

Załącznik nr 2: autoreferat w języku polskim

# **AUTOREFERAT**

**dr inż. Anna Antonina Kozanecka-Szmigiel**

**Warszawa 2018**

## **Spis treści**

1. Dane osobowe .....	2
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe .....	2
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	2
4. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego .	2
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego .....	2
4.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego .....	2
5. Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników ww. prac wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania .....	3
5.1. Wprowadzenie .....	3
5.2. Motywacja.....	4
5.3. Wykorzystywana metoda pomiarowa .....	5
5.4. Szczegółowe omówienie prac składających się na cykl publikacji będących podstawą wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego .....	6
5.5. Podsumowanie .....	20
6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.....	21
Bibliografia.....	22

## 1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: Anna Antonina Kozanecka-Szmigiel

## 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

11/2005 Doktor nauk fizycznych; Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej; tytuł rozprawy doktorskiej: "Struktura i właściwości elektryczne związku  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  domieszkowanego tlenkami wybranych metali"; promotor: prof. dr hab. Franciszek Krok

06/2000 Magister inżynier fizyki; Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej; tytuł pracy magisterskiej: "Właściwości nieliniowe warstwy skręconego nematycznego ciekłego kryształu"; promotor: prof. dr hab. inż. Mirosław Karpierz

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

03/2006-obecnie	Adiunkt na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej
09/2007-05/2008	Urlopy macierzyński i wychowawczy
10/2011-08/2013	Urlopy macierzyński i wychowawczy
10/2001-10/2005	Doktorantka na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej

## 4. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego

### 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie naukowe w rozumieniu art. 16. ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65. poz. 595 ze zm.) przedstawiam cykl 10 publikacji pod wspólnym tytułem:

### ***„Indukowanie dwójłomności światłem w wybranych azopoliimidach”***

### 4.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

**H1.** A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, E. Schab-Balcerzak, E. Grabiec, "Two-photon-induced birefringence in azo-dye bearing polyimide; the birefringence changes versus the writing power", APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS 105 (2011) 851-855; IF=2.26\*

**H2.** E. Schab-Balcerzak, M. Grucela-Zajac, A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, "Poly(etherimide)s and poly(esterimide)s containing azobenzene units: Characterization and study of photoinduced optical anisotropy", OPTICAL MATERIALS 34 (2012) 733-740; IF=1.92

---

\* Współczynniki IF podano dla lat, w których artykuły zostały opublikowane.

**H3.** A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, E. Schab-Balcerzak, D. Szmigiel, “*Photoinduced birefringence of azobenzene polymer at blue excitation wavelengths*”, APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS 119 (2015) 227-231; IF=1.68

**H4.** A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, D. Szmigiel, K. Switkowski, M. Siwy, P. Kuszewski, E. Schab-Balcerzak, “*Photoinduced birefringence of novel azobenzene poly(esterimide)s; The effect of chromophore substituent and excitation conditions*”, DYES AND PIGMENTS 114 (2015) 151-157; IF=4.055

**H5.** J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, K. Switkowski, A. Kozanecka-Szmigiel, “*Large and highly stable photoinduced birefringence in poly(amideimide)s with two azochromophores per structural unit*”, OPTICAL MATERIALS 39 (2015) 199-206; IF=2.19

**H6.** A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, K. Switkowski, J. Antonowicz, B. Trzebicka, D. Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, “*Influence of supramolecular interactions on photoresponsive behavior of azobenzene poly(amide imide)s*”, JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY 318 (2016) 114-123; IF=2.477

**H7.** J. Konieczkowska, H. Janeczek, J. Małecki, B. Trzebicka, D. Szmigiel, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, “*Noncovalent azopoly(ester imide)s: experimental study on structure-property relations and theoretical approach for prediction of glass transition temperature and hydrogen bond formation*”, POLYMER 113 (2017) 53-66; IF=3.586

**H8.** J. Konieczkowska, H. Janeczek, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, “*Poly(amic acid)s and their poly(amide imide) counterparts containing azobenzene moieties: Characterization, imidization kinetics and photochromic properties*”, MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS 180 (2016) 203-212; IF=2.08

**H9.** A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, D. Szmigiel, J. Antonowicz, J. Małecki, E. Schab-Balcerzak, “*Blue-light-induced processes in a series of azobenzene poly(ester imide)s*” JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY 347 (2017) 177-185; IF=2.60

**H10.** R. Węglowski, W. Piecek, A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, “*Poly(esterimide) bearing azobenzene units as photoaligning layer for liquid crystals*”, OPTICAL MATERIALS, 49 (2015) 224-229, IF=2.19

Prace przedstawione w publikacjach [H3-H7, H10] współfinansowano z kierowanego przeze mnie projektu POMOST/2013-7/6 „*Nowe polimery do zastosowań w fotonice*”, Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, (współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego).

## **5. Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników ww. prac wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

### **5. 1. Wprowadzenie**

Prace badawcze opisane w jednotematycznym cyklu publikacji poświęcone są materiałom polimerowym, zawierającym w swojej strukturze pochodne azobenzenu, czyli tzw. azopolimerom. Jest to grupa niezwykle interesujących i ważnych materiałów fotochromowych, będąca od lat przedmiotem intensywnych badań, prowadzonych ze względu na możliwość obserwowania zjawiska fotoindukowanej anizotropii optycznej [1], fotoindukowanych deformacji powierzchni polimeru [2,3], czy efektu fotomechanicznego [4,5]. Poza aspektem poznawczym istotna jest również możliwość

otrzymywania funkcjonalnych materiałów do optycznego zapisu danych o dużej gęstości, wytwarzania rozmaitych struktur dyfrakcyjnych, warstw orientujących ciekłe kryształy, fotoaktuatorów, i in. [6-8].

Publikacje [H1-H10] przedstawiają wyniki prac interdyscyplinarnych, poświęconych syntezie wybranych azopoliimidów amorficznych, badaniom ich właściwości fizykochemicznych oraz właściwości indukowanych światłem. Prace te dokumentują rozwój moich zainteresowań naukowych dotyczących w szczególności:

- pomiarów fotoindukowanej dwójłomności cienkich warstw polimerowych z wykorzystaniem do wzbudzenia pochodnych azobenzenu różnych wiązek laserowych: impulsowych (o impulsach femtosekundowych) bądź ciągłych, o różnej długości fali oraz natężeniu,
- poszukiwania korelacji pomiędzy wybranymi elementami struktury badanych materiałów a wielkością i trwałością wyindukowanej dwójłomności,
- projektowania struktur chemicznych azopoliimidów, tak aby uzyskane materiały wykazywały duże wartości fotoindukowanej dwójłomności oraz powolną relaksację dwójłomności po zakończeniu naświetlania w połączeniu z dobrą rozpuszczalnością i wysoką temperaturą zeszklenia.

Fotoindukowana dwójłomność ( $\Delta n$ ) w polimerach azobenzenowych jest wynikiem wytworzenia, za pomocą światła spolaryzowanego, określonej orientacji ugrupowań chromoforowych. Wygenerowane uporządkowanie jest także źródłem dichroizmu (łącznie z dwójłomnością nazywanych anizotropią optyczną) [6]. Reorientacja chromoforów (i fragmentów łańcuchów polimerowych w układach funkcjonalizowanych) może prowadzić do zmiany kształtu swobodnych warstw polimerowych [9] lub do powstania powierzchniowych siatek reliefowych (ang. surface relief gratings SRG) [10].

Mikroskopowy mechanizm powstawania fotoindukowanej anizotropii optycznej w azopolimerach amorficznych jest dość dobrze poznany [1,11]. Wiadomo, że obejmuje on proces selektywnej absorpcji liniowo spolaryzowanego światła przez wydłużone molekuly *trans* i następującą po nim reakcję fotoizomeryzacji stabilnej formy *trans* do niestabilnej *cis*, o w przybliżeniu sferycznym kształcie. W przypadku form *cis* o krótkim czasie życia wielokrotne cykle *trans-cis-trans* (z fotochemiczną i/lub termiczną reakcją powrotną *cis-trans*) prowadzą do przeorientowania się chromoforów do położenia prostopadłych względem kierunku polaryzacji światła wzbudzającego, w których nie absorbują już padającego promieniowania. W przypadku gdy formy *cis* pochodnych azobenzenu charakteryzują się długim czasem życia, selektywna absorpcja i fotoizomeryzacja *trans-cis* prowadzą do ubytku izomerów *trans* o kierunkach ich długich osi innych niż w przybliżeniu prostopadłe do wektora natężenia pola elektrycznego fali świetlnej oraz do jednoczesnego pojawienia się izomerów *cis* (tzw. proces fotoselekcji).

## 5.2. Motywacja

Wydajność procesu indukowania anizotropii optycznej jest silnie uwarunkowana wieloma czynnikami związanymi ze strukturą chemiczną łańcucha polimerowego i ugrupowania azobenzenowego oraz z warunkami wzbudzenia optycznego [6,12]. Zależności struktura chemiczna-fotoindukowana dwójłomność są bardzo skomplikowane, ze względu na złożoność budowy ośrodka, jaki stanowią materiały polimerowe. Co więcej, porównywanie rezultatów badań otrzymanych dla różnych materiałów jest często utrudnione obecnością więcej niż jednego elementu struktury, który może wpływać na odpowiedź optyczną polimeru. Dlatego liczne badania nad funkcjonalizowanymi polimerami o budowie amorficznej doprowadziły jak dotąd do sformułowania jedynie dość ogólnych związków pomiędzy rodzajem matrycy polimerowej, budową i koncentracją chromoforów, sposobem ich przyłączenia do łańcucha makrocząsteczki a wydajnością i dynamiką foto-orientacji azochromoforów oraz tempem jej relaksacji w ciemności. Znajomość ogólnych zależności nie wystarcza jednak do tego, aby przewidzieć przebieg zjawiska fotoindukowanej dwójłomności w

polimerach o złożonej architekturze meru, zawierających barwniki o budowie innej niż typowo opisywana w literaturze. Stąd też poszukiwanie zależności pomiędzy strukturą chemiczną a fotoindukowanymi zjawiskami ma kluczowe znaczenie nie tylko ze względów poznawczych, ale przede wszystkim z punktu widzenia projektowania zaawansowanych materiałów fotoaktywnych o zadanych właściwościach fizykochemicznych i indukowanych światłem.

Przegląd literatury, jakiego dokonałam kilka lat temu poszukując nowej tematyki badawczej pokazał, że zastosowanie sztywnych matryc polimerowych takich, jak matryce poliimidowe (w porównaniu do np. matryc polimetakrylanowych) może skutkować otrzymaniem materiałów charakteryzujących się dość powolną relaksacją wytworzonego uporządkowania cząsteczek po zakończeniu naświetlania [13,14]. Zauważyłam również, że w wielu pracach poświęconych zjawiskom fotoindukowanym w azopolimerach należących do rodziny poliimidów koncentrowano się na badaniach zjawiska makroskopowej migracji łańcuchów polimerowych [np. prace 15-17]. Monitorując proces dyfrakcji światła na holograficznie zapisywanych siatkach dyfrakcyjnych badano łącznie zjawisko powstawania anizotropii optycznej oraz pofałdowań powierzchni polimeru. Jednocześnie relatywnie niewiele prac poświęconych było samemu procesowi generowania fotoindukowanej dwójłomności i szybkości jej zaniku w ciemności, co skłoniło mnie do podjęcia systematycznych badań w tym obszarze.

Poliimidy są trudne w przetwórstwie, ponieważ słabo rozpuszczają się w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Z drugiej strony posiadają bardzo dobre właściwości mechaniczne, charakteryzują się dużą wytrzymałością termiczną i odpornością chemiczną. Wymienione cechy czynią azopolimery należące do grupy poliimidów atrakcyjnymi do wybranych zastosowań w fotonice, w szczególności takich, w których wymagana jest stabilność czasowa i temperaturowa wytworzonej orientacji azochromoforów. Jednym z przykładowych zastosowań jest porządkowanie ciekłych kryształów za pomocą odpowiednio naświetlonych warstw polimerowych. Przeznaczone do tego celu azopoliimidy muszą odznaczać się dostateczną rozpuszczalnością, co można osiągnąć dzięki odpowiednim modyfikacjom ich struktury bądź dzięki zastosowaniu dwuetapowej syntezy obejmującej otrzymanie rozpuszczalnego prekursora poliimidu, tj. poliamidokwasu. Wykorzystanie efektu orientacji azochromoforów za pomocą światła do tzw. fotoporzędowania ciekłych kryształów (ang. photoalignment of liquid crystals) w miejsce metody mechanicznego polerowania warstw polimerów (ang. rubbing) oferuje szerokie możliwości konstruowania nowoczesnych przyrządów fotonicznych, posiadających mikronowe obszary o różnej orientacji molekuł ciekłokrystalicznych (a zatem różnych współczynnikach załamania światła) i stanowiących np. przestrajalne elektrycznie soczewki Fresnela, siatki dyfrakcyjne, i in. [18,19].

**Zasadniczym celem prac eksperymentalnych, jakie przeprowadziłam dla wielu azopoliimidów o odpowiednio zmodyfikowanej względem siebie strukturze było wskazanie zależności pomiędzy budową chemiczną a fotoindukowaną dwójłomnością badanych materiałów. W szczególności interesowały mnie czynniki strukturalne warunkujące zarówno dużą wydajność procesu indukowania dwójłomności jak i powolną relaksację wytworzonego uporządkowania po zakończeniu naświetlania. Dodatkowym celem moich prac było określenie wpływu warunków naświetlania na wydajność zapisu dwójłomności.**

### **5.3. Wykorzystywana metoda pomiarowa**

Wykorzystywana przeze mnie metoda pomiarowa jest powszechnie stosowana do wyznaczania *in-situ* tzw. dwójłomności w płaszczyźnie warstwy azopolimeru (ang. in-plane birefringence), tj. różnicy między współczynnikami załamania światła spolaryzowanego w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku polaryzacji wiązki wzbudzającej. Technika pomiarowa opiera się na detekcji zmian w transmisji światła próbującego przechodzącego przez układ skrzyżowanych polaryzatorów z umieszczoną pomiędzy nimi warstwą polimerową. Rejestrowane zmiany wynikają z oświetlenia próbki wiązką wzbudzającą o długości fali z zakresu pasma absorpcji chromoforów *trans* i kierunku polaryzacji tworzącego kąt 45° z osiami polaryzatorów.

Ważnym aspektem przeprowadzonych pomiarów było wykorzystanie warstw polimerowych o odpowiedniej grubości [20], dopasowanej do zdolności danego materiału do absorbowania światła wzbudzającego oraz dokładna znajomość tej grubości. Warstwy przygotowywano metodą wylewania

z roztworu w N-metylo-2-pirolidynie (NMP), stosując następnie odpowiednią procedurę suszenia. Do pomiarów fotoindukowanej dwójłomności wybierano warstwy charakteryzujące się absorbcją ok. 1 lub mniejszą (w pojedynczych przypadkach - ok. 2) dla długości fali wiązki wzbudzającej, ponieważ wykorzystanie warstw polimerowych o większych wartościach absorbcji prowadzi do zaniżonych wartości dwójłomności. Grubość polimeru w miejscu naświetlonym wyznaczano przy użyciu wysokiej klasy profilometru igłowego. Dla każdej warstwy polimerowej i zadanych warunków eksperymentalnych wykonałam wielokrotne pomiary fotoindukowanej dwójłomności, w celu weryfikacji powtarzalności otrzymanych wyników. We wszystkich pomiarach stosowałam wiązkę próbkującą o długości fali 690 nm, leżącej poza pasmem absorpcji azochromoforów. Natężenia ciągłych wiązek wzbudzających (wykorzystywanych w większości pomiarów) zawierały się w przedziale 50-150 mW/cm<sup>2</sup>, typowo stosowanym przez inne zespoły badawcze, co dawało możliwość odniesienia uzyskanych wartości dwójłomności do wyników literaturowych.

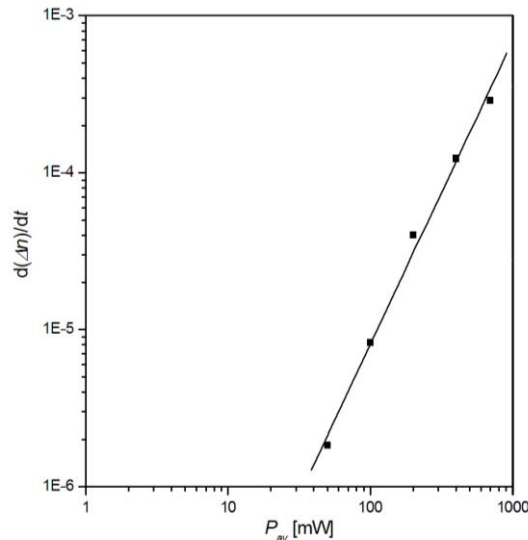
#### 5.4. Szczegółowe omówienie prac składających się na cykl publikacji będących podstawą wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

[H1] A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, E. Schab-Balcerzak, E. Grabiec, "Two-photon-induced birefringence in azo-dye bearing polyimide; the birefringence changes versus the writing power", *APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS* 105, 2011, 851-855.

W pracy [H1] do wytworzenia dwójłomności w funkcjonalizowanym azopolimidzie, o dużej wytrzymałości termicznej, wykorzystano bardzo silne ultrakrótkie impulsy laserowe. Po raz pierwszy dla azopolimerów należących do rodziny funkcjonalizowanych poliimidów pokazano, że fotoorientacja chromoforów może być wywoływana izomeryzacjami *trans-cis* zachodzącymi w następstwie dwufotonowej absorpcji światła wzbudzającego. Ze względu na to, że procesy jednoczesnej absorpcji dwóch fotonów występują dla bardzo dużych gęstości mocy optycznych, kluczową kwestią w eksperymencie było wykorzystanie odpowiedniego źródła laserowego. Istotne było pokazanie, że zmiana szybkości narastania dwójłomności (początkowych chwilach czasu) jest proporcjonalna do kwadratu mocy optycznej.

Źródło laserowe stanowił wzmacniacz regeneratywny *Spitfire Spectra Physics* (z laserem pompującym *Empower Spectra Physics* i laserem dostarczającym ciąg impulsów wejściowych *Tsunami Spectra Physics*) wytwarzający impulsy laserowe o czasie trwania 100 fs, długości fali 800 nm, częstotliwości repetycji 1 kHz oraz średniej mocy rzędu setek mW. Wiązkę podczerwoną skupiono za pomocą soczewki tak, aby otrzymać w płaszczyźnie próbki natężenia szczytowe rzędu GW/cm<sup>2</sup>, przy czym badaną warstwę polimerową umieszczono przed ogniskiem soczewki. Próbka wybranego przez mnie azopoliamidoimidu była przezroczysta dla światła o długości fali 800 nm, natomiast długość fali równa połowie tej wartości tj. 400 nm przypadała na okolice maksimum pasma absorpcji azochromoforów. Aby zweryfikować to, że indukowana w próbce dwójłomność jest wynikiem aktów absorpcji dwufotonowej opracowałam następującą procedurę pomiarową: transmisję światła próbkującego przechodzącego przez próbkę polimerową umieszczoną pomiędzy dwoma skrzyżowanymi polaryzatorami badano dla stopniowo zwiększanych mocy optycznych, pokrywających pełen zakres dostępnych aparaturowo wartości i dla tego samego miejsca na próbce. Po każdym cyklu zapisu i relaksacji dwójłomności (tj. przed rozpoczęciem kolejnego cyklu) w tor wiązki podczerwonej wstawiano achromatyczną ćwierćfalówkę. Otrzymałą wiązką wzbudzającą o kołowej polaryzacji naświetlano próbkę aż do momentu, kiedy transmitancja układu zmalała do wartości bliskiej zeru, co wskazywało na „wymazanie” wytworzonego uporządkowania molekuł azobenzenowych. Uzyskanie na wykresie podwójnie logarytmicznym dla zależności  $d\Delta n/dt$  od średniej mocy wiązki wzbudzającej, prostej o współczynniku kierunkowym  $1.9 \pm 0.1$ , potwierdziło występowanie aktów absorpcji dwufotonowej w zapisie dwójłomności (rys. 1).

Ważnym i jednocześnie ciekawym wynikiem pracy [H1] było zaobserwowanie powyższej zależności w znaczenie szerszym zakresie mocy optycznych niż przedstawianym przez inne grupy badawcze [np. 21]. Dodatkowo pokazałam, że wyindukowane wartości dwójłomności znacznie przewyższają dwójłomności wygenerowane (w procesach absorpcji dwufotonowej) w polimetakrylanie metylu zawierającym zdyspergowane barwniki Disperse Red 13 [22].



Rys. 1. Szybkość narastania dwójłomności w początkowych chwilach czasu w funkcji średniej mocy wiązki wzbudzającej (przeskalowany rys. 5 z publikacji [H1]).

**[H2] E. Schab-Balcerzak, M. Grucela-Zajac, A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, "Poly(etherimide)s and poly(esterimide)s containing azobenzene units: Characterization and study of photoinduced optical anisotropy", OPTICAL MATERIALS 34, 2012, 733-740.**

W pracy [H2] zbadalam zjawisko wytwarzania dwójłomności w czterech funkcjonalizowanych azopolimidach w następstwie jednofotonowej absorpcji ultrakrótkich impulsów światła widzialnego (o długości fali 400 nm i mocy średniej 30 mW). Wiązkę wzbudzającą otrzymano w procesie generacji drugiej harmonicznej, skupiając na kryształach nieliniowych  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  ciąg impulsów femtosekundowych ( $\sim 100$  fs) o długości fali 800 nm i częstotliwości repetycji 86 MHz, dostarczanych przez femtosekundowy oscylator tytanowo-szafirowy (*Tsunami, Spectra-Physics*). Badane polieteroimidy i poliestroimidy posiadały chromofory z podstawnikiem elektronoakceptorowym w postaci grupy  $-\text{NO}_2$  albo  $-\text{CN}$ . Charakterystyczną cechą struktury chemicznej badanych poliimidów było bezpośrednie przyłączenie azobarwnika do łańcucha głównego makrocząsteczki tj. poprzez jeden z pierścieni fenyłowych grupy azobenzenowej. Przeprowadzone pomiary pokazały, że zapis dwójłomności w obu badanych polieteroimidach przebiega w sposób niemonotoniczny, wskazując na utratę części uporządkowania w trakcie naświetlania. Dla poliestroimidów podobnego efektu nie obserwowałam. Po kilku minutach naświetlania dwójłomność poliestroimidu z podstawnikiem nitrowym osiągnęła wartość ok. 0,02, a poliestroimidu z podstawnikiem cyjanowym - ok. 0,015. Porównanie otrzymanych wartości dwójłomności z wynikami nielicznych prac naukowych poświęconych pomiarom fotoindukowanej dwójłomności w funkcjonalizowanych azopolimidach [np. 14,23,24] ujawniło, że otrzymaną wartość dwójłomności  $\Delta n = 0,02$  można uważać za dość wysoką. Dodatkowo zauważyłam, że dwójłomność wygenerowana w poliestroimidach charakteryzowała się stosunkowo powolną relaksacją, wykazując spadek o ok. 10 - 15 % w ciągu 4 minut od wyłączenia wiązki wzbudzającej. Oba powyższe wyniki: duża wartość  $\Delta n$  i jej niewielka relaksacja stanowiły dla mnie motywację do podjęcia prac badawczych nad innymi przedstawicielami tej rodziny poliestroimidów. Ze względu na niemonotoniczny przebieg krzywych narastania dwójłomności w polieteroimidach, wyłączyłam tę grupę materiałów z obszaru swoich zainteresowań.



**[H3] A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, E. Schab-Balcerzak, D. Szmigiel, "Photoinduced birefringence of azobenzene polymer at blue excitation wavelengths", APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS 119, 2015, 227-231.**

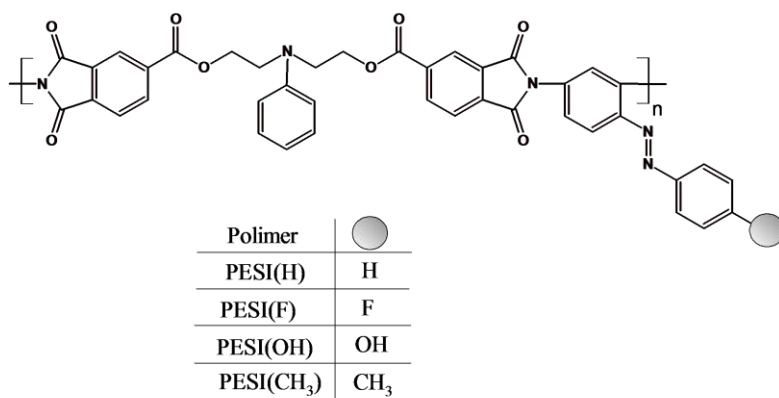
W pracy [H3] zbadalam wpływ długości fali impulsowej wiązki wzbudzającej na proces zapisu fotoindukowanej dwójłomności w funkcjonalizowanym poliestroimidzie zawierającym chromofory przyłączone do łańcucha makrocząsteczki poprzez atom azotu. W zdecydowanej większości prac literaturowych dwójłomność w azopolimerach była generowana przy użyciu ciągłej wiązki wzbudzającej, emitowanej przez typowe lasery gazowe lub na ciele stałym, tj. o długości fali 488 nm, 514 nm, 532 nm, przypadającej zazwyczaj na zbocze pasma absorpcji azochromoforów po stronie długofalowej. Badania fotoindukowanej dwójłomności w zależności od długości fali wiązki wzbudzającej nie były często podejmowane, choć wiadomo, że mogą dostarczyć informacji na temat ścieżki fotoizomeryzacji oraz warunków eksperymentalnych, które zapewniają największe tempo narastania dwójłomności [25]. Dzięki wykorzystaniu przestrajalnego, w zakresie fal czerwonych i bliskiej podczerwieni, femtosekundowego lasera tytanowo-szafirowego (czas trwania impulsów: 100 fs, częstość repetycji: 80 MHz) sprzężonego z generatorem drugiej harmonicznej (*GWU-FHG Spectra-Physics*), w pracy [H3] uzyskano dość unikalną możliwość wytwarzania wiązek laserowych o długościach fal z zakresu spektralnego odpowiadającego barwom fioletowym i niebieskim. Dla wytypowanego do badań polimeru (z chromoforami posiadającymi podstawnik w postaci atomu fluoru) dobrałam dwie długości fali (tj. 388 nm oraz 420 nm) rozmieszczone symetrycznie względem maksimum pasma absorpcji azochromoforów. Zaaranżowane warunki eksperymentalne nie były wcześniej stosowane przez inne zespoły naukowe w badaniach fotoindukowanej dwójłomności azopolimerów. Wykonanie pomiarów dwójłomności dla tak przyjętych warunków było próbą wglądu w rolę absorpcji światła przez formy *cis* chromoforów w procesie indukowania dwójłomności.

Moje pomiary pokazały, że pod wpływem wiązki wzbudzającej 388 nm otrzymuje się prawie dwukrotnie wyższe wartości fotoindukowanej dwójłomności niż pod wpływem wiązki 420 nm (a także wiązki 438 nm - dodatkowo wykorzystanej w eksperymencie). Opierając się na danych literaturowych, pokazujących występowanie maksimum pasma absorpcji  $\pi$ - $\pi^*$  formy *cis* dla 368 nm, otrzymane wyniki przedyskutowałam rozważając różne ścieżki powrotnej fotoizomeryzacji *cis-trans* (tj. z udziałem przejścia  $\pi$ - $\pi^*$  lub  $n$ - $\pi^*$  w przypadku stosowania odpowiednio wiązki 388 nm lub wiązek 420 nm, 438 nm).

Szybszy spadek dwójłomności w ciemności dla badanego poliestroimidu w porównaniu do spadku zaobserwowanego dla poliestroimidów z pracy [H2] wskazywał, że bezpośrednie przyłączenie chromoforów do łańcucha głównego (poprzez jeden z pierścieni grupy azobenzenowej) stanowi jedno z uwarunkowań powolnej relaksacji fotoindukowanej dwójłomności w ciemności. Obserwacja ta ukierunkowała mnie w wyborze struktur polimerów do kolejnych badań.

**[H4] A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, D. Szmigiel, K. Switkowski, M. Siwy, P. Kuszewski, E. Schab-Balcerzak, "Photoinduced birefringence of novel azobenzene poly(esterimide)s; The effect of chromophore substituent and excitation conditions", DYES AND PIGMENTS 114, 2015, 151-157.**

Celem badań przeprowadzonych przez mnie w pracy [H4] było określenie wpływu budowy azochromoforu oraz długości fali wiązki wzbudzającej na wydajność zapisu i relaksację fotoindukowanej dwójłomności w rodzinie funkcjonalizowanych poliestroimidów. Wyboru tej konkretnej grupy polimerów dokonałam biorąc pod uwagę wyniki moich wcześniejszych prac eksperymentalnych [H2] a także analizując dane literaturowe pod kątem możliwych typów podstawników w azochromoforach. I tak, polimery miały identyczną budowę łańcucha głównego jak poliestroimidy z pracy [H2], różniły się natomiast podstawnikiem w grupie azobenzenowej (rys. 2).

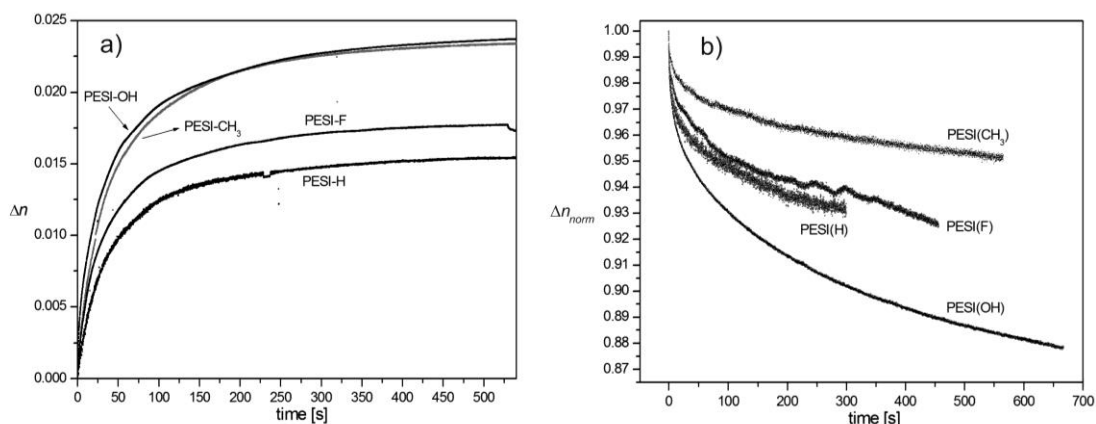


Rys. 2. Struktury chemiczne azopoliestroimidów badanych w pracy [H4].

Był nim: atom fluoru (stanowiący podstawnik elektronoakceptorowy, rzadziej wybierany do badań w porównaniu do podstawnika nitrowego lub cyjanowego), grupa metylowa (o właściwościach elektronodonorowych), grupa hydroksylowa (dająca możliwość tworzenia wewnątrz-lub międzycząsteczkowych wiązań wodorowych) lub atom wodoru, dla którego uzyskano ugrupowanie azobenzenowe bez podstawnika (traktowane w prowadzonych badaniach jako „chromofor odniesienia”). Polimery zawierające podstawniki -F, -CH<sub>3</sub> lub -OH w chromoforze były nowo otrzymanymi materiałami (odpowiednie symbole materiałów to: PESI(F), PESI(CH<sub>3</sub>), PESI(OH)). Polimer z niepodstawionymi chromoforami PESI(H) otrzymano we wcześniejszej pracy [26], aczkolwiek jego właściwości fotoindukowane nie były badane.

Widma absorpcyjne UV-vis otrzymanych polimerów charakteryzowały się podobnym kształtem i obecnością częściowo rozseparowanych pasm, związanych z przejściem elektronowym  $\pi-\pi^*$  i  $n-\pi^*$  izomeru *trans* grupy azobenzenowej. Dla warstwy PESI(OH) zaobserwowano przesunięcie pasma absorpcyjnego  $\pi-\pi^*$  w kierunku fal dłuższych względem pasm  $\pi-\pi^*$  pozostałych trzech polimerów.

Aby odpowiedzieć na pytanie, jak obecność podstawnika w chromoforze wpływa na proces zapisu i relaksacji dwójłomności, zaplanowałam pomiary, w których wykorzystywano ciągłą wiązkę wzbudzającą o długości fali 405 nm (z lasera diodowego). Stwierdziłam, że natężenie wiązki wynoszące 100 mW/cm<sup>2</sup> jest optymalne z punktu widzenia szybkości narastania i wartości uzyskiwanych dwójłomności. Przeprowadzone pomiary pokazały, że najwyższą dwójłomność o wartości 0,023 wyindukowano w PESI(CH<sub>3</sub>) oraz PESI(OH)), a najniższą - w polimerze z chromoforami bez dodatkowych podstawników (rys. 3a). Wartości uzyskanych dwójłomności dla PESI(OH) i PESI(H) odzwierciedlały różnice w wartościach współczynnika absorpcji światła wzbudzającego w warstwach polimerowych: najwyższą w PESI(OH) i najniższą w PESI(H). Dwójłomność polimeru PESI(CH<sub>3</sub>), równie wysoką jak PESI(OH), pomimo słabszej zdolności do absorpcji światła wzbudzającego, przypisałam wolniejszym procesom rozporządkowującym (takim jak termiczna izomeryzacja *cis-trans* lub termiczna reorientacja chromoforów), które podczas naświetlania polimeru, konkurują z procesami porządkowania. To właśnie dla poliestroimidu PESI(CH<sub>3</sub>) odnotowano najmniejszy spadek wyindukowanej dwójłomności po zasłonięciu wiązki wzbudzającej - o ok. 4 % w ciągu ok. 10 minut monitorowania (rys. 3b). Najszybsze tempo relaksacji dwójłomności zaobserwowano dla PESI(OH), pomimo jego najwyższej temperatury zeszklenia.



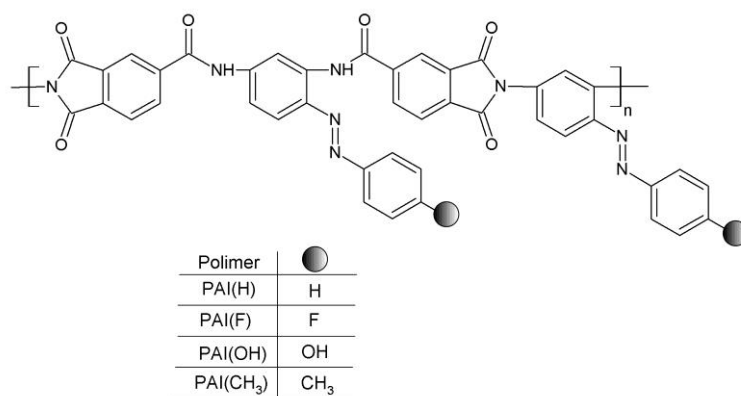
Rys. 3 a) Krzywe narastania dwójłomności indukowanej wiązką o długości fali 405 nm i natężeniu  $100 \text{ mW/cm}^2$  w funkcji czasu naświetlania, (b) unormowane krzywe relaksacji fotoindukowanej dwójłomności po zasłonięciu wiązki wzbudzającej [H4].

W celu określenia wpływu długości fali światła wzbudzającego na proces zapisu dwójłomności zdecydowałam się wykorzystać wiązkę o ultrakrótkich impulsach z przestrajalnego lasera tytanowo-szafirowego sprzężonego z generatorem drugiej harmonicznej. Pomiaru fotoindukowanej dwójłomności zostały wykonane dla PESI(OH), dla którego dwie wybrane długości fali 400 nm i 438 nm, wzbudzały przejścia elektronowe odpowiednio  $\pi-\pi^*$  bądź w dużej mierze  $n-\pi^*$ . Zapostulowałam, że wyższą wartość dwójłomności wyindukowaną pod wpływem fali o długości 438 nm można powiązać z różnicami w absorpcji światła wzbudzającego przez izomery *cis* i/lub z różnicami w wydajnościach fotoizomeryzacji *trans-cis* (wskutek przejścia  $\pi-\pi^*$  lub  $n-\pi^*$ ). Analiza matematyczna otrzymanych krzywych narastania dwójłomności wskazywała na obecność trzech procesów fizycznych przyczyniających się do powstania dwójłomności. Opierając się na wiedzy literaturowej procesy te przypisałam kolejno: fotoselekcji (proces o najmniejszej stałej czasowej), reorientacji chromoforów oraz reorientacji fragmentów łańcuchów polimerowych (proces o największej stałej czasowej).

Otrzymane wyniki pomiarów fotoindukowanej dwójłomności okazały się bardzo użyteczne. Przedstawienie ich na XIX Ogólnopolskiej Konferencji Kryształy Molekularne 2014 (prezentacja plakatu pt: „Zapis i relaksacja fotoindukowanej dwójłomności w nowych poliestroimidach azobenzenowych”) stało się bodźcem do rozpoczęcia owocnej współpracy z dr hab. W. Pieckiem i dr R. Węglowskim z Instytutu Fizyki Stosowanej Wojskowej Akademii Technicznej, w obszarze wykorzystania azopoliimidów jako warstw orientujących nematyczne ciekłe kryształy ([H10, 19]). W kontekście takich zastosowań, łatwe przetwórstwo azopoliimidów stało się dla mnie szczególnie istotnym parametrem, któremu należało poświęcić więcej uwagi w dalszych pracach badawczych. Dlatego też zainteresowałam się badaniami materiałów otrzymywanych z prekursora poliimidu (praca [H8]) oraz dalszymi modyfikacjami struktury chemicznej polimerów tak, aby wytwarzać materiały charakteryzujące się nie tylko wysoką i stabilną fotoindukowaną dwójłomnością ale także dobrą rozpuszczalnością i wysoką temperaturą zeszklenia [H9]. Ta ostatnia właściwość pozwala bowiem na wykorzystanie w przyrządach fonicznych (z porządkującymi warstwami azopolimerów) ciekłych kryształów o wysokiej temperaturze przejścia fazowego nematyk-ciecz izotropowa.

[H5] J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, K. Switkowski, A. Kozanecka-Szmigiel, "Large and highly stable photoinduced birefringence in poly(amideimide)s with two azochromophores per structural unit", *OPTICAL MATERIALS* 39, 2015, 199-206.

Badania przedstawione w pracy [H5] przeprowadzono dla rodziny funkcjonalizowanych poliamidoimidów azobenzenowych. Wyboru tej grupy materiałów dokonałam analizując wyniki własnych pomiarów testowych (wykonanych na próbkach różnych materiałów otrzymanych w ramach współpracy z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze), które pokazały powolną relaksację wyindukowanej dwójłomności w ciemności w azopoliamidoimidzie, zawierającym w jednostce powtarzalnej dwa chromofory z podstawnikiem metylowym. Polymer ten stanowił więc jeden z czterech materiałów wytypowanych do badań w [H5]. Wszystkie materiały posiadały dwa chromofory w merze, co intuicyjnie wskazywało na możliwość uzyskania dużych wartości dwójłomności. Oba chromofory przyłączone były do łańcucha głównego makrocząsteczki poprzez jeden z pierścieni grupy azobenzenowej (rys. 4).

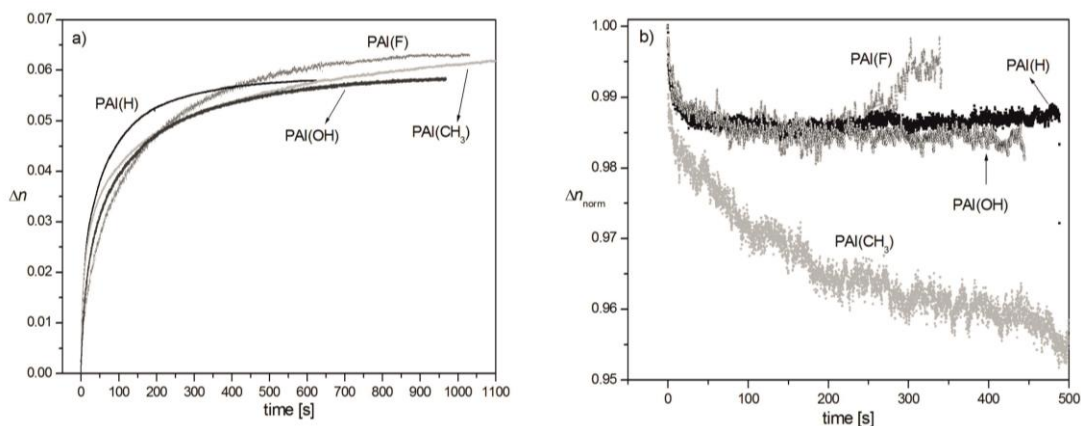


Rys. 4. Struktury chemiczne azopoliamidoimidów badanych w pracy [H5].

Wybrałam identyczne podstawniki w grupach azobenzenowych do występujących w przypadku poliestroimidów opisanych w pracy [H4]. Trzy poliamidoimidy: PAI(H)-niezawierający podstawnika w chromoforze, a także PAI(F) z podstawnikiem w postaci atomu fluoru oraz PAI(OH) z podstawnikiem hydroksylowym były nowo otrzymanymi materiałami. PAI(CH<sub>3</sub>) zsyntezowano w pracy [16], aczkolwiek nie wykonano dla niego pomiarów fotoindukowanej dwójłomności.

Badane poliamidoimidy posiadały bardzo wysokie temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) w zakresie (250-280) °C. Dla polimerów zaobserwowano także wyraźne rozseparowanie temperatury  $T_g$  i temperatury początku rozkładu termicznego. Ma to duże znaczenie z aplikacyjnego punktu widzenia, gdyż pozwala na termiczne usuwanie fotoindukowanej dwójłomności lub wyindukowanych siatek reliefowych (podczas wygrzewania w temperaturach zbliżonych do  $T_g$ ), nie powodując degradacji materiałów. Wytworzone warstwy poliamidoimidów na podłożach szklanych charakteryzowały się dużymi współczynnikami absorpcji światła o długości fali 405 nm, wynoszącymi ok.  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , a w przypadku materiału z podstawnikiem w postaci atomu fluoru –  $2.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

W pomiarach fotoindukowanej dwójłomności wykorzystałam ciągłą wiązkę wzbudzącą o długości fali 405 nm (przypadającej na okolice maksimum absorpcji chromoforów) i natężeniu 75 mW/cm<sup>2</sup>. Zastosowanie do zapisu silniejszej wiązki światła powodowało niemonotoniczne zmiany w sygnale transmitancji obserwowanym dla warstwy PAI(F), co mogło być wynikiem efektów termicznych. Pomiarzy pokazały niezwykle wysokie i nieobserwowane wcześniej dla azopoliimidów, wartości fotoindukowanej dwójłomności (w zakresie 0,055-0,06), wygenerowane we wszystkich czterech poliamidoimidach w ciągu niecałych 20 minut naświetlania (rys. 5a). Pomiarzy ujawniły także wpływ obecności podstawnika w chromoforze na dynamikę zapisu dwójłomności.

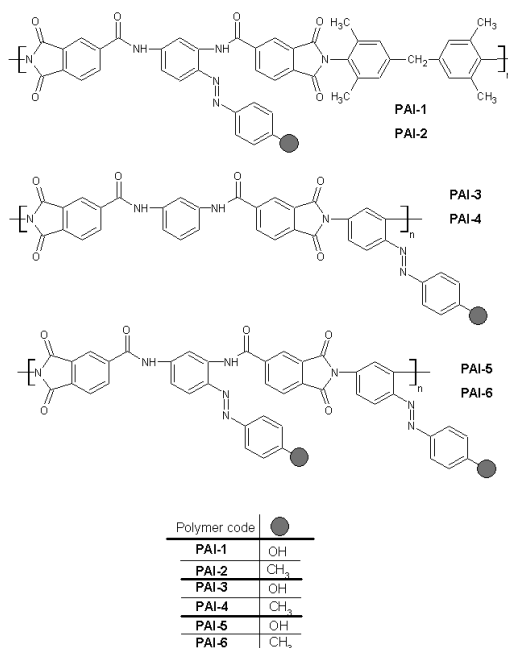


Rys. 5 a) Krzywe narastania dwójłomności indukowanej wiązką o długości fali 405 nm i natężeniu 75 mW/cm<sup>2</sup>, b) unormowane krzywe relaksacji fotoindukowanej dwójłomności po zasłonięciu wiązki wzbudzającej [H5].

Co szczególnie ważne, moje badania pokazały niezwykle powolną relaksację dwójłomności w ciemności zwłaszcza dla materiałów PAI(OH) i PAI(H) (rys. 5b). W ciągu pierwszych 40 sekund od zasłonięcia wiązki zapisującej fotoindukowana dwójłomność zmalała jedynie o 1,5 %, po czym utrzymywała się na tym poziomie przez kolejne 450 sekund monitorowania. Dla poliamidoimidu z podstawnikiem metylowym w chromoforze zaobserwowałam nieco większy spadek dwójłomności w ciemności, o ok. 5 % w ciągu 1300 sekund, co dalej stanowiło utratę jedynie niewielkiej części wytworzonego uporządkowania. Analizując dane literaturowe dotyczące funkcjonalizowanych azopolimerów stwierdziłam, że trwałość dwójłomności w badanych poliamidoimidach można uznać za rekordowo wysoką. Wysłunięto przypuszczenie, że nieco odmienna odpowiedź optyczna polimeru PAI(CH<sub>3</sub>), przejawiająca się brakiem nasycenia dwójłomności oraz szybszą relaksacją dwójłomności w ciemności mogła wynikać z jego większej masy molowej w porównaniu do masy molowej pozostałych członków rodziny, na co wskazywały pomiary lepkości zredukowanej. Duża stabilność fotoindukowanej dwójłomności po zakończeniu naświetlania została powiązana z budową łańcucha głównego oraz ze sztywnym połączeniem azochromofor-łańcuch makrocząsteczki.

[H6] A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, K. Switkowski, J. Antonowicz, B. Trzebicka, D. Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, "Influence of supramolecular interactions on photoresponsive behavior of azobenzene poly(amide imide)s", JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY 318, 2016, 114-123.

Zasadniczym celem pracy [H6] było porównanie odpowiedzi optycznej sześciu funkcjonalizowanych poliamidoimidów, z których trzy były nowo otrzymanymi materiałami. Polimery różniły się miejscem przyłączenia chromoforów do łańcucha głównego (pomiędzy grupami amidowymi lub/i imidowymi) oraz typem podstawnika w chromoforze (rys. 6).



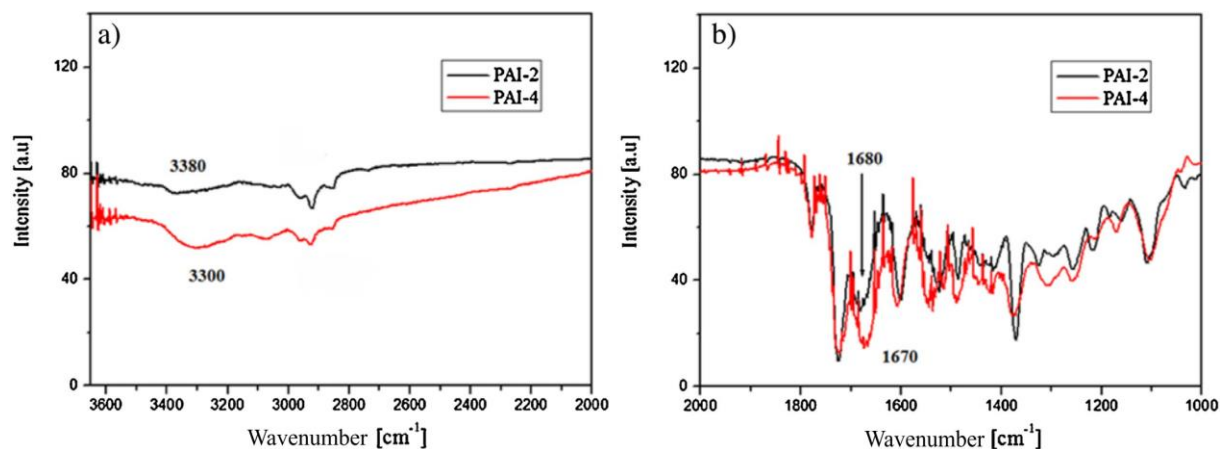
Rys. 6. Struktury chemiczne azopoliamidoimidów badanych w [H6].

Polimery PAI-3 i PAI-4, posiadające chromofory zlokalizowane wyłącznie pomiędzy grupami imidowymi, wykazywały najslabszą rozpuszczalność wśród badanej serii oraz najniższe masy molowe. Ich widma absorpcyjne charakteryzowały się znacznym przesunięciem maksimum pasma absorpcji chromoforów w kierunku fal krótkich względem pasm obserwowanych dla pozostałych materiałów. Warstwy polimerowe PAI-3 i PAI-4 na podłożach szklanych posiadały najniższe współczynniki absorpcji światła o długości fali 405 nm.

Wykonane przeze mnie pomiary dwójłomności indukowanej wiązką ciągłą o długości fali 405 nm ( $I=75 \text{ mW/cm}^2$ ) pokazały bardzo duże różnice w odpowiedzi optycznej materiałów. Nieoczekiwanie, dla materiałów posiadających chromofory zlokalizowane wyłącznie pomiędzy grupami imidowymi nie zaobserwowałam procesu wytwarzania dwójłomności (odpowiedź optyczna nie była rejestrowana nawet dla zwiększonej mocy wiązki wzbudzającej i zmienionej długości fali z 405 nm na 445 nm), co wskazywało na wyjątkowo niewydajne procesy fotoizomeryzacji *trans-cis* chromoforów. Poliamidoimidy z chromoforami położonymi pomiędzy grupami amidowymi wykazywały końcowe wartości dwójłomności w zakresie (0,02-0,025). Ponad dwa razy większe dwójłomności poliamidoimidów PAI-5 i PAI-6 względem PAI-1 i PAI-2 dobrze korelowały z większą zawartością barwnika w przypadku pierwszej wymienionej grupy (wyniki pomiarów dwójłomności dla PAI-5 i PAI-6 wzięto z pracy [H5]). Nieoczekiwany efekt niemierzalnej odpowiedzi optycznej poliamidoimidów PAI-3 oraz PAI-4 powiązałam z budową łańcucha polimerowego. Wiedząc, że fotoorientacja molekuł jest dość wydajnym procesem w przypadku funkcjonalizowanych poliestroimidów opisanych w pracy [H4] (również posiadających chromofory zlokalizowane między grupami imidowymi), wysunęłam przypuszczenie, że przyczyn zahamowania fotoizomeryzacji w PAI-3 i PAI-4 należy upatrywać w obecności grup amidowych w łańcuchu głównym.

Hipoteza o występowaniu międzyłańcuchowych wiązań wodorowych (pomiędzy grupami amidowymi) i ich wpływie na właściwości fotoindukowane została zweryfikowana w oparciu o pomiary przeprowadzone metodą spektroskopii FTIR dla PAI-2, PAI-3, PAI-4 oraz PAI-5. Widma FTIR (rys. 7 - widma dla PAI-2 i PAI-4) pokazały, że pasma absorpcji pochodzące od drgań wiązania N-H w grupie amidowej, obserwowane przy ok.  $3380 \text{ cm}^{-1}$  w polimerach wykazujących wydajną fotoorientację, są w przypadku PAI-4 (oraz PAI-3) bardziej intensywne, poszerzone i przesunięte w stronę niższych liczb falowych. Jednocześnie zaobserwowano różnice w położeniach pasm absorpcji pochodzących od drgania C=O w grupie amidowej (odpowiednio przy  $1680 \text{ cm}^{-1}$  w przypadku polimerów wykazujących fotoorientację chromoforów względem  $\sim 1670 \text{ cm}^{-1}$  dla PAI-4 oraz PAI-3),

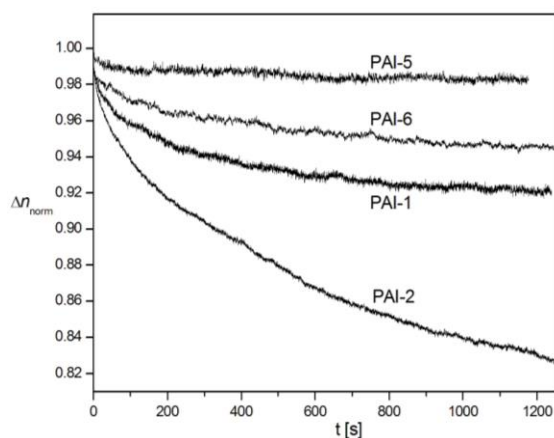
co łącznie wskazywało na występowanie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych w polimerach z chromoforami zlokalizowanymi pomiędzy pierścieniami imidowymi.



Rys. 7. Widma FTIR dla PAI-2 oraz PAI-4 w zakresie a) 2000–3650  $\text{cm}^{-1}$ , b) 1000–2000  $\text{cm}^{-1}$  [H6].

Zapostulowano, że obecność azochromoforów pomiędzy grupami amidowymi zwiększa odległości międzyłańcuchowe, co się przekłada na mniejsze oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy tymi grupami. Występowanie licznych wiązań wodorowych w poliamidoimidach z chromoforami zlokalizowanymi pomiędzy grupami imidowymi przypisano tej konkretnej pozycji barwnika w łańcuchu głównym ale także niskiej masie molowej PAI-3 i PAI-4 (krótkie łańcuchy mogą sprzyjać powstawaniu wiązań wodorowych).

Wykonane przeze mnie pomiary pokazały również, że relaksacja wyindukowanej dwójłomności w obu poliamidoimidach z chromoforami leżącymi pomiędzy grupami amidowymi jest wyraźnie szybsza od relaksacji dwójłomności w poliamidoimidach z dwoma chromoforami w merze (rys. 8). Obserwacja ta wskazywała, że niezwykle dużą stabilność dwójłomności w poliamidoimidach z dwoma chromoforami w merze należy wiązać ze sztywną budową ich łańcucha głównego.



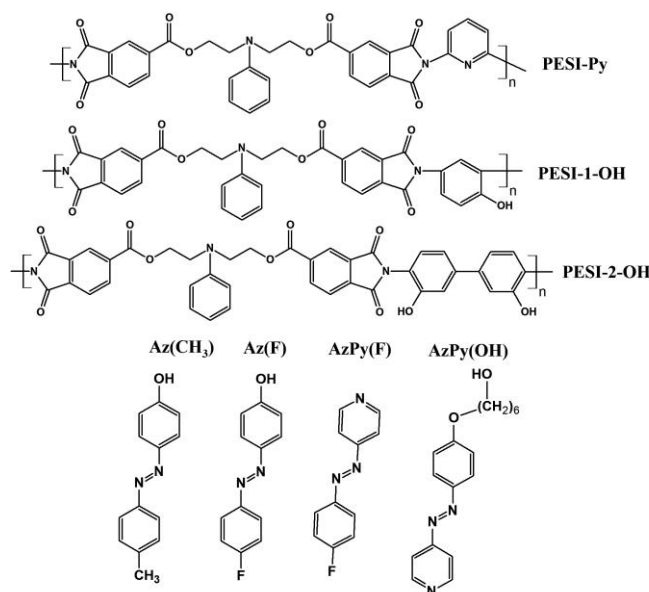
Rys. 8. Unormowane krzywe relaksacji fotoindukowanej dwójłomności po zasłonięciu wiązki wzbudzającej o długości fali 405 nm i natężeniu 75  $\text{mW}/\text{cm}^2$  [H6] (Wyniki dla PAI-6 wzięte z [H5]).

[H7] J. Konieczkowska, H. Janeczek, J. Małecki, B. Trzebicka, D. Szmigiel, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, “*Noncovalent azopoly(ester imide)s: experimental study on structure-property relations and theoretical approach for prediction of glass transition temperature and hydrogen bond formation*”, POLYMER 113, 2017, 53-66.

Przedmiotem badań przeprowadzonych w pracy [H7] było określenie zależności pomiędzy budową chemiczną a wybranymi właściwościami fizykochemicznymi, w tym fotoindukowanymi, serii nowych niekowalencyjnych azopoliimidów. Mnie interesowała w szczególności zdolność azo chromoforów do wydajnego i trwałego porządkowania w przypadku, gdy połączone są z łańcuchem głównym poprzez wiązanie wodorowe.

Pięć wytypowanych układów bazowało na matrycach poliestroimidowych i chromoforach azobenzenowych bądź azopirydynowych. Szczegóły budowy chemicznej polimerów opracowano w taki sposób, aby umożliwić tworzenie się wiązań wodorowych między grupą hydroksylową a azotem pierścienia pirydyny, będących częścią łańcucha głównego bądź chromoforu (rys. 9). Intencją wykorzystania chromoforów azobenzenowych było otrzymanie układów, które można by traktować jako supramolekularne odpowiedniki funkcjonalizowanych azopoliestroimidów, opisanych w pracy [H4]. Z kolei motywacją do badań układów bazujących na chromoforach azopirydynowych była bardzo niewielka liczba doniesień literaturowych na temat ich właściwości fizykochemicznych oraz fotoindukowanej anizotropii optycznej i wiążąca się z tym chęć poszerzenia wiedzy w tym obszarze.

Pomiary spektroskopowe potwierdziły wytworzenie wiązań wodorowych i uzyskanie polimerów supramolekularnych jedynie dla trzech z pięciu przygotowanych układów (tj. dla PESI-III, PESI-IV i PESI-V). Dwa układy bazujące na matrycy zawierającej pierścień pirydyny (tj. PESI-Py) i na chromoforach azobenzenowych (Az(CH<sub>3</sub>) lub Az(F)) stanowiły układy domieszkowane typu gość-gospodarz.



Polymer code	Polymer matrix	Azo-dye	Molar quantity matrix:azo-dye	Quantity of azo-dye (wt %)
PESI-I-a	PESI-Py	Az(CH <sub>3</sub> )	1 : 1	26
PESI-I-b			1 : 0.75	21
PESI-I-c			1 : 0.5	15
PESI-II-a	PESI-Py	Az(F)	1 : 1	19
PESI-II-b			1 : 0.75	15
PESI-II-c			1 : 0.5	11
PESI-III-a	PESI-Py	AzPy(OH)	1 : 1	33
PESI-III-b			1 : 0.75	27
PESI-III-c			1 : 0.5	20
PESI-IV-a	PESI-1-OH	AzPy(F)	1 : 1	24
PESI-IV-b			1 : 0.75	19
PESI-IV-c			1 : 0.5	13
PESI-V-a	PESI-2-OH	AzPy(F)	1 : 1.5	29
PESI-V-b			1 : 1	22
PESI-V-c			1 : 0.5	12

Rys. 9. Struktury chemiczne matryc poliestroimidowych i azochromoforów wraz z symbolami przygotowanych układów niekowalencyjnych [H7].



Pomiary fotoindukowanej dwójłomności pokazały jej silną zależność od szczegółów budowy chemicznej polimerów. Pomiary te przeprowadziłam dla wszystkich przedstawicieli badanej serii, posiadających maksymalną zawartość chromoforów, czyli dla układów PESI-I-a, PESI-II-a, PESI-III-a, PESI-IV-a i PESI-V-a, wykorzystując kolejno wiązki wzbudzające o długości fali 405 nm i 445 nm, przypadającej na zboczne pasma absorpcji chromoforów po stronie długofalowej. W oparciu o pomiary widm absorpcyjnych UV-vis warstw polimerowych stwierdziłam, że układy zawierające chromofory azopirydynowe silniej absorbują obie wiązki wzbudzające niż układy z chromoforami azobenzenowymi. Pomimo tego, dla dwóch z trzech przedstawicieli tych pierwszych układów zaobserwowałam bardzo mało wydajny lub wręcz niemierzalny proces generacji dwójłomności. I tak, odpowiedź optyczna polimeru PESI-V-a, odznaczającego się najwyższymi wartościami współczynników absorpcji wiązek wzbudzających, była zarejestrowana jedynie, gdy do naświetlania wykorzystywałam wiązkę o długości fali 405 nm i dość dużym natężeniu wynoszącym 150 mW/cm<sup>2</sup>. Wydajniejszy proces porządkowania molekuł obserwowany był dla PESI-IV-a, aczkolwiek wytworzona dwójłomność osiągnęła bardzo niewielką wartość w zakresie ok. 0,003-0,005, zależnie od długości fali wiązki wzbudzającej. Jako, że PESI-V-a oraz PESI-IV-a posiadały ten sam chromofor, różnice w wydajności generacji dwójłomności ujawniły silny wpływ różnic w budowie matryc polimerowych na proces fotoizomeryzacji *trans-cis* chromoforu AzPy(F). Moje obserwacje eksperymentalne zgadzały się dobrze z wynikami obliczeń DFT, pokazujących obecność w układzie PESI-V-a, dodatkowego oddziaływania O-H... $\pi$ , między grupą OH matrycy i elektronami  $\pi$  w pierścieniu aromatycznym azobarwnika oraz dużą dystorsję łańcucha matrycy - cechy nieobserwowane dla układu PESI-IV-a. Brak zapisu dwójłomności w PESI-V-a wytłumaczyłam zatem niewystarczającą objętością swobodną wokół azochromoforu potrzebną do reakcji izomeryzacji *trans-cis* oraz/lub jego zmniejszoną ruchliwością wskutek wytworzenia dodatkowego wiązania na drugim końcu chromoforu. Polimer PESI-III-a, oparty na matrycy z pierścieniem pirydyny oraz azopirydynowym chromoforze AzPy(OH) wykazywał największą wartość fotoindukowanej dwójłomności wśród badanej serii, (~0,02 lub 0,012 w zależności od długości wiązki wzbudzającej), wyraźnie przewyższającą poziom dwójłomności wygenerowanej w PESI-IV-a oraz w dwóch polimerach typu gość-gospodarz. Wsunęłam przypuszczenie, że wydajna foto-orientacja chromoforów układu PESI-III-a może wynikać z faktu, że ich pierścień pirydyny nie uczestniczy w tworzeniu wiązania wodorowego z matrycą polimerową, w odróżnieniu do tego, jak ma to miejsce w układach PESI-IV-a oraz PESI-V-a.

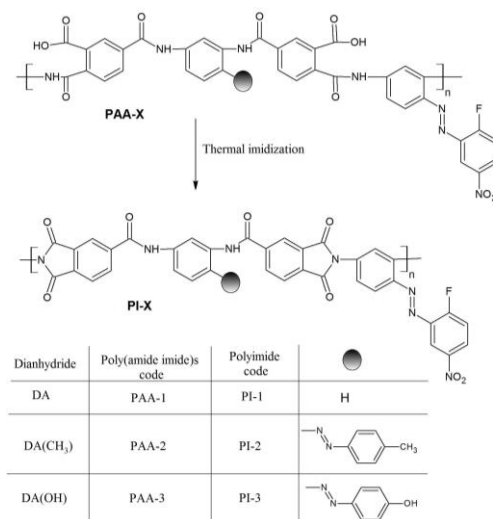
Moje pomiary pokazały jeszcze inną ważną zależność. W polimerach zawierających barwniki azobenzenowe (tj. PESI-I-a i PESI-II-a) naświetlanie wiązką 405 nm lub 445 nm skutkowało wytworzeniem dwójłomności o zbliżonych wartościach. W układach zawierających barwniki azopirydynowe widoczna była odmienna zależność. Dwójłomność indukowana wiązką 445 nm była wyraźnie niższa niż w przypadku wykorzystania wiązki 405 nm, bezpośrednio korelując z niższymi wartościami współczynnika absorpcji  $\alpha_{445}$  w porównaniu do współczynnika  $\alpha_{405}$  w warstwach polimerowych. Wynik ten mógł jednocześnie wskazywać na słabszą absorpcję światła niebieskiego w porównaniu do fioletowego przez izomery *cis* pochodnych azopirydyny.

Przeprowadzone pomiary potwierdziły obserwacje literaturowe pokazujące wyraźnie wolniejszą relaksację dwójłomności w polimerach bazujących na wiązaniach wodorowych względem układów gość-gospodarz.

**[H8] J. Konieczkowska, H. Janeczek, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, "Poly(amic acid)s and their poly(amide imide) counterparts containing azobenzene moieties: Characterization, imidization kinetics and photochromic properties", MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS 180, 2016, 203-212.**

W pracy [H8] skupiłam swoją uwagę na procesie wytwarzania fotoindukowanej dwójłomności w trzech funkcjonalizowanych azopoliamidoimidach i ich prekursorach. W strukturę meru wszystkich badanych materiałów wprowadzono chromofor w postaci 2,4-diamino-2'-fluoro-5'-nitroazobenzenu (AKFNO<sub>2</sub>), który charakteryzował się szerokim pasmem absorpcji w zakresie (320 – 550) nm. Polimery różniły się zawartością ugrupowań azobenzenowych, wynoszącą jeden lub dwa na jednostkę powtarzalną (rys. 10). W przypadku materiałów z dwoma barwnikami w merze, drugi z barwników

posiadał odmienną strukturę tj. podstawnik metylowy (materiały oznaczono symbolem PAA-2 bądź PI-2) albo hydroksylowy (materiały oznaczono symbolem PAA-3 bądź PI-3). Wprowadzenie do jednostki powtarzalnej polimeru dwóch azobarwników o różnej budowie miało na celu poszerzyć pasmo absorpcji jak i zapewnić dużą odpowiedź optyczną materiałów.



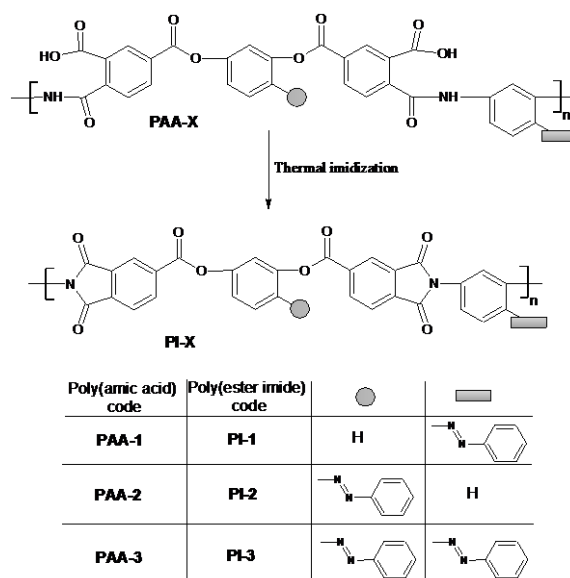
Rys. 10. Struktury chemiczne polimerów badanych w pracy [H8].

Badania rozpuszczalności pokazały gorszą rozpuszczalność poliamidoimidów w porównaniu z poliamidokwasami, a badania lepkości zredukowanej wskazywały na niskie masy molowe materiałów. Pasma absorpcji UV-vis warstw polimerowych PI-2 i PI-3 nie były tak szerokie, jak tego oczekiwano.

W pomiarach fotoindukowanej dwójłomności wykorzystano wiązkę wzbudzącą o natężeniu 100 mW/cm<sup>2</sup> i długości fali 405 nm lub 445 nm, przypadającej odpowiednio na okolice maksimum pasma absorpcji chromoforów lub jego zbocze po stronie długofalowej. Badane polimery wykazywały odmienną odpowiedź optyczną zależnie od liczby grup azobenzenowych w jednostce powtarzalnej. Zgodnie z oczekiwaniami, dla poliamidoimidów z dwoma chromoforami w merze, ale co ciekawe, także dla ich prekursorów zaobserwowano bardzo duże wartości dwójłomności w zakresie 0,045-0,075, wygenerowane po 800 sekundach naświetlania, zarówno pod wpływem wiązki fioletowej jak i niebieskiej. Z kolei poliamidoimid PI-1 i jego prekursor PAA-1 (posiadające w merze wyłącznie chromofor AKFNO<sub>2</sub>) wykazywały bardzo niewielką i wolno narastającą odpowiedź optyczną wskutek naświetlania wiązką 405 nm. Wykorzystanie wiązki 445 nm nie skutkowało wytworzeniem mierzalnej dwójłomności w warstwie PI-1, aczkolwiek w warstwie PAA-1 udało się uzyskać niewielką anizotropię optyczną. Powyższe wyniki świadczyły o niewydajnych procesach izomeryzacji i reorientacji chromoforów AKFNO<sub>2</sub> a także wskazywały na to, że zamknięcie sąsiadujących z nimi pierścieni imidowych może mieć niekorzystny wpływ na te procesy w pewnych warunkach wzbudzenia optycznego. Ponadto dla żadnego z badanych polimerów nie zaobserwowano nasycenia dwójłomności, jak również nie udało się określić jednoznacznego wpływu typu podstawnika w chromoforze umieszczonym pomiędzy grupami amidowymi na końcową wartość dwójłomności materiałów. Otrzymanie dwójłomności w PI-2 i PI-3 o porównywalnej wartości do dwójłomności zarejestrowanych dla poliamidoimidów z pracy [H5] pokazywało, że oba typy chromoforów (czyli również AKFNO<sub>2</sub>) ulegają izomeryzacji *trans-cis* i reorientacji w strukturze PI-2 oraz PI-3. Duże dwójłomności wygenerowane w PI-2 i PI-3 potwierdziły również, że obecność pochodnej azobenzenu pomiędzy grupami amidowymi jest niezbędna do zaobserwowania wydajnej foto-orientacji w powyższych rodzinach poliamidoimidów. Przeprowadzone pomiary pokazały bardzo dużą stabilność dwójłomności po zakończeniu naświetlania w przypadku poliamidoimidów z dwoma chromoforami w merze, tak jak to zakładano. Co ciekawe, równie stabilną dwójłomność w ciemności stwierdzono także dla ich prekursorów tj. dla PAA-2 i PAA-3.

[H9] A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, D. Szmigiel, J. Antonowicz, J. Malecki, E. Schab-Balcerzak, "Blue-light-induced processes in a series of azobenzene poly(ester imide)s" JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A-CHEMISTRY 347, 2017, 177-185.

Jednym z celów prac przedstawionych w [H9] było otrzymanie funkcjonalizowanych azopoliimidów łatwo przetwarzalnych z roztworu oraz odznaczających się dużą trwałością czasową i temperaturową fotoindukowanych właściwości. Polimery badanej serii należały do rodziny poliestroimidów. Jeden z materiałów (tj. PI-3) posiadał w jednostce powtarzalnej polimeru dwa niepodstawione dodatkowymi grupami chromofory, stanowiąc analog poliamidoimidu PAI(H), opisanego w pracy [H5]. Pozostałe dwa poliestroimidy posiadały jeden chromofor w jednostce powtarzalnej, przyłączony do łańcucha głównego pomiędzy grupami estrowymi (PI-2) albo imidowymi (PI-1) (rys. 11).



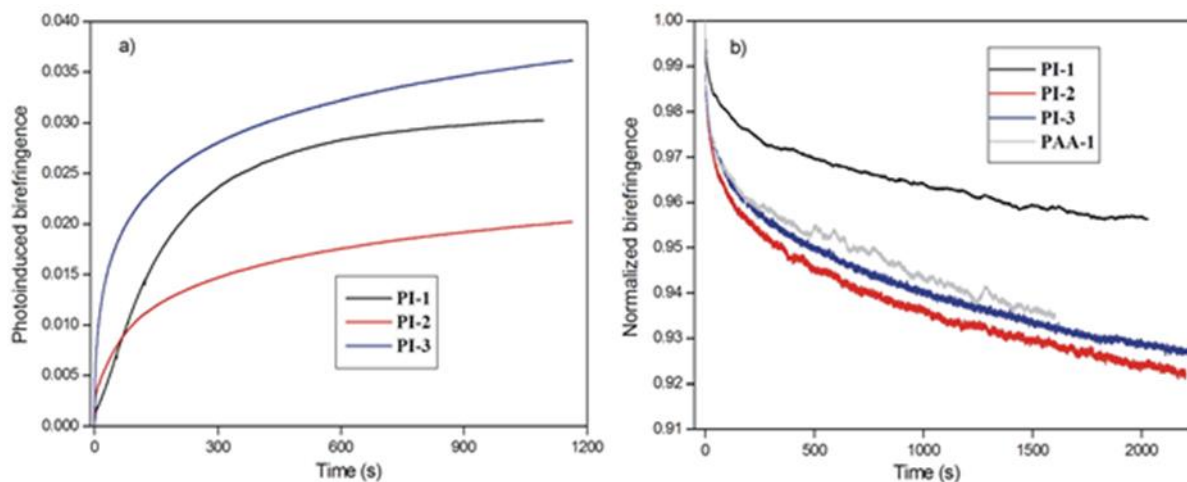
Rys. 11. Schemat syntezy oraz struktury chemiczne i symbole azopolimerów badanych w pracy [H9].

Polimery otrzymano przez syntezę poliamidokwasów. Warunki termicznej imidyzacji poliamidokwasów dobrano na podstawie zarejestrowanych termogramów DSC. Dla materiału PAA-2 zaproponowałam bardziej szczegółową analizę procesu imidyzacji, z użyciem metody M-DSC. Oczekiwałam, że wykorzystanie techniki, która w przeciwieństwie do konwencjonalnego DSC, umożliwia rozseparować różne procesy cieplne, zachodzące w tym samym zakresie temperatur, pozwoli wyznaczyć temperaturę zeszklenia poliamidokwasu (pod warunkiem, że nie przewyższa ona temperatur imidyzacji) [27]. Otrzymany termogram nieodwracalnego przepływu ciepła pokazywał, w okolicach 180 °C, dwa częściowo rozseparowane maksima endotermiczne. Maksima te przypisałam odpowiednio reakcji imidyzacji (i parowaniu wody, będącej produktem tej reakcji) oraz parowaniu resztek rozpuszczalnika. Krzywa odwracalnego przepływu ciepła ujawniła przejście szkliste, jednak ze względu na jego obecność w temperaturach ok. 200 °C, powiązałam je z przejściem szklistym już otrzymanego poliimidu PI-2, a nie wyjściowego poliamidokwasu.

Azopoliestroimidy PI-1, PI-2 oraz PI-3 posiadały niskie wartości lepkości zredukowanej, wskazujące na ich oligomeryczną naturę oraz temperatury zeszklenia w zakresie ok. 175-205 °C. Najniższą temperaturę  $T_g$  wykazywał poliestroimid z chromoforami przyłączonymi wyłącznie pomiędzy pierścieniami imidowymi.

Dla badanych poliestroimidów zaplanowałam przeprowadzenie pomiarów fotoindukowanej dwójłomności oraz eksperymentów poświęconych holograficznemu zapisowi siatek dyfrakcyjnych, wykorzystując podobne warunki naświetlania. I tak, w pomiarach fotoindukowanej dwójłomności

zastosowano wiązkę o długości fali 445 nm i natężeniu 75 mW/cm<sup>2</sup> (z lasera diodowego), a w drugim eksperymencie – dwie interferujące wiązki o długości fali 442 nm i natężeniu po 35 mW/cm<sup>2</sup> (z lasera gazowego He-Cd). Pierwszy rodzaj pomiarów pokazał najwyższą dwójłomność dla poliestroimidu z dwoma chromoforami w merze oraz znaczne różnice w dwójłomnościach poliestroimidów zawierających jeden azobarwnik w merze polimeru. Maksymalna wygenerowana dwójłomność w PI-2 wyniosła 0,02, natomiast maksymalna wartość dwójłomności w PI-1 była zbliżona do wytworzonej w PI-3 (rys. 12 a).



Rys. 12 a) Krzywe narastania dwójłomności indukowanej wiązką o długości fali 445 nm i natężeniu 75 mW/cm<sup>2</sup>, b) unormowane krzywe relaksacji fotoindukowanej dwójłomności po zasłonięciu wiązki wzбудzającej [H9].

Wykorzystując wyniki obliczeń DFT, różnice w końcowych dwójłomnościach PI-2 oraz PI-1 skorelowałam odpowiednio z występowaniem bądź niewystępowaniem wewnątrzłańcuchowego oddziaływania typu C-H... $\pi$ . Obecnością tego wiązania wytłumaczyłam również brak nasycenia procesu narastania dwójłomności w PI-2 i PI-3 (w ciągu 20 min), w przeciwieństwie do PI-1.

Pomiary wyindukowanej dwójłomności po zakończeniu naświetlania pokazały jej względną powolną relaksację we wszystkich badanych materiałach (o ok. 7 % w ciągu 33 min monitorowania), choć była ona wyraźnie wolniejsza w poliestroimidzie z chromoforami zlokalizowanymi pomiędzy grupami imidowymi (w którym wygenerowana dwójłomność zmalała w tym samym czasie o ok. 4 %) (rys. 12b). Porównanie spadków dwójłomności w PI-1 i w jego prekursorze PAA-1 dodatkowo wskazywało na korzystny wpływ zamkniętego pierścienia imidowego w sąsiedztwie chromoforu na stabilność fotoindukowanej dwójłomności.

Badania topografii powierzchni warstw po zakończeniu naświetlania obrazem interferencyjnym (drugi przeprowadzony eksperyment) potwierdziły wytworzenie struktur reliefowych na powierzchniach warstw poliestroimidów PI-1 oraz PI-3, przy czym otrzymane pofałdowania powierzchni były wyraźnie głębsze w przypadku PI-1 (głębokość pofałdowań była równa 20 nm w PI-1 oraz 5 nm w PAI-3). Z kolei na powierzchni poliestroimidu z chromoforami położonymi pomiędzy grupami estrowymi nie zaobserwowano obecności siatki reliefowej.

Łączna analiza otrzymanych wyników eksperymentów optycznych przeprowadzonych dla podobnych warunków naświetlania, pozwoliła mi dostrzec ciekawy efekt. Pomimo dość wydajnej foto-orientacji zachodzącej we wszystkich trzech azopoliestroimidach, ich zdolność do tworzenia pofałdowań powierzchni była bardzo różna. Obserwację tę przedyskutowałam w oparciu o teorię zaproponowaną przez grupę Toshchevikova, Saphiannikovej i in. (tzw. ang. orientation approach) [10,28], która to teoria wydaje się dobrze tłumaczyć wyniki prac doświadczalnych i obliczeniowych poświęconych optycznym deformacjom w amorficznych azopolimerach [28]. I tak, brak pofałdowania powierzchni dla PI-2 wskazywał, że reorientacja molekuł i wynikające z niej naprężenia mechaniczne są niewystarczająco duże do wywołania trwałego odkształcenia materiału. Z drugiej strony, wystarczająco duże naprężenia zostały wygenerowane w pozostałych azopoliestroimidach, czyli w PI-3, który posiadał najwięcej chromoforów w jednostce powtarzanej oraz w PI-1, który wykazywał

podobną wartość fotoindukowanej dwójłomności co PI-3. Opierając się na teorii Saphiannikovej i in. [28,10], zaproponowałam, że różnice w amplitudach modulacji powierzchni zaobserwowane dla PI-1 i PI-3 mogą wskazywać na różnice we właściwościach mechanicznych obu materiałów, a dokładnie w granicy plastyczności (ang. yield stress).

**[H10] R. Węglowski, W. Piecek, A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, "Poly(esterimide) bearing azobenzene units as photoaligning layer for liquid crystals", OPTICAL MATERIALS, 49, 2015, 224-229.**

Rezultaty prac opisane w publikacji [H10] zademonstrowały potencjał aplikacyjny jednego z funkcjonalizowanych azopoliimidów, jako materiału wymuszającego orientację cząsteczek nematycznego ciekłego kryształu. Do zaplanowanych prac wytypowałam poliestroimid PESI-F, z chromoforami zawierającymi atom fluoru (polimer przedstawiony w pracy [H4]). W wyborze materiału kierowałam się łącznie typem podstawnika w chromoforze, wydajnością procesu generacji dwójłomności, tempem jej relaksacji w ciemności oraz rozpuszczalnością polimeru.

Przygotowany roztwór poliestroimidu w DMF charakteryzował się dobrą adhezją do podłoża szklanego pokrytego warstwą tlenku cynowo-indowego. Metodą rozwirowania otrzymano ciągle warstwy polimerowe o grubości ok. parudziesięciu nanometrów, posiadające niewielką ilość defektów i niewielką chropowatość.

Zdolność PESI-F do orientacji ciekłych kryształów zbadano konstruując komórkę skręconego nematyka, której oba podłoża stanowiły warstwy PESI-F, uprzednio naświetlone promieniowaniem UV o polaryzacji liniowej. Obserwacje pod mikroskopem polaryzacyjnym potwierdziły uzyskanie struktury skręconego nematyka, mającej zdolność do obracania kierunku polaryzacji przechodzącego światła o 90°. Zdolności takiej nie wykazywały ciekłokrystaliczne komórki testowe, w których wykorzystano warstwy PESI-F, niepoddane naświetlaniu promieniowaniem UV. A zatem otrzymanie tekstury skręconego nematyka było wynikiem wytworzenia planarnego uporządkowania molekuł ciekłokrystalicznych przez naświetlone (tj. wykazujące anizotropię optyczną) warstwy PESI-F. Wyniki pomiarów elektrooptycznych wskazywały również na silniejsze kotwiczenie ciekłego kryształu na powierzchni naświetlonych warstw PESI-F w porównaniu do kotwiczenia na warstwie polerowanego, komercyjnego poliimidu. Brak zauważalnych zmian w parametrach elektrooptycznych fotoporzadkowanej komórki skręconego nematyka w ciągu sześciu miesięcy, potwierdzał stabilność czasową fotoindukowanej anizotropii optycznej w PESI-F, co jest bardzo istotną właściwością z punktu widzenia zastosowań azopolimerów w tym obszarze fotoniki.

## 5.5. Podsumowanie

Do najważniejszych osiągnięć opisanych w cyklu publikacji [H1-H10], które stanowią podstawę wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego zaliczam:

- 1) Zbadanie zjawiska wytwarzania dwójłomności pod wpływem światła w nowych poliestroimidach i poliamidoimidach, należących do klasy kowalencyjnych bądź niekowalencyjnych azopolimerów, zawierających chromofory w postaci pochodnych azobenzenu lub azopirydiny,
- 2) Zidentyfikowanie grupy funkcjonalizowanych azopoliimidów, wykazujących jednocześnie wyjątkowo dużą i stabilną fotoindukowaną dwójłomność, wyższą i stabilniejszą niż dotychczas obserwowaną dla azopolimerów należących do rodziny poliimidów,
- 3) Określenie wpływu wybranych elementów budowy chemicznej azopoliimidów, tj. obecności grupy estrowej bądź amidowej w łańcuchu głównym, typu podstawnika w ugrupowaniu azobenzenowym, miejsca i sposobu przyłączenia azochromoforu do łańcucha polimerowego, a także koncentracji chromoforów, na wielkość fotoindukowanej dwójłomności,

- 4) Wskazanie cech struktury chemicznej azopoliestroimidów i azopoliamidoimidów ważnych dla powolnej relaksacji fotoindukowanej dwójłomności, czyli: sztywności łańcucha polimerowego, sposobu realizacji połączenia azochromofor-łańcuch główny, położenia chromoforu w łańcuchu głównym, obecności określonych podstawników w chromoforze,
- 5) Zademonstrowanie możliwości zwiększenia wydajności procesu generacji dwójłomności w azopoliimidach poprzez odpowiedni dobór długości fali wiązki wzbudzającej oraz zademonstrowanie możliwości wytwarzania dwójłomności w procesach dwufotonowej absorpcji światła,
- 6) Udokumentowanie zdolności do porządkowania nematycznych ciekłych kryształów przez warstwy funkcjonalizowanych azopoliimidów z wygenerowaną dwójłomnością optyczną.

Rezultaty przeprowadzonych prac nie tylko pokazują, że tematyka poświęcona fotoindukowanym właściwościom azopolimerów jest wciąż bardzo ważna, ale także sugerują kierunki dalszych badań z wykorzystaniem dodatkowych technik pomiarowych. W szczególności wyjaśnienie przyczyn niezwykle powolnej relaksacji w grupie funkcjonalizowanych azopoliamidoimidów, skłania do przeprowadzenia badań niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej dla próbek z wyindukowaną anizotropią optyczną. Z kolei identyfikacja i charakteryzacja wszystkich procesów uczestniczących w zapisie dwójłomności wskazuje na potrzebę przeprowadzenia pomiarów spolaryzowanych widm w podczerwieni oraz pomiarów dichroizmu optycznego. Znalezienie korelacji pomiędzy wydajnością procesów foto-orientacji i migracji łańcuchów polimerowych motywuje do zbadania właściwości mechanicznych (w tym granicy plastyczności) materiałów. Prace badawcze w tych obszarach rozpoczęłam.

## 6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

W czasie studiów doktoranckich na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej (w latach 2001-2005) zajmowałam się badaniem właściwości strukturalnych i elektrycznych przewodników jonów tlenu opartych na tlenku bizmutu, o potencjalnych zastosowaniach w rozmaitych urządzeniach elektrochemicznych (takich jak np. pompy tlenowe, czujniki ciśnień cząstkowych tlenu, ogniwa paliwowe). Pracę doktorską realizowałam pod kierunkiem prof. dr hab. F. Kroka, w zakładzie Joniki Ciała Stałego. Zajmowałam się wtedy syntezą związków układu  $3\text{Bi}_2\text{O}_3-(1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{Y}_2\text{O}_3$  oraz  $3\text{Bi}_2\text{O}_3-(1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5-2x\text{ZrO}_2$ , prowadziłam badania przewodnictwa elektrycznego metodą spektroskopii impedancyjnej, a także badania struktury krystalicznej metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. W trakcie studiów uczestniczyłam w kilku krótkoterminowych pobytach w Rutherford Appleton Laboratory w Wielkiej Brytanii, wykonując pod kierunkiem dr I. Abrahamsa pomiary dyfrakcji neutronów, mające na celu wgląd w strukturę podsieci tlenowej badanych materiałów. Odbyłam również dwa staże u prof. M.S. Islama w University of Surrey (Guildford, Wielka Brytania), podczas których prowadziłam obliczenia komputerowe metodą sieci statycznej dla związku macierzystego  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ . W trakcie studiów doktoranckich uczestniczyłam dodatkowo w pomiarach absorpcji promieniowania rentgenowskiego w laboratorium DESY Hasylab w Hamburgu (pod kierunkiem prof. dr hab. R. Bacewicza). Wynikiem tych ostatnich pomiarów jest publikacja poświęcona badaniom EXAFS i XANES przewodników jonów tlenu należących do rodziny tzw. BIMEVOX-ów [29].

Jednym z najważniejszych osiągnięć z tego okresu działalności naukowej było wykrycie uporządkowania w podsieci tlenowej związków rodziny itrowej (tj. związków  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{7-x}$ ) oraz zmian w charakterze tego uporządkowania w funkcji zawartości  $\text{Y}_2\text{O}_3$  i temperatury. Bardzo ważnym dokonaniem było znalezienie możliwych pozycji krystalograficznych, dostępnych dla jonów tlenu w kubicznej komórce elementarnej i w szczególności pokazanie, że w związku macierzystym  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  jony tlenu obsadzają wyłącznie pozycje międzywęzłowe 32f. Bardzo istotnym osiągnięciem było także zaobserwowanie korelacji pomiędzy strukturą defektową podsieci tlenowej a przewodnictwem elektrycznym związków rodziny itrowej, czyli wykazanie, że zmiany energii aktywacji przewodnictwa w funkcji temperatury i składu chemicznego są związane z redystrybucją jonów tlenu pomiędzy

dostępnyymi pozycjami sieciowymi. Powyższe wyniki stanowiły trzon mojej rozprawy doktorskiej a także zostały zaprezentowane w publikacji [30]. Jednocześnie były motywacją do podjęcia kolejnych prac badawczych poświęconych strukturze defektowej i przewodności elektrycznej w podobnych rodzinach związków (np. w rodzinie  $\text{Bi}_7\text{Nb}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{15.5-2x}$  [31]).

Po obronie pracy doktorskiej zostałam zatrudniona na Wydziale Fizyki PW na stanowisku adiunkta w Zakładzie Optyki Nieliniowej, kierowanym przez dr hab. B. Purę. Skupiłam się na określeniu i zainicjowaniu całkowicie nowej tematyki badawczej, a następnie na jej realizacji. W pewnym stopniu byłam wciąż zaangażowana w prace z okresu przed uzyskaniem stopnia doktora. W szczególności uczestniczyłam w badaniach poświęconych efektem starzeniowym związków układu  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7\text{--Bi}_3\text{YO}_6$ . Badania te pokazały, że długotrwałe wygrzewanie materiałów w podwyższonych temperaturach może prowadzić do istotnych zmian w rozmieszczeniu jonów tlenu pomiędzy dostępnymi położeniami sieciowymi (tj. z pozycji węzłowych do międzywęzłowych) [32]. Dodatkowo uczestniczyłam w badaniach struktury defektowej związku  $\text{Bi}_3\text{YO}_6$ , które ujawniły występowanie uporządkowania luk tlenowych w kierunkach  $\langle 110 \rangle$  [33].

W roku 2007 brałam udział w organizacji Laboratorium Techniki Femtosekundowych Wydziału Fizyki PW. W szczególności uczestniczyłam w zakupie, instalacji oraz szkoleniu poświęconemu obsłudze i utrzymaniu systemu laserów femtosekundowych. Po powrocie z pierwszego urlopu macierzyńskiego zaangażowałam się w badania właściwości elektrooptycznych azopolimerów, pozyskanych dzięki nowo nawiązanej współpracy z prof. E. Schab-Balcerzak z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych (CMPiW) PAN w Zabrze. Prowadziłam prace polegające na wytwarzaniu warstw azopolimerów, które charakteryzowały się uporządkowaniem chromoforów nie wykazującym środka symetrii oraz na pomiarach współczynników elektrooptycznych otrzymanych warstw. Wynikiem tych prac jest publikacja [34], w której przedstawiono możliwość wykorzystania warstwy azotku krzemu w procesie orientowania chromoforów zewnętrznym polem elektrycznym o dużym natężeniu (w podwyższonych temperaturach). W tym czasie zwróciłam jednak uwagę na inne zjawisko obserwowane w badanej grupie materiałów, a mianowicie na dwójłomność indukowaną światłem spolaryzowanym wskutek procesów izomeryzacji *trans-cis* azochromoforów. Moja współpraca z dr inż. K. Świątkowskim zaowocowała skonstruowaniem układu do pomiarów dwójłomności generowanej wiązką o ultrakrótkich impulsach. Chronologicznie pierwsze wyniki takich pomiarów, przeprowadzone dla dwóch funkcjonalizowanych poliimidów zawierających niepodstawione chromofory azobenzenowe bądź podstawione trzema grupami  $-\text{CN}$  przedstawiono w pracy [26].

Wykonując liczne pomiary testowe dla różnych materiałów polimerowych, otrzymanych z CMPiW PAN w Zabrze zauważyłam, że niektóre polimery wykazują zdecydowanie wolniejszą relaksację dwójłomności po zakończeniu naświetlania od pozostałych. Do rozpoczętych prac nad zjawiskiem fotoindukowanej dwójłomności wróciłam po drugim urlopie macierzyńskim i wychowawczym. W trakcie urlopu wychowawczego zdecydowałam się aplikować o projekt badawczy w konkursie POMOST, Fundacji na rzecz Nauki Polskiej (adresowanego do rodziców-naukowców, wracających do pracy badawczej po przerwie związanej z opieką nad małymi dziećmi). W sierpniu 2013 roku zostałam laureatką tego konkursu i jednocześnie kierownikiem projektu: *”Nowe polimery do zastosowań w fotonice”*. To pozwoliło mi podjąć systematyczne badania nad różnymi rodzinami azopoliimidów syntezowanych w grupie prof. E. Schab-Balcerzak, a także rozbudować (dzięki zakupionym laserom diodowym wysokiej jakości) i zmodyfikować (dzięki dodatkowym elementom optycznym i optomechanicznym) układ do pomiarów fotoindukowanej dwójłomności. Efektem prac rozpoczętych przeze mnie w ok. 2010 r. jest rozwinięcie nowej tematyki badawczej, poświęconej zjawiskom fotoindukowanym w azopolimerach, i realizowanej w ramach działalności statutowej Wydziału Fizyki PW, a także stworzenie warsztatu pracy dla studentów Wydziału Fizyki, mogących wykonywać w tym obszarze prace dyplomowe i ćwiczenia laboratoryjne.

## Bibliografia

- [1] M. Dumont and Z. Sekkat *Proc. SPIE*, 1774 (1992) 188.
- [2] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 136.

- [3] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1166.
- [4] Y. L. Yu, M. Nakano, and T. Ikeda, *Nature* 425 (2003) 145..
- [5] D.H. Wang, J.J. Wie, K. M. Lee, T. J. White, L-S Tan, *Macromolecules* 47 (2014) 659.
- [6] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4139.
- [7] A. Priimagi, A. Shevchenko, *J. Polym. Sci. B* 52 (2014) 163.
- [8] O. Yaroshchuk and Y. Reznikov, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 286.
- [9] D. Bublitz, M. Helgert, B. Fleck, L. Wenke, S. Hvilstedt, P. S. Ramanujam, *Appl. Phys. B* 70 (2000) 863.
- [10] V. Toshchevikov, M. Saphiannikova, G. Heinrich, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 5032.
- [11] O.V. Yaroshchuk, A.D. Kiselev, Yu. Zakrevskyy, T. Bidna, J. Kelly, L.-C. Chien, and J. Lindau, *Phys. Rev. E*, 68 (2003) 011803.
- [12] „Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals” Y. Zhao, T. Ikeda, Eds.; John Wiley & Sons, New York 2009.
- [13] Z. Sekkat, J. Wood, W. Knoll, W. Volksen, R. D. Miller, A. Knoesen, *J. Opt. Soc. Am. B* 14 (1997) 829.
- [14] J. P. Chen, F. L. Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* 32 (1999) 8572.
- [15] D. Sęk, E. Grabiec, A. Miniewicz, A. Sobolewska, *Proc. SPIE* 5724 (2005) 311.
- [16] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, A. Miniewicz, J. Jurusik, *Polym. Eng. Sci.* 48 (2005) 1755.
- [17] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, A. Miniewicz, *Opt. Mater.* 31 (2008) 405.
- [18] R. Węglowski, A. Kozanecka-Szmigiel, W. Piecek, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, *Optics Commun.* 400 (2017) 144.
- [19] R. Węglowski, A. Kozanecka-Szmigiel, W. Piecek, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, prezentacja plakatu: „Photonic devices based on photoaligned LC cells”, International School, Photonic integration: advanced materials, new technologies and applications, Erice, Włochy, 25.09-1.10. 2016.
- [20] P. Rochon, D. Bissonnette, A. Natansohn, S. Xie, *Appl. Opt.* 32 (1993) 7277.
- [21] D.S. Correa, M.R. Cardoso, V.C. Goncalves, D.T. Balogh, L.De Boni, C.R. Mendonca, *Polymer* 49 (2008) 1562.
- [22] C.R. Mendonca, U.M. Neves, L. De Boni, A.A. Andrade, D.S. dos Santos Jr., F.J. Pavinatto, S.C. Zilio, L. Misoguti, O.N. Oliveira Jr., *Optics Commun.* 273 (2007) 435.
- [23] E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, M. Kawalec, A. Sobolewska, A. Chamera, A. Miniewicz, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 8765.
- [24] T.C. He, C.S. Wang, X. Pan, C.Z. Zhang, G.Y. Lu, *Appl. Phys. B* 94 (2009) 653.
- [25] M.J. Kim, J. Lee, C. Chun, D.Y. Kim, S. Higuchi, T. Nakayama, *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007) 1753.
- [26] E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, B. Jarzabek, A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, B. Pura, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 631.
- [27] S.I. Kim, S.M. Pyo, K. Kim, M. Ree, *Polymer* 39 (1998) 6489.
- [28] M. Saphiannikova, V. Toshchevikov, *Journal of the SID* 23/4 (2015) 146.
- [29] A. Twaróg, R. Bacewicz, A. Kozanecka, W. Wrobel, F. Krok, I. Abrahams, *Physica Scripta*, T115 (2005) 318.
- [30] I. Abrahams, A. Kozanecka-Szmigiel, F. Krok, W. Wrobel, S.C.M Chan, J.R. Dygas, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1761.
- [31] F. Krok, I. Abrahams, M. Holdynski, A. Kozanecka-Szmigiel, M. Malys, M. Struzik, X.Liu, J.R. Dygas, *Solid State Ionics* 179 (2008) 975.
- [32] I. Abrahams, F. Krok, A. Kozanecka-Szmigiel, W. Wrobel, S.C.M. Chan, J.R. Dygas, *J. Power Sources* 173 (2007) 788.
- [33] I. Abrahams, X. Liu, S. Hull, S.T. Norberg, F. Krok, A. Kozanecka-Szmigiel, M.S. Islam, S.J. Stokes, *Chem. Mater.* 22 (2010) 4435.
- [34] A. Kozanecka-Szmigiel, D. Szmigiel, K. Switkowski, B. Pura, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, *Optica Applicata* 41 (2011) 777.

A. Kozanecka-Szmigiel