

Toruń, 15 listopada 2023

Dr hab. Anna Zawadzka, prof. UMK
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Katedra Fizyki Stosowanej

**Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Martyny Janeczko
pt. „Wpływ agregacji wybranych barwników organicznych
na właściwości luminescencyjne i emisję światła laserowego.”**

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Martyny Janeczko pt.: „Wpływ agregacji wybranych barwników organicznych na właściwości luminescencyjne i emisję światła laserowego” została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Jarosława Myśliwca w Instytucie Materiałów Zaawansowanych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej oraz dr hab. Joanny Cybińskiej w Zakładzie Chemii Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Praca ta była realizowana w ramach uczestnictwa w projekcie BioTechNan – Program Interdyscyplinarnych Środowiskowych Studiów Doktoranckich KNOW z obszaru Biotechnologii i Nanotechnologii. Badania przeprowadzone w ramach rozprawy były częściowo finansowane w ramach projektu NCN Preludium 20 „Mikroskopowe obrazowanie zjawiska wzmacniania światła”, którego Pani Martyna Janeczko była kierownikiem.

Tematyka rozprawy doktorskiej Pani Martyny Janeczko jest nowatorska, ponieważ dotyczy zagadnień, które badane są dopiero w kilkunastu ostatnich latach a zdobyta do tej pory wiedza jest w dużym stopniu niepełna. Prace badawcze ukierunkowane na poznanie mechanizmów zachodzących procesów fotofizycznych i strukturalnych w barwnikach organicznych, uznawane są powszechnie w społeczności naukowej nie tylko jako wartościowe, ale również niezwykle ważne ze względu na aspekty aplikacyjne. W ten właśnie nurt aktywności badawczej wpisuje się projekt doktorski Pani mgr inż. Martyny Janeczko, poświęcony procesom agregacji w wybranych barwnikach.



Recenzowana rozprawa doktorska napisana została w języku polskim, w tradycyjnym układzie i obejmuje 135 stron, z czego 114 stron stanowi jej główną część. Rozprawa zredagowana została w prostym i logicznym układzie, na który składają się spis treści, przydatny w dalszej części wykaz stosowanych akronimów i oznaczeń, streszczenia w języku polskim i angielskim, główny tekst rozprawy, opis dorobku naukowego Doktorantki oraz liczący 210 pozycji spis literatury. Główny tekst rozprawy w sposób klasyczny podzielony został na dwie zasadnicze części: teoretyczną (rozdziały 2 – 4) poprzedzoną wprowadzeniem oraz doświadczalną (rozdziały 5 – 8) zakończoną wnioskami i perspektywami dla dalszych badań (rozdział 9).

We wprowadzeniu Doktorantka uzasadnia podjętą tematykę badawczą związaną z występowaniem agregacji w barwnikach organicznych, przedstawia motywację do podjęcia się badań nad tym zagadnieniem oraz formułuje hipotezy badawcze, a mianowicie:

1. proces agregacji w wybranych barwnikach można kontrolować przy pomocy czynników zewnętrznych (stężenie roztworu, charakter rozpuszczalnika, wykorzystanie czynników kompleksujących),
2. właściwości emisyjne oraz zjawisko wzmocnienia światła w tych barwnikach zależy od formy ich agregacji.

W kolejnych trzech rozdziałach autorka skupia się na krótkim wyjaśnieniu podstawowych procesów, optycznie liniowych ze względu na natężenie wzbudzającego promieniowania, zachodzących w materii po absorpcji oraz ich relacji czasowych. Omawia teoretyczne podstawy występowania procesów agregacji i uzasadnia wybór barwników. Następnie wprowadza w tematykę zjawiska wzmocnienia światła i laserowania randomicznego. Część teoretyczną pracy kończy rozdział poświęcony nieliniowym optycznie procesom zachodzącym w materii prowadzącym do możliwości generacji wyższych harmonicznych.

Eksperymentalna część rozprawy obejmuje 70 stron i zawiera wyniki pomiarów oraz ich dyskusję. Doktorantka przedstawiła tu 18 tabel oraz 63 rysunki prezentujące wyniki pomiarów oraz schematy ideowe układów pomiarowych wykorzystywanych do badań. Doceniam zamieszczenie zdjęć i opisów, bez sięgania do których nie byłoby możliwe zrozumienie idei oraz realizacji eksperymentów prowadzonych przez Doktorantkę.

Część eksperymetalną rozpoczyna rozdział poświęcony wybranym do badań materiałom i metodom. Materiały poddane analizie eksperymetalnej podzielone



zostały na trzy grupy. Grupa I to pochodne cyjaniny – 3 związki różniące się między sobą długością łańcucha podstawionego do atomów azotu, badane jako roztwory (o trzech stężeniach w trzech rozpuszczalnikach różniących się polarnością), cienkie warstwy w matrycy PMMA wykonane techniką spin-coating oraz niewielkich rozmiarów kryształy. Grupa II to znany i dobrze scharakteryzowany związek Rodamina 6G. Grupa III to pirolo pirole– 2 związki BN-heteroaceny na bazie pirolo[3,2-b] piroli (BNPP), badane jako cienkie warstwy. Wykorzystane materiały pozyskane zostały z instytucji zewnętrznych. Pochodne cyjanin pozyskano w ramach współpracy z Zespołem Syntezy Zaawansowanych Materiałów Łukasiewicz – PORT we Wrocławiu. Związki pirolo piroli zsyntetyzowane zostały w Instytucie Chemii Organicznej PAN w Warszawie. Technikami wybranymi do charakteryzacji liniowych właściwości optycznych w eksperymentach były klasyczna absorpcja i emisja promieniowania dla roztworów i cienkich warstw, wzmocniona emisja spontaniczna oraz laserowanie randomiczne. Technika do charakteryzacji właściwości nieliniowych była metoda generacji trzeciej harmonicznej. Łącznie Doktorantka przebadła sześć barwników organicznych w postaci roztworów, cienkich warstw, mikrokryształów i domieszek w strukturach kulistych (w sumie ponad trzydzieści różnych form) charakteryzujących się odmiennymi formami agregacji stosując z powodzeniem wymienione metody i techniki badawcze.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły Pani Martynie Janeczko na zaproponowanie możliwości aplikacyjnych badanych materiałów, wśród których najbardziej interesującym wydaje się „mikrolaser kulisty typu WGM z barwnikiem w formie zagregowanej wewnątrz”. Wykonane przez Doktorantkę struktury kuliste z materiałów biologicznych domieszkowanych badanymi barwnikami charakteryzowały się bowiem powstawaniem widma emisji charakterystycznego dla laserowania typu WGM z dobrze rozseparowanymi modami.

Całość rozprawy zamykają wnioski potwierdzające słuszność postawionych w pracy hipotez badawczych oraz perspektywy dalszych prac i możliwości aplikacyjnych. Brakuje jednak głębszej analizy i dyskusji przyszłości wykorzystania barwników organicznych do uzyskiwania akcji laserowej, w szczególności dla światła niebieskiego oraz ich ograniczonej fotostabilności.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Martyny Janeczko jest, w mojej opinii, opracowaniem nie tylko wartościowym z naukowego punktu widzenia, ale również



charakteryzującym się wysoką jakością strony językowej. Mogłabym jednak zaproponować Autorce kilka drobnych korekt i uwag, np.:

1. str. 16 „sprzężenie spin-orbital” – literówka w nazwie;
2. str. 17 „Po absorpcji energii część z niej zostaje oddana przez molekułę do medium otaczającego, co zostało opisane w poprzednim podrozdziale” oraz str. 18 „nadmiar energii zostaje przekazany do rozpuszczalnika zgodnie z opisem w poprzednim rozdziale” – poprzedni rozdział nie mówi o przekazywaniu energii do roztworu;
3. str. 57-58 „Pomiary emisji [...] Horiba FluoroMax-4. [...] w przypadku cienkich warstw, pomiar następował dla 45°” – ze względu na odbicie od powierzchni warstwy (prawo odbicia) oraz niewielkie różnice pomiędzy maksimum absorpcji i emisji, taki kąt nie jest zalecany przez producenta, pomiary należy wykonywać przy kącie 30 lub 60°;
4. str. 112. [...] „zostały pozostawione w warunkach opisanych w rozdziale 5.5 Hodowla kryształów” – rozdział 5.5 ma inny tytuł.

Tak wieloaspektowe opracowanie, jakim znajduję rozprawę doktorską Pani mgr inż. Martyny Janeczko, nie tylko dostarcza bardzo wielu informacji, ale budzi również pytania natury poznawczej. Przykładem tego mogą być sformułowane przeze mnie poniższe pytania.

1. Czy badane barwniki organiczne znajdujące się w odmiennych formach agregacji będą mieć różne czasy zaniku emisji?
2. Na jakiej podstawie Autorka wnioskuje, że dla toluenu widzi widma wzmocnionej emisji spontanicznej a nie zwykłej emisji (fluorescencji - rysunek 6.4.6)?
3. Na rysunkach 8.2.1-6 brakuje informacji o liczbowych wartościach poszczególnych harmonicznych (są tylko niebieskie strzałki). Czy wartości tych harmonicznych korelują z jakikolwiek sposób w wielkością rezonatorów?

Ciekawa jestem opinii Doktorantki w tym zakresie.

Konkluzja

Formułując konkluzję chciałabym stwierdzić, iż Pani mgr inż. Martyna Janeczko przedstawiła rozprawę doktorską, opierającą się na wynikach precyzyjnie zaprojektowanych oraz przeprowadzonych z dużą starannością prac eksperymentalnych oraz koncepcyjnych ukierunkowanych na poznanie mechanizmów



agregacji w wybranych barwnikach organicznych. Wyniki badań przedstawionych w ramach pracy doktorskiej opublikowane zostały równolegle w cyklu złożonym z trzech oryginalnych artykułów naukowych oraz zaprezentowane podczas dwóch prezentacji konferencyjnych. Publikacje ukazały się w renomowanych, międzynarodowych czasopismach specjalistycznych a Doktorantka jest w nich pierwszym autorem. Doktorantka doskonalila również swój warsztat badawczy w ramach realizacji czterech projektów NCN oraz trzech zagranicznych staży naukowych.

Moim zdaniem, przedstawiona przez Panią mgr inż. Martynę Janeczko rozprawa doktorska zawiera rozwiązania aktualnych, interesujących oraz ważnych problemów naukowych, wnosi do nauki znaczący postęp, spełniając tym samym wymagania stawiane w postępowaniach doktorskich, czyniąc zadość warunkom określonym w art. 13. ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789 z późniejszymi zmianami). W związku z powyższym, wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu o dopuszczenie Pani mgr inż. Martyny Janeczko do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora.

.....
Dr hab. Anna Zawadzka, prof. UMK