

Dr hab. Agnieszka Iwan, prof. WITI
Wojskowy Instytut Techniki Inżynieryjnej
im. profesora Józefa Kosackiego
ul. Obornicka 136,
50-961 Wrocław

Wrocław, 8.09.2017

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Joanny Elżbiety Nogi
pt. „Wpływ zjawiska fotochromii na stan uporządkowania układów ciekłokrystalicznych i
polimerowych”**

Recenzowana praca doktorska poświęcona jest wyjaśnieniu indukowanych światłem mechanizmów przekształceń strukturalnych w układach ciekłokrystalicznych oraz polimerowych, zawierających pochodne azobenzenu i prowadzących do reorientacji molekularnej w tworzeniu siatki dyfrakcyjnej. Praca powstała pod kierownictwem profesora dr hab. inż. Stanisława Bartkiewicza (promotor) i dr hab. inż. Anny Sobolewskiej (promotor pomocniczy) na Wydziale Chemicznym (Katedra Modelowania i Inżynierii Materiałów Zaawansowanych) Politechniki Wrocławskiej. Dorobek naukowy Pani mgr Joanny Nogi stanowi 6 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych IF, których stanowi: 1,98 - 1 praca, 2,24 - 1 praca, 2,83 - 1 praca, 4,38 - 1 praca i 4,81 - 1 praca. W dwu z nich Doktorantka jest pierwszym autorem, a w trzech drugim. Pani Joanna Noga jest współautorem zgłoszenia patentowego, oraz współautorką 12-tu doniesień konferencyjnych (w 6-ciu jest pierwszym autorem) na krajowych i zagranicznych konferencjach naukowych.

Rozprawa doktorska napisana jest na 158 str. i zawiera 78 rysunków (w tym 46 w części eksperymentalnej), 10 tablic oraz spis wykorzystanej literatury, 171 pozycji (str.148-158) i składa się z trzech podstawowych części: wstępu (część I), teoretycznej (część II) i części eksperymentalnej (III), oraz literatury (część IV) i załączników (część V). Celem pracy doktorskiej Pani Joanny Nogi było udowodnienie tezy, że zjawisko fotochromizmu istotnie wpływa na stan uporządkowania molekularnego w układach ciekłokrystalicznych i polimerowych zawierających pochodne azobenzenu, co z kolei przejawia się przez powstanie zmodulowanej struktury periodycznej jaką jest siatka dyfrakcyjna. Oprócz tego przeprowadzone przez Doktorantkę badania miały na celu wyjaśnienie zachowań badanych układów zarówno od strony właściwości spektroskopowych jak i przydatności w zapisie holograficznym.

Obszerna część teoretyczna (str.6-58) poświęcona jest właściwościom pochodnych azobenzenu w matrycach ciekłokrystalicznych i polimerowych oraz zjawisku fotochromizmu w materiałach azobenzenowych. Szczególną uwagę Doktorantka poświęciła fotoorientacji molekularnej i fotoindukowanym przemianom fazowym, jak też procesowi zapisu siatek dyfrakcyjnych w małowielopłaszczyznowych układach ciekłokrystalicznych i amorficznych układach polimerowych. Kierunek i kolejność zaplanowanych badań prowadzących do celu został dobrze przemyślany i przeprowadzony w logicznej kolejności zaczynając od oceny właściwości fotochromowych wybranych materiałów, poprzez poszukiwanie sposobu na zwiększenie efektywności procesu zapisu powierzchniowej siatki reliefowej, aż do charakterystyki struktury periodycznej indukowanej pojedynczą wiązką światła. Obiektami badań były:

- 1- pochodne azobenzenu (4-alkilo-4'-alkoksybenzen) zsyntezowane w grupie badawczej prof. Zbigniewa Galewskiego z Uniwersytetu Wrocławskiego,

- 2- amorficzny polimer o matrycy poliestroimidowej funkcjonalizowany pochodnymi azobenzenu w łańcuchach bocznych. Polimer był zsyntezowany w grupie badawczej prof. Ewy Schab-Balcerzak w Centrum Materiałów Polimerowych PAN w Zabrzu,
- 3- układy supramolekularne: polimer-barwnik azowy, w których pochodne azobenzenu tworzyły wiązania wodorowe pomiędzy matrycą polimeru a chromoforem azobenzenowym. W tym celu wykorzystano komercyjnie dostępny barwnik Disperse Red 13 (DR13) oraz poliimidy i chromofor 4-[4-(6-hydroksoheksyloksy)fenylazo]pirydynę (AzPy-2) zsyntezowane w grupie prof. Ewy Schab-Balcerzak. Ostatnia grupa badanych układów przedstawiona jest dość szeroko z uwagi na to, że badaniom poddano trzy różne poliimidy i dwa chromofory przy różnym stosunku mer:chromofor (w sumie 10 układów supramolekularnych).
- 4- układy supramolekularne w których matrycę polimerową stanowiła poli(winylopirydyna) połączona wiązaniem wodorowym z 4-hydrokso-4'-dimetyloaminoazobenzenem lub wspomnianym wcześniej chromoforem DR13. Obecność wiązań wodorowych w badanych układach była potwierdzona metodą FTIR.

Materiały badano w postaci cienkich powłok otrzymywanych metodami wylewania kroplowego (ang. drop-casting) i powlekania obrotowego (ang. spin-coating). Proces trans-cis fotoizomeryzacji był inicjowany przez oświetlenie badanych materiałów lampą UV (EMITA VP 60) i monitorowany jak i proces termicznej relaksacji metodą spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis. Pomiarów dokonano przy użyciu spektrofotometru Cary Varian 300 w temperaturze pokojowej w zakresie spektralnym 300-700 nm. Zapis siatek dyfrakcyjnych realizowano metodą zdegenerowanego mieszania dwóch fal (DTWM, ang. degenerate two wave mixing), która umożliwia jakościowe i ilościowe monitorowanie procesów indukowanych światłem w badanym materiale jednocześnie. W przedstawionym przez Doktorantkę układzie eksperymentalnym do zapisu siatek dyfrakcyjnych wykorzystano promieniowanie emitowane przez laser Nd:YAG (Coherent Compass M315-100, TEM00 wiązka o profilu gaussowskim) o długości fali $\lambda_{WB} = 532$ nm. Do odczytu powstałej siatki stosowano diodę lasera na ciele stałym (RGBLase LLC) o niskiej mocy i długości fali $\lambda_{RB} = 633$ nm, a rejestrację sygnału wiązki ugiętej w pierwszy rząd dyfrakcji dokonywano na fotodiodzie (Thorbas PDA 55) sprzężonej z oscyloskopem (Tektronix TDS 2024B). Obserwację i rejestrację poszczególnych etapów przekształceń molekularnych w układach ciekłokrystalicznych prowadzono pod mikroskopem polaryzacyjnym, do stolika którego doprowadzono dwie wiązki światła, interferujące ze sobą w miejscu ustawienia próbki. Dało to możliwość obserwacji zapisu siatek dyfrakcyjnych w czasie rzeczywistym z pomocą aparatu cyfrowego, jak również rejestrację na fotodiodzie sygnału wiązki odczytującej. Topografie powierzchni badanych materiałów polimerowych określono za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM, Dimension V Scanning Probe Microscope).

Wynikom badań i dyskusji poświęcony jest rozdział 8 (str. 72 -142). Wstępnie Doktorantka zbadała procesy fotoizomeryzacji w roztworze (CHCl_3) pochodnych azobenzenu, zawierających w położeniu 4- alifatyczne liniowe podstawniki: nonyl- i decyl- (9ABO5, 10ABO5 odpowiednio), a w położeniu 4'- alifatyczny rozgałęziony podstawnik: -(2-metylo)-butoksyazobenzen (9AOB5*, 10AOB5*). Stwierdzono, że dla zbadanych związków położenie maksimum pasm absorpcyjnych przejść $\pi-\pi^*$ i $n-\pi^*$ jak również i punkt izozbestyczny obserwowane są praktycznie przy tych samych wartościach ($\lambda = 350$ nm, 444 nm, 415-419 nm odpowiednio). Jak można było przypuszczać, szybkość termicznej relaksacji dla związków z podstawnikami rozgałęzionymi była nieco mniejsza niż dla związków z podstawnikami liniowymi. Widma absorpcyjne badanych pochodnych azobenzenu bez udziału rozpuszczalnika, świadczą o tym, że naświetlenie materiału promieniowaniem UV prowadzi do przyrostu molekuł „cis” co potwierdza znaczący wzrost intensywności pasm przejść

elektronowych π - π^* i n - π^* , a proces relaksacji termicznej przebiega wolniej w cieczy izotropowej niż w roztworze.

Kolejnym etapem badań Pani Joanny Nogi był proces zapisu siatek dyfrakcyjnych i zachodzących przy tym przemian fazowych w badanych układach ciekłokrystalicznych. Materiał wstępnie naświetlano promieniowaniem UV w celu przeprowadzenia go do fazy izotropowej i następnie zapisem siatki dyfrakcyjnej w wyniku przejścia fazowego cieczy izotropowej - faza nematyczna. Wstępne badania wykazały odmienną dynamikę zapisu siatki dyfrakcyjnej dla próbki z podstawnikiem liniowym (9ABO5) i próbki z podstawnikiem rozgałęzionym (9AOB5*) w położeniu 4'. Stwierdzono, że zapis siatki dyfrakcyjnej w materiale o budowie liniowej następuje szybciej $t_0 = 1,2$ sek w porównaniu do próbki z rozgałęzionym podstawnikiem $t_0 = 3,6$ sek. Doktorantka słusznie tłumaczy to dłuższym czasem niezbędnym próbce z podstawnikiem chiralnym dla zmiany orientacji w fazie izotropowej na skutek izomeryzacji cis-trans i tym samym dłuższym czasem zapoczątkowania przemiany fazowej I-N. Odmiennie przebiega też proces kasowania siatki indukowany światłem o długości fali 405 nm. Sygnał wydajności dyfrakcji spada do 0 dla próbki z podstawnikiem rozgałęzionym (9AOB5*), czego z kolei nie obserwujemy w przypadku podstawnika liniowego (9ABO5). Przyczyną ostatniego zjawiska jest następująca w układzie krystalizacja materiału, w wyniku czego nie jest możliwe uzyskanie jednolitej fazy izotropowej. Ponadto stwierdzono, że po wyłączeniu wiązek zapisujących wydajność dyfrakcji w próbkach 9AOB5* zmniejsza się niewiele w przeciwieństwie do próbek 9ABO5 i 10ABO5 dla których zmniejszenie wydajności dyfrakcji obserwuje się od razu po wyłączeniu promieniowania. Zaobserwowano również, że proces porządkowania molekuł ciekłokrystalicznych i narost domen ciekłokrystalicznych niszczących siatkę trwa długo po wyłączeniu promieniowania. Wzrost i łączenie się domen w miejscach ciemnych prążków interferencyjnych uwarunkowane jest dyfuzją molekuł, która w układach o budowie liniowej jest znacznie większa niż w próbce 9AOB5*. Należy zaznaczyć, że Doktorantka przeprowadziła dwa dodatkowe ciekawe i raczej niezbędne eksperymenty. W pierwszym dokonano pomiaru sygnału jednej z wiązek zapisujących przepuszczonej przez komórkę ciekłokrystaliczną wypełnioną próbką 9AOB5* w fazie izotropowej, a w drugim dokonano zapisu holograficznego w komórce z identycznym materiałem oświetlonej wzorem interferencyjnym. Wyniki tych badań pozwoliły stwierdzić, że pojawienie się pierwszych domen ciekłokrystalicznych zbiega się z czasem stabilizacji transmitancji na określonym poziomie, a oświetlanie próbki ($\lambda = 532$ nm), w której dominują molekuły cis powoduje zmiany transmitancji na skutek izomeryzacji cis-trans i wzrostu udziału molekuł trans w układzie. W próbce oświetlanej wzorem interferencyjnym izomeryzacja cis-trans zachodzi w miejscach jasnych prążków i początkowo ilość molekuł trans jest na tyle mała że nie obserwuje się przemiany fazowej i powstania domem ciekłokrystalicznych. Niemniej jednak, jak stwierdza Doktorantka, ich koncentracja jest wystarczająca, by światło wiązki czytającej mogło się ugiąć na okresowo porządkujących się strukturach, co powoduje wzrost wydajności dyfrakcji. Tak więc, konkluduje Doktorantka, proces wzrostu wydajności dyfrakcji w czasie 0- t_0 jest odpowiedzialny za powstanie siatki przeddomenowej. Na zakończenie tej części badań Doktorantka stwierdza, że wbrew oczekiwaniom, obserwowano niewielkie różnice w wydajnościach dyfrakcji i mechanizmie zapisu siatek dyfrakcyjnych dla dwu pochodnych azobenzenu zawierających w położeniu 4- liniowe alifatyczne podstawniki (9ABO5 i 10ABO5) i różniących się długością alifatycznego łańcucha (nonylo- i pentylo-, odpowiednio), jak również dla próbki 9AOB5*, różniącej się od próbki 9ABO5 tym, że w położeniu 4' zawiera rozgałęziony podstawnik. Tak więc według Doktorantki chiralność molekuły nie wpływa znacznie na mechanizm fotoindukowanych przemian fazowych dla trzech zbadanych związków. Otrzymane wyniki badań procesu zapisu siatki dyfrakcyjnej z wykorzystaniem próbki 9AOB5*, rozważania teoretyczne i odpowiedni aparat matematyczny,

pozwołyły przejść Doktorantce do rozwinięcia modelu fotoindukowanego wzrostu domem z uwzględnieniem formowania siatki przeddomenowej. Stwierdzono, że dane eksperymentalne wydajności dyfrakcji uzyskanej podczas zapisu holograficznego siatki dyfrakcyjnej zbiegają się z dopasowaniem teoretycznym otrzymanym na podstawie jednowymiarowego modelu teoretycznego, który z kolei opiera się na jednym parametrze wyznaczanym eksperymentalnie, czasem inkubacji t_0 .

Kolejnym etapem pracy Pani Joanny Nogi było zbadanie uporządkowania molekularnego oraz fotoindukowanych procesów w układach polimerowych. Pierwszym krokiem w tym kierunku była próba zwiększenia wydajności dyfrakcji poprzez zastosowanie bifotonicznego zapisu w układzie zdegenerowanego mieszania dwóch fal (technika DTWM- Degenerate Two Wave Mixing). Badanym materiałem był poli(estroimid) (PEI) zawierający w łańcuchach bocznych dwie różne pochodne azobenzenu, z czego jedna z pochodnych połączona jest z łańcuchem głównym przez atom azotu w położeniu 4 i zawiera grupę NO_2 w położeniu 4', a druga połączona jest z łańcuchem głównym przez dwa atomy azotu w położeniu 2 i 4 i zawierająca w położeniu 4' fluor. Jak łatwo się domyśleć, i jak potwierdziły badania, podstawniki i struktura chemiczna badanego związku istotnie wpływa na właściwości spektralne polimeru. Pani Joanna Noga wykazała, że jednoczesne oświetlanie badanego polimeru dwiema długościami fal (405 i 532 nm) wpływa na przesunięcie punktu izozbestycznego z 364 nm do 379 nm, prowadząc tym samym do przesunięcia równowagi procesu izomeryzacji trans-cis. Ilość inicjowanych przejść trans-cis i cis-trans może, według Doktorantki, zwiększyć mobilność poszczególnych elementów struktury oraz całego układu, co przełoży się na zwiększenie efektywności transportu masy w układzie i sprzyjać powinno formowaniu powierzchniowej siatki reliefowej (SRG). Dwa dodatkowe eksperymenty podczas których, w pierwszym z nich wykorzystano dwie interferujące wiązki światła o długości fali 532 nm. (DTWM, zapis monofotoniczny), a w drugim do układu DTWM dodano dodatkowe źródło światła w postaci wiązki laserowej o długości fali 532 nm (zapis bifotoniczny) potwierdziły, że przy dodatkowym źródle światła istotnie zwiększa się wydajność dyfrakcji (2 razy) i zapis następuje szybciej, a analiza topografii powierzchni polimeru (AFM) wskazuje na 3-krotny wzrost amplitudy reliefów dwuchromowych, co jest związane z dużą różnorodnością stanów energetycznych w badanych materiałach o zwiększonej liczbie azo-chromoforów, a odpowiednie dobranie długości fali w zapisie bifotonicznym korzystnie wpływa na wydajność efektów indukowanych światłem w materiałach zawierających pochodne azobenzenu.

Jako kontynuację i rozwinięcie badań opisanych powyżej, Doktorantka zaproponowała i zbadała przebieg procesu izomeryzacji w układach składających się z zupełnie innej polimerowej matrycy (aromatycznych poliimidów, zawierających grupy hydroksylowe) oraz już wspomnianych barwników DR13 i AzPy-2. Przemiany fotochromowe realizowano pod wpływem światła spolaryzowanego o długości fali 532 nm (690 mW/cm^2) i 405 nm (320 mW/cm^2). Odnotowując niejednoznaczny charakter przemian fotochromowych w zależności od typu barwnika i długości fali Doktorantka zbadała procesy tradycyjnego i bifotonicznego zapisu siatki dyfrakcyjnej w materiałach, w których dwa wyżej wymienione rodzaje chromoforów DR13 i AzPy-2 były połączone z łańcuchem głównym poliimidu wiązaniami kowalencyjnymi. Próbką oznaczona jako PI-3/2xDR13/2xAzpy-2. Stwierdzono, że jak i w przypadku matrycy poliestroimidowej i dwóch różnych pochodnych azobenzenu, wykorzystanie dodatkowego źródła promieniowania prowadzi do zwiększenia wydajności dyfrakcji uzyskanej przy bifotonicznym zapisie (0,075%) w porównaniu z monofotonicznym zapisem (0,03%). Doktorantka wiąże to z faktem, że dodatkowa wiązka światła (405 nm) prowadzi do przesunięcia równowagi procesu izomeryzacji w układzie w kierunku trans-cis dla izomeru AzPy-2 i tym samym zwiększa efektywność zapisu.

Kolejna część pracy doktorskiej Pani Joanny Nogi poświęcona jest badaniu procesu zapisu struktur periodycznych pojedynczą wiązką światła. Jako czwarty obiekt badań wybrane były

supramolekularne układy składające się z poliwinylpirydyny (P4VP) o różnym ciężarze cząsteczkowym (M_w od 1000 do 50000 g/mol) i zawierający różne ilości 4-hydroksy-4-dimetylamino-azobenzenu (OH-DMA, w stosunkach molowych 1:1, 2:1, 3:1, 5:1 i 10:1) powiązanego z łańcuchem głównym wiązaniami wodorowymi. Doktorantka stwierdziła, że dla badanych układów poddanych ekspozycji na promieniowanie wiązką światła laserowego, wytworzenie liniowej struktury periodycznej możliwe jest w przypadku polimerowej składowej o niskich masach cząsteczkowych ($M_w = 1000-3200$ g/mol). Zwiększenie masy cząsteczkowej matrycy prowadzi do nieznacznej deformacji powierzchni ($M_w = 7000$ g/mol), lub całkowitego braku zmian na powierzchni ($M_w = 19000$ g/mol). Doktorantka tłumaczy to wzrostem lepkości układu wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej matrycy, co może hamować indukowany transport masy. Badania wykazały również istotny wpływ na charakter tworzących się struktur periodycznych stanu polaryzacji wiązki światła. W przypadku liniowo spolaryzowanej powstałe reliefy są zawsze zorientowane prostopadle do kierunku polaryzacji. W przypadku kołowo spolaryzowanej wiązki światła powstała struktura nie wykazuje określonego kierunku orientacji. Odnotowano, zależność periodu (Λ_w) i amplitudy struktury od grubości warstwy (d). W zakresie wartości „ d ” od 1 do 3 μm wartości te rosną praktycznie liniowo i przy grubości „ d ” ponad 8 μm do 28 μm osiągają wartość stałą. Stwierdzono też, że period i amplituda struktury utworzonej przy wyższych temperaturach, szczególnie powyżej T_g są prawie trzy- i sześciokrotnie większe niż otrzymane przy temperaturze pokojowej. Z kolei Doktorantka stwierdziła, że jednoznacznej tendencji wpływu zawartości chromoforu na parametry struktury periodycznej nie zaobserwowano.

Ponieważ istnieje znaczne podobieństwo periodycznej struktury indukowanej jednowiązkowo do powierzchni siatki reliefowej Pani Joanna Noga podjęła próbę wyjaśnienia czy zapis struktury periodycznej jest związany z generacją porządku molekularnego. Po stwierdzeniu, że nie tylko miejsce deformacji powierzchni, ale cały naświetlany obszar wykazuje anizotropię optyczną Doktorantka wyjaśniła czy i jak zmienia się sygnał spolaryzowanej liniowo wiązki próbującej przechodzić przez warstwę polimeru w trakcie zapisu struktury periodycznej. Badania przeprowadzono w układzie eksperymentalnym optycznego efektu Kerra, zasady działania i schemat, którego Doktorantka precyzyjnie opisuje. Stwierdzono, że gwałtowny wzrost sygnału wiązki próbującej od razu po włączeniu wiązki pompującej jest wynikiem zmiany orientacji molekularnej przez absorbujące światło molekuly. Zapis struktury periodycznej następował po upływie 30 min. i podczas zapisu struktury periodycznej nie obserwowano gwałtownych zmian w wartościach sygnału. Świadczy to o tym, że do zapisu struktury periodycznej dochodzi na uporządkowanym uprzednio układzie, wzbogaconym izomerami trans. Zwiększenie intensywności wiązki zapisującej (w badanym zakresie intensywności 0,64-159 W/cm^2) prowadzi do zwiększenia szybkości formowania struktury periodycznej. Wykorzystanie promieniowania o intensywności mniejszej niż 0,64 W/cm^2 nie wykazuje istotnego wpływu na parametry otrzymanej struktury, a natomiast zwiększenie intensywności światła do 1,8 W/cm^2 może prowadzić do ablacji materiału. Doktorantka zbadała też warunki optycznego i termicznego wymazywania zapisanych struktur periodycznych. Stwierdzono, że:

1. zmiana polaryzacji światła z wertykalnej przy zapisie na horyzontalną przy wymazywaniu (przy identycznych pozostałych warunkach) prowadzi do dwukrotnego zmniejszenia amplitudy struktury,
2. przy zmianie długości fali (polaryzacja horyzontalna) i zmniejszeniu intensywności ($\lambda = 532$ nm, 0,6 W/cm^2 i 40 min przy zapisie, na $\lambda = 405$ nm i 0,3 W/cm^2 , 40 min.) obserwuje się zmianę orientacji struktury o 90° ,
3. bezpośrednie oświetlenie struktury promieniowaniem lampy UV ($\lambda_{\text{max}} = 365$ nm) nie wpływa na proces wymazywania struktury periodycznej z powierzchni polimeru. Jak łatwo się

było domyśleć ogrzewanie (w tym przypadku do 90°C) prowadzi do stopniowego zaniku SRG i struktur periodycznych.

Ostatni podrozdział pracy doktorskiej poświęcony jest badaniom mechanizmu formowania liniowej struktury periodycznej w fotochromowym materiale supramolekularnym. Jak i wcześniej obiektem badań był układ P4VP(OH-DMA), a materiałem do analizy były skany AFM topografii powierzchni oraz zdjęcia spod mikroskopu optycznego. Doktorantka obserwowała wzrost periodu struktury periodycznej w zakresie 1,6-2,5 μm dla kątów padania wiązki zapisującej ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 0,5 W/cm² przy liniowym stanie polaryzacji) w zakresie 0-30° dla polaryzacji wertykalnej, czego nie obserwowano przy polaryzacji horyzontalnej. W obu jednak przypadkach dla kątów > 30° obserwowano coraz niższy stopień udziału struktury liniowej na powierzchni polimeru i absolutnie nieregularnego pofałdowania przy kątach zapisu 70°. Okazało się też, że istotną rolę w formowaniu struktury periodycznej mają procesy samoorganizacji. Tworzące się na początkowym etapie zapisu struktury heksagonalne, łączą się w większe agregaty tworząc struktury. Doktorantka tłumaczy to procesem oddawania kumulującego się podczas naświetlania ciepła, co jest najefektywniejsze przy możliwie dużej powierzchni i tym samym prowadzi do formowania periodycznej struktury liniowej. Wyniki uzyskane eksperymentalnie i ich analiza w zestawieniu z danymi literaturowymi pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu formowania liniowej struktury periodycznej w badanych układach. Uogólniając Doktorantka stwierdza, że proces formowania periodycznej struktury zależy od polaryzacji wiązki światła, temperatury, długości fali co związane jest z jej energią i tym samym z efektem fototermicznym i lepkością materiału, a także zależy od długości łańcuchów matrycy polimerowej.

Tak więc, po zreferowaniu wyników badań, przejdę do ogólnego wrażenia i merytorycznej oceny rozprawy doktorskiej Pani Joanny Nogi. Nie zważając na wieloletnią już historię światłoczułych związków chemicznych, w tym fotoaktywnych materiałów ciekłokrystalicznych i polimerowych, każda kolejna praca w tej dziedzinie odkrywa przed badaczami nowe, nie znane do tej pory strony. Do takich prac należy i rozprawa doktorska Pani Joanny Nogi, a ilość publikowanych naukowych i aplikacyjnych prac w tej dziedzinie świadczy o aktualności podjętych badań. Zaplanowane eksperymenty i pomiary były wykonane z zastosowaniem precyzyjnych technik badawczych, głęboko przeanalizowane a otrzymane wyniki nie budzą wątpliwości, jak też wyciągnięte z nich wnioski. Naturalnie mam też pewne uwagi co do formy i treści pracy. Po pierwsze, część teoretyczna jest absolutnie przeciążona zbędną informacją nie zawsze konieczną do przedstawienia aktualnego stanu wiedzy i konieczności przeprowadzenia proponowanych badań. Tak samo jak i wnioski które w części są przedstawieniem otrzymanych wyników przeprowadzonych pomiarów. Co do meritum. Ciekawa byłaby odpowiedź na pytanie czemu dla próbki 10ABO5* nie obserwowano zapisu siatki przy tak nie wielkiej różnicy w budowie z pozostałymi trzema podobnymi próbkami. Następnie, przechodząc do rozpatrywania układów polimerowych, w szczególności zapisu struktur periodycznych pojedynczą wiązką światła też interesującym aspektem byłaby kontynuacja badań oparta na układach poliimidów i barwików DR13 i AzPy-2, zamiast zmiany układu na P4VP(OH-DMA) opartym na poliwinylpirydynie, badaniu którego jest poświęcona spora ilość prac. Z kolei stwierdzenie Doktorantki, że zmniejszenie grubości warstwy może spowodować również zmiany lepkości układu (str. 114 doktoratu) jest mocno ryzykowne. Tym bardziej, że w cytowanej pracy 131 chodzi o zwiększenie lepkości wraz z obniżeniem temperatury, a nie zmniejszeniem grubości warstwy. A z kolei w pracy Ming-Chou Chen, Choongik Kim, Korea-Australia Rheology Journal, 2014, 26, 29-37 owszem, jest mowa o pewnych zmianach T_g w cienkich warstwach polimerowych, ale przy nanometrycznych grubościach, w odróżnieniu od badań doktorantki prowadzonych w przedziałach od 0,5 do 28 μm . Nie bardzo jasne jest również czym różnią się wyniki badań Doktorantki dotyczące

wpływu koncentracji chromoforu od praktycznie identycznych wyników dla identycznych układów, opisanych w pracy J.E. Koskela i in. w ACS Macro Lett. 2014, v.3, 1196-1200.

Nie zważając na wymienione wyżej uwagi, należy z pełnym przekonaniem stwierdzić, że rozprawa doktorska Pani Joanny Nogi wzbogaca obszar wiedzy dotyczącej przemian fotochromowych w fotoaktywnych układach ciekłokrystalicznych i polimerowych. Doktorantka wykazała obszerną wiedzę w rozpatrywanym temacie, jak i kunszt sprawnego eksperymentatora. Potrafi zdefiniować zadanie badawcze i określić drogę do rozwiązania problemu. Precyzyjnie analizuje wyniki badań i wyciąga odpowiednie wnioski.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr. Joanny Nogi spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie jej do obrony publicznej.

Agnieszka Han