

dr hab. inż. Wiktor PIECEK, prof. WAT
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
im. J. Dąbrowskiego w Warszawie

Warszawa, 5 maja 2016 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pani mgr Neha Topnani

pt. *“Hybrid materials based on liquid crystalline polymers and gels”*

Promotor: Pan dr hab. Damian Pocięcha

z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Podstawa opracowania: pismo WCh-531-5/2016, z dnia 3.03.2016 r., które skierował do mnie Przewodniczący Komisji d.s. przewodu doktorskiego, Pan prof. dr hab. inż. Zbigniew Czarnocki

1. Zakres, cel i charakter rozprawy

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska została wykonana w Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Praca dotyczy wytworzenia i badań właściwości materiałów hybrydowych łączących polimery ciekłokrystaliczne lub żele z nanocząstkami. Jako cel pracy Autorka wskazuje poszukiwanie właściwości fotoprzewodzących i fotoluminescencyjnych materiałów kompozytowych, zawierających jako osnowę polimery ciekłokrystaliczne lub materiały mezogenne typu „*bend-core*”, indukujące struktury lamelarne lub formy żelowe, oraz w funkcji wypełniacza, nanocząstki tlenkowe TiO_2 i ZnO o różnej morfologii.

Motywacji do podjęcia tak określonej problematyki badań można upatrywać w doniesieniach literaturowych wskazujących na to, że układy hybrydowe typu „osnowa organiczna - wypełniacz nieorganiczny” wykazują właściwości fotoprzewodzące, w tym o charakterze anizotropowym. Jest to stosunkowo nowe pole badawcze. Łączą się tu cechy anizotropowych, podatnych na działania pól fizycznych, ciekłych kryształów, z unikalnymi cechami nanomateriałów i nanostruktur. Takie połączenie daje potencjalne możliwości wykreowania nowych materiałów mających zastosowanie m.in. w technologiach odnawialnych źródeł energii i fotonice. Badania takich układów hybrydowych mają znaczenie nie tylko użytkowe, ale mają także znaczenie poznawcze. Takich właśnie badań dotyczy omawiana rozprawa.

Przedmiot badań, treść rozprawy oraz wykorzystane metody badawcze pozwalają stwierdzić, że praca ma charakter eksperymentalny i interdyscyplinarny. Zagadnienia, które przedstawiono w rozprawie doktorskiej są związane z chemią, fizyką, inżynierią materiałową i są silnie oparte o przygotowanie literaturowe i teoretyczne.

2. Zawartość pracy i jej dyskusja

Praca składa się z sześciu rozdziałów opatrzonych spisem bibliografii, do których załączono kopie 3 wydanych publikacji i jednej złożonej do druku.

Rozprawa ma objętość 86 stron. Można wyróżnić dwie jej części. Pierwsza z nich, rozdziały 1 do 3 (łącznie 40 stron), przedstawia podstawowe, istotne z punktu widzenia rozprawy, informacje na temat konwencjonalnych i niekonwencjonalnych materiałów ciekłokrystalicznych, polimerów i struktur żelowych a także technik badawczych wykorzystanych podczas realizacji badań. Część druga, rozdziały 4 i 5 (razem 27 stron) to informacje o uzyskanych materiałach, prezentacja najważniejszych wyników badań i ich dyskusja. Rozdział 6 i bibliografia (razem 7 stron) dopełniają pełnej formy rozprawy, dostarczając informacji o terminologii zastosowanej w treści rozprawy i wykorzystanych źródłach literaturowych. Zamieszczone kopie publikacji uzupełniają treść rozprawy o szerszy kontekst pracy badawczej nad wybraną grupą materiałów.

W rozdziale 1 Autorka prezentuje cel pracy. W oparciu o wybrane pozycje literaturowe wskazuje na potencjał naukowy studiów nad materiałami hybrydowymi i wykazuje poznawczy i aplikacyjny cel swych poszukiwań. Moim zdaniem celnie ujęto w tej części ważne aspekty, do których należy szereg zjawisk fizycznych, obserwacji strukturalnych i morfologicznych dotyczących materiałów hybrydowych z mezogenną osnową polimerową. Zwięzłą formą, w jakiej Doktorantka starała się streścić zespół czynników motywujących Jej wybór, uzupełniona jest bogatym przeglądem literatury, co łącznie daje bogaty i przejrzysty przegląd stanu wiedzy w przedmiotowym zagadnieniu. Doktorantka wskazuje, że oryginalne, prezentowane przez nią w rozprawie badania, są zawarte w znacznej części, w dołączonych do rozprawy czterech publikacjach, których jest współautorką. Są to 3 publikacje, które ukazały się w czasopiśmie anglojęzycznym o zasięgu światowym oraz publikacja złożona do druku.

Drugi rozdział poświęcony jest przedstawieniu stanu wiedzy dotyczącego konwencjonalnych i niekonwencjonalnych materiałów ciekłokrystalicznych. Do tej grupy zaliczono termotropowe fazy budowane przez molekuly kalamityczne i dyskopodobne. Podano zwięzłą systematykę struktur termotropowych ciekłych kryształów i podstawowe cechy fizyczne tych faz. Uwzględniono przy tym fazy kubiczne, zazwyczaj mało dyskutowane w tego typu zestawieniach. Przeprowadzono dyskusję czynników implikujących molekularny mechanizm formowania się mezofaz i zamieszczono komentarz dotyczący wpływu chiralności molekuł na właściwości ośrodków mezogennych. W rozprawie podniesiono, bardzo ważny w kontekście przeprowadzonych badań, aspekt chiralności struktur i oddziaływań molekularnych (np. wiązanie wodorowe). Wskazano przykłady tego, że te czynniki, podobne jak chiralność molekuł, indukują złamanie symetrii ośrodka i tłumaczą zespół wybranych właściwości strukturalnych i fizycznych materiałów polimerowych i żelowych.

Jako niekonwencjonalne materiały ciekłokrystaliczne sklasyfikowano te, które są obserwowane w ośrodkach zawierających molekuly odbiegające kształtem od ww. prętów lub dysków, zawierających rozbudowane przestrzennie podstawniki i te tworzone przez drobiny nieorganiczne. Zaliczono tu także szeroką gamę polimerów i materiałów wykazujących struktury dendrytyczne i dimerowe. Wskazano także na grupę materiałów zawierających sztywne, mezogenne rdzeń molekularny i rozgałęziony fragment terminalny, określanych łącznie jako *polycatenar LCs*. W tej części opracowania przedstawiono także aktualny stan wiedzy dotyczący struktur i właściwości materiałów mezogennych typu *bend-core* oraz polimerów ciekłokrystalicznych.

Na przykładzie ośrodków formowanych przez mezogeny typu *bend-core* opisano zjawisko sprężenia kształtu molekuł, ich przyhamowanej rotacji i orientacji molekularnego

momentu dipolowego, jako czynników indukujących złamanie symetrii ośrodka, prowadzące do pojawienia się właściwości charakterystycznych dla ośrodków chiralnych. Opisano także właściwości cech kolumnowych. Ponadto, przedstawiono zwięzły opis cech fazy B₄, ważny z punktu widzenia analizy wyników pracy badawczej.

Końcowy fragment tej części rozprawy zawiera przegląd literaturowy, dotyczący struktur hybrydowych. Część ta stanowi bazę do interpretacji wyników badań nad tego typu materiałami. W rozprawie dostrzegam brak szerszego komentarza nt sposobów pozyskiwania i właściwości nanokryształów tlenkowych, który w pewnej części kompensuje zamieszczony szeroki przegląd literatury tematu.

Trzeci rozdział rozprawy to omówienie metod eksperymentalnych i pomiarowych, mających zastosowanie w badaniach materiałów hybrydowych. Wymienione są tu metody mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym, metoda kalorymetrii różnicowej, metoda dyfrakcji promieni rentgenowskich, spektroskopia UV-VIS, spektroskopia fluorescencyjna, spektroskopia w podczerwieni, mikroskopia sił atomowych, skaningowa i tunelowa mikroskopia elektronowa, spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, badanie aktywności optycznej i dichroizmu kołowego ośrodków. Jest to ważny fragment rozprawy, który wskazuje na kompleksowe przygotowanie się doktorantki do realizacji badań z zastosowaniem wymienionych metod. W części tej odczuwam brak odniesienia do bazowych pozycji literaturowych odnoszące się do podstaw fizycznych i praktyki stosowania wymienionych metod badawczych, co uzasadniłoby ich wybór do realizacji postawionych zadań. Ponadto, wybrane stwierdzenia zawarte w tym rozdziale wymagają uzasadnienia, jeżeli nie wprost, to odnośnikiem do pozycji literaturowej. Jednym z przykładów jest wskazanie, że dichroizm kołowy i skręcalność optyczna są obserwowane w ośrodkach składających się z molekuł niechiralnych (str. 41).

Wyniki prac badawczych Doktorantki zawiera rozdział 4. Przedmiotem badań doktorantki były polimery ciekłokrystaliczne zsyntezowane przez grupę chemików z Czeskiej Akademii Nauk. Są to polimery z grupy poliuretanów i poliakrylanów. Monomery tych substancji zawierają w obszarze podstawnika bocznego mezogeny rdzeń z fotoczułą grupą azową i terminalnym centrum, lub centrami, chiralnymi. Różnice w budowie molekularnej badanych substancji polimerowych wynikają z zastosowania zróżnicowanych, terminalnych grup funkcyjnych, różnej lokalizacji grupy azowej w strukturze rdzenia molekularnego i podstawnika chiralnego z jednym lub dwoma asymetrycznie podstawionymi atomami węgla.

Metodą kalorymetrii różnicowej i termomikroskopową przebadano zachowanie mezogenne polimerów. Pierwotne hipotezy co do rodzaju obserwowanej fazy postawiono w oparciu o obserwowane tekstury próbek oraz analizę wykresów z kalorymetru. Identyfikacji faz dopełniono z wykorzystaniem analizy rentgenowskiej, gdzie wykorzystano m.in. dwuwymiarowy obraz dyfrakcyjny. Metodą spektroskopii UV-VIS obserwowano widma absorpcyjne w roztworach polimerów ciekłokrystalicznych z grupą azową. Zaobserwowano zjawisko fotoizomeryzacji, które zilustrowano jedynie dla przypadku polimeru P3. Istotnym jest stwierdzenie, iż zjawisku fotoizomeryzacji towarzyszy odwracalna izotropizacja fazy smektycznej. Brakuje komentarza czy ta obserwacja dotyczy wszystkich faz smektycznych, czy jedynie wybranej oraz jakie są stałe czasowe tych procesów w różnych temperaturach.

Doktorantka przeprowadziła próby uzyskania żeli na bazie polimerów. W przypadku polimerów P1-P4 udało się jej uzyskać struktury żelowe z wykorzystaniem wybranych rozpuszczalników. Żele wykazują enantjotropową przemianę w roztwór, co potwierdziło badanie kalorymetryczne i termomikroskopowe. Istotną obserwacją było stwierdzenie występowania skręconych struktur włóknistych w wysuszonych żelach. Autorka zaobserwowała także proces rozpuszczania żelu pod wpływem promieniowania UV i powrót do struktury żelowej pod wpływem promieniowania z zakresu 400 nm. W tym fragmencie

badan dostrzegam brak głębszej analizy tego zjawiska. Mam na myśli charakterystyki czasowe i spektralne.

W kolejnym fragmencie części doświadczalnej opisano sposób uzyskania nanomateriałów tlenkowych. Dokonano zwięzłej charakterystyki ich struktur i właściwości fizycznych. Wykorzystane metody uzyskiwania nanomateriałów tlenkowych są opisane w literaturze. Otrzymane nanocząstki dwutlenku tytanu i tlenku cynku przebadano metodą rentgenowską i metodami mikroskopii elektronowej. Zidentyfikowano struktury krystaliczne uzyskanych nanomateriałów i opisano ich rozmiary oraz morfologię. Dokonane badania spektroskopowe potwierdziły występowanie zjawiska fotoluminescencji w nanostrukturach tlenku cynku i związek parametrów tego zjawiska ze strukturą i morfologią tych materiałów. W tym zakresie doniesienia doktorantki i interpretacja obserwacji dokonanych podczas badań są zgodne a literaturą dotyczącą tego zagadnienia. Kolejnym wyzwaniem podjętym przez Doktorantkę było ograniczenie zjawiska agregacji nanoproszków. Zastosowano próbę ograniczenia tego zjawiska poprzez dekorowanie nanocząstek materiałami powierzchniowo czynnymi. Literatura donosi, iż rozwiązanie, które zastosowała doktorantka w wielu przypadkach było skuteczne, lecz brak w rozprawie stosownych odnośników literaturowych. Intryguje mnie w tym fragmencie pytanie jak Doktorantce udało się określić grubość warstwy dekorującej nanocząstki - w skrajnym przypadku określono, że jest to 1 nm. Brakuje tu opisów szczegółów badania metodą TEM i EDX.

Z wykorzystaniem polimerów jako osnowy, i nanoproszków jako wypełniacza, wykonano materiały hybrydowe, zawierające od 3% do 20% wypełniacza w masie kompozytu. Opisanymi wcześniej metodami przebadano zachowanie mezogenne materiałów hybrydowych. Używając wyłącznie relatywnych określeń opisano kilkustopniowe zmiany temperatur przejść fazowych w stosunku do niedomieszkowanych polimerów. Brakuje tu systematycznego zestawienia obserwacji zachowania mezogenne materiałów hybrydowych. Autorka nie wskazuje jednoznacznie, który z materiałów antyagregacyjnych daje najlepsze skutki w zastosowaniu. Dyskusyjna jest dla mnie kwestia interpretacji przyczyn obserwowanego wygaszenia fotoluminescencji nanoproszków znajdujących się osnowie polimerowej. Pewną niejasność dostrzegam w stwierdzeniu, że jest to wyłącznie wynik oddziaływania nanocząstek z ośrodkiem polimerowym. Wrażenie niedostatku informacji budzi brak badania, czy samo dekorowanie powierzchni nanocząstek ma wpływ na to zjawisko. Podobnie, omówienie metody i wyników badania fotoprądu jest nadto zwięzłe i zostało dokonane tylko dla wybranych kompozytów (str 51).

W dalszej części badań Autorka zajęła się określeniem właściwości fizykochemicznych molekuł z rozgałęzionym podstawnikiem terminalnym (ang. *polycatenar molecules*) zsyntezowanych w Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Podobnie jak we wcześniej omawianym przypadku, do identyfikacji faz w dziedzinie temperatur zastosowano badanie kalorymetryczne, termomikroskopowe i rentgenowskie. Dokonano dodatkowych badań, w tym spektroskopii w podczerwieni i szerokiej analizy wyników w celu określenia struktur obserwowanych faz. Przebadano także właściwości fotoluminescencyjne tej grupy materiałów. Szczególnie interesująca wdaje się obserwacja fotoluminescencji w domenie czasu i obserwacja anizotropowego charakteru tego zjawiska, interpretowanego przez Doktorantkę jako skutek występowania fazy kolumnowej.

Kolejny przedmiot badań Doktorantki to materiały mezogenne ze zgiętym rdzeniem molekularnym (ang. *bend-core molecules*) wykazujące występowanie fazy B₄ podczas gwałtownego ochładzania. Materiały zostały zsyntetyzowane w Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Dla tej grupy materiałów opisano fazy i ich struktury uzyskane podczas powolnych przemian termodynamicznych oraz podczas gwałtownego chłodzenia. Opisano związki struktury molekularnej z występowaniem wybranych faz. Skupiono się na selekcji materiałów wykazujących występowanie metastabilnej, lamelarniej fazy B₄, uzyskanej

podczas gwałtownego ochładzania. Zaobserwowano, iż potencjał tworzenia żeli wykazują w tej grupie materiałów wyłącznie te związki, które mają nierozgałęzione podstawniki terminalne. Wybrane związki z omawianej grupy wykazują wrażliwość na stres mechaniczny (tzw. *thixotropic effect*). Osuszone struktury żelowe wykazują strukturę, którą Autorka określa jako identyczną z fazą B₄. Badania mikroskopowe wykazały, że skok helisy w skręconych strukturach lamelarnych zależy od budowy molekuł i jest proporcjonalny do długości podstawnika terminalnego w molekuł typu *bend-core*. Szczególnie interesującą w tym fragmencie rozprawy jest obserwacja aktywności optycznej struktur formowanych przez niechiralne molekuły. Doktorantka wiąże przyczynę występowania aktywności optycznej fazy B₄ z występowaniem zjawiska aktywności optycznej w warstwie (ang. *layer optical activity* - LOA), co zostało udokumentowane m.in. w przywołanych źródłach literaturowych. Wszystkie materiały tworzące struktury żelowe podlegały badaniu zjawiska fotoluminescencji. Wśród badanych materiałów zaobserwowano zjawisko wzrostu intensywności fluorescencji podczas obniżania stężenia chromoforu w roztworze (materiał ozn. 10), które Autorka interpretuje, odwołując się do źródeł literaturowych, mechanizmem tworzenia się agregatów, wykazujących właściwości odmienne od izolowanych molekuł. Co więcej, Autorka zaobserwowała, że fluorescencja ośrodka silnie wzrasta (o 2 rzędy wielkości !) podczas przejścia roztworu do fazy żelowej. Jest to unikalne zjawisko, którego interpretacja przedstawiona w rozprawie, jakkolwiek przekonująca, zasługuje na potwierdzenie w toku dalszych badań. Domieszkowanie żeli materiałem podatnym na przestrzenną separację ładunku (pochodna fullerenu) i sferycznymi nanocząstkami ZnO nie przyniosło oczekiwanego wzmocnienia zjawiska fotoluminescencji a wręcz przeciwnie, spowodowało jego silne stłumienie. Nieoczekiwanie zaobserwowano, że domieszkowanie żelu nanocząstkami ZnO powoduje zanik wrażliwości tej struktury na szok mechaniczny i stabilizację struktury żelowej.

W podsumowaniu wyników badań Doktorantka przytacza, najbardziej jej zdaniem ważne, wyniki badań. Autorka wskazuje tu m.in. na unikalne cechy wybranych struktur polimerów ciekłokrystalicznych i żeli w tym indukcję polimerowej smektycznej fazy antyklinicznej, obserwację odwracalnego, fotoindukowanego przejścia fazowego żel – roztwór w ośrodkach zawierających molekuły z fotoczułą grupą azową, obserwację wpływu morfologii fazy B₄ na aktywność optyczną ośrodka, wygaszenie zjawiska fotoluminescencji nanomateriałów tlenkowych w wyniku ich zanurzenia w ośrodku polimerowym.

3. Uwagi szczegółowe

Rozprawa zredagowana jest na ogół przejrzysto i starannie. Język pracy należy uznać za język naukowy. Mimo widocznych ambitnych wysiłków Autorki w proces wykonania rozprawy nie ustrzegła się ona pewnych niedociągnięć, nieścisłości i pomyłek.

Pozwolę sobie tu wymienić, moim zdaniem najistotniejsze z nich:

- 1) Generalna uwaga dotycząca rozprawy dotyczy braku opisu sposobów prowadzenia obserwacji i pomiarów, w tym sposobów preparacji próbek badanych różnymi technikami.
- 2) Rozmiar i czytelność części z zamieszczonych grafik jest ledwie dostateczna.
- 3) Str. 12. Błąd w wyrażeniu na długość fali przypadającej na środek pasma selektywnego odbicia światła na strukturze cholesterycznej.
- 4) Autorka często (n.p. str 33) posługuje się pojęciem orientacji molekuł ośrodka ciekłokrystalicznego w odniesieniu do jego właściwości optycznych, podczas, gdy o tych właściwościach decyduje orientacja direktora. Mówienie o orientacji molekuł jest mocno mylące, choć niestety często spotykane.

- 5) Str. 28. „plasomic” zamiast „plasmonic”.
- 6) Metoda identyfikacji faz z wykorzystaniem obserwacji mikroskopowych w świetle spolaryzowanym i jej zestawienie z innymi metodami wymaga komentarza wskazującego na często wynikające różnice w obserwacji zachowania mezogenego w badaniach dokonanych tymi metodami.
- 7) Na str. 33 pojawia się pojęcie „homeotropic geometry”, które nosi znamiona gwary laboratoryjnej i wymaga komentarza.
- 8) Str. 38. zbędne nawiasy „[]” przy pozycji literaturowej 198.
- 9) Wyniki przedstawione w Tabeli 9 (str. 44) nie wskazują na to, w jakim cyklu (grzania czy chłodzenia) określono temperatury przejść fazowych i rodzaje obserwowanych faz. Mimo, że w podpisie pod tabelą 9 wskazano, iż temperatury topienia i zeszklenia są podane w nawiasach kwadratowych, to nie można ich się takich nawiasów w tej tabeli doszukać. Czy faza określona, jako HexI to faza definiowana w części teoretycznej jako SmI? Tabela 9 znajduje się w środku zdania z niepotrzebną kropką w środku.
- 10) Str. 41. Napisano OPR zamiast ORP.
- 11) Str. 45. Autorka używa relatywnego stwierdzenia, że grubość warstw smektycznych w strukturze polimerowej jest „trochę większa” niż w strukturze monomerów. Takie relatywne stwierdzenie, bez podania wartości liczbowych ogranicza pełny odbiór i analizę raportowanych wyników badań.
- 12) Str. 45. Wskazano, że identyfikacja fazy HexI odbywa się w oparciu o obserwację dodatkowego, wysokokątowego maksimum dyfrakcyjnego, zlokalizowanego w kierunku tworzącym kąt ostry z osią serii niskokątowych maksimum dyfrakcyjnych. Rodzi się tu pytanie czy można zidentyfikować fazę SmI wyłącznie na tej podstawie, zważywszy, że istnieją inne smektyczne fazy pochylone o heksagonalnym uporządkowaniu molekularnym w pojedynczej warstwie smektycznej?
- 13) Str. 62, drugi akapit. Niezrozumiały wyraz „increasingrising”.
- 14) Niejednorodna pisownia nazw metod, skrótów i symboli, np. x-ray diffraction, XRD, X-ray, xrd, Xrd, Fig., fig., itp.
- 15) Brak wyjaśnienia w rozdziale 6 użytych skrótów takich jak: NP., GNP, LCE, CLP.
- 16) Błędy literowe w opisie literatury: poz. 22, 25, 51.

4. Ocena ogólna rozprawy

Należy stwierdzić, iż mimo tego, że prace badawcze nie doprowadziły do uzyskania materiałów hybrydowych o potencjale aplikacyjnym, to doświadczenia i obserwacje dokonane w trakcie prac są cennym materiałem naukowym. Aspekt poznawczy pracy jest znaczący i może stanowić bazę do dalszych studiów nad materiałami hybrydowymi. Uznaję, że przedstawiony do oceny materiał stanowi oryginalny wkład Doktorantki do wyłaniającej się dziedziny inżynierii materiałowej materiałów hybrydowych. Wysoko oceniam wybór tematyki, dobór metod eksperymentalnych i szeroki zakres podjętych badań. Wobec dużej liczby badań przedstawionych w rozprawie, i zespołowego charakteru badań przedstawionych w załączonych do rozprawy publikacjach, rodzi się następujące pytanie. Które badania Autorka przeprowadziła osobiście lub miała w ich przeprowadzeniu kluczową rolę? Jaki był jej udział w powstaniu publikacji w sensie opracowania wyników, redakcji publikacji i sformułowania wniosków? Należy stwierdzić, że Doktorantka dokonała dużego wysiłku prowadząc szerokie studia literaturowe (219 cytowanych pozycji), co skutkowało właściwym doбором metodyki badań i interpretacją uzyskanych wyników zgodną z aktualnymi doniesieniami literaturowymi.

Pomimo wcześniej przedstawionych uwag, moja ocena pracy Pani mgr Neha Topnani jest pozytywna. Doktorantka zmierzyła się z rozległym problemem badawczym i wykazała się znajomością przedmiotu. Przy pomocy komplementarnych metod badawczych scharakteryzowała badane materiały wyjściowe i materiały hybrydowe oraz podjęła, moim zdaniem udane, próby interpretacji otrzymanych wyników. Tu muszę zgodzić się ze stwierdzeniem, że w kilku omawianych przypadkach trudno jest znaleźć jednoznaczną odpowiedź, jaki jest mechanizm indukcji obserwowanych właściwości strukturalnych i fizycznych materiałów hybrydowych. Jednakże uważam, że otrzymane wyniki są wartościowe i przyczyniają się do rozszerzenia naszej wiedzy. Chciałbym, by uwagi krytyczne zawarte w niniejszej recenzji pomogły w przyszłym planowaniu badań, analizie wyników i ich rozpowszechnianiu w postaci publikacji lub referatów.

5. Ocena dorobku naukowego Doktorantki

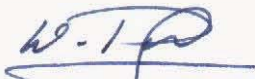
W zakresie dorobku naukowego Doktorantki znajdują się 3 wydane publikacje w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym i znaczącym współczynniku oddziaływania: *Liquid Crystals* (IF 2,49), *Angewante Chemie* (IF 11,26), *Journal of Materials Chemistry* (IF 7,44). Doktorantka dołącza także do oceny publikację złożoną do druku. Wg bazy Scopus Autorka ma 4 cytowania.

Doktorantka dwukrotnie prezentowała wyniki swoich prac na konferencjach międzynarodowych (16th *Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals - OLC, Sopot, Poland, 2015*) w formie plakatu i na konferencji (*Workshop on Composites of Inorganic Nanotubes and Polymers, Prague, Czech Republic, 2012*) w formie wystąpienia ustnego

Na podstawie tych danych, zważywszy na wysoki współczynnik oddziaływania czasopism, które te prace publikowały, oraz profil konferencji, na których Doktorantka prezentowała swoje komunikaty, można stwierdzić, że posiada dobry dorobek w zakresie rozpowszechniania wyników badań.

6. Wniosek końcowy

Uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa Pani mgr Neha Topnani spełnia wszystkie wymogi formalne i merytoryczne stawiane pracom doktorskim zawarte w *Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, tekst ujednolicony z dnia 29 września 2014 r., a także spełnia zwyczajowe kryteria, wymagane przy ubieganiu się o stopień doktora, dlatego wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.*



Wiktor Piecek

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Neha Topnani
pt.: „Hybrid materials based on liquid crystalline polymers and gels”**

wykonanej na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Warszawskiego
pod kierunkiem dr hab. Damiana Pocięchy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Neha Topnani poświęcona jest analizie właściwości ciekłokrystalicznych (LC) i fotoluminescencyjnych polimerów (poliuretanów i poliakrylanu zawierających wiązania azowe w łańcuchu bocznym) i związków małowcząsteczkowych o różnej budowie i symetrii, zawierających pierścienie aromatyczne, wiązania estrowe i stilbenowe oraz różną liczbę końcowych łańcuchów alifatycznych. Dodatkowo w pracy przedstawiono możliwość wpływania na właściwości termiczne, strukturalne i optyczne związków ciekłokrystalicznych poprzez tworzenie materiałów hybrydowych z nanocząstkami TiO_2 lub ZnO . Tematyka związana z syntezą i badaniem właściwości nowych materiałów w tym ciekłokrystalicznych, w kierunku poszukiwania ich nowych, atrakcyjnych zastosowań praktycznych jest wciąż aktualna, a możliwość modyfikacji ich właściwości termicznych, optycznych i strukturalnych poprzez dodatek nanozwiązków znacznie poszerza zakres możliwości ich zastosowań.

Rozprawa doktorska mgr Neha Topnani została napisana w języku angielskim i obejmuje 86 stron, zilustrowana jest 61 rysunkami oraz zawiera 11 tabel. Spis literatury jest bardzo bogaty i obejmuje aż 219 pozycji literaturowych. Praca doktorska składa się z 6 rozdziałów: 1: streszczenie pracy, zatytułowane *Motivation* (2 strony), 2: części literaturowej obejmującej wprowadzenie do tematyki pracy doktorskiej (24 strony), 3: części eksperymentalnej obejmującej opis stosowanych metod badawczych (9 stron), 4: omówienia wyników badań i dyskusji (25 stron), 5: dwustronicowego podsumowania oraz 6: wykazu używanych skrótów. Do rozprawy doktorskiej został dołączony spis rysunków i tabel (5 stron), spis literatury (12 stron) oraz kopie 4 publikacji Doktorantki.

Celem pracy doktorskiej mgr Neha Topnani było określenie właściwości ciekłokrystalicznych i fotoluminescencyjnych materiałów hybrydowych zawierających polimery, związki małowcząsteczkowe, żele i nanocząstki. Sumarycznie w dysertacji zbadano 6 polimerów, 5 dioli, 1 akrylan, 11 związków o budowie pręta sztywnego, 11 związków o budowie bananowej oraz hybrydy wybranych związków organicznych z syntezowanymi TiO_2 i ZnO oraz trzema związkami o właściwościach akceptorowych (barwnik I, II, III). W badaniach Doktorantka wykorzystwała techniki pomiarowe DSC, POM i X-ray w celu zbadania właściwości LC badanych układów. W celu określenia właściwości optycznych badanych układów zastosowała metody UV-vis, fotoluminescencję oraz IR. Pracę dopełniły i zobrazowały zamieszczone wyniki badań wykonane technikami mikroskopii AFM, SEM i TEM.

Należy zaznaczyć, że przeprowadzona przez Doktorantkę szczegółowa analiza zarówno właściwości ciekłokrystalicznych jak i fotoluminescencyjnych dla nowych opisanych w pracy związków organicznych jak i ich hybryd i żeli z nanozwiązkami wnosi

nowe, interesujące spojrzenie na zagadnienia dotyczące zarówno ciekłych kryształów jak i nanozwiązków.

Rozdział pierwszy pracy zatytułowany Motywacja, nakreśla kierunki badań i streszcza zawartość pracy. Aczkolwiek przedstawiona w Motywacji forma powoływania się na prace innych autorów, które były podstawą inspiracji czy motywacji niniejszej pracy doktorskiej jest absolutnie niewłaściwa. Wymienianie tylko nazwiska autora i roku publikacji (np. „... Callahan et. al. in a paper published in 2014 ...” lub „Miranda et. al. in 2010 ...”) bez podania dokładnych danych bibliograficznych lub odnośnika literaturowego znacznie utrudnia czytającemu znalezienie tej pracy i tym samym odniesienia się do uzasadnienia jej cytowania.

Rozdział drugi dysertacji składa się z czterech podrozdziałów i obejmuje analizę obecnego stanu wiedzy, wraz z opisem rodzajów mezofaz i podstawowych cech, jakie wykazują związki o właściwościach LC. W podrozdziale 2.1. „Standardowe materiały o właściwościach LC”, poza wprowadzeniem do tematyki ciekłych kryształów, Doktorantka wykazała się wiedzą o wpływie chiralności, nano-segregacji oraz oddziaływań niekonwalencyjnych (tworzenie się wiązań wodorowych) na właściwości LC materiałów, co świadczy o jej szerokiej znajomości tematu. Pewien niedosyt budzi brak omówienia lub choćby wspomnienia o grupach materiałów standardowych wykazujących przejścia mezofazowe. Dopiero w podrozdziale 2.2. „Nietypowe materiały o wł. LC” Doktorantka przedstawiła przykładowe związki LC (Tabela 1, rys. 5) o budowie tzw. pręta sztywnego i bananowej. Z kolei w podrozdziale 2.3. „Polimery ciekłokrystaliczne” Doktorantka szeroko opisała poliuretany oraz skrótowo poliakrylany i polisiloksany. Ostatni podrozdział 2.4. „Hybrydowe ciekłokrystaliczne układy” zawiera szczegółowy opis układów hybrydowych zawierających związki LC i nanocząstki oraz żele.

Część literaturowa dysertacji jest merytorycznie dobrze przygotowana, aczkolwiek Doktorantka nie ustrzegła się błędów językowych i technicznych. Dla przykładu, nie rozumiem, dlaczego skróty x-ray czy xrd pisane są z małej litery, podczas gdy zwłaszcza w języku angielskim pisze się X-ray czy XRD? Polimer 10 przedstawiony na stronie 19 nie zawiera wyjaśnienia, jakie podstawniki boczne zawiera, jest tylko wyróżniona na niebiesko litera A. W tabeli 1 związek 5 zawiera błędną budowę powinno być po prawej stronie $-CH=C<$ a nie $-CHC<$. W całej części literaturowej brak jest spójności w przedstawianiu tabel, które mają wielokrotnie formułę rysunku, a tylko podpis informuje, iż jest to tabela. Tabela zazwyczaj ma nagłówki, których w wielu miejscach pracy brakuje, np. tabela 1. Z kolei Tabela 2 zawiera tylko jeden poliester, nie rozumiem, dlaczego nie został on dodany do grupy innych poliestrów. Niestety brak jest jednolitości w prezentowaniu omawianych związków chemicznych w części literaturowej. W tabeli 6 związek 24d nie zawiera „n” przy grupach (CH_2) . W tabeli 7 wzory chemiczne 31 i 32 nie mają sformatowanego indeksu dolnego przy CH_2 . Na stronie 25 sformułowanie „...*relatively high molecular weight* ...” nie jest precyzyjne. Wartość masy molowej M_w oraz polidispersyjność powinny być podane. Ponadto brak jest wyjaśnienia na stronie 27 skrótu AIBN, na stronie 28 skrótu CTAB, na stronie 29 skrótu GNPs i LCE oraz na stronie 32 FLC.

Część doświadczalna pracy jest dobrze przygotowana i zawiera bardzo szczegółowy opis zastosowanych metod badawczych zilustrowany zdjęciami z mikroskopu POM i dyfraktogramami X-ray, co świadczy o dobrym przygotowaniu Doktorantki w zakresie wykorzystania technik eksperymentalnych.

Poniżej ustosunkuję się do poszczególnych podrozdziałów pracy zamieszczonych w rozdziale 4.

W podrozdziale 4.1.1. Doktorantka, jako atrakcyjne i perspektywiczne materiały organiczne o właściwościach LC proponuje nowe poliuretany i poliakrylan z mezogenem w łańcuchu

bocznym. Sumarycznie doktorantka przeanalizowała 6 polimerów, w tym 5 poliuretanów (P1-P5), poliakrylan (P6) oraz 5 dioli i 1 akrylan (M1-M6), które zostały otrzymane w zespole dr Very Hamplovej z Czeskiej Akademii Nauk w Pradze. Na podstawie badań POM, DSC i X-ray stwierdziła, iż wszystkie badane związki wykazują właściwości LC. Dla badanych związków wykazała występowanie jednej lub dwóch mezofaz (SmC^* , SmA , $HexI$ ($HexF$)). Dla polimerów P3 i P5 za pomocą metody X-ray nie można było stwierdzić czy związek wykazuje fazę $HexI$ czy $HexF$. Doktorantka porównała wybrane parametry monomerów z polimerami stwierdzając wartość temperatury izotropizacji polimerów niższą o 10-30 K niż monomerów. Korzystne byłoby zareprezentowanie zdjęć z mikroskopu POM dla każdej z obserwowanych mezofaz. Pokazano w pracy tylko zdjęcie dla fazy SmC^*_A dla poliakrylanu P6.

Ze względu na fakt, iż wszystkie z otrzymanych polimerów zawierały ugrupowania azowe $-N=N-$ Doktorantka przeanalizowała ich zdolność do fotopolimeryzacji poprzez zastosowanie metody UV-vis w temperaturze otoczenia, oraz w fazie LC za pomocą techniki X-ray bez i podczas naświetlania światłem UV, co jest bardzo interesującą częścią pracy.

Omawiając polimery zawierające ugrupowania fotochromowe w łańcuchu bocznym należałoby wspomnieć o możliwym mechanizmie orientacji grup azowych pod wpływem naświetlania światłem spolaryzowanym. Naświetlanie polimeru zawierającego ugrupowanie $-N=N-$ może prowadzić do powstania w warstwie polimeru anizotropii lub jednoosiowej orientacji grup chromoforowych. Dla polimerów zawierających chromofor w łańcuchu bocznym po naświetleniu światłem liniowo spolaryzowanym dochodzi do selektywnego wzbudzenia grup azobenzenowych. Podczas działania światła spolaryzowanego prawdopodobieństwo izomeryzacji trans-cis jest największe dla cząsteczek, których wektor momentu dipolowego jest zorientowany równolegle do kierunku polaryzacji padającego światła. Natomiast obojętne pozostaną cząsteczki, w których wektor momentu dipolowego zorientowany będzie prostopadle do kierunku polaryzacji światła. Powstały izomer „cis” może wrócić do formy „trans” obserwowanej w stanie wyjściowym lub też może wytworzyć tzw. odwróconą formę izomeru „trans”, która będzie w stosunku do formy wyjściowej obróconą o 90 stopni. Konsekwencją tych zjawisk jest powstanie w warstwie polimeru domen anizotropowych o większym stężeniu jednego z izomerów.

Wykonane pomiary UV-vis dla poliuretanu P3 wykazały istnienie punktów izobestycznych w zależności od naświetlenia, aczkolwiek Doktorantka nie analizuje tego w pracy.

W tej części pracy Doktorantka wykazała się również znajomością z zakresu inżynierii materiałowej i polimerów, w tym poliuretanów, dla których obserwuje się proces żelowania. Zbadała dla poliuretanów P1-P4 zdolność żelowania w różnych rozpuszczalnikach, obserwując brak zdolności do żelowania poliuretanów w rozpuszczalnikach polarnych. Dla przejść zol-żel badanych poliuretanów wykonano badania DSC, X-ray i UV-vis obserwując termo-odwracalność przejść z temperaturą przejść fazowych zależną od zastosowanego rozpuszczalnika. Doktorantka zaobserwowała, iż zol jest stabilny przez kilka godzin po wyłączeniu naświetlania polimeru światłem UV. Ponadto w temperaturze pokojowej roztwór powraca do żelu tylko po naświetleniu długością fali 400 nm, co zdaniem Doktorantki świadczy o tworzeniu się izomeru E w grupie poliuretanu.

Niestety i w tej części pracy Doktorantka nie ustrzegła się błędów technicznych. Dużym niedopatrzaniem jest fakt, iż dane dotyczące temperatury topnienia i zeszklenia podane w tabeli 9 w dysertacji dla M1, P1, M2, P2 i M4 nie pokrywają się z danymi zamieszczonymi w publikacji Doktorantki: J. Mat. Chem. C. 2014, 2, 10357 (Tabela 2 w publikacji).

Na stronie 42. Doktorantka napisała iż “*The introduction of a second chiral centre in the terminal chain (M5)...*”, co nie jest zgodne z danymi zawartymi w tabeli 8, gdzie dwa

centra chiralne zawiera zgodnie z tabelą 8 związek M4 a nie M5. Z kolei w tabeli 9 temperaturę zeszklenia (glass transition) opisano małą literą tg, podczas gdy przyjęte jest Tg.

Wśród głównych celów pracy oprócz analizy właściwości ciekłokrystalicznych polimerów i związków małowcząsteczkowych należy wyszczególnić syntezę i charakterystykę (XRD, TEM) nanozwiązków TiO_2 o strukturze anatazu oraz ZnO otrzymanego w postaci nanocząstek i nanopateczek omówionych w podrozdziale 4.1.2. Dodatkowo dla ZnO Doktorantka wykonała badania fotoluminescencyjne. Następnie podjęła udaną próbę polepszenia rozpuszczalności nanozwiązków ZnO w organicznej matrycy poprzez ich funkcjonalizację czterema surfaktantami. Ta część pracy jest dobrze przemyślana i ładnie przedstawiona. Wykonana synteza nanozwiązków świadczy o znajomości Doktorantki zagadnień z zakresu nanomateriałów i nanotechnologii.

W kolejnym etapie przeprowadzonych prac badawczych Doktorantka przygotowała na bazie polimerów P1-P6 kompozycje z ZnO i TiO_2 , dodawanymi w różnym stężeniu. Dopowanie spowodowało wzrost temperatury izotropizacji dla poliuretanów P1-P3 i obniżenie dla poliuretanów P4, P5 i poliakrylanu P6 o kilka stopni Kelwina. Nie obserwowała natomiast zmian w sekwencji mezofaz grubości warstwy. Dla wytworzonych kompozycji wykonała badania fotoluminescencyjne.

Najslabszą częścią pracy są wykonane badania fotowoltaiczne dla poliuretanu P5 i poliakrylanu P6 z ZnO (podrozdział 4.1.3.). W rzeczywistości nie są to badania fotowoltaiczne, a wykonana woltamperometria cykliczna na elektrodzie ITO w acetonitrylu w zakresie potencjałów od -0,4 do 1,2 V, podczas której nie obserwowano fotoprądu nie może być interpretowane jako brak efektu fotowoltaicznego. Doktorantka wspomina, iż powodem braku efektu fotowoltaicznego jest fakt, iż zastosowany polimer nie jest polimerem skoniugowanym oraz wspomina o wpływie morfologii próbki (chropowatość). Natomiast nie porusza bardzo istotnej kwestii związanej z niewłaściwie dobraną architekturą ogniwa, nieodpowiednimi poziomami HOMO-LUMO w ogniwie. Brak jest również informacji, który związek pełnił rolę donora, a który akceptora w ogniwie, co było katodą. Przystępując do badań fotowoltaicznych należałoby wykonać w pierwszej kolejności standardowe pomiary fotowoltaiczne i przedstawić charakterystyki prądowo-napięciowych I-U badanych ogniw. Wynikiem braku efektu fotowoltaicznego (nawet niewielkiego) może być również fakt, iż nie zastosowano warstw buforujących katodę i anodę w ogniwie, co jest znanym z literatury faktem odnośnie niekorzystnej migracji jonów z elektrod do warstwy aktywnej i zanieczyszczeniu jej. Brak jest również informacji czy pomiary wykonano w atmosferze obojętnej, czy kontrolowano ilość tlenu, wilgoci z powietrza.

Doktorantka na stronie 51, jako wytłumaczenie słabej przewodności układu polimer-nanocząstka podaje możliwości oddziaływań TiO_2 lub ZnO z polimerem, nie przedstawia na jakiej zasadzie miałyby zachodzić te oddziaływania i jakiego rodzaju są to oddziaływania.

Następnie przedstawione są badania woltamperometrii cyklicznej dla szeroko badanego w fotowoltaice skoniugowanego polimeru P3HT z ZnO i TiO_2 , wykazujące, iż tylko dodatek ZnO w postaci nanopateczek wykazał dość znaczący wzrost fotoprądu w porównaniu do próbki referencyjnej P3HT. Niestety podobnie jak opisałam powyżej brak standardowych charakterystyk I-U, brak wartości podstawowych parametrów fotowoltaicznych (PCE, Voc, Jsc, FF) czyni tą część pracy niekompletną.

W kolejnej części dysertacji (podrozdział 4.2.) Doktorantka omówiła właściwości ciekłokrystaliczne 11 nowych związków małowcząsteczkowych o budowie rozgałęzionej, zsyntezowanych przez P. dr. J. Wolską z Uniwersytetu Warszawskiego. Dziewięć z analizowanych związków wykazywało właściwości ciekłokrystaliczne, co potwierdzono metodami DSC, POM i X-ray. Bez wątplenia bardzo wartościową częścią pracy doktorskiej są przeprowadzone w sposób profesjonalny badania X-ray. Wartościową część pracy

stanowią również wykonane badania fotoluminescencji dla związków o właściwościach LC i ich dogłębna analiza. Pewnym niedopatrzeniem jest podanie wartości maksimum pasma emisji w tabeli 10 przy tej samej wartości dla dwóch grup związków (~365 i ~430 nm).

Następną część pracy (podrozdział 4.3.) Doktorantka poświęciła analizie 11 związków o budowie bananowej z dwoma wiązaniami estrowymi, różniących się długością i ilością łańcuchów alifatycznych, które były otrzymane przez Panią dr. J. Matraszek z Uniwersytetu Warszawskiego. Tylko związek o nr 11 zawierający grupę $-NO_2$, jako podstawnik w centralnym pierścieniu benzenowym, wykazywał właściwości mesogeniczne (faza B7), jak potwierdzono metodami DSC, POM, X-ray. Związek o nr. 10, również zawierał grupę NO_2 , ale Doktorantka nie wspomina, dlaczego jej zdaniem ten związek w odróżnieniu od związku nr 11. nie wykazywał właściwości LC. Prawdopodobnie decyduje o tym długość łańcuchów alifatycznych: C_8H_{17} w 10 i $C_{11}H_{23}$ w 11. Pozostałe związki, nie zawierające grupy $-NO_2$ wykazywały interesującą metastabilną fazę B4 podczas szybkiego chłodzenia ze stanu izotropizacji związku.

Ciekawą częścią podrozdziału 4.3. jest zbadanie możliwości żelowania związków o budowie tzw. wygiętego pręta. Doktorantka zaobserwowała, iż związki z liniowymi łańcuchami końcowymi wykazywały możliwość żelowania w różnych niepolarnych organicznych rozpuszczalnikach w odróżnieniu od związków z rozgałęzionymi łańcuchami końcowymi. Efektu żelowania nie obserwowano w rozpuszczalnikach polarnych z powodu bardzo dobrej rozpuszczalności związków. Obserwowała i analizowała efekt tiksotropii (pamięci cieczy) poprzez analizę żeli metodą mikroskopii AFM oraz wykonała badania dichroizmu kołowego w celu potwierdzenia aktywności optycznej związku nr 2. Podobnie jak i dla poprzednich grup badanych związków i układów także i dla związków o budowie bananowej wykonała obszernie badania fotoluminescencyjne w fazach zol i żel analizowanych związków. Jest to bardzo wartościowa część pracy wykazująca nie tylko wpływ budowy chemicznej związku organicznego, ale również jego fazy (zol lub żel) oraz stężenia roztworu na ich zdolność emisji światła i tworzenie się agregatów. Doktorantka zaobserwowała, iż związek nr 10 wykazywał słabą fotoluminescencję (PL) w stanie zol-żel oraz brak PL w cieple stałym. Wraz ze zmniejszaniem stężenia związku nr 10 w toluenie obserwowano wzrost intensywności PL. Aczkolwiek dla tego związku formują się aglomeraty i powodują tłumienie fotoluminescencji. Z kolei dla związków 1-5 zaobserwowała mocniejszą PL z maksimum pasma emisji przy 350 nm. W tym przypadku intensywność PL rośnie wraz ze wzrostem stężenia związku. Ponadto zaobserwowała dwa razy większą intensywność luminescencji w żelu niż w zolu.

Kolejną ideą pracy wynikającą z poczynionych obserwacji odnośnie wykonanych badań fotoluminescencyjnych dla żeli było stwierdzenie, iż silnie luminescencyjne żele mogą być interesującymi komponentami w separacji nośników ładunków przy zastosowaniu odpowiedniego akceptora. W związku z tym Doktorantka zaproponowała dwa związki, nazwane, jako barwnik I i barwnik II. Ponadto zastosowała pochodną fulerenu o symbolu III. Należy zaznaczyć, iż barwnik I to związek o budowie bananowej o nr. 11 (str. 53 dysertacji), nie rozumiem, dlaczego Doktorantka zmieniła jego nazwę. Barwnik II został otrzymany przez Panią dr Annę Kovarovą. Niestety brak jest jego charakterystyki (w tym opto-elektrycznej), a podany odnośnik [10] (*Leadbetter, A.J. Wrighton P.G. Order parameters in S_A , S_C and N phases by X-ray diffraction. J. Phys. Colloq. France, 40 (1079) C3-C234*) jest niewłaściwy. Związek III został otrzymany przez Panią dr A. Kamińską z Uniwersytetu Warszawskiego, ale brak jest jego charakterystyki i odnośnika literaturowego. Każdy z barwników Doktorantka dodała do związku o budowie bananowej nr 1 i obserwowano proces żelowania. Ponadto do układu żelu związku 1 dodała także nanocząstki ZnO. Dla otrzymanych układów wykonała badania fotoluminescencyjne wraz z badaniem luminescencji czasowo-rozdzielczej

dla związku 1 z barwnikiem I w celu wyjaśnienia oddziaływań między związkami, które są bardzo wartościową częścią pracy doktorskiej. Doktorantka wykonując i analizując wyniki badań fotoluminescencyjnych wykazała się zarówno umiejętnością przeprowadzenia eksperymentu jak i wiedzą niezbędną do interpretacji procesów zachodzących w materiałach organicznych, hybrydach i żelach.

Niestety rysunki 55 i 60 nie zawierają opisu poszczególnych krzywych. Ponadto rys. 60 nie ma podpisu osi odciętych.

Szkoda, iż Doktorantka nie dokonała krótkich podsumowań pod każdym z podrozdziałów, co ładnie zamknęłoby każdą część pracy i pozwoliło płynnie przejść do kolejnej części dysertacji.

Całość pracy zamyka rozdział 5 zatytułowany *konkluzje*, w którym Doktorantka w sposób dostatecznie przejrzysty podsumowuje wyniki pracy i wyciąga właściwe wnioski odnośnie konkretnego związku organicznego, układu, hybrydy i ich charakterystycznych właściwości dla przyszłych zastosowań.

Reasumując:

Mgr Neha Topnani przedstawiła wartościową, stanowiącą całość pracę, w której synteza i eksperyment mogą znaleźć zastosowania aplikacyjne w urządzeniach optoelektrycznych. Na wyróżnienie zasługują starannie wykonane badania rentgenograficzne i fotoluminescencyjne oraz ich właściwa interpretacja zarówno dla polimerów (poliuretany i poliakrylan), związków małowcząsteczkowych o budowie pręta sztywnego i bananowej, nanomateriałów ZnO i TiO₂, hybryd, oraz układu w stanie zolu i żelu.

Należy podkreślić, iż praca jest napisana dobrym komunikatywnym językiem angielskim. Zauważone błędy, które podałam w recenzji, należy traktować, jako wskazówki na przyszłość dla młodego naukowca, które nie ujmują jakości sedna niniejszej pracy oraz nie mają zasadniczego wpływu na moją pozytywną ocenę pracy.

O oryginalności uzyskanych wyników i ich naukowej wartości świadczy fakt ich opublikowania w 4 publikacjach naukowych w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej (*Liq. Cryst.*, *J. Mat. Chem. C*, *Angew. Chem. Int. Ed.*), w tym w jednej publikacji Doktorantka jest autorem wiodącym (*Liquid Crystals*, 41, 91-100, 2014).

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Neha Topnani pt.: *Hybrid materials based on liquid crystalline polymers and gels* w pełni spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Naukowej Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie jej do obrony publicznej.

A. Iwan