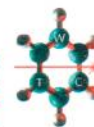




**Wojskowa
Akademia
Techniczna**

**Wydział
Nowych Technologii i Chemii**



Warszawa, dn.04.09.2023 r.

dr hab. inż. Michał Czerwiński, prof. WAT
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
adres e-mail: michal.czerwinski@wat.edu.pl

Recenzja

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Jaworskiej
pt. „Badania fotoindukowanych przemian fazowych i filamentów w wybranych
pochodnych azobenzenu”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Jaworskiej wykonana została na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod kierunkiem prof. dr hab. Stanisława Bartkiewicza.

Głównym celem pracy było zbadanie i scharakteryzowanie wpływu promieniowania, z zakresu przede wszystkim nadfioletu, na przemiany fazowe i generację nowych struktur w wybranych pochodnych azobenzenu.

Zobaczyć to uwierzyć. Jesteśmy w stanie widzieć oraz podziwiać żywy i wspaniały świat przyrody, który nas otacza, dzięki naturalnemu procesowi fotoizomeryzacji *cis-trans* związku nazywanego retinalem w siatkówce oka. Na początku światło uruchamia to naturalne zjawisko, po czym następuje kaskada zdarzeń fotomechanicznych, ostatecznie prowadząc do tego co nazywamy „wzrokiem”, czy inaczej „widzeniem”. Dlatego trafnie stwierdza się, że „nie ma widzenia bez światła”. Ten pojedynczy przykład jest wystarczający, aby docenić rolę procesów napędzanych światłem w naturze. Stało się to doskonałym źródłem inspiracji dla wielu naukowców zajmujących się badaniami i rozwojem materiałów a także systemów napędzanych światłem, nie tylko do podstawowych badań naukowych, ale także do poszukiwania nowych zastosowań w urządzeniach. W ostatnich kilku dekadach zaprojektowano i otrzymano wiele fotochromomowych ciekłych kryształów, w których obserwowano zjawiska indukcji przejść fazowych, zmianę

uporządkowania czy orientacji przestrzennej cząsteczek pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego. Co więcej, połączenie fotochromizmu, właściwości ciekłokrystalicznych i nowoczesnej inżynierii materiałowej umożliwiło powstanie fascynujących materiałów funkcjonalnych, które mogą być napędzane światłem. W ten nurt badań wpisuje się rozprawa doktorska mgr inż. Joanny Jaworskiej. W związku z tym uważam cel recenzowanej dysertacji za aktualny i ciekawy.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska liczy 140 stron. Zasadnicze części pracy to: *Wprowadzenie* oraz *Streszczenie* (4 strony), *Cel i zakres pracy* (6 stron), *Wstęp literaturowy* (20 stron), część doświadczalna złożona z kilku rozdziałów (74 strony), *Wnioski i podsumowanie* (3 strony), *Literatura* (150 pozycji), i *Załączniki* (5 stron). Rozprawę uzupełniają: spis treści, wykaz skrótów oraz wykaz dorobku naukowego Doktorantki. Jest to układ typowy dla eksperymentalnych prac z zakresu nauk ścisłych i przyrodniczych. Opis celu badań, przeprowadzonych eksperymentów, oraz dyskusja wyników uzyskanych przez Autorkę stanowi większość opracowania. Proporcje takie uznaję za właściwe.

We wprowadzeniu Doktorantka w sposób precyzyjny zasygnalizowała tematykę badawczą podjętą w pracy oraz motywację do jej podjęcia. Następnie, w części literaturowej, Autorka wyróżniła sześć rozdziałów dotyczących podstawowych informacji o ciekłych kryształach, pochodnych azobenzenu, mechanizmach fotoizomeryzacji i fotoindukowanych przejść fazowych, specyficznych strukturach nazywanych filamentami oraz opisała regułę faz Gibbsa. Zastosowany materiał źródłowy, w większości anglojęzyczny, jest w znakomitej większości przypadków trafnie dobrany i właściwie wykorzystany w tekście. Warto podkreślić, iż ponad 30% z cytowanych pozycji literaturowych pochodzi z ostatnich dziesięciu lat, co jest kolejnym dowodem na to, że tematyka badawcza wybrana przez Doktorantkę jest aktualna. Sama część literaturowa rozprawy jest w większości poprawna merytorycznie, ale mam wrażenie, że napisana zbyt oszczędnie. Zabrakło chociażby rozdziału opisującego bardziej szczegółowo stan dotychczasowej wiedzy na temat badań wpływu fotoizomeryzacji na temperatury przejść fazowych i polimorfizm do tej pory znanych w literaturze związków ciekłokrystalicznych na bazie azobenzenu. Bardzo wnikliwą tego typu analizę i odnośniki literaturowe do poszczególnych artykułów mogła Doktorantka znaleźć na przykład w artykule przeglądowym pt. "Light-Driven Liquid Crystalline Materials: From Photo-Induced Phase Transitions and Property Modulations to Applications" opublikowanego w czasopiśmie *Chemical Reviews* w 2016 roku. Można znaleźć w nim chociażby opis badań, w których uzyskano przejście fazowe między fazą smektyczną i nematyczną poprzez fotoizomeryzację *trans-cis*.

Podstawowym celem pracy było zbadanie i scharakteryzowanie wpływu promieniowania elektromagnetycznego z zakresu nadfioletu i widzialnego

na przemiany fazowe i generację nowych struktur w wybranych do badań pochodnych azobenzenu. Zarówno ten cel jak i cele szczegółowe zostały przedstawione poprawnie. Mimo drobnych uwag, również za poprawny uważam opis technik eksperymentalnych użytych w badaniach. Bardzo pozytywnie oceniam szczerść Doktorantki, co do przedstawienia, które badania przedstawione w rozprawie zostały wykonane przez Nią, a które przez współbadaczy. Po opisie materiału badawczego, Autorka, w trzech rozdziałach 6, 7 i 8, przedstawiła i przeanalizowała wyniki badań dotyczących właściwości mezomorficznych siedmiu klas związków będących pochodnymi azobenzenu, wpływ promieniowania elektromagnetycznego na te właściwości oraz właściwości spektralne tych związków i opisała sposób zapisu dynamicznych siatek dyfrakcyjnych oraz tworzenia struktur filamentowych. Ta część rozprawy zakończona jest wnioskami i przede wszystkim podsumowaniem badań.

Godnym zaznaczenia jest imponujący, jak na ten etap kariery naukowej, dorobek mgr inż. Joanny Jaworskiej. Składa się na niego: sześć artykułów naukowych opublikowanych w latach 2013-2017, w tym dwa pierwszoautorskie; jedno zgłoszenie patentowe oraz siedemnaście wystąpień konferencyjnych, w tym dziewięć ustnych oraz dwa na zaproszenie. Doktorantka była także wykonawcą w trzech projektach badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki.

W tym miejscu chciałbym zaznaczyć, że bardzo szczegółowa analiza różnych niedociągnięć i nawet drobnych błędów rozprawy, jakiej dokonałem i przedstawię w dalszej części recenzji, ma przede wszystkim cel dydaktyczny. Uważam, że tekst naukowy opisujący badania z dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych powinien przede wszystkim w sposób jasny, przejrzysty i jednoznaczny przedstawiać motywację, cel, metodykę i wyniki badań, z których są wyciągnięte przydatne i rzeczowe wnioski. Przy tym niedociągnięcia językowe, edytorskie i tym podobne błędy mają drugorzędne znaczenie. Z drugiej strony ich zauważenie i świadomość, mogą pozwolić zarówno Doktorantce, potencjalnym dyplomantom w jej dalszej karierze naukowo-dydaktycznej, ale i innym czytającym rozprawę i jej recenzje, na uniknięcie tego typu błędów w pisaniu tekstów naukowych.

Wszelkie pytania, wątpliwości i błędy jakie nasunęły mi się po lekturze dysertacji, czy które znalazłem w rozprawie, podzieliłem na te dotyczące całości pracy i poszczególnych jej części.

Uwagi dotyczące całości pracy:

1. Użyte w pracy w dwóch miejscach, w tym w wykazie oznaczeń i skrótów, sformułowanie "kinetyczna stała szybkości reakcji" jest w moim przekonaniu przykładem pleonazmu typu "spadać w dół" czy "cofać się do tyłu". Właściwe jest,

również używane przez Doktorantkę w pracy, sformułowanie "stała kinetyczna" lub "stała szybkości reakcji".

2. W bardzo dużej liczbie miejsc w pracy brakuje przecinka. Powinien być on stawiany przed spójnikami przeciwstawnymi (np. *a, ale, lecz, tylko, itp.*) i synonimicznymi (np. *czyli, to znaczy, to jest, itp.*) oraz przed zaimkiem *które*, wprowadzającym zdanie podrzędne.

3. Zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami edycji tekstów (patrz chociażby pozycję: Adam Woliński "Edycja tekstów. Praktyczny poradnik", PWN, Warszawa 2008), pojedyncze litery w wersach powyżej 40 znaków powinny znajdować się na początku zdania. W wielu miejscach pracy występują one na końcu zdania.

4. Słowo *poniżej* w sformułowaniu "Poniżej na Rysunku..." jest zbędne, tym bardziej w tekście naukowym. W zupełności wystarczyłoby sformułowanie "Na Rysunku...". Błąd ten występuje na stronach: 18, 23, 25, 28, 30, 31, 33, ..., 112. To samo dotyczy sformułowania "Poniżej w Tabeli..." na stronach 43 i 63.

5. Znalazłem liczne literówki w pracy, których tutaj nie wymieniam z osobna. Tylko dla przykładu podam: w pracy jest "...w zależności o temperatury..", powinno być *od*, albo "...wykazuje zdolność stosunkowo łatwiej zmiany kształtu...", powinno być *łatwej*.

6. Jeżeli chodzi o sam styl rozprawy i jej postać graficzną to widoczny jest brak konsekwencji w obrazowaniu wyników badań. Raz na osi rzędnych widm spektrofotometrycznych jest molowy współczynnik absorpcji, a innym razem absorbancja. Raz na termogramach DSC, piki skierowane do góry przedstawiają przemiany egzotermiczne, a innym razem endotermiczne.

7. Jak należy jednoznacznie zrozumieć następujące sformułowania i fragmenty: a) "Wreszcie w ostatnim zakresie pracy było zbadanie..."; b) "...molekuł *cis*..."; c) "Brak wyraźnej granicy między fazami wskazuje, iż dana mieszanina wykazuje współistnienie dwóch faz. Natomiast jeśli taka granica się pojawi, mamy do czynienia z przejściem do jednej mezofazy."; d) "... ale temperatura krzepnięcia jest znacząco przechłodzona w porównaniu z temperaturą topnienia."; e) "... faza nematyczna pojawia się w temperaturze 110,5°C i jest obecna w układzie do 71,6°C kiedy to ustępuje fazie G."; f) "Ugrupowanie azowe można bardzo łatwo modyfikować poprzez zmianę grup końcowych lub przez wprowadzenie niewielkich grup bocznych. Taka metamorfoza może wpływać na właściwości materiału i uczynić go bardziej interesującym dla badań podstawowych lub bardziej użytecznym w inżynierii materiałowej"; g) "...stałych kinetycznych otrzymanych materiałów..."; h) "Fakt ten można wytłumaczyć sąsiedztwem rozgałęzienia do rdzenia molekuły."; i) "Czy rodzaj zastosowanego podstawnika pozwala na kontrolę światłem w szerszym zakresie?"; j) "W materiale 14O-AB-COCl mezofaza

smektyczna A zaczyna się zawężać wraz z wydłużającym się łańcuchem alkiloksylowym. Jednakże w każdym z badanych materiałów zakres ciekłokrystaliczny można określić jako szeroki w porównaniu do stosunkowo niskich temperatur przejść fazowych."; k) "Molekuły o sztywnej geometrii znane są z tendencji do formowania faz ciekłokrystalicznych"; l) "Konstruowanie diagramów fazowych polega na skanowaniu temperatury mieszanin o ściśle określonym, wcześniej ustalonym składzie"; m) "W tym przypadku powyżej 30°C czas izomeryzacji był zbyt szybki do zmierzenia"; n) "W tym przypadku dystanse nie były potrzebne."

8. W wielu miejscach pracy powtarzane są informacje, np.: a) zdanie "Filamenty zaobserwowano również w mieszaninach termotropowych ciekłych kryształów z inertnymi cieczami np. olejem silikonowym" ze strony 27 jest tożsame, co do meritum z fragmentem znajdującym się na tej samej stronie w akapicie powyżej "W literaturze odnaleziono podobne struktury, lecz uzyskiwane głównie w wieloskładnikowych układach ciekłokrystalicznych. Najczęściej były to mieszaniny mezogenu z olejem silikonowym."; b) ogólna struktura chemiczna trans-4-alkilo-4'-alkiloksy-azobenzenów (m-AB-On) z rysunku 20 oraz akronimy związków tego szeregu z rysunku 21 są zbędne, ponieważ zostały one pokazane w Tabeli 1 (pięć stron wcześniej) i wystarczyło się do niej odnieść. To samo tyczy się rysunków 22, 25 (na którym zresztą błędnie narysowana jest struktura chemiczna), 30, 31, 38, 41, 45; c) wiele razy powtórzona jest informacja, że metody DSC i TOA są używane komplementarnie w badaniach przemian fazowych. Ponadto przy omawianiu praktycznie każdego szeregu homologicznego w rozdziale 6.2. Doktorantka opisuje jakimi metodami były badane przemiany fazowe związków tych szeregów. Właśnie dlatego w tekstach naukowych umieszcza się rozdział o metodach badawczych, żeby nie trzeba było powtarzać tych informacji przy opisie wyników; d) w wielu miejscach powtarzana jest informacja typu "Izomer *cis* może zostać otrzymany w wyniku dostarczenia do układu odpowiedniej energii światła UV. Jednak po wyłączeniu naświetlania izomer *cis* powraca do stanu początkowego -zachodzi relaksacja."

9. Ponumerowanie użytych w pracy równań matematycznych ułatwiłoby ich omawianie w tekście.

10. W kilku miejscach pracy występują sformułowanie typu "... wpływ budowy chemicznej cząsteczki na jej właściwości ciekłokrystaliczne i optyczne...", czy "... Sprawdzano jak poszczególne z tych zmiennych wpływają na bogactwo mezomorfizmu, temperatury przejść fazowych, właściwości optyczne cząsteczki...". Według mojej wiedzy pojedyncza cząsteczka nie posiada właściwości ciekłokrystalicznych.

11. W kilku miejscach pracy występują truizmy, np. w rozdziale 7.1. strona 86: "Wystarczy również podnieść temperaturę w układzie żeby molekuly przeszły z wysoko uporządkowanej struktury krystalicznej do fazy ciekłokrystalicznej."

12. W wielu miejscach pracy występują kolokwializmy, np. "...dziewiczej próbki...", "...historii próbki..." itp.

Uwagi dotyczące części literaturowej:

1. Zestawienie ze sobą dwóch zdań w pracy: "Szczególnie interesujące wydają się pochodne azobenzenu wykazujące właściwości ciekłokrystaliczne. Niejednokrotnie określa się je jako czwarty stan materii", sugeruję, że tylko azozwiązki z właściwościami ciekłokrystalicznymi nazywane są czwartym stanem materii.

2. Słowo kwintesencja użyte we fragmencie zdania "...materiały te stały się kwintesencją molekularnych materiałów elektronicznych." jest użyte błędnie. Słowo kwintesencja oznacza cechę lub właściwość najbardziej charakterystyczną, a nie najbardziej charakterystyczny materiał.

4. Doktorantka użyła błędnej pozycji literaturowej [36], odnośnie odkrycia i opracowania przez pana Fergasona w 1984 roku technologii PDLC. W tym miejscu powinien być zacytowany patent: Patent 4435047, Encapsulated Liquid Crystal and Method, Issued on March 6, 1984. Inventor Fergason, James L., Assignee Manchester R & D Partnership, Application No. 06/302780 filed on 09/16/1981.

5. Błędnie opisana jest struktura helikoidalna i jej tworzenie w fazie cholesterycznej. W tej fazie cząsteczki porządkują się w pseudowarstwy a nie "warstwy". Skręcenie cząsteczek nie tworzy "skoku helisy" tylko helisę, która charakteryzuje się skokiem helisy, który z kolei nie musi być porównywalny tylko z długością fali światła "z zakresu widzialnego", ale i UV lub IR. Ponadto, nie zmiana "grubości helisy" a jej skoku powoduje nie "interferencje" a odbicie światła o innej długości fali!

6. Nie znalazłem wykresu równowagi fazowej przedstawionego na rysunku 10, w cytowanej przy nim pozycji literaturowej [91].

Uwagi dotyczące części doświadczalnej:

1. Przy omawianiu mikroskopii konfokalnej i chromatografii kolumnowej jako technik eksperymentalnych, odpowiednio w rozdziale 5.2. i 5.9., nie podano modeli urządzeń i warunków przeprowadzenia eksperymentów.

2. W podrozdziale 5.4., dotyczącym techniki DSC, informacje podane we fragmentach: "Powierzchnia piku odzwierciedla wielkość całkowitego efektu energetycznego" oraz "...jak również wielkość energii jaka towarzyszy tym przejściom." nie są do końca prawdziwe. W technice DSC badamy efekty cieplne

przemiany, a nie całkowitą zmianę energii. Jeżeli potraktujemy układ eksperymentalny jako układ zamknięty, to na zmianę energii towarzyszącej przemianie fazowej ma wpływ ciepło tej przemiany i praca objętościowa związana ze zmianą objętości przy przemianie fazowej. Ten sam błąd pojawia się w opisie Tabeli 3.

3. W Tabeli 1, opisującej nazwy chemiczne badanych związków, ich oznaczenia i ogólne struktury chemiczne szeregów, podano dwukrotnie tę samą strukturę chemiczną dla szeregu homologicznego z "inwersją grupy estrowej seria B". Ponadto struktury dla rozgałęzionych pochodnych z grupą estrową nie przedstawiają ogólnych struktur chemicznych omawianych szeregów, tylko konkretne przykłady jednego z nich. Czyżby było to wynikiem kopiowania struktur z publikacji [142]? Poza tym forma graficzna przedstawienia struktur chemicznych w rozprawie nie jest jednolita.

4. Do czego odnosi się sformułowanie "powyższego związku" we fragmencie: "Początkowe eksperymenty prowadzono na heksylowym szeregu homologicznym alkiloksyazobenzenów. Synteza i właściwości ciekłokrystaliczne powyższego związku i pozostałych pochodnych z tego szeregu homologicznego..."?

5. Dlaczego temperatury przemian fazowych związku 6-AB-O9 nie zostały pokazane w rozdziale 6.2. a dopiero w rozdziale 7.1. mimo, że dla większości badanych w pracy związków są one umieszczone właśnie w rozdziale 6.2., zatytułowanym "Dobór materiałów"?

6. W Tabeli 2, 3 i 4 nie podano informacji czy przedstawione w nich temperatury przemian fazowych między mezofazami i towarzyszące im entalpie przemian są zaczerpnięte z cyklu chłodzenia czy grzania.

7. Brakuje opisu pierwszej kolumny w Tabeli 3 i 4.

8. We fragmencie pracy Doktorantka pisze "Przesuwając się do niższych temperatur zaobserwowano pojawienie się fazy smektycznej I (82°C), która ma dość wąski zakres występowania i w temperaturze 79,9°C przechodzi do fazy smektycznej F (entalpia 2,83 kJ/mol). To przejście fazowe SmI-SmF zalicza się do przejść fazowych drugiego rodzaju, a więc jest niewykrywalne w metodzie DSC.". W jaki sposób zbadano w takim razie entalpię przemiany fazowej SmI-SmF, jeżeli jest to przejście fazowe drugiego rodzaju?

9. W opisie Tabeli 5 podana jest błędna jednostka entalpii, a sama tabela jest skopiowana z publikacji naukowej [142] bez przetłumaczenia na język polski i z innymi oznaczeniami związków niż użyte w pozostałe części pracy. Podobne uwagi mam do rysunku 43.

10. Jeżeli materiał o akronimie 6O-AB-E z Tabeli 1 i oznaczeniu E z Rysunku 38 nie jest mieszaniną racemiczną, to powinien być oznaczony jako chiralny, z gwiazdką przy asymetrycznym atomie węgla, a fazy w nim i jego homologach również oznaczone jako chiralne. Ten sam potencjalny błąd występuje w publikacji naukowej Doktorantki (pozycja literaturowa [142]).
11. Czy na pewno brak faz mezomorficznych w związkach 1O-AB-COCl i 2O-AB-COCl jest związany z wysokimi temperaturami topnienia tych związków, czy też niekorzystnym, pod względem tworzenia faz ciekłokrystalicznych, stosunkiem długości do szerokości cząsteczek w porównaniu z dłuższymi homologami?
12. Błąd w numeracji rysunku na stronie 80. Jest "Rysunek 60b oraz 60c", a powinno być Rysunek 46b oraz c.
13. W opisie rysunku 68 jest błędne odwołanie do Rysunku 69. Powinno być do Rysunku 70.
14. W rozdziale 7.1. dobrze by było podać moc i charakterystykę widmową lampy użytej do naświetlania promieniowaniem UV związku 6-AB-O3.
15. Dlaczego w rozdziałach 7.2., 7.3., 7.4., 7.5., 7.6., nie pokazano i nie opisano efektu promieniowania z zakresu UV na przemiany fazowe związków, tak jak zrobiono to w rozdziale 7.1. na stronach 88-90?
16. Nie dla wszystkich badań spektroskopowych podano stężenie badanego związku w dichlorometanie, a jak już jest podane ta informacja to raz w jednostkach g/cm^3 , a innym razem w mol/dm^3 .
17. Czy mogłaby Doktorantka podać jaki filtr zastosowała, że udało się jej uzyskać promieniowanie o długości dokładnie 352nm, z lampy rtęciowej?
18. W żadnym miejscu tekstu pracy nie znalazłem opisu metody wyznaczania krzywych kinetycznych procesu fotoizomeryzacji przedstawianych na wielu rysunkach pracy, w rozdziale 7. Ponadto, raz na tych rysunkach jest opis oznaczeń a raz nie; występuje różny opis osi rzędnych na tych wykresach. Poza tym jedna z podstawowych informacji wynikających z nich, o rzędowości procesu fotoizomeryzacji, pojawia się dopiero przy omawianiu czwartej grupy związków.
19. Nie za bardzo rozumiem dlaczego w pewnych miejscach rozdziału 7, mającym dotyczyć fotoindukowanych przemian fazowych, pojawia się podsumowanie właściwości mezomorficznych badanych związków, które zostały omówione w rozdziale 6 (np. pierwszy akapit na stronie 93).

20. Dlaczego raz Autorka podaje dane swoich publikacji naukowych z tytułem i numerem pozycji literaturowej, a innym razem tylko numer pozycji literaturowej do swoich publikacji?

21. W Tabeli 6 występuje błąd w oznaczeniu związków; jest "6-AB-C, 6-AB-D, 6-AB-E", a powinno być 6O-AB-C, 6O-AB-D, 6O-AB-E.

22. W rozdziale 8.3., dotyczącym tworzenia filamentów podczas procesu izomeryzacji *trans-cis* pod wpływem promieniowania z zakresu UV, Doktorantka pisze: "Podczas badań zastosowano filtr czerwony na źródle światła. Miało to na celu zredukowanie ilości światła z zakresu widzialnego docierającego do układu. W przeciwnym razie powrót z formy *cis* do *trans* rozpoczyna się natychmiastowo." Przy czym zdjęcia tekstur na Rysunku 71 i 72 wskazują, że podczas ich wykonywania filtr czerwony nie był użyty a filamente nie znikają natychmiastowo, tylko generują się i znikają w wyniku zmiany temperatury. Poza tym, szkoda, że Doktorantka nie podała dokładnych temperatur, w których wykonano zdjęcia rzeczonych tekstur.

23. W tym samym rozdziale 8.3. „na stronie 110, Doktorantka pisze: "Bez względu na czas naświetlania filamente **zawsze generują się podczas chłodzenia** w temperaturach od 55°C do 35°C kiedy to materiał krystalizuje" a na następnej stronie jest napisane: "Dłuższy czas naświetlania powoduje wzrost populacji molekuł *cis* w układzie i utworzenie układu dwuskładnikowego. **Jest to jeden z warunków generacji filamentów.**". Prosiłbym o wytłumaczenie tych, wydaje się sprzecznych, informacji.

24. Brakuje w rozprawie rozdziału, w którym Doktorantka zestawiałaby i porównała właściwości mezomorficzne i fizykochemiczne różnych klas analizowanych w pracy pochodnych azobenzenu. To samo dotyczy analizy kinetycznej procesu fotoizomeryzacji. Pozwoliłoby to na łatwiejsze wyciągnięcie wniosków, co do wpływu budowy chemicznej pochodnych azobenzenu na ich właściwości optyczne i mezomorficzne oraz kinetykę procesu fotoizomeryzacji, co też było celem niniejszej rozprawy doktorskiej.

25. Dlaczego Doktorantka uważa, że niespodziewanym jest różny polimorfizm związków o przeciwnej konfiguracji grupy estrowej łączącej sztywny rdzeń cząsteczki z łańcuchem terminalnym? Czy istnieją przykłady związków, gdzie taka zmiana nie powodowałaby zmiany właściwości mezomorficznych?

26. Pod koniec rozdziału 9, zatytułowanego "Wnioski i podsumowanie", zabrakło mi wypunktowania najważniejszych wniosków płynących z analizy wyników badań opisanych w rozprawie. Zamiast tego występuje zbędny akapit podsumowujący rozdział dotyczący podsumowania dysertacji.

Uwagi dotyczące spisu literaturowego:

1. Brak jest konsekwencji w przedstawieniu cyfrowego identyfikatora dokumentu elektronicznego (tzw. DOI). Przy jednych pozycjach literaturowych jest on podany a przy innych nie.

2. W pozycji [90] brakuje tytułu artykułu. Powinno być: U. Georgi, P. Reichenbach, U. Oertel, L.M. Eng, B. Voit, *Synthesis of azobenzene-containing polymers and investigation of their substituent-dependent isomerisation behaviour*, *React. Funct. Polym.*, 72, 242-251 (2012), doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.02.009

Pragnę stwierdzić, że przedstawione powyżej pytania, wątpliwości i uwagi do recenzowanej rozprawy nie obniżają jej osiągnięć. Do najważniejszych z nich zaliczam:

1. Dokładne i szczegółowe opisanie, w części literaturowej, mechanizmów fotoizomeryzacji *trans-cis* w azobenzenie.

2. Opracowanie i zastosowanie innowacyjnej metody konstrukcji wykresów równowagi fazowej binarnego układu izomerów, poprzez badanie przemian fazowych w warunkach izotermicznych po naświetlaniu promieniowaniem z różnego zakresu długości fal.

3. Opracowanie, na podstawie jednego z badanych związków, przestrajalnej siatki dyfrakcyjnej. Może być ona potencjalnie zastosowane w dynamicznej pamięci optycznej, w której zapis, odczyt i wymazywanie informacji może odbywać się za pomocą światła.

4. Zaobserwowanie i opis tworzenia struktur filamentowych w badanych przez Doktorantkę związkach oraz dokładną analizę możliwych przyczyn ich powstawania, procesu formowania i zaniku oraz wpływu różnych czynników na ich kształt i ruch.

Reasumując, mimo wymienionych uwag i zastrzeżeń, recenzowana rozprawa doktorska zawiera wiele wartościowych pod względem aplikacyjnym i poznawczym informacji i wniosków, które mogą posłużyć w dalszym rozwoju badań nad samoorganizującymi się materiałami organicznymi, zdolnymi do zmiany swoich właściwości pod wpływem światła. Tym samym recenzowana dysertacja spełnia w sposób akceptowalny wymogi stawiane pracom doktorskim, zarówno zwyczajowe, jak i ustawowe, dlatego też wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Joanny Jaworskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

