



Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Wrocławska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Prof. dr hab. inż. Andrzej Miniewicz  
Tel: +48(71) 320-35-00,  
*andrzej.miniewicz@pwr.edu.pl*

Wrocław, dn. 3.08.2018 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej  
Pani mgr inż. Agaty Budaszewskiej (z d. Siarkowska)

**pt. Przejrzalne struktury światłowodowe na bazie  
domieszkowanych ciekłych kryształów**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agaty Budaszewskiej zatytułowana „Przejrzalne struktury światłowodowe na bazie domieszkowanych ciekłych kryształów” wykonana została na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej w Zakładzie Optyki i Fotoniki i opublikowana w połowie 2018 roku w Warszawie. Promotorem rozprawy był Pan profesor dr hab. inż. Tomasz R. Woliński a rolę promotora pomocniczego pełnił Pan dr inż. Sławomir Ertman. Profesor Tomasz Woliński jest kierownikiem Zakładu Optyki i Fotoniki, który specjalizuje się w badaniach optycznych światłowodów w tym światłowodów strukturyzowanych i fonicznych oraz w badaniach właściwości fizykochemicznych i elektrooptycznych ciekłych kryształów. Zakład Optyki i Fotoniki ma na tym polu znakomite osiągnięcia naukowe i szeroką współpracę z ważnymi w świecie ośrodkami uniwersyteckimi i badawczymi.

Przedstawiana do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agaty Budaszewskiej jest rozszerzeniem nurtu badań prowadzonego od wielu lat przez pracowników i doktorantów Zakładu a związanego z badaniem właściwości światłowodów strukturyzowanych i fonicznych wypełnianych fazami ciekłokrystalicznymi. Autorka rozprawy przy tworzeniu swego dzieła aktywnie współpracowała z Profesorem Romanem Dąbrowskim z Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, z pracownikami Instytutu Optoelektroniki WAT, z pracownikami Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Pani Budaszewska nie ograniczyła swojej współpracy do krajowych ośrodków naukowych, gdyż współpracowała również z profesorem Kristiaanem Neytsem z Ghent University w Belgii podczas stażu w jego laboratorium oraz z profesorem

Jose Otonem z Universidad Politecnica de Madrid w Hiszpanii. Taka szeroka współpraca zawsze dodatnio wpływa na jakość i zakres badań prowadzonych w ramach doktoratu. Oryginalność i nowatorstwo ocenianej rozprawy polega na charakterystyce i badaniach właściwości światłowodów fonicznych szklanych i polimerowych z kanalikami powietrznymi wypełnianymi fazami ciekłokrystalicznymi domieszkowanymi nanocząstkami metalicznymi i organicznymi i na próbach uzyskania przełączania właściwości transmisyjnych światłowodów działaniem zewnętrznego pola elektrycznego. Badania światłowodowych struktur z wypełnieniem ciekłokrystalicznym fazą nematyczną modyfikowaną nanocząstkami, jakich podjęła się Pani mgr inż. Agata Budaszewska to cel ambitny naukowo ale również cel obarczony wysokim ryzykiem eksperymentalnym ze względu na trudności wypełniania kanalików domieszkowanymi cieczami i trudnościami związanymi z kontrolą uporządkowania fazy ciekłokrystalicznej wewnątrz nich. Dodatkowym wyzwaniem była chęć zbadania nowych fonicznych światłowodów polimerowych, które w obecności innej fazy organicznej okazały się być niestabilne chemicznie.

Układ rozprawy jest klasyczny. Rozprawa liczy 148 stron, zawiera 85 kolorowych i często wielosegmentowych rysunków, zdjęć oraz wykresów, 14 tabel i 179 pozycji bibliograficznych. Podzielona jest na 11 rozdziałów. W rozdziałach wstępnych znajdujemy cel i zawartość pracy, omówienie podstaw ciekłych kryształów i domieszkowanych ciekłych kryształów. Osobny rozdział poświęcony jest ciekłokrystalicznemu światłowodom fonicznym, co zamyka ok. 50 stronicowe wprowadzenie w dziedzinę i zakres tematyczny doktoratu. Opis badań własnych zaczyna się wraz z rozdziałem 5 charakteryzującym użyte w pracy światłowody foniczne, nematyczne ciekłe kryształy i nanocząstki, którymi były one domieszkowane. Następnie omawiane są zagadnienia związane z wpływem nanocząstek na uporządkowanie fazy nematycznej i na zmianę jej współczynników załamania. Liczące w sumie 30 stron rozdziały 9 i 10 wypełnione są omówieniem zasadniczych dla rozprawy badań właściwości transmisyjnych światłowodów dla różnych struktur, wypełnień i w obecności zewnętrznych pól elektrycznych modyfikujących dynamicznie ułożenie molekuł ciekłego kryształu. Rozprawę kończy rozdział 11 podsumowujący uzyskane wyniki i dyskutujący perspektywy dalszych badań.

Charakter rozprawy jest typowo eksperymentalny – obliczenia stanowią niewielki procent całości. Opis metod pomiarowych jest syntetyczny i dostarcza większości niezbędnych informacji o wykorzystanej do pomiarów aparaturze i budowie kluczowych dla doktoratu stanowisk pomiarowych. Rozprawa napisana jest z dbałością o szatę graficzną i język. Wydana została w formie niewielkiego formatu książkowego, co ułatwia jej czytanie w porównaniu do klasycznych rozpraw drukowanych w formacie A-4. Kolorowe zdjęcia i wykresy ułatwiają analizę omawianych wyników ale nie wszystkie z nich są klarowne i przejrzyste dla czytelnika.

Dorobek publikacyjny Pani mgr inż. Agaty Budaszewskiej jest zebrany w osobnym rozdziale bibliograficznym 12. Jest on dość pokaźny, gdyż obejmuje 8 wieloautorskich publikacji naukowych umieszczonych na liście Journal Citation Reports (w dwóch z nich doktorantka jest pierwszym autorem). Publikacje te ukazały się w latach 2013-2018 w takich branżowych czasopismach, jak: Journal of Lightwave Technology (IF = 3,671), Journal of Molecular Liquids (IF = 3,648), Beilstein Journal of Nanotechnology (IF = 3,13), Liquid Crystals (IF = 2,661), Optical Materials (IF = 2,238), Opto-Electronics Review (IF = 1,449),

Molecular Crystals and Liquid Crystals (IF = 0.571) oraz Acta Physica Polonica (IF = 0,43). Ponadto, Pani mgr inż. Agata Budaszewska była współautorką 6 publikacji konferencyjnych opublikowanych w całości w Proceedings of SPIE w latach 2012-2017 i jednej w Photonics Letters of Poland. Tak znaczący dorobek publikacyjny doktorantki należy ocenić bardzo wysoko, choć rozumiem, że jest to również dorobek i wysiłek twórczy Profesora Tomasza Wolińskiego i wielu innych członków Jego zespołu.

Do najważniejszych osiągnięć ocenianej rozprawy doktorskiej zaliczam:

1. Pionierskie prace nad wypełnieniem struktur światłowodów fonicznych nematycznymi ciekłymi kryształami zawierającymi nanocząstki metali (Ti, Au, Ag) i wykazanie możliwości przestrajania spektralnego transmisji światła przez takie struktury za pomocą pola elektrycznego.
2. Badania sposobów wypełnienia i stabilności fonicznych i mikrostrukturyzowanych światłowodów polimerowych domieszkowaną nanocząstkami fazą ciekłokrystaliczną.
3. Opracowanie metody poprawienia stabilności chemicznej mikrostrukturyzowanych światłowodów polimerowych poprzez wytworzenie dodatkowej warstwy buforującej za pomocą sieciowania polimeru światłem UV.
4. Zbadanie wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na charakterystykę transmisji światła w domieszkowanym nanocząstkami metalicznymi szklanym światłowodzie fonicznym.
5. Wykazanie, że można uzyskać przełączanie spektralne polem elektrycznym światłowodu fonicznego poprzez zmianę ułożenia molekuł ciekłego kryształu w mikrokanalikach światłowodu i uzyskać lepsze parametry pracy poprzez celowe domieszkowanie nanocząstkami metali.

Wymienione wyżej osiągnięcia potwierdzają słuszność postawionej na początku rozprawy tezy badawczej, że cyt. *“Możliwe jest poprawienie parametrów światłowodowych struktur fonicznych wypełnionych nematycznymi ciekłymi kryształami domieszkowanymi nanocząstkami metalicznymi. W szczególności, możliwe jest zwiększenie efektywności przestrajania przy użyciu zewnętrznego pola elektrycznego poprzez zarówno skrócenie czasów przełączania jak i obniżenie napięcia progowego w domieszkowanym ciekłokrystalicznym światłowodzie fonicznym”*.

Autorka rozprawy wykazała się zdolnością do samodzielnej konstrukcji kilku układów optycznych zarówno mikroskopowych jak i makroskopowych pozwalających na obserwację i analizę zjawisk zachodzących w światłowodach wypełnionych fazą ciekłokrystaliczną w obecności pola elektrycznego. W znakomitej większości przypadków pomiary i ich analiza są przeprowadzone z głębokim zrozumieniem zachodzących zjawisk statycznych i dynamicznych w sterowanych polem elektrycznym mikrostrukturyzowanych światłowodach.

Rolą recenzenta jest uważna i krytyczna lektura treści rozprawy w celu wyrobienia sobie opinii o doktoracie i jego poziomie naukowym a przy okazji podkreśleniu osiągnięć naukowych i zwróceniu uwagi na uchybienia merytoryczne i techniczne przedstawianego do oceny dzieła. Poniżej przedstawiam, listę szczegółowych uwag krytycznych do części teoretycznej rozprawy a później do części eksperymentalnej.

1. Moja uwaga ogólna do rozdziału 2 poświęconego opisowi właściwości termotropowych ciekłych kryształów jest taka, że jest to opis bardzo ogólnikowy i

- standardowy. W doktoracie z fizyki oczekiwałbym opisu bardziej precyzyjnego, zawierającego bardziej zaawansowane wzory matematyczne opisujące zjawiska a potrzebne później do ich analizy w konkretnych warunkach mikrostrukturizowanych światłowodów wypełnianych ciekłymi kryształami.
2. Pisząc o direktorze na stronie 17 winno się zaznaczyć, że nie jest to wektor jednostkowy lecz pseudowektor, gdyż nie posiada on zwrotu a definiuje jedynie kierunek ułożenia molekuł.
  3. Termotropowe ciekłe kryształy opisywane sposobem uporządkowania (por. str. 18) to nie tylko smektyki i nematyki ale również cholesteryki czyli nematyki chiralne. Niefortunne również jest określenie, że cyt. „*Istnieje kilkanaście rodzajów smektyków różniących się stopniem uporządkowania*”, powinno być raczej sposobem uporządkowania.
  4. Nie rozumiem zdania ze str. 19, cyt. „*Zmiana fazy może dotyczyć modulacji fazy bez zmiany polaryzacji światła padającego, opóźnienia fazy lub skręcenia polaryzacji w zależności od orientacji direktora*”. Modulacja to proces związany z jakimś periodycznym oddziaływaniem a faza światła może być w ciekłym kryształach zarówno opóźniana jak i przyspieszana, natomiast skręcenie polaryzacji to nie to samo co zmiana fazy.
  5. Na stronie 19, jest zdanie cyt., „*Większość molekuł ciekłokrystalicznych jest jednoosiowa, co oznacza, że ich właściwości fizyczne mogą mieć różne wartości w zależności od tego czy ich osie optyczne są ustawione równoległe czy prostopadle do direktora*.” Przecież, dla jednej molekuly nie można zdefiniować osi optycznej. Oś optyczna wynika z tensora współczynnika załamania i jako taka jest definiowana poprzez wartości makroskopowe (uśrednione po dużym zespole cząsteczek). Natomiast właściwości molekuł tylko słabo zależą od sposobu ich orientacji w ciekłym kryształach względem direktora.
  6. Na stronie 22 Autorka rozprawy, pisze, że cyt. „*ciekłe kryształy wykazują nietypowe właściwości takie jak anizotropia dielektryczna*”, moim zdaniem anizotropia dielektryczna jest bardzo typowa, nie wykazują jej tylko materiały amorficzne, ciecze i gazy. Niżej na tej samej stronie jest zdanie „*Znak anizotropii dielektrycznej jest silnie związany z oddziaływaniem zewnętrznego pola elektrycznego*”, mój komentarz jest następujący: znak anizotropii dielektrycznej nie zależy od pola jest właściwością uporządkowanego materiału. Natomiast prawdą jest, że znak anizotropii determinuje kierunek obrotu molekuł kalamitycznych względem kierunku linii sił pola elektrycznego  $E$ .
  7. W zdaniu na stronie 23, cyt. „*Stała dielektryczna jest również proporcjonalna do polarności molekuly ciekłokrystalicznej, gdzie polarność wzdłuż osi długiej jest zwykle większa niż wzdłuż osi krótkiej [3]*” tu chodzi nie o polarność tylko polaryzowalność (o tensor polaryzowalności  $\alpha_{ij}$ ). W kolejnym zdaniu, cyt. „*W wyniku zwiększania częstotliwości obrotu molekuł wokół ich osi długich mogą nie nadążać za zmianami pola elektrycznego, co spowoduje zmniejszenie odpowiedniej stałej dielektrycznej, a tym samym spadek wartości anizotropii dielektrycznej*.” Autorka chyba nie myślała o osi długiej cząsteczki lecz jej osi krótkiej, dotyczy to również dalszej dyskusji. Obrót wokół osi długiej jest bardzo szybki ok.  $10^{12}$  Hz. Wartość anizotropii dla każdej

eksperymentalne dostępnej częstości pola elektrycznego można zmierzyć dla komórek planarnej i homeotropowej dla natężeń pól, które nie wywołują reorientacji. Ponadto nie powinno się używać pojęcia stała dielektryczna tylko przenikalność dielektryczna, stała sugeruje wartość niezmienną a przenikalność elektryczna jest skomplikowaną funkcją częstości.

8. Niewłaściwy jest podpis pod rysunkiem 2.5, ten rysunek nie ilustruje anizotropii dielektrycznej tylko jej skutek i zwrot momentu obrotowego działającego na cząsteczkę.
9. Trudno dopatrzeć się logiki w zdaniu ze strony 24, cyt. „*Zjawiska nieliniowe ciekłych kryształów są wykorzystywane w optyce nieliniowej...*”.
10. Na stronie 25 Autorka pisze, cyt. „*Przykładem metody mechanicznej jest rubbing polegający na mechanicznym polerowaniu powierzchni orientującej w celu powstania mikrorowków* „, wg. współczesnych teorii to mit, „rubbing” powoduje ułożenie planarne osiowe ale same mikrorowki nie mają właściwości wpływania na kierunek ustawiania się molekuł, decydują czynniki na poziomie molekularnym i elektrostatyka.
11. Wymieniając azobarwniki stosowane w metodzie fotoorientacji, na str. 25, nie wystarczy podać akronim SD1 bez właściwej nazwy chemicznej lub choćby wzoru strukturalnego, barwników azowych jest bardzo dużo. Tu wypadałoby podać rodziny polimerów i barwników stosowanych w metodzie fotochemicznej orientacji podłoża.
12. Opisując na stronie 26 przejście Fréedericksza, należy tu i dalej używać prawidłowego nazwiska tego węgierskiego uczonego a nie wersji anglojęzycznej: Frederiks. Dalej na tej samej stronie, jest dyskusja której nie rozumiem, cyt. „*Z drugiej jednak strony, wartość napięcia progowego powinna maleć wraz ze wzrostem odległości między płytkami komórki, czyli wraz ze wzrostem warstwy ciekłokrystalicznej i zmniejszeniem się wpływu oddziaływań powierzchniowych.* „. Przecież, wartość napięcia progowego wg. wzoru (2.4) nie zależy od odległości  $d$  między elektrodami.
13. W równaniu (2.6) opisującym czas narostu  $\tau_N$  jest błąd, w mianowniku powinien być znak minus a nie plus. Minus prowadziłyby do ujemnych wartości czasu. A  $\Delta\epsilon$  to anizotropia dielektryczna a nie elektryczna.
14. Pisząc o azobarwnikach na stronie 30, cyt. „*Oświetlanie ... przy pomocy liniowo spolaryzowanego światła UV generuje ... anizotropową reakcję chemiczną*” , Autorka rozprawy stosuje bardzo duże uproszczenie a reakcja nie jest reakcją chemiczną tylko w grę wchodzi zjawisko fotofizyczne izomeryzacji typu *trans-cis*. Na tej samej stronie u dołu, opisując efekt domieszki nematyków barwnikami Autorka pisze „*zaobserwowano również obniżenie optycznego progu Frederiksa [52-54]. Jest to tzw. efekt Janossy’ego*”. Należałoby zdefiniować co to jest optyczny próg Frederiksa, bo to nie to samo co wcześniej opisywane zjawisko reorientacji pod wpływem wolnozmiennego pola elektrycznego oraz nie mogą się zgodzić, że azobarwniki działają tak jak efekt Janossy’ego, który był opisany dla antrachinonu i nie polegał na indukowaniu zmian konformacji cząsteczek. W zjawisku Janossy’ego wykorzystuje się różnicę momentów dipolowych cząsteczki

- w stanie podstawowym i wzbudzonym i nie przykłada się żadnego stałego napięcia.
15. W rozdziale 3.2 „Domieszkowanie polimerami” Autorka stwierdza, że cyt. *„metoda polimeryzacji ... pozwala na dokładne określenie momentu i stopnia polimeryzacji”*, o ile rozumiem pojęcie stopnia polimeryzacji to nie rozumiem pojęcia moment polimeryzacji.
  16. Opisując rodzaje nanomateriałów, na str. 35 Autorka stwierdza, że *„Materiały trójwymiarowe ..Posiadają strukturę elektronową, którą można opisać przy pomocy modelu gazów swobodnych”*. Może chodziło o model gazu elektronowego, ale to dotyczy tylko nanocząstek metalicznych. Proszę o wyjaśnienie na obronie o co chodzi w tym zdaniu.
  17. Opisując na stronie 36, półprzewodnikowe kropki kwantowe, Autorka pisze, cyt. *„Złapana wewnątrz cząstka emituje falę elektromagnetyczną, której długość zależy od rozmiaru nanocząstki.”* Proszę, również to wyjaśnić bo nie rozumiem o jaką cząstkę złapaną przez kropkę kwantową chodzi.
  18. Pobieżny, mało precyzyjny i zawierający kilka oczywistych błędów jest opis zjawisk zachodzących w nanocząstkach metali a w szczególności definicja plazmonów powierzchniowych i rezonansu plazmonowego. Opis tych wielkości i zjawisk bez jednego wzoru, schematu czy przykładu wydaje mi się zbyt ubogi jak na doktorat z fizyki, w szczególności, że grają one istotną rolę w interpretacji wyników uzyskiwanych w tej rozprawie. Moim zdaniem ten rozdział powinien zawierać bardziej szczegółowe wprowadzenie do plazmoniki, kosztem ogólnego opisu właściwości ciekłych kryształów.
  19. Nie rozumiem potrzeby opisu właściwości magnetycznych nanocząstek, przecież nie badano ich w rozprawie.
  20. Zdanie o nanocząstkach na stronie 42, cyt. *„Oprócz tego, pokrywanie nanocząstek specjalnymi ligandami pozwala na mieszanie ich z ciekłymi kryształami, bez wpływu na organizację molekuł tych ostatnich [85].”* jest zbyt optymistyczne. Rozmiar nanocząstki wraz z ligandami wielokrotnie przekracza rozmiar pojedynczej molekuly nematyka, poprzez obrót molekuly nematyka muszą zorganizować się wokół nanocząstki tak, by zminimalizować energię swobodną układu co odbywa się kosztem generowania defektów. I inny przykład, str. 43 cyt. *„Wraz ze wzrostem koncentracji nanocząstek metalicznych rośnie również anizotropia dielektryczna ciekłego kryształu...”*. Czy anizotropia dielektryczna rzeczywiście rośnie wraz z koncentracją nanocząstek? Moim zdaniem powinna maleć, jaki mógłby być mechanizm tego wzrostu?
  21. Przedstawiając wykres absorpcji dla nanocząstek złota (Rys. 3.8) należy napisać czy widma były mierzone w ciekłym kryształ w fazie nematycznej czy w innym izotropowym rozpuszczalniku (jakim?). Rezonans plazmonowy dla nanocząstki metalicznej zależy głównie od funkcji dielektrycznej metalu i funkcji dielektrycznej ośrodka. Począwszy od 150 nm kształt nanocząstek prawdopodobnie nie jest sferyczny albo włączają się efekty kwadrupolowe. Prezentowane widma nie są widmami absorpcji tylko ekstynkcji bo widać silne rozpraszanie.

Na tym kończę uwagi dotyczące ogólnego opisu teoretycznego choć mam ich znacznie więcej. Teraz chciałbym skomentować uzyskane w doktoracie istotne wyniki doświadczalne i ich interpretację.

1. Bardzo ciekawy i wcześniej mi nieznany jest proces domieszkowania ciekłego kryształu, tzw. izolacyjnymi nanocząstkami takimi, jak ZnO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> oraz Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, które wyłapując jony zwiększają oporność warstwy ciekłego kryształu (por. Rys. 3.11). Czy wiadomo na czym polega mechanizm wychwytywania jonów przez nanocząstki izolacyjne?
2. Ciekawie jest napisany rozdział dotyczący światłowodów fotonicznych i ich podział ze względu na dwa różne mechanizmy propagacyjne: klasyczny i związany z fotoniczną przerwą wzbronioną (PBG). W rozdziale tym zabrakło mi jednak, ważnego moim zdaniem, wykresu ilustrującego kluczową dla rozprawy zależność pomiędzy częstością kołową a wektorem falowym dla światłowodu fotonicznego PGB, jaki można znaleźć np. w podręczniku *Photonics Crystals*, Princeton University Press, 2008 (np. rys. 7 na str. 171, lub rys. 10 na str. 174). Na tych wykresach pokazany jest mechanizm powstawania wąskich szczelin spektralnych i modów defektowych w fotonicznej przerwie wzbronionej.
3. Na str. 58, znajduje się zdanie, cyt. „*Jeżeli zwyczajny współczynnik załamania ciekłego kryształu obniża się wraz ze wzrostem temperatury to przerwy fotoniczne zaczynają się przesuwac w kierunku krótszych długości fali ("blue shift").*” Obniżanie zwyczajnego współczynnika załamania jest rzadkością, wypadaloby napisać dla jakiego nematyka tak jest a ponadto, to nie jest ogólna prawda, przesuwanie się przerwy fotonicznej wynika z mikrostruktury światłowodu, współczynnika załamania z którego jest wykonany i kontrastu współczynników światłowodu i materiału wypełniającego mikrokapilary.
4. Opis domieszkowania ciekłych kryształów polimerami przedstawiony na str. 61, jest trochę nieprecyzyjny, cyt. „*Domieszki polimerowe są stosowane do wytworzenia sterowanych elektrycznie siatek holograficznych wewnątrz światłowodów fotonicznych. Istnieją dwa rodzaje takich siatek: holograficzne-dyspergowane w polimerze ciekłe kryształy (H-PDLC) oraz "siatki polikrypowe".*” Zwykle miesza się ciekły kryształ w różnych proporcjach z monomerem i po separacji faz fotopolimeryzuje. Natomiast H-PDLC to holograficznie (poprzez reakcję fotopolimeryzacji) wytworzony ciekły kryształ zdyspergowany w polimerze – powstaje periodyczna struktura siatkowa. To co Autorka rozprawy nazywa żargonowo siatkami polikrypowymi to prawdopodobnie metoda opisana w publikacji C. Umentona i N. Tabiryana (*Appl. Phys. Lett.* 93, 181115 2008) i nazwana skrótowo w języku ang. jako POLICRYSP (a więc siatki polikryspowe (!)). Warto by choćby krótko wyjaśnić na czym ta technologia polega i czym różni się od H-PDLC. Nie rozumiem też zdania na tej samej stronie mówiącego że siatka POLICRYSP miała za duży period, o ile mi wiadomo zarówno siatkę typu H-PDLC jak i POLICRYSP można wytworzyć o dowolnym periodzie, gdyż zależy to od kąta między interferującymi wiązkami.
5. W tabeli 1 na str. 65 wklejone są zdjęcia mikroskopowe przekroi poprzecznych światłowodów strukturyzowanych. O ile światłowód szklany wykonany jest precyzyjnie to światłowody polimerowe PC-1 i PC-2 charakteryzują się dość dużymi deformacjami, które mogą wpłynąć na rodzaj modów i szerokość przerwy wzbronionej. Przydałby się komentarz o doskonałości wytworzonych światłowodów polimerowych.

6. Bardzo ciekawy jest rozdział 6 zatytułowany „Polimerowe światłowody foniczne wypełnione domieszkowanym ciekłym kryształem”, pokazuje on jak trudne są początki rzeczywiście nowych badań – połączenie polimerowych strukturyzowanych światłowodów, wypełnienia ciekłym kryształem i domieszkowanie ciekłego kryształu. Bardzo pozytywnie doceniam ogromną pracę nad tworzeniem i charakteryzacją tych układów. Autorka zademonstrowała możliwość przestrajania transmisji za pomocą temperatury i pola elektrycznego. Podstawowym problemem z jakim Autorka się borykała była stabilność wykonanych struktur. Autorka poprawiała ją znacznie poprzez sieciowanie przy użyciu promieniowania rentgenowskiego oraz poprzez domieszkowanie ciekłego kryształu polimerem i usieciowaniem go światłem UV. Te zabiegi np. domieszkowany ciekły kryształ pozwoliły przedłużyć używalność próbek do 3 miesięcy, natomiast obecność warstwy buforującej do ok. 6 miesięcy oraz skróciły czasy przełączania pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego.
7. Mam pytanie do wyników zaprezentowanych w Tabeli 3 na str. 78, opisujących pomiary czasów przełączania transmisji światłowodów polem elektrycznym. Jak w prosty sposób można wytłumaczyć fakt, że czas relaksacji jest znacząco krótszy niż czas narastania w obecności pola elektrycznego? Zwykle jest na odwrót, pole przyspiesza reorientację (por. wzory (2.6) i (2.7) na stronie 27.
8. Ciekawy jest poglądowy Rys. 7.1 na str. 81, pokazujący schematycznie rozmieszczenie nanocząstek w ciekłym kryształe. Miałby on większą siłę oddziaływania, gdyby liczba i objętość nanocząstek w pokazywanym sześcianie była realna. Jeśli bok ma 1 mikrometr a nanocząstka tytanu średnicę 0.1 mikrometra, to na rysunku wielkość nanocząstki jest trzy razy za duża. Podobnie na rys. 7.1 b) średnica 6 nm wygląda na 30 -40 nm.
9. Czy strzałki na Rys. 7.3 oznaczają kierunek przepuszczania światła polaryzatora i analizatora? Jeśli tak, to rozjaśnienie na rys. 7.3 b nie sugeruje orientacji planarnej molekuł ciekłego kryształu w kapilarze. Jeśli nie, to strzałki są mylące, powinny być obrócone o kąt 45 stopni. Próbką z rys. 7.3 d nie jest ustawiona pod kątem 0 stopni - dlaczego? Problem krzyża polaryzacyjnego moim zdaniem dotyczy również rysunków 7.4, 7.5 i 7.6. Prosiłbym by na obronie ta kwestia została wyraźnie rozwiązana. Interpretacja wyników i sposób ułożenia molekuł w mikrokapilarach zależy od tego czy te pomiary zostały dobrze zinterpretowane. Chciałbym też usłyszeć skąd się biorą dwie ostre linie wewnątrz kapilary z orientacją homeotropową dla kąta  $\alpha = 0$  a ich brak dla kąta  $\alpha = 45$ ? Jaka jest interpretacja tych wyników?
10. Obliczenia numeryczne to bardzo silne narzędzie stosowane w fotonice, szkoda, że w tej rozprawie zastosowano je tylko w tak skromnym wydaniu. Mam pytanie do wyników zaprezentowanych na Rys. 8.1. Jaki model ułożenia ciekłego kryształu zastosowano w mikro-otworkach - planarny czy homeotropowy? Czy do obliczenia wartości  $\epsilon$  domieszkowanego ciekłego kryształu zastosowano przybliżenie Maxwell-Garnet'a czy jakieś inne?
11. Na str. 90 napisano, że cyt. „Do wyznaczenia współczynników załamania została użyta metoda klina polegająca na pomiarze pozycji światła odbitego od komórki klinowej wypełnionej badanym domieszkowanym ciekłym kryształem.” O ile znam tę metodę to analizuje się w niej światło nie odbite lecz ugięte na klinie.
12. Wykresy zależności efektywnego współczynnika załamania od długości fali przedstawione na Rys. 8.3, nie są dla mnie klarowne. Jak zdefiniowano  $n_{eff}$ ? Jakiego



- modelu użyto? Czy z wykresu  $n_{\text{eff}}(\lambda)$  ma wynikać położenie przerw wzbronionych? Jak czytać ten wykres, gdzie leżą przerwy fotoniczne? Co i w którą stronę się przesuwają?. Przerwę fotoniczną widać na wykresie  $\omega(k)$  ale tego wykresu brakuje.
13. Ciekawe są wyniki pomiarów przemian fazowych w domieszkowanych układach ciekłokrystalicznych przeprowadzone zarówno w termostatowanych standardowych komórkach ciekłokrystalicznych jak i mikrokapilarach pod mikroskopem polaryzacyjnym. Wydaje mi się, że przedstawione na Rys. 9.2 zdjęcia mają prawidłowo ustawiony krzyż polaryzacyjny i ich interpretacja jest dla mnie zrozumiała.
  14. Na str. 96 i 97 dyskutowane są temperatury przemian fazowych układów czystych i domieszkowanych. Moim zdaniem tą techniką nie da się uzyskać takiej precyzji pomiaru temperatury przejść fazowych (dokładność do  $0.001^\circ\text{C}$ ) jak to podano w rozprawie, cyt. „ $T_{NI\_Ti}=43,502^\circ\text{C}$  oraz  $T_{NI\_Ag}=43,558^\circ\text{C}$  dla 0,1%, 0,3%, wt”. Wskazany byłby komentarz odnośnie uzyskanej dokładności. Na str. 97 napisano, że cyt. „Otrzymane wyniki eksperymentalne pokrywają się z obliczeniami wykonanymi na podstawie wzoru (9.1)” ale nie pokazano żadnej korelacji eksperymentu z przewidywaniami wzoru (9.1).
  15. Przejścia fazowe w światłowodach fotonicznych wypełnionych ciekłymi kryształami obserwowano również poprzez pomiar transmisji światłowodów w funkcji temperatury co opisano w rozdziale 9.2. Autorka włożyła również wiele wysiłku by zaobserwować widma transmisyjne światłowodów fotonicznych napełnionych ciekłym kryształem domieszkowanym nanocząstkami metalicznymi. Zaobserwowano mocno zmienione widma transmisji, bogate w szereg wąskich linii, jednakże zabrakło mi systematycznej analizy obserwowanych zmian i porównań z tym co wiadomo z teorii. Nie podjęto próby jednoczesnego pomiaru widma światła rozpraszanego, tzn. pod kątem  $90^\circ$  do osi światłowodu, to widmo winno być dopełnieniem tego, co jest transmitowane.
  16. Duże nagromadzenie widm na rysunkach od 9.7 do 9.17 jest trudne do analizy, dobrze że Autorka w rozdziale 9.3. pt. „Zestawienie otrzymanych wyników” je podsumowała i wyciągnęła wnioski z pomiarów.
  17. Ostatni 10 rozdział pracy eksperymentalnej prowadzonej w ramach doktoratu dotyczy przełączania transmisji światłowodów polem elektrycznym, co umożliwi ich wypełnienie domieszkowanymi ciekłymi kryształami. Autorka samodzielnie zbudowała układ eksperymentalny (Rys. 10.1) i wykonywała badania szybkości przełączania transmisji pod wpływem zmiennego pola elektrycznego. Wyniki porównywano z pomiarami szybkości przełączania odpowiednio skonstruowanych komórek płaskich z tymi samymi wypełnieniami. Czasy przełączania typowo wynosiły kilkadziesiąt milisekund przy użyciu lasera emitującego światło o długości fali 532 nm. Zaobserwowano, że zależą one również od użytego źródła światła. Dla światła monochromatycznego czerwonego ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) czasy przełączania w polu elektrycznym malały nawet o jeden rząd wielkości. Przydałby się komentarz dlaczego czas przełączania zależy od tego jakim światłem się próbuje to przełączać, i to nawet dla czystego 6CHBT (por. Tabela 12)?. Jaki mechanizm może za to być odpowiedzialny?. Nie rozumiem tego zachowania i na obronie oczekiwałbym pokazania przebiegów oscyloskopowych przełączania dla tego samego układu i światła 532 nm i 633 nm w tej samej skali czasowej z prośbą o interpretację tego zjawiska.
  18. W podrozdziale 10.2.2 Autorka rozprawy opisała badania zależności napięcia progowego Freedericksza od składu mieszaniny ciekłokrystalicznej. Badania wykazały, że próg Freedericksza spada z wartości  $2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$  dla niedomieszkowanego 6CHBT do wartości

1.6 V/ $\mu\text{m}$  dla 0.5 % domieszkowanego nanocząstkami Ag. Jest to duża zmiana, która mogłaby wynikać z rezonansu plazmowego nanocząstek metalicznych, ale Autorka rozprawy zbadała taką możliwość i ją wykluczyła, co opisała na stronie 131.

Wybrane uwagi techniczne:

1. Imię botanika Reinitzera to Friedrich a nie Fredrich (por, str. 18).
2. Rys. 3.6 ma niewłaściwy podpis: „*Schemat syntezy nanocząstek metodami top-down...*”, słowo synteza określa składanie a w metodzie „top-down” mamy raczej rozdrabnianie.
3. Na wykresie 3.8 zamiast słowa „superparamagnetyczne” użyto „superparaagnetyczne” a słowo koercja należy zastąpić słowami: pole koercji.
4. Na stronie 56 przy opisie technologii wypełniania światłowodów fotonicznych fazą ciekłokrystaliczną pojawia się zdanie, cyt. „*Następnie wypełnia się kapilarę rozcieńczonym polimerem przy pomocy sprzężonego ciśnienia.*”, nie bardzo rozumiem co to znaczy.
5. Analiza wykresów na Rys. 4.6 na str. 60 jest utrudniona poprzez zastosowanie odcieni szarości zamiast kolorów. Dla celów rozprawy warto by je przerysować lub wyraźnie strzałkami oznaczyć linie dotyczące różnych napięć.
6. Niektóre nazwy związków chemicznych podane są w języku polskim a niektóre w języku angielskim, np. „*6CHBT (4-(trans-4'-n-hexylcyclohexyl)- isothiocyano-benzene)*” i kilka innych.
7. Opisując mieszaninę E7, na str. 66 Autorka zaznacza, że cyt. „*E7... Nie ma właściwości hydroskopowych*”, chyba chodzi o właściwości higroskopowe? Struktura przedstawiona na Rys. 5.2 b), ma niewłaściwe kąty hybrydyzacji wiązań chemicznych.
8. W podpisie do Rys. 5.3 użyto „*Współczynniki załamania ... dyspersyjne*”, powinno być dyspersja współczynników załamania.
9. Na str. 69, jest zdanie „*W tym celu nanocząstki zostały sfunkcjonalizowane dodekanotiolem, który wytworzył hydrofobową warstwę na powierzchni molekuł ciekłokrystalicznych.*”, to oczywista pomyłka, ta warstwa powstaje na powierzchni nanocząstek metalicznych.
10. W podpisie do Rys. 7.6 użyto sformułowania, cyt. „*6CHBT domieszkowanym 1% roztworem złota*”. Co oznacza domieszkowanie 1% roztworem złota, chyba chodzi o to że domieszkowanie nanocząstkami złota daje 1% roztwór koloidalny Au w 6CHBT?

Chciałbym podkreślić, że praca jest bogata w wyniki eksperymentalne i porusza szereg istotnych dla współczesnej fotoniki problemów łącząc świat nanocząstek metalicznych z właściwościami transmisyjnymi strukturyzowanych światłowodów fotonicznych. Moje zapytania i komentarze należy rozumieć jako część dyskusji akademickiej, którą będziemy kontynuować na obronie. Szerokie spektrum zastosowanych metod badawczych i dorobek naukowy jej Autorki doskonale świadczą o poziomie tej rozprawy i doświadczeniu eksperymentalnym jakie nabyła.

**Stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Agaty Budaszewskiej jest dziełem oryginalnym, wartościowym a uzyskane wyniki stanowią istotny wkład w rozwój optoelektroniki aktywnych światłowodów o przestrajalnych polem elektrycznym właściwościach.**

**Ponadto stwierdzam, że recenzowana rozprawa jak i dorobek naukowy jej Autorki spełniają warunki ustawowe (artykuł 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r.) i normy**

**akademickie dla prac doktorskich. Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Agaty Budaszewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Andrzej Miniewicz

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'A. Miniewicz', written in a cursive style.

Wrocław, dn. 3.08.2018 r.