

Warszawa, dn. 7.07.2022

Prof. dr hab. inż. Stanisław J. Kłosowicz
Instytut Fizyki Technicznej
Wojskowej Akademii Technicznej
ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego
00-908 Warszawa

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Martyny Durko-Maciąg pod tytułem:
“Charge transfer compounds as sources of laser light”**

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Martyny Durko-Maciąg została wykonana na zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej pismo z dn. 18.05.2022), wynikające z uchwały Rady Dyscypliny Naukowej podjętej na podstawie ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z 2021 z późn. zmianami). Promotorami rozprawy są prof. dr hab. inż. Jarosław Myśliwiec oraz dr Julien Massue. Badania stanowiące podstawę rozprawy przeprowadzone zostały w Politechnice Wrocławskiej oraz Centre National de la Recherche Scientifique w Strasburgu.

Charakterystyka ogólna rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Martyny Durko-Maciąg jest poświęcona poszukiwaniu nowych materiałów organicznych, które mogłyby być zastosowane jako ośrodki czynne laserów. Badania i ich wyniki przedstawione rozprawie mają charakter doświadczalny i w części zostały opublikowane lub przedstawione w postaci wystąpień konferencyjnych.

Jak to bywa w większości przypadków prac o ukierunkowaniu aplikacyjnym, tematyka rozprawy obejmuje różne dyscypliny naukowe: chemię, fizykę, a nawet do pewnego stopnia inżynierię materiałową.

Ocena formalna rozprawy

Recenzowaną rozprawę stanowi zwarte opracowanie napisane w języku angielskim, uzupełnione o streszczenie w języku polskim. Obejmuje 136 stron tekstu podstawowego wraz z cytowaną literaturą oraz 8 stron suplementów zawierających odniesienia do prac Autorki opisujących procedury syntezy badanych związków oraz wykaz innych jej osiągnięć publikacyjnych i badawczych.

Zasadnicza część rozprawy obejmuje: wstęp i 7 rozdziałów podzielonych na podrozdziały: rozdziały 1-3 stanowiące wprowadzenie literaturowe, rozdział 4 charakteryzujący materiały i metody badawcze wykorzystane w części eksperymentalnej, rozdział 5 przedstawiający wyniki doświadczeń otrzymane przez Doktorantkę, rozdział 6 wskazujący możliwe kierunki aplikacji badanych związków. Każdy z tych rozdziałów kończy zestawienie cytowanej literatury. Podsumowaniem części zasadniczej rozprawy jest rozdział 7, w którym Autorka sformułowała wnioski wynikające z przeprowadzonych badań.

Rozprawa zawiera 114 rysunków oraz 25 tabel ilustrujących otrzymane wyniki. Dla czytelnika ważna jest obecność wykazu licznych skrótów i akronimów, które Autorka wprowadziła dla uproszczenia tekstu i ułatwienia jego lektury dla niechemików.

Układ pracy jest poprawny metodycznie, a tekst jest napisany w sposób zwięzły i czytelny, za wyjątkiem kilku zdań nadmiernie złożonych. Od strony formalnej rozprawa spełnia, moim zdaniem, wymogi ustawowe. W tym miejscu w tekście recenzji pojawia się zazwyczaj zdanie rozpoczynające się od „Autor nie ustrzegł się...”, które sugeruje, iż recenzent istotnie dokładnie przeczytał tekst rozprawy. Wykaz moich uwag redakcyjnych dotyczących nader nielicznych literówek i pomyłek pisarskich zestawilem poniżej.

Str. 3 – dwukrotnie błędnie zapisane nazwisko J. Lamberta, str. 5, 10 – narodowość z małej litery, str. 12 – w drugim zdaniu od góry najwyraźniej zgubił się jeden kluczowy wyraz, podobnie w ostatnim zdaniu drugiego akapitu na str. 104, str. 17 – *exposives* zamiast *explosives*, str., 23, 47 – niekonsekwentne stosowanie *possesive case*, str. 51 po skrócie *dr.* w języku angielskim występuje kropka, str. 74 – *letter* zamiast *latter*, dyskusyjne jest użycie przedimka „*the*” przed „*solid state*”, str. 125 – niezamknięty nawias w nazwie diakrylanu poli(glikolu etylenowego), w wykazach

literatury warto konsekwentnie wymieniać wszystkich autorów danej pracy, zamiast stosowania skrótu „et al.”, jestem też zwolennikiem konsekwentnego odwoływania się w tekście do zamieszczanych tabel.

Ocena merytoryczna rozprawy

W słowie wstępnym mgr Durko-Maciąg formułuje postawioną przez siebie tezę badawczą, którą zamierzała udowodnić w trakcie badań doświadczalnych:

„Chromofory organiczne wykazujące zjawiska ESIPT mogą wzmacniać światło na drodze emisji wymuszonej w układach czteropoziomowych. Właściwości te mogą być strojone na drodze zmiany podstawników molekuly i/lub otaczającej osnowy.”

Pragnę podkreślić, że postawienie tezy i wynikających z niej następnie hipotez badawczych, stanowi zasadniczy element realizacji samodzielnego zadania badawczego, w tym przypadku prac doświadczalnych, której podsumowaniem jest rozprawa doktorska. Wspominam o tej oczywistej sprawie dlatego, że ostatnimi czasy trafiają się rozprawy doktorskie bez jednoznacznie sformułowanej tezy.

Trzy pierwsze rozdziały rozprawy Autorka nazwała wstępem teoretycznym, choć, moim zdaniem, jego zawartość lepiej oddawałoby określenie, np. „stan wiedzy” czy „przegląd literatury”.

W rozdziale 1 mgr Durko-Maciąg omówiła podstawowe, istotne dla tematu rozprawy, zagadnienia w zakresie oddziaływania promieniowania z materią, w szczególności zjawiska absorpcji, relaksacji i rozpraszania światła. W tekście brakuje definicji współczynników występujących w równaniu 1.5, choć intuicyjnie wiadomo, co one wyrażają. Ponadto stwierdzenie, że polimery są zazwyczaj amorficzne i transparentne jest nieco zbyt odważne.

Rozdział 2 przybliży czytelnikowi zjawiska absorpcji i emisji obserwowane w chromoforach organicznych i zawiera informacje istotne dla zrozumienia części eksperymentalnej rozprawy, zwłaszcza zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia ładunku – ESPIT. Z uwagi badania na omówione w części doświadczalnej cenny jest opis wpływu ośrodka na zachodzące zjawiska.

W rozdziale 3 Doktorantka omówiła aspekty wzmocnienia promieniowania istotne dla dalszej lektury rozprawy, w tym wpływ osnowy polimerowej na właściwości optyczne chromoforów organicznych.

Rozdziały 1-3 są napisane zwięźle i mogą stanowić cenną pomoc, np. dla studentów i doktorantów stawiających pierwsze kroki w omawianej tematyce, tym bardziej, że zamyka je bardzo bogaty wykaz pozycji literaturowych, użyteczny dla zainteresowanych czytelników.

Zasadniczą część rozprawy otwiera rozdział 4 poświęcony materiałom wykorzystanym w pracy oraz metodom ich badania. Autorka zbadała szesnaście pochodnych 2-(2'-hydroksyfenylo)benzazolu oraz 2 pochodne 2-((fenyloimino)metylo)fenolu. Część z badanych związków mgr Durko-Maciąg otrzymała osobiście, pozostałe pochodziły z CNRS w Strasburgu. Tak szeroka gama związków umożliwiła przeprowadzenie dogłębnych badań wpływu ich struktury molekularnej na badane właściwości optyczne. Szczególnie warta podkreślenia jest oryginalność badanych związków, co niewątpliwie poszerza wiedzę w obszarze tematyki rozprawy.

Zakres badań wynikał z postawionej tezy pracy i obejmował charakteryzację spektroskopową materiałów, określenie wpływu rozpuszczalnika lub osnowy stałej na ich właściwości spektralne i wreszcie badania wzmocnienia światła w układach zawierających badane chromofory. Dobór metod doświadczalnych uważam za trafny. Oczywiście można by ten zakres badań poszerzyć, np. o badanie krzywych zaniku fluorescencji, ale osobiście uważam, że Autorka słusznie dokonała „samoograniczenia”, nie rozbudowując nadmiernie rozprawy, a jednocześnie udowadniając swobodne posługiwanie się współczesnymi metodami charakteryzacji materiałów.

Rozdział 5 rozprawy zawiera wyniki badań doświadczalnych otrzymanych chromoforów. W podrozdziale 5.1 mgr Durko-Maciąg przedstawia wyniki pomiarów spektralnych w postaci widm znormalizowanego natężenia absorpcji wzbudzenia oraz znormalizowanego natężenia emisji. Pozwoliło to na określenie maksimum absorpcji i emisji, szerokości połówkowej pików, przesunięcia Stokesa oraz wyznaczenie wydajności kwantowej procesów.

W podrozdziale 5.2 rozdziału 5 Autorka opisuje wyniki badań nad wpływem agregacji molekularnej chromoforów w układach ciekłych oraz stałych, szczególnie istotnych z punktu widzenia ewentualnych aplikacji. Otrzymane rezultaty generalnie potwierdzają występowanie zjawiska wzmocnienia emisji światła indukowanego agregacją, aczkolwiek zależności stężeniowe natężenia emisji wykazują, że zjawisko to silnie zależy od budowy molekularnej chromoforu (a zapewne i rozpuszczalnika, gdyż pomiary wykonano tylko dla układu THF-woda). Mgr Durko-Maciąg przedstawiła kilka propozycji czy sugestii wyjaśnienia tego problemu, jednak moim zdaniem zagadnienie powinno być potraktowane zarówno szerzej, jak i dokładniej, przykładem brak komentarza dotyczącego wyraźnego odchylenia punktu pomiarowego od tendencji pokazanej na rys. 5.2.1 dla HBO-4-TIPS. Warto byłoby takie przemyślenia przedstawić w formie zwięzłego podsumowania na koniec podrozdziału. Pozwoliłoby to na sformułowanie bardziej szczegółowych korelacji między budową molekularną chromoforów a zjawiskiem AIE, a to z pewnością podniosło by wartość rozprawy.

Podrozdział 5.3 poświęcony jest badaniom wzmocnienia promieniowania. Autorka przeprowadziła badania akcji laserowej w próbkach układów chromofor-osnowa, głównie PMMA, dogodnych do ewentualnych zastosowań. Poza widmem emisji wymuszonej określiła progi energetyczne akcji laserowej. Szczególnie interesujący wydaje się fakt, że wzmocnienie promieniowania może być osiągnięte jedynie w przypadku niektórych osnów (poza PMMA Autorka zaobserwowała je w polistyrenie), co wyraźnie podkreśla rolę oddziaływań chromofor-osnowa. W celach porównawczych mgr Durko-Maciąg przedstawiła również wyniki otrzymane dla wzmocnienia emisji spontanicznej w proszkach amorficznych oraz emisji wymuszonej w stężonych roztworach chromoforów.

Rozdział 6 Autorka przedstawiła wybrane aspekty aplikacyjne badanych chromoforów, co z jednej strony podkreśla jej inżynierskie podejście do tematu, a z drugiej stanowi niewątpliwą zaletę rozprawy. Bardzo ciekawe są wyniki otrzymane dla chromoforów zastosowanych jako medium w laserze z rozłożonym sprzężeniem zwrotnym. Jednak z mojego punktu widzenia szczególnie interesujące jest potwierdzenie wpływu ośrodka na właściwości spektralne chromoforu, pokazane przykładowe w tabl. 6.2.1. Stwarza to możliwości strojenia długości fali emitowanej przez laser nie tylko na drodze doboru chromoforu, ale też jego osnowy.

Rozdział 7 zawiera podsumowanie wyników, jakie mgr Durko-Maciąg opisała w rozprawie, stanowiąc jednocześnie formę wniosków końcowych.

W trakcie lektury rozprawy nasunęły mi się następujące pytania do Autorki:

Czy można sformułować ogólniejsze wnioski dotyczące korelacji między budową molekularną związków, np. szeregu HBO, a ich właściwościami spektralnymi i laserującymi?

Jak mgr Durko-Maciąg ocenia przyczyny znacznego wpływu rodzaju osnowy polimerowej na właściwości laserujące chromoforów?

Jakie substancje ciekłokrystaliczne Autorka próbowała zastosować jako osnowę chromoforów i dlaczego (jak rozumiem) nie uzyskała zachęcających wyników?

Wnioski i konkluzja końcowa

Nadanie stopnia doktora oznacza, iż naukowiec jest w pełni przygotowany do samodzielnego rozwiązania oryginalnego zadania badawczego. Mgr Martyna Durko-Maciąg wykazała, że warunek ten spełnia, gdyż opanowała: umiejętność korzystania z literatury przedmiotu, doboru materiałów i metod doświadczalnych, poprawnego zaprojektowania i przeprowadzenia eksperymentu, logicznego sformułowania wniosków końcowych, a wreszcie sformułowania raportu z badań. Warto podkreślić, że dziś w obszarze nauk doświadczalnych słowo „samodzielnie” nie oznacza osobiście, bowiem umiejętność stworzenia zespołu i współpracy w tym zespole jest również świadectwem dojrzałości naukowej.

W konkluzji stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Martyny Durko-Maciąg zatytułowana „Charge transfer compounds as sources of laser light” spełnia wymogi stawiane w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w dziedzinie sztuki (Dz. U. z 2017r. poz. 1789 w związku z art. 179 ust. 1 i ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018r. poz. 1669 z późn. zm.). W związku z powyższym wnioskuję o przyjęcie niniejszej rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Stanisław Kłosowski