

1. Imię i nazwisko **Jakub Herman**

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

21.05.2015 r. – doktor nauk chemicznych

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,

Specjalność: synteza organiczna

Tytuł pracy: Synteza nowych nematogennych pochodnych oligofenyli i tolanów o dużej dwójłomności

Promotor: mjr dr hab. inż. Przemysław Kula

Praca obroniona z wyróżnieniem

06.07.2010 r. – magister inżynier chemii

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,

Specjalność: materiały niebezpieczne i ratownictwo chemiczne

Tytuł pracy: Synteza wybranych difluoropodstawionych 4''-[ω-(nonafluorobutylo)alkil-1-oksy]-4-(oktyl-2-oksy)-[1,1':4',1'']-terfenyli oraz ich estrowych analogów.

Promotor: kpt dr inż. Przemysław Kula

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

marzec 2016 - obecnie

Adiunkt badawczo-dydaktyczny

Wojskowa Akademia Techniczna, Zakład Chemii

marzec 2015 - luty 2016

Asystent naukowo-dydaktyczny

Wojskowa Akademia Techniczna, Zakład Chemii

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego

monotematyczny cykl publikacji zatytułowany:

Projektowanie, synteza i badanie organicznych materiałów samo-porządkujących się dla zastosowań spoza widzialnego zakresu promieniowania elektromagnetycznego

b) wykaz powiązanych tematycznie artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

[H1] **Jakub Herman**, Piotr Harmata, Michał Czerwiński, Olga Strzeżysz, Marta Pytlarczyk, Monika Zając, Przemysław Kula*, “Synthesis, mesomorphism and the optical properties of alkyl-deuterated nematogenic 4-[(2,6-difluorophenyl)ethynyl]biphenyls”, *Materials*, 14, 4653, (2021)

IF = 3.623 / MEiN 2021 = 140pkt

Mój wkład w powstanie pracy: *opracowanie koncepcji badań; zaprojektowanie prac badawczych; przeprowadzenie syntezy materiałów organicznych; wykonanie badań optycznych (wyznaczenie współczynników załamania światła, dyspersji dwójłomności); kierowanie zespołem badawczym; analiza wyników; przygotowanie manuskryptu; przeprowadzenie procesu publikacyjnego.*

Praca finansowana w ramach projektu, przyznanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju: (pt. „Opracowanie unikalnego przestrajalnego medium optycznego dla bezpiecznej łączności światłowodowej” nr DOB-1P/01/03/2016), którego byłem kierownikiem

[H2] Marta Pytlarczyk*, Ewelina Dmochowska, Michał Czerwiński, **Jakub Herman**, “Effect of lateral substitution by chlorine and fluorine atoms of 4-alkyl-p-terphenyls on mesomorphic behaviour”, *Journal of Molecular Liquids*, 292, 111379, (2019)

IF = 6.165 / MNiSW 2019 = 100pkt

Mój wkład w powstanie pracy: *opracowanie koncepcji badań; zaprojektowanie prac badawczych; przeprowadzenie syntezy materiałów organicznych; kierowanie zespołem badawczym; analiza wyników; udział w przygotowaniu manuskryptu.*

Praca finansowana w ramach projektu, przyznanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (DOB-1P/01/03/2016), którego byłem kierownikiem

[H3] Marta Pytlarczyk*, Kornelia Gaczoł, Piotr Harmata, Jerzy Dziaduszek, **Jakub Herman**, “Nematic stability of 2,2',4-trifluoro-4''-alkyl-[1,1':4',1'']terphenyls and its deuterated isotopologue”, *Journal of Molecular Liquids*, 335, 116162, (2021)

IF = 6.165 / **MEiN 2021 = 100pkt**

Mój wkład w powstanie pracy: *opracowanie koncepcji badań; zaprojektowanie prac badawczych; przeprowadzenie syntezy deuterowanych materiałów organicznych; kierowanie zespołem badawczym; analiza wyników; udział w przygotowaniu manuskryptu.*

[H4] **Jakub Herman***, Ewelina Dmochowska, Marta Pytlarczyk, Piotr Harmata, “Synthesis and mesomorphism of tetrafluoro substituted 4-cyano oligophenyls”, *Liquid Crystals*, 46, 11, 1666-1671, (2019)

IF = 2.908 / **MNiSW 2019 = 70pkt**

Mój wkład w powstanie pracy: *opracowanie koncepcji badań; zaprojektowanie prac badawczych; przeprowadzenie syntezy materiałów organicznych; kierowanie zespołem badawczym; analiza wyników; przygotowanie manuskryptu; przeprowadzenie procesu publikacyjnego.*

Praca finansowana w ramach projektu, przyznanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (DOB-1P/01/03/2016), którego byłem kierownikiem

[H5] Dorota Węglowska*, Michał Czerwiński, Przemysław Kula, Mateusz Mrukiewicz, Rafał Mazur, **Jakub Herman**, “Fast-response halogenated 4-alkyl-4''-cyano-p-terphenyls as dual frequency addressing nematics”, *Fluid Phase Equilibria*, 522, 112770, (2020)

IF = 2.775 / **MNiSW 2020 = 100pkt**

Mój wkład w powstanie pracy: *opracowanie koncepcji badań dotyczących syntezy materiałów organicznych; zaplanowanie syntezy organicznej, kierowanie zespołem badawczym; analiza wyników.*

Praca finansowana w ramach projektu, przyznanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (DOB-1P/01/03/2016), którego byłem kierownikiem

[H6] Piotr Harmata*, **Jakub Herman**, Przemysław Kula, “Liquid crystals for IR: Part I – synthesis and properties of perfluoroalkyl or perfluoroalkoxy terminated oligophenyls”, *Liquid Crystals*, 47, 14-15, 2122-2143, (2020)

[H7] Piotr Harmata*, **Jakub Herman**, Przemysław Kula, “Liquid crystals for IR: Part II synthesis and properties of perfluoroalkyl- or perfluoroalkoxy- terminated tolanes”, *Liquid Crystals*, 47, 14-15, 2144-2160, (2020)

[H8] Przemysław Kula*, Michał Czerwiński, **Jakub Herman**, Piotr Harmata, “Liquid Crystals for IR: Part III - Bi- and multicomponent mixtures based on perfluoroalkyl or perfluoroalkoxy terminated oligophenyls and tolanes”, *Liquid Crystals*, 47, 14-15, 2161-2170, (2020)

IF = 2.908 / **MNiSW 2020 = 70pkt**

Mój wkład w powstanie prac **[H7-H9]**: *współudział w zaprojektowaniu struktur organicznych, współudział w opracowaniu metodologii syntezy i przeprowadzenie syntezy materiałów organicznych - współudział; analiza wyników.*

[H9] Piotr Harmata*, **Jakub Herman**, “New-generation liquid crystal materials for application in infrared region”, *Materials*, 14, 2616, (2021)

IF = 3.623 / **MEiN 2021 = 140pkt**

Mój wkład w powstanie pracy: *przeprowadzenie syntezy materiałów organicznych; wykonanie badań optycznych (wyznaczenie współczynników załamania światła, dyspersji dwójłomności); analiza wyników; współudział w przygotowaniu manuskryptu.*

[H10] Evangelos C. Economou*, James Lovejoy, Ian Harward, Jason E. Nobles, Przemysław Kula, **Jakub Herman**, Anatoliy Glushchenko, Zbigniew Celiński, “Electrically tunable open-stub bandpass filters based on nematic liquid crystals”, *Physical Review Applied*, 8, 064012, (2017)

IF = 4.808 / **MNiSW 2017 = 140pkt**

Mój wkład w powstanie pracy: *zaprojektowanie struktur organicznych, opracowanie metodologii syntezy i przeprowadzenie syntezy materiałów organicznych, sformułowanie mieszanin wieloskładnikowych i przekazanie materiału do badań w prototypach urządzeń do zagranicznego ośrodka badawczego.*

[H11] Evangelos C. Economou*, James Lovejoy, Ian Harward, Jason E. Nobles, Przemysław Kula, **Jakub Herman**, Anatolii Glushchenko, Zbigniew Celiński, “Liquid crystal based tunable spurline filters with notch frequencies at 50 and 85 GHz”, *Microwave and Optical Technology Letters*, 60, 672–679, (2018)

IF = 1.201 / **MNiSW 2018 = 40pkt**

Mój wkład w powstanie pracy: *zaprojektowanie struktur, opracowanie metodologii syntezy i przeprowadzenie syntezy materiałów organicznych, sformułowanie mieszanin wieloskładnikowych i przekazanie materiału do badań w prototypach urządzeń do zagranicznego ośrodka badawczego.*

[H12] Marta Pytlarczyk*, **Jakub Herman**, Yuki Arakawa, Hideto Tsuji, Przemysław Kula, “Deuterated liquid crystals – practical synthesis of deuterium labeled 4-alkyl-4'-isothiocyanato-[1,1':4',1'']terphenyls”, *Journal of Molecular Liquids*, 345, 117847, (2022)

IF = 6.165 / **MEiN 2022 = 100pkt**

Mój wkład w powstanie pracy: *planowanie i przeprowadzenie prac syntetycznych, nadzór merytoryczny nad pracami syntetycznymi i opracowaniu wyników badań.*

Legenda:

* - autor korespondencyjny

IF - współczynnik oddziaływania czasopisma (Impact Factor) z roku, w którym praca została opublikowana

MNiSW (od 2021 MEiN) – liczba punktów wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych z roku, w którym praca została opublikowana

Dane bibliometryczne według Journal Citation Reports (JCR) oraz bazy Scopus. Stan na dzień 30 maja 2022r.

Sumaryczny impact factor czasopism, w których opublikowano wszystkie prace Habilitanta według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania: IF = 145,534. Zestawienie obejmuje łącznie 53 publikacji Habilitanta.

Sumaryczny impact factor czasopism, w których opublikowano prace wchodzące w skład cyklu habilitacyjnego według listy Journal Citation Reports (JCR), zgodnie z rokiem opublikowania: IF = 46,157.

Całkowita liczba cytowań publikacji według Journal Citation Reports (JCR): 746, w tym bez autocytoowań: 574 (76,9%). W zestawieniu ujęto łącznie 53 publikacje Habilitanta. Indeks Hirscha według Journal Citation Reports (JCR): 16

Całkowita liczba cytowań publikacji według bazy Scopus: 767, w tym bez autocytoowań: 586 (76,4%). W zestawieniu ujęto łącznie 55 publikacji Habilitanta. Indeks Hirscha według bazy Scopus: 13 (bez autocytoowań).

<https://orcid.org/0000-0002-5549-7283>

Scopus Author ID: 55432991500

ResearcherID: W-1856-2018

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

1. Wstęp i motywacja badań

Wyświetlacze ciekłokrystaliczne są obecne w życiu codziennym od niemalże pięciu dekad. W tym czasie obserwowaliśmy ich dynamiczny rozwój, wymuszony zmieniającymi się wymaganiami rynku, rozpoczynając od bardzo prostych kilku-segmentowych wyświetlaczy dla kalkulatorów i zegarków z lat 70-tych do wysokorozdzielczych displejów matrycowych dla smartfonów, tabletów, monitorów, projektorów czy wielkoformatowych telewizorów. W tym czasie opracowanie aktywnego trybu sterowania ciekłym krysztalem (TFT) zdecydowało o miażdżącym zwycięstwie nematycznych ciekłych krysztalów nad materiałami smektycznymi. To właśnie ta supremacja była głównym motywem badań nad rozwojem materiałów ciekłokrystalicznych. Początkowo to Europa była kolebką zarówno badań nad ciekłymi krysztalami, jak i ich zastosowaniem do zobrazowania informacji oraz już wtedy również innych zastosowań typu niedisplejowego. Ta przewaga nie trwała jednak długo, zwłaszcza w obszarze zastosowań displejowych, w których stopniowo zaczęły dominować Japonia, Chiny, Korea Płd. oraz inne kraje dalekiego wschodu (m.in. Tajwan). Rosnąca konkurencja oraz polityka przenoszenia zakładów produkcyjnych z Europy do krajów azjatyckich, spowodowały stopniowy zanik europejskiej aktywności w obszarach displejowych oraz produkcji materiałów ciekłokrystalicznych. Pomimo, że wciąż największym potentatem, jeżeli chodzi o produkcję materiałów ciekłokrystalicznych (LC), jest Merck (Darmstadt, Niemcy), to główna produkcja komponentów mieszanin umiejscowiona jest w Chinach. Natomiast, nieco odmiennie rozwinęła się sytuacja w obszarach mikrodisplejów oraz niedisplejowych zastosowań fonicznych; w tych dziedzinach pozostały jeszcze dość liczne europejskie firmy, które odnalazły swoje miejsca w niszowych zastosowaniach.

Podobnie sytuacja rozwijała się w obszarze badań materiałowych nad ciekłymi kryształami, na mapie europejskiej pozostały tylko grupy badawcze zdolne do znacznej dywersyfikacji prowadzonych badań oraz prowadzące aktywną współpracę z firmami z dalekiego wschodu i USA. Obecnie obserwowane jest silne spowolnienie w tempie rozwoju materiałów nematycznych dla wyświetlaczy. Nawet więcej, otwarcie mówi się o kresie materiałów ciekłokrystalicznych do zobrazowania informacji, szczególnie w kontekście konfrontacji z materiałami elektroluminescencyjnymi typu OLED. Nie oznacza to jednak, że świat badawczy materiałów ciekłokrystalicznych całkowicie zamarł bądź jest temu bliski. Wręcz przeciwnie, ostatnia dekada przyniosła ożywiony rozwój w obszarze nematyków, ale z naciskiem dla zastosowań typu niedisplejowego (głównie fotonicznego). Dlatego też, dzisiaj wydaje się, że tylko te grupy badawcze, które nie utraciły kontaktów-współpracy z firmami posiadają doświadczenie niezbędne do opracowania materiałów ciekłokrystalicznych dla przemysłu fotonicznego.

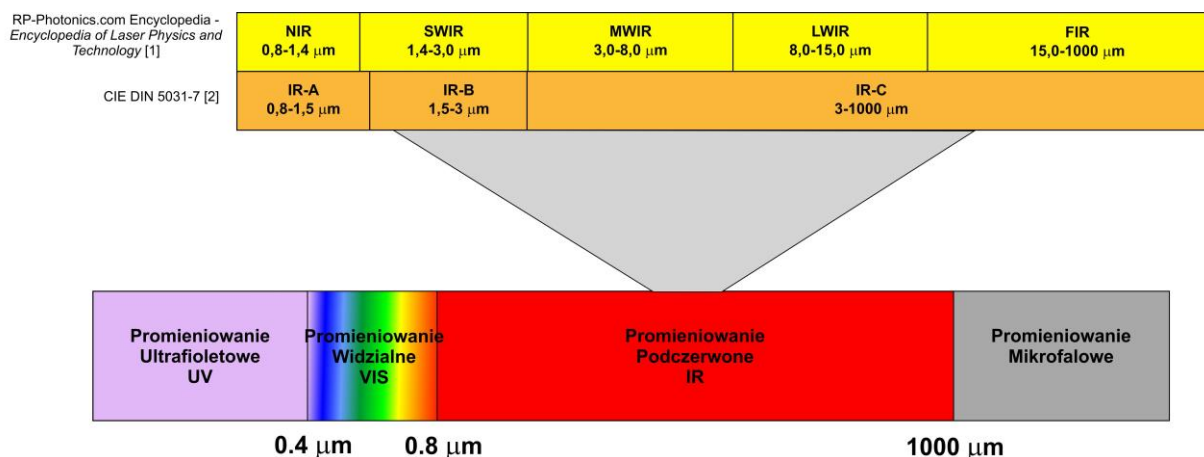
Od momentu, w którym wykorzystane zostały przestrajalne właściwości mezomorficznych materiałów organicznych, prowadzone są prace nad uzyskaniem coraz większych przestrajalności w obszarze głównego nurtu zastosowań, czyli w widzialnym zakresie promieniowania elektromagnetycznego. Niemniej jednak szczególnego znaczenia nabrały również możliwości wykorzystania LC w zakresach spoza promieniowania widzialnego. Zgodnie z wcześniej przyjętym paradygmatem, głównym obszarem widmowym dla którego gromadzone były korelacje struktura-właściwości LC był zakres promieniowania widzialnego, nawet jeśli materiał był stosowany w innym zakresie promieniowania np. NIR, IR czy THz, GHz. Takie podejście wynika ze szczególnego uprzywilejowania zakresu widzialnego jako pierwotnego obszaru zastosowań tych materiałów, jednak powoduje narzucenie pewnych ograniczeń hamujących rozwój niezależnych paradygmatów dla poszczególnych rodzajów promieniowania elektromagnetycznego. Ograniczenia te wynikają głównie z faktu, że wszystkie nowo wytwarzane materiały były projektowane tak, aby charakteryzowały się pełną transparentnością w zakresie widzialnym, co nie jest koniecznym parametrem dla obszarów spoza tego zakresu.

Trudność w rezygnacji z pierwszeństwa zakresu widzialnego, nie wynika tylko z faktu, że znaczenie olbrzymiego zasobu danych zgromadzonych przez dziesięciolecia dla korelacji struktura-właściwości odejdzie na boczny tor, ale z faktu rezygnacji ważnego zakresu, w którym ugruntowane od lat metody pomiarowe podstawowych właściwości optycznych, dawały wspólny obszar porównawczy, dla różnych klas materiałów mezogennych.

W obecnie stosowanych elementach modulujących, które wywodzą się z zastosowań dysplejowych w świetle widzialnym, stosowane są konwencjonalne materiały ciekłokrystaliczne. Przeważająca większość materiałów ciekłokrystalicznych jest całkowicie przezroczysta w zakresie widzialnym, niestety w zakresach UV oraz IR, występują pasma absorpcyjne, które odpowiadają za znaczne obniżenie właściwości modulujących warstwy ciekłokrystalicznej. Oczywiście źródło pochodzenia tej pasożytniczej absorpcji jest różne dla UV, gdzie jest to proces elektronowy oraz w IR – gdzie obserwowane są podstawowe oraz pierwsze i drugie harmoniczne drgań molekularnych. Proces wychodzenia poza zakres

widzialny jest ważny dla materiałów ciekłokrystalicznych, ponieważ każdy zakres spektralny ma swoje własne optymalne parametry oraz wymagania, a także ograniczenia molekularne. W przypadku wielu różnych zastosowań takie nowatorskie, dostosowane do potrzeb ciekłe kryształy są bardzo obiecujące i pozwalają im uzyskać przewagę technologiczną i funkcjonalną w porównaniu z innymi materiałami stosowanymi wcześniej w tych technikach.

Moja aktywność naukowa była ukierunkowana na opracowanie, otrzymywanie nowych, dedykowanych materiałów ciekłokrystalicznych, lepiej dopasowanych do wymagań w zakresie ultrafioletu UV, bliskofalowej podczerwieni NIR, średnifalowej podczerwieni MWIR oraz zakresie długofalowym o częstotliwościach GHz-owych – Rysunek 1. Każdy z wymienionych zakresów wymagał odmiennego podejścia do projektowania związków oraz wykorzystania innych metodologii syntezy. Monotematyczny cykl publikacji [H1-H12] odzwierciedla znaczną część badań prowadzonych dla poszczególnych zakresów promieniowania elektromagnetycznego, a poniżej opisałem wyniki badań nad dedykowanymi nematykami dla każdego z tych zakresów promieniowania.



Rysunek 1. Widmo promieniowania elektromagnetycznego uwzględniające obszar poszukiwania dedykowanych materiałów organicznych.[1,2]

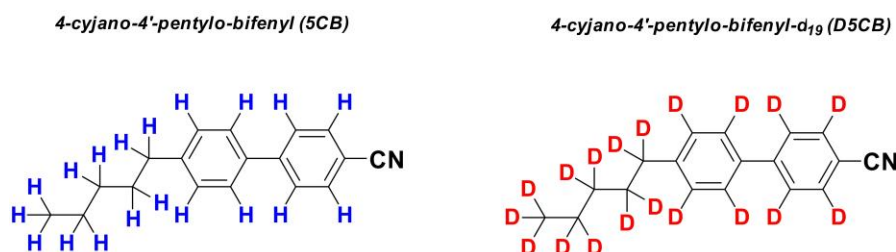
2. Materiały nematyczne o zwiększonej transmisyjności w bliskofalowej podczerwieni NIR.

Badania nad materiałami nematycznymi dedykowanymi dla tego zakresu promieniowania prowadziłem w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (DOB-1P/01/03/2016), którego byłem kierownikiem. W trakcie ponad trzech lat realizacji projektu, kierowałem zespołem składającym z 10 osób (synteza organiczna 7 + badania fizykochemiczne 3). Projekt został skutecznie rozliczony, osiągając założone we wniosku cele badawcze.

Materiały organiczne, w szczególności mezomorficzne stosowane obecnie w zakresie bliskiej podczerwieni nie są materiałami dedykowanymi do tego zakresu. Wykazują one szereg wad,

takich jak tzw. absorpcja pasożytnicza (obecność absorpcji pochodzącej z pasm drgań molekularnych, jej nadtonów i pasm kombinacyjnych, związanych przede wszystkim z drganiami wiązań C-H w pierścieniach i łańcuchach alkilowych).[3,4] Naturalnym sposobem obniżenia absorpcji w tym zakresie widma elektromagnetycznego jest potraktowanie cząsteczki jako rodzaj oscylatora harmonicznego i zwiększenie masy jednego z elementów oscylatora, jakim jest wiązanie C-H, co spowoduje zmniejszenie częstotliwości jego drgań podstawowych i przesunięcie pasm absorpcji w kierunku dłuższych fal. Z punktu widzenia możliwych alternatyw dla wiązania C-H, można brać pod uwagę dwa rozwiązania. Pierwszym z nich jest zastąpienie wiązań C-H wiązaniami C-D. Fundamentalna częstotliwość drgań walencyjnych C-H $3030 \div 2778 \text{ cm}^{-1}$ ($3,3 \div 3,6 \text{ }\mu\text{m}$) zostaje przesunięta do przedziału $2272 \div 2040 \text{ cm}^{-1}$ ($4,4 \div 4,9 \text{ }\mu\text{m}$) dla wiązania C-D. Towarzyszy temu przesunięcie pierwszej harmonicznego drgań deformacyjnych wiązań C(aryl)-H z długości ok. 5882 cm^{-1} ($1,7 \text{ }\mu\text{m}$ C-H) do 4348 cm^{-1} ($2,3 \text{ }\mu\text{m}$ C-D). Wyższe harmoniczne nie mają większego znaczenia ze względu na ich bardzo małą intensywność, poniżej 0,001 krotności intensywności podstawowej.

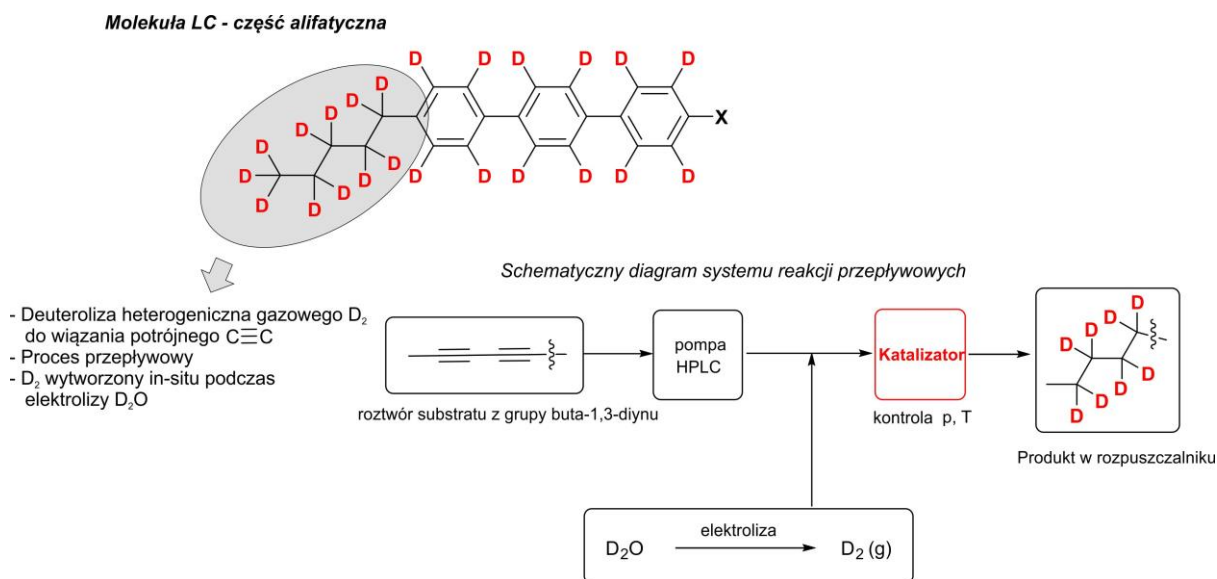
Sam pomysł wykorzystania materiałów deuterowanych do tego celu jest znany od lat 80tych ubiegłego wieku.[5,6] Jednakże stopień skomplikowania syntezy deuterowanych mezogenów skutecznie uniemożliwiało otrzymanie i zbadanie szerszej grupy materiałów. W literaturze istnieją doniesienia na temat syntezy deuterowanych ciekłych kryształów ale wszystkie ograniczają się do przedstawienia głównego homologu rodziny termotropowych ciekłych kryształów, tj. 4-cyano-4'-pentylobifenyłu 5CB (również stosowana nazwa skrótowa PCB).[5-8] – Rysunek 2.



Rysunek 2. Struktura 4-cyano-4'-pentylobifenyłu (5CB) i jego deuterowanej wersji (D5CB).

W realizowanym przeze mnie projekcie prowadziłem badania nad otrzymaniem znacznie większej liczby różnych klas materiałów ciekłokrystalicznych o wysokim stopniu deuterowania cząsteczki. Dodatkowo opracowana w projekcie metodologia syntezy tego typu deuterowanych związków może zostać z powodzeniem zastosowana do syntezy w dużej skali (nawet do 50 gramów). Dotychczasowo opublikowane metody syntezy można było z powodzeniem zastosować ale tylko w bardzo małej skali (<1 gram) oraz z ograniczeniem do jednego znanego związku 5CB.[5-8] W tej części opisu odnoszę się do prac [H1-H5] zawartych w cyklu monotematycznym, jakkolwiek należy tutaj również zaznaczyć, że znaczna część wyników badań projektu nie została jeszcze opublikowana, a została tutaj przedstawiona i jest zawarta w raporcie końcowym projektu.

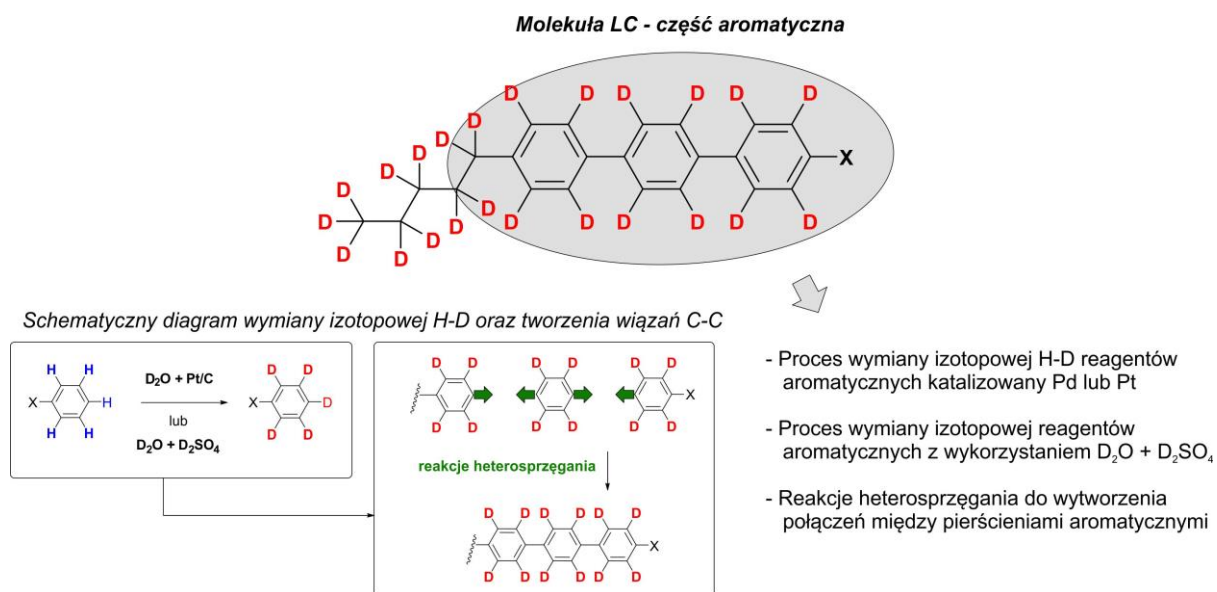
Cząsteczki ciekłokrystaliczne zbudowane są ze sztywnego rdzenia, w skład którego wchodzi pierścienie aromatyczne połączone bezpośrednio bądź przez tzw. mostki łączące (wiązanie podwójne lub potrójne węgiel-węgiel, grupa estrowa, grupa etylowa, inne). Kolejnym wymaganym elementem cząsteczki ciekłokrystalicznej jest terminalnie usytuowany elastyczny łańcuch alkilowy, który jest odpowiedzialny za odpowiednią separację molekularną, wygenerowanie mezofazy, obniżenie temperatury topnienia. Celem moich badań i całego projektu było stworzenie technologii wytwarzania materiałów deuterowanych w odpowiedniej skali (w miarę potrzeb nawet do 50-100 gramów), przy głównym założeniu stosowania ogólnie dostępnych i najtańszych deuterowanych odczynników. Generalnie, moje założenia było następujące: stworzyć technologię syntezy materiałów deuterowanych (nawet na dużą skalę) z użyciem głównie wody ciężkiej i gazowego deuteru jako źródła deuteru. W realizowanym przeze mnie projekcie zaproponowałem utworzenie tych dwóch kluczowych elementów cząsteczki ale w wersji deuterowanej wykorzystując dwie różne metodologie. Pierwsze rozwiązanie odnosiło się do opracowania i zoptymalizowania procesów addycji gazowego deuteru do wiązań wielokrotnych węgiel-węgiel. Odkryłem, że układ reakcyjny typu ciągłego jest idealnym narzędziem do tego procesu, zwłaszcza gdy gazowy D_2 jest generowany in situ podczas elektrolizy wody ciężkiej D_2O . Dzięki tej metodzie powstaje część alkilowa cząsteczki o bardzo wysokiej czystości izotopowej ($\geq 98\%$) – Rysunek 3.



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie metody otrzymywania deuterowanych alkilowych elementów cząsteczek ciekłokrystalicznych.

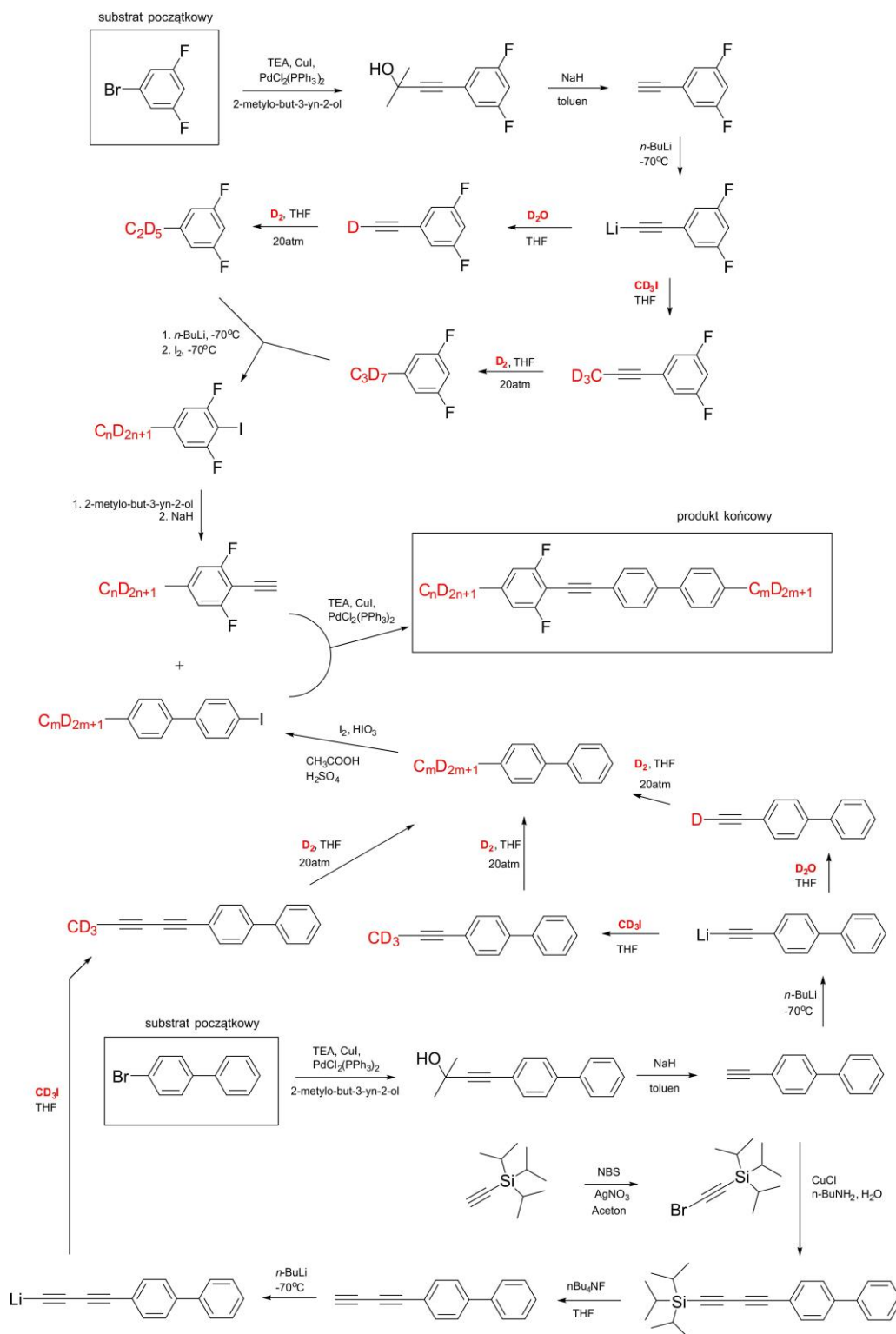
Dzięki krótkiemu kontaktowi bardzo wrażliwych substratów (zawierających wielokrotne wiązania węgiel-węgiel) z katalizatorem w tym procesie osiągnąłem wydajności reakcji deuterowania nie mniejsze niż 90%. Tego typu reakcje pozwoliły uzyskać szereg reagentów z perdeuterowanymi łańcuchami alkilowymi. Z kolei drugim zaproponowanym przeze mnie rozwiązaniem było opracowanie warunków reakcji wymiany izotopowej wodór-deuter (H-D) na odpowiednich ciekłokrystalicznych syntonach aromatycznych, w których to izotopy deuteru wprowadzane były do pierścienia benzenowego – Rysunek 4. Dzięki tej metodologii uzyskałem szereg reagentów organicznych, z których utworzone zostały sztywne rdzenie

cząsteczek ciekłokrystalicznych. Połączenie tych dwóch rodzajów reagentów w katalizowanych związkami palladu lub miedzi reakcjach typu sprzęgania dało w rezultacie szereg nowych materiałów organicznych z grupy terfenyli oraz tolanów.



Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie metody otrzymywania deuterowanych aromatycznych elementów cząsteczek ciekłokrystalicznych.

W pracy [H1] skupiłem się głównie wokół silnie nematogennych tolanów z rodziny 4-[(2,6-difluorofenyl)etynylo]bifenyli — Rysunek 5. Lateralne podstawienie pierścienia aromatycznego atomami fluoru, a w szczególności jednostka strukturalna 2,6-difluorofenylacetylen, oferuje unikalną oraz wysoką stabilność nematyczną wraz ze zwiększoną dwójłomnością.[9-12] Chociaż same struktury w wersji „protonowej” są już znane [9,10] praca przedstawia zupełnie nowe, syntetyczne podejście do materiału, które odzwierciedla ideę zmniejszenia absorpcji IR poprzez zwiększenie masy jednego ze składników wchodzących w skład cząsteczki. W pracy tej pokazałem, że synteza izotopowo czystych deuterowanych związków ciekłokrystalicznych z grup wykraczających poza alkilocyjano bifenylo (w szczególności 5CB) w skali wielogramowej jest możliwa. Związki otrzymałem w ilościach niezbędnych do przeprowadzenia wszelkich badań fizykochemicznych, a także ewentualnych prób w urządzeniach prototypowych. Metodologia syntezy okazała się wydajna nawet dla materiałów końcowych w ilościach przekraczających 5-10 gramów.

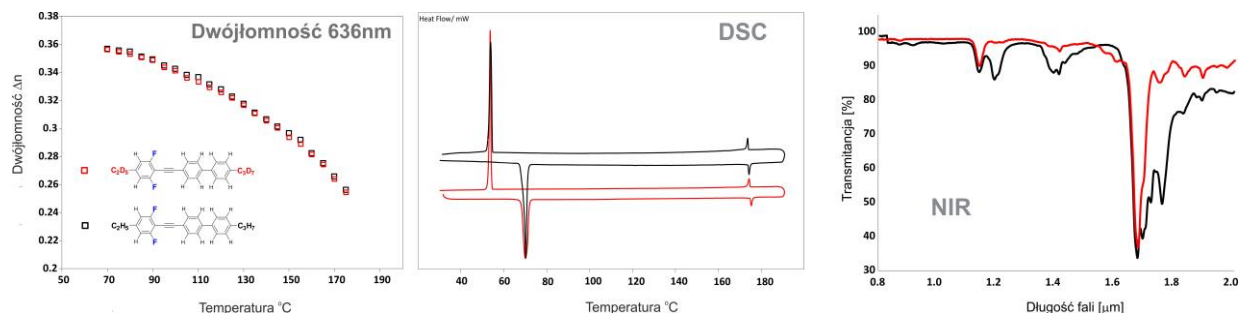


Rysunek 5. Schemat syntezy częściowo deuterowanych tolanów z rodziny 4-[(2,6-difluorofenylo)etynylo]bifenyli. **[H1]**

Uzyskane wyniki wskazują na niemal identyczne właściwości deuterowanych wersji ciekłych kryształów, jak ich analogów „protonowych”, zarówno z mezomorficznego punktu widzenia, jak i optycznego (wartości współczynników załamania światła, dwójłomność) – Rysunek 6. Oczywiście występują nieznaczne różnice w temperaturach przejść fazowych

i wartościach współczynników załamania, ale materiały te nadal można klasyfikować bliźniaczo – przynajmniej z punktu widzenia mezomorficznego i optycznego. Należy to uznać za zaletę, ponieważ możliwe jest przewidywanie tych właściwości dla struktur deuterowanych bez konieczności ich kosztochłonnej syntezy. Koszt uzyskania struktur deuterowanych jest znacznie wyższy w porównaniu z produkcją ekwiwalentów „protonowych”. Różnice we właściwościach, które są wyraźnie widoczne dla tego typu materiałów, można wykryć tylko w absorpcji promieniowania IR. Deuterowane wersje ciekłych kryształów, które zostały zbadane w tej pracy, wykazują znacznie zredukowaną absorpcję, zwłaszcza w zakresie bliskiej podczerwieni NIR – Rysunek 6.

Z racji tego, że w tej publikacji wskazałem tylko na związki częściowo deuterowane (tylko łańcuch alifatyczny), aromatyczny rdzeń cząsteczek pozostaje wciąż w wersji „protonowej” to absorpcja promieniowania w zakresie NIR jest tylko zredukowana w porównaniu do konwencjonalnych materiałów anizotropowych. Widoczny jest zanik nadtonów drgań rozciągających i deformacyjnych alifatycznych wiązań C-H, przy czym nadtony drgań deformacyjnych wiązań aromatycznych C-H są nadal obecne w zakresie NIR.



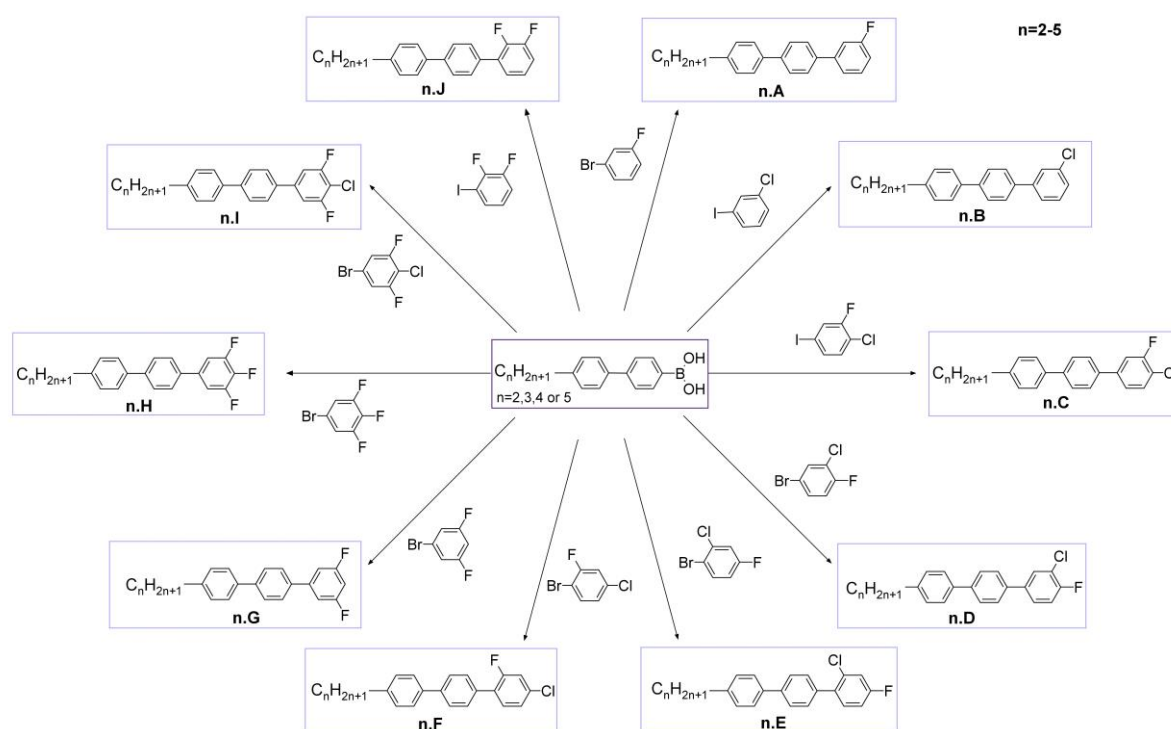
Rysunek 6. Porównanie właściwości izotopologów z grupy 4-[(2,6-difluorofenylo)etynylo]bifenyli.

W pracy badawczej [H1] zaproponowałem koncepcję i plan badań, zaprojektowałem materiały organiczne oraz sposób ich otrzymania, a następnie wraz z zespołem projektu zsyntezowałem te związki i zbadłem je. Kolejno wykonałem pomiary właściwości optycznych (współczynniki załamania światła, dwójłomność, dyspersja dwójłomności), dokonałem analizy wyników, przygotowałem manuskrypt i przeprowadziłem proces publikacyjny.

Idąc tropem ogromnego podobieństwa wszystkich właściwości ciekłokrystalicznych dla związków protonowanych i ich deuterowanych odpowiedników rozpocząłem poszukiwania nowych dotąd jeszcze nieznanych materiałów ciekłokrystalicznych z wielu rodzin (ale w standardowej wersji wodorowej). Uznałem, że ukierunkowanie badań na poszukiwanie nowych związków ale standardowego typu wodorowego, pozwoli szerokim frontem rozpoznać nowe materiały organiczne, w sposób podstawowy scharakteryzować je pod kątem ciekłokrystalicznym, a następnie wyselekcjonować te najbardziej perspektywiczne i tylko dla nich przeprowadzić kosztochłonną syntezę w wersji deuterowanej. W ten sposób powstały prace [H2], [H3], [H4] oraz [H5]. Nie ma w nich informacji na temat struktur deuterowanych, natomiast zawierają ogromny zakres wiedzy na temat nowych związków

z grupy terfenyli. Materiały ciekłokrystaliczne z grupy terfenyli oferują dużą stabilność w porównaniu do grupy tolanów, dlatego moje dalsze badania ukierunkowałem na tę rodzinę związków. W szczególności w pracy [H2] zebrano wartościową korelację umiejscowienia w cząsteczce podstawników lateralnych (atom fluoru oraz chloru), długości elastycznych terminalnych podstawników na podstawowe właściwości mezomorficzne.

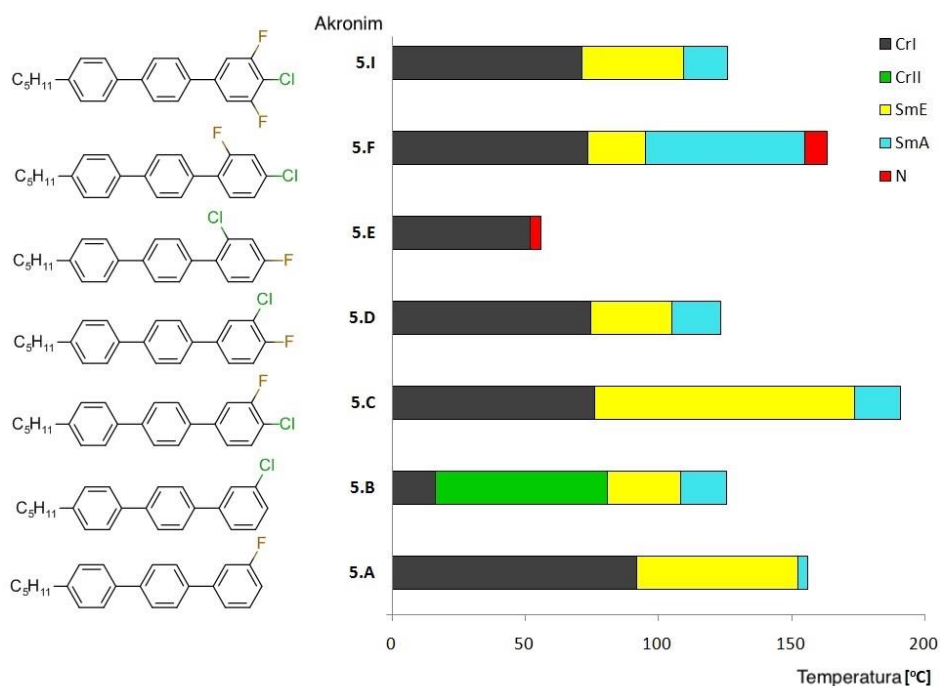
Uzyskałem szereg związków, w różny sposób lateralnie podstawionych atomami fluoru oraz chloru. Główną reakcją zastosowaną do ich otrzymania była reakcja sprzęgania Suzuki-Miyaura, w której wykorzystałem odpowiedni kwas 4-alkilobifenylboronowy oraz halogenki aryłowe – Rysunek 7.



Rysunek 7. Struktury i synteza związków z grupy terfenyli – praca [H2].

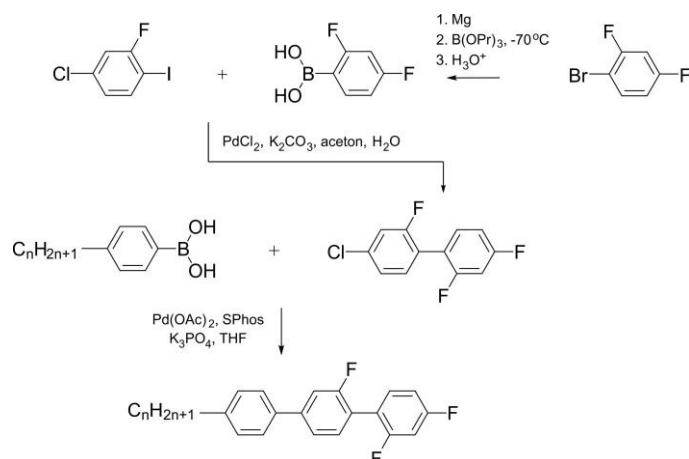
Duża smektogenność badanych związków potwierdziła trudności w planowaniu i poszukiwaniu nowych ulepszonych materiałów do zastosowań fotonicznych – Rysunek 8. Postawiona hipoteza uzyskania chemicznie stabilnych i silnie nematogennych terfenyli była błędna, a proces badawczy po raz kolejny ukazał skomplikowaną naturę badań podstawowych. Niemniej jednak ogrom pracy syntetycznej nie poszedł na marne. Można uznać, że kampania syntezy nowych związków z grupy terfenyli dała efekt w postaci ogromnej skarbnicy korelacji typu struktura-właściwości. Okazało się, że subtelna zmiana zarówno położenia jak i ilości podstawników lateralnych w cząsteczkach terfenyli potrafi diametralnie i w sposób nieoczekiwany zmienić właściwości mezomorficzne. Badania, choć były czasochłonne uwypukliły problem przewidywania i symulowania właściwości mezomorficznych dla nieznanych grup. Po raz kolejny potwierdzono, że tylko fizyczne otrzymanie danego związku w postaci czystej i jego scharakteryzowanie daje pełny obraz

i odpowiedź na temat przydatności do wieloskładnikowych mieszanin nematycznych. Choć należy również nadmienić, że pierwsze próby zespołu realizującego projekt wsparcia dyskusji wyników rzeczywistych z analizą obliczeniową zostały wykonane. Te obliczenia pokazały, że wpływ podstawienia lateralnego w cząsteczkach na rodzaj i stabilność mezofazy jest bardziej związany ze zmianą separacji międzycząsteczkowej (objętości van der Waalsa danego podstawnika i kąta skręcania między pierścieniami w sztywnym rdzeniu) niż wartościami momentu dipolowego lub nawet polaryzowalności cząsteczek. Potwierdzenie to, oparte na głębokiej analizie wielu przykładów przedstawionych w tej pracy, powinno pomóc w zaplanowaniu nowych związków organicznych o bardziej przewidywalnym mezomorfizmie.



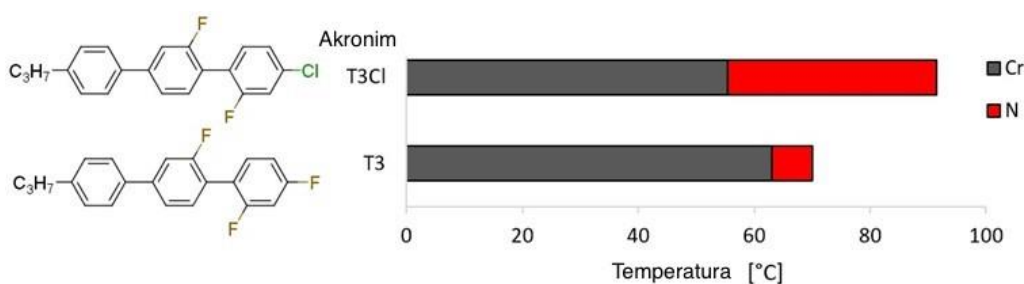
Rysunek 8. Właściwości badanych w pracy [H2] terfenyli – potwierdzenie dużej smektogenności tego typu związków.

Wykorzystując doświadczenie zebrane podczas badań z pracy [H2], wspierając się analizą obliczeniową zaprojektowałem nowe pochodne ciekłokrystalicznych terfenyli. Założenia pozostały niezmiennie, uzyskać stabilne chemicznie, nematogenne 4-alkiloterfenyle lateralnie podstawione atomami fluoru oraz/lub chloru. I tak w pracy [H3] pokazałem właściwy kierunek badań. Zaprojektowałem kolejną grupę materiałów z grupy 2,2',4-trifluoro-4'-alkilo-1,1':4',1''-terfenyli, zaplanowałem dla nich metodologię syntezy, a następnie zsyntezowałem nowe terfenyle, w których zmodyfikowałem położenie lateralnych atomów fluoru – Rysunek 9.



Rysunek 9. Schemat syntezy 2,2',4-trifluoro-4''-alkilo-1,1':4',1''-terfenyli.

Odpowiednie umiejscowienie atomów fluoru w pozycjach tzw. „wzajemnie do wewnątrz rdzeniowych” dało efekt w postaci zaniku smektogenności kosztem korzystnej aplikacyjnie fazy nematycznej, z utrzymaniem wysokiej stabilności chemicznej – Rysunek 10.

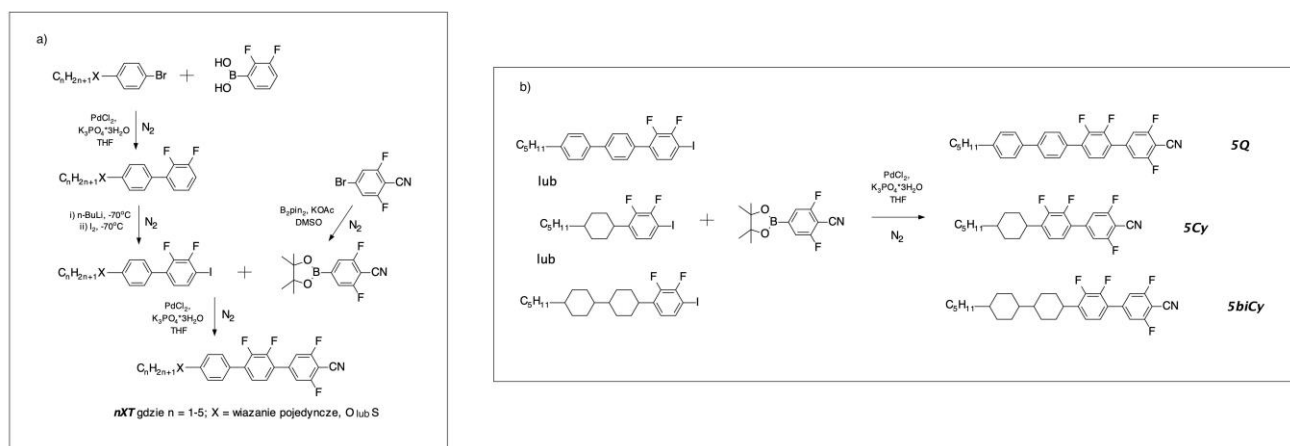


Rysunek 10. Budowa i właściwości nematogennych związków z grupy 2,2',4-trifluoro-4''-alkilo-1,1':4',1''-terfenyli – praca [H3].

Wyniki pracy [H3] wskazywały na właściwy kierunek badań nad poszukiwaniem stabilnych, perspektywicznych materiałów nematycznych z grupy fluoroterfenyli, zarówno do dalszych prac w realizowanym przeze mnie projekcie, ale także dla przyszłych badań, w których to wymagane będą określone tutaj właściwości materiałowe.

Równoległe zaplanowałem i wraz z zespołem projektowym wykonałem badania nad materiałami z grupy 4-alkilo-4''-cyjanoterfenyli również lateralnie podstawionych atomami fluoru lub atomami chloru. Ze względu na dużą anizotropię dielektryczną, tego typu związki są składnikami wielu użytkowych mieszanin nematycznych, stosowanymi między innymi do techniki sterowania podwójną częstotliwością (Dual Frequency DF). Wyniki tych badań zostały zawarte w pracach [H4] oraz [H5]. Nadrzędnym celem tych prac było otrzymanie nowych, wcześniej nieznanych związków i zbadanie wpływu pozycji lateralnych atomów halogenu na właściwości ciekłokrystaliczne. Materiał badawczy zebrany w pracy [H4] odnosi się przede wszystkim do pochodnych 2',3,3',5-tetrafluoro-4''-alkilo-4-cyano-1,1':4',1''-terfenyli, ale także do bardziej rozbudowanych związków z czterema pierścieniami w rdzeniu, bądź zawierających cykloalifatyczny pierścień cykloheksanu. Podstawienie lateralne zostało z góry ustalone i niezmiennie; natomiast główna uwaga badawcza została skupiona wokół

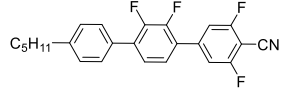
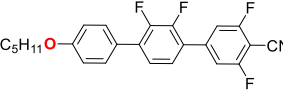
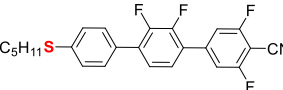
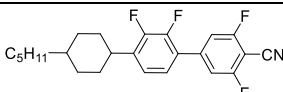
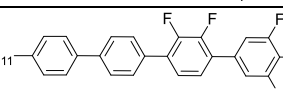
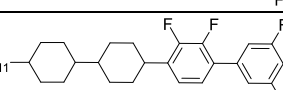
łącznika terminalnego łańcucha alkilowego z rdzeniem aromatycznym cząsteczki (wpływ atomu siarki, atomu tlenu) – Rysunek 11a, a także wpływu budowy i długości samego rdzenia aromatycznego na właściwości ciekłokrystaliczne oraz optyczne – Rysunek 11b.



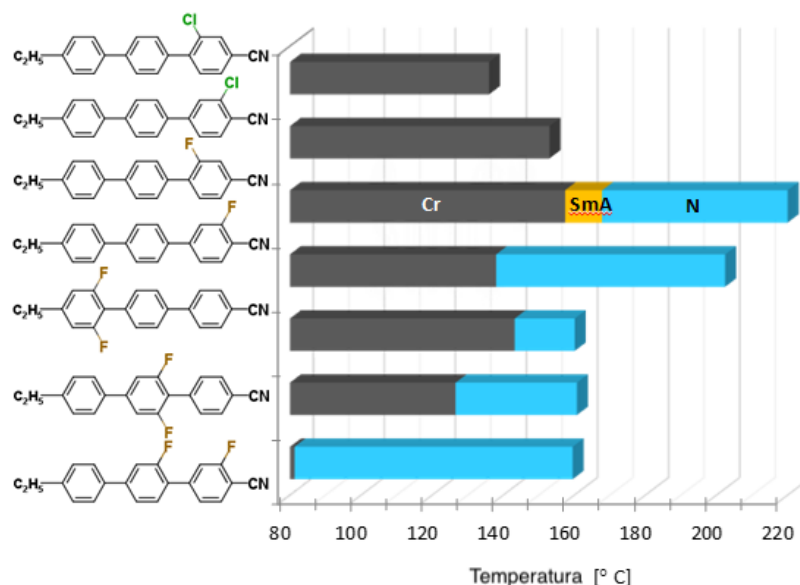
Rysunek 11. Schemat syntezy związków z grupy 2',3,3',5-tetrafluoro-4''-alkilo-4-cyano-1,1':4',1''-terfenyli (a) oraz ich czteropierścieniowych odpowiedników (b).

Okazało się, że badana rodzina tetrafluoro podstawionych terfenyli wykazuje dość słaby charakter nematyczny; ilość lateralnych atomów fluoru spowodowała bardzo silne obniżenie temperatury klarowania, tj. przemiany nematyk-ciecz izotropowa, w związku z tym faza nematyczna przybrała charakter tylko monotropowy. Jednak analogi z rdzeniem cykloheksylobifenylu i quaterfenylu wykazują już znacznie bardziej szerokotemperaturową mezomorficzność. Niewielka modyfikacja rdzenia molekularnego znacząco zmienia zakres temperaturowy fazy nematycznej. Zastąpienie pierścienia aromatycznego pierścieniem cykloheksylowym powoduje zmianę charakteru fazy nematycznej z monotropowej na enancjotropową. Dodatkowo zanotowano obniżenie temperatury topnienia z równoczesnym wzrostem temperatury izotropizacji, co w rezultacie poszerzyło temperaturowy zakres fazy nematycznej. Natomiast wprowadzenie dodatkowego pierścienia fenyłowego poskutkowało silnym rozszerzeniem zakresu temperaturowego fazy nematycznej, przy czym zarówno temperatura topnienia jak i klarowania (N-Izo) zostały przesunięte w kierunku wysokich temperatur (około 300°C dla przemiany N-Izo) co sprawia, że wykorzystanie czteropierścieniowego związku będzie silnie ograniczone – Rysunek 11. Dodatkowo badane materiały organiczne charakteryzują się średnimi do wysokimi wartościami dwójłomności wyznaczonej dla długości fali $\lambda=589$ nm, co może zwiększyć zasięg możliwych zastosowań.

Tabela 1. Właściwości mezomorficzne związków badanych w pracy [H4].

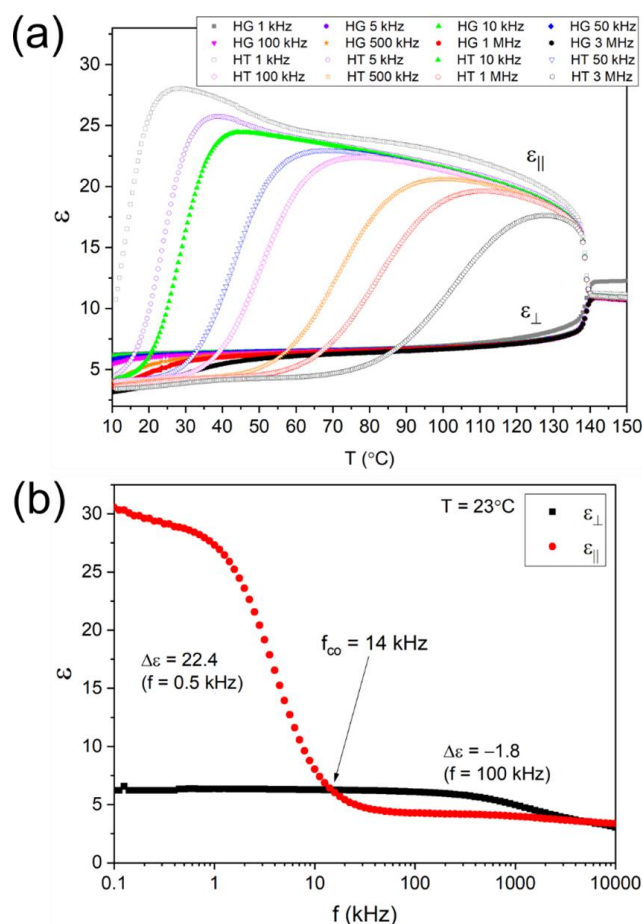
<i>związek chemiczny</i>	Temperatury przemian fazowych [°C]	
	grzanie (2K/min)	chłodzenie (2K/min)
	Kr 81.8 Izo	Izo 79.3 N 55.3 Kr
	Kr 94.5 Izo	Izo 79.0 Kr
	Kr 136.1 Izo	Izo 102.2 Kr
	Kr 48.7 N 100.8 Izo	
	Kr 114.7 N 280.0 Izo	
	Kr 81.1 N 289.0 Izo	

Z kolei w pracy [H5] zbadalem wpływ podstawienia lateralnego (ponownie najczęściej wykorzystywane w materiałach ciekłokrystalicznych atomy fluoru oraz chloru) na właściwości ciekłokrystaliczne w grupie 4''-alkilo-4-cyano-1,1':4',1''-terfenyli. Zaprojektowałem sposób otrzymywania związków będących przedmiotem badań pracy [H5]. Otrzymałem nowe, dotychczas nieznanne związki, które zostały lateralnie podstawione jednym bądź dwoma atomami fluoru, lub jednym atomem chloru. Zbadany został ich mezomorfizm, wyniki wsparte zostały analizą obliczeniową, wyznaczyłem właściwości optyczne (współczynniki załamania światła oraz dwójłomność). Ta grupa związków wykazuje znacznie silniejszy charakter nematyczny, w porównaniu do grupy mniej polarnych alkiloterfenyli bez terminalnej grupy cyjanowej (opisanych w [H2] oraz [H3]), przy czym faza nematyczna występuje zazwyczaj w wysokich przedziałach temperaturowych – Rysunek 12. Okazało się jednak, że można z nich bezpośrednio wytworzyć nematyczną mieszaninę, o korzystnych właściwościach elektrooptycznych do techniki DF – Rysunek 13. Mimo iż, dla czystych związków trudno było odnaleźć niskotemperaturową fazę nematyczną, to jednak charakteryzowały się dobrą mieszalnością. Bezpośrednio z badanych związków sformułowany został wieloskładnikowy materiał, który wykazywał fazę nematyczną w bardzo szerokim zakresie temperaturowym (sięgając zakresem nawet poniżej 0°C). Mieszanina ta zachowuje się jak typowy materiał nematyczny do techniki podwójnego sterowania DF.[13,14] Posiada dodatnie wartości anizotropii dielektrycznej ($\Delta\epsilon > 0$) dla niskich częstotliwości oraz jednocześnie ujemne wartości ($\Delta\epsilon < 0$) w wyższym zakresie częstotliwości. W temperaturze pokojowej dla niskich częstotliwości ($f = 0,5$ kHz) obserwowane są wysokie dodatnie wartości anizotropii dielektrycznej ($\Delta\epsilon = 22,4$), które zmieniają znak i stają się ujemne osiągając częstotliwość progową (cross-over frequency $f_{co} = 14$ kHz).



Rysunek 12. Właściwości 4''-alkilo-4-cyano-1,1':4',1''-terfenyli opisanych w pracy [H5].

Dla wysokich częstotliwości $f > 100$ kHz anizotropia dielektryczna przyjmuje wartości ujemne ($\Delta\epsilon = -1,8$) – Rysunek 13. Osiągnięcie to jest o tyle istotne, że specyficzne właściwości (wymagane do techniki podwójnego adresowania DF) zostały uzyskane dla materiału zbudowanego tylko na terfenylach. Tak scharakteryzowana mieszanina jest pierwszą tego typu, złożoną tylko ze składników o rdzeniu terfenylowym, gdzie wszystkie wcześniejsze materiały do tej techniki sterowania zawierały zawsze mniej stabilne składniki typu estrowego lub pochodne z wiązaniami wielokrotnymi węgiel-węgiel.[15,16] Dodatkowo, wysoka stabilność chemiczna układu terfenylowego jest znaczną zaletą w porównaniu do dotychczas stosowanych składników mieszanin DF zawierających mniej stabilne wiązania chemiczne. Zarówno w pracy [H4] jak i [H5] zaprojektowałem związki do badań, zaplanowałem metodykę ich otrzymania, a także wykonałem pomiary optyczne z wykorzystaniem urządzenia Prism Coupler firmy Metricon. Według zapewnień producenta i jednocześnie jedyne go dostawcy tego urządzenia, w polskich laboratoriach jest jedynie kilka sztuk tego sprzętu pomiarowego, a w naszym laboratorium po raz pierwszy zaimplementowałem technikę sprzężonego pryzmatu (Prism Coupling) w tym urządzeniu do pomiarów współczynników załamania dla materiałów ciekłokrystalicznych.



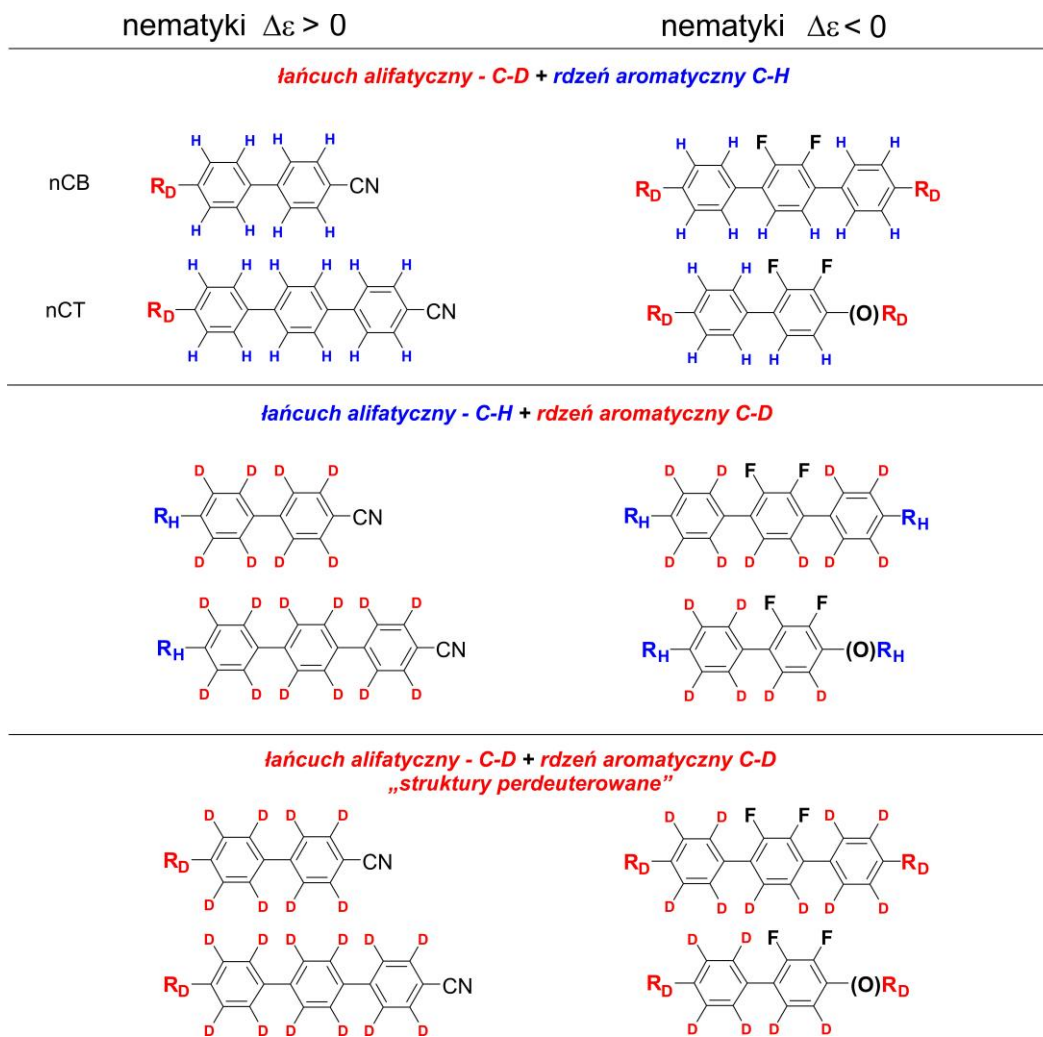
Rysunek 13. (a) Temperaturowa oraz (b) częstotliwościowa zależność wartości stałej przenikalności elektrycznej $\epsilon_{||}$ oraz ϵ_{\perp} wyznaczonych dla wieloskładnikowego materiału [H5].

W pracach [H2-H5] zebrana została duża ilość korelacji struktura-właściwości dla nowych związków terfenylowych, w znacznej części wsparta analizą obliczeniową, w której można zauważyć pewne powtarzające się korelacje. Uważam, że opierając się na tych danych wejściowych można rozpocząć próby przewidywania przynajmniej podstawowych właściwości mezomorficznych dla nowoplanowanych grup związków – pochodnych terfenyli. W „świecie ciekłokrystalicznym” jest to niezwykle trudne zadanie, którego rozwiązanie wydaje się być cenne, szczególnie z aplikacyjnego punktu widzenia. W zaprezentowanym opisie wykazałem, że jednym z osiągnięć projektu jest wstępnie już przetestowana możliwość takiej symulacji właściwości.

Tak naprawdę dopiero doświadczenie zebrane z badań [H2-H5] pozwoliło wyselekcjonować korzystne struktury ciekłokrystaliczne do syntezy ich deuterowanych wersji. W realizowanym projekcie opracowałem metodologię syntezy zarówno dielektrycznie dodatnich, jak również dielektrycznie ujemnych nematyków. Wytworzyłem szereg pojedynczych całkowicie deuterowanych związków ciekłokrystalicznych, z których sformułowałem wieloskładnikowe mieszaniny nematyczne z szerokim zakresem temperaturowym występowania fazy nematycznej. Dodatkowo wytworzyłem deuterowane analogi składników mieszanin nematycznych z przeznaczeniem dla techniki podwójnego adresowania DF. Ta wersja badań

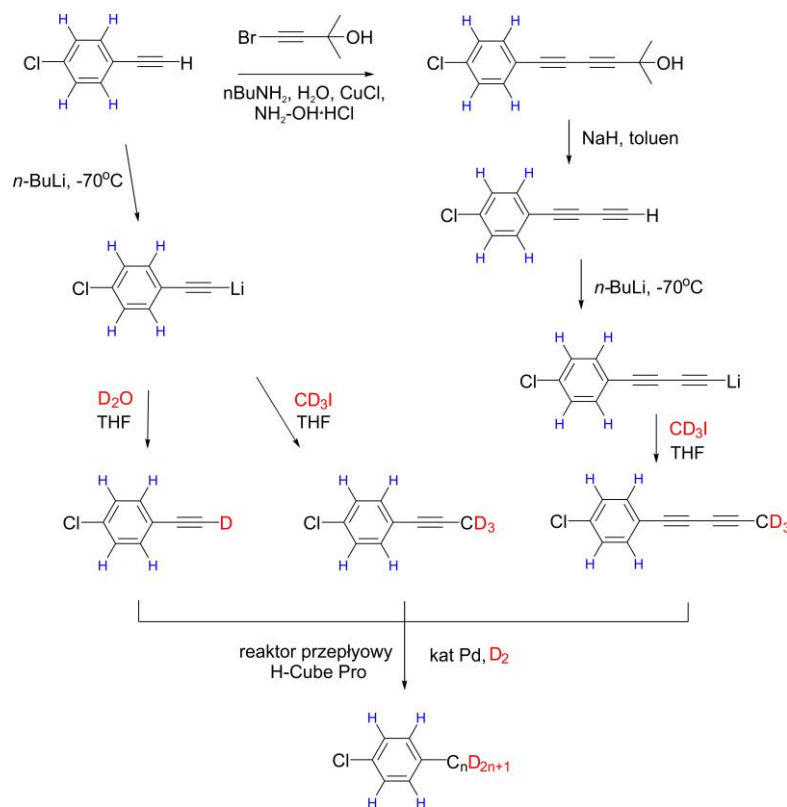
nie została jeszcze opublikowana, a przedstawione poniżej wyniki stanowią część raportu końcowego realizowanego przeze mnie projektu.

Opracowałem metodologię syntezy zarówno częściowo deuterowanych jak i całkowicie deuterowanych związków ciekłokrystalicznych – Rysunek 14. W opisywanym przewodniku wskażę tylko na sposób syntezy całkowicie deuterowanych materiałów, jako że były głównymi, wokół których scentralizowano wysiłki całego projektu.



Rysunek 14. Częściowo deuterowane oraz całkowicie deuterowane nematyczne materiały organiczne.

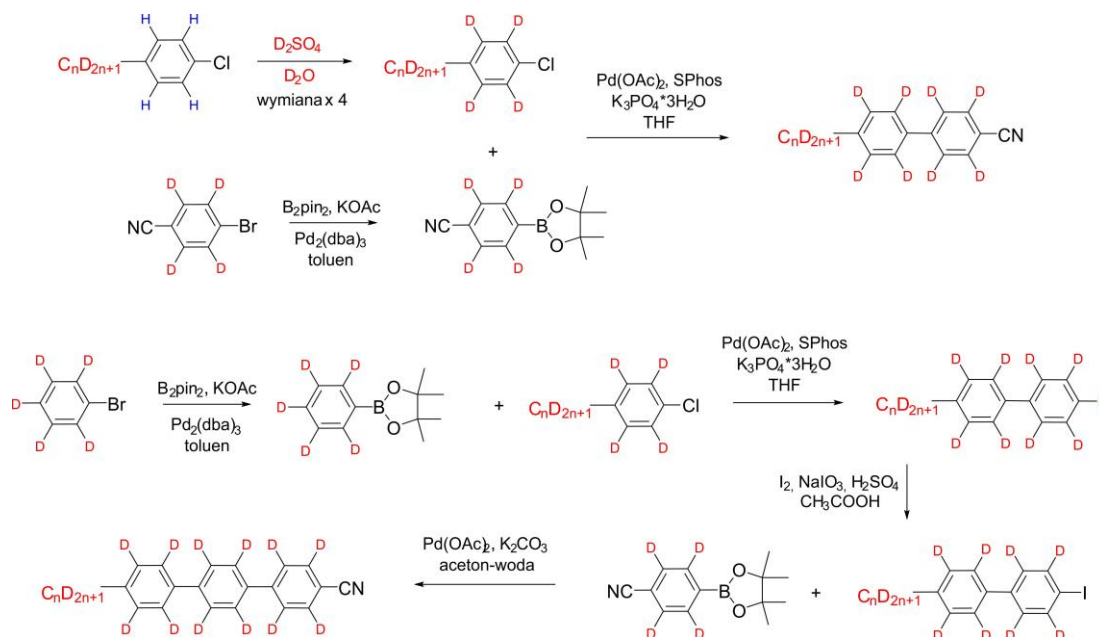
Niemniej jednak, w pierwszej kolejności uzyskałem odpowiednio 1-chloro-4-etylo-d₅-benzen, 1-chloro-4-propylo-d₇-benzen oraz 1-chloro-4-pentylo-d₁₁-benzen wykorzystując reakcję addycji gazowego deuteru do wiązań potrójnych węgiel-węgiel. Proces zoptymalizowałem i przeprowadziłem w ciśnieniowym reaktorze przepływowym typu H-Cube Pro (Thales Nano), w którym gazowy deuter wygenerowany jest in situ w procesie elektrolizy wody ciężkiej. Wydajności reakcji osiągały wartości zbliżone lub większe od 90%, nawet w skali 50-100 gramów reagenta – Rysunek 15.



Rysunek 15. Schemat syntezy pochodnych 1-chloro-4-alkilo-d_n-benzenu.

Następnie główna część prac badawczych skupiła się wokół reakcji wymiany izotopowej H-D w pierścieniach aromatycznych (wykorzystane zostały reagenty, które w reakcjach sprzęgania krzyżowego tworzą rdzeń ciekłokrystaliczny), a szczególnie doprowadzenia półproduktów i innych reagentów do wysokiego stopnia czystości izotopowej, jeszcze na wczesnym etapie całej syntezy przed utworzeniem rdzenia oligofenyłowego. W związku z tym, dla każdego z substratów należało oddzielnie dobrać liczbę jednostkowych procesów aby uzyskać optymalny stopień wymiany izotopowej ($\geq 95\%$). W ten sposób uzyskałem 1-chloro-4-etylobenzen-d₉, 1-chloro-4-propylobenzen-d₁₁ oraz 1-chloro-4-pentylobenzen-d₁₅ o wysokim stopniu czystości ($\geq 95\%$). Jak się później okazało były to kluczowe substraty dla wszystkich deuterowanych związków ciekłokrystalicznych syntezowanych i badanych w projekcie.

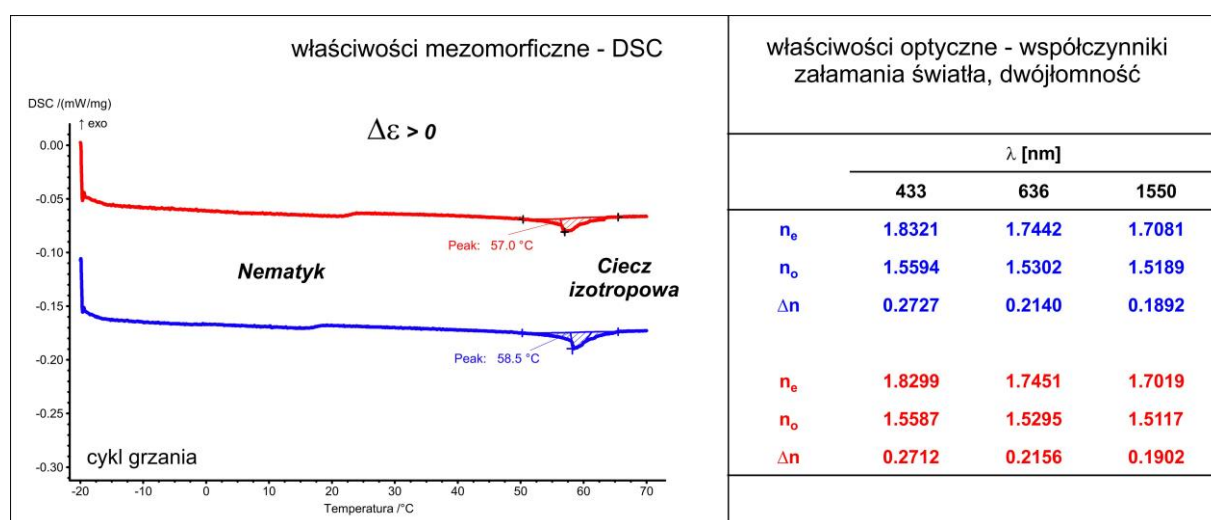
Synteza perdeuterowanych dielektrycznie ujemnych ($\Delta\epsilon < 0$) bifenyli oraz terfenyli została przedstawiona na Rysunku 16. W przedstawionym tutaj sposobie otrzymywania deuterowanych materiałów wyróżnić można dwa problematyczne etapy, które mogą wydawać się standardowymi procesami syntetycznymi. Pierwszym z nich jest reakcja bezpośredniego boronowania Miyaura każdego z trzech perdeuterowanych chloroarenow z bispinakolatodiboronem (B₂pin₂). W jej wyniku otrzymane zostały pochodne estrów boronowych, jako substraty do reakcji sprzęgania. Drugim utrudnionym przejściem syntetycznym była reakcja orto-kierowanego litowania pochodnej 4-alkilo-2',3'-difluorobifenylu. Obydwa procesy wymagały indywidualnego dobrania odpowiednich warunków z powodu silnego kinetycznego efektu izotopowego (KIE). Zaobserwowano, że zastosowanie standardowo wykorzystywanych warunków reakcji skutkuje niskim przereagowaniem i małymi wydajnościami reakcji. Dopiero wydłużenie czasu reakcji, a także wykorzystanie



Rysunek 17. Schemat syntezy dielektrycznie dodatnich perdeuterowanych związków z grupy bifenyli oraz terfenyli.

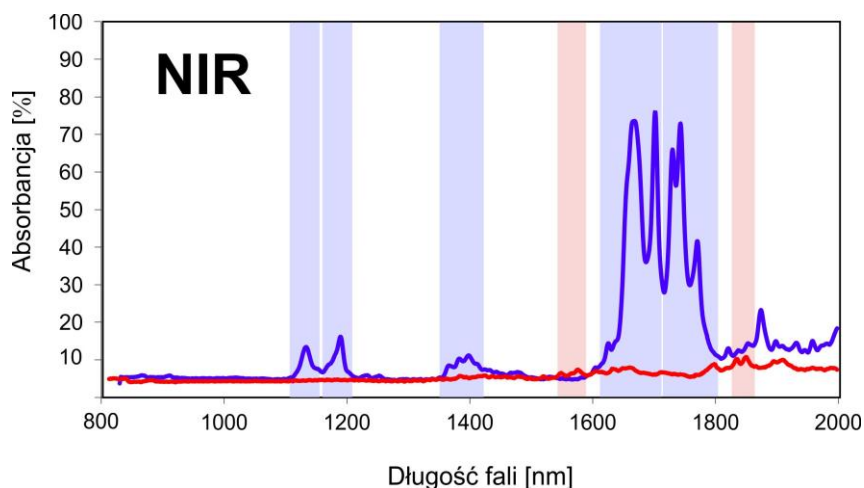
Dwie metodologie, które wykorzystałem i zoptymalizowałem w projekcie to: proces deuterolizy heterogenicznej prowadzonej w sposób ciągły oraz proces wymiany izotopowej wodór-deuter na odpowiednich substratach halogenoarylowych umożliwiającym utworzenie rdzeni ciekłokrystalicznych w reakcjach sprzężenia. Zarówno w pierwszej, jak i w drugiej metodzie źródłem deuteru jest woda ciężka. Te dwa procesy zoptymalizowałem dla skali kilkudziesięciu gramów na jedną reakcję i z powodzeniem otrzymałem wymagane deuterowane syntony. Wydajność procesu D-hydrogenolizy heterogenicznej prowadzonej w sposób ciągły była praktycznie ilościowa, natomiast wydajność wymiany izotopowej wodór-deuter przyjmuje wartości od 30% do 70% w zależności od budowy strukturalnej reagenta. Ten drugi proces jest chemicznie bardzo wymagający, ponieważ środowiskiem reakcji jest kwas siarkowy o stężeniu minimum 90%. W tych warunkach, często połączonych z długim czasem prowadzenia reakcji i wysoką temperaturą (>100°C) większość, wysoko sfunkcjonalizowanych reagentów organicznych ulega całkowitemu rozkładowi. Jednak podczas prowadzenia badań, budowa reagentów została dobrana w taki sposób aby uniknąć lub możliwie zminimalizować ryzyko rozkładu. Doskonale sprawdziły się tutaj pochodne 1-alkilo-4-chlorobenzenu, dla których straty wynikające z rozkładu chemicznego były najmniejsze. Rozkład ten udało się również zahamować prowadząc proces wymiany izotopowej w skali multigramowej, nawet 30 gramów. Pozostałe reakcje całego procesu syntetycznego to między innymi: reakcje sprzężenia krzyżowego, reakcje hydrolizy, reakcje bezpośredniego boronowania czy reakcje odwodnienia. Wszystkie one mogą zostać przeprowadzone z wysoką wydajnością, nawet w skali 10-krotnie większej niż dwa wcześniej omówione procesy deuterolizy i wymiany izotopowej. Zatem ilości produktów końcowych wieloetapowych syntez zostały ograniczone przez „przepustowość oraz wydajność” kluczowych etapów deuterolizy i wymiany izotopowej. Niemniej jednak ilości 10-15 gramów finalnych związków ciekłokrystalicznych są w zupełności wystarczające do wyprodukowania

mieszanin nematicznych w ilościach przekraczających nawet 20 gramów. Z otrzymanych deuterowanych związków wytworzyłem dwa docelowe wieloskładnikowe materiały nematiczne (dielektrycznie dodatni $\Delta\epsilon > 0$ oraz dielektrycznie ujemny $\Delta\epsilon < 0$), które charakteryzują się szerokotemperaturową fazą nematiczną, z dolną granicą krystalizacji poniżej -10°C . Zgodnie z przewidywaniami materiały te wykazują bardzo zbliżone właściwości mezomorficzne (temperatury przemian fazowych, sytuacja fazowa) oraz optyczne (współczynniki załamania światła, dwójłomność) co ich „protonowe” odpowiedniki – Rysunek 18. Tak naprawdę jedyną istotną cechą różniącą materiały deuterowane od ich standardowych wodorowych odpowiedników (oprócz kosztów syntezy) jest absorpcja promieniowania w zakresie NIR. Materiały deuterowane są transparentne w przedmiotowym zakresie promieniowania, co było nadrzędnym celem podczas realizacji projektu – Rysunek 19.



Rysunek 18. Porównanie właściwości mezomorficznych oraz optycznych dla dielektrycznie dodatniej wieloskładnikowej mieszaniny nematicznej w wersji „protonowej” (kolor niebieski) oraz w wersji deuterowanej (kolor czerwony).

Zastąpienie wszystkich atomów wodoru H atomami deuteru D powoduje według przewidywań wygaszenie wszystkich pasm pochodzących od nadtonów drgań rozciągających, deformacyjnych i zginających C-H (Rysunek 19). Pojawiają się natomiast pasma pochodzące od kolejnych nadtonów drgań rozciągających wiązania C-D przy długości fali ok. 1417nm oraz 1515nm, jednakże ich intensywność jest niewielka w porównaniu z pasmami pierwszych nadtonów drgań wiązania C-H. Otrzymane materiały charakteryzują się wysoką transparentnością w obszarze bliskofalowej podczerwieni NIR, zostały wytworzone w dużej skali i z wysoką czystością izotopową (sumaryczna $\geq 95\%$ według analizy NMR).



Rysunek 19. Absorpcja w zakresie NIR dla wieloskładnikowej mieszaniny nematycznej w standardowej wersji wodorowej (kolor niebieski) oraz w wersji deuterowanej (kolor czerwony).

Po zakończeniu projektu przekazałem wybrane materiały deuterowane do badań w zaprzyjaźnionych ośrodkach badawczych w kraju i za granicą, w celu zbadania ich użyteczności w urządzeniach prototypowych w konfrontacji z konwencjonalnymi dotychczas używanymi materiałami w zakresie promieniowania NIR.

Podsumowując tę część, mój zespół jako pierwszy na świecie zademonstrował możliwość syntezy, izotopowo czystych, mezomorficznych materiałów optycznych wychodząc poza grupę 4-cyjano-4'-pentylobifenyłu (5CB). Jednocześnie zamienił to w technologię, która powinna spowodować znaczne zwiększenie przewagi konkurencyjnej. W moim odczuciu technologia wytwarzania dwóch klas całkowicie perdeuterowanych materiałów mezomorficznych w skali miligramowej jest osiągnięciem dla mnie najważniejszym, które będzie miało bardzo duży wpływ w całej dziedzinie badań inteligentnych materiałów organicznych. Dielektrycznie dodatni oraz dielektrycznie ujemny nematyk, transparentny w NIR okazał się obiecującym materiałem anizotropowym zdolnym do modulacji amplitudy i fazy sygnału optycznego w szerokim zakresie temperatur, nawet znacznie poniżej 0°C.

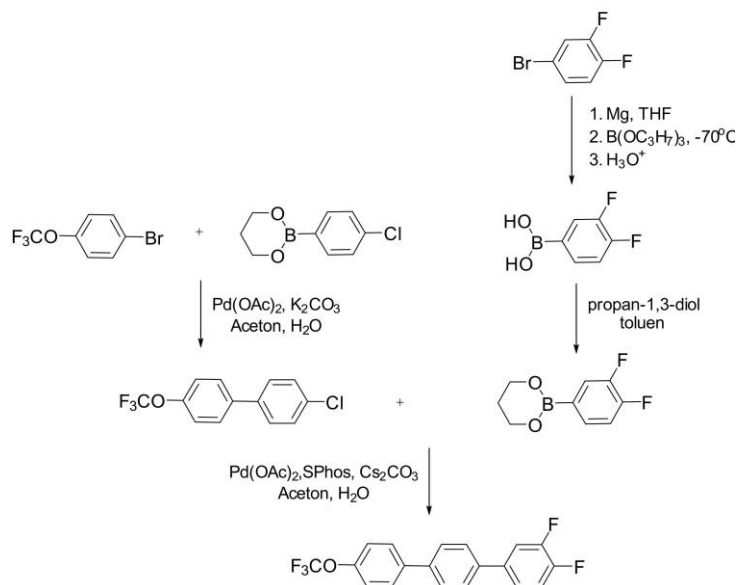
3. Materiały nematyczne o zwiększonej transmisyjności w średniofalowej podczerwieni MWIR.

Drugim i w przybliżeniu lepszym rozwiązaniem mogłoby być zastąpienie w cząsteczkach ciekłokrystalicznych wiązania C-H wiązaniem C-F, które ze względu na jego większą trwałość i większą długość stanowi lepszą alternatywę dla wiązania C-H, niż wiązania C-D, zwłaszcza, jeżeli uwzględnimy skalę przesunięcia podstawowej częstotliwości drgań, z $3030 \div 2778 \text{ cm}^{-1}$ ($3,3 \div 3,6 \text{ }\mu\text{m}$) dla C-H do ok. $1300 \div 1000 \text{ cm}^{-1}$ ($7,7 \div 10 \text{ }\mu\text{m}$) dla C-F. Wcześniejsze badania w tym kierunku, przeprowadzone również w Zakładzie Chemii WAT, dotyczące syntezy związków o dużym stopniu fluorowania, wskazały słuszność takiego podejścia.

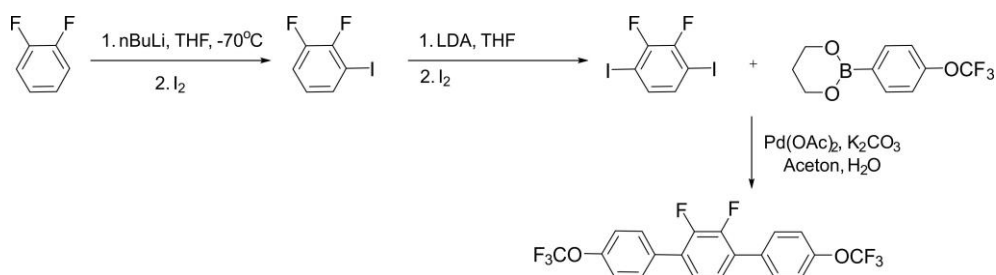
Jednakże, zgodnie z utartym paradygmatem projektowania molekularnego prętopodobnych związków ciekłokrystalicznych, zakłada się, że prętopodobny związek będzie wykazywał właściwości mezomorficzne, jeżeli będzie składał się z części sztywnej, którą stanowi rdzeń molekularny oraz z części elastycznej, którą najczęściej stanowią łańcuch lub łańcuchy alifatyczne oraz grupy polarne znajdujące się w położeniu terminalnym. W związku z tym nie można zaprojektować materiałów wykazujących niskotemperaturowe uporządkowanie ciekłokrystaliczne (z fazą stabilną w temperaturze pokojowej), zwłaszcza typu nematycznego (o niskim parametrze uporządkowana), bez wykorzystania terminalnych układów alifatycznych. Jest to bardzo ogólne podejście, które na przestrzeni lat ulegało różnym modyfikacjom mającym na celu zwiększenie stabilności pożądanej fazy ciekłokrystalicznej.

Przez długi czas istniały tylko dwa związki ciekłokrystaliczne, które wykazywały mezomorfizm, a które nie zawierały w swojej budowie elastycznych łańcuchów alifatycznych, mając w zamian terminalny podstawnik: grupę trifluorometoksyłową OCF_3 – Rysunek 20 oraz 21. Dopiero nasze badania [H6-H9] i badania grupy chińskiej [17-19] doprowadziły do odkrycia większej ilości związków o korzystnych właściwościach nematycznych w porównaniu do dotychczas poznanych dwóch związków. Co więcej okazało się, że można z nich utworzyć użytkowe mieszaniny nematyczne charakteryzujące się szerokim zakresem mezofazy nematycznej, obejmującej temperatury poniżej temperatury pokojowej, co pozwala na ich powszechne wykorzystanie w różnych urządzeniach [H8].

Materiał badawczy zebrany w pracach [H6-H9] odnosi się do związków ciekłokrystalicznych, w których łańcuchy alifatyczne zostały zastąpione grupą trifluorometoksyłową $-\text{OCF}_3$. Celem było wynalezienie takiej grupy związków, które nie posiadając elastycznej części alifatycznej wykazywałyby w szerokich zakresach temperatur fazę nematyczną. W pracy [H6] zebrany został materiał dotyczący struktur oligofenyłowych. Wśród otrzymanych związków wyodrębnić można takie, które istotnie charakteryzują się fazą nematyczną. Rezultat tych badań już sam w sobie był bardzo dużym krokiem naprzód w kwestii poszukiwania dedykowanych nematyków do średniofalowej podczerwieni. Okazało się bowiem, że materiały bez elastycznych łańcuchów terminalnych rzeczywiście mogą wykazywać właściwości nematogenne w stosunkowo szerokim zakresie temperaturowym od $< 0^\circ\text{C}$ do $60 - 70^\circ\text{C}$ (dla wieloskładnikowych układów).



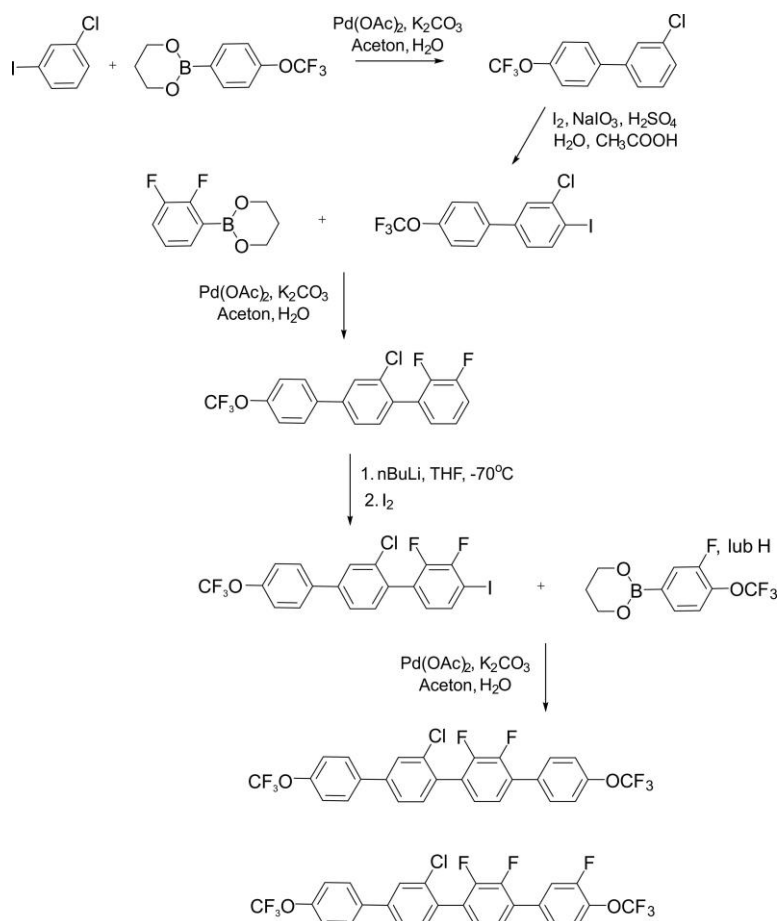
Rysunek 20. Schemat syntezy związku z grupy terfenyli z terminalną grupą OCF_3 wykazujący charakter nematyczny.



Rysunek 21. Przykład syntezy związku z grupy terfenyli z terminalną grupą OCF_3 , wykazującego fazę nematyczną.

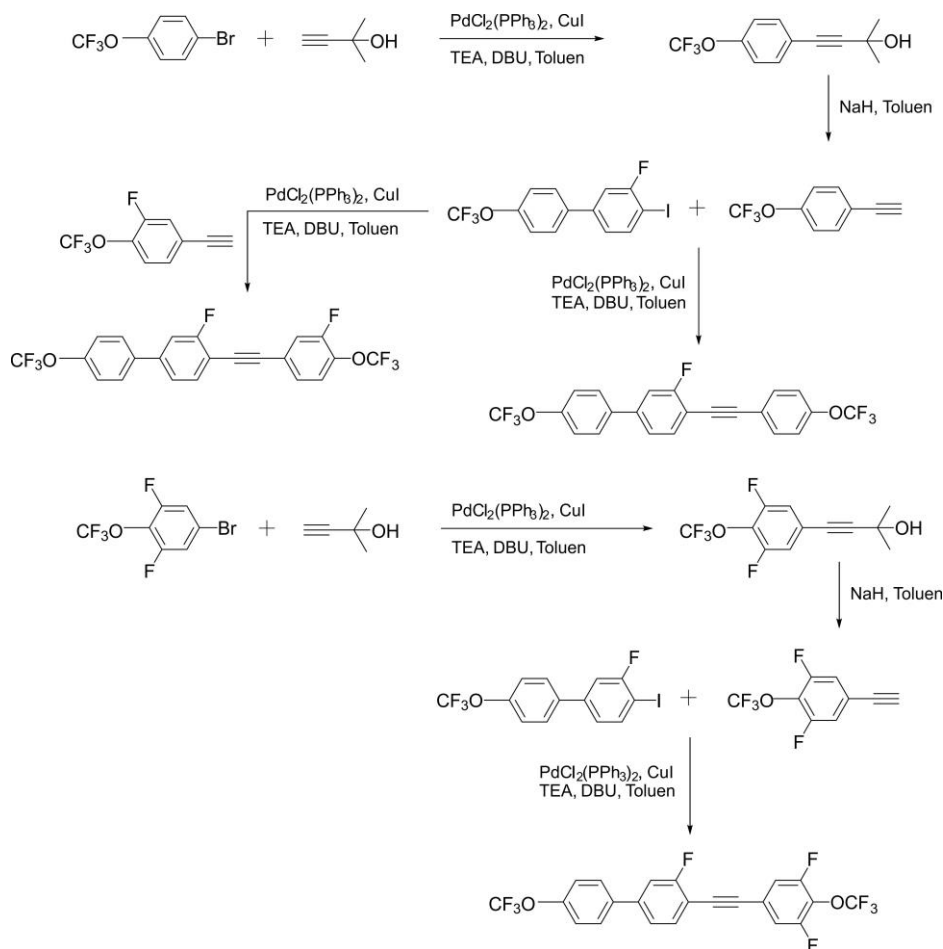
Kluczową kwestią podczas syntezy tego typu materiałów okazała się optymalizacja reakcji orto-kierowanej metalacji. W reagentach, które zawierały dwa, bądź nawet czasem trzy podstawniki kierujące standardowe warunki prowadzenia tego procesu okazały się całkowicie nieselektywne. Dopiero wyselekcjonowanie rodzaju użytej zasady, jej ilości oraz czasu prowadzenia reakcji doprowadziły do uzyskania odpowiedniej selektywności. Reakcje te pozwoliły sfunkcjonalizować pochodne dwu- oraz trój-pierścieniowe do odpowiednich procesów sprzęgania Suzuki, w wyniku których utworzone zostały finalne cząsteczki ciekłokrystaliczne. Najważniejszym do zrozumienia korelacji w obrębie tych materiałów, był moment otrzymania pierwszych związków z grupy quaterfenyli – przykład syntezy Rysunek 22. Po serii otrzymanych wcześniej terfenyli, wśród których tylko garstka wykazywała mezomorfizm, czteropierścieniowe materiały okazały się niezwykle nematogenne. Zauważono, że wydłużenie rdzenia o jeden pierścień benzenowy zapewnia odpowiedni stosunek długości do szerokości molekuly, który jest niezbędny do otrzymania ciekłokrystaliczności. Ten stosunek w związkach terfenylowych bez długich łańcuchów alkilowych był zbyt mały, w związku z tym trudno było tam odnaleźć fazę nematyczną

w szerszym zakresie temperatur. Co nie oznacza, że terfenyle są bezużyteczne. Otóż w świetle formulacji wieloskładnikowych mieszanin nematycznych problem ten ma mniejsze znaczenie, a terfenyle pomimo braku jakiegokolwiek ciekłokrystaliczności (bezpośrednia przemiana fazowa kryształ-ciecz izotopowa), odnalazły się jako doskonałe domieszki podwyższające mieszalność układu i jednocześnie obniżające temperaturę topnienia tego wieloskładnikowego układu, nawet do poziomu poniżej 0°C. Szczegółowe wyniki badań nad formulacją mieszanin nematycznych, mieszalnością poszczególnych grup związków zostały ukazane w pracy [H8].



Rysunek 22. Przykład syntezy związków z grupy quaterfenyli z terminalną grupą OCF₃ wykazujących temperaturowo szeroką fazę nematyczną.

Analogiczny cel został postawiony podczas badań nad związkami z grupy tolanów – praca [H7]. Tolany różnią się od oligofenyli obecnością potrójnego wiązania węgiel-węgiel wewnątrz rdzenia cząsteczki. Zarówno sytuacja syntetyczna jak i sytuacja mezomorficzna ukształtowała się na podobnym poziomie co w przypadku rodziny oligofenyli. Wykorzystałem tutaj opracowane wcześniej metodologie syntezy, które tym razem pozwoliły utworzyć odpowiednie półprodukty do reakcji sprzęgania Sonogashira. Krótsze pochodne tolanu, analogicznie do struktur terfenylowych nie wykazywały ciekłokrystaliczności (bezpośrednia przemiana fazowa kryształ-ciecz izotopowa). Natomiast wydłużenie rdzenia po raz kolejny doprowadziło do uzyskania szeregu pochodnych charakteryzujących się fazą nematyczną w szerokim zakresie temperatur – dla fenyltolanów.



Rysunek 23. Przykład syntezy związków z grupy tolanów z terminalną grupą OCF_3 wykazujących szeroki zakres termicznej fazy nematycznej.

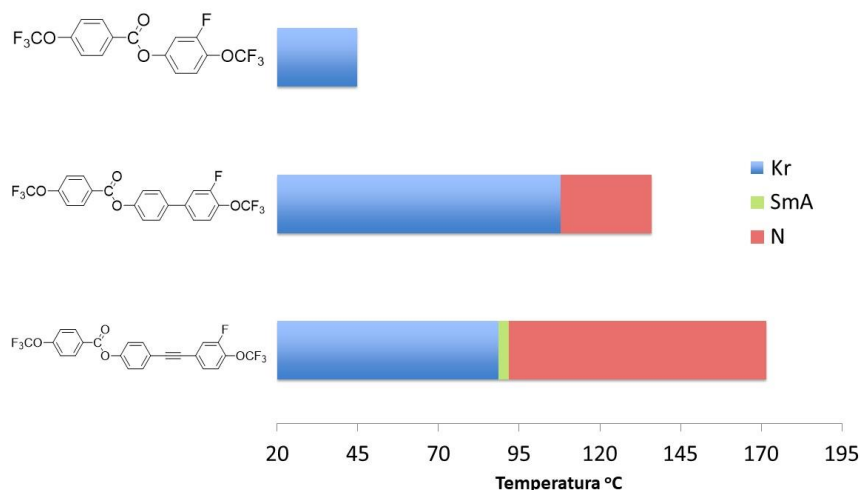
Wyniki badań nad formulacją szerokotemperaturowych mieszanin nematycznych oraz mieszalnością poszczególnych grup związków zostały ukazane w pracy [H8]. Dwie grupy materiałów (oligofenyle oraz tolany), różniące się długością rdzenia molekularnego utworzyły na tyle strukturalnie zróżnicowany wachlarz pojedynczych związków, że wytworzone zostały materiały nematyczne stabilne z aplikacyjnego punktu widzenia. Ich właściwości spektralne w średniofalowej podczerwieni zostały następnie skonfrontowane z konwencjonalnym materiałem nematycznym. Badany materiał charakteryzuje się zwiększoną transmisyjnością w zakresie promieniowania średniofalowej podczerwieni 2-6 μm – Rysunek 25.

Wybór przedstawiciela powszechnie wykorzystywanej grupy materiałów ciekłokrystalicznych, tj. 5CB był celowy, ponieważ reprezentuje tak zwane konwencjonalne podejście do projektowania molekularnego. Użycie terminu konwencjonalne ma na celu podkreślenie dominującego paradygmatu w molekularnym projektowaniu materiałów ciekłokrystalicznych, który zakłada, że związek o budowie prętopodobnej będzie wykazywał właściwości mezomorficzne, jeśli składa się ze sztywnej części, która jest rdzeniem molekularnym i części elastycznej, najczęściej łańcucha lub łańcuchów alifatycznych i grup polarnych w pozycji terminalnej. Jednak z punktu widzenia właściwości spektralnych 5CB posiada szerokie i silne pasma absorpcji. Pierwsze obserwowane jest dla długości fali

(λ) 3,0–3,5 μm , co jest związane z rozciąganiem wiązań C–H z łańcucha alifatycznego (w tym CH_2 i CH_3) oraz części aromatycznej (C–H). Drugie bardzo silne, ale wąskie pasmo dla $\lambda=4,48$ μm pochodzi z pasma rozciągającego wiązania węgiel azot. Z kolei nowoutworzony materiał nematyczny, który nie posiada wiązań C–H w łańcuchu alifatycznym, charakteryzuje się znacznie mniejszą absorpcją w zakresie 3–3,5 μm . Zaobserwować można niewielkiej intensywności pasmo absorpcji przy długości fali około $\lambda\sim 3,3$ μm pochodzące od drgań wiązania C–H w pierścieniach aromatycznych. Istnieją również dość szerokie pasma o małej intensywności przy około $\lambda\sim 4,2$ μm , które pochodzą od nadtonów drgań wiązania C–F i C–O. Drgania podstawowe dla wiązania C–F (CF , CF_2 , CF_3) mieszczą się w zakresie 7,1–9,5 μm , natomiast drgania podstawowe dla pojedynczego wiązania C–O mieszczą się w zakresie 7,68–8,65 μm . Można stwierdzić, że pozostałe pasmo absorpcji w zakresie 3–3,5 μm pochodzi głównie z wiązań C–H pierścienia aromatycznego, eliminacja grupy cyjanowej pozwoliła na uzyskanie widma charakteryzującego się znacznie zmniejszoną absorpcją w obszarze 2–6 μm .

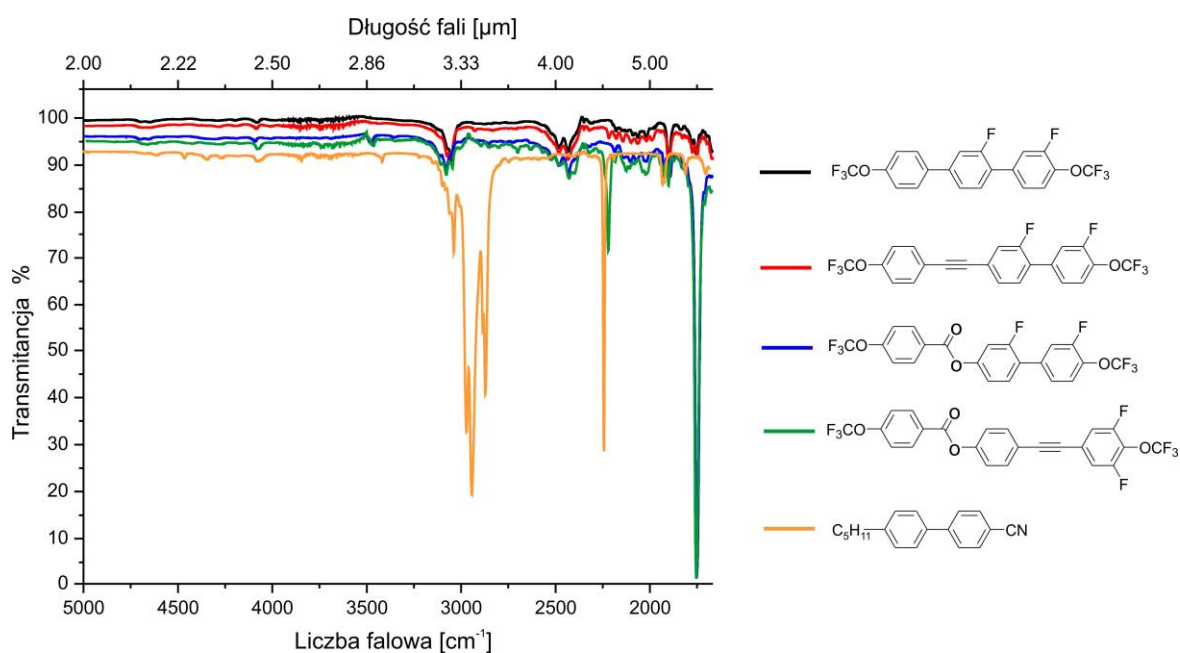
Materiał badawczy zawarty w tych trzech pracach [**H6-H8**] jest wynikiem projektu NCN realizowanego w Zakładzie Chemii WAT. Pełniłem tu funkcję głównego wykonawcy, projektowałem nowe cząsteczki, planowałem, optymalizowałem dla nich metody syntezy, a także optymalizowałem składy docelowych wieloskładnikowych mieszanin nematycznych.

Idąc dalej, wykorzystując tę samą ideę badań, zaprojektowałem syntezę fluorowanych estrów aromatycznych. Związki te są najaktualniejszym podejściem badawczym do tematyki materiałów LC dedykowanych do MWIR, zawierających w swojej strukturze terminalne łańcuchy OCF_3 w zamian za łańcuchy alifatyczne. Dyskusja wyników została przedstawiona w pracy [**H9**]. Uzyskałem szereg nowych materiałów LC, które zostały scharakteryzowane pod kątem mezomorficznym i optycznym. Dla estrów z terminalnymi grupami OCF_3 po raz pierwszy zaobserwowałem niekorzystne fazy smektyczne, jednakże dominującą w dalszym ciągu pozostała faza nematyczna. Dokładnie zbadany został wpływ położenia podstawnika lateralnego na sytuację mezomorficzną. Położenie atomów fluoru tzw. “do wewnątrz rdzeniowe” po raz kolejny zwiększyło zakres termiczny fazy nematycznej kosztem niekorzystnej fazy smektycznej. Dodatkowo wyniki badań doskonale naświetliły wpływ długości rdzenia na właściwości ciekłokrystaliczne – Rysunek 24.



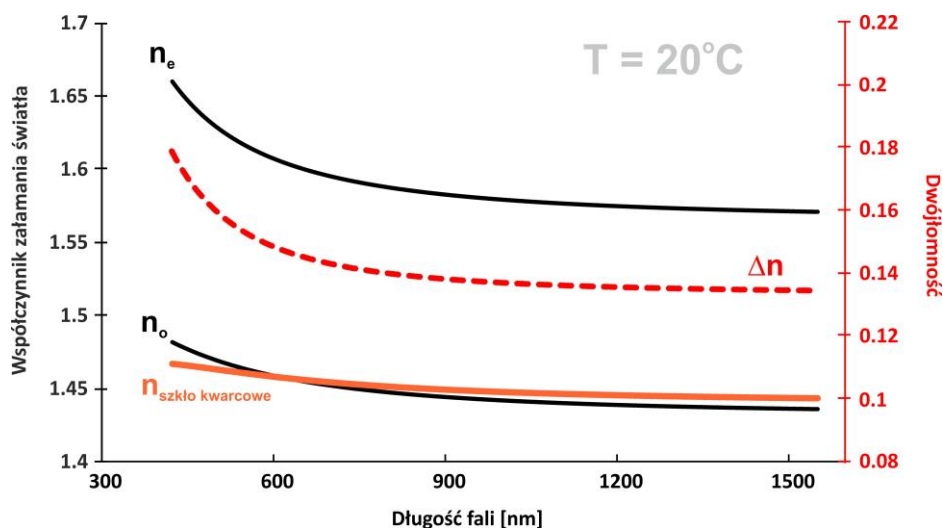
Rysunek 24. Wpływ długości rdzenia cząsteczki ciekłokrystalicznej na zakres temperaturowy fazy nematycznej – [H9].

Z punktu widzenia podstawowych właściwości ciekłokrystalicznych (sytuacja fazowa, stabilność fazy nematycznej) badane materiały organiczne zachowały się analogicznie do wcześniej opisywanych oligofenyli oraz tolanów, tj. tylko materiały z odpowiednio długim rdzeniem wykazały ciekłokrystaliczność w stanie czystym. Dla estrów aromatycznych opisanych w pracy [H9] została również zbadana transparentność w zakresie średniofalowej podczerwieni MWIR. Można zaobserwować niewielką różnicę w stosunku do oligofenyli oraz tolanów, na widmie obecne jest dodatkowo pasmo absorpcji przy długości fali $\lambda \sim 5,7 \mu\text{m}$ (1754 cm^{-1}), które pochodzi z podstawowych drgań wiązania C=O z grupy karbonylowej – Rysunek 25.



Rysunek 25. Zbiornicze widma MWIR związków z terminalną grupą OCF₃ w porównaniu do konwencjonalnego materiału nematycznego 5CB.

Dodatkowo dla tych materiałów wyznaczyłem zależności temperaturowe i dyspersję współczynników załamania światła (n_e oraz n_o), a ich zachowanie było dość nietypowe. Okazało się bowiem, że wartości zwyczajnego współczynnika załamania światła zarówno dla czystych, pojedynczych związków jak i szerokotemperaturowej mieszaniny wieloskładnikowej są niższe od wartości współczynnika załamania kwarcu w szerokim zakresie spektrum elektromagnetycznego – Rysunek 26.



Rysunek 26. Wykres dyspersji współczynników załamania światła (n_e oraz n_o – kolor czarny) oraz dwójłomności Δn (kolor czerwony) dla wieloskładnikowej mieszaniny nematicznej [H9] w porównaniu do współczynnika załamania kwarcu (kolor pomarańczowy).

Takie materiały wydają się korzystne dla zastosowań w falowodach szczególnie jako jedna z warstw, w których rdzeń wykonany jest z kwarcu.[20-22] Dotychczas większość znanych materiałów ciekłokrystalicznych wykazujących podobny efekt zbudowana była w oparciu o szkielet węglowy bez grup bogatych w π -zdelokalizowane elektrony.[23,25] W związku z tym wartości dwójłomności takich LC były bardzo niskie ($\Delta n \approx 0,05$). W tej pracy przedstawiłem struktury ciekłokrystaliczne wynikające z zupełnie innego podejścia molekularnego. Rdzenie cząsteczek zbudowane są wyłącznie z pierścieni aromatycznych oraz potrójnych wiązań $\text{C}\equiv\text{C}$ bogatych w elektrony typu π . To z kolei przekłada się na znacznie wyższe wartości dwójłomności. Należy tutaj podkreślić, że ten wynik badań jest dość nieoczekiwany, materiały zaprojektowane pod kątem obniżenia absorpcji promieniowania w zakresie MWIR, wykazują kolejną interesującą cechę aplikacyjną.

4. Materiały nematiczne przeznaczone dla urządzeń pracujących w długofalowym zakresie promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwościach GHz

Kolejnym silnie eksplorowanym zakresem, w którym swój odcisk aplikacyjny zostawiają co raz śmielej materiały ciekłokrystaliczne są fale o długościach milimetrowych, tzw. mikrofa-

a w szczególności zakres fal o częstotliwościach gigahercowych GHz. Od długiego czasu istnieje potrzeba produkcji rekonfigurowalnych elementów w technologii mikrofalowej (MW) w celu dynamicznego sterowania fazą, amplitudą, polaryzacją lub rezonansem sygnałów elektromagnetycznych propagujących się w obwodach mikrofalowych MW. To z kolei pozwala uzyskać efekt w postaci przesunięcia fazowego, przestrajalnego filtrowania lub formowania wiązki i odpowiednim kierowaniem nią. Na przykład opracowywane zostały nowe protokoły komunikacji bezprzewodowej, takie jak Wi-Fi 802.11ad, które są przystosowane do przepustowości danych do 4,6 Gb/s w nielicencjonowanym paśmie przemysłowym, naukowym i medycznym (ISM) 60 GHz w zakresie od 57 do 66 GHz i są skierowane do bezpiecznego, wysokoprzepustowego, bezprzewodowego połączenia urządzeń w sieciach lokalnych w celu np. nieskompresowanej transmisji wideo.[25] Ponadto pasmo ISM 76–81 GHz jest intensywnie badane pod kątem samochodowych urządzeń bezpieczeństwa do adaptacyjnego tempomatu, automatycznego hamowania, kolizji lub ostrzegania o wtargnięciu na pas.[25] Równolegle, widmo powyżej 1 GHz i aż do pasma Ka w zakresie fal milimetrowych jest również szeroko wykorzystywane w bezprzewodowej komunikacji satelitarnej, takiej jak międzysatelitarna łączność typu punkt-punkt lub z ziemi do i z satelit typu LEO i GEO.[25] Ciekłe kryształy są bardzo perspektywiczne dla tych zastosowań i być może pozwolą zdobyć przewagę technologiczną i użytkową w porównaniu z innymi rozwiązaniami dotychczas wykorzystywanymi. Elementy urządzeń takie jak przestrajalne filtry szerokopasmowe, przesuwniki faz, detektory, przełączniki strumieni świetlnych wykorzystują łatwość przestrajania dwójłomności ciekłych kryształów. Uzyskiwane zakresy strojenia są szczególnie szerokie dla materiałów o dużym Δn .

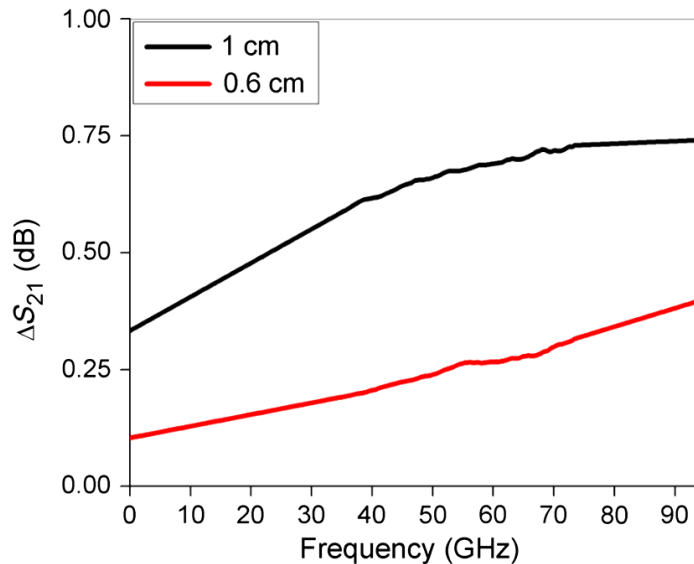
Urządzenia filtrujące wykorzystujące materiały ciekłokrystaliczne LC wykazują wiele zalet w porównaniu z innymi typowo używanymi rekonfigurowalnymi filtrami. Wiele z tych konwencjonalnych urządzeń wykorzystuje pole magnetyczne do przestrajania, podczas gdy ciekłokrystaliczne urządzenia filtrujące są bardzo lekkie i wydajne energetycznie, ponieważ do strojenia wykorzystywane jest pole elektryczne (zwykle wymagane jest mniej niż 1 mW mocy). Filtry LC charakteryzują się niskimi stratami własnymi, dużą anizotropią dielektryczną (a tym samym przestrajalnością), niskim zużyciem energii i małymi rozmiarami.[26] Pomimo wielu badań nad mezomorficznymi materiałami organicznymi, stan wiedzy na temat korelacji struktura-właściwości, szczególnie dla zakresu fal mikrofalowych jest cały czas dość mocno ograniczony. Istnieje niewielka liczba doniesień naukowych, w których podjęto próby otrzymania dedykowanych materiałów dla tych częstotliwości promieniowania.[27-29] Niestety ze względu na ich dużą przypadkowość i brak systematyczności badania te nie przynoszą zrozumienia fundamentalnych pytań o korelację struktura-właściwości. Wciąż brakuje podstawowej wiedzy opisującej wartości współczynników załamania n_e oraz n_o oraz absorpcji własnej (stratności) w zakresie gigahercowym oraz terahercowym. Naturalnym rozwiązaniem wydaje się być porównanie wartości współczynników załamania światła dla ośrodka ciekłokrystalicznego w zakresie promieniowania widzialnego i GHz. Jednak tego typu rozważania ukazują duże rozbieżności. Dlatego istnieje ciągła potrzeba systematycznego badania różnych rodzin chemicznych, umożliwiających uzyskanie materiału ciekłokrystalicznego o dużym Δn i małej stratności zarówno z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia. Nieznane są korelacje między

przenikalnością elektryczną a współczynnikami załamania światła w zakresie gigahercowym promieniowania – czy duże $\Delta\epsilon$ będzie prowadziło do dużych wartości Δn ? Przedstawione w cyklu monotematycznym prace są próbą zrozumienia przynajmniej części z tych korelacji. W ramach współpracy z Uniwersytetem Kolorado w Kolorado Springs zbadane zostały wysokodwójłomne nematyki w prototypowych urządzeniach przestrajalnych, a wyniki prac zostały przedstawione w publikacjach [H10-H11].

Mój wkład badawczy w powstanie publikacji [H10-H11] to zaplanowanie, otrzymanie i dostarczenie do badań materiału ciekłokrystalicznego, czyli najpierw zsyntezowanie odpowiednich związków ciekłokrystalicznych, a następnie przygotowanie odpowiedniej wieloskładnikowej mieszaniny nematycznej. Celem była mieszanina z jak najszerszym zakresem występowania fazy nematycznej, z jednoczesnym naciskiem na uzyskanie wysokiej wartości anizotropii optycznej.

Wysokodwójłomne materiały nematyczne przekazane do badań w urządzeniach GHz są zbudowane w oparciu o związki terminalnie podstawione grupą izotiocyjanianową (-NCS). Związki zawierające grupę izotiocyjanianową posiadają wysokie temperatury klarowania, bardzo często niskie temperatury topnienia, oraz co najważniejsze znacząco zwiększają składową polaryzowalności elektronowej mierzoną wzdłuż długiej osi molekuly. To z kolei prowadzi do znacznego wzrostu anizotropii optycznej materiału ciekłokrystalicznego. Związki wchodzące w skład szerokotemperaturowych mieszanin należą do różnych rodzin i klas, tj. fluoro podstawione alkilooligofenyle (bifenyle, terfenyle), alkilotolany (fenyltolany, bifenyłtolany) oraz alkilocykloheksyltolany. Materiały zostały nazwane roboczo LC1917 oraz LC2020 i charakteryzują się wysokimi wartościami dwójłomności: odpowiednio $\Delta n=0,42$ dla LC1917 oraz $\Delta n=0,45$ dla LC2020 zmierzone dla długości fali $\lambda=589$ nm.

W pracy [H10] skoncentrowano uwagę na opracowaniu filtrów pasmowo-przepustowych dla częstotliwości fal milimetrowych. Dodatkowo wskazano, że opracowany filtr może pełnić jednocześnie funkcję określenia właściwości materiału ciekłokrystalicznego w częstotliwościach gigahercowych, zwłaszcza dla wyznaczenia zależności dyspersyjnej oraz stratności. Alternatywna metodologia wymaga wykorzystania rezonansowych struktur w postaci falowodów mikroprocesorowych do przesyłania sygnałów o częstotliwości mikrofalowej, które wspólnie z wektorowym analizatorem widma (VNA) pozwalają na scharakteryzowanie materiału ciekłokrystalicznego do częstotliwości 750 GHz. Dzięki niewielkim rozmiarom użytych struktur szacowana objętość użytego do badań materiału ciekłokrystalicznego to tylko 1–2 mm³, co stanowi ilość około 100 razy mniejszą w porównaniu do metod pomiarowych używanych w istniejących dotąd metodach. Ogromną zaletą wykorzystanych tutaj materiałów ciekłokrystalicznych jest ich niska stratność. Aby oszacować jej poziom kropla materiału ciekłokrystalicznego LC2020 została rozproszona na falowodzie (CPW) po czym wykonane zostały pomiary parametru S (współczynnik transmisyjności lub inaczej parametr rozproszenia). Wyniki są następnie porównywane z pomiarami wykonanymi na tym samym falowodzie (CPW) bez naniesionego materiału ciekłokrystalicznego – Rysunek 27.



Rysunek 27. Zmiana tłumienności ΔS_{21} w funkcji częstotliwości wywołana przez kroplę materiału LC naniesionego na falowód CPW.

Falowód CPW o długości 0,6 cm i 1 cm są zaznaczone na wykresie przez czerwoną i odpowiednio czarną krzywą. Przy częstotliwości 30 GHz CPW o długości 0,6 cm wykazuje dodatkowe 0,2 dB tzw. strat wtrąceniowych, gdy materiał LC jest naniesiony na falowód. Przy tej samej częstotliwości falowód 1 cm wykazuje około 0,55 dB dodatkowego tłumienia pochodzącego od materiału LC. Porównanie tych pomiarów S_{21} (z i bez materiału LC naniesionego i rozproszonego na CPW) wskazuje istotnie, że absorpcja promieniowania w materiale LC jest rzeczywiście niewielka. Za pomocą prostego obliczenia określono, że strata dielektryczna (inaczej współczynnik strat dielektrycznych) $\tan\delta$ wynosi około 0,005.

Opracowane prototypy filtrów umożliwiają przeprowadzenie badań podstawowych właściwości materiałów LC, daleko wykraczających poza ich zakres w zastosowaniach przetwarzania sygnałów RF i mikrofalowych. Ponieważ rezonans podstawowego pasma przepustowego filtrów jest zależny od przenikalności dielektrycznej użytego LC, prototypy te umożliwiają również skuteczne określanie wartości przenikalności dielektrycznej.

Elementem opracowanym w pracy [H11] był filtr środkowozaporowy z częstotliwością wycięcia 50GHz oraz 85GHz, który został wypełniony materiałem nematycznym opracowanym i wytworzonym przeze mnie. Zaprezentowane wyniki wyraźnie wskazują, że materiały LC mogą być używane jako medium przestrajalne w urządzeniach z przeznaczeniem dla fali milimetrowej. W pracy pokazano, że filtry pasmowe rzeczywiście działają przy 50 i 85 GHz, co już stanowi znaczne osiągnięcie w tej dziedzinie; a fakt, że materiały ciekłokrystaliczne nie wykazują rezonansu aż do zakresu o częstotliwościach THz, sugeruje, że można ich używać w urządzeniach z przeznaczeniem dla fali milimetrowej na częstotliwościach znacznie powyżej wartości 100 GHz ze względu na ich bardzo małą absorpcję przy tej częstotliwości. To otwiera nowe możliwości dla przestrajalnych urządzeń opartych o ciekłe kryształy nie tylko dla filtrów, ale także przesuwników fazowych, rezonatorów i innych płaskich struktur transmisyjnych.

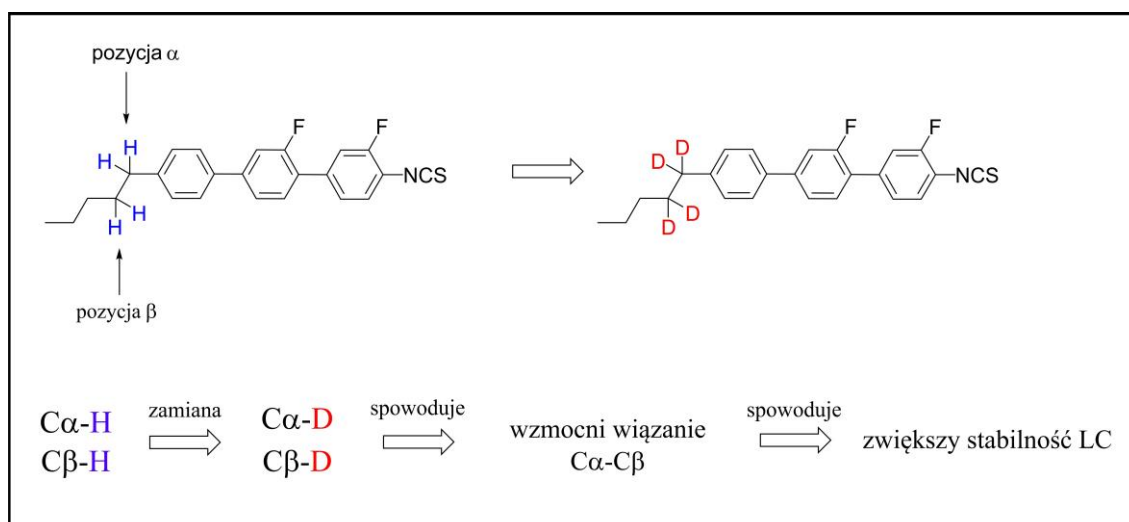
5. Materiały nematyczne o zwiększonej fotochemicznej stabilności w zakresie promieniowania UVA-VIS

Jako ostatni element osiągnięć przedstawię wyniki prac nad materiałami organicznymi o zwiększonej fotostabilności dedykowanymi do wykorzystania w obszarze promieniowania UV.

Zainteresowanie materiałami o zwiększonej fotochemicznej stabilności wynika z rosnącego zapotrzebowania rynkowego na tego typu materiały. Rynek nowoczesnych technologii zobrazowania informacji co raz częściej wymaga elementów modulujących typu LCoS (liquid crystal on silicon), dedykowanych dla obszarów holografii i fotolitografii wykorzystujących zakres widmowy niebieskich laserów. Również zastosowania takie jak, fotowoltaika [30], wytwarzanie przyrostowe, biofotonika [31] czy optogenetyka [32,33] poszukują elementów zdolnych do tworzenia przestrzennych profili w zakresie widmowym 350-450 nm. Podjęta tematyka badawcza łączy ze sobą nie tylko chęć uzyskania nowych materiałów ciekłokrystalicznych o zadanych parametrach użytkowych, ale przede wszystkim przedstawia problematykę syntezy nowej, nieznanej dotąd klasy związków ciekłokrystalicznych, a mianowicie ciekłych kryształów znakowanych izotopowo.

Wszystkie prowadzone dotychczas badania nad fotostabilnością materiałów ciekłokrystalicznych, również te prowadzone w oparciu o metody obliczeniowe, koncentrowały się jedynie na znalezieniu składników wykazujących najniższą fotostabilność i zaniechania ich stosowania w mieszaninach ciekłokrystalicznych.

Znając najbardziej narażone na degradację wiązanie bądź też grupę wiązań w cząsteczce ciekłego kryształu założono, że wzmocnienie tych miejsc poprzez wprowadzenie wiązań bardziej odpornych na proces fotodegradacji spowoduje wzrost stabilności chemicznej. Zgodnie z teoretycznym aspektem anharmonicznego oscylującego układu wiązań (opisanego za pomocą potencjału Morse'a), pomiędzy wiązaniami C-H oraz C-D występuje różnica w energiach drgań zerowych, która bezpośrednio przekłada się na różnice wartości energii aktywacji homolizy tych wiązań oraz pośrednio na różne wartości energii dysocjacji sąsiednich wiązań C-C. Wiązanie C-D jest tylko nieznacznie silniejsze niż wiązanie C-H ale być może uzyskana różnica okaże się być wystarczająca do odpowiedniego zwiększenia stabilności chemicznej całej cząsteczki. Jako słaby punkt większości cząsteczek ciekłokrystalicznych wskazać można wiązanie węgiel-węgiel (węgiel benzylowy-węgiel beta) łańcucha alkilowego – Rysunek 28. Wzmocnienie tej pozycji w cząsteczce uzyskać można poprzez zastąpienie wybranych wiązań C-H wiązaniami C-D. Dodatkowym atutem jest minimalna ingerencja we właściwości mezomorficzne takiego układu, gdyż zastąpienie wodoru jego izotopem – deuterem - nie wpływa znacząco na zmianę tych właściwości co już zostało potwierdzone w momencie prac nad materiałami dla zakresu NIR.

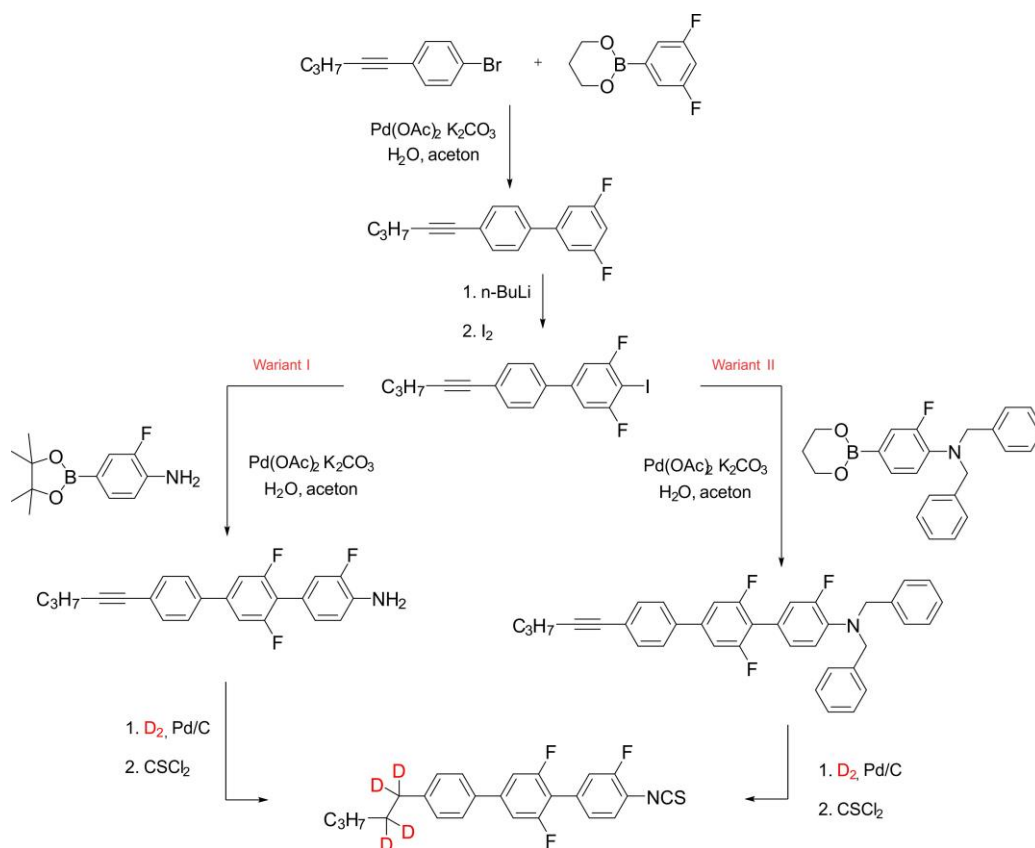


Rysunek 28. Przedstawienie koncepcji materiałów ciekłokrystalicznych deuterowanych we fragmentach alkilowych w pozycjach α i β lub tylko w pozycji α .

Niższa energia tego wiązania wynika z dużej stabilności produktów rozkładu, którymi mogą być odpowiednie pochodne rodnika benzyłowego, karbokationu benzyłowego lub kationorodnika benzyłowego, które są silnie stabilizowane rezonansem.[34,35] Etapem determinującym szybkość procesu fotodegradacji wydaje się być rozerwanie wiązania $C\alpha-H$ i powstanie rodników benzyłowych. Powstawanie takich rodników prowadzi w efekcie do kolejnych reakcji, w tym do rozpadu sąsiedniego wiązania $C\alpha-C\beta$ (energia 340 kJ/mol) łańcucha alkilowego. Jednocześnie istnieją doniesienia, które pokazują, że w kationorodnikach alkiloaromatycznych rozerwanie wiązania $C\alpha-C\beta$ w łańcuchu terminalnym może konkurować z rozerwaniem wiązania $C\alpha-H$ (pozycja benzyłowa), nawet jeśli rozszczepienie wiązania $C\alpha-H$ jest termodynamicznie preferowane.[36,37] Tak więc te specyficzne miejsca w cząsteczce ciekłego kryształu, konkretnie wiązania chemiczne $C\alpha-H$ i $C\alpha-C\beta$ wydają się być jednymi z najważniejszych elementów determinujących stabilność fotochemiczną LC. Dlatego uznałem, że zmodyfikowanie tych konkretnych pozycji w cząsteczce poprawi jej fotostabilność.

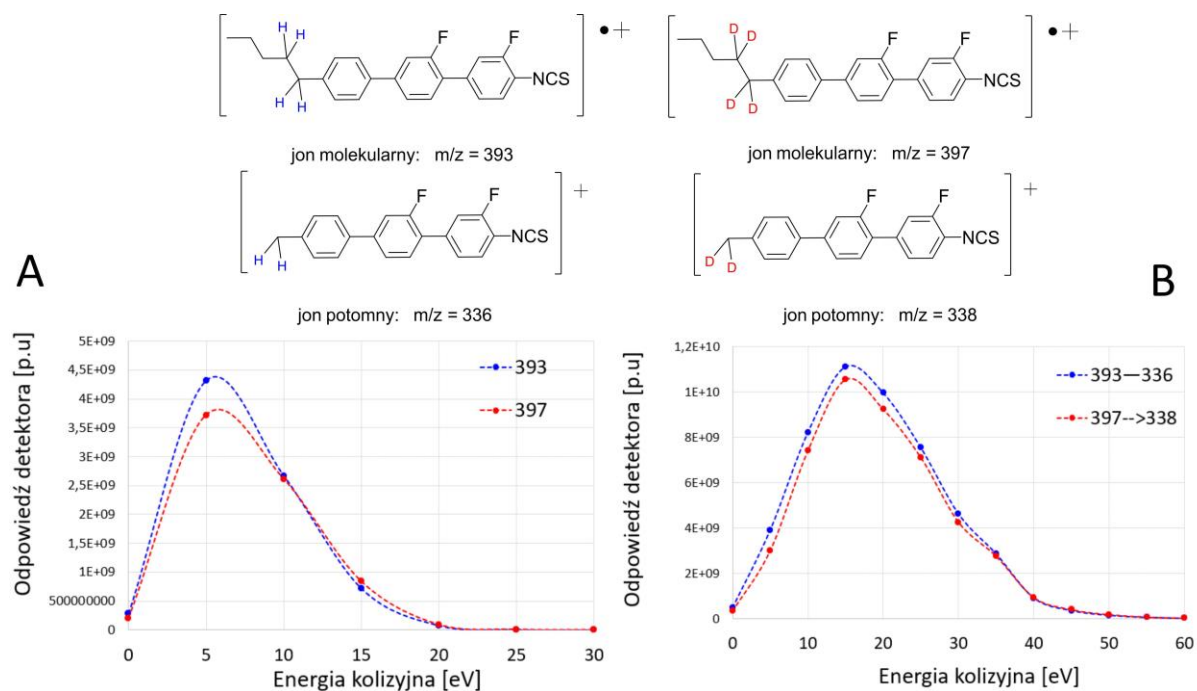
W pracy [H12] przedstawiłem syntezę grupy fluorowanych materiałów ciekłokrystalicznych 4-alkilo-4''-izotiocyaniano-1,1':4',1''-terfenyli, które posiadają atomy deuteru w pozycjach α oraz β alkilowych łańcuchów terminalnych – Rysunek 28.

W syntezie wykorzystane zostały metody addycji gazowego deuteru do wiązań potrójnych węgiel-węgiel prowadzonych w ciśnieniowym reaktorze przepływowym, a które zostały opracowane i opisane przeze mnie wcześniej dla materiałów z zakresu NIR. Po za tym rdzeń został utworzony z wykorzystaniem standardowych procesów sprzęgania krzyżowego – Rysunek 29.



Rysunek 29. Przykład syntezy znakowanych deuterem materiałów ciekłokrystalicznych: 2',3,6'-trifluoro-4-izotiocyjaniano-4''-pentylo-d₄-1,1':4',1''-terfenyl.

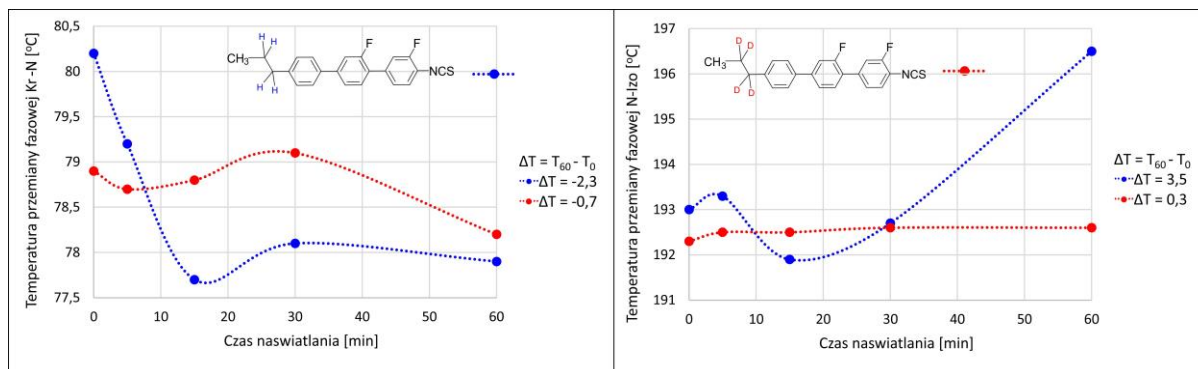
Głównym zagadnieniem poruszonym w tej pracy była próba zbadania i porównania stabilności otrzymanych struktur i ich standardowych wodorowych analogów. W tym celu po raz pierwszy zaproponowano jako metodykę badawczą spektrometr mas i jego komorę zderzeniową, w której możliwe jest wyznaczenie energii zderzeń i powiązanie ich wartości z rozerwaniem odpowiednich wiązań chemicznych w cząsteczce. Dokładniej, w zależności od trybu pracy analizatora trójmasowego, możliwe jest monitorowanie wybranych ścieżek fragmentacji. Ten pomysł pozwolił wyznaczyć dla wybranych związków wpływ energii komory kolizyjnej na jonizację jonów molekularnych oraz jonów potomnych - Rysunek 30.



Rysunek 30. a) Wpływ energii kolizyjnej na jonizację jonów molekularnych dla **156-d₄** i **156 H**; b) Wpływ energii kolizyjnej na jonizację jonów potomnych o $m/z = 336$ i 338

Porównując intensywności sygnałów dla jonów molekularnych i odpowiednich jonów fragmentacyjnych można stwierdzić, że ilość powstających jonów jest mniejsza dla związków deuterowanych w porównaniu do ich standardowych wodorowych analogów, dla danej wartości energii jonizacji w komorze jonizacyjnej. Struktury posiadające wiązania C-D trudniej ulegają rozpadowi w strumieniu elektronów o określonej energii. To z kolei może pośrednio wskazywać na wyższą stabilność wiązań C-C, w których atomy H zostały zastąpione przez atomy D.

Dodatkowo dla dwóch izotopologów przeprowadzono symulowany proces fotodegradacji przy natężeniu promieniowania UV (80 mW cm^{-2} przy $\lambda = 365 \text{ nm}$), a stopień rozkładu wywołany przez tą dawkę powiązano ze zmianami temperatur przemian fazowych. Dla dwóch izotopologów wyznaczono temperatury przemian fazowych przed i po ekspozycji na promieniowanie UV. Okazało się, że zmiana temperatur przemian fazowych (ΔT – przed i po naświetlaniu UV) zarówno topnienia jak i izotropizacji dla izotopologu deuterowanego jest niższa w porównaniu do jego „protonowego” analogu – Rysunek 31. Analizując powyższe dane, potwierdzono wcześniejsze założenia oraz wyniki, że częściowe deuterowanie fragmentu alifatycznego cząsteczki ciekłokrystalicznej stabilizuje temperatury przemian fazowych po ich ekspozycji na promieniowanie UV.



Rysunek 31. Zależność temperatur przemian fazowych Kr-N (A) oraz N-Izo (B) jako funkcja czasu naswietlania w 86 °C (faza nematyczna).

Tematyka badań materiałów organicznych o zwiększonej stabilności w zakresie promieniowania UV jest najmłodsza z rozwijanych; gdzie jako grupa badawcza stoimy dopiero na początku drogi, w kierunku produkcji materiałów ciekłokrystalicznych dedykowanych dla UV. Obecnie wytworzone materiały trafiły do zaprzyjaźnionych laboratoriów w kraju i za granicą, i tam dopiero badany jest realny wpływ deuterowania na stabilność w tym szczególnie trudnym zakresie promieniowania UV w prototypach urządzeń fonicznych. Głęboko wierzę, że rezultaty uzyskane przeze mnie zostaną potwierdzone również bezpośrednio w urządzeniach symulujących realny sposób wykorzystania materiałów. W tej tematyce planuję i projektuję nowe materiały, planuję i prowadzę dla nich syntezy, a także pełniłem funkcję promotora pomocniczego rozprawy doktorskiej (dr Marta Pytlarczyk).

6. Podsumowanie, wnioski

Prowadzę badania, w których zajmuję się przede wszystkim syntezą organiczną w obszarze nowych materiałów ciekłokrystalicznych, działając we wcześniejszych etapach swojej kariery jako główny wykonawca m.in. projektu Sonata NCN, a później głównie realizując już swój projekt z funduszy NCBR. Przedmiotem tych badań były nowe, niekonwencjonalne materiały nematyczne, które były projektowane i tworzone z myślą o zwiększeniu ich supremacji dla zastosowań w zakresach UV, NIR, MWIR, mikrofałe. W zakresach tych materiały nematyczne mają ogromny potencjał aplikacyjny ze względu na swoją naturalną zdolność do modulacji fazy i amplitudy promieniowania.

W mojej ocenie do najważniejszych osiągnięć i wyników naukowych uzyskanych po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych było:

- opracowanie metodologii wytwarzania deuterowanych materiałów organicznych o zadanych właściwościach: spektralnych-elektrooptycznych-mezomorficznych; które wykazują znaczne batochromowe przesunięcie pasm absorpcji poza typowy zakres bliskiej podczerwieni, wykorzystując głównie wodę ciężką jako źródło deuteru,

- zademonstrowanie możliwości syntezy izotopowo czystych, mezomorficznych materiałów optycznych wychodząc poza grupę 4-cyjano-4'-pentylobifenylu (5CB),
- opracowanie sposobu wytwarzania dwóch klas całkowicie perdeuterowanych materiałów mezomorficznych w skali mulitgramowej (nawet do 50gramów), posiadających znacznie zwiększoną przezroczystość w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR od 800-2000nm), wykazujących temperaturowo szeroki, typowo aplikacyjny zakres fazy nematycznej,
- opracowanie i otrzymanie nowej klasy związków nematycznych, które w swojej budowie nie posiadają konwencjonalnych, elastycznych, terminalnych łańcuchów alkilowych, a posiadających znacznie zwiększoną przezroczystość w zakresie średniofalowej podczerwieni (MWIR od 2-6 μ m); oraz opracowanie i wytworzenie wieloskładnikowej mieszaniny, wykazującej temperaturowo szeroki, typowo aplikacyjny zakres fazy nematycznej,
- otrzymanie nowych materiałów nematycznych o zwiększonej dwójłomności, dedykowanych dla zastosowań mikrofalowych; pogłębienie i usystematyzowanie fundamentalnych zależności strukturalnych prowadzących do zwiększenia dwójłomności (Δn) oraz czynników sprzyjających obniżeniu strat absorpcyjnych w zakresie promieniowania GHz,
- opracowanie i otrzymanie nowej klasy związków nematycznych o zwiększonej fotochemicznej stabilności, bez obniżania ich anizotropii optycznej poprzez zastąpienie w pewnych elementach strukturalnych cząsteczki wiązań C-H wiązaniami C-D.

7. Literatura

- [1] RP-Photonics.com - Encyclopedia of Laser Physics and Technology.
- [2] CIE International Commission on Illumination and DIN 5031-7.
- [3] Wu, S.T. Infrared Properties of Nematic Liquid-Crystals—An Overview. *Opt. Eng.* 1987, 26, 120–128.
- [4] Wu, S.T.; Cox, R.J. Potential infrared liquid crystals. *Liq. Cryst.* 1989, 5, 1415–1424.
- [5] Wu, S.T.; Wang, Q.-H.; Kempe, M.D.; Kornfield, J.A. Perdeuterated cyanobiphenyl liquid crystals for infrared applications. *J. Appl. Phys.* 2002, 92, 7146–7148.
- [6] Gray, G.W.; Mosley, A. The Synthesis of Deuteriated 4-n-Alkyl-40-Cyanobiphenyls. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1978, 48, 233–242.
- [7] Kula, P.; Herman, J.; Harmata, P.; Czerwiński, M. NIR and MWIR transparent liquid crystals. In *Proceedings of the 2014 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, Tucson, AZ, USA, 14–19 September 2014.
- [8] Kula, P.; Bennis, N.; Marć, P.; Harmata, P.; Gacloch, K.; Morawiak, P.; Jaroszewicz, L.R. Perdeuterated liquid crystals for near infrared applications. *Opt. Mater.* 2016, 60, 209–213.
- [9] Buchecker, R.; Marck, G.; Schadt, M. New Nematics Incorporating a 2,6-Difluorophenyl Acetylene Group. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995, 260, 93–105.

- [10] Seils, F.; Schadt, M. Liquid Crystals with a Chlorovinyl Side Chain; Effect of Structural Variations on the Dielectric Anisotropy. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995, 260, 127–138.
- [11] Herman, J.; Harmata, P.; Strzeżysz, O.; Czerwiński, M.; Urban, S.; Kula, P. Synthesis and properties of chosen 4-butyl-phenyltolane derivatives—On the influence of core substitution on birefringence, mesomorphic and dielectric properties. *J. Mol. Liq.* 2018, 267, 511–519.
- [12] Kula, P.; Aptacy, A.; Herman, J.; Wójciak, W.; Urban, S. The synthesis and properties of fluoro-substituted analogues of 4-butyl-4'-[(4-butylphenyl)ethynyl]biphenyls. *Liq. Cryst.* 2013, 40, 482–491.
- [13] Mrukiewicz, M.; Perkowski, P.; Garbat, K.; Dąbrowski, R. Molecular relaxations in dual-frequency nematic liquid crystals, *Liq. Cryst.* 2014 41, 1537–1544.
- [14] Perkowski, P.; Mrukiewicz, M.; Garbat, K.; Laska, M.; Chodorow, U.; Piecek, W.; Dąbrowski, R.; Parka, J. Precise dielectric spectroscopy of a dual-frequency nematic mixture over a broad temperature range, *Liq. Cryst.* 2012, 39, 1237–1242.
- [15] Ziobro, D.; Dziaduszek, J.; Filipowicz, M.; Dąbrowski, R.; Czub, J.; Urban, S. Synthesis of fluorosubstituted three ring esters and their dielectric properties, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2009, 502, 258–271.
- [16] Xianyu, H.; Wu, S.T.; Lin, C.L. Dual frequency liquid crystals: a review. *Liq. Cryst.* 2009, 36:6-7, 717-726.
- [17] Chen, Y.; Xianyu, H.; Sun, J.; Kula, P.; Dabrowski, R.; Tripathi, S.; Twieg, R.; Wu, S.T. Low absorption liquid crystals for mid-wave infrared applications. *Opt. Express* 2011, 19, 10843–10848.
- [18] Hu, M.; An, Z.; Li, J.; Chen, H.; Peng, F.; Wu, S.-T.; Wang, X.; Li, M. Low mid-infrared absorption tolane liquid crystals terminated by 2,2-difluorovinyl: Synthesis, characterization and properties. *J. Mater. Chem. C* 2016, 4, 4939–4945.
- [19] Hu, M.; An, Z.; Li, J.; Mo, L.; Yang, Z.; Li, J.; Che, Z.; Yang, X. Tolane liquid crystals bearing fluorinated terminal group and their mid-wave infrared properties. *Liq. Cryst.* 2014, 41, 1696–1702.
- [20] Szaniawska, K.; Nasilowski, T.; Woliński, T.R.; Thienpont, H. Tunable properties of light propagation in photonic liquid crystal fibers. *Opto-Electron. Rev.* 2006, 14, 339–343.
- [21] Wolinski, T.R.; Ertman, S.; Lesiak, P.; Domanski, A.W.; Czaplą, A.; Dabrowski, R.; Nowinowski-Kruszelnicki, E.; Wojcik, J. Photonic liquid crystal fibers—a new challenge for fiber optics and liquid crystals photonics. *Opto-Electron. Rev.* 2006, 14, 329–334.
- [22] Wolinski, T.R.; Szaniawska, K.; Bondarczuk, K.; Lesiak, P.; Domanski, A.W.; Dabrowski, R.; Nowinowski-Kruszelnicki, E.; Wojcik, J. Propagation properties of photonic crystal fibers filled with nematic liquid crystals. *Opto-Electron. Rev.* 2005, 13, 177–182.
- [23] Kędzierski, J.; Garbat, K.; Raszewski, Z.; Kojdecki, M.A.; Kowiorski, K.; Jaroszewicz, L.R.; Miszczyk, E.; Dabrowski, R.; Zielinski, J.; Piecek, W. Optical properties of a liquid crystal with small ordinary and extraordinary refractive indices and small optical anisotropy. *Opto-Electron. Rev.* 2014, 22, 162–165.
- [24] Sage, I.; Chaplin, D. Low n_i liquid-crystals for integrated-optics. *Electron. Lett.* 1987, 23, 1192–1193.
- [25] Zografopoulos, D.; Ferraro, C.; Beccherelli, R., *Adv. Mater. Technol.* 2019, 4, 1800447.
- [26] Garbovskiy, Y.; Zagorodnii, V.; Krivosik, P.; Lovejoy, J.; Camley, R.E.; Celinski, Z.; Glushchenko, A.; Dziaduszek, J.; Dąbrowski, R. *J. Appl. Phys.* 2012, 111, 054504
- [27] Gilardi, G.; Donisi, D.; Beccherelli, R.; Serpengüzel, A. Liquid crystal tunable filter based on sapphire microspheres. *Optics Letters*, 2009, 34, 21, 3253-3255.
- [28] Manabe, A. Liquid crystals for microwave applications, *Proc. SPIE 8642, Emerging Liquid Crystal Technologies VIII*, 86420S (5 March 2013).

- [29] Maune, H.; Jost, M.; Reese, R.; Polat, E.; Nickel, M.; Jakoby, R. Microwave Liquid Crystal Technology. Crystals 2018, 8, 355.
- [30] Neelam, Y.; Ravindra, D. Liquid crystalline materials for efficient solar energy harvesting. Unconventional Liquid Crystals and Their Applications, edited by Wei Lee and Sandeep Kumar, Berlin, Boston: De Gruyter, 2021, 211-238.
- [31] Lee, M.J.; Lee, W. Liquid crystal-based biosensing: exploiting the electrical and optical properties of various liquid crystals in quantitative bioassays. Unconventional Liquid Crystals and Their Applications, edited by Wei Lee and Sandeep Kumar, Berlin, Boston: De Gruyter, 2021, 239-264.
- [32] Sun, S.; Zhang, G.; Cheng, Z.; Gan, W.; Cui, M. Large-scale femtosecond holography for near simultaneous optogenetic neural modulation. Optics express, 2019, 27, 22, 32228-32234.
- [33] Liu, R.; Ball, N.; Brockill, J.; Kuan, L.; Millman, D.; White, C.; Larkin, J. Aberration-free multiplane imaging of neural activity from the mammalian brain using a fast-switching liquid crystal spatial light modulator. Biomedical Optics Express, 2019, 10, 10, 5059-5080.
- [34] Silverstein, R.M.; Bassler, G.C. Spectrometric identification of organic compounds, J. Chem. Educ. 1962, 39 (11) 546.
- [35] Watson, J.T.; Sparkman, O.D. Introduction to mass spectrometry: instrumentation, applications, and strategies for data interpretation, John Wiley & Sons 2007.
- [36] Baciocchi, E.; Bietti, M.; Lanzalunga, O. Mechanistic aspects of β -bond-cleavage reactions of aromatic radical cations, Acc. Chem. Res. 2000, 33, 4, 243–251.
- [37] Baciocchi, E.; Bietti, M.; Putignani, L.; Steenken, S. Side-chain fragmentation of arylalkanol radical cations. Carbon-carbon and carbon-hydrogen bond cleavage and the role of α - and β -OH groups, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 25, 5952–5960.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

Podstawowym miejscem prowadzenia mojej działalności naukowej jest Wydział Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej, w którym ukończyłem jednolite studia magisterskie na kierunku Chemia. Od roku akademickiego 2010/2011, byłem doktorantem Wydziału, a stopień naukowy doktora nadała mi 21 maja 2015 Rada Wydziału. Od 1 marca 2015 jestem pracownikiem Wydziału – początkowo byłem zatrudniony na stanowisku asystenta, a od 1 marca 2016 pracuję na stanowisku adiunkta.

Jednocześnie wykazywałem się aktywnością naukową realizowaną w kilku zagranicznych instytucjach naukowych. Przed uzyskaniem stopnia doktora odbyłem 2-tygodniowy staż naukowy w **University of Central Florida** (Orlando, USA) pod opieką prof. Shin-Tson Wu gdzie scharakteryzowałem wytworzone w Polsce materiały nematyczne. Kolejno uczestniczyłem w 1-tygodniowym stażu w **Philipps-University Marburg** (Mainz, Niemcy) pod opieką prof. Martina Kocha. Podczas tego pobytu zbadałem różne klasy związków ciekłokrystalicznych w szerokim spektrum promieniowania THz-owego. Dodatkowo odbyłem 2-tygodniowy staż w **Ghent University** (Gent, Belgia) pod opieką prof. Kristiaana Neytsa. Podczas tego stażu badałem materiały ciekłokrystaliczne pod kątem dielektrycznym i optycznym. Dodatkowo odbyłem 1-tygodniowy staż w **Instytucie Fizyki Stosowanej** (Mińsk, Białoruś) pod opieką prof. Valerego Lapanika. Podczas tego pobytu pracowałem nad

syntezą czteropierścieniowych związków nematycznych. Były to krótkie staże naukowe i konsultacje realizowane w ramach współpracy dwustronnej.

Rok po obronie rozprawy doktorskiej, w grudniu 2016 roku uzyskałem w konkursie krajowym projekt badawczy finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Dlatego też, w trakcie 3,5 lat, skupiłem się głównie na realizacji projektu, kierowałem i zarządzałem zespołem badawczym, w związku z tym nie uczestniczyłem aktywnie w prowadzeniu badań w zagranicznych ośrodkach. Niemniej jednak po uzyskaniu stopnia doktora odbyłem krótkoterminowy staż w **Institute of Physics of the Czech Academy of Science** (Praga, Czechy) w grupie prof. Alexeya Bubnova gdzie przeprowadziłem syntezę fotoczułych mezogenów. Po za tym, moje wyjazdy naukowe ograniczyły się do wizyt w laboratoriach firm i korporacji wykorzystujących materiały ciekłokrystaliczne. Dwukrotnie wizytowałem firmę **Nikon** oraz **Essilor** (Tokio, Japonia), które pracowały nad wytworzeniem soczewek w oparciu o wysokodwójłomny materiał ciekłokrystaliczny. Następnie uzyskałem zaproszenie do firmy **Jasper Display Corp.** (Hsinchu, Tajwan) produkującej między innymi przestrzenne modulatory światła SLM, gdzie ciekłe kryształy odpowiadają za modulację promieniowania elektromagnetycznego. I w końcu wizytowałem w jednej z największych firm chemicznych w Japonii specjalizującej się w opracowywaniu, produkcji i sprzedaży ciekłych kryształów, pigmentów, polimerów, specjalnych tworzyw sztucznych **DIC Corporation** (Saitama, Japonia). Każdy z wymienionych wyjazdów trwał do 2 tygodni.

Zdaję sobie sprawę, że zarówno ilość jak i długość poszczególnych staży naukowych jest niewielka. Jednakże profil mojej działalności naukowej jest mocno ukierunkowany na wytwarzanie dedykowanych materiałów ciekłokrystalicznych do specyficznych zastosowań i zamówień pochodzących z firm zagranicznych. Grupa badawcza, z której się wywodzę kładzie bardzo duży nacisk na aplikacyjną stronę ciekłych kryształów, co ma odzwierciedlenie w bezpośredniej współpracy z takimi firmami jak: LG, Samsung, Nikon, Essilor, Zedelf, Jasper Display Corp., DIC Corporation. Znaczna większość moich pobytów zagranicznych w istocie związana jest z tego typu współpracą z firmami, i miała na celu zaadaptowanie danego materiału ciekłokrystalicznego do konkretnego zamówienia w laboratoriach w siedzibie danej firmy. Tego typu wizyty w laboratoriach R&D nie zawsze prowadziły do poznania nowych możliwości czy metodologii badawczych, niemniej jednak okazja do spojrzenia na swój materiał ciekłokrystaliczny od strony technologicznej wyzwalała za każdym razem nową porcję motywacji do dalszych badań.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

6.1 Informacja o osiągnięciach dydaktycznych

Moja podstawowa działalność dydaktyczna to ćwiczenia audytoryjne oraz laboratoryjne dla przedmiotu Chemia Organiczna oraz dla przedmiotu Chemia Organiczna II (w tym od 2016 roku również wykład) dla studentów I oraz II stopnia na kierunku Chemia na Wydziale Nowych Technologii i Chemii WAT. W roku akademickim 2014/2015 prowadziłem

ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotu Analiza Instrumentalna. Dodatkowo prowadziłem lub dalej prowadzę ćwiczenia laboratoryjne z przedmiotów specjalistycznych w języku angielskim, tj. Fundamentals of Chromatography oraz Synthesis of Liquid Crystals – obydwa kursy dla studentów II stopnia kierunku Chemia oraz studentów wymiany LPP Erasmus.

Byłem promotorem pomocniczym w zakończonym przewodzie doktorskim dr Marty Pytlarczyk oraz w dwóch kolejnych rozpoczętych doktoratach (Ewelina Dmochowska oraz Jakub Karcz) pełnię funkcję opiekuna naukowego/promotora pomocniczego.

Byłem promotorem 18 prac dyplomowych (inżynierskich oraz magisterskich) dotyczących projektowania i optymalizacji syntezy różnych klas związków organicznych, głównie o właściwościach ciekłokrystalicznych. Recenzowałem 14 prac dyplomowych na Wydziale Nowych Technologii i Chemii WAT.

Prowadzone przedmioty dla studentów I stopnia kierunek Chemia:

2012-obecnie „Chemia Organiczna” – ćwiczenia audytoryjne i laboratoryjne

2015-2016 „Fundamentals of Chromatography” – ćwiczenia laboratoryjne w języku angielskim

Prowadzone przedmioty dla studentów II stopnia kierunek Chemia:

2014-obecnie „Chemia Organiczna II” – wykład, ćwiczenia audytoryjne oraz laboratoryjne

2014-obecnie „Synthesis of Liquid Crystals” – ćwiczenia laboratoryjne w języku angielskim

2014-2015 „Analiza Instrumentalna” - ćwiczenia laboratoryjne

Opieka naukowa nad doktorantami:

1. Marta Pytlarczyk, okres 2016-2021, tytuł rozprawy doktorskiej: „Synteza i badanie nematycznych materiałów ciekłokrystalicznych o zwiększonej fotochemicznej stabilności w zakresie promieniowania UVA-VIS”. Wydział Nowych Technologii i Chemii WAT

Promotor Pomocniczy: dr inż. Jakub Herman

Promotor: płk dr hab. inż. Przemysław Kula

2. Ewelina Dmochowska, okres 2017-obecnie, roboczy tytuł rozprawy doktorskiej: „Synteza i badanie chiralnych reaktywnych mezogenów smektycznych”. Wydział Nowych Technologii i Chemii WAT

Promotor Pomocniczy: dr inż. Jakub Herman

Promotor: płk dr hab. inż. Przemysław Kula

3. Jakub Karcz, okres 2020-obecnie, roboczy tytuł rozprawy doktorskiej: „Synteza i badanie właściwości związków wykazujących subfazy nematyczne Twist-Bend oraz Splay”. Szkoła Doktorska przy WAT

Promotor Pomocniczy: dr inż. Jakub Herman

Promotor: dr hab. inż. Anna Spadło

Kierownictwo nad pracami dyplomowymi

Prace magisterskie:

1. Kamil Bielawski, „Synteza wybranych tetrafluoropodstawionych cyjano terfenyli”, 2018
2. Natalia Parkot, „Opracowanie syntezy pochodnych buta-1,3-diyneu wykorzystując sole alkinylotrifluoroboranowe”, 2019
3. Jeremiasz Jończyk, „Optymalizacja warunków prowadzenia uwodornienia alkinów w reaktorze przepływowym”, 2019
4. Filip Oleksiak, „Synteza wybranych alkilo podstawionych sześciopięściennych struktur ciekłokrystalicznych”, 2020
5. Joanna Zezula, „Synteza deuterowanych 4-butylo oligofenyli”, 2020
6. Marta Cygan, „Opracowanie syntezy 1-chloro-4-(²H₁₁)pentylobenzenu, 2021
7. Maja Cieślińska, „Synteza i badanie właściwości wybranych ciekłokrystalicznych deuterio izotopologów oligofenyli”, 2021

Prace inżynierskie:

1. Kamil Bielawski, „Optymalizacja syntezy wybranych halogenopodstawionych układów arylo 1,3-butadiynu”, 2017
2. Natalia Kociołek, „Synteza wybranych alkilo-alkilo oligofenyli i tolanów lateralnie podstawionych grupą cyjanową”, 2018
3. Jeremiasz Jończyk, „Synteza chiralnych reaktywnych mezogenów zbudowanych na rdzeniu terfenylowym”, 2018
4. Filip Oleksiak, „Synteza wybranych izotiocyjaniano bistolanów lateralnie podstawionych grupą trifluorometoksylową”, 2019
5. Joanna Zezula, „Synteza wybranych fluoropodstawionych 4-alkilosulfanylo-[1:1':4':1'']-terfenyli, 2019
6. Kornelia Gaczoł, „Opracowanie syntezy 2,2',4-trifluoro-4''-alkilo-[1,1':4',1'']-terfenyli, 2020
7. Maja Cieślińska, „Opracowanie syntezy lateralnie cyjano podstawionych alkilo-alkilo tolanów”, 2020
8. Marta Cygan, „Synteza wybranych trifluoro podstawionych alkilo-alkilo tolanów”, 2020
9. Krzysztof Kazanecki, „Synteza wybranych ciekłokrystalicznych pochodnych 2,6-naftalenu, 1,5-naftalenu oraz 2,6-antracenu”, 2021
10. Maria Wiśniewska, „Synteza wybranych ciekłokrystalicznych pochodnych 3-butylo tiofenu”, 2021
11. Joanna Kobus, „Nowoczesne metody syntezy organicznej wykorzystujące procesy przepływowe oraz reakcje sprzęgania krzyżowego”, 2022

6.2 Informacja o osiągnięciach organizacyjnych

1. Byłem **członkiem komitetu organizacyjnego** 15-tej Europejskiej Konferencji Ciekłokrystalicznej ECLC 2019 (European Conference on Liquid Crystals) – 30 czerwiec - 05 lipiec 2019r Wrocław. W konferencji poświęconej otrzymywaniu, badaniu i zastosowaniom ciekłych kryształów wzięło udział ponad 200 naukowców z 31 krajów.
2. Byłem **członkiem Rady Wydziału Nowych Technologii i Chemii WAT** – przedstawicielem z grona nauczycieli akademickich nie będących samodzielnymi pracownikami naukowymi (od 2016 do 2020).

6.3 Informacja o osiągnięciach popularyzujących naukę

Promowanie rozwiązań innowacyjnych wykorzystujących wyniki badań naukowych projektu DOB-1P/01/03/2016 w ramach **targów**:

1. Międzynarodowe Targi Techniki i Wyposażenia Służb Policyjnych oraz Formacji Bezpieczeństwa Państwa – **EUROPOLTECH**, Warszawa, 08-10.05.2019.
2. XXVII Międzynarodowy Salon Przemysłu Obronnego **MSPO**, Kielce, 02-08.09.2019

7. Informacja o aktywności naukowej nie wymienionej w rozdziale 4

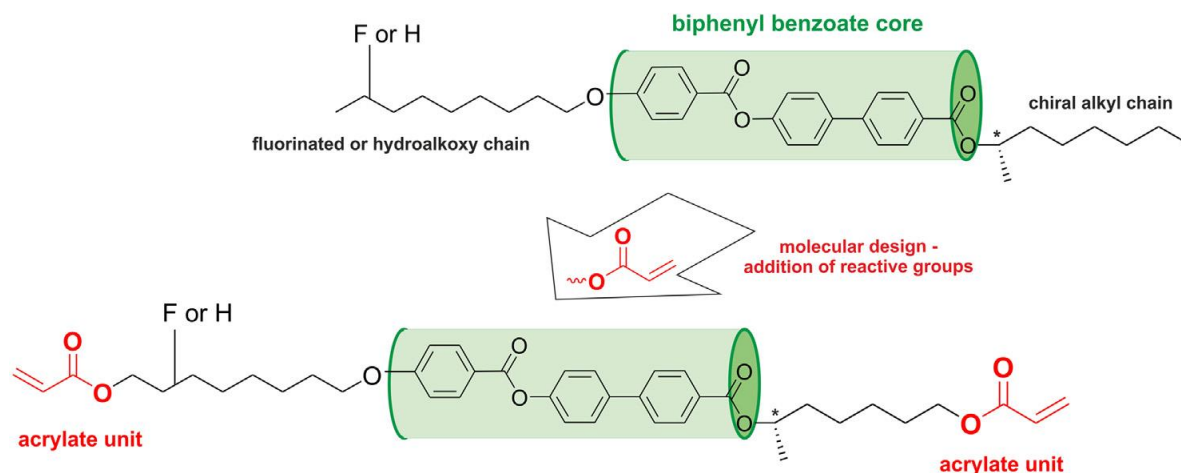
Moja aktywność naukowa jest związana z syntezą organiczną w obszarze nowych materiałów ciekłokrystalicznych od wczesnych lat studiów, działając początkowo w Kole Naukowym Chemików oraz realizując następnie pracę dyplomową. Przedmiotem moich badań były nowe materiały ferro- i antyferroelektryczne, w których zbadałem wpływ grupy łączącej sztywny rdzeń molekularny z centrum chiralnym molekuly. Badania te przyniosły ważną publikację **A1** o zasięgu międzynarodowym oraz doprowadziły do odkrycia nowych związków charakteryzujących się ultraszybkim przełączaniem elektroklinowym (szybkość przełączenia 400-500 ns).

W dalszych badaniach zrealizowałem pracę doktorską, której celem było otrzymanie możliwie najszerzej grupy związków nematogennych charakteryzujących się bardzo dużą anizotropią optyczną oraz sformułowanie użytkowej mieszaniny nematycznej o równie wysokiej wartości Δn . Postawione zadanie było bardzo złożone i trudne z kilku względów. Zadanie to było już kilkakrotnie podejmowane w Zakładzie Chemii WAT w ramach uprzednio prowadzonych prac statutowych oraz zewnętrznych grantów zleconych, podczas których nie udało się przekroczyć bariery anizotropii optycznej 0,5 lub nawet znacznie się do niej zbliżyć. W trakcie realizacji pracy doktorskiej opracowałem i wykonałem syntezę dwudziestu jeden klas nowych związków ciekłokrystalicznych, pochodnych oligofenyli oraz głównie tolanów, otrzymując ponad siedemdziesiąt związków wykazujących właściwości nematyczne. Cechą nowatorską jaką zastosowałem na tym polu podczas prowadzenia moich badań, było wprowadzenie do cząsteczek w położeniu lateralnym, grup w postaci krótkich

łańcuchów alkilowych. Było to rozwiązanie śmiałe, a zarazem całkowicie nieschematyczne, ponieważ w większości wykorzystywanych dotychczas związków ciekłokrystalicznych stosowano głównie podstawniki w postaci atomów fluoru lub chloru. Zaproponowane przeze mnie podejście okazało się być przełomowym. Krótkie grupy alkilowe umiejscowione w lateralnych pozycjach rdzeni ciekłokrystalicznych, skutecznie wyeliminowały niepożądane fazy smektyczne oraz obniżyły temperatury i entalpie topnienia, tak ważne z punktu widzenia formułowania mieszanin użytkowych. Udało mi się otrzymać szereg całkowicie nowych, dotychczas nie znanych związków ciekłokrystalicznych o bardzo wysokiej wartości dwójłomności $\Delta n > 0,7$ i jednocześnie mających temperatury przemiany kryształ-nematyk, nawet na poziomie $\sim 80^\circ\text{C}$. Następnie sformułowałem szereg nowych użytkowych mieszanin nematycznych o bardzo wysokiej wartości anizotropii optycznej, wśród nich również taką o wartości dwójłomności $\Delta n = 0,55$ ($\lambda = 589\text{nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$). Tym samym udowodniłem, że utworzenie użytkowej wysokodwójłomnej $\Delta n \geq 0,5$ mieszaniny nematycznej z szerokim zakresem temperaturowym fazy nematycznej, sięgającym nawet poniżej 0°C jest możliwe. Wyniki badań zawarte w pracy doktorskiej zostały przedstawione na licznych krajowych i zagranicznych konferencjach oraz opublikowane w recenzowanych czasopismach (**A3, A4, A5, A8, A9, A11**).

Badania nad materiałami nematycznymi o bardzo wysokiej wartości anizotropii optycznej kontynuowałem także po uzyskaniu stopnia doktora, szczególnie w kierunku materiałów dedykowanych dla zastosowań w promieniowaniu o częstotliwościach gigahercowych. Ich wyniki również zostały zawarte w licznych publikacjach (**A19, A21, A24, A29**).

Po uzyskaniu stopnia doktora podjąłem się realizacji kilka problemów badawczych, które nie zostały opisane w osiągnięciu monotematycznym związanym z tematem wniosku habilitacyjnego. Jednym z nich było opracowanie dedykowanych reaktywnych materiałów organicznych do stabilizacji polimerem układów antyferroelektrycznych oraz faz niebieskich (Blue Phase). Ta bardzo wąska, specyficzna i "strukturalnie wrażliwa" tematyka ciekłokrystaliczna jest wciąż poznana tylko w niewielkim stopniu. Prawdopodobnie z powodu dominacji kilku komercyjnych związków reaktywnych, oraz powszechności ich stosowania w praktycznie wszystkich obszarach stabilizacji polimerowej. Powoduje to, iż brakuje zarówno chiralnych, jak i niechiralnych reaktywnych mezogenów dedykowanych do/dla specyficznych zastosowań. Przedstawione przeze mnie związki wiążą w sobie właściwości ciekłokrystaliczne i zdolność do polimeryzacji zarówno dla materiałów nematycznych oraz smektycznych, a fakt że ich struktury są zaprojektowane w oparciu o dokładnie takie same rdzenie molekularne jak najczęściej stosowane MCK daje możliwość nieograniczonej mieszalności, przy jednoczesnym zachowaniu braku destabilizacji struktury mezogennej –
Rysunek 32.



Rysunek 32. Projektowanie chiralnych reaktywnych związków ciekłokrystalicznych.

Tematyka tego problemu badawczego jest bezpośrednio związana z rozprawą doktorską mgr inż. Eweliny Dmochowskiej, w której pełnię funkcję opiekuna naukowego i promotora pomocniczego. Ich wyniki zostały zawarte w publikacjach (A30, A36, A37, A38, A39).

Odrębną tematykę podejmowanych przeze mnie badań stanowią materiały nematyczne, które w sposób niestandardowy mogą modulować amplitudę i fazę za pomocą pola elektrycznego o zmiennej częstotliwości natomiast stałej amplitudzie. Znaczna większość używanych obecnie materiałów nematycznych jest sterowana w sposób odwrotny za pomocą pola elektrycznego o niskozmiennej częstotliwości (zmiennosc wynika jedynie z konieczności kompensacji uniemożliwiającej DC) ale zmiennej amplitudzie. W tym celu opracowałem mieszaninę wieloskładnikową, w której wykorzystałem trzy odrębne grupy materiałów, należących do dielektrycznie dodatnich oraz dielektrycznie neutralnych nematyków. Osobno dla każdej z tych trzech grup materiałów częstotliwościowa zależność równoległej składowej przenikalności elektrycznej jest zupełnie inna. Dzięki tej kombinacji, wypadkowo dla całej mieszaniny uzyskano silną częstotliwościową zależność anizotropii dielektrycznej. Nowością tego materiału jest możliwość uzyskania płynnej i ciągłej zmiany anizotropii dielektrycznej od określonej wartości do zera w zakresie częstotliwości 100 Hz do 15 kHz. Dzięki temu dla tego unikatowego materiału zademonstrowano możliwość wykorzystania w częstotliwościowo sterowanej ciekłokrystalicznej matrycy mikrosoczewek, które są rekonfigurowalne za pomocą niskonapięciowych sygnałów o zmiennej częstotliwości. Taki typ przełączania spowodował, że mikrosoczewki charakteryzowały się szybkim czasem przełączania i niską aberracją. Modulacja za pomocą częstotliwości i szybkie przełączanie spowodowały, że ten szczególny materiał nematyczny jest interesujący nie tylko dla mikrosoczewek ale również do wszelkiego rodzaju przestrajalnych optycznych modulatorów fazy. W tej tematyce nawiązana została współpraca z grupą prof. José Francisco Algorri z Uniwersytetu Carlosa III z Madrytu, która specjalizuje się w układach mikrosoczewek ciekłokrystalicznych. Wyniki prac zostały zawarte w publikacjach (A22, A32, A40).

Prowadziłem również badania nad materiałami nematycznymi służącymi jako mieszaniny bazowe do domieszkowania różnego rodzaju nonocząstkami. Tego typu domieszki dały możliwość modulacji właściwości mezomorficznych, fizycznych i elektrooptycznych

nematycznych materiałów bazowych. W przypadku niektórych materiałów kompozytowych dodawanie domieszek powodowało zmianę właściwości fotoluminescencyjnych oraz niwelowanie niekorzystnych efektów związanych z obecnością jonów w ciekłokrystalicznych mieszaninach bazowych. Większość powyższych badań była realizowana w ramach ścisłej współpracy naukowej w ramach polsko-indyjskiego grantu międzyrządowego, w którym uczestniczyłem. Rezultatem tej współpracy jest seria publikacji naukowych (**A25, A26, A27, A28, A33, A35, A43**).

Najaktualniejszą tematyką, w której obecnie uczestniczę i prowadzę badania to opracowanie odpowiednich materiałów ciekłokrystalicznych do precyzyjnego kontrolowania opóźnienia fazowego cienkich warstw w przestrajalnych mikrownętkach optycznych. Badania prowadzone są we współpracy z grupą prof. Jacka Szczytko z Uniwersytetu Warszawskiego oraz innymi europejskimi grupami badawczymi w ramach projektu europejskiego TopoLight - nagrodzonego w międzynarodowym konkursie Europejskiej Rady ds. Innowacji (EIC) FET-Open (Horyzont 2020) oraz polskiego projektu OPUS 17, w których pełnię rolę wykonawcy. Badania dotyczą nowych efektów kwantowych uzyskiwanych w cienkich warstwach ciekłokrystalicznych umieszczonych w mikrownętkach optycznych. Dla tego zastosowania opracowywane materiały ciekłokrystaliczne, łączą w sobie dwie funkcjonalności, pierwszą – wykazują samo-organizację połączoną z przestrajalnością właściwości optycznych pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego oraz drugą – bycie nośnikiem emitera (elementu generującego ekscytony pod wpływem światła), którego właściwości emisyjne mogą być również przestrajane przez zmianę uporządkowania nośnika. Tak uzyskana przestrajalna mikro-wnętka, może stać się źródłem kwazicząstek bozonowych, nazywanych polarytonami ekscytonowymi.

8. Informacja o otrzymanych nagrodach i stypendiach

1. **Laureat Stypendium** w ramach projektu systemowego Samorządu Województwa mazowieckiego pn. Rozwój nauki – rozwojem regionu stypendia i wsparcie towarzyszące dla mazowieckich doktorantów, 2014r
2. **I miejsce w konkursie** na najlepszą pracę doktorską z zakresu ciekłych kryształów Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego, wrzesień 2016r
3. **Nagroda za najlepszą prezentację posterową** na 16th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (2017), 4-7 grudnia, Hong Kong; za pracę J. Herman, M. Czerwiński; Design of New Reactive Mesogens for Antiferroelectric Materials
4. **Nagroda Rektora WAT** za organizację 15th European Conference on Liquid Crystals, 2020r

