

Kraków, 22 września 2025 roku

POLITECHNIKA POZNANSKA WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI TECHNICZNEJ		
DNIA	23-09-2025	DNIA
WPŁYNĘŁO		

DF-63/95/2025



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Justyny Stachera-Molenda zatytułowanej
„Samoorganizacja wybranych dyskotycznych ciekłych kryształów
po pochodnych benzo-triazin i trójfenyli tworzących warstwy
Langmuira na granicy faz powietrze-woda i na podłożach stałych”

Instytut Fizyki

im.

Mariana Smoluchowskiego

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Justyny Stachera-Molenda dotyczy badań możliwości formowania uporządkowanych struktur w cienkich warstwach dyskotycznych ciekłych kryształów o właściwościach paramagnetycznych. Praca została przygotowana na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. Tomasza Martyńskiego oraz promotora pomocniczego Pani dr Ewy Chrzumnickiej. Praca napisana jest w języku polskim.

Tematyka rozprawy doktorskiej wpisuje się w zakrojone na szeroką skalę poszukiwania nowych materiałów funkcjonalnych do zastosowań w nowych technologiach. Wiadomo, że dyskotyczne ciekłe kryształy (DLC) są już stosowane w różnego rodzaju technologiach. Wyniki ostatnich badań wskazują, że zdolność DLC do samoorganizacji w kolumny powoduje, że działają jak przewody molekularne i mogą znaleźć zastosowanie w różnego rodzaju urządzeniach (np. ogniwa fotowoltaiczne, diody elektroluminescencyjne czy tranzystory polowe). Wśród DLC można wyróżnić te z rdzeniem paramagnetycznym, które wykazują unikatowe właściwości wskazujące na możliwość ich zastosowań jako materiały funkcjonalne. Obecnie nowe technologie opierają się na cienkich warstwach i stąd ważne jest badanie właściwości cienkich warstw nowych materiałów o potencjalnych zastosowaniach. Do takich materiałów niewątpliwie należą DLC z rdzeniem paramagnetycznym, które są przedmiotem niniejszej pracy. Recenzowana rozprawa doktorska ma charakter interdyscyplinarny – łączy zagadnienia z zakresu chemii i fizyki, co jest teraz powszechne w przypadku prac w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Jako cel pracy Doktorantka wyznaczyła zbadanie właściwości i predyspozycji do formowania uporządkowanych warstw monomolekularnych dyskotycznych ciekłych kryształów na granicy faz powietrze-woda i przeniesienie ich na podłoże stałe. Cel pracy oceniam jako dobrze postawiony, ponieważ brak jest dostatecznej wiedzy o organizacji molekuł DLC zarówno na granicy faz powietrze-woda jak i w cienkich warstwach na podłożach stałych, na co słusznie wskazała Doktorantka we wstępie rozprawy. Materiał badawczy stanowiły dwa dyskotyczne ciekłe kryształy z rdzeniem paramagnetycznym, wykazujące w sekwencji fazowej uporządkowaną fazę kolumnową, będące pochodnymi benzo[e][1,2,4] triazin-4-ylo, oznaczone jako DS3 i DS4. Ich struktura oparta jest na planarnych rodnikach Blattera zsyntezowanych w grupie Profesora Piotra Kaszyńskiego. Dla porównania Doktorantka przebadła także dyskotyczny ciekły kryształ nie wykazujący właściwości paramagnetycznych o skróconej nazwie HAT6 (2,3,6,7,10,11-

ul. St. Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-47-03

fax +48(12) 664-49-06

e-mail: ifms@uj.edu.pl

Prof. dr hab. Monika Marzec

Kierownik Zakładu Inżynierii Nowych Materiałów

Grupa Ciekłych Kryształów, <http://www.zinm.if.uj.edu.pl/liquid-crystals>

e-mail: Monika.Marzec@uj.edu.pl

tel. 12 66 44 549

hexakis(hexyloxy)trifenylem), który został zsyntezowany w grupie Profesora Zbigniewa Galewskiego. Dodatkowo, Doktorantka do swoich badań wprowadziła także pochodną perylenu C7 (3,4,9,10 tetra(heptyloksykarbonylo)perylen), dobrze rozpuszczającą się w matrycy ciekłokrystalicznej, która będąc barwnikiem organicznym charakteryzuje się zarówno dobrą fotostabilnością jak i dobrymi właściwościami fluorescencyjnymi oraz tworzy stabilne cienkie warstwy na granicy powietrze-woda. Do tak postawionego celu pracy, doceniam pomysł zastosowania perylenu w badaniach, ponieważ ze względu na wyżej wymienione jego właściwości może być miernikiem uporządkowania orientacyjnego w cienkich warstwach ciekłych kryształów, które przygotowywała i badała Doktorantka. W sumie mgr inż. J. Stachera-Molenda przygotowała i przebadła właściwości warstw Langmuira dla wszystkich trzech dyskotycznych ciekłych kryształów (DS3, DS4 i HAT6) i mieszaniny perylen C7 + ciekły kryształ DS4. Wyzaczyła dla nich izotermy π -A, współczynnik ściśliwości, potencjał powierzchniowy oraz zarejestrowała tekstury pod kątem Brewstera. Są to parametry, które standardowo określa się dla warstw Langmuira. W oparciu o te badania zaproponowała model ułożenia molekuł w warstwie Langmuira dla dyskotycznego ciekłego kryształu DS4, HAT6 oraz perylenu C7. Następnie przeniosła na podłoże stałe (płytki krzemowe oraz kwarcowe) metodą Langmuira-Schaefera monowarstwy i wielowarstwy dyskotycznego ciekłego kryształu DS4, pochodnej barwnika perylenowego C7, mieszanin DS4+C7 (o różnym stężeniu C7) oraz układu składającego się z naprzemiennych monowarstw DS4 i C7. Nie jest łatwo przenieść warstwy Langmuira na podłoże stałe, co zresztą Doktorantka zaznaczyła w pracy pisząc, że nie udało się tego zrobić metodą Langmuir-Blodgett. Wymaga to dużego nakładu pracy, wielu prób w celu znalezienia odpowiednich warunków brzegowych. Dlatego doceniam efekt pracy Doktorantki w postaci wytworzenia, w sposób powtarzalny, cienkich warstw na podłożach stałych. Dalej, mgr inż. J. Stachera-Molenda przebadła właściwości warstw Langmuira-Schaefera stosując takie metody eksperymentalne jak spektrofotometria, mikroskopia konfokalna fluoroscencyjna i sił atomowych oraz metoda pomiaru kąta zwilżania. Otrzymane wyniki porównała z wynikami badań absorpcji dyskotycznych ciekłych kryształów DS3, DS4, HAT6 i pochodnej perylenu C7 w roztworze z dichlorometanem. Podsumowując przeprowadzone przez mgr inż. Justynę Stachera-Molenda badania i biorąc pod uwagę potencjalne zastosowania, jako najważniejsze rezultaty niniejszej pracy, moim zdaniem, należy wymienić:

- Pokazanie, że metoda Langmuira-Schaefera jest alternatywą dla innych metod wytwarzania cienkich, uporządkowanych warstw dyskotycznych ciekłych kryształów.
- Pokazanie, w oparciu o liniowy wzrost absorpcji wraz z liczbą nanoszonych monowarstw dyskotycznego ciekłego kryształu DS4, że metoda Langmuira-Schaefera umożliwia przeniesienie monowarstw Langmuira warstwa po warstwie na podłoże stałe.
- Pokazanie, dzięki zastosowaniu w badaniach pochodnej perylenu C7, że można wytworzyć uporządkowane struktury wielowarstwowe z molekuł o kształcie dysków, różniących się właściwościami fizykochemicznymi (naprzemiennie monowarstwy DS4 i C7).

Reasumując ocenę przeprowadzonych przez mgr inż. Justynę Stachera-Molenda badań uważam, że metody badawcze zastosowane przez Doktorantkę do wytworzenia

i charakterystyki cienkich warstw dyskotycznych ciekłych kryształów z rdzeniem paramagnetycznym oraz ich mieszanin zostały odpowiednio dobrane i wykorzystane. Zastosowane metody umożliwiły charakterystykę zarówno warstw Langmuira jak i cienkich warstw przeniesionych na podłoża kwarcu i krzemu. Generalnie prezentacja i dyskusja wyników są przedstawione w pracy w sposób zrozumiały, jednak podczas czytania nasunęły mi się następujące pytania, na które prosiłabym o odpowiedź podczas publicznej dyskusji:

1. Brakuje mi jednoznacznego, syntetycznego wyjaśnienia dlaczego Doktorantka nie podejmowała prób przenoszenia na podłoża stałe ciekłego kryształu dyskotycznego DS3.
2. Dyskutując wyniki otrzymane dla warstwy Langmuira utworzonej przez mieszaniny DS4+C7 (izotermie $\pi - A$, współczynnik ściśliwości i powierzchnię nadmiarową) Doktorantka na stronach 108 – 110 w jednym miejscu pisze, że składniki w znacznej mierze są mieszalne, w innym że występuje ograniczona mieszalność a w jeszcze innym miejscu pisze o częściowej mieszalności. Prosiłabym o wyjaśnienie jak to ostatecznie jest z tą mieszalnością DS4 i C7.
3. Na str. 129 Doktorantka pisze, że na Rys. 3.30, przedstawiającym widma absorpcji dla mieszaniny DS4+C7, można zauważyć dwa *charakterystyczne* maksima ok. 450 nm i ok. 500 nm oraz ich położenie jest *porównywalne* z położeniem maksimów w widmie zarejestrowanym dla roztworu C7. Trudno mi dopatrzeć się tych maksimów przy tych długościach fali na Rys. 3.30, a maksima dla C7, zgodnie z Tabelą 3.10, występują przy 443nm i 471nm. Proszę o przedyskutowanie tego i wyjaśnienie, co Doktorantka miała na myśli pisząc *charakterystyczne* maksima oraz *porównywalne* położenie.
4. Czy przy pokryciu podłoża takim, że w 20% jest czyste podłoże można mówić o niemal całkowitym pokryciu powierzchni (str. 143)? Jakie są kryteria oceny pokrycia podłoża?
5. Jaka jest możliwa *reorganizacja powierzchni prowadząca do zmniejszenia liczby dostępnych miejsc oddziaływania z wodą* dla mieszaniny DS4+C7 i naprzemiennie osadzonych monowarstw DS4 i C7, o której Doktorantka pisze na stronie 138?
6. Na str. 151 Doktorantka pisze: „*Profile nr 3 i 4 (Rys. 3.50 a)) ukazują wysokości wydłużonych żółtych domen, które zostały przypisane silnie zagregowanym lub krystalicznym formom barwnika C7. Ich wysokości są zgodne z tymi prezentowanymi na Rys. 3.48 a).*” Wygląda, że jest tu błąd: powinny to być profile 4 i 5. Ponadto, mam wątpliwości co do zgodności ich wysokości – na Rys. 3.48 jest to ok. 57 nm, podczas gdy na Rys. 3.50 oraz w Tabeli 3.24 ok. 82-84 nm, z kolei na Rys. 3.51 ok. 70 nm. Proszę o przedyskutowanie tych wyników.

Jeśli chodzi o ocenę edytorską pracy, ma ona układ charakterystyczny dla doświadczalnych rozpraw doktorskich i składa się ze wstępu, trzech rozdziałów, podsumowania, bibliografii na którą składa się 141 pozycji, spisu rysunków i tabel. Całość poprzedzona jest spisem najważniejszych skrótów i oznaczeń oraz streszczeniem w języku polskim i angielskim. Cała rozprawa liczy 182 strony. We wstępie Doktorantka określiła cel pracy. Pierwszy rozdział, zatytułowany „Zagadnienia wprowadzające”, jest bardzo obszerny, liczy 58 stron, co początkowo budzi zdziwienie, ponieważ jest to rzadkość w przypadku prac doświadczalnych. Jednak po dokładnej lekturze pracy okazuje się, że

pierwsze 26. stron Doktorantka poświęciła bardzo dokładnemu opisowi dyskotycznych ciekłych kryształów a pozostałe 32. strony przedstawiają zagadnienia, z których duża część (jak np. zasada działania mikroskopu sił atomowych czy mikroskopu do obserwacji pod kątem Brewstera oraz metoda pomiaru potencjału powierzchniowego), moim zdaniem mogłaby być zamieszczona w rozdziale 2.3, gdzie podane są nazwy i typy zastosowanych urządzeń badawczych oraz warunki prowadzenia eksperymentów. Bardzo doceniam systematyczny opis dyskotycznych ciekłych kryształów, który może być pomocny dla studentów wchodzących w tę tematykę badawczą, zwłaszcza, że w języku polskim nie ma takiego opracowania. Wszystkie informacje, zawarte w rozdziale pierwszym, są niezbędne do dalszej lektury pracy. Rozdział drugi, poza informacjami o których powyżej, przedstawia materiały będące przedmiotem niniejszej rozprawy. Najważniejszy i najobszerniejszy (liczący 66 stron) rozdział trzeci prezentuje wyniki badań oraz ich dyskusję. Ogólnie, praca robi dobre wrażenie, jednak występują zarówno błędy sformułowań, edytorskie jak i literówki, które przytaczam poniżej:

- W papierowej wersji pracy kolor ciemnofioletowy na rysunkach bardzo często przesłania istotne informacje, np. Rys. 1.1; 1.2; 1.10; 1.14 i inne. Podobnie kolor granatowy na Rys. 1.27; 1.28 i 1.29.
- Użycie słowa „charakteryzacja” zamiast „charakterystyka” zarówno w tytule rozdziału 2.3 jak i wielokrotnie w tekście pracy jest błędne;
- Wielokrotne używanie określenia „film” jest anglicyzmem, a dodatkowo jest mylące, bo posiada odmienny sens w języku polskim. Powinno być „cienka warstwa”.
- Błędne oznaczenia: na str. 23 jest N_L a powinno być N_D oraz kąt zwilżania na Rys. 1.29 jest oznaczony taką samą literą jak równowaga ułamkowa obłożenia miejsc adsorpcji w fazie gazowej we wzorze (1.12) a powinien być taką jak w tekście pracy i wzorach (1.10) i (1.11).
- Na str. 120 jest „hipsotropowe” zamiast „hipsochromowe”.
- Błąd we wskazaniu rysunku na str. 150 i 151, jest Rys. 19 (takiego rysunku nie ma w pracy).
- Podpis pod Rys. 3.50 wydaje się być błędny, bo opisuje kwadratowy obraz AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}$), podczas gdy zaprezentowany jest obraz w formacie prostokąta.
- Brak odniesienia w tekście pracy do Rys. 2.2 – 2.6 i 2.10 – 2.12, 3.16 i 3.17 oraz tabel 2.1 – 2.3.
- Pojawiają się błędne sformułowania, np. str. 17: „Molekuły w kształcie dysku ciekłych kryształów mają charakterystyczny rdzeń chemiczny,...”; str. 54: „Właściwości granicy między fazowej determinują o intensywności promieniowania odbitego”; str. 61: „Zjawisko to, znane jest jako przesunięcie Stokesa, wskazująca, że energia emitowanego fotonu...”; str. 64: „Ma on swoje zastosowanie, przy słabym pokrywaniu się chmur elektronowych między cząsteczkami jest niewielkie, przez co...”; str. 87: „Przebieg zmian ciśnienia powierzchniowego π w funkcji pola powierzchni przypadającego na molekułę (pod uwagę brana jest powierzchnia sztywnego rdzenia dyskotycznego ciekłego kryształu).”; str. 150: „Na podstawie przeprowadzonych metod pomiarowych...” i wiele innych błędnych sformułowań (np. str. 21, 29, 42, 47, 58, 64, 66, 67, 70, 71, 75, 81, 83, 95, 100, 102, 104, 106, 109, 120, 113, 140, 141, 145).

- Duża liczba literówek, np. str. 40 jest „które” powinno być „która”; str. 42 jest „zmniejszającą” zamiast „zmniejszająca” i „przypadającą” zamiast „przypadająca”; str. 44 jest „energii” zamiast „energia” oraz „kropki” zamiast „kropli”; str. 62 jest „zależny” zamiast „zależna”; str. 78 jest „odsysany” zamiast „odsysane”; str. 129 jest „podłoży” zamiast „podłożu”; str. 137 jest „powala” zamiast „pozwala”; str. 140 jest „tektury” zamiast „tekstury” i inne.
- Inne drobne błędy edytorskie, np. w złym miejscu zamknięty nawias w zdaniu na str. 47 („Natomiast część hydrofilowa...”); zaimek wskazujący „tą” zamiast „tę” na str. 50; niepotrzebny przecinek w zdaniu na str. 54; niepotrzebny wyraz „prawem” w zdaniu nad wzorem (1.33); niepotrzebne litery „w” i „o” w paragrafie nad wzorem (1.9) na str. 45, podobnie jak wyraz „to” na str. 47, „i” na str. 59 czy „on” na str. 69; str. 71 jest „pas” zamiast „pasma”; brak „do” na str. 90; str. 136 jest „niejedności” zamiast „niejednorodności”, itp.

Obowiązkiem recenzenta jest krytyczna analiza rozprawy i przedstawienie powyższych uwag, które jednak w mojej opinii nie umniejszają dobrej oceny rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Justyny Stachera-Molenda. Zastosowane metody badawcze oraz sposób analizy wyników badań świadczą zarówno o wiedzy jak i zdolnościach eksperymentalnych Doktorantki. Pani mgr inż. J. Stachera-Molenda jest współautorką 3. publikacji w bardzo dobrych czasopismach naukowych (2. prace za 140 pkt. i 1. za 100 pkt. MNiSW).

Podsumowując swoją opinię stwierdzam, że Pani mgr inż. Justyna Stachera-Molenda w oparciu o swoje badania wniosła nowe informacje w obszarze ciekłych kryształów, poszerzając wiedzę w zakresie organizacji molekuł dyskotycznych ciekłych kryształów w cienkich warstwach, o potencjalnych zastosowaniach w nowych technologiach. Recenzowana rozprawa doktorska stanowi spójne i oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie inżynierii materiałowej i umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Spełnia zatem ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. W związku z powyższym, wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Inżynierii Materiałowej Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



