

mgr Karolina Madrak

Warszawa 20.03.2013

Pracownia Fizykochemii Dielektryków i Magnetyków

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

**„ Właściwości fizykochemiczne dimerycznych ciekłych kryształów oraz
nanomateriałów magnetycznych”**

Promotorzy: prof. dr hab. Ewa Górecka oraz dr Jacek Szczytko (Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego)

W niniejszej pracy zaprezentowano wyniki badań prowadzonych nad związkami ciekłokrystalicznymi oraz nanocząstkami kobaltu. Przedstawione rezultaty badań opatrzone zostały wstępem literaturowym wprowadzającym w tematykę klasyfikacji faz ciekłokrystalicznych, wpływu chiralności na ich strukturę, tworzenia się nietypowych faz nematycznych, a także w problematykę syntezy i właściwości magnetycznych nanocząstek kobaltu. Opisano również metody pomiarowe wykorzystane podczas badania fizykochemii przedstawionych w pracy związków.

Pierwszą część pracy dotyczącą badań własnych poświęciłam opisaniu trzech nowych serii dimerów mezogenicznych, które oprócz typowych faz i efektów, właściwych dla związków dimerycznych (materiały tworzyły fazy smektyczne interkalowane z grubością warstwy opowiadającą połowie długości molekuly i smektyczne jednowarstwowe z grubością warstwy opowiadającą całej długości molekuly, wykazywały efekt *parzysty – nieparzysty* dla temperatur i entalpii przejść fazowych etc.), charakteryzowały się również pewnymi unikalnymi cechami. Seria związków zbudowanych z jednostek cholesterolowych i N-benzylideno-p-toluidynowych, połączonych nieparzystą ilością atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym, wykazywała osobliwe przejście pomiędzy fazą chiralnego nematyka ze spontanicznym skretem *dyrektora*

a jednoosiową fazą nematyczną z modulacją przestrzenną *direktora* typu *bend*. Ten typ polimorfizmu faz nematycznych zaobserwowano po raz pierwszy. Dimery drugiej serii, zawierające rdzenie izoflawonowe, połączone łącznikiem o zmiennej ilości grup metylenowych, okazały się ciekawe ze względu na pojawienie się stabilnej przerwy nematycznej, występującej pomiędzy mezofazami smektycznymi obserwowanymi zarówno dla długich jak i krótkich homologów. Ostatnia badana seria związków, złożonych z rdzenia: izoflawonowego oraz 4'-fenylobenzoenu-(S)-2-metylobutyłu, połączonych różnej długości łącznikiem alkilowym, wykazywała dość nietypową kolejność pojawiania się faz o różnym stopniu uporządkowania: dla homologów o krótkim łączniku węglowodorowym obserwowano wyłącznie uporządkowanie warstwowe, natomiast w przypadku długich łączników dominującą fazę stanowił nematyk.

Dalsza część mojej pracy dotyczyła w większym stopniu nanotechnologii, a dokładniej optymalizacji sposobu syntezy sferycznych nanocząstek kobaltu o określonym rozmiarze rdzenia metalicznego. Przedstawiono w niej znaną zależność między wielkością otrzymanych cząstek, a stosunkiem użytych do ich utworzenia surfaktantów. Opisano przeprowadzone próby wymiany pierwotnego opłaszczenia na ciekłokrystaliczne ligandy oraz otrzymania materiału typu *core-shell*, złożonego z nanocząstek kobaltu oraz siarczku ołowiu. Przedyskutowano trudności związane z otrzymaniem takich hybryd, spowodowane m.in. małą trwałością nanocząstek i ich tendencją do szybkiego utleniania się, a także różnicą w parametrach sieciowych: ϵ -Co i PbS. Przedstawiono efekty domieszkowania nanocząstkami dimerów ciekłokrystalicznych, charakteryzujących się ciekawymi przejściami nematycznymi. Sprawdzono, iż tylko około 2 - 3% nanocząstek wbudowuje się w matrycę dimerów, zaś pozostała ilość nanokobaltu wytrąca się w postaci agregatów. Okazało się, że rozpuszczalność nanocząstek w matrycy stalej drastycznie spada wraz ze wzrostem jej krystaliczności. Ostatnia część rozdziałów eksperymentalnych, z uwagi na fakt, iż próby podmiany pierwotnego opłaszczenia wokół nanocząstek kobaltu, tworzenie z ich udziałem hybryd materiałowych czy też domieszkowanie cząstkami materiałów nematycznych nie okazały się wystarczająco satysfakcjonujące, przedstawia rezultaty pomiarów magnetoptycznych dla ferrofluidów zbudowanych z nanocząstek kobaltu. Badano indukowaną polem magnetycznym aktywność optyczną (efekt Faradaya) oraz dwójłomność (Cottona - Moutona) roztworów zawierających nanocząstki kobaltu o różnym rozmiarze oraz stężeniu. Zaproponowano teoretyczne podejście umożliwiające analizę ilościową danych eksperymentalnych, dzięki czemu możliwe było

określenie momentu magnetycznego pojedynczej nanocząstki. To z kolei pozwoliło na zgrubne oszacowanie rozmiarów jej niemagnetycznego płaszcza, wynoszącego najprawdopodobniej kilka odległości atomowych. Efekt Faradaya rósł liniowo ze stężeniem nanocząstek, w przeciwieństwie do efektu Cottona – Moutona, który wykazał kwadratową zależność od stężenia. Efekt Cottona był też dużo większy niż przewiduje teoria dla izolowanych nanocząstek kobaltu. Sugeruje to, iż efekt dwójłomności roztworu związany jest z tworzeniem się dimerów nanocząstek i ich orientowaniem się w zewnętrznym polu magnetycznym. Wykluczono możliwość agregowania nanocząstek w dłuższe łańcuchy.

Przedstawione w pracy wyniki badań zostały opublikowane w czterech oryginalnych pracach naukowych, zaprezentowane na kilku międzynarodowych konferencjach naukowych, a także stały się przedmiotem zgłoszenia patentowego.