



UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA
I NSTYTUT FIZYKI
ul. Grudziądzka 5/7 87-100 TORUŃ

<http://www.fizyka.umk.pl/>

Tel. centr. (48 56) 611 33 10 Fax (48 56) 622 53 97
Sekretariat: (48 56) 622 63 70 e-mail: ifiz@fizyka.umk.pl



dr hab. Beata Derkowska-Zielińska

Toruń, 27.09.2017r

Tel.: +48 56 611 32 01

e-mail: beata@fizyka.umk.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej magister inżynier Joanny Nogi zatytułowanej:
**„Wpływ zjawiska fotochromii na stan uporządkowania układów ciekłokrystalicznych
i polimerowych”**

wykonanej pod opieką naukową prof. dra hab. inż. Stanisława Bartkiewicza
(promotor pomocniczy: dr hab. inż. Anna Sobolewska)

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Nogi poświęcona jest badaniu wpływu zjawiska fotochromii na porządek w materiałach molekularnych, jak również wyjaśnieniu procesu fotochromowego zachodzącego w układach małowcząsteczkowych ciekłych kryształów i w amorficznych układach polimerowych zawierających pochodne azobenzenu. Okazuje się, że zjawisko fotochromii wywiera istotny wpływ na stan uporządkowania oraz zmiany tego stanu w układach molekularnych. W związku z tym, zagadnienia zawarte w przedłożonej do recenzji rozprawie doktorskiej są kluczową kwestią przy badaniu właściwości optycznych materiałów fotochromowych, a wyniki badań mogą być wykorzystane w projektowaniu i optymalizacji właściwości nowych materiałów fotochromowych służących do zapisu i przetwarzania informacji optycznej.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Joanny Nogi powstała w Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Praca składa się ze wstępu, dwóch rozdziałów (tj. części teoretycznej i eksperymentalnej), literatury (171 pozycji) oraz załączników. Cała rozprawa liczy 161 stron.

Według bazy *Web of Science* na dzień 27.09.2017 Pani mgr inż. Joanna Noga opublikowała 6 prac o zasięgu międzynarodowym (w tym 5 znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports*), wśród nich znajdują się 2 prace wydrukowane w *Journal of Physical Chemistry C* oraz *Langmuir*, które

były dotychczas cytowane 19 i 13 razy. Indeks *Hirscha* Pani mgr inż. Joanny Nogi wg tego samego źródła wynosi 3, liczba cytowań wynosi 39, a bez autocytowań – 35.

Zanim przejdę do analizy przedstawionej mi dysertacji, chciałabym zaznaczyć, że w rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Joanny Nogi zaprezentowane są zarówno nowe wyniki badań, jak również te, które zostały opublikowane w 4 następujących pracach: *Optical Materials* (IF = 1.98), *Macromolecular Materials and Engineering* (IF = 2.83), *Liquid Crystals* (IF = 2.24) oraz *Langmuir* (IF = 4.38). Jednakże Doktorantka w rozprawie wspomina tylko o pierwszej publikacji, a pomija informację o trzech pozostałych.

W pracy można zauważyć kilka potknięć i literówek, np. nazwa Katedry, w której Doktorantka pracuje – powinna brzmieć: Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych, a nie Katedra Modelowania i Inżynierii Materiałów Zaawansowanych. Dodatkowo należy odnotować, że przypadkowe umieszczanie rysunków w tekście w dużym stopniu utrudnia płynną lekturę.

W rozdziale 1 Pani mgr inż. Joanna Noga wprowadza czytelnika w tematykę pracy i uzasadnia jej podjęcie, a także wymienia założone cele.

Rozdział 2 (tzw. część teoretyczna) dzieli się na trzy podrozdziały, w których Doktorantka omawia podstawowe zagadnienia dotyczące zastosowanych materiałów, indukowanych światłem zjawisk w materiałach azobenzenowych oraz technik holograficznych w badaniu stanu uporządkowania układów molekularnych.

Natomiast rozdział 3 (tzw. część eksperymentalna) jest właściwą częścią rozprawy doktorskiej i składa się z pięciu podrozdziałów. W rozdziale tym Pani mgr inż. Joanna Noga w sposób jasny i klarowny przedstawia badaną grupę materiałów fotochromowych (poz. 6), metody i techniki badawcze (poz. 7) oraz omawia dość szczegółowo badanie stanu uporządkowania molekularnego w układach ciekłokrystalicznych i polimerowych (poz. 8). W podrozdziale 8.1 Doktorantka omawia badanie stanu uporządkowania molekularnego w układach ciekłokrystalicznych. W podrozdziale tym szczególnie przedstawione są wyniki eksperymentalne materiałów o budowie liniowej 9ABO5 i 10ABO5, jak również o budowie rozgałęzionej 9ABO5* i 10ABO5* (materiały chiralne). Natomiast podrozdział 8.2.1 poświęcony jest badaniu stanu uporządkowania molekularnego w układach polimerowych. W podrozdziale 8.2.1.1 omawiane są wyniki eksperymentalne polimeru o matrycy poliestroimidowej (PEI) funkcjonalizowanego pochodnymi azobenzenu w łańcuchach bocznych. A podrozdział 8.2.1.2 przedstawia wyniki badań układów supramolekularnych: polimer + barwnik azowy. Materiały supramolekularne stanowiły poliimidy (PI) z przyłączonymi

wiązaniami wodorowymi chromoforami azobenzenowymi (PI-1-OH, PI-2-OH, co-PI-OH z AzPy-2 i/lub DR13), jak również polimeru z dwoma rodzajami chromoforów (PI-3/2xAzPy-2, PI-3/2xDR13, PI-3/2xDR13/2xAzPy-2). Podrozdział 8.2.2 przedstawia wyniki eksperymentalne układów supramolekularnych: matryca polimerowa + barwnik azowy, w których zapis struktur periodycznych wytwarzany był pojedynczą wiązką światła. Matrycę polimerową stanowiła poliwinylpirydyna (P4VP), do której przyłączony był OH-DMA lub DR13. Rozdział został zakończony podsumowaniem i wnioskami. W rozdziale tym zaprezentowane wyniki badań są niezwykle interesujące i posiadają elementy nowości naukowej, jednakże można zauważyć w nim kilka niejasnych sformułowań. Oto kilka uwag i pytań dotyczących tego rozdziału:

- Warstwy badanych materiałów były wytwarzane metodą wylewania kroplowego. Zatem jaka jest jednorodność i jakość takiej warstwy w porównaniu do warstw wykonywanych metodą spin coating czy dip-coating?
- Opisy na Rys. 8.1 i 8.2 nie są jasne. Oczywiście czytamy w tekście (str. 73), że związki rozpuszczone w chloroformie najpierw były badane przed oświetleniem, następnie były oświetlane światłem UV przez 10 minut i po tym czasie rejestrowano zmiany widm absorpcyjnych w tzw. procesie termicznej relaksacji. Jednak z opisu tych rysunków niekoniecznie możemy wnioskować taką kolejność (proszę porównać z opisami na Rys. 8.5).
- Na stronie 76 Doktorantka napisała „Obecność fazy izotropowej określono pod mikroskopem polaryzacyjnym”. Zatem dlaczego taki obraz nie został pokazany w pracy? Doktorantka pisze dalej „Obserwowany ciemny obraz wskazuje na fazę izotropową, kolorowy – na ciekłokrystaliczną”. Jaką fazę ma zatem badany materiał?
- Rys. 8.5 przedstawia zmiany widm absorpcji na skutek relaksacji do stanu równowagi w fazie nematycznej przeprowadzone w komórkach ciekłokrystalicznych zawierających 10ABO5* i 10ABO. Dlaczego Doktorantka nie pokazała zmiany widm absorpcji na skutek relaksacji do stanu równowagi związków 9ABO5* i 9ABO5 w komórkach ciekłokrystalicznych po oświetlaniu ich przez 2 min. i 5 min? Czy oświetlając te materiały w krótszym czasie niż 10 min. zaobserwujemy przebieg reakcji izomeryzacji, czy jedynie zmniejszenie absorbancji na skutek zmian orientacji molekuł wywołanych obniżeniem temperatury?
- Jak wyglądają zmiany wydajności dyfrakcji w funkcji czasu podczas holograficznego zapisu oraz kasowania siatki dyfrakcyjnej w materiałach ciekłokrystalicznych 10ABO5* i 10ABO5?

- Ile wynosi intensywność wiązki światła padającego na materiał dla pomiarów przedstawionych na Rys. 8.8?
- Na stronie 83 Doktorantka napisała „Dla zadanych warunków eksperymentalnych nie obserwowano zapisu siatki w układzie chiralnym 10ABO5*. Nie obserwowano przy tym ani wzrostu sygnału wydajności dyfrakcji w czasie ani przemiany fazowej N-I”. Brak uzasadnienia.
- Na stronie 85 czytamy „Czas inkubacji (t_0) zależy od intensywności wiązek zapisujących...” Porównując Rys. 8.10a i 8.10b przedstawione w rozprawie doktorskiej z Rys. 6a i 6b, które widnieją w artykule *Liquid Crystals 2016*, możemy zauważyć ich duże podobieństwo, chociaż intensywność wiązki światła padającego na materiał w rozprawie doktorskiej wynosi $I_{WB} = 10 \text{ mW/cm}^2$, a w artykule $I_{WB} = 10 \text{ mW/cm}^2$. W związku z tym, czy – według Doktorantki – zmiany transmitancji obserwowane w komórce ciekłokrystalicznej w funkcji czasu i zmiany znormalizowanej wydajności dyfrakcji uzyskane podczas holograficznego zapisu siatki dyfrakcyjnej są zależne od intensywności wiązki światła padającego na materiał czy też nie?
- Dlaczego zmiany transmitancji obserwowane w komórce ciekłokrystalicznej w funkcji czasu i zmiany znormalizowanej wydajności dyfrakcji uzyskane podczas holograficznego zapisu siatki dyfrakcyjnej są przedstawione tylko dla materiału 9ABO5* (patrz Rys. 8.10)?
- Na stronie 88 Doktorantka napisała „Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że chiralność molekuł nie wpływa znacznie na mechanizm fotoindukowanych przemian fazowych w badanych układach ciekłokrystalicznych z rodziny 4-alkilo-4'-alkoksyazobenzenu”. Przy formułowaniu tak wyrazistych tez należy wykazać zdecydowaną ostrożność, zwłaszcza, że w rozprawie doktorskiej nie zostały pokazane wszystkie wyniki eksperymentalne dla badanych materiałów, mogące stanowić postawę formułowania takiego wniosku.
- Na stronie 91 czytamy „Ze względu na gaussowski rozkład intensywności światła padającego na materiał, wydajność dyfrakcji jest inna w różnych miejscach na próbce”. Czy może to też być związane z metodą wytwarzania cienkich warstw (metodą drop-casting)?
- Rys. 8.14 przedstawia znormalizowaną wydajność dyfrakcji w funkcji czasu otrzymaną podczas zapisu holograficznego siatki dyfrakcyjnej w fototropowym ciekłym kryształ 9ABO5* wraz z dopasowaniem teoretycznym. Identyczny rysunek jest pokazany w artykule *Liquid Crystals 2016*. Zatem dlaczego stała przejścia fazowego jest inna na tym rysunku (F

= 134 mW·s/cm²) niż w artykule ($F = 1.1 \cdot 10^3$ mW·s/cm², Rys. 8)? Należy zaznaczyć, że pozostałe parametry dopasowania są takie same.

- Na stronie 96 Doktorantka napisała „Podobne zachowanie materiału zostało zaobserwowane podczas oświetlenia materiału promieniowaniem o długości fali 532 nm, ... Jednocześnie oświetlenie materiału dwiema długościami fal (405 i 532 nm) wpływa na przesunięcie punktu izobestycznego z 364 nm do 379 nm, ...”. Zatem taka zmiana widma absorpcji PEI uzyskanego w trakcie naświetlania wiązką laserową o długości fali 532 nm i 405 nm+532 nm powinna być pokazana w rozprawie doktorskiej dla jasności omawianego tematu oraz zrozumienia stawianych stwierdzeń.
- Na Rys. 8.20 można było również pokazać zmian widm absorpcyjnych dla PI-2-OH/DR13 pod wpływem oświetlenia światłem o długości fali 405 nm (opublikowanych w *Optical Materials* 2015), oraz PI-2-OH/AzPy-2 pod wpływem oświetlenia światłem o długości fali 532 nm.
- Na stronie 102 Doktorantka napisała „Dla danych materiałów obserwowano reakcje powrotne (Rys. 8.19c), zachodzące w ciemności, świadczące o odwracalności procesu izomeryzacji dla molekuł AzPy-2”. Zatem czy zaobserwowano reakcję ciemnego powrotu dla wszystkich badanych układów oświetlonych światłem o długości fali 532 nm? Czy zaobserwowano reakcję ciemnego powrotu dla PI-2-OH/DR13 i PI-2-OH/AzPy-2 oświetlonych światłem o długości fali 405 nm?
- Rys. 8.23e przedstawia zmiany widm w układzie PI-3/2xAzPy-2 podczas reakcji termicznej relaksacji. Czy materiał był oświetlony światłem o długości fali 405 nm, a rejestracja ciemnego powrotu nastąpiła po 1920 s oświetlania tego materiału?
- Rys. 8.23d i 8.23e przedstawiają zmiany widm absorpcji tego samego materiału PI-3/2xAzPy-2, który był oświetlany światłem o długości fali 405 nm. Zatem dlaczego punkty izobestyczne są w innym miejscu?
- Rys. 8.25 przedstawia skany AFM topografii powierzchni układów polimerowych P4VP(OH-DMA)_{0.33} o różnych średnich ciężarach cząsteczkowych matrycy P4VP poddanych ekspozycji na promieniowanie światła laserowego. Przez jaki czas oświetlane były badane materiały i jaką długością fali?
- Rys. 8.26 przedstawia skany AFM topografii powierzchni po naświetleniu powierzchni warstwy materiału P4VP₃₂₀₀(OH-DMA)_{0.33} pojedynczą wiązką laserową o polaryzacji liniowej i kołowej o odpowiednio czasie naświetlania 95 min i 55 min. Zatem nasuwa się pytanie: jak wyglądałyby powierzchnie, gdyby materiał był oświetlony 55 min wiązką

laserową spolaryzowaną liniowo i 95 min. wiązką kołową? Jaki wpływ ma czas naświetlania materiału na formowanie struktur periodycznych?

- Na stronie 114 Doktorantka napisała „Nie obserwowano powstania struktury przy wykorzystaniu światła spolaryzowanego o długości fali 633 nm, będącej spoza zakresu absorpcyjnego chromoforu azobenzenowego OH-DMA”. Trudno ustosunkować się do tego stwierdzenia, ponieważ Doktorantka nie pokazała w tym miejscu widma absorpcyjnego OH-DMA. Natomiast widmo absorpcyjne P4VP₃₂₀₀(OH-DMA)_{0.33} jest pokazane na stronie 65 i to powinno być jasno wskazane – tak, by czytelnik nie miał problemu ze znalezieniem tej informacji.
- Na stronach 113-114 Doktorantka omawia skrótowo (bez pokazania wyników eksperymentalnych) wpływ długości fali wiązki zapisującej na wielkość periodu struktury indukowanej jednowiązkowo. Jeżeli Doktorantka chciała zamieścić informację o wpływie długości fali wiązki zapisującej na wytworzenie struktury periodycznej, a nie chciała powtarzać pomiarów zawartych w pracy [122] (*A. Sobolewska, S. Bartkiewicz, Single beam test (SBT) as a criterion for the resolution of holographic recording, J. Mater. Chem. C 3, 5616-5620, 2015*) to mogła wykorzystać światło o długości fali np. 488 nm lub/i 490 nm (nie wykorzystane w artykule [122]). Z drugiej strony, dlaczego Doktorantka nie pokazała żadnego skanu AFM topografii powierzchni P4VP₃₂₀₀(OH-DMA)_{0.33} chociaż wykonała ich kilka (patrz np. Rys. 8.28 lub Rys. 8.29 ($\lambda = 514$ nm), czy Rys. 8.35 ($\lambda = 488$ nm)).
- Na stronie 116 Doktorantka napisała „....., co więcej period i amplituda struktury utworzonej powyżej T_g są prawie trzy i sześciokrotnie większe niż period i amplituda struktury zapisanej w temperaturze pokojowej”. Niestety, nie widać sześciokrotnego zwiększenia na Rys. 8.29.
- Na stronie 127 Doktorantka omawia optyczne wymazywanie struktur periodycznych tylko dla P4VP₁₀₀₀(OH-DMA)_{0.33}. Dlaczego zastosowano tutaj materiał o mniejszym ciężarze cząsteczkowym matrycy polimerowej, chociaż głównie mierzone były materiały P4VP₃₂₀₀(OH-DMA)_{0.33}?
- Rys. 8.39 przedstawia proces wymazywania już uformowanej struktury poprzez ponowne oświetlenie jej światłem. Czy oświetlenie takiej struktury światłem o długości fali 405 nm i polaryzacji wertykalnej spowoduje jej wymazanie lub zmianę orientacji?
- Na stronie 129 Doktorantka omawia termiczne wymazywanie struktur periodycznych. Czy ogrzanie już uformowanej struktury periodycznej P4VP₃₂₀₀(OH-DMA)_{0.33} poniżej T_g spowoduje jej wymazanie lub zmianę?

- Na stronie 132 przedstawiony jest mechanizm formowania liniowej struktury periodycznej. Dlaczego znowu w tym przypadku zastosowano materiał o mniejszym ciężarze cząsteczkowym matrycy polimerowej (tj. $P4VP_{1000}(OH-DMA)_{0.33}$)?
- Czy zjawisko samoorganizacji możemy zaobserwować również dla materiału $P4VP_{3200}(OH-DMA)_{0.33}$ tak jak to ma miejsce w przypadku $P4VP_{3200}(DR13)_{0.2}$?

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Joanny Nogi, pomimo wielu pytań, spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Po przeczytaniu przedłożonej mi pracy odczuwam pewien niedosyt ze względu na powierzchowność przedstawionych niektórych zagadnień w poszczególnych częściach doktoratu. Jednak powyższe niedoskonałości nie umniejszają w żaden sposób wartości rozprawy, którą oceniam bardzo dobrze. Poruszana w dysertacji tematyka badawcza niewątpliwie wpisuje się w aktualne trendy światowej nauki.

Biorąc pod uwagę powyższą ocenę, wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Joanny Nogi do dalszych etapów przewodu doktorskiego, oraz o dopuszczenie jej do publicznej obrony. Jednocześnie wnoszę o uznanie rozprawy za wyróżniającą.

B. Derkowska - Zielinska