



Wrocław, 14.11.2023 r.

dr hab. inż. Anna Łukowiak, prof. INTiBS PAN
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk
Oddział Spektroskopii Optycznej

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Martyny Janeczko

pt. „Wpływ agregacji wybranych barwników organicznych na właściwości luminescencyjne i emisję światła laserowego”

wykonanej pod kierunkiem

prof. dr. hab. inż. Jarosława Myśliwca oraz dr hab. Joanny Cybińskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży w obszarze badań podstawowych z zaznaczonymi aspektami aplikacyjnymi układów na bazie barwników organicznych, których agregacja ma wpływ na ich właściwości luminescencyjne. Praca przedstawia głównie badania eksperymentalne z wprowadzonymi elementami symulacji dla wybranego kationu barwnika i obejmuje zakres otrzymywania i charakterystyki spektroskopowej w obszarze liniowych i nieliniowych właściwości optycznych kilku struktur barwników w różnych postaciach i środowiskach: roztworach, organicznej matrycy polimerowej, rezonatorach typu WGM (*whispering gallery mode*, mody galerii szeptów) w układach na bazie organicznych substancji naturalnych oraz krystalitów.

Jak zaznaczono w streszczeniu, praca powstała głównie dzięki współpracy między Instytutem Materiałów Zaawansowanych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej a Zakładem Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Jest to rozprawa wnosząca o nadanie stopnia doktora w dziedzinie Nauki inżynierijno-techniczne w dyscyplinie Inżynieria materiałowa.

Mgr inż. Martyna Janeczko podjęła się wykorzystania wybranych technik spektroskopii optycznej do opisanego zjawiska agregacji kilku barwników luminescencyjnych w różnych środowiskach w celu określenia zakresu i możliwości kontrolowania zachodzących procesów. Agregacja cząsteczek organicznych mająca wpływ na ich właściwości luminescencyjne jest dobrze poznana, gdyż może mieć między innymi ogromny wpływ na niepożądane wygaszanie emisji barwników. Zaproponowana tematyka badawcza pozwala przyrzeć się tym procesom po raz kolejny wykorzystując takie zjawiska jak wzmocniona emisja spontaniczna, laserowanie randomiczne, generacja trzeciej harmonicznej światła, czy rezonans WGM. Wykorzystanie wybranych technik

eksperymentalnych poszerza wiedzę o możliwościach charakterystyki układów tego typu a uzyskane wyniki mogą w następstwie prowadzić do ich aplikacji. Przykładowo, optymalizacja unikalnego zjawiska rezonansu typu WGM w proponowanych strukturach może w dalszej perspektywie posłużyć do opracowania nowych materiałów w obszarze fotoniki, na przykład do zastosowań czujnikowych.

Zasadnicza część rozprawy doktorskiej to ponad 120 stron obejmujących takie części jak *Wprowadzenie*, *Wstęp teoretyczny*, *Część eksperymentalna* zawierająca *Materiały i metody* oraz *Wyniki*, a także *Wnioski i perspektywy badań*. Uzupełnieniem całości jest spis cytowanej literatury, wykaz najważniejszych osiągnięć Doktorantki, streszczenia oraz spis akronimów.

Odczytanie motywacji do przygotowania niniejszej rozprawy nie następuje trudności. Autorka jasno przedstawia tezę i określa techniki eksperymentalne mające posłużyć do jej udowodnienia. Natomiast sama lektura rozprawy pozwala zorientować się w istocie i znaczeniu poruszanych zagadnień.

Wstęp teoretyczny opisuje wybrane związki, zjawiska i techniki spektroskopowe. I tak, wprowadzenie zawiera informację o procesach absorpcji i relaksacji układów, solwatochromii, agregacji barwników organicznych i rodzajach agregacji w badanych molekułach, wybranych procesach wzmacniania światła oraz nieliniowych efektach optycznych. Wszystkie te zagadnienia są ściśle związane z tematyką pracy i zostały właściwie dobrane, żeby pomóc zrozumieć wyniki opisywane w kolejnych rozdziałach. Ta część zawiera też liczne odniesienia literaturowe (151 pozycji). Dobór oraz sposób przedstawienia powyższych informacji świadczy o dobrym przygotowaniu Autorki do rozważań prowadzonych w dalszej części pracy i wskazuje na znajomość zagadnień będących podstawą prowadzonych badań.

Poszczególne rozdziały części eksperymentalnej zawierają na początku zwięzłą informację o ich zawartości a zakończone są krótkimi podsumowaniami, co ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z treścią pracy. Pomocne są również rysunki i tabele odpowiednio opracowane i przedstawione przez Autorkę. Natomiast część rysunków (wykresów) przedstawiających podobne zagadnienia warto byłoby połączyć i przedstawić na jednym, co ułatwiłoby porównywanie poszczególnych wyników (na przykład Rys. 6.1.1-6.1.3 lub 6.1.4-6.1.6). Do lepszego poruszania się po tekście zabrakło spisu wszystkich tabel i rysunków. Ponadto, ponieważ różne barwniki były testowane w odmiennych układach, warto byłoby umieścić w tekście tabelę przedstawiającą zbiorczo wszystkie materiały. Z uwag edytorskich wskazałabym też częsty brak wyjaśnienia w głównym tekście używanych skrótów lub akronimów (przykładowo WGM na str. 7, BSA i DPP na str. 25, RL na str. 37, THF na str. 58). Czytelnik zmuszony jest niekiedy rozszyfrowywać je wracając do ich spisu znajdującego się na początku opracowania, tymczasem spis taki powinien być tylko elementem dodatkowym.

Początek Rozdziału 5 *Materiały i metody* przedstawia zasadnicze informacje dotyczące badanych barwników – cyjaninowych, ksantenowych i pirolo-pirolu. Autorka podaje ich nazwy, wzory strukturalne, różnice w budowie cząsteczek w poszczególnych grupach i informacje o ogólnych właściwościach i zastosowaniach. Dla wybranego kationu C1 (1'1'-dimetylo-3,3,3',3'-tertrametyloindokarbocyjaninowego) pokazano też serię wyników obliczeniowych. Przywołana w tym miejscu „druga grupa” barwników nazwana jest nieco na wyrost, gdyż zawiera tylko jeden barwnik – Rodaminę 6G (Rh6G). Podrozdziały dotyczące preparatyki materiałów świadczą o dobrym warsztacie eksperymentalnym Doktorantki pozwalającym na dobór różnych optycznie aktywnych systemów do określonych testów. Podane informacje nie dotyczą syntezy samych barwników, co, jak rozumiem, nie było w zakresie prowadzonych prac. Na końcu tej części przedstawione są układy pomiarowe, z których korzystano przy badaniu poszczególnych procesów wzmacniania światła.

Niestety nie wszystkie zawarte tu opisy są wyczerpujące i przedstawione w formie pozwalającej na pełne odtworzenie eksperymentów. Z braków w tej części wymienić można nieokreślone pochodzenie Rh6G i, co ważne, długości fal wykorzystywanych do wzbudzenia niektórych układów (np. w pomiarach emisji spontanicznej). W opisie krystalizacji cyjanin (Rozdział 5.6) najwyraźniej pomyłone zostały cyjaniny z cyklodekstrynami. Nie wiadomo co było rozpuszczalnikiem w przygotowanym roztworze skrobi. W rozdziale 5.3 pojawia się informacja o wykorzystaniu cyklodekstryn w preparatyce cienkich filmów – nie jest tu jasne jaką rolę pełnią cyklodekstryny a ich zastosowanie wyjaśnia się dopiero w Rozdziale 8.1. Taką informację dobrze byłoby podać wcześniej.

Część prezentująca wyniki to ponad 50 stron tekstu podzielonego na trzy rozdziały opisujące kolejno właściwości cyjanin i pirolo-pirolu w roztworach i cienkich warstwach polimetakrylanu metylu (PMMA) oraz barwników w różnych układach w kontekście możliwych zastosowań. Poszczególne zestawy danych są dość skrupulatnie opisywane i przedstawiane są kolejne wnioski wynikające z prowadzonych badań. Podrozdział 8.1 opisujący kompleksowanie cząsteczek Rodaminy 6G cyklodekstrynami oraz wyhodowanie z nich mikrokryształów potraktowałabym bardziej jako ciekawostkę niż integralną, nieodzowną część rozprawy doktorskiej.

Tekst jest zrozumiały i tworzy logiczną całość. Niestety pojawiające się liczne błędy, głównie stylistyczne, ale też literówki, utrudniają swobodne czytanie. Część wyrażen jest tak sformułowana, że czytelnik musi domyślać się przekazu, który nie jest jednoznaczny. Dla przykładu:

- „Dla mocno rozcieńczonych roztworów, zależność A od c jest liniowa, jednakże wraz ze wzrostem stężenia wzrasta asocjacja cząsteczek i może już być niemożliwe do zastosowania.” (str. 14);
- „Strącanie agregatów jest możliwe poprzez zastosowanie mieszaniny rozpuszczalników w pełni mieszających się ze sobą, z których jeden powoduje rozpuszczanie barwnika, drugi odwrotnie, luminofor nie z nim roztworu.” (str. 25).

Inne przykłady to błędy gramatyczne takie jak:

- „Kontrolując to zjawisko możliwe jest przestrajanie długości fali emisji, jak i jej charakter z pojedynczego pasma na podwójne (DSE ang. Dual State Emission)), co umożliwi ich zastosowanie np. jako sensorów” (str. 7);
- „właściwości fotofizycznych wytworzonych układów zawierających barwnikami w formie zagregowanej” (str. 9);
- „Innym możliwym podziałem laserów jest na pracy ciągłej i impulsowe.” (str. 33);
- „fala elektromagnetyczna przemieszczające się w takim ośrodku jest koherentne” (str. 36)

oraz literówki i pomyłki: „świtało”, „stosunek”, „whospering”, „uroszczonej”, „zbudzającej”; współczynnik B_{21} zamiast B_{12} w komentarzu do równania 3.4; „Przejście laserowe na drodze emisji wymuszonej następuje z poziomu A do E” zamiast „A do G” (komentarz do rysunku 3.2.2(1)); długość trwania impulsu lasera Nd:YAG/YVO4 raczej nie wynosiła 30 s (str. 65); nie ma Tabeli 4.5.2 podanej na stronie 95 (powinna tu być raczej Tabela 5.5.1); Rozdział 6.5 opisuje przypadek wytrącania agregatów C2 z wykorzystaniem KI natomiast podpis Rysunku 6.5.1 przywołuje barwnik C1; Rozdział 7.2 podaje dwa różne zakresy szerokości połowkowych tych samych pasm (3–10 nm lub 4–10 nm); Rysunek 8.1.4 ma zły opis; „w tabeli 5.5.1” powinno być „w tabeli 5.6.1” (str. 111).

Wreszcie w podsumowaniu Rozdziału 6.1 wspomniane są badania generacji drugiej harmonicznej, których niniejsza praca nie zawiera. Podobnie, Rozdział 8 nie przedstawia „metody detekcji rozpuszczalników poprzez formowanie się agregatów w roztworach oraz wzbudzenie ich

światłem laserowym, otrzymując wzmocnioną emisję spontaniczną” jak napisano we wstępie. Czy brak jest Rozdziału 7.1 *Detekcja rozpuszczalników* wspomnianego na str. 112. W kilku miejscach Doktorantka użyła niefortunnych określeń takich jak „przy najdłuższych falach”, „zbliżonej zeru”, „przeszkody sferyczne”, „do całkowitego roztworzenia” (powinno być raczej rozpuszczenia), „warstwa emituje z dwóch pasm”. Część z powyższych błędów wynika zapewne z nienależytej staranności w przygotowaniu ostatecznej wersji pracy i wielu z nich można było uniknąć, co poskutkowałoby przyjemniejszą lekturą.

W moim odczuciu, nieprecyzyjne lub zbyt generalne określenia i wnioski są głównym mankamentem tej pracy. Zaczynając od prostych niedopowiedzeń jak w zdaniu na str. 8: „Pomiary wykonane zostały dla cienkich filmów polimerowych wykonanych z zastosowaniem PMMA.”, które powinno zawierać informację o domieszkowaniu warstw barwnikami, po błędne podsumowania obserwowanych zmian w widmach barwników. Jako przykład można wskazać krótki, bo trzyzdaniowy akapit ze strony 99: „Zwiększająca się ilość barwnika BNPP1 w cienkiej warstwie prowadzi do przesunięcia maksimum długości fali emisji z 420nm do 447nm (Rysunek 7.1.1, (1)) [w tym wypadku nie następuje przesunięcie a zmiana intensywności poszczególnych składowych pasma, co skutkuje dominującą intensywnością emisji przy innej długości fali]. Dodatkowo występujące trzy pasma emisji mają różny wkład w emisję w zależności od stężenia warstwy [powinno być „od stężenia barwnika w warstwie”]. Obserwowane jest przesunięcie długości fali emisji w kierunku czerwieni [tak, ale tylko dla stężenia 3%] oraz wystąpienie trzeciego pasma emisji związane jest z formowaniem się agregatu [trzecie pasmo jest widoczne również dla najmniejszego stężenia tylko jego intensywność jest wyraźnie mniejsza]”. Zazwyczaj są to drobne pominięcia niektórych danych lub informacji stąd pojawiają się takie sformułowania jak poniżej.

- „Dla mniej polarnych molekuł barwnika obserwowany jest wzrost wartości całki intensywności pierwszego pasma widma wraz ze zwiększającą się wartością polarności rozpuszczalnika. Jednakże, w przypadku gdy badana była pochodna najbardziej polarna ze wszystkich analizowanych w tym rozdziale, C3, zależność była odwrotna, wraz z jej wzrostem wartość ta malała.” Tymczasem dla C2 również zaobserwowano spadek IA dla barwnika w wodzie.
- „Ciekawą zależnością po raz kolejny wykazują się roztwory wodne, ponieważ charakteryzują się znacznym przesunięciem w kierunku niebieskiego, umożliwiając emisję światła o długościach fali kolejno dla roztworu C1-562nm, C2-563nm, C3-566nm.” – wartości te nie pokrywają się z danymi w Tabeli 6.1.2. Patrząc na tą samą tabelę i dane dla FWHM oraz IA trudno się zgodzić ze stwierdzeniami, że „Wartości FWHM dla poszczególnych obu maksimów wykazują tendencję malejącą. Całka intensywności ulega zmniejszeniu dla pierwszego pasma, jednocześnie dla drugiego rośnie.” – zależności takie są prawdziwe tylko dla wybranych układów. Stąd też niewłaściwe będzie podsumowanie „szerokości połówkowe przedstawione w Tabeli 6.1.2 wykazują tendencję spadkową dla wszystkich badanych pochodnych dla obu maksimów”.
- W dalszym opisie przypadku cyjanin czytamy „Relatywna intensywność oraz szerokość pierwszego pasma [absorpcji] wzrasta wraz z wydłużeniem się łańcuchów bocznych podstawionych w molekułe cyjaniny, co jest bardzo dobrze widoczne na przykładzie roztworów THF (Rysunek 6.1.7)”. Ale patrząc na dane zebrane w tabeli 6.1.1, zmiany szerokości połówkowej wskazanego pasma wynoszą kolejno 71,4 – 70,75 – 71,37 nm, czyli nie można tu mówić o tendencji wzrastającej.
- W opisie wydajności kwantowych (str. 84-85) trudno się zgodzić ze stwierdzeniem, że wartości progów laserowania „są najwyższe dla najniższych stężeń, co jest spowodowane najmniejszą

ilością barwnika w warstwie, i wymusza konieczność większego pompowania.” I dalej: „Zwiększenie progu laserowania przy najwyższym badanym stężeniu wynoszącym 3% w/w cyjaniny C3:PMMA może być spowodowane zwiększoną ilością barwnika, którą trzeba napompować, aby nastąpiła emisja.” – zwiększenie progu laserowania zaobserwowano również dla C2. Nie znajdujemy natomiast wyjaśnienia jak można wytłumaczyć przypadek barwnika C1 o stężeniu 2%, gdzie próg laserowania był najwyższy i wyniósł 82 mJ/cm² dla agregatu.

- Podsumowanie dla pirolo-pirolu: „podczas charakterystyki zjawiska laserowania randomicznego zostało zaobserwowane zawężenie szerokości połówkowych wraz ze wzrostem stężenia oraz zmniejszanie się progów laserowania” – stwierdzenie jest prawdziwe, ale dotyczy tylko jednego z dwóch barwników (BNPP1).
- Rysunki 8.1.6 czy 8.1.7 zawierają po dwa wykresy z takim samym opisem – nie jest jasne jaka jest między nimi różnica.
- Nie wiadomo do końca jaki barwnik jest testowany w układzie oleju z wodą – czy C1 jak w opisie Rys. 8.2.6 czy C2 jak wynika z Rozdziału 5.7.
- Jedno z podsumowań nie znajduje w moim przekonaniu potwierdzenia w prezentowanych wynikach a mianowicie stwierdzenie, że „Agregaty barwników mogą się również formować poprzez wzrost lepkości otoczenia, co zostało udowodnione w rezonatorach kulistych w oleju z barwnikiem cyjaninowym wewnątrz.”.

Mam jeszcze kilka drobnych uwag do podanych w tekście informacji.

- W legendzie Rys. 1.1.1 zaznaczono, że linie proste oznaczają procesy radiacyjne – do procesów tych musiałaby się też zaliczać absorpcja (A) zaznaczona czarnymi liniami.
- Pojawił się błąd w opisie solwatochromii: „(...) możemy wyróżnić dwa rodzaje solwatochromii: dodatnią i ujemną. W pierwszym przypadku wzrost polarności rozpuszczalnika powoduje przesunięcie batochromowe (w kierunku fal dłuższych), w ujemnej efekt jest odwrotny, spadek polarności powoduje przesunięcie w kierunku fal krótszych-hipsochromowe.”
- Podpis rysunku 2.1.1 nie podaje litery „G” jako symbolu poziomu podstawowego.
- Czy transmitancja (T) jest „stałą wykorzystywaną do charakterystyki materiałowej”?
- „Konwersja wewnętrzna (...) dotyczy przejść ze stanów o tej samej multipletowości (S2→ S1 lub T2→ T1)”. Czy w wyniku tego procesu rzeczywiście „dochodzi do dezaktywacji stanów wzbudzonych w układzie”?
- Przejście zaznaczone na diagramie Jabłońskiego jako ISC to przejście międzysystemowe, *intersystem crossing*, jak wskazywałby akronim czy *intramolecular charge transfer* jak podano na str. 15 i w spisie akronimów?
- W niektórych opisach widm brakuje jednoznacznego przypisania pasm do form monomeru i dimerów jak na przykład w rozdziale 6.1. Z drugiej strony bardzo pomocne i dobrze obrazujące opisywane agregaty są schematyczne ryciny form barwnika (monomerów, dimerów, agregatów wyższego rzędu) przedstawiane na wybranych widmach, np. w Rozdziale 6.2 i 8.

Wśród głównych zagadnień, o których wyjaśnienie lub skomentowanie prosiłabym Doktorantkę są następujące kwestie:

1. Ponieważ niejasny jest opis i komentarz do rysunku 2.3.1 (*Schemat poziomów energetycznych dla różnych agregatów Rodaminy 6G*, str. 25) z prawdopodobnie błędnie podpisanymi przypadkami D, będę prosiła o jego wytłumaczenie.

2. Bodajże w całej pracy „widma absorpcji zostały przedstawione jako zależność znormalizowanej absorpcji od długości fali” – co Doktorantka ma na myśli pisząc o „znormalizowanej absorpcji” i dlaczego widm nie przedstawiono jako zależności absorpcji od długości fali?
3. Rysunek 7.1.1 (2) – jak można byłoby wytłumaczyć odstępstwo od obserwowanej dla próbek tendencji zmian w pasmach emisji dla BNPP2 o stężeniu 3%?
4. Wysoka stabilność optyczna materiału wspomniana jest jedynie w przypadku Rh6G kompleksowanej cyklodekstrynami (str. 108). Jak natomiast przedstawia się stabilność innych badanych barwników i materiałów? Jest to zagadnienie niezmiernie ważne w przypadku zastosowań a w pracy nie zostało ono poruszone.
5. Czy można byłoby obniżyć progi laserowania i zwiększyć wydajność kwantową wykorzystując te same barwniki, ale mierzone w innych układach, np. o innej geometrii, w innej matrycy polimerowej, itp.?

Dla podniesienia walorów pracy, szkoda że:

- nie wykonano pomiarów dla różnych stężeń barwników, np. w testach cyjanin z cyklodekstrynami;
- nie przygotowano dedykowanego rysunku 8.1.1 a zaczerpnięto go z pracy [12] (w tej wersji pokazane są dodatkowe widma Rh6G skompleksowanej sacharozą nie opisane w treści rozprawy), w związku z czym ten, podobnie jak kolejny, rysunek pojawia się w wersji anglojęzycznej;
- w Rozdziale 8.2 nie zobrazowano mierzonego układu roztworu oleju z barwnikiem w wodzie, mimo że aż trzy rysunki zamieszczone w pracy przedstawiają zdjęcia mikroskopowe drugiego z rezonatorów WGM – granule skrobi z Rh6G.

Podsumowując, rozprawa niewątpliwie zawiera cenne dane wprowadzające nowe informacje do ważnego tematu badań optycznych barwników organicznych. Mgr inż. Martyna Janeczko posiada ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie inżynierii materiałowej potrzebną między innymi do określenia problemu badawczego, doboru odpowiednich technik eksperymentalnych oraz przeprowadzenia analizy wyników. Nie ustrzegła się błędów przy pisaniu i redagowaniu tekstu, ale te pojawiają się w większości dysertacji. Należy także wspomnieć, że część prezentowanych wyników została dotychczas opublikowana w dwóch znaczących czasopismach (*Optical Materials* i *Organic Electronics*) w trzech artykułach, w których Pani Janeczko jest współautorem.

W moim przekonaniu, recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Dlatego wnoszę o dopuszczenie przez Wysoką Radę Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Wrocławskiej Pani mgr inż. Martyny Janeczko do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

