



Akademia WSB

dr hab. Aleksander Dawid prof. AWSB

Katedra Transportu i Informatyki

Ul. Cieplaka 1c, 41-300 Dąbrowa Górnicza

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Violetty Raczyńskiej
pod tytułem “Badanie własności warstw ciekłokrystalicznych wybranych cyjanobifenyli
na powierzchniach nanostruktur węgla i azotku boru metodą symulacji
komputerowych.”**

Tematyka pracy doktorskiej mgr Violetty Raczyńskiej ściśle związana jest ze sterowaniem spolaryzowaną wiązką promieniowania elektromagnetycznego w zakresie widzialnym za pomocą pola elektrycznego. Jednym z materiałów pozwalających na tego typu sterowanie wiązką światła jest ciekły kryształ, który tworzą molekuly należące do grupy cjanobifenyli. Jednakże, aby można mówić o jakiejś praktycznej implementacji własności ciekłych kryształów w postaci gotowego urządzenia, najpierw trzeba je osadzić na jakimś podłożu. Autorka tej pracy podjęła się trudnego zadania przebadania własności molekuł wykazujących własności ciekłokrystaliczne z grupy nCB osadzonych na podłożu z grafenu, heksagonalnego borku azotu i nanorurek węglowych. Badania zostały przeprowadzone w warstwie interfejsu *mezogen-substrat* dla układu warstwy ciekłokrystalicznej zamkniętej z dwóch stron substratem, jak i dla dwóch warstw ciekłokrystalicznych znajdujących się po obu stronach podłoża.

Jako metoda badawcza wybrane zostały symulacje komputerowe. Znaczący rozwój technik obliczeniowych wraz ze wzrostem wydajności współczesnych systemów komputerowych pozwala na symulowanie na poziomie cząsteczkowym złożonych systemów molekularnych. W tej pracy kompozyty badane były przy użyciu metody symulacji trajektorii ruchu cząstek w zależności od kroku czasowego zwanej dynamiką molekularną. Ta metoda badawcza pozwala na wielokrotne powtarzanie eksperymentu w zmienionych symulowanych

warunkach fizyko-chemicznych. Symulacje komputerowe pozwalają na znacząco redukcję kosztów związanych z badaniami, a ponadto ze względu na mikroskopowy wgląd pozwalają na wyciąganie wniosków teoretycznych w formułowaniu nowych twierdzeń.

Celem badawczym pracy są właściwości fizyczne cienkich warstw ciekłokrystalicznych na powierzchniach składających się nanostruktur węglowych lub azotku boru. Cel ten wpisuje się znakomicie w najnowsze trendy obserwowane w naukach fizycznych, chemicznych i naukach o materiałach. Pani Violetta Raczyńska jest współautorką 11 prac naukowych o zasięgu międzynarodowym. Trzy z tych prac indeksowane są w bazie Web of Science. Z tematem prezentowanym w tej rozprawie doktorskiej jest bezpośrednio związanych sześć publikacji. Najnowsza publikacja ukazała się we wrześniu 2023 w prestiżowym czasopiśmie Physical Review E. Zawartość pisemna rozprawy doktorskiej składa się zasadniczo z 4 rozdziałów obejmujących materiały, metodologię badań, badane układy oraz prezentację wyników.

W rozdziale 2 pracy przedstawione są badane materiały. Rozdział ten podzielony jest na trzy podrozdziały. W pierwszym podrozdziale znajdujemy informacje o podstawowych stanach skupienia materii. Autorka stara się w przystępny sposób wyjaśnić występowanie dodatkowego stanu skupienia jakim jest faza ciekłokrystaliczna. Píše, że cząsteczki poruszają się losowo, jednak mają pewną orientację. Wskazuje, że warunkiem aby substancja mogła być w fazie ciekłokrystalicznej jest to, aby miała silnie anizotropowy kształt. Pojęciowo, może to wskazywać na materię jako całość. Lepszym tutaj określeniem ogólnym byłoby wskazanie na substancję, której budulcem są cząstki o silnie anizotropowym kształcie. Autorka ilustruje przykład fazy ciekłokrystalicznej w postaci pudełka w którym znajdują się ołówki. Ze względu na kształt obiektów znajdujących się w pudełku łatwiej jest je przesuwac niż obracać. W podrozdziale tym wyjaśniona też jest sprawa przejść fazowych w ciekłych kryształach. Autorka na rysunku 2.1 przedstawiła molekuly z grupy nCB, których dotyczy ta dysertacja. Dalej omówione zostały rodzaje faz ciekłokrystalicznych, takie jak faza nematyczna oraz grupa faz smektycznych. W dalszej części tego podrozdziału dowiadujemy się o własnościach ciekłych kryształów, takich jak anizotropowa lepkość i zdolność skręcania polaryzacji światła. Pod koniec tego podrozdziału Autorka wymienia zastosowania ciekłych kryształów. Podrozdział 2.2 poświęcony jest substratom. W pierwszej kolejności przedstawione są alotropowe odmiany węgla takie jak nanorurki węglowe i grafen. Z podrozdziału tego dowiadujemy się jak wyglądają struktury tych odmian alotropowych węgla, jakie mają właściwości oraz w jaki sposób są otrzymywane. W rozprawie tej

nanorurki węglowe oraz grafen traktowane są jak substraty niepolarne. Jako substrat polarny Autorka wybrała heksagonalny azotek boru, dla którego opisała metody otrzymywania oraz własności. Podrozdział 2.3 jest przeglądem dotychczas wykonanych badań w zakresie symulacji ciekłych kryształów w ograniczonej objętości. Autorka uwydatnia wyniki badań z własnych prac naukowych dotyczące efektu „odd-even”, który polega na zależności własności n-cyjanobifenylu od parzystej lub nieparzystej liczby atomów węgla w ogonie węglowodorowym tych molekuł. Efekt ten występuje wyraźnie w przypadku podłoża z nanorurek węglowych, a znacznie słabiej w przypadku nanorurek borowo-azotowych. Wprowadzenie polarnego substratu prowadzi do znacznego zwiększenia stopnia uporządkowania nematycznego przy jednoczesnym zmniejszeniu się wartości stałej dielektrycznej, co wynika z dominującej antyrównoległej orientacji mezogenów.

W rozdziale 3 opisana jest metodologia symulacji komputerowych użytych w ramach badań objętych tą rozprawą doktorską. We wstępie do tego rozdziału znajdziemy trochę historii symulacji komputerowych, jak wygląda podział symulacji komputerowych układów molekularnych oraz powód dla którego stosujemy symulacje komputerowe. W podrozdziale 3.1 opisana jest metoda symulacji zwana dynamiką molekularną (MD). Przedstawione w nim są równania ruchu w ujęciu Lagrange’a, Newtona i Hamiltona. Następny podrozdział omawia algorytm Velocity Verlet całkowania równań ruchu. Badania przeprowadzane w tej pracy wykonywane były w dużej mierze przy stałej temperaturze, dlatego wymagały termostatu. W podrozdziale 3.3 opisana jest dynamika ruchu Langevina z wykorzystaniem termostatu Brungera-Brooksa-Karplusa. Wszystkie algorytmy w pracy opisane zostały z użyciem formuł matematycznych. Podrozdział 3.4 opisuje potencjał oddziaływania w badanych układach w sposób ogólny z uwzględnieniem oddziaływań wielociałowych. Pod koniec tego podrozdziału autorka zapomniała wstawić rysunek pokazujący oddziaływania dwu, trój i czterocząstkowe. Następny podrozdział 3.5 opisujący potencjał CHARMM przedstawia równania opisujące składowe potencjału oddziaływania dla poszczególnych atomów w molekułach. Kolejny podrozdział opisuje model molekuly z rodziny nCB używany w przeprowadzonych symulacjach. Dowiadujemy się tutaj, że grupy CH, CH₂ i CH₃ traktowane są w przybliżeniu modelu united-atom, czyli odpowiednio sparametryzowane sferyczne miejsca interakcji. Pytanie na ile takie uproszczenie nie zmienia wyników symulacji? Dodatkowo podłoża były traktowane jako bryły sztywne, co też może zmieniać nieznacznie wyniki symulacji. W podrozdziale 3.7 opisane zostały badane wielkości fizyczne, takie jak odchylenie średnio kwadratowe, współczynnik dyfuzji, funkcja autokorelacji momentu dipolowego, relaksacja

momentu dipolowego, director próbki, parametr porządku P_2 czy indeks Lindemana. Jedyne czego trochę brakuje dla czytelnika to metody jak wyznaczyć wektor własny odpowiadający najwyższej wartości macierzy własnej Q .

Rozdział 4 opisuje badane układy. Dowiadujemy się z niego na początku z jakich narzędzi korzystała Autorka rozprawy doktorskiej do symulacji komputerowej MD. Dowiadujemy się jakie wersje programu NAMD zostały użyte w badaniach, bez informacji o tym na jaką jednostkę obliczeniową było przeznaczone oprogramowanie, chodzi tutaj głównie o CPU czy GPU. Poza tym nie wiemy dla jakiego systemu operacyjnego było to oprogramowanie. To samo dotyczy oprogramowania VMD do generowania i wizualizacji systemów molekularnych. Dalej autorka opisuje parametry symulacji. Píše, że we wszystkich symulacjach użyto periodyczne warunki brzegowe bez wyjaśnienia tego pojęcia. W dalszych podrozdziałach opisane są dokładne parametry symulacji dla układów molekularnych;

1. 5CB umieszczonych pomiędzy warstwami grafenowymi,
2. 5CB umieszczonych pomiędzy nanorurkami węglowymi,
3. 5CB we wnękach o różnej wysokości i różnym typie podłoża,
4. nCB we wnękach o różnej wysokości i różnym typie podłoża.

Badania wykonywane były na dwóch rodzajach kompozytów. W pierwszym rodzaju materiał ciekłokrystaliczny umieszczony był pomiędzy dwoma warstwami substratu oznaczonych skrótem DSBS (skrót bez rozwinięcia). W drugim rodzaju kompozytów materiał ciekłokrystaliczny umieszczony był na obu powierzchniach substratu i oznaczony skrótem PBS (skrót bez rozwinięcia).

Dyskusja wyników badań przeprowadzonych przy pomocy symulacji komputerowych rozpoczyna się w rozdziale 5. Na pierwszym wykresie widzimy wyniki zależności indeksu Lindemana od odległości między warstwami grafenowymi. W podpisie pod rysunkiem nie ma informacji w jakiej temperaturze wykonane zostały pomiary. Autorka, aby odpowiedzieć na pytanie dlaczego w mniejszych lub większych odległościach jest większa ruchliwość 5CB proponuje do dalszej analizy wykresy obrazujące profile gęstości molekuł pomiędzy warstwami grafenowymi. Mimo, że rysunki są dość małe i trudno odczytać jednostki analiza wyników jest właściwie przeprowadzona i dodatkowo udokumentowana rzutami w płaszczyźnie XZ (Rys. 5.3). Brakuje tutaj jednak dla pogłębienia analizy wyników obliczeń parametru porządku. Następnie w podrozdziale 5.2 przedstawione są wyniki badań właściwości molekuł 5CB umieszczonych pomiędzy nanorurkami węglowymi. Rozkład

molekuł 5CB badany był przez analizę profili gęstości tych molekuł w zależności od odległości pomiędzy nanorurkami w macierzy oraz od temperatury. Wnioski z tych badań wskazują na formułowanie się warstw ciekłego kryształu na nanorurkach jak i w szczelinach pomiędzy nimi. Dodatkowo zwiększanie temperatury wyraźnie prowadzi do desorpcji molekuł 5CB z powierzchni nanorurki węglowej. Drobnym mankamentem prezentacji wyników profili gęstości jest opis rysunku i oznaczenie jednostek na osi X. Następne badania przeprowadzone dla tego układu miały sprawdzić stabilność fazy nematycznej. W tym celu wykonane zostały obliczenia parametru porządku i indeksu Lindemanna w zależności od temperatury. Badania te wykazały, że faza nematyczna pozostaje stabilna nawet dla temperatury 350 K. Nie wykryto nieciągłości w indeksie Lindemanna, co zinterpretowano jako brak przejść fazowych w układzie. Dodatkowo wykonano obliczenia współrzędnych kartezyjskich directora układu. Pytanie czy ten director liczony był dla całego układu tzn. 5CB + CNT czy tylko dla 5CB. Na wykresie 5.6 brakuje jednostek w jakich było to liczone lub wyjaśnień z tym związanych w pracy doktorskiej. W następnym podrozdziale opisane są wyniki badań wpływu warunków geometrycznych i substratu na własności mezogenu. Badania te zostały wykonane na pojedynczej warstwie substratu PBS i podwójnej warstwie DSBS. Analiza profili gęstości wykazała zwiększoną gęstość warstw 5CB najbliższych powierzchni grafenu lub azotku boru. Mała nieścisłość w odniesieniu do skrótów jest między oznaczeniem w tabeli 5.1 warstwy grafenowej jako GRA a w tekście jako GS. Na rysunku 5.9 przedstawiono przekroje warstw 5CB zaadsorbowanych na powierzchni grafenu. Optycznie dość ciężkie jest stwierdzenie różnicy we wielkości domen pomiędzy rysunkiem 5.9a a 5.9b, co sugeruje treść pracy doktorskiej. Fakt lepszego uporządkowania ciekłego kryształu w warstwach przyległych do substratu potwierdza wyliczony parametr porządku P2. W przypadku substratu polarnego BNS parametr porządku jest niższy, co Autorka tłumaczy silniejszymi oddziaływaniami Van der Waalsa ciekłego kryształu z azotkiem boru. Dalej w ramach tych badań analizowana jest dynamika układu poprzez obliczenia odchylenia średniokwadratowego i współczynnika dyfuzji. Wnioskiem z tych badań jest zwiększanie się ruchliwości molekuł 5CB w zależności od temperatury jak i od ilości warstw na powierzchni substratu. Dalsza część badań poświęcona jest własnościom dielektrycznym warstw ciekłego kryształu na powierzchni substratu polarnego i niepolarnego. W pracy tej wykazano, że aktywacja reorientacyjna jest wyższa dla mniejszych szczelin, a niższa dla większych szczelin oraz, że jest ona wyższa w przypadku substratu polarnego niż substratu niepolarnego, co uzasadnia dodatkowo tezę o silniejszych oddziaływaniach w przypadku podłoża z azotku

boru. Ostatni podrozdział związany z dyskusją wyników poświęcony jest badaniu wpływu długości molekuł z szeregu nCB na dynamikę i strukturę mezogenów w ograniczonej objętości, gdzie $n = 5, 6, 7, 8$. Opis tych badań Autorka rozpoczyna od wyjaśnienia rozbieżności w profilach gęstości dla 5CB z poprzednich badań, a 6CB w bieżącej analizie. Dzięki niewielkiej niedokładności w określeniu rozmiaru układu $d = 22 \text{ \AA}$ udało się pokazać jak niewiele potrzeba, aby uformowała się nowa warstwa ciekłego kryształu. W pracy wykazano, że dla szczeliny o identycznym rozmiarze cała badana rodzina nCB sformułowała taką samą ilość warstw. Osiągnięciem w tych badaniach symulacyjnych było wychwycenie efektu „odd-even” na podstawie obliczonego parametru porządku. Zarówno dla poszczególnych warstw jak i dla całego materiału ciekłokrystalicznego między powierzchniami grafenowymi udowodniono, że parametr porządku faktycznie przyjmuje większą wartość dla nieparzystej ilości węgla w ogonie węglowodorowym molekuł nCB. Obliczenia związane z energią aktywacji relaksacji reorientacyjnej potwierdziły także występowanie efektu „odd-even”. Efekt ten nie wystąpił w przypadku obliczonych współczynników dyfuzji.

W tekście pracy znajduje się trochę błędów typograficznych. Często można zauważyć opisy na rysunkach i w tabelach w języku angielskim. Bardzo mała czcionka, którą jest napisana praca też nie ułatwia jej czytania. W przypadku rysunków składających się z 16 wykresów, ciężko jest odczytać opisy.

Podsumowując, praca jest bardzo wartościowa i wnosi swój wkład w badanie warstw mezogenu na powierzchniach różnych substratów, mimo drobnych błędów typograficznych w tekście. Dużym wsparciem dla tej pracy jest także najnowsza publikacja Autorki w czasopiśmie Physical Review E. Badaniami tymi były, są i z pewnością będą zainteresowane firmy produkujące wyświetlacze LCD. Z tych powodów wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr Violetty Raczyńskiej do dalszego etapu przewodu doktorskiego.

Aleksander Dawid
Dąbrowa Górnicza, 22 Września 2023

Aleksander David