

Bydgoszcz, 16.09.2023

Prof. dr hab. Yuriy Zorenko  
Katedra Materiałów Optoelektronicznych  
Instytut Fizyki  
Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy  
ul. Powstańców Wielkopolskich, 2  
85-090 Bydgoszcz

### Recenzja

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

#### Uwagi wstępne

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Joanny Jaworskiej pt. „Badania fotoindukowanych przemian fazowych i filamentów w wybranych pochodnych azobenzenu” została wykonana w Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr hab. Stanisława Bartkiewicza w ścisłej współpracy z zespołem prof. Zbigniewa Galewskiego z Uniwersytetu Wrocławskiego.

Praca doktorska Pani Joanny Jaworskiej realizowana była w ramach krajowych projektów Narodowego Centrum Nauki nr 2011/03/B/ST5/01021, 2011/01/B/ST8/03317 oraz nr 2014/15/B/ST8/0011, których wykonawcą była również Doktorantka.

#### Aktualność pracy

Celem pracy było poszukiwanie istniejących i zaprojektowanie nowych materiałów opartych na **azobenzenu**, które mogą znaleźć zastosowanie w **optycznym przetwarzaniu informacji**. Ponieważ azobenzen i jego pochodne ulegają zjawisku izomeryzacji pod wpływem działania światła, zmiana geometrii cząsteczki w tym związku pozwala na uzyskanie znacząco odmiennych ich właściwości fizykochemicznych i optycznych. Wybranie tej grupy związków do badań wiąże się także z bogatym polimorfizmem ciekłokrystalicznym, co otwiera przed nimi szeroką gamę zastosowań związanych z ich właściwościami optycznymi.

Głównym celem pracy doktorskiej mgr Joanny Jaworskiej było badanie wpływu światła na przemiany fazowe i generację nowych struktur w wybranych **pochodnych azobenzenu**. Właśnie pochodne azobenzenu bardzo dobrze nadają się do takiej analizy ponieważ stanowią szeroką grupę materiałów, które wykazują zróżnicowane właściwości fizykochemiczne i optyczne. Mimo to, że wiele takich pochodnych już opisano, w ramach przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej przeanalizowano związki jeszcze nieznane oraz uzupełniono badania dla już znanych pochodnych azobenzenu.

Związki te wykazują również właściwości ciekłokrystaliczne i charakteryzują się pewnymi odmianami w budowie chemicznej, co pozwoliło na szersze zrozumienie relacji pomiędzy budową chemiczną badanych materiałów a ich reakcją na światło. Właśnie dzięki zmianom w budowie chemicznej cząsteczki bazowej możliwa jest manipulacja tymi właściwościami, która pozwoliła na projektowanie materiałów pod konkretne zastosowania.

Biorąc pod uwagę powyższe, aktualność pracy doktorskiej mgr J. Jaworskiej nie budzi wątpliwości.

#### Struktura pracy

Praca doktorska Pani mgr Joanny Jaworskiej składa się z 11 rozdziałów. W pierwszych trzech rozdziałach podano makroskopowy obraz pracy: w rozdz.1 opisano zagadnienia pracy i uzasadniono

motywację podjętych badań; w rozdz.2 omówiono całą zawartość pracy, a w rozdz.3 opisano cel i zakres prowadzonych badań oraz sformułowano tezę rozprawy.

W rozdz.4 podano podstawowe pojęcia dotyczące ciekłych kryształów oraz definicję i podział tych materiałów na typy. Pokazano, jak wyglądają różne typy tekstur tworzone przez ciekłokrystaliczne molekuly. Szczegółowa uwaga zwrócona została na *pochodne azobenzenu*, oraz ich charakterystyki. Opisano zjawisko *fotoizomeryzacji*, na którym opiera się cała praca doktorska. Opisano również sposoby wpływu światła na przejścia fazowe w ciekłych kryształach oraz wyjaśniono mechanizm tego wpływu. Dokonano także opisu specyficznych struktur w wieloskładnikowych układach ciekłokrystalicznych, znanych jako *filamenty*. Zaprezentowano również sposób opisywania przemian fazowych dla złożonych i jednoskładnikowych układów.

W rozdz.5 opisano wykorzystane w pracy techniki eksperymentalne (optyczna polaryzacyjna i konfokalna mikroskopia, skaningowa kalorymetria różnicowa, analiza termooptyczną, spektroskopia absorpcyjna w zakresie UV-Vis, metoda współmieszalności Sackmanna-Demusa oraz techniki holograficzne. *Użyte techniki są w pełni adekwatne i pozwalają na realizację postawionych w pracy zagadnień.* Warto także nadmienić że dominująca większość tych technik (7) Autorka używała samodzielnie.

W rozdz.6 pracy opisano struktury chemiczne badanych materiałów, oraz rozważono wpływ tych struktur na właściwości ciekłokrystaliczne materiałów. Analizuje się również polimorfizm badanych struktur oraz podano temperatury przejść fazowych w tych materiałach. Analiza ta pozwoliła na wyłonienie ważnych typów związków do badań optycznych (*rozdział 7*).

W rozdz. 7 przedstawiono wyniki badań uzyskane za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie UV-Vis przeprowadzone w celu określenia czułości optycznej badanych substancji. M. in., w wybranych związkach wyznaczono kinetyczne stałe szybkości przełączania się pomiędzy izomerami typu *trans-cis-trans*. Parametr ten jest kluczowym elementem weryfikacji możliwości wykorzystania tych związków jako materiałów optycznych.

W rozdz.8 przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu światła na polimorfizm materiałów. W tym celu opracowano nową metodę tworzenia wykresów fazowych. Podjęto także próbę rejestracji struktury badanych materiałów metodą siatek dyfrakcyjnych. Zaprezentowano także nowe struktury, w których generacja w układach ciekłokrystalicznych odbywa się jedynie za pomocą światła. Dokonano charakterystyki tych struktur i możliwości ich kontrolowania.

W rozdziale 9 podsumowano najważniejsze wyniki pracy oraz główne wnioski. *Właśnie ten rozdział ten zawiera główny dorobek naukowy i oryginalne wyniki pracy Doktorantki. Biorąc to pod uwagę w dalszej części recenzji przeanalizuję szczegółowo te dwa aspekty pracy.* W rozdziałach 10 i 11 zebrano literaturę i przedstawiono dorobek naukowy autorki.

### **Naukowy dorobek**

Celem rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Jaworskiej było przeprowadzenie systematycznych badań własności azobenzenu. Badania te miały na celu wykazanie wpływu struktury chemicznej związku na jego właściwości fizykochemiczne oraz na właściwości optyczne.

W pracy zbadano wpływ długości łańcucha alkilowego w obrębie jednego szeregu homologicznego. W pierwszej kolejności sprawdzono również wpływ długości łańcucha alkoksylogowego porównując uzyskane wyniki dla różnych szeregów homologicznych (*heksyloksy i nonyloksy*). Dodatkowo sprawdzono jaki wpływ ma inwersja grupy estrowej w cząsteczce przy różnych długościach łańcucha (*seria alkanianów i benzoesanów*).

Wykazano, że inwersja wiązania estrowego może wpłynąć na przesunięcie maksimum absorpcji. Odkryto również że inwersja grupy estrowej znacząco wpływa na polimorfizm związków, zastępując jedną mezofazę dla serii *benzoesanów*, aż czterema mezofazami dla serii *alkanianów*.

Badania pochodnych azobenzenu wykazały, że długość i różne rozgałęzienia łańcuchów estrowych mają duży wpływ na właściwości ciekłokrystaliczne ale nieznaczny na stałe kinetyczne procesu izomeryzacji.

Zaprezentowano struktury, które mogą być wytworzone w materiale pod wpływem światła. Liczebność i rozmiar tych *filamentów* zależy od struktury molekuł danego związku i warunków technologicznych, którymi można sterować w przebiegu procesu generacji. Pokazano, że obecność mezofaz jest zależna od temperatury i naświetlenia materiału.

W celu zobrazowania tej zależności opracowano specjalny diagram fazowy dla mieszaniny typu *trans-cis*. W pracy zastosowano izotermiczne obserwacje sytuacji fazowej podczas naświetlania. Metoda ta umożliwiła opracowanie poprawnej topologii wykresu fazowego. Na jego podstawie pokazano że za pomocą światła możliwe jest znaczne obniżenie temperatur przejść fazowych.

### Najważniejsze osiągnięcia pracy

Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano szereg ważnych wniosków dotyczących wpływu struktury chemicznej w wybranych pochodnych azobenzenu na ich właściwości fizykochemiczne i optyczne. Mianowicie, do najważniejszych osiągnięć pracy doktorskiej mgr. J. Jaworskiej można zaliczyć następujące wyniki.

#### *W aspekcie fundamentalnym:*

- W celu przeanalizowania fizykochemicznych i optycznych właściwości pochodnych azobenzenu wzięto pod uwagę wpływ długości łańcucha cząsteczki, występowanie rozgałęzień, wpływ podstawników, a także ich rozmieszczenie. Sprawdzano jak poszczególne z tych zmiennych wpływają na typy mezomorfizmu, temperatury przejść fazowych, właściwości optyczne cząsteczki, a także szybkość przełączania pomiędzy izomerami azobenzenu *trans* i *cis*.
- Dokonano próby opisu równowagi w układach *trans-cis* azobenzenu poprzez zaproponowanie nowej metody tworzenia diagramów fazowych.
- Zaprezentowano, nieopisane do chwili obecnej, struktury generujące się w układach termotropowych za pomocą światła. Rozważano naturę tych struktur oraz czynniki mające wpływ na ich powstawanie.

#### *W aspekcie aplikacyjnym*

- Opracowano odpowiednie procedury generacji filamentów, które mogą pozwolić na uzyskanie bardzo wysokiej gęstości zapisu w materiałach fonicznych.
- W pracy zbadano około 100 pochodnych azobenzenu, z czego znaczna większość wykazywała właściwości *mezomorficzne*. Z uwagi na dość niskie temperatury przejść fazowych zaprezentowane materiały mogą być zastosowane jako składniki obniżające temperatury nowych mieszanin użytkowych.
- Badanie chlorków kwasowych pochodnych azobenzenu wykazało istnienie dość szybkiego mechanizmu przełączania między izomerami *trans-cis* co daje szansę na ich wykorzystanie jako przełączników optycznych.
- Odkryto możliwość uzyskania fazy nematycznej w temperaturze pokojowej, co nadaje związkowi 6ABO3 możliwości aplikacyjne w optycznym przetwarzaniu informacji.
- W ramach rozprawy, rozpatrywano również właściwości zaprojektowanej pochodnej *azobenzenostilbenu*, która wykazuje właściwości ciekłokrystaliczne, a dodatkowo również właściwości luminescencyjne.

## Innowacyjność pracy

Wyniki uzyskane w pracy mgr. Joanny Jaworskiej stanowią unikatowy zestaw nowych wyników doświadczalnych. Pozwoliło to uzyskać wnioski jakościowo i ilościowo spójne, co jest bardzo ważnym dla zastosowania opracowanych materiałów w optycznych przyrządach przetwarzaniu informacji.

Autorka pracy po raz pierwszy przeprowadziła badania właściwości zaprojektowanej pochodnej azobenzenu *stilbenu*. Powstała hybryda wykazywała właściwości ciekłokrystaliczne, a dodatkowo dzięki domieszce *stylbenu* również właściwości luminescencyjne. Wykazano, że w tego typu pochodnych azobenzenu, *możliwa jest generacja układu dwuskładnikowego jedynie za pomocą światła o odpowiednio dobranej długości fali*.

Wykazano że taki układ jest złożony z dwóch izomerów: *trans* oraz *cis*, które charakteryzują się zupełnie różnymi właściwościami, przy czym stężenie izomerów zmienia się w zależności od długości czasu naświetlania.

W pracy zastosowano izotermiczne obserwacje przemian fazowych podczas naświetlania. Metoda ta umożliwiła opracowanie poprawnej topologii wykresu fazowego.

## Prezentacja dorobku naukowego

Wyniki badań związanych z pracą doktorskiej Pani mgr. Joanny Jaworskiej zostały opublikowane w 6 pracach w renomowanych czasopismach z listy JCR, takich jak J. Phys. Chem. C (1 praca, IF=4.835), Dyes and Pigments (1 praca; F=4,055) J. Mol. Liq. (2 prace, IF = IF=3,648) Liquid Crystal (1 praca; IF=2,486), Phase Trans. (1 praca, IF=1,044) oraz jednym patencie polskim. W dwóch wymienionych publikacjach Autorka była pierwszym autorem. *Jednak w żadnej z tych publikacjach autorka nie była autorem korespondencyjnym (we wszystkich pracach był nim Pan prof. Zbigniew Galewski), co nieco obniża weryfikację jej samodzielności i dominującego wkładu w powstaniu tych prac.*

Wyniki pracy doktorskiej były także prezentowane na 14 krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych, w tym 7 osobiście przez doktoranta w formie wystąpień ustnych oraz 8 plakatów. Cześć z tych wykładów dostała wyróżnienie (nagroda za najlepsze krótkie wystąpienie ustne na konferencji Krysztaly Molekularne w 2014 oraz wyróżnienie za wystąpienie ustne na konferencji Krysztalki Molekularne w 2013). Warto także nadmienić dwa zaproszone wykłady Autorki wygłoszone w 2015 r. na Uniwersytecie Cambridge oraz na Seminarium Polskiego Towarzystwa Ciekłokrystalicznego.

Cały dorobek naukowy Pani mgr inż. Joanny Jaworskiej jest duży, spójny i zdecydowanie wystarczającym jak na prace doktorską. Jest on również dowodem, że Autorka jest dojrzałym pracownikiem naukowym, mogącym rozwiązywać ważne problemy naukowe i aplikacyjne. Wskazuje na to również indeks Hirsza 5, oraz ilość cytowań 69 w bazie naukowej Scopus.

## Słabe strony pracy

Mimo, że praca napisana jest poprawnym językiem naukowym, pewne terminologia lub oznaczenia podano zbyt ogólnie lub żargonowo. Robi to wrażenia pewnego niesmaku u specjalisty z dziedziny fizyki i materiałoznawstwa, który recenzował tę pracę. W szczególności moja uwaga głównie dotyczy rozdziału 7 „Badanie fotoindukowanych przemian fazowych azobenzenu”, a mianowicie:

1. Często używane pojęcia „spektroskopia UV-Vis”, „widma spektroskopowe” (strony 82, 83, oraz inne miejsca tekstu pracy) musi być zawsze konkretyzowana w postaci pojęć „spektroskopia absorpcyjna, spektroskopia luminescencyjna, spektroskopia Ramana (rozproszenia)”, etc. Skrót UV-Vis to tylko zakres spektralny wybranego typu spektroskopii.

2. Zdanie „odpowiada przerwie energetycznej przejścia  $\pi$ - $\pi^*$  (strona 83, i inne miejsca tekstu pracy) lepiej podać w redakcji „odpowiada energii przejścia pomiędzy poziomami  $\pi$ - $\pi^*$ ” lub „odpowiada przejściu

między poziomami energetycznymi  $\pi$  i  $\pi^*$ . Termin „przerwa energetyczna” raczej używa się do oznaczenia przerwy między stanami dozwolonych energii materiału, w tym pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego.

3. Ponieważ stylben jest znanym scyntylacyjnym materiałem organicznym, należałoby także zbadać właściwości luminescencyjne *azobenzenostylbenu* przy wzbudzeniu jonizującym, na przykład kwantami X. Dobrze byłby tutaj także widziany pomiar kinetyki zaniku luminescencji oraz kinetyki zaniku scyntylacyjnego tego materiału, co zwiększyłoby podstawową wiedzę co do możliwości jego zastosowania.

Wszystkie te uwagi nie zmieniają jednak mojej pozytywnej oceny pracy oraz mojego przekonania o dojrzałości naukowej Autorki.

### **Wnioski końcowe**

Biorąc pod uwagę przedstawioną powyżej moją ocenę pracy, jak również dorobek naukowy Doktorantki, a także aprobatę tego dorobku w postaci publikacji i prezentacji na konferencjach międzynarodowych, **stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr Joanny Jaworskiej spełnia wymagania stawiane rozprawie doktorskiej** zawarte w „Ustawie o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku, w „Prawie o szkolnictwie wyższym” z dnia 27 lipca 2005 roku oraz w „Rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu” z dnia 15 stycznia 2004 roku, a **Autorka tej pracy zasługuje na nadania jej stopnia doktora w dyscyplinie nauki chemiczne.**

**Wnioskuje o dopuszczenie Pani mgr Joanny Jaworskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**



Kierownik Katedry  
Materiałów Optoelektronicznych

*prof. dr hab. Yuriy Zorenko*