporządkowania fazy, w wyniku wzrostu fluktuacji drugiego direktora i zmniejszenia jego zasięgu korelacji. Konieczne jest zatem uzyskanie kompromisu dla tego parametru. Interesującym jest, że występowaniu dwuosiowej fazy nematycznej dla tej grupy materiałów (BC) towarzyszy pojawienie się właściwości ferroelektrycznych, które powinny wynikać ze złamania symetrii lustrzanej. Istotnie, układy BC ze względu na zgięty kształt mają wyjątkowo niską stałą elastyczną (K_3) na deformację zgięcia. Znaczne fluktuacje drugiego direktora w tej fazie powodują zaburzenia prowadząc do spontanicznego łamania symetrii lustrzanej, czyli do chiralności fazy. Wymiernym rezultatem tego zjawiska jest występowanie silnego maksimum części urojonej przenikalności elektrycznej w zakresie niskich częstotliwości w widmie relaksacji dielektrycznej, typowego dla fazy ferroelektrycznej wraz z cechującą ją spontaniczną polaryzacją. Jak pokazałam dla ostatniej grupy materiałów (N_{TB}) omawiane maksimum jest wynikiem kolektywnego (dalekozasięgowego) zaburzenia kąta azymutalnego głównego direktora, a poprzez sprzężenie również kierunku drugiego direktora.

Omawiane wyżej spontaniczne łamanie symetrii lustrzanej prowadzi w przypadku niektórych układów molekularnych do pojawienia się nowej fazy nematycznej, w której obserwujemy przestrzenną modulację kierunku direktora, tzw. fazę N_{TB} . Doniesienie na temat istnienia tej fazy jest naturalną konsekwencją między innymi moich wcześniejszych badań grupy multipodów oraz dimerów. Badania tej grupy materiałów, podobnie jak wcześniej omówionych CK, obejmowały właściwości dielektryczne, elektro-optyczne oraz dynamikę ruchów molekularnych i kolektywnych w zakresie obu faz nematycznych, a także efekty wywołane przez oddziaływania powierzchniowe i pole elektryczne. Analiza dwójłomności optycznej oraz amplitud dla modów molekularnych pozwoliła wyznaczyć parametry uporządkowania w obu fazach nematycznych, a także obliczyć kąt otwarcia stożka helisy w fazie N_{TB} . Obserwowałam zmiany struktury fazy w wyniku działania efektów powierzchniowych oraz pola elektrycznego. W obu przypadkach jednoosiowa faza chiralna N_{TB} , przechodziła stopniowo w dwuosiową fazę N_{TB} , po czym następowała transformacja w fazę splay-bend (N_{SB}). Wywołane polem dynamiczne przejścia/transformacje prowadzące do tworzenia się nowych faz CK stanowią podstawę przyszłych zmian rozwoju technologii.

Przeprowadziłam analizę dynamiki ruchów molekularnych wyznaczając współczynniki dyfuzji rotacyjnej i ich anizotropię. W zakresie częstotliwości mniejszych od 1 MHz zaobserwowałam ruchy kolektywne związane z periodyczną strukturą fazy. Ich analiza wskazuje, że są to: mod miękki oraz mod Goldstona, które obserwowano wcześniej tylko w fazach smektycznych. Mod miękki można powiązać z efektem elektro-klinowym występującym w przejściu $N-N_{TB}$. Pomiar efektu elektro-klinowego i modu miękkiego wskazuje na wyjątkowo krótkie czasy przełączania, poniżej 1 μ s, co niewątpliwie powinno wzbudzić zainteresowanie aplikacyjne w obszarze telekomunikacji i technologii wyświetlaczy. Drugi z modów, mod Goldstona ma związek z dalekozasięgową fluktuacją

kąta azymutalnego, co sprowadza się do naprzemiennej kompresji i ekspansji pseudo-warstw wzdłuż direktora. Wyznaczone parametry fazy N_{TB} pozwoliły odtworzyć temperaturowe zmiany obu modów oraz zaburzenie pochodzące od pola elektrycznego, w zgodzie z przewidywaniami modeli teoretycznych proponowanych w ostatnim czasie przez innych autorów.

Eksperymentalne potwierdzenie istnienia fazy dwuosiowej w multipodach oraz przedstawienie wpływu pola elektrycznego na zmianę struktury faz: dwuosiowej (N_B) i twist-bend (N_{TB}) stanowi istotny przełom w materiałach funkcjonalnych oraz wyzwanie dla opracowania technologii nowych generatorów, szybszych wyświetlaczy CK jak i urządzeń wymagających dynamicznie kontrolowanej transmisji i odbicia światła. W zastosowaniach dążymy do uzyskania pełnej kontroli nad ruchem obu direktorów poprzez pole elektryczne, dlatego tak ważnym aspektem prowadzonych przeze mnie badań było właśnie zrozumienie przełączania elektrooptycznego na poziomie molekularnym. W praktyce jednak możliwości wykorzystania tego typu przełączania wciąż wymagają znacznej modyfikacji stosowanych obecnie konstrukcji wyświetlaczy LCD i doskonalenia materiałów CK.

Mam nadzieję, że materiał, który przedstawiłam w niniejszym opracowaniu przyczyni się do uporządkowania i wzbogacenia stanu wiedzy o właściwościach materiałów wykazujących nowe przejścia fazowe w obrębie fazy nematycznej.

Najważniejsze osiągnięcia zaprezentowane w pracach należących do cyklu habilitacyjnego

1. Eksperymentalnie zaobserwowałam w multipodach istnienie dwuosiowej fazy nematycznej przy zastosowaniu spektroskopii w podczerwieni oraz konoskopii. Wyzaczyłam ilościowo dwuosiowe właściwości multipodów, co pozwoliło opracować model ich uporządkowania a także zweryfikować przydatność innych modeli opisujących tę fazę.
2. Pokazałam, iż zewnętrzne pole elektryczne oraz oddziaływanie powierzchniowe mogą indukować dwuosiowość fazy jak i powodować wzrost jej dwuosiowości, a oba te zewnętrzne czynniki mają swój udział w optycznym przełączaniu materiału w próbce.
3. Przeprowadziłam udane próby kontrolowanego polem elektrycznym sterowania orientacją molekuł CK (ich osi długiej i krótkiej) w nematykach jedno i dwuosiowych oraz zmianami ich parametrów uporządkowania w obecności pola. Zaproponowałam model urządzenia ciekłokrystalicznego wykorzystującego przełączanie krótkiej osi w dwuosiowych nematykach.
4. Zaprezentowałam efekt przełączania nematyków dwu częstotliwości (duple frequency nematics) w bimezogenach i zaproponowałam jego wyjaśnienie poprzez zróżnicowanie dynamiki mezogenów.
5. Określiłam relację między strukturą molekuł, ich uporządkowaniem a właściwościami makroskopowymi faz ciekłokrystalicznych. Dla wszystkich badanych związków przeprowadziłam analizę dynamiki ruchów molekularnych wyznaczając czasy relaksacji, współczynniki dyfuzji rotacyjnej i ich anizotropię.
6. Dokonałam analizy struktury uporządkowania w nematykach z modulacją przestrzenną. Obserwacja zmian struktury fazy w wyniku działania efektów powierzchniowych oraz pola elektrycznego, jako przejście z jednoosiowej fazy N_{TB} , poprzez dwuosiową fazę N_{TB} do fazy splay-bend (N_{SB}).
7. Dla materiałów o zgiętym rdzeniu zaobserwowałam po raz pierwszy istnienie modów kolektywnych (miękiego i Goldstona) związanych z periodyczną strukturą fazy i ich

zachowanie w polu elektrycznym. Wyznaczone parametry strukturalne fazy pozwoliły skutecznie zweryfikować ich zachowanie w ramach modeli teoretycznych.

Literatura uzupełniająca

- [1] R. J. Mandle, S. J. Cowling, J. W. Goodby “A nematic to nematic transformation exhibited by a rod-like liquid crystal” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 11429 (2017).
- [2] S. Chandrasekhar, “Discotic liquid crystals. A brief review” *Liq. Cryst.* **14**, 3 (1993).
- [3] P. E. Cladis, D. Guillon, F. R. Bouchet, P. L. Finn, “Reentrant nematic transitions in cyano-octyloxybiphenyl (8OCB)” *Phys. Rev. A*, **23**, 2594 (1981).
- [4] K. Merkel, A. Kocot, J.K. Vij et al. “Thermotropic biaxial nematic phase in liquid crystalline organo-siloxane tetrapodes” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 237801 (2004).
- [5] G.R. Luckhurst “A missing phase found at last ?” *Nature* **430**, 413-414 (2004).
- [6] L.A. Madsen, T.J. Dingemans, M. Nakata, et al. “Thermotropic biaxial nematic liquid crystals” *Phys. Rev. Lett.* **92**, 145505 (2004).
- [7] J.A. Martínez-González, X. Li, M. Sadati, Y. Zhou, R. Zhang, P.F. Nealey, J.J. de Pablo “Directed self-assembly of liquid crystalline blue-phases into ideal single-crystals” *Nature comm.* **8**, 15854 (2017).
- [8] I. Dozov, “On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecule”. *EurPhys. Lett.*, **56**, 247–253 (2001).
- [9] R. Memmer “Liquid crystal phases of achiral banana shaped molecules: a computer simulation study”. *Liq Cryst.*, **29**, 483-496 (2002).
- [10] J.A.C. Veerman, D. Frenkel “Phase behavior of disklike hard-core mesogens” *Phys. Rev. A*, **45**, 5632 (1992).
- [11] A. Zep, S. Aya, K. Aihara, K. Ema, D. Pocięcha, K. Madrak, P. Bernatowicz, H. Takezoe, E. Gorecka, “Multiple nematic phases observed in chiral mesogenic dimers” *J. Mater. Chem. C*, **1**, 46 (2013).
- [12] C.T. Archbold, E.J. Davis, R.J. Mandle, S.J. Cowling, J. W. Goodby “Chiral Dopants and the Twist-Bend Nematic Phase – Induction of Novel Mesomorphic Behaviour in an Apolar Bimesogen” *Soft Matter* **11**, 7547 (2015).
- [13] Praefcke K, Kohne B, Singer D, et al. “Thermotropic biaxial nematic phases with negative optical character” *Liq Cryst.* **7**, 589–594 (1990).
- [14] K. Praefcke, B. Kohne, B. Gündogan et al. “News on nematic–biaxial liquid crystals” *Mol Cryst Liq Cryst.* **198**, 393–405 (1991).
- [15] S. Chandrasekhar “Biaxial nematic liquid crystals in low molecular weight thermotropic systems” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **243**, 1–9 (1994).
- [16] Jian-Feng, V. Perces, Ch. Rosenblatt, and O.D. Lavrentovich “Biaxiality in a cyclic thermotropic nematic liquid crystal” *Europhys. Lett.* **25**, 199-204 (1994).
- [17] S. Chandrasekhar, G.G. Nair, K. Praefcke et al. “Schlieren textures in biaxial nematic liquid crystals” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **288**, 7–14 (1996).
- [18] K. Praefcke “Can thermotropic biaxial nematics be made real?” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **364**, 15–24 (2001).
- [19] F. Hessel, H. Finkelmann “Optical biaxiality of nematic LC-side chain polymers with laterally attached mesogenic groups” *Polym. Bull.*; **15**, 349–352 (1986).
- [20] B.R. Acharya, A. Primak, S. Kumar “Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens”. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 145506 (2004).
- [21] „Biaxial Nematic Liquid Crystals”, 2015 John Wiley & Sons (G.R. Luckhurst & T.J. Sluckin)
- [22] K. Severing, K. Saalwacher “Biaxial nematic phase in a thermotropic liquid–crystalline side–chain polymer” *Phys. Rev. Lett.* **92**, 125501 (2004).

- [23] K. Severing, E. Stibal-Fischer, A. Hasenhindl et al. "Phase biaxiality in nematic liquid crystalline side-chain polymers of various chemical consistutions" *J. Phys. Chem. B* **110**, 15680–15688 (2006).
- [24] F. Brömmel, W. Stille, H. Finkelmann, et al. "Molecular dynamics and biaxiality of nematic polymers and elastomers" *Soft. Matter* **7**, 2387–2401 (2011).
- [25] (a) V.P. Panov, M. Nagaraj, A. Kocot, Y.P. Panarin, J. K. Vij, G. H. Mehl, 2010, P–3.36, 23rd ILCC, Kraków. (b) V.P. Panov, M. Nagaraj, J.K. Vij, Y.P. Panarin, A. Kohlmeier, M. G. Tamba, R.A. Lewis, G.H. Mehl, "Spontaneous Periodic Deformations in Nonchiral Planar-Aligned Bimesogens with a Nematic-Nematic Transition and a Negative Elastic Constant" *Phys. Rev. Lett.* **105**, 167801 (2010).
- [26] Ch. Zhu, M.R. Tuchband, A. Young, M. Shuai, A. Scarbrough, D.M. Walba, J.E. Maclennan, Ch. Wang, A. Hexemer, N.A. Clark, Resonant Carbon K-Edge Soft X-Ray Scattering from Lattice-Free Heliconical Molecular Ordering: Soft Dilative Elasticity of the Twist-Bend Liquid Crystal Phase" *Phys. Rev. Lett.* **116**, 147803 (2016).
- [27] V. Borshch, Y. K. Kim, J. Xiang, M. Gao, A. Jakli, V.P. Panov, J.K. Vij, C.T. Imrie, M.G. Tamba, G.H. Mehl, O.D. Lavrentovich "Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation" *Nat. Comm.* **4**, 2635 (2013).
- [28] Z. Parsouzi, S. M. Shamid, V. Borshch, P.K. Challa, A.R. Baldwin, M.G. Tamba, C. Welch, G.H. Mehl, J.T. Gleeson, A. Jakli, O.D. Lavrentovich, D.W. Allender, J.V. Selinger, S. Sprunt. "Fluctuation Modes of a Twist-Bend Nematic Liquid Crystal" *Phys. Rev. X*, **6**, 021041 (2016).
- [29] D. Chen, M. Nakata, R. Shao, M.R. Tuchband, M. Shuai, U. Baumeister, W. Weissflog, D.M. Walba, M.A. Glaser, J.E. Maclennan, N.A. Clark "Twist-bend heliconical chiral nematic liquid crystal phase of an achiral rigid bent-core mesogen" *Phys. Rev. E* **89**, 022506 (2014).
- [30] C. Meyer, G.R. Luckhurst, I. Dozov "The temperature dependence of the heliconical tilt angle in the twist-bend nematic phase of the odd dimer CB7CB" *J. Mater. Chem. C*, **3**, 318 (2015).
- [31] J.P. Jokisaari, G.R. Luckhurst, B.A. Timimi, J. Zhu, H. Zimmermann "Twist-bend nematic phase of the liquid crystal dimer CB7CB: orientational order and conical angle determined by ^{129}Xe and ^2H NMR spectroscopy" *Liq. Cryst.* **42**, 708 (2015).
- [32] D.A. Paterson, R. Walker, J.P. Abberley, J. Forestier, W.T.A. Harrison, J. M. D. Storey, D. Pocięcha, E. Gorecka, C.T. Imrie "Azobenzene-based liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase" *Liq. Cryst.*, **44**, 2060 (2017).
- [33] C. Dressel, F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske. "Dynamic Mirror-Symmetry Breaking in Bicontinuous Cubic Phases" *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 13115 (2014).
- [34] C. Dressel, T. Reppe, M. Prehm, M. Brautzsch, C. Tschierske. "Chiral self-sorting and amplification in isotropic liquids of achiral molecules" *Nat. Chem.* **6**, 971 (2014).
- [35] T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe. "Origin of Helix in Achiral Banana-Shaped Molecular Systems" *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 6455 (1997).
- [36] V. Görtz and J. W. Goodby. "Enantioselective segregation in achiral nematic liquid crystals" *Chem. Commun.* 3262 (2005).
- [37] H. Takezoe. "Spontaneous achiral symmetry breaking in liquid crystalline phases" *Top. Curr. Chem.* **318**, 303 (2012).
- [38] C. Tschierske, G. Ungar, "Mirror symmetry breaking by chirality synchronisation in liquids and liquid crystals of achiral molecules" *Chem. Phys. Chem.*, **17** (2016).
- [39] R. Elsäßer, G.H. Mehl, J.W. Goodby, and M. Veith "Nematic dendrimers based on carbosilazane cores" *Angew. Chem. Int. Edit.* **40**, 2688-90 (2001).

- [40] T. Meyer, R. Elsassner, K.J. Shepperson, D. Vos, B. Donnio, D. Guillon, J. W. Goodby, P. Jutzi, and G.H. Mehl “Multipodal liquid-crystalline materials based on ferrocene cores” in “Advances in Liquid Crystalline Materials and Technologies”, ed. P. T. B. D. J. B. T. J. W. D. M. Z. R. Mather, Warrendale, (2002).
- [41] M.J Freiser, “Ordered states of a nematic liquid” *Phys. Rev. Lett.* **1041**, 24, (1970).
- [42] J.L Figueirinhas, C. Cruz, D. Filip, G. Feiom, A.C. Ribeiro, Y. Frere, T. Meyer, G.H. Mehl “Deuterium NMR Investigation of the Biaxial Nematic Phase in an Organosiloxane Tetrapode” *Phys. Rev. Lett.* **107802**, 94, (2005).
- [43] C. Cruz, J.L. Figueirinhas, D. Filip, G. Feio, A.C. Ribeiro, Y. Frere, T. Meyer, G.H. Mehl “Biaxial nematic order phase behavior studies in an organosiloxane tetrapode using complementary deuterium NMR experiments”. *Phys. Rev. E*, **78**, 051702 (2008).
- [44] B. Mettout “Theory of uniaxial and biaxial nematic phases in bent-core systems” *Phys. Rev. E* **72**, 031706 (2005).
- [45] M.A. Bates and G.R. Luckhurst “Biaxial nematic phases and V-shaped molecules: A Monte Carlo simulation study” *Phys. Rev. E* **72**, 051702, (2005).
- [46] O. Francescangeli, F. Vita, C. Ferrero, T.J. Dingemans, E.T. Samulski “Cybotaxis dominates the nematic phase of bent-core mesogens: a small-angle diffuse X-ray diffraction study” *Soft Matter*. **7**, 895–901 (2011).
- [47] K. Merkel, A. Kocot, M. Nagaraj, J. K. Vij “Electric field and surface induced macroscopic biaxiality and rotation of the minor director in the nematic phase of bent – core liquid crystals” *Materiały Konferencyjne z 23rd International Liquid Crystals Conference ILCC 2010, Kraków, 11-16 07 2010*, P-49.
- [48] G. Shanker, M. Nagaraj, A. Kocot, J.K. Vij, M. Prehm, C. Tschierske “Nematic Phases in 1,2,4-Oxadiazole-Based Bent-Core Liquid Crystals: Is There a Ferroelectric Switching?” *Adv Funct Mater.* **22**, 1671–1683 (2012).
- [49] K. Merkel, A. Kocot “Polar order and collective relaxation mode in biaxial nematic phase of bend core molecules” *Materiały Konferencyjne z 8th Międzynarodowej Konferencji BDS “Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications” Wisła 14-19.09 2014*, O-80.
- [50] C. Keith, A. Lehmann, U. Baumeister, M. Prehm, C. Tschierske “Nematic phases of bent-core mesogens” *Soft Matter* **6**, 1704–1721(2010).
- [51] V. Prasad, S-W. Kang, K.A. Suresh, L. Joshi, Q. Wang and S. Kumar “Thermotropic Uniaxial and Biaxial Nematic and Smectic Phases in Bent-Core Mesogens” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17224-17227 (2005).
- [52] K. Fodor-Csorba A. Vajda, C. Slugovc, G. Trimmel, D. Demus, E. Gács-Baitz, S. Holly, G. Galli “Ester type banana-shaped liquid crystalline monomers: synthesis and physical properties” *J. Mater. Chem.* **14**, 2499 – 2506 (2004).
- [53] G. Dantlgraber, U. Baumeister, S. Diele, H. Kresse, B. Lühmann, H. Lang, C. Tschierske “Evidence for a New Ferroelectric Switching Liquid Crystalline Phase Formed by a Carbosilane Based Dendrimer with Banana-Shaped Mesogenic Units” *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14852-14853 (2002).
- [54] G. Dantlgraber, S. Diele, C. Tschierske “The first liquid crystalline dimers consisting of two banana-shaped mesogenic units: A new way for switching between ferroelectricity and antiferroelectricity with bent-core molecules” *Chem. Commun.* **23**, 2768-2769 (2002).
- [55] G. Shanker, M. Prehm and C. Tschierske “Laterally connected bent-core dimers and bent-core-rod couples with nematic liquid crystalline phases” *J. Mater. Chem.* **22**, 168 (2012).
- [56] P.H.J. Kouwer and G.H. Mehl “Nematic phases of disc-and rod-shaped molecules” *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **397**, 301-316 (2003).

- [57] P.H.J. Kouwer and G.H. Mehl “Full Miscibility of Disk- and Rod-Shaped Mesogens in the Nematic Phase” *J. Am. Chem. Soc.* **125(37)**, 11172-11173 (2003).
- [58] V. P. Panov, R. Balachandran, J. K. Vij, M. G. Tamba, A. Kohlmeier, G. H. Mehl, “Microsecond linear optical response in the unusual nematic phase of achiral bimesogens” *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 261903 (2011).
- [59] K. Krzyżewska, T. Jaroch, A. Maranda-Niedbała, D. Pocięcha, E. Górecka, Z. Ahmed, C. Welch, G. H. Mehl, A. Proń, R. Nowakowski, *Nanoscale* ” Supramolecular organization of liquid-crystal dimers - bis- cyanobiphenyl alkanes on HOPG by scanning tunneling microscopy”, **10**, 16201, (2018).
- [60] M.G. Tamba, S.M. Salili, C. Zhang, G.H. Mehl, R. Stannarius, A. Eremin ” A fibre forming smectic twist–bent liquid crystalline phase” *RSC Adv.* **5**, 11207 (2015).
- [61] S.P. Sreenilayam, V.P. Panov, J.K. Vij, G. Shanker “The NTB phase in an achiral asymmetrical bent-core liquid crystal terminated with symmetric alkyl chains” *Liq. Cryst.* **44**, 244 (2017).
- [62] E. I. Kats, V. V. Lebedev “Landau Theory for Helical Nematic Phases” *JETP Lett.*, **100**, 110 (2014).
- [63] G. Pająk, L. Longa, Chrzanowska “A. Nematic twist-bend phase in an external field” *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115**, E10303 (2018).
- [64] M.A. Osipov, G. Pająk “Polar interactions between bent–core molecules as a stabilising factor for inhomogeneous nematic phases with spontaneous bend deformations” *Liq. Cryst.* **44**, 58 (2017).
- [65] C. Meyer, I. Dozov “Local distortion energy and coarse-grained elasticity of the twist-bend nematic phase” *Soft. Matter*, **12**, 574 (2016).
- [66] A. Kocot, K. Merkel, L. Tajber, J.K. Vij, J. Zalewska-Rejda, G.H. Mehl, J.W. Godby, M. Veith, Materiały konferencyjne 19th International Liquid Crystal Conference “The orientational order and the dynamic behaviour of the nematic multipodes based on Carbosilazane cores using optical and dielectric spectroscopy” Edynburg, Wielka Brytania 30.06-5.07 (2002).
- [67] K. Merkel, M. Nagaraj A. Kocot, J.K. Vij. Materiały konferencyjne. 3rd BIND Project Meeting, “Biaxial nematic phase in two bent-core nematic liquid crystals” Dublin, Irlandia 4-7.02 (2009).
- [68] K. Merkel, A. Kocot, R. Korlacki and J.K. Vij, Materiały konferencyjne. Supermolecular Liquid Crystal Dendrimers, LCDD, Network meeting, “Infrared and optical investigations of organosiloxane liquid crystals with a biaxial nematic phase” Lizbona, Portugalia 21-24.04 (2004).
- [69] K. Merkel, A. Kocot, R. Korlacki, J.K. Vij, G. H. Mehl and T. Meyer, Materiały konferencyjne. 20th International Liquid Crystal Conference, “Biaxial nematic phase in thermotropic dendritic liquid crystalline organo–siloxane tetrapodes”. Lubliana, Słowenia, 4-9.07 (2004).
- [70] K. Merkel, A. Kocot and J.K. Vij, Materiały konferencyjne First Euroconference on Dendrimer Soft Self-Assembly Systems “Infrared study of the orientational order and analysis of experimental and simulated vibrational spectra for TM28S69B” York, Wielka Brytania 7-11.09 (2003).
- [71] K. Merkel, M. Nagaraj A. Kocot, J.K. Vij, Materiały konferencyjne 4th BIND Project Meeting, “Analysis of experimental vibrational spectra for two bend-core nematic liquid crystals” Aegina, Grecja 16-19.09 (2009).
- [72] A. Kocot, K. Merkel, Materiały konferencyjne International Symposium on Biaxial Nematic Liquid Crystals, ”Biaxial nematic phase of liquid crystals” Kent State University, USA, 27-28.10 (2008).

- [73] K. Merkel, A. Kocot, M. Nagaraj, J.K. Vij, Materiały konferencyjne 23rd International Liquid Crystals Conference ILCE “Electric field and surface induced macroscopic biaxiality and rotation of the minor director in the nematic phase of bent – core liquid crystals”. Kraków, 11-16 07 (2010).
- [74] K. Merkel, A. Kocot and J.K. Vij, Materiały konferencyjne 25th International Liquid Crystal Conference – ILCC „Dielectric and Electro-optic studies of a bimesogenic Liquid Crystal composed of bent-core and calamitic units” Dublin, Irlandia 29.06-04.07 (2014).
- [75] (a) M.J. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al., GAUSSIAN 98, A.3, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (1998). (b) A.D. Becke, ”Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior” *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [76] J. Baker, A. Jarzecki, and P. Pulay, “Direct scaling of primitive valence force constants: An alternative approach to Scaled Quantum Mechanical Force Fields” *J. Phys. Chem. A* **102** (8), 1412-1424 (1998).
- [77] Molecular Simulations Inc., Materials Studio Getting Started, San Diego: Molecular Simulations Inc., 2000.
- [78] D. Dunmur, K. Toriyama, in Handbook of Liquid Crystals edited by D. Demus et al, Chapter VII, Vol. 1A, 189 (2001).
- [79] P.G. deGennes, J. Prost, The Physics of Liquid Crystals, Oxford Science Publications, second edition, 1993.
- [80] W. Maier and G. Meier, “A simple theory of the dielectric characteristics of homogeneous oriented crystalline-liquid phases of the nematic type” *Zeitschrift fuer Naturforschung*, **16a**, 262 (1961).
- [81] W.T. Coffey, and Yu.P. Kalmykov, “Rotational diffusion and dielectric relaxation in nematic liquid crystals” *Adv. Chem. Phys.* **113**, 487 (2000).
- [82] S. Havriliak Jr. and S. Negami, “A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems” *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **14**, 99-117 (1966).
- [83] E.P. Raynes and I. Shanks, “Fast-switching twisted nematic electro-optical shutter and colour filter” *Electron Lett.* **10**, 114 (1974).
- [84] M. Schadt, “Liquid crystal materials and liquid crystal displays” *Annu. Rev. Mater. Sci.* **27**, 305 (1997).
- [85] Y. Jang, V.P. Panov, C. Keith, C. Tschierske, and J.K. Vij, “Sign reversal in the dielectric anisotropy as functions of temperature and frequency in the nematic phase of a bent-core mesogen” *Appl. Phys. Lett.* **97**, 152903 (2010).
- [86] Y. Jang, V.P. Panov, A. Kocot, A. Lehmann, C. Tschierske, and J.K. Vij, “Short-range correlations seen in the nematic phase of bent-core liquid crystals by dielectric and electro-optic studies” *Phys. Rev. E* **84**, 060701 (2011).
- [87] K. Merkel, A. Kocot, J.K. Vij and G. Shanker “Electric field distortions in structures of the twist bend nematic (NTB) phase of a bent-core liquid crystal” – *materiały konferencyjne*, XXII Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics and Applications. CLC’2018, 17 – 21 September, 2018, Jastrzębia Góra. Referat (*Oral presentation*)
- [88] K. Merkel „Wpływ pola elektrycznego na modulowaną strukturę fazy nematycznej” – Wykład Seminarium Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego. Kraków , Instytut Fizyki Uniwersytet Jagielloński, 26.06.2018
- [89] K. Merkel “Soft modes of the dielectric response and the field induced distortion in the twist-bend nematic phase” – Wykład. School of Advanced Functional Materials, Trinity College, 03.12.2018.
- [90] M. Cestari, S. Diez-Berart, D. A. Dunmur, A. Ferrarini, M. R. de la Fuente, D. J. B. Jackson, D. O. Lopez, G. R. Luckhurst, M. A Perez-Jubindo, R. M. Richardson, J.

- Salud, B. A. Timimi, H. Zimmermann “Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1'',7''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal” *Phys. Rev. E*, **84**, 031704 (2011).
- [91] D.O. López, N. Sebastian, M. R. de la Fuente, J. C. Martínez-García, J. Salud, M. A. Pérez-Jubindo, S. Diez-Berart, D. A. Dunmur, G. R. Luckhurst “López, D. O.; Sebastian, N.; de la Fuente, M. R.; Martínez-García, J. C.; Salud, J.; Pérez-Jubindo, M. A.; Diez-Berart, S.; Dunmur, D. A.; Luckhurst, G. R. Disentangling molecular motions involved in the glass transition of a twist-bend nematic liquid crystal through dielectric studies” *J. Chem. Phys.* **137**, 034502, (2012).
- [92] B. Robles-Hernández, N. Sebastián, M. R. de la Fuente, D. O. López, S. Diez-Berart, J. Salud, M. B. Ros, D. A. Dunmur, G. R. Luckhurst, B. A. Timimi “Twist, tilt, and orientational order at the nematic to twist-bend nematic phase transition of 1'',9''-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) nonane: A dielectric, H 2 NMR, and calorimetric study” *Phys. Rev. E*, **92**, 062505, (2015).
- [93] C. Meyer, I. Dozov, P. Davidson, G. R. Luckhurst, I. Dokli, A. Knezevic, A. Lesac, XIII, Proc. SPIE. 2018, 105550Z (8 February 2018); doi: 10.1117/12.2301296.
- [94] A. Matsuyama „Director-Pitch Coupling-Induced Twist-Bend Nematic Phase” *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 114606 (2016).

V. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Przy porządkowaniu dorobku naukowego i opracowywaniu niniejszej dokumentacji nadałam pracom, których jestem współautorem następujące symbole:

- **A1-A28** - to publikacje naukowe w czasopismach, które znajdują się w bazie Journal Citation Reports,
- **D1-D3** - to publikacje naukowe, które stanowią rozdziały monografii lub należą do czasopism z po za bazy JCR,
- **H1-H8** - odnoszą się do publikacji naukowych wchodzących w skład cyklu prac o spójnej tematyce stanowiącego moje osiągnięcie.

Lista artykułów **A1-A28** oraz **D1-D3** zamyka niniejsze opracowanie.

V.I. Działalność naukowo-badawcza prowadzona przed doktoratem

W 1997 roku obroniłam pracę magisterską pt.: „*Eksperymentalne metody badania równowagi ciecz - para w układach dwuskładnikowych*” wykonywaną pod kierunkiem profesora dra hab. Stefana Ernsta w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. W jej ramach zrealizowałam swoje pierwsze zadanie badawcze polegające na zebraniu, scharakteryzowaniu i omówieniu doświadczalnych metod eksperymentalnych stosowanych do badania równowagi ciecz – para w układach jedno- i dwuskładnikowych na podstawie dostępnej literatury. Wykonany przegląd miał być wskazówką w zaprojektowaniu i realizacji odpowiedniego układu dla planowanych w Zakładzie Chemii Fizycznej termodynamicznych badań binarnych układów ciekłych.

Będąc jeszcze na ostatnim roku studiów magisterskich rozpoczęłam również współpracę z Zakładem Fizyki Molekularnej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, w ramach której zapoznałam się z nową dla mnie w tym czasie techniką badawczą tj. absorpcyjną spektroskopią FTIR oraz z badaniami nad ciekłymi kryształami. Moja rola polegała na pomocy w interpretacji widm podczerwonych, zrozumieniu oddziaływania badanych związków chemicznych i próbie wyjaśnienia sposobu organizacji molekuł. Współpraca ta zaważyła na podjęciu decyzji o mojej dalszej pracy naukowej. W roku 1997 zostałam słuchaczką Studiów Doktoranckich w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Przygotowując materiał do rozprawy doktorskiej zajmowałam się badaniem anizotropowych właściwości ciekłych kryształów głównie przy wykorzystaniu absorpcyjnej spektroskopii FTIR oraz spektroskopii Ramana. W trakcie realizacji tych badań napotkałam wiele trudności w interpretacji widm wewnątrz molekularnych, co skłoniło mnie do zainteresowania się metodami symulacji struktury molekularnej oraz dynamiki układów ciekłokrystalicznych z wykorzystaniem chemii kwantowej. W 2000 roku otrzymałam grant promotorski finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Komitet Badań Naukowych (KBN): „*Analiza eksperymentalnych i symulowanych widm podczerwonych molekuł ciekłokrystalicznych*” (zał. 4 II J 1).

We wrześniu 2002 roku obroniłam pracę doktorską w dziedzinie fizyki. Moja rozprawa doktorska pt.: „*Analiza eksperymentalnych i teoretycznych widm IR i Ramana dla molekuł ciekłokrystalicznych*” powstała pod opieką Profesora dra hab. Antoniego Kocota. Obejmowała ona swym zakresem badania trzech typów układów: nematyków, dyskotyków i smektycznych faz pochylnych. Dla każdej z grup wykonałam pomiary widm metodą absorpcji w podczerwieni i rozpraszania Ramana w różnych fazach: krystalicznych, smektycznych, kolumnowych, nematycznych, dyskotycznych oraz w fazie izotropowej. W fazach ciekłokrystalicznych pomiary zostały wykonane przy różnej polaryzacji wiązki padającej oraz różnej orientacji próbki względem kierunku wiązki. Pozwoliło to uzyskać znacznie więcej informacji na temat symetrii drgań obserwowanych w widmie. Dla

znalezienia struktury molekuł w danej fazie przeprowadziłam symulacje dynamiki molekularnej w warunkach NPT do uzyskania stanu równowagi. W fazach uporządkowanych okazywało się zwykle, że jedna z konformacji jest dominująca i dla niej przeprowadzałam symulację widma wibracyjnego z wykorzystaniem metod obliczeniowych *ab-initio*, a w szczególności metody funkcjonału gęstości (DFT). Większość wyników prezentowanych w rozprawie doktorskiej została opublikowana w anglojęzycznych artykułach naukowych [A3-A5].

Ponadto w tamtym czasie równolegle brałam udział w prowadzonych, w grupie badawczej Prof. Kocota, eksperymentalnych badań nad dyskotycznymi oraz smektycznymi ciekłymi kryształami. Wraz z koleżanką z zakładu mgr. B. Orgasińską, prowadziłam badania dyskotycznych CK z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni. Moją rolą była głównie analiza widm FTIR w oparciu o symulacje widm teoretycznych, oraz opracowanie sposobu organizacji molekuł dyskotycznych w oparciu o dynamikę molekularną. Wyniki moich badań prezentowałam na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym w formie posterów (zał. 4 III B 1,2,4,9,11,17). Wspólne wyniki eksperymentalne zostały opublikowane w dwóch pracach [A1,A2]. Mój udział w nich głównie polegał na interpretacji widm podczerwonych.

Prace prowadzone w tamtym czasie w zespole badawczym Prof. Kocota dotyczące faz smektycznych obejmowały przede wszystkim: badania elektro-optyczne, dielektryczne oraz spektroskopię w podczerwieni materiałów na bazie bifenylokarboksylanu fenylu jak również benzoesanem bifenyłu w mezogenie. Badaliśmy również wpływ podstawienia fluorem w terminalnych łańcuchach alkilowych na właściwości elektro-optyczne oraz anizotropie właściwości dielektrycznych (nF6B, nF6Bi). Badania prowadziłam wspólnie z doktorantem Prof. Kocota - mgr. B. Cieplakiem. Wyniki wspólnych badań zostały zaprezentowane przeze mnie na konferencjach międzynarodowych w formie posterów (zał. 4 B 3,5,12,14,16,27) oraz opublikowane w *Ferroelectrics* w 2004r [A8]. Mój wkład w powstanie tej pracy oprócz udziału w badaniach (dielektrycznych i elektro-optycznych) polegał na obliczeniu polaryzowalności i całkowitego momentu dipolowego dla różnych konformacji molekuły MOPOBC metodą DFT, które były niezbędne do wyznaczenia parametrów porządku i interpretacji wyników. Przeprowadziłam również szczegółową analizę relacji między polaryzacją spontaniczną P a pochyleniem molekuł θ , wykorzystując fenomenologiczny model Landau'a.

W tamtym czasie pełniłam również opiekę naukową nad dwoma studentami Prof. Kocota, która polegała głównie na nauczaniu ich sposobów przygotowywania celek pomiarowych, porządkowania materiału CK oraz wprowadzeniu ich w metody eksperymentalne głównie elektro-optyczne i spektroskopii w podczerwieni. (zał.10).

V.II. Działalność naukowo-badawcza prowadzona po uzyskaniu stopnia doktora

W marcu 2002 roku, jeszcze przed obroną pracy doktorskiej, wyjechałam na 3 miesięczny staż studencki w Zakładzie Elektrotechniki i Elektroniki Uniwersytetu w Dublinie. Wtedy rozpoczęła się moja wieloletnia współpraca z profesorem Jagdishem Vijem, która trwa do dnia dzisiejszego. W ramach mojego stażu brałam udział w międzynarodowym projekcie „*Super Molecular Liquid Crystal Dendrimers LCDD*” (zał. 4 II J 4). EC-FP5 RTN program, w ramach którego realizowany był ten projekt, miał głównie na celu rozwój młodych naukowców. W ramach tego projektu rozpoczęła się moja przygoda z nowymi materiałami tj. denrymerycznymi CK. Moje zadanie polegało głównie na opracowaniu technologii porządkowania tych materiałów oraz badanie orientacji i dynamiki przy użyciu spektroskopii dielektrycznej i mikroskopii optycznej. Wyniki pierwszych moich badań w grupie Prof. Vija zostały opublikowane w *Macromolecules* [A6].

Po obronie pracy doktorskiej ponownie wyjechałam na 2-letni staż post-doktorski do tej samej jednostki (Uniwersytet w Dublinie). W tym czasie kontynuowałam prace nad dendrymerycznymi CK w ramach projektu: „*Super Molecular Liquid Crystal Dendrimers LCDD*” (zał. 4 II J 4). Nawiązałam współpracę z grupą Prof. Geорга Mehla z Hull z Wielkiej Brytanii oraz z Prof. Carstenem Tschierske z Uniwersytetu w Halle w ramach projektu „*LCDD*” (zał. 4 II J 4). Obie grupy badawcze zajmowały się projektowaniem i syntezą związków dendrymerów, które otrzymywałam do badań w ramach wyżej wymienionego projektu. W ciągu ostatnich 10 lat wielokrotnie współpracowałam z prof. Mehlem, jak i prof. Tschierske. Podczas dyskusji nad wynikami do wspólnych publikacji korzystałam z ich ogromnej wiedzy i doświadczenia w dziedzinie chemii organicznej. W projekcie „*LCDD*”, głównym przedmiotem mojej pracy były badania anizotropowych właściwości różnego rodzaju multipodów z wykorzystaniem spektroskopii dielektrycznej oraz FTIR, polaryzacji mikroskopii optycznej, dwójłomności i konoskopii. W tym czasie często korzystałam z moich wcześniejszych doświadczeń w dziedzinie modelowania molekularnego. Połączenie wyników z symulacji molekularnej i wyników eksperymentalnych pozwoliło mi na wyznaczenie parametrów porządku dla multipodów. W trakcie trwania tego programu brałam udział w dziesięciu konferencjach sprawozdawczych, w krajach naszych konsorcjantów: Grecji, Francji, Anglii, Niemczech, Portugalii i Hiszpanii. Na każdej z tych konferencji wygłaszałam referaty oraz miałam okazję do wspólnych dyskusji nad otrzymanymi wynikami. Takie projektowe konferencje były dla mnie bardzo rozwijające. Na jednej z nich nawiązałam współpracę z Profesorem Demetrijem J. Photinosem z Uniwersytetu w Patras, którego grupa zajmowała się teoretycznym projektowaniem faz ciekłokrystalicznych, jak również z Profesorem Carlosem Rodrigues da Cruzem z Uniwersytetu w Lizbonie, którego grupa zajmowała się badaniem właściwości fizycznych dendrymerów przy zastosowaniu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, SAXS). W ramach wymiany młodych naukowców między ośrodkami zaangażowanymi w projekcie wyjechałam na 5-miesięczny staż do grupy Prof. Cruza, który odbyłam w Centrum Fizyki i Inżynierii Zaawansowanych Materiałów Uniwersytetu w Lizbonie w 2003r. W czasie mojego pobytu zapoznałam się z nową dla mnie techniką pomiarową NMR oraz brałam udział w badaniach rozpraszania rentgenowskiego próbek tetrapodów. Jednocześnie pracowałam nad rozwiązaniem problemu monotropowego przejścia do fazy nematycznej dla niestereoidalnego leku przeciwzapalnego (salsalate). Moja praca nad lekiem związana była głównie z pomiarami dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, polaryzacji mikroskopii optycznej oraz wykonaniem symulacji molekularnej. Na podstawie wyników symulacji molekularnej dla układu kilku cząsteczek leku wyciągnęłam wnioski, iż związek występuje w konformacji stabilizowanej wewnątrzmolekularnym wiązaniem wodorowym, jak również wykazuje tendencje do tworzenia dimerów za pomocą międzymolekularnych wiązań wodorowych. Uzyskane wyniki były bardzo pomocne w interpretacji wyników rentgenowskich, co w efekcie końcowym pozwoliło na opracowaniu modelu organizacji cząsteczek leku w fazie nematycznej, w którym kluczową rolę odegrały wiązania wodorowe. Wyniki mojej części pracy zostały opublikowane w *J. Phys. Chem B* (2004) [A9].

Po odbytych stażach w Portugalii, powróciłam do Irlandii, gdzie kontynuowałam prace w grupie Prof. J.K. Vija nad dendrymerami. W tamtym czasie równolegle miałam okazję pracować nad nowymi materiałami CK tworzącymi fazę de Vries pod opieką Profesora Atsuo Fukudy, który współpracował z Prof. Vijem. Brałam udział w badaniach nad fazami de Vries w ramach projektu; „*EU Network on Synclinic and Anticlinic liquid Crystals*” (zał. 4 II J 3). Moja rola w projekcie polegała na wykonaniu optymalizacji geometrii materiałów smektycznych, wyznaczeniu konformerów oraz symulacji teoretycznych widm FTIR, jak również przeprowadzeniu pomiarów widm podczerwonych i ich analizę. Częściowe wyniki

mojej pracy nad fazami smektycznymi dotyczące głównie symulacji geometrii i teoretycznych widm FTIR, jak również przypisanie drgań grup funkcyjnych do odpowiednich pasm w widmie FTIR próbki zostały opublikowane w pracy [A12].

Po powrocie do kraju w kwietniu 2005 zostałam zatrudniona w Zakładzie Biofizyki i Fizyki molekularnej Uniwersytetu Śląskiego na stanowisku naukowo-badawczym w ramach projektu: „*Badanie zmian struktury paznokci i włosów, jako wskaźnika zaburzeń metabolizmu tkanki kostnej*” (zał. 4 II J 8). Chciałam nadmienić, że byłam pomysłodawcą wyżej wymienionego tematu oraz brałam czynny udział w przygotowaniu wniosku o finansowanie. Projekt ten finansowany był przez, Komitet Badań Naukowych (KBN) i dotyczył próby opracowania nowej metody wczesnego wykrywania choroby zaburzenia metabolizmu kostnego oraz postępowania profilaktycznego przy zastosowaniu spektroskopii oscylacyjno – wibracyjnej. W ramach projektu zostałam zatrudniona w Zakładzie Biofizyki i Fizyki molekularnej do końca 2008 roku. W tym czasie byłam opiekunem naukowym dwóch prac magisterskich związanych z tematyką projektu (zał. 10). W projekcie brałam udział w pomiarach Ramana, spektroskopii FTIR i fluorescencyjnej, polaryzacyjnej mikroskopii optycznej i badań symulacji molekularnej wybranych białek szkieletowych oraz byłam bezpośrednio zaangażowana w pobieranie próbek paznokci i włosów od pacjentów, jak również przeprowadzałam obszerną ankietę z każdym z pacjentów w Zakładzie Chorób Metabolicznych Kości w Zabrze Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach przy współpracy z Profesorem Wojciechem Pluskiewiczem. Celem przeprowadzonych różnymi metodami badań było znalezienie mierzalnej zależności między zmianami struktury w keratynie paznokci, a zmianami metabolizmu tkanki kostnej. Porównania tego dokonano przy zastosowaniu badań densytometrycznych (metoda dwuwiązkowej absorpcjometrii rentgenowskiej – DEXA), ultradźwiękowych Ad-SoS (badania nasad dystalnych paliczków proksymalnych dłoni), badań biochemicznych, które zostały przeprowadzone przez Prof. Pluskiewicza, a moimi badaniami z wykorzystaniem spektroskopii FTIR, Ramana, fluorescencji oraz poprzez bezpośrednią obserwację próbek paznokci pod mikroskopem polaryzacyjnym. Wyniki analizowałam w odniesieniu do przynależności osób do różnych grup pacjentów: pod względem historii leczenia, jak i występowania złamań osteoporotycznych. Bardziej szczegółowa analiza dotyczyła występowania korelacji między dwuwymiarowym widmem luminescencji paznokci a stanem tkanki kostnej czyli zmierzonym poziomem gęstości mineralnej kości. Zaobserwowano pojawianie się dodatkowych maksimum w widmie fluorescencji, których intensywność dobrze korelowała się z obniżeniem gęstości mineralnej kości BMD i Ad-SoS. Wyniki przeprowadzonych badań prezentowane były na wielu konferencjach międzynarodowych (zał. 4 III B 37,38,39).

Ponadto nadal prowadziłam badania w grupie badawczej Prof. Kocota nad fazami smektycznymi, a przede wszystkim nad fazą de Vries. W tamtym czasie pełniłam nieformalną opiekę naukową nad trzema doktorantami Pana Profesora (zał. 10). Moja pomoc naukowa głównie dotyczyła pracy doświadczalnej: nauki przygotowywania i porządkowania materiałów CK, pomiarów spektroskopowych (podczerwieni, Ramana i dielektrycznej) elektro-optycznych, jak również pomocy w analizie wyników. Wyniki wspólnej pracy z doktorantką Panią mgr. Ewą Hylewską zostały opublikowane w pracy *Phase Transition w roku 2013* [A19]. Nasze wspólne badania, które zostały zawarte w tej pracy dotyczyły głównie pomiarów elektro-optycznych (pomiar: kąta pochylenia molekuł, spontanicznej polaryzacji oraz pomiarów dielektrycznych). W pracy, wykorzystując fenomenologiczny model Landau’a, przeprowadziłam szczegółową analizę przebiegów temperaturowych i zależności od pola elektrycznego dla: kąta pochylenia, spontanicznej polaryzacji oraz wyników pomiarów dielektrycznych. Dzięki przeprowadzonej przeze mnie analizie wyników możliwe było wyznaczenie większości parametrów charakteryzujących materiał poprzez współczynniki rozwinięcia energii swobodnej.

W latach 2005 -2008 prowadziłam również zajęcia dydaktyczne ze studentami, głównie z pracowni specjalistycznej (spektroskopia FTIR) i pracowni fizycznej (I i II-ga pracownia) na różnych kierunkach studiów (biofizyka, fizyka, fizyka medyczna, geofizyka) oraz zajęcia praktyczne z dydaktyki chemii (zał. 4 III J)

W 2007 roku wyjechałam na 3 miesięczny staż, na zaproszenie Prof. Vija w ramach współpracy z Uniwersytetem w Dublinie w celu wykonania badań z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni dla materiałów ciekłokrystalicznych tworzących fazach de Vries. Zatrudniona byłam w ramach projektu: „*Electro-optical and spectroscopic research on devices using chiral smectic liquid crystals for photonic applications*” (zał. 4 II J 7) finansowanego przez irlandzką fundację nauki SFI. Materiały te wykazują wyjątkowo duży efekt elektroskośności (EC). Efekt kontrakcji warstw w przejściu z fazy SmA de Vries do fazy SmC jest w tych materiałach niewielki i dlatego mogą one być przełączane przy znacznie niższych napięciach. Przeprowadzone przeze mnie spektroskopowe badania absorpcji w podczerwieni umożliwiły określenie orientacji i stopnia uporządkowania poszczególnych grup molekularnych w zakresie faz smektycznych, a w szczególności w przejściu z fazy ortogonalnej do pochylonej. Podczas mojego krótkiego pobytu w Dublinie, Prof. Vij zaprosił mnie do pracy nad nowym projektem, który powstawał w oparciu o uzyskane wcześniej obiecujące wyniki dla dendrymerów. Brałam czynny udział w przygotowywaniu części wniosku ze strony grupy Prof. Vija. Ostatecznie projekt: „*Biaxial Nematic Devices – BIND*” uzyskał dofinansowanie, a koordynatorem projektu został Profesor D. Photinos z Grecji, który również brał udział we wcześniejszym projekcie: „*Super Molecular Liquid Crystal Dendrimers LCDD*”. W 2008 roku wyjechałam na roczny staż *post-doktorski* do Trinity College w ramach wyżej wymienionego projektu (zał. 4 II J 8), w trakcie którego rozpoczęłam pracę z nową grupą materiałów ciekłokrystalicznych - *bent-core*. Celem projektu było wyznaczenie uporządkowania orientacyjnego oraz polarnego dla bananowych CK o zróżnicowanej strukturze molekularnej: różnych strukturach centralnej części rdzenia mezogenu, zmieniającej się długości łańcuchów w ogonach oraz określenie relacji między strukturą molekuł i ich uporządkowaniem z jednej strony, a właściwościami makroskopowymi fazy nematycznej z drugiej. Doświadczenie zdobyte w trakcie pracy z dendrymerycznymi CK zmieniło mój sposób podejścia do porządkowania bananowych CK oraz w opracowania technologii sterowania krótką osią uporządkowania przez zewnętrzne pole elektryczne. Osiągnięciem projektowym było określenie warunków sterowania urządzeniem elektrooptycznym pracującym na bazie bananowego CK i uzyskanie szybkich czasów przełączania osi optycznej materiału. W tym czasie opiekowałam się dwoma studentkami Profesora Vija (zał. 10). Wyniki moich badań nad projektem zostały opublikowane w pracach [H5,H6,H7].

Po powrocie do kraju w kwietniu 2010 roku podjęłam pracę na stanowisku adiunkta w Zakładzie Inżynierii Materiałowej Głównego Instytutu Górniczo-Hutniczego (GiG), gdzie pracowałam do końca września 2017 roku. W chwili mojego zatrudnienia rozpoczęła się moja przygoda z materiałami polimerowymi o właściwościach trudnopalnych, nano-kompozytami polimerowymi, bio-kompozytami oraz nowej generacji materiałami do membran. Należy podkreślić, że moje zatrudnienie w Instytucie badawczym wiązało się głównie z pracą w projekcie „*Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku – BIOMASA*”, a dokładnie kierowaniem zadaniem 4.1 i 5.1: (zał. 4 II J 13, zał. 9). Projekt „*BIOMASA*” realizowany był w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka. Był on w części finansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego i trwał w latach 2009-2015. Liderem projektu była Politechnika Łódzka. Konsorcjum realizujące projekt obejmowało zespoły badawcze z Politechniki Łódzkiej, Akademii Rolniczej w Krakowie, GiG w Katowicach, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi oraz Instytutu

Biopolimerów i Włókien Chemicznych w Łodzi. Głównym celem projektu było opracowanie sposobu wytwarzania polimerowych materiałów włóknistych i kompozytowych na bazie surowców otrzymanych z różnych rodzajów biomasy roślinnej z wykorzystaniem procesów biotechnologicznych. Celem moich badań było opracowanie technologii wytwarzania kompozytów polietylenowych oraz polilaktidowych wzmocnionych włóknami nanocelulozowymi pozyskanymi z biomasy, obróbce mechanicznej i modyfikacji chemicznej włókien, wytworzeniu kompozycji polimerowych o różnym stopniu napełnienia, wykonaniu badań mechanicznych, stabilności termicznej, chłonności wody, wytworzeniu prototypu produktów do zastosowań rolniczych i agrotechnicznych. Wyniki mojej pracy w ramach tego projektu zostały opublikowane w czterech artykułach [A16,A20,D2,D3], jak również były prezentowane na wielu krajowych i międzynarodowych konferencjach (zał. 4 III B 46,49-51,53-55,57). W ramach tego projektu powstały trzy patenty, których byłam współautorem (zał. 4 II C P1-P3):

- „Sposób wytwarzania kompozycji polimerowej do zastosowań agrotechnicznych” Nr 226354
- „Kompozycja polimerowa przeznaczona na pojemniki do uprawy roślin” Nr 229460,
- „Kompozycja polimerowa do zastosowań agrotechnicznych” Nr 229461.

Wyniki projektu, a także uzyskane rozwiązania technologiczne i wzory użytkowe (doniczki, folie) promowałam na polskich i międzynarodowych targach tworzyw sztucznych (zał. 4 II D). Ponadto przyczyniłam się do jednego wdrożenia technologicznego (zał. 4 II B 4). Moje uczestnictwo w projekcie wiązało się również z udziałem w wielu konferencjach sprawozdawczych, na których wygłaszałam referaty (zał. 4 II L 10,14,16,18,20) oraz miałam okazję do wspólnych dyskusji nad otrzymanymi wynikami. Dyskusje te przyczyniły się do nawiązania współpracy z Profesorem Andrzejem Lepiarczykiem oraz dr. Inż. Piotrem Kacorzykiem z Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie w wyniku, czego powstały dwa projekty, w których pełnię funkcję wykonawcy. Projekty te są w dalszym ciągu realizowane, a Główny Instytut Górnictwa pełni funkcję lidera: „Wielowarstwowa folia nowej generacji do produkcji kiszonek” oraz „Wielowarstwowa folia do konserwacji pasz na bazie odpadów” (zał. 4 II J 16,17,18). Oba projekty finansowane są przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR), a jednym z partnerów strategicznych jest średnie przedsiębiorstwo ERG Bierań folie Sp. z o. o.

Ponadto należy podkreślić, że w okresie mojego zatrudnienia w Głównym Instytucie Górnictwa w latach 2010 - 2017 pełniłam funkcję wykonawcy w czterech innych projektach strategicznych (zał. 4 II J 14,16,17,18,19) oraz kierowałam dwoma projektami finansowanymi przez MNiSW (zał. 4 II J 22,23). Mój wkład w pracę nad projektami: „Kompozyty polimerowe o podwyższonej stabilności termicznej i obniżonej palności - PAL” (zał. 4 II J 12) oraz „Badanie mechanizmu działania montmorylonitu i wodorotlenku magnezu na procesy termicznej degradacji polietylenu” (zał. 4 II J 22), w którym pełniłam rolę kierownika, polegał głównie na wyjaśnieniu mechanizmów działania bezhalogenowych uniepalniaczy wraz z glinokrzemianami warstwowymi na przykładzie układu $Mg(OH)_2$ /montmorylonit przy wykorzystaniu spektroskopii FTIR oraz rozpraszania rentgenowskiego. Podjęłam próbę oceny działania glinokrzemianów warstwowch na ograniczenie palności polietylenu. Przeprowadziłam analizę wpływu organicznej modyfikacji glinokrzemianu na tworzenie się powłoki ochronnej, uniemożliwiającej swobodny transport odpowiednich składników z i do obszaru spalania. Na podstawie temperaturowych pomiarów absorpcji w podczerwieni, pomiarów widm FTIR gazów wydzielających się podczas termooksy- degradacji oraz analizie zmian strukturalnych w fazie stałej kompozytów w połączeniu z wynikami z temperaturowych pomiarów rozpraszania rentgenowskiego przeprowadziłam analizę wpływu uporządkowania nano- dodatków w kompozycie na właściwości uniepalniające oraz barierowe badanego kompozytu. Znaczna część mojej pracy została zawarta w artykule [A18].

W 2013 roku rozpoczęłam współpracę z Prof. Andrzejem Gałęskim oraz dr. hab. Andrzejem Pawlakiem z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w Łodzi. Współpraca moja dotyczyła badania jak zjawisko kawitacji (polegające na powstanie tzw. dziur w fazie amorficznej) podczas deformacji polimerów częściowo krystalicznych ulega zmianie przy przejściu ze struktur objętościowych do cienkich, tj. ze zmianą charakteru lokalnego stanu naprężeń z trój- na dwuwymiarowy. W 2014 roku złożyliśmy wspólnie projekt w ramach konkursu Opus 6 w Narodowym Centrum Nauki, niestety nie uzyskał on finansowania mimo uzyskania bardzo dobrej oceny (**zał. 4 II J**). To jednak nie zniechęciło mnie do porzucenia tematyki wytwarzania porowatych cienkich folii do zastosowań, jako membrany mikroporowate, częściowo przepuszczalne dla gazów i cieczy. Najbardziej interesujące dla mnie było określenie relacji pomiędzy sposobem uporządkowania polimeru w wyniku jedno lub dwu osiowego orientowania cienkiej folii polimerowej w odpowiedniej temperaturze na wytworzenie nano-porów, a następnie na określenie makroskopowych właściwości tak wytworzonej membrany polimerowej ze szczególnym uwzględnieniem zjawiska porowatości i przepuszczalności. Opracowałam trzy etapowy proces „*MEAUS*” (*melt-extrusion/annealing/uniaxial-stretching*) wytwarzania membrany. Ogólnym wnioskiem wpływającym z przeprowadzonych przeze mnie prac jest to, że czynniki morfologiczne (stopień krystaliczności, grubość i zdefektowanie kryształów, masa cząsteczkowa, lokalna orientacja molekuł) oraz warunki, w których zachodzi deformacja (temperatura, szybkość odkształcania) wyraźnie wpływają na przebieg powstawania nano lub mikro por (dziur, kawitacji) w materiałach polimerowych. Część moich wyników została opublikowana w pracy [**A23**].

Podczas mojej pracy w GiG brałam udział w wykonywaniu zleconych badań akredytowanych oraz ekspertyz dla zleceniodawcy (**zał. 9**). Brałam bardzo aktywny udział w przygotowaniu wniosków aparaturowych (**zał.4 III Q**).

Praca w GiGu wiązała się również z rozwojem moich zainteresowań dydaktycznych. Mianowicie miałam przyjemność pełnić nieformalną opiekę naukową nad jedną pracą doktorską (**zał. 10**) o tematyce związanej z otrzymywaniem kompozytów polietylenowych o podwyższonej stabilności termicznej i obniżonej palności. Praca ta była realizowana pod kierunkiem Prof. K. Czaplickiej-Kolarz. Ponadto sprawowałam opiekę naukową nad studentami z Uniwersytetu Śląskiego, jak i Politechniki Śląskiej odbywających praktyki i staże w Zakładzie Inżynierii Materiałowej GIG.

W trakcie mojej pracy w GiG, nadal równolegle prowadziłam badania nad ciekłymi kryształami głównie dzięki stałej współpracy z Prof. Antonim Kocotem z Uniwersytetu Śląskiego oraz z Prof. Vijem z Uniwersytetu w Dublinie. W latach 2011-2015 byłam głównym wykonawcą w projekcie „*Badanie fazy nematycznej bananowych ciekłych kryształów. Dwuosiowość fazy, uporządkowanie polarne i ferroelektryczność*”, który finansowany był przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) (**zał. 4 II J 15**). W ramach tego projektu zaczęła się moja przygoda z nematykami, które tworzą modulowane fazy twist-bend. W roku 2015 odbyłam dwutygodniowy staż w Trinity College w Dublinie. Pobyt mój był związany z wykonaniem badań właściwości elastycznych i flekso-elektrycznych wybranych bananowych CK. Część wyników badań, które zostały wykonane w ramach projektu NCN oraz przy współpracy z Uniwersytetem w Dublinie zostały zawarte w pracach *Phys. Rev. E (PRE)*, (2014) [**H7**], oraz praca *Phys. Rev. E* (2018) [**H8**]. Równolegle nadal prowadziłam badania nad materiałami smektycznymi z fazą de Vries. Na podstawie wcześniej już prowadzonych przeze mnie badań nad tymi materiałami opracowałam „model kompensacyjny”, który pozwoli w prosty sposób na projektowanie materiałów de Vries, których typową właściwością jest znikoma kontrakcja warstw smektycznych w przejściu z fazy SmA-SmC, a co za tym idzie duży efekt elektrooskopieskości. Proponowany model opiera się na obserwacji, że różne segmenty molekuly: sztywny rdzeń, terminalne łańcuchy

węglowodorowe oraz krzemianowa lub fluorowana część łańcucha mogą mieć zasadniczo różne przebiegi ich porządku orientacyjnego w przejściu fazowym SmA-SmC. Wynika z tego, że ruchy orientacyjne tych elementów są ze sobą sprzężone tylko w niewielkim stopniu. Całkowita grubość warstwy może być odtworzona poprzez grubości poszczególnych sub-warstw. Model wyjaśnia redukcję kompresji warstw smektycznych w przejściu SmA-SmC, poprzez efekt kompensacji grubości warstwy, w wyniku różnic w orientacyjnym uporządkowaniu różnych segmentów molekuly. Materiały o tych właściwościach znajdują zastosowania w przełącznikach i szybkich modulatorach światła. Wyniki moich badań z wykorzystaniem opracowanego modelu opublikowane zostały w pracach: *App. Phys. Lett.*(2016) [A22] oraz w mono-autorskiej pracy *Phase Trans.*(2018) [A26]. To czy materiał może być zakwalifikowany do typu de Vries'a sprowadza się do określenia porządku orientacyjnego molekuł a zatem do uzyskania informacji o orientacyjnej funkcji rozkładu (ODF). Eksperymentalnie możemy wyznaczyć jedynie parametry uporządkowania, które są wynikiem rozwinięcia ODF w szereg wielomianów Legendra, $P_n(\cos(\theta))$ lub uogólnionych wielomianów Legendra. Część moich wyników uzyskanych przy użyciu spektroskopii FTIR zostały wykorzystane w pracy *J. Chem. Phys* (2017) [A24], w której wyznaczono orientacyjną funkcję rozkładu ODF, jak i odpowiadających jej parametrów porządku.

Od 1 października 2017 roku jestem zatrudniona na stanowisku adiunkta w Instytucie Technologii i Mechatroniki Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach na Uniwersytecie Śląskim. Zmiana pracy dała mi ponowną szansę na prowadzenie swoich badań naukowych w pełnym wymiarze godzin, z pełnym dostępem do aparatury oraz powrotem do nauczania studentów. W ostatnich dwóch latach byłam promotorem pracy inżynierskiej i magisterskiej oraz prowadziłam dwa wykłady i zajęcia laboratoryjne (zał. 4 III J). Moja praca naukowa w ostatnich dwóch latach związana była nadal z ciekłymi kryształami i dotyczyła najbardziej intensywnie badanej i nadal nie do końca poznanej nematycznej fazy twist-bend oraz materiałów smektycznych z fazą de Vries, głównie z powodu ich wzajemnego podobieństwa w przełączaniu elektro-optycznym. Wpływ pola elektrycznego na zmiany organizacji fazy twist-bend oraz tworzenie dwuosiowej fazy splay-bend pozostaje nadal w sferze badań. Moje najnowsze badania dotyczą dimerów z szeregu homologicznego **CBnCB** oraz **DTC5Cn** z wykorzystaniem spektroskopii dielektrycznej, gdzie po raz pierwszy w literaturze zaobserwowałam występowanie modów kolektywnych – modu miękkiego oraz modu Goldstona, które do tej pory obserwowane były tylko dla pochylonych faz smektycznych. Moje najnowsze wyniki zaprezentowałam w 2018 roku na: zjeździe Towarzystwa Ciekłokrystalicznego i międzynarodowej konferencji CLC oraz wygłosiłam wykład na zaproszenie Prof. J.K. Vija w Instytucie Zaawansowanych Funkcjonalnych Materiałów Uniwersytetu w Dublinie podczas mojego ostatniego stażu w grudniu 2018r (zał.4 II L 25). Część wyników mojej pracy nad fazą twist-bend została już opublikowana w *Phys. Rev. E* (2018) [H8]. Publikacja zawierająca analizę wyników dla dimeru CB7CB została wysłana do czasopisma *Phys. Chem. Chem. Phys.*, [A28] gdzie przeszła etap recenzji i oczekuje na decyzję edytora. Praca ta została umieszczona na stronie: <https://arxiv.org/abs/1812.06838>. Kolejna praca dotycząca wyników dla próbek dimerów CB9CB oraz CB11CB została wysłana w kwietniu do czasopisma *J. Chem. Phys* i oczekuje na recenzję. W chwili obecnej analizuję wyniki pomiarów dielektrycznych dla dimerów fluorowanych i przygotowuję publikację do specjalnego wydania "*Advances in Nematic Liquid Crystals*" w tematyce „*Structure–property relationships in nematic phase*”, do którego otrzymałam zaproszenie.

W ostatnim roku nawiązałam również współpracę z Profesorem Pawłem Lampe oraz dr. Marcinem Gierkiem ze Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach, która dotyczyła badania właściwości wchłanianych nici chirurgicznych stosowanych w chirurgii ogólnej. W ramach tej współpracy badam zmiany strukturalne, jakie zaszły w bio-polimerach, z których zostały wykonane nici chirurgiczne pod wpływem działania czynników bio-chemicznych oraz

określenie wpływu działania odpowiednich enzymów zawartych w biologicznych płynach takich jak żółci czy soku trzustkowym. W badaniach tych wykorzystuję pomiary absorpcji w podczerwieni oraz obserwacji struktur skaningowym mikroskopem elektronowym. Zadania, które realizuję w ramach tej współpracy, mogę określić następującym zdaniem: opracowanie mechanizmu degradacji bio-polimerów w wyniku czynników bio-chemicznych. Część wyników została już opublikowana [A25], natomiast dalsza część wyników mojej pracy jest obecnie analizowana i przygotowywana do publikacji.

Podsumowując mogę stwierdzić, że w przeciągu 15 lat mojej pracy naukowej odbyłam 5 staży naukowych w placówkach zagranicznych i 2 krótsze wyjazdy zagraniczne związane ze współpracą naukową, ostatni staż odbyłam w 2018 roku (**zał.4 III L**). Ponadto odbyłam 11 szkoleń, które pozwoliły mi poszerzać swoją wiedzę o nowe techniki eksperymentalne (**zał.4 III Q**). Czynn timer uczestniczyłam w 62 konferencjach naukowych o zasięgu zarówno krajowym, jak i międzynarodowym (**zał. 4 III B**), na których wygłosiłam 23 referaty (**zał. 4 II L**) oraz osobiście prezentowałam wyniki w formie posteru (18 posterów) (**zał. 4 III B**), jak również część moich wyników była prezentowana przez współautorów w formie 7 wykładów oraz 14 posterów (**zał. 4 III B**). Wygłosiłam również 10 referatów w moich macierzystych zakładach pracy (**zał. 4 II L**) oraz 1 wykład na zaproszenie Prof. J.K. Vija w Instytucie Zaawansowanych Funkcjonalnych Materiałów Uniwersytetu w Dublinie w 2018 r (**zał. 4 II L**). Po doktoracie brałam udział w 20 projektach:

- w 4 projektach Europejskich podczas moich staży zagranicznych w których pełniłam rolę wykonawcy (**zał. 4 II J 4,6,7,9**);
- w 4 projektach finansowanych przez KBN/NCN, w jednym z nich pełniłam rolę głównego wykonawcy (**zał. 4 II J 5,8,10,15**);
- w 3 projektach finansowanych z Programu Innowacyjna Gospodarka (**zał. 4 II J 11-13**), w jednym z nich pełniłam funkcję kierownika zadań;
- w 4 projektach finansowanych przez NCBIR, w których pełniłam funkcję wykonawcy (**zał. 4 II J 16-19**),
- w 1 projekcie finansowanym w ramach programu KIC SE Wspólnoty Wiedzy i Innowacji (**zał. 4 II J 14**),
- w 3 projektach finansowanych przez MNiSW , w 2 pełniłam rolę kierownika (**zał. 4 II J 22,23**),
- w 1 projekcie finansowanym ze środków unii europejskiej w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój (**zał. 4 II J 20**).

Brałam czynny udział w organizacji dwóch konferencji zagranicznych oraz cyklicznych warsztatów dla studentów (**zał. 4 III C**).

Mimo różnorodności badanych materiałów w całej mojej wieloletniej pracy naukowej zawsze przyświecał mi jeden podstawowy cel: zrozumienie podstawowych relacji pomiędzy mikrostrukturą, zjawiskami organizacji molekuł, sposobem wytwarzania materiałów a ich makroskopowymi właściwościami. Ta ciekawość fascynuje i motywuje mnie do dalszej pracy.

Szczegółowy wykaz dorobku habilitacyjnego oraz osiągnięcia w pracy dydaktycznej i organizacyjnej został umieszczony w **załączniku 4** do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego, zgodnie z komunikatem Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów.

VI. Przyszłe plany naukowo – badawcze

W ciągu ostatnich 15 lat moja praca związana była głównie z badaniem związków ciekłokrystalicznych o zróżnicowanej strukturze (nematycznych, smektycznych, dyskotycznych, dendrymerycznych, bananowych, dimerów), jak również materiałów polimerowych (biopolimery, polimery trudnopalne, kompozyty i nanokompozyty, membrany polimerowe) oraz materiały biologicznych (niesteroidalne leki zapalne, tkanki, białka szkieletowe). Moja praca dotyczyła głównie zagadnień organizacji, obserwacji efektów orientacji, badania dynamiki procesów molekularnych i analiz tych zjawisk na poziomie molekularnym, w celu określenia, w jakim stopniu ich właściwości są kontrolowane przez parametry uporządkowania. Posiadam bogate doświadczenie eksperymentalne z zakresu: spektroskopii w podczerwieni (FTIR), Ramana, dielektrycznej, UV-Vis, fluorescencji, analizy termicznej z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), termogravimetrii (TGA, TGA /IR). W minionych latach nabyłam dużego doświadczenia w symulacjach dynamiki molekularnej, a także modelowaniu geometrii molekularnej cząsteczek i obliczeniach drgań własnych cząsteczek.

Obecnie moje zainteresowania naukowe są dalej ukierunkowane na badania, które wciąż przybliżają nas w zrozumieniu sposobu organizacji się molekuł ciekłokrystalicznych, polimerowych oraz biologicznych, jak również ich zmianami pod wpływem zewnętrznych warunków takich jak temperatura, ciśnienie, oddziaływanie z polem elektrycznym, magnetycznym i wynikające z tego unikalne właściwości materiału. Moje obecne badania koncentrują się na związkach niechiralnych, które mogą tworzyć chiralne struktury o unikalnych właściwościach. Moje badania dotyczą niedawno odkrytych faz nematycznych: twist-bend oraz splay-bend. Jestem w trakcie badań przy zastosowaniu spektroskopii FTIR w zewnętrznym polu elektrycznym oraz pomiarów dichroizmu kołowego. Mam nadzieję, że wyniki eksperymentu przybliżą mnie do zrozumienia powstawania indukowanej polem fazy splay-bend oraz zaproponowania odpowiedniego modelu dotyczącego sposobu organizacji molekuł w tej fazie.

Przygotowałam kolejną publikację dotyczącą fazy twist-bend dla dimerów z szeregu homologicznego **CBnCB** pt. *“Dielectric response of the electric - field distortions of the twist-bend nematic phase for LC Dimers”*, która została wysłana w kwietniu 2019 r. do czasopisma *Journal Chemical Physics*. Jestem w trakcie przygotowania artykułu z badań dielektrycznych i optycznych dla dimerów fluorowanych (**DTC5Cn**), oraz zostałam poproszona przez edytora czasopisma *Crystals* do przygotowania publikacji w specjalnym wydaniu *“Advances in Nematic Liquid Crystals”* w tematyce *„Structure–property relationships in nematic phase”*. Artykuł pt. *„Nematic twist–bend phase in an external field”* jest w trakcie przygotowania - zostanie wysłany w czerwcu 2019 roku. Moje najnowsze wyniki dotyczące badania właściwości fazy twist-bend dla dimerów fluorowanych zamierzam przedstawić w formie referatu na europejskiej konferencji *„European Conference on Liquid Crystals –ELC2019”* we Wrocławiu.

Na podstawie prowadzonych przeze mnie obserwacji materiałów z twist-bend, w tym głównie obserwacji modów kolektywnych w pomiarach dielektrycznych stwierdzam, iż odpowiedź elektro-optyczna w fazie twist-bend przypomina materiały smektyczne, a w szczególności materiały z fazą de Vries. Dlatego też równolegle prowadzę badania nad smektykami z fazą de Vries. W grudniu 2018 r. złożyłam wniosek o finansowanie projektu indywidualnego w konkursie Opus 16 pt. *„Modelowanie własności elektro-optycznych i dynamiki materiałów ciekłokrystalicznych z fazą smektyczną.”*, który jest w trakcie oceny merytorycznej.

V.II. Lista wszystkich publikacji

- A1.** B. Orgasinska, A. Kocot, K. Merkel, R. Wrzalik, J. Ziolo, T. Perova, J.K. Vij, „Infrared study of the orientational order of the mesogen in discotic phases of hexapentyloxytriphenylene and hexaheptyloxytriphenylene”, *J. Mol. Struc. (JMS)*, **511-512**, 271 (1999).
- A2.** B. Orgasińska, T.S. Perova, K. Merkel, A. Kocot, J.K. Vij, “Surface phenomena in discotic liquid crystals investigated using polarised FTIR spectroscopy”, *Mat. Sci. Engng C (MSE)* **8-9**, 283 (1999).
- A3.** K. Merkel, A. Kocot, R. Wrzalik, B. Orgasińska, "Density functional theory studies on IR spectra of the triphenylene derivatives. A scaled quantum mechanical force field approach." *Acta Phys. Polonica A (APP)*, **98**,525 (2000).
- A4.** K. Merkel, R. Wrzalik, A. Kocot, “Calculation of vibrational spectra for cyanobiphenyl liquid crystals”, *J. Mol. Struc (JMS)*, **563-564**, 477 (2001).
- A5.** R. Wrzalik, K. Merkel, A. Kocot, B. Cieplak, “Analysis of experimental and simulated vibrational spectra for the antiferroelectric liquid crystal 12OBBB1M6”, *J. Chem. Phys (JCP)*, **117** (10), 4889 (2002).
- A6.** L. Tajber, A. Kocot, J.K. Vij, J. Zalewska-Rejdak, K. Merkel, G.H. Mehl, R. Elsäßer, J.W. Goodby, M. Veith, “The orientational order and the dynamics of the nematic multipodes based on carbosilazane cores using optical and dielectric spectroscopy”, *Macromolecules*, **35**, 8601 (2002).
- A7.** R. Wrzalik, K. Merkel, A. Kocot "Ab initio study of phenyl benzoate: structure, conformational analysis, dipole moment, IR and Raman vibrational spectra", *J. Mol. Modelling (JMM)*, **9**, 248 (2003).
- A8.** B. Cieplak, A. Kocot, K. Merkel, R. Wrzalik, R. Praniuk "Dielectric and optical studies of FLC sample with helix inversion", *Ferroelectrics*, **311**, 83 (2004).
- A9.** J.JM Ramos, H.P. Diogo, M.H. Godinho, C. Cruz, K. Merkel, “Anomalous thermal behavior of salicylsalicylic acid and evidence for a monotropic transition to a nematic phase” *J. Phys Chem B(JPC)* **108**, 7955-7962 (2004).
- A10. H1.** K. Merkel, A. Kocot, J.K. Vij, G.H. Mehl, T. Meyer, „ The orientational order parameters of a dendritic liquid crystal organo-siloxane tetrapode oligomer, determined using polarized infrared spectroscopy”, *J. Chem. Phys., (JCP)*, **121** (10), 5012 (2004).
- A11. H2.** K. Merkel, A. Kocot, J.K. Vij, R. Korlacki, G.H. Mehl, T. Meyer, “Thermotropic biaxial nematic phase in liquid crystalline organo – siloxane tetrapodes”, *Phys. Rev. Lett. (PRL)*, **93**, 237801 (2004).
- A12.** R. Korlacki, K. Merkel, A. Kocot, R. Wrzalik, M.D. Ossowska-Chruściel, J. Chruściel and S. Zalewski, „Analysis of the vibrational spectra of chiral liquid crystalline thioesters”, *Liq. Cryst.* **33**, 219, (2006).
- A13.H3.** K. Merkel, A. Kocot, J.K. Vij, G. Mehl, T. Mayer, “Orientational order and the dynamics of the dendritic liquid crystal organo-siloxane tetrapodes determined using dielectric spectroscopy”, *Phys. Rev. E (PRE)*, **73**, 051702 (2006).
- A14.** K. Merkel, A. Kocot, R. Wrzalik, J. Ziolo, „Origin of the liquid-liquid phase transition for trans-1,2-dichloroethylene using Ir spectroscopy”, *J. Chem. Phys (JCP)*, **129**, 074503 (2008).

- A15.H5.** M. Nagaraj, K. Merkel, J.K. Vij, A. Kocot, “Macroscopic biaxiality and electric field induced rotation of the minor director in the nematic phase of bent – core liquid crystal”, *Europhys. Lett. (EPL)* **91**, 66002-6 (2010).
- A16.** K. Merkel, R. Henryk, “FTIR Study and Mechanical Properties of Cellulose Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites”, *J. Biobased. Mater. Bio. (JBMB)* **6**(4), 399, (2012).
- A17.H6.** K. Merkel, M. Nagaraj, A. Kocot, A. Kohlmeier, G.H. Mehl, J.K. Vij, „Biaxial order and a rotation of the minor director in the nematic phase of an organo-siloxane tetrapode by the electric field”, *J. Chem. Phys. (JCP)* **136**, 094513 (2012).
- A18.** J. Lenża, K. Merkel, H. Rydarowski, “Comparison of the effect of montmorillonite, magnesium hydroxide and a mixture of both on the flammability properties and mechanism of char formation of HDPE composites”, *Polym. Degrad. Stabil. (PDS)* **97**, 12, 2581-2593, (2012).
- A19.** E. Hylewska, A. Kocot, K. Merkel, R. Wrzalik, “Critical behaviour of the smectic A*–C* phase transition and electroclinic effect of ferroelectric liquid crystals with terphenyl rigid core”, *Phase Transit. (PT)*, **86**, 959 (2013).
- A20.** K. Merkel, H. Rydarowski, J. Kazimierzak, A. Bloda, “Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibres isolated from waste plant biomass such as hemp”, *Composites: Part B*, **67** 138 (2014).
- A21.H7.** R. Balachandran, V.P. Panov, J.K. Vij, G. Shanker, C. Tschierske, K. Merkel, A. Kocot, “Dielectric and electro-optic studies of a bimesogenic liquid crystal composed of bent-core and calamitic units”, *Phys. Rev. E (PRE)*, **90**, 032506-1 (2014).
- A22.** K. Merkel, A. Kocot, J.K. Vij, P.J. Stevenson, A. Panov, D. Rodriguez, “Anomalous temperature dependence of layer spacing of de Vries liquid crystals: Compensation model”, *App. Phys. Lett. (APL)*, **108**, 243301 (2016).
- A23.** K. Merkel, J. Lenża, H. Rydarowski, A. Pawlak, R. Wrzalik “Characterization of structure and properties of polymer films made from blends of polyethylene with poly(4-methyl-1-pentene)”, *J. Mater. Res. (JMR)*, **32**, 451 (2017).
- A24.** A. Kocot, T.S. Perova, K. Merkel, J.K. Vij, V. Swaminathan, S.P. Sreenilayam, N. Yadav, V.P. Panov, P.J. Stevenson, A. Panov, D. Rodriguez “Observation of de Vries behavior in SmA* phase of a liquid crystal using polarised Raman scattering and infrared spectroscopy”, *J. Chem. Phys. (JCP)*, **147** (9), 094903 (2017).
- A25.** M. Gierek, K. Kuśnierz, P. Lampe, G. Ochała, J. Kurek, B. Hekner, K. Merkel, J. Majewski, “Absorbable sutures in general surgery - Review, available materials, and optimum choices” *Polski Przegląd Chirurgiczny/ Polish Journal of Surgery (PJS)*, **90** (2), 34 (2018).
- A26.** K. Merkel, “Layer contraction of smectic liquid crystals and the compensation model” *Phase Trans. (PT)*, **91** (9-10), 1000 (2018).
- A27.H8.** K. Merkel, A. Kocot, J.K. Vij, G. Shanker, “Distortions in structures of the twist bend nematic phase of a bent-core liquid crystal by the electric field” *Phys. Rev. E, (PRE)*, **98** (2), 022704 (2018).
- A28.** K. Merkel, A. Kocota, C. Welch, G. H. Mehl “Soft modes of the dielectric response in the twist-bend nematic phase and identification of the transition to nematic splay bend

phase in the CBC7CB dimer” *Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP)* (2019) *po recenzjach oczekuje na decyzję edytora* <https://arxiv.org/abs/1812.06838>

- D1.H4.** A. Kocot, K. Merkel, M. Sufin, J.K. Vij, G. Mehl “The orientational order and the dynamics behaviour of the liquid crystalline organo-siloxane multipodes determined using infrared and dielectric spectroscopy”, in „*Dielectric properties of liquid crystals*”, Research Signpost, Editors: Z. Galewski & L. Sobczyk, 217-253 ISBN, 9, pp: 218-253 (2007).
- D2.** K. Merkel, J. Lenza, H. Rydarowski: *Polimery i kompozyty konstrukcyjne*, „Wytwarzanie i modyfikacje tworzyw termoplastycznych wzmocnionych włóknami celulozowymi z makulatury“, Praca zbiorowa pod red. G. Wróbla, Wydawnictwo Logos Press., ISBN 978-83-60917-05-3, s. 275-283 (2011).
- D3.** K. Merkel, H. Rydarowski, Biorozpadalne kompozycje polimerowe do zastosowań agrotechnicznych” *Materiały Kompozytowe. Technologie*, 3, 55 (2015).

Informacje szczegółowe związane z wyżej wymienionymi pracami: impact factor, punkty MNiSW, liczba cytowań, autorzy, dokumentacja z bazy danych Web of Science, znajdują się w załączniku 6.

Krótkie podsumowanie

Lp.	Wykaz osiągnięć	Przed doktorem	Po doktoracie	Łącznie
1.	Prace znajdujące się w bazie Journal Citation Reports	4	23	27
2.	Inne prace	--	3	3
3.	Formalny udział w projektach badawczych	3	20	23
4.	Patenty krajowe	--	3	3
5.	Liczba cytowań z/bez autocytowań (WoS)	7/5	412/389	419/394
6.	Liczba cytowań średnio na pracę (WoS)	1.75	17.91	15.52
7.	Impact Factor prac (WoS)	2.51	57.45	59.96
8.	Liczba punktów MNiSW	65	624	689
9.	Index Hirsha (WoS)	1	10	11

25.04.2018

Katarzyna Merkel