



Wrocław 12.02.2019

Artur Bednarkiewicz, dr hab.

[a.bednarkiewicz@intibs.pl](mailto:a.bednarkiewicz@intibs.pl)

tel. +48 71 3954 166

### Recenzja

Rozprawy Doktorskiej mgr inż. Kacpra Parafiniuka

Praca doktorska pana mgr inż. Kacpra Parafiniuka pt. „Wybrane organiczne ośrodki wzmacniające do uzyskiwania przestrajalnej akcji laserowej typu DFB” została przygotowana na Wydziale Chemii, Politechniki Wrocławskiej, pod kierunkiem dr hab. Inż. Jarosława Myśliwca, prof. PWr.

W dysertacji pana Parafiniuka, autor zdefiniował 4 rozłączne cele pracy, których wspólnym mianownikiem jest uzyskanie i zbadanie akcji laserowej w związkach organicznych w różnych konfiguracjach laserów przestrajalnych. Pierwszym celem było sprzężenie akcji laserowej typu DFB (and.distributed feedback) i randomicznej akcji laserowej w polimerowym ośrodku domieszkowanym mikro- i nano-kryształami barwnika organicznego oraz za pomocą metody pompowania holograficznego (tj. z wykorzystaniem interferencji 2 wiązek światła laserowego). Drugim celem było pasywne (tj. przez dobór koncentracji barwników organicznych w ośrodku wzmacniającym, zaprojektowanie sekwencyjnych procesów transferu energii FRET) przestrajanie pozycji linii laserowej. Trzecim celem było poszerzenie zakresu przestrajania pracy laserów DFB poprzez zastosowanie mieszaniny barwników i agregatów barwników. Ostatni cel pracy dotyczy inżynierskiego podejścia do projektowania ośrodków wzmacniających. Każdy z tych tematów i postawionych hipotez badawczych jest zagadnieniem ciekawym i wymagającym znajomości zarówno właściwości spektroskopowych i procesów wzbudzenia oraz transferu energii w barwnikach organicznych, jak również umiejętności optycznych i konstrukcji rezonatorów laserowych. Wagę i znaczenie każdego z zaproponowanych tematów badawczych wspierają publikacje autora dysertacji opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach naukowych. W pracach tych pan Parafiniuk występuje jako pierwszy autor.

Recenzowana praca liczy sobie 167 stron, zawiera 47 figur i 4 tabele oraz 116 reprezentatywnych odwołań literaturowych. Struktura rozprawy ma formę przewodnika do publikacji autora rozprawy uzupełnioną o rozbudowany wstęp teoretyczny. Dysertacja rozpoczyna się od 4 stronicowego wstępu ogólnego oraz zwartej definicji czterech głównych celów pracy i hipotez badawczych. Następnie wprowadzone są podstawy teoretyczne



dotyczący fizyki zjawiska laserowania, budowy wnęk rezonatora i uzyskiwania inwersji obsadzeń (15 stron). Następnie omówiono właściwości fotoluminescencyjne barwników organicznych (27 stron), w tym wpływ struktury chemicznej i elektronowej, oraz wygaszania i agregacji na wydajność przejść promienistych i bezpromienistych w kontekście uzyskiwania akcji laserowej. Następnie, autor omówił szczególne typy rezonatorów optycznych stosowanych przez niego w rozprawie doktorskiej (9 stron) w tym rezonatory z rozłożonym przestrzennie sprzężeniem zwrotnym (z modulacją współczynnika wzmocnienia oraz współczynnika załamania), a także rezonatory randomiczne (ze sprzężeniem intensywności oraz amplitudy). W kolejnym rozdziale (18 stron), omówione zostały szczegółowo materiały wykorzystane w badaniach i sposoby modulowania ich właściwości laserowych (jak strojenia, poszerzanie zakresu strojenia, tworzenia ośrodka aktywnego w postaci polimerów), metody pomiarowe (widma absorpcji/emisji spontanicznej, wzbudzenia, wydajności kwantowej i pomiarów czasów życia luminescencji, wzmocnienie) oraz omówiono sposoby pomiaru i uzyskiwania akcji laserowej (randomicznej/DFB) oraz pomiary fotoindukowanej dwójtomności. W najobszerniejszym rozdziale 4 (77 stron) przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań i dyskusję – kolejne 4 podrozdziały odpowiadają 4 publikacjom autora dysertacji, które są podstawą niniejszej pracy doktorskiej. Rozdział 4 kończy się 6 stronicowym generalnym podsumowaniem.

Chcę bardzo mocno podkreślić, że rozprawa doktorska pana Kacpra Parafiniuka została przygotowana bardzo starannie i w bardzo spójny wizualnie sposób z punktu widzenia edytorskiego. Wszystkie figury są czytelnie opisane i zrozumiałe. Zamiast mnożyć niepotrzebnie liczbę figur, wiele z nich stanowi zestawienia danych, schematów pomiarowych i porównania, co sugeruje, że autor bardzo dobrze przemyślał zakres przedstawianych informacji (np. jedna figura pokazuje schematycznie 4 układy pomiarowe stosowane w pracy). W pracy znalazłem jedynie nieliczne i drobne błędy pisarskie (np. samodzielne litery zostawiane na końcu linii, równanie 48 jest jednakowe jak równanie 45, więc należałoby lepiej przemyśleć organizację wstępu by niepotrzebnie nie powielać tych samych relacji matematycznych). Opisy teorii i eksperymentów są napisane bardzo przejrzystym i klarownym językiem, choć niektóre z użytych sformułowań, szczególnie we wstępie ogólnym być może bardziej pasują do prozy lub innych gatunków literackich niż do pracy naukowej (np. *"Aktualny, wysoce zaawansowany postęp dzisiejszej cywilizacji w znacznej mierze zawdzięczamy wynalezieniu lasera"*, *"niemniejsze słowa uznania należy pokierować również w stronę wynalazców ..."*, *"wielkim zaniedbaniem byłoby nie wspomnieć o Einsteinie..."*, *"pobudziło wyobraźnię świata nauki otwierając oczy uczonych na nowe perspektywy"*, *"dziedziną zrewolucjonizowaną najbardziej była oczywiście optyka"*, *"o wydajności kwantowej "tę można stosunkowo łatwo wzmoc, lecz nierzadko ciężko kompletnie wyeliminować"*). Kilka innych fragmentów pracy wydaje się też językowo niedopracowane (np. *"biorąc zatem pod uwagę obszerność daleko rozwiniętej tematyki..."*, *"W związku z tematem laserów randomicznych..."*), co być może wynika z tłumaczenia zdań angielskich lub użycia sformułowań potocznych.

Mam też kilka uwag merytorycznych dotyczących dysertacji:



1. Zabrakło mi porównania wad i zalet poszczególnych rozwiązań konstrukcji laserów i ośrodków aktywnych. Autor wspomina o licznych zaletach, jednak mówi o tym w kategoriach absolutnych, a nie w formie porównania jakościowego/iłościowego do innych istniejących rozwiązań. Ponadto, autor nie rozważa niektórych efektów, cech czy właściwości istotnych w punktu widzenia praktycznych zastosowań. Na przykład nie dyskutuje i nie bada fotostabilności barwników organicznych pracujących w trybie laserowania, nie dyskutuje możliwości intencjonalnej syntezy jednakowych morfologicznie nano/mikrokryształów barwników, które mogłyby pozwolić zredukować efekt rozpraszania, zwiększonego szumu, czy też zaburzonej kierunkowości. Również informacja o potencjale aplikacyjnym (np. w biologii, obrazowaniu itp.) tych laserów jest również bardzo skąpa i nie wyjaśnia dostatecznie dobrze przyczyny, dla której autor się takimi właśnie rozwiązaniami zajął.
2. Nie znalazłem również informacji o tym, jak sposób przygotowania cienkich warstw (m.in. grubość i powtarzalność wylewanych warstw) wpływają na uzyskane wyniki. Nie do końca zgadzam się ze stwierdzeniem i deklaracją autora, że „optymalizacja badanych ośrodków z punktu widzenia ich grubości, morfologii oraz składu chemicznego, nie stanowi tematu aktualnych badań” (tj. badań przedstawionych w pracy). Podobne sformułowania pojawiają się w kilku miejscach pracy (np. str.87 odnośnie zjawiska RL). Uważam, że celem każdej pracy naukowej jest wyciągnięcie wiążących i powtarzalnych wniosków, na podstawie powtarzalnych eksperymentów wykonanych na powtarzalnych próbkach. Ze względu na ten fakt, pomiary jak na rysunku 20b, 28c/d albo 42a/b, powinny zawierać słupki błędów (dXdY) pomiarowych wykonanych w różnych miejscach tej samej próbki. Alternatywnie, autor powinien przedstawić wpływ uzyskiwanych próbek na powtarzalność uzyskiwanych wyników.
3. Z opisu nie jest jasne, czy to autor samodzielnie wykonał modyfikacje barwników użytych w ostatniej części pracy (ant-PMMA oraz Lem-PMMA).
4. Nie jest jasne jak i jak wiarygodnie mierzono wielkość plamki (np. podano  $1.5 \times 0.1 \text{ cm}^2$ ). Nie jest to trywialne zagadnienie, a jak sam autor wspominał w innym miejscu pracy (np. str.84), „ze względu na temperaturę i różne gęstości energii, pompowanie laserem impulsowym może dać wzmocnienie optyczne, które spektralne maksimum emisji nie musi się pokrywać z maksimum pasma emisji”.
5. Nie jest dla mnie jasne jaka jest nowość prowadzonych przez autora prac (nad pochodnymi pirazoliny w PMMA wykazującej zjawisko RL) w stosunku do cytowanej pracy 66. Czasami, brakowało mi też jasnych informacji na temat nowości wykonanych badań w świetle najnowszego stanu wiedzy. Tematyka laserów DFB jest badana od lat 60-70 XX wieku w różnych materiałach, więc istotne w pracy doktorskiej jest jasne przedstawienie jak podjęte badania przyczyniły się do lepszego zrozumienia badanych zjawisk, usprawnienia pracy lub poszerzenia możliwości opracowanych przez autora konstrukcji. Jak uzyskiwana sprawność / stabilność pracy / możliwość miniaturyzacji / możliwość inkorporacji do układów zintegrowanych itp. ma się do podobnych rozwiązań znanych z literatury? Jak się ma uzyskany zakres przestrajalności lasera bazującego na Rh700/DCNP, wynoszący 109 nm w stosunku do



aktualnego stanu wiedzy ? Większość prezentowanych w dysertacji widm jest znormalizowana, jednak w wielu miejscach widziałbym sens podania również względnej lub absolutnej intensywności, co powinno pozwolić określić nie tylko zakres przestrajania, ale również użyteczny zakres pracy i efektywność przy różnych długościach fali.

6. Na stronie 98 opisano proces optymalizacji koncentracji barwników i ich agregatów luminescencyjnych. Autor stwierdza, że przy 1% barwnika względem PVA następuje „nasylenie” przesunięcia pasm ASE w kierunku czerwieni i uznaje tą koncentrację za optymalną (by minimalizować wygaszanie stężeniowe). Czy jednak nie powinno się optymalizować składu ze względu na efektywność FRET i nie dałoby to większej sprawności generacji akcji laserowej w wyniku transferu energii typu FRET od donora do akceptora ? Nie znalazłem też informacji związanej z optymalizacją koncentracji molekuł akceptora w tym przypadku, co wydaje mi się niezbędne by stwierdzić, że dany skład jest optymalny.
7. Na stronie 103 na rys.27 dopasowanie krzywej modelowej do eksperymentu przypomina zwykle fitowanie typu „tail fit” a nie fitowanie za pomocą splotu sygnału IRF z krótkim profilem zaniku fluorescencji (jak opisano w metodach) – nie mam więc jasności jak faktycznie wiarygodnie dokonano analizy tych zaników, co przy czasach zaniku porównywalnych do IRF nie jest zagadnieniem trywialnym. Przy podejściu tradycyjnym, wyciąganie bardziej precyzyjnych wniosków na temat składu, tworzenia się agregatów itp. (np. na stronie 106) staje się wątpliwe. Autor jest na szczęście tego świadomy pisząc „niestety, dalsze dochodzenie dokładnej geometrii oraz rozmiaru poszczególnych form barwnika...wobec niezastosowania bardziej wyrafinowanych technik spektroskopowych...pociąga za sobą ryzyko nadinterpretacji”.
8. Dlaczego widma na Fig.32 i 31 dosyć istotnie się różnią, mimo tego samego jak zakładam zakresu względnych stężeń (których nie podano na Fig.31 w formie legendy)? Czy to wpływ rodzaju wzbudzenia (lampa / laser) czy też mocy pobudzenia ? Czy nie należałoby wykonać pomiarów widm fluorescencji w funkcji intensywności pobudzenia ? Pytanie jest tym bardziej uzasadnione, że uzyskiwane są bardzo odmienne widma (np. Fig.36 e i f) dla istotnie różniących się intensywności pobudzenia (5.5 vs 19.1 mJ/cm<sup>2</sup>) mimo niewielkiej różnicy względnej koncentracji barwnika ? Dodatkowo, czy jest sens porównywać widma uzyskane w ten sposób, tzn. przy tak różnych wartościach energii pobudzenia ?

Przedstawione przeze mnie uwagi i pytania natury merytorycznej nie mają jednak istotnego wpływu na bardzo pozytywną ocenę i zadowalającą jakość naukową wykonanych przez Doktoranta badań. Dorobek pana Kacpra Parafiniuka, w postaci około 150 cytowań bez autocytowań, indeksu Hirscha równego 7, współautorstwa w 14 wieloautorskich publikacjach uważam za przyzwoity na tym etapie „kariery” naukowej. Główne prace, będące podstawą niniejszej rozprawy, zostały opublikowane w dobrych i bardzo dobrych czasopismach takich jak *Macromolecules*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *Dyes*

and Pigments, Organic Electronics, Optical materials). Prace te, zgodnie z WebOfKnowledge, posiadają jedynie po kilka cytowań bez autocytowań (odpowiednio 2,1,4,1,4 dla kolejnych prac od 1 do 5). Jednak to, że prace zostały opublikowane w latach 2015 – 2017 wydaje się rozsądnym usprawiedliwieniem jeszcze dość niskiego cytowania.

Podsumowując, uważam, że cele naukowe pracy zostały w pełni zrealizowane, autor sprawnie porusza się w swoim obszarze wiedzy dokonując poprawnych interpretacji samodzielnie wykonanych pomiarów i relatywnie złożonych eksperymentów. Rozprawa doktorska zawiera wymagane elementy nowości naukowej potwierdzone opublikowanymi wynikami naukowymi. Dorobek doktoranta należy więc uznać za wystarczający i spełniający warunki określone w art.13 ustawy z dnia 14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz.U.nr 65/03, poz. 595 z późniejszymi zmianami) oraz rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (DZ.U.2018, poz.261). Dlatego też wnioskuję do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie pana mgr inż. Kacpra Parafiniuka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem

*A. Bednarkiewicz*

Artur Bednarkiewicz