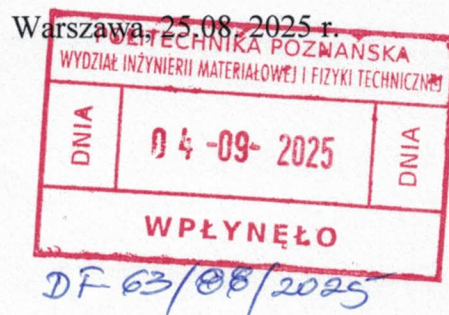


Prof. dr hab. inż. Janusz PARKA
Instytut Fizyki Technicznej
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2
e-mail: janusz.parka@wat.edu.pl



RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Stachery - Molendy

„Samoorganizacja wybranych dyskotycznych ciekłych kryształów pochodnych benzo-triazin i trójfenyli tworzących warstwy Lungmira na granicy faz powietrze-woda i na podłożach stałych”

1. Wprowadzenie i przedmiot recenzji

Recenzja niniejszej rozprawy doktorskiej została wykonana na zlecenie Dziekana Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej dr hab. Mirosława Szybowicza, prof. PP. Promotorem pracy doktorskiej mgr inż. Justyny Stachery – Molendy jest prof. dr hab. Tomasz Martyński, a promotorem pomocniczym dr Ewa Chrzumnicka.

Według obserwacji i wiedzy recenzenta w ostatnich latach w inżynierii materiałowej pojawia się coraz więcej prac odnoszących się do badań właściwości materiałów, w których rozpatruje się fizyczne zagadnienia oddziaływania na poziomie molekularnym i kwantowym. Jest to związane ze stosowanymi coraz powszechniej technologiami w skali „nano”. Stosowane obecnie zaawansowane metody inżynierii materiałowej pozwalają na projektowanie, symulowanie i wytwarzanie materiałów o zadanych właściwościach fizykochemicznych. Praca Doktorantki wpisuje się w trend tych badań.

Praca doktorska mgr inż. Justyny Stachery – Molendy dotyczy badania zachowania się cienkich warstw dyskotycznych ciekłych na granicy faz powietrze woda i na podłożach stałych kryształów.

Dyskotyczne ciekłe kryształy należą do grupy związków organicznych, których molekuly w swojej strukturze posiadają sztywny, płaski rdzeń aromatyczny oraz elastyczne łańcuchy alkilowe. W stężonych roztworach wykazują zdolność do organizowania się w kolumny. Dyskotyczne ciekłe kryształy, które w swojej strukturze posiadają paramagnetyczny rdzeń, są szczególnie interesujące ze względu na ich unikalne właściwości fizykochemiczne.

Istotnym dla Doktorantki było uzyskanie informacji w brakujących aspektach wiedzy w grupie związków wykazujących właściwości dyskotycznych ciekłych kryształów uformowanych w struktury mono- i wielowarstwowe. Do badań zostały wybrane pochodne benzo[e][1,2,4] triazin-4-ylo z rdzeniem paramagnetycznym, wykazujących zdolność do formowania uporządkowanych faz kolumnowych.

2. Zakres pracy i ocena merytoryczna

Celem pracy było zbadanie właściwości i analiza organizacji molekularnej w cienkich warstwach oraz wpływ struktury molekuł na ich zachowanie na granicy faz i po transferze na podłoża stałe.

W pracy brak jest jednoznacznie postawionej tezy badawczej, co zdaniem recenzenta jest pożądanym elementem rozprawy doktorskiej (Ph. D. Thesis). Można by co prawda przyjąć, że ta teza jest tezą domyślną i jej udowodnienie zostało zastąpione szczegółowym określeniem celów wyznaczonych w pracy.

Układ rozprawy jest klasyczny. Rozprawa liczy 182 strony. Zawiera 105 często wielopanelowych rysunków i zdjęć oraz 24 tabele. Cytowanych jest 141 pozycji bibliograficznych. Rozprawa podzielona jest na cztery rozdziały. Ponadto zawiera spis treści oraz wykaz używanych w pracy skrótów i symboli wraz z objaśnieniami.

W rozdziale pierwszym przedstawione zostały zagadnienia związane z zakresem badań podejmowanym w rozprawie. Autorka podaje podstawowe informacje literaturowe i umiejscowienie badań własnych na tle doniesień literaturowych. Literatura dotycząca tematu pracy, zdaniem recenzenta, dobrana jest poprawnie, a cytowania prac właściwe. Przedstawiona analiza zagadnień podejmowanych w pracy w oparciu o dane literaturowe świadczy o prawidłowym rozpoznaniu tematyki badawczej i w tym kontekście dobrym osadzeniu tematyki jej pracy doktorskiej. Doktorantka dokładnie rozpoznała problem badawczy i przygotowała się do realizacji zamierzonych badań. Przedstawiony cel i zakres pracy został dokładnie zdefiniowany.

W tym rozdziale zawarte zostały również podstawowe informacje dotyczące dyskotycznych ciekłych kryształów, ich uporządkowania oraz budowy w zależności od rodzaju rdzenia i występowania faz. Opisane zostały podstawy fizyczne techniki Langmuira, Langmuira-Blodgett i Langmuira-Schaefera. Omówiono także wstępnie metody charakteryzacji utworzonych mono- i wielowarstw, termodynamikę warstw Langmuira, zastosowanie mikroskopu kąta Brewstera, spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej, mikroskopu konfokalnego, a także mikroskopu sił atomowych. Wskazano tu na także na przyszłe możliwości aplikacyjne, chociaż dla badanych związków zdefiniowane są one zdefiniowane bardzo ogólnie.

W rozdziale drugim zostały opisane badane materiały, sposób przygotowania próbek, a także wykorzystywane w pracy metody eksperymentalne. W tym rozdziale, zdaniem recenzenta, Doktorantka podała wiele informacji, które są oczywiste np. schemat biegu wiązki światła w spektrofotometrze Cary (str. 83), schemat mikroskopu AFM (str. 85) i inne. Te informacje wydają się zbyt oczywiste i niekoniecznie należało je umieszczać w pracy. Wystarczałoby podanie typu urządzenia.

W rozdziale trzecim (str. 87 do 152) opisane zostały wyniki badań własnych i ich interpretacja. Przedstawione zostały rezultaty dotyczące badanych dyskotycznych ciekłych kryształów zarówno z paramagnetycznym rdzeniem jak i bez oraz pochodnej barwnika perylenowego w warstwach Langmuira i Langmuira-Schaefera. Charakterystykę uzupełniły wyniki badań tekstur warstw Langmuira z użyciem mikroskopu kąta Brewstera, kąta zwilżania,

spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej, właściwości emisyjnych i tekstur warstw Langmuira-Schaefera za pomocą mikroskopu konfokalnego oraz mikroskopii sił atomowych. Zdaniem recenzenta, dobór technik charakteryzacji nanomateriałów badanych przez Doktorantkę jest wszechstronny. Świadczy o dobrym przygotowaniu badawczym i umiejętności interpretacji wyników badań pochodzących z różnych technik badawczych.

Rozdział 4 stanowi podsumowanie uzyskanych rezultatów. Opisane zostały w nim wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Uzyskane w pracy wyniki badań są spójne i dobrze, wręcz skrupulatnie udokumentowane. Metody badawcze, ich opis, interpretacja wyników i wyciągane na ich podstawie wnioski są prawidłowe. Należy podkreślić szeroki zakres i dobre opanowanie przez Doktorantkę wielu metod badawczych.

Wykonana została bardzo dokładna charakteryzacja badanych dyskotycznych ciekłych kryształów z rdzeniem paramagnetycznym i bez tego rdzenia, w tym z barwnikiem fluoryzującym będącym pochodną perylenu. Doktorantka zbadała zdolności dyskotycznych ciekłych kryształów do tworzenia uporządkowanych warstw monomolekularnych na granicy faz powietrze-woda i możliwości przenoszenia ich na podłoża stałe. Wykonana została analiza zdolności badanych związków dyskotycznych do tworzenia regularnych wielowarstw molekularnych na powierzchni kwarcu i krzemu. Barwnik umożliwił przeprowadzenie badań nad strukturą oraz organizacją wielowarstw z osadzonych naprzemiennie monowarstw dyskotycznego ciekłego kryształu i barwnika perylenowego, a także mieszanin dwuskładnikowych o kontrolowanym stosunku molowym składników.

Doktorantka wykonała analizę fluorescencyjną i zarejestrowała widma emisji, wzbudzenia oraz obrazowanie metodą mikroskopii konfokalnej. Określony został stopień hydrofilowości warstw. Przeprowadzone zostały pomiary kąta zwilżania mono- i wielowarstw. Za pomocą AFM wykonana została analiza topografii badanych powierzchni z nananometrową rozdzielczością. Pomiary potencjału powierzchniowego pozwoliły Doktorantce na określenie zachowania się molekuł na poszczególnych etapach sprężania warstw materiału.

3. Uwagi ogólne, szczegółowe i dyskusyjne

Praca napisana jest zrozumiałym, technicznym językiem. Redakcja pracy jest składna i przejrzysta. W tekście rozprawy recenzent znalazł nieliczne, głównie edytorskie błędy, które z obowiązku przytaczam w dalszej części recenzji.

Recenzent ma obowiązek przedstawić również uwagi krytyczne, wskazujące choćby na to, że istotnie zapoznał się z przedstawianą pracą. Dlatego też poniżej przedstawiam spostrzeżenia, które nasunęły mi się podczas lektury niniejszej rozprawy. Chciałbym, aby Autorka rozprawy, przynajmniej do niektórych z nich ustosunkowała się w części obrony lub części poświęconej odpowiedziom recenzentów.

Recenzent uważa, że rozdziały pierwszy i drugi są zbyt rozbudowane i zawierają wiele informacji, które nie są konieczne do zamieszczania ich w pracy. Raz jeszcze podkreślę, że dotyczy to głównie opisu urządzeń jakie były używane do charakteryzacji właściwości badanych materiałów np. opis i schemat mikroskopu do obserwacji pod kątem Brewstera (str. 53), definicji jak np. absorpcja (str. 59 i 82), opisu typowych procesów fizycznych np. diagram Jabłońskiego (str. 63). Te oczywiste i ogólnie znane informacje niepotrzebnie zwiększają, zdaniem recenzenta, objętość rozprawy. W tym miejscu chciałbym przypomnieć, że rozprawa

doktorska stanowi publikację naukową i jej redakcja jest również bardzo ważna tak jak i uzyskane wyniki.

1. Z niektórymi stwierdzeniami Autorki pozwolę się nie zgodzić: np. na str. 35 Autorka stwierdza, że dyskotyczne ciekłe kryształy odgrywają istotną rolę we współczesnych technologiach. Według wiedzy recenzenta, niezupełnie tak jest, ponieważ dyskotyczne ciekłe kryształy odgrywają obecnie raczej niszową rolę w zastosowaniach zwłaszcza w porównaniu z typowymi nematycznymi ciekłymi kryształami. Zastosowania np. jako folie kompensacyjne, elementy organicznych diod elektroluminescencyjnych lub jako anizotropowe półprzewodniki organiczne, to dotychczas bardziej pomysły badawcze niż realne zastosowania,
2. Na str. 31 Doktorantka pisze przytaczając pozycję literaturową [43], że „w oparciu o technikę elipsometrii czy też generację drugiej harmonicznej” można rozróżniać obszary sprężania monowarstwy. Ponieważ technika elipsometrii jest raczej powszechnie dostępna powstaje pytanie dlaczego Doktorantka nie skorzystała z tej techniki, chociaż z wiedzy recenzenta wynika, że w odniesieniu do monowarstw interpretacja uzyskanych wyników jest trudna lub co najmniej złożona. Czy to jest odpowiedź?
3. Na str. 36 Autorka zawarła stwierdzenie, „kwaśne przedziały komórkowe”. Mimo poszukiwań internetowych recenzent nie mógł znaleźć, co ten termin oznacza, więc mam prośbę do doktorantki o wyjaśnienie użytego określenia.
4. Zapis wzoru 1.14 (równanie izotermi Gibbsa, str. 47) dotyczący opisu warstw na granicy faz jest dla recenzenta niezrozumiały mimo, że jak rozumiem jest cytowany zgodnie z pozycją literaturową [74]. Jest to o tyle ważne, że jak podaje Autorka ma on bardzo duże znaczenie dla fizykochemii powierzchni. Proszę o wyjaśnienie tego zapisu.
5. Mimo dokładnego opisu preparatyki powierzchni recenzent nie znalazł informacji o tym jak np. powierzchnia kwarcu była sprawdzana przed naniesieniem warstw. Są informacje, że została poddana procesom obróbki chemicznej (str. 79), lecz nie ma odniesienia, o jakości samej powierzchni oraz jakiego rodzaju były podłoża kwarcowe, np. tzw. orientacja „z” lub inna np. polikrystaliczne szkło kwarcowe. Wydaje się, że rodzaj i jakość tej powierzchni mogłyby być istotne dla uzyskanych wyników, mimo, że podłoża te były pokrywane roztworem polimeru o grubości ok. 30 nm. Podobna sytuacja dotyczy podłoży krzemowych (oporność, orientacja, itp.). Zbadanie powierzchni przed nanoszeniem warstwy polimeru np. metodą AFM wydaje się być wskazane w celu kontroli jakości. Być może jednak parametry powierzchni użytych podłoży nie były tak istotne dla uzyskanych wyników. Proszę o ustosunkowanie się Doktorantki do tego problemu.
6. Doktorantka używa pojęć agregaty typu J (str. 74) i typu H (str. 114). Są to fazy kolumnowe. Ogólnie mówiąc różnią pasmami absorpcji. Chciałbym się dowiedzieć jaki fizyczny mechanizm odpowiada za różnicę w pasmach absorpcji tych dwóch typów agregatów, ponieważ w pracy takiej informacji nie znalazłem.
7. Niektóre błędy edytorskie, np., str. grupę polarna, a powinno być grupę polarną (str. 47). Niefortunne sformułowania, np. „w oparciu o uzyskane wnioski można wnioskować” (str. 156). Zastosowana technika pomiarowa (str. 159) zapewniła płaskie ułożenie rdzeni..., itd. Technika raczej nie może, zdaniem recenzenta, „zapewnić ułożenia molekuł, lecz je pokazać, zmierzyć, itp.” Podobnych błędów jest jeszcze kilka, ale nie będę ich przytaczał bo są naprawdę nieznaczące. Ogólnie do strony edytorskiej nie mam większych zastrzeżeń.

8. W podsumowaniu mgr inż. Justyna Stachera – Molenda stwierdza wielokrotnie, że zaobserwowała takie lub inne zachowanie badanych struktur oraz że zostały zamierzone takie lub inne ich właściwości. W tych, niewątpliwie słusznych stwierdzeniach będących wynikiem określonych zastosowanych procedur badawczych zabrakło recenzentowi głębszych wyjaśnień dlaczego uzyskano taki a nie inny wynik. Chodziłoby w tym przypadku o głębszą interpretację zaobserwowanych zjawisk lub choćby postawienie hipotezy, jakie zjawiska fizyczne spowodowały taki lub inny zaobserwowany efekt.

4. Podsumowanie

Dorobek publikacyjny Doktorantki to udział w 3 współautorskich pracach, w których mgr inż. Justyna Stachera – Molenda nie jest autorem głównym. Są to publikacje w czasopiśmie indeksowanych o zasięgu światowym, a w jedna w wysoko punktowanym czasopiśmie Scientific Report. Jeśli przyjąć, że kolejność autorów świadczy o ich umownym wkładzie pracy przy uzyskaniu wyników i ich publikacji, to dorobek publikacyjny Doktorantki jest bardzo skromny. Jest to główna uwaga recenzenta. Analizując wyniki pracy wydaje się, że przynajmniej niektóre wyniki uzyskane w pracy mogłyby zostać opublikowane. Dlaczego tego nie Autorka nie zrobiła? W pracy brak też informacji czy Doktorantka uczestniczyła w realizacji jakiegoś projektu badawczego, co zwykle w realizacji pracy doktorskiej jest wskazane, a nawet niezbędne. Z powodu braku w pracy takiej informacji przyjmuję, że w trakcie realizacji pracy doktorskiej Doktorantka nie brała udziału w projektach badawczych związanych z tematyką pracy.

Wnioski wynikające z przeprowadzonych badań liczą 7 stron (str. 153-159). Ponieważ są one umieszczone w końcowej części pracy stąd dość trudno je odnieść do poszczególnych elementów pracy. Być może lepiej byłoby przy poszczególnych fragmentach badań zamieścić wnioski częściowe. Zdaniem recenzenta, zbyt mało natomiast jest szerszej interpretacji tych wniosków i ewentualnych uogólnień oraz uzasadnień typu dlaczego uzyskano taki lub inny wynik. Brak jest również szerszego odniesienia uzyskanych rezultatów do wyników podobnych badań opisanych w literaturze, czyli tego co zrobili inni i jak się mają rezultaty badań Doktorantki do tych podobnych prezentowanych w literaturze. W związku z tym w podsumowaniu zauważam pewien kontrast w stosunku do rozdziału pierwszego i drugiego, gdzie Doktorantka bardzo szeroko powołuje się na prace innych autorów, a więc należy przypuszczać, że wyniki tych prac zna. Analiza tych rozdziałów wskazuje na bardzo dobre zorientowanie mgr inż. Justyny Stachery – Molendy w tematyce badawczej w szerokim zakresie, co wyraźnie przemawia na jej korzyść.

Przedstawione powyżej uwagi, w tym również krytyczne nie powodują jednak mojej końcowej, pozytywnej oceny rozprawy. Podsumowując uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Stachery – Molendy zawiera duży ładunek udokumentowanych badań naukowych o znaczeniu poznawczym oraz niewykluczone, że może w przyszłości również aplikacyjnym. Chociaż w tym zakresie recenzent nie byłby zbyt optymistyczny.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Justyny Stachery – Molendy spełnia warunki przewidziane ustawą o tytułach i stopniach naukowych. Wnoszę o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.