

dr hab. Małgorzata GUZIK
e-mail: malgorzata.guzik@chem.uni.wroc.pl
Tel. +48 71 3757373

Wrocław, 21 lutego 2019 r.

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

Pana mgr inż. Kacpra PARAFINIUKA

pt. „Wybrane organiczne ośrodki wzmacniające do uzyskiwania przestrajalnej akcji laserowej typu DFB”

Wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej

Promotor: dr hab. inż. Jarosław MYŚLIWIEC, prof. PWr

Promotor pomocniczy: dr inż. Lech SZNITKO

Współcześnie urządzenia wykorzystujące akcję laserową mają bardzo duże znaczenie praktyczne i znajdują zastosowanie właściwie we wszystkich dziedzinach. Wymienić tu można bardzo zaawansowane techniki wykorzystywane w medycynie (zarówno dla obrazowania, jak i jako narzędzia chirurgiczne), kosmetologii, jak i powszechnie stosowane czytniki, czujniki, drukarki. W przemyśle lasery używane są do precyzyjnej mikroobróbki czy grawerowania. Nie bez znaczenia dla rozwoju nauk przyrodniczych jest wykorzystanie spektroskopii laserowej w technikach Ramanowskich, mikroskopii konfokalnej, spektrometrii mas czy fotochemii. Nie może więc dziwić rosnące zainteresowanie tymi technikami pozwalające nie tylko na badanie podstawowych zjawisk zachodzących w układach laserujących, ale także w szerszej perspektywie mogące poszerzyć obszary ich aplikacji. Rozwój technologii laserowej w ostatnich latach jest bardzo dynamiczny i imponujący. Aktualnie mamy do dyspozycji wiele rodzajów laserów, różniących się stanem fizycznym ośrodka wzmacniającego, mechanizmem uzyskiwania inwersji obsadzeń, trybem pracy, długością spójności wiązki, czasem trwania impulsu, sposobem wzbudzenia, położeniem spektralnym emitowanej linii laserowej, konstrukcją rezonatora, a także wielkością i generowaną mocą. Można zatem dostosować laser do konkretnej aplikacji, tak aby spełniało stawiane wymagania jak najlepiej.

Na szczególną uwagę zasługują lasery z rozłożonym przestrzennie sprzężeniem zwrotnym (DFB, z ang. Distributed Feedback), które od innych typów laserów różnią się specyficznym typem rezonatora. W rezonatorach w tych laserach klasyczny układ dwóch zwierciadeł został zastąpiony periodyczną modulacją współczynnika załamania światła i/lub współczynnika wzmocnienia samego ośrodka aktywnego. Lasery tego typu są powiązane z materiałami organicznymi i stanowią niezwykle atrakcyjną grupę urządzeń, przede wszystkim ze względu na ich kompaktową budowę, wąski profil widmowy emisji oraz wytrzymałość mechaniczną, co daje możliwości do zastosowań szczególnie w układach zintegrowanych.

Jednak organiczne lasery typu DFB nie zostały skomercjalizowane. Na rynku wciąż dominują różnego rodzaju lasery nieorganicznych, a także organiczne wykorzystujące konwencjonalny typ rezonatora.

Do dalszych postępów nowoczesnych technologii niezbędne są przez cały czas badania podstawowe, które umożliwiają znalezienie i aplikacje nowych materiałów o coraz lepszych właściwościach optycznych, materiałów będących konkurencyjnymi dla znanych i obecnie stosowanych. Dlatego też tematyka pracy doktorskiej dotycząca badań w obszarze organicznych laserów DFB wpisuje się bardzo dobrze w nurt aktualnych badań dotyczących pozyskiwania nowych ośrodków wzmacniających do zastosowań wielu dziedzinach, szczególnie w branży laserowej.

Praca doktorska Pana mgr inż. Kacpra PARAFINIUKA wykonana pod kierunkiem Pana dr hab. inż. Jarosława MYŚLIWCA, prof. PWR oraz opieką naukową Pana dr inż. Lecha SZNITKO z Wydziału Chemii, Politechniki Wrocławskiej jest poświęcona otrzymaniu i badaniom luminescencyjnych warstw organicznych służących do wzmacniania przestrajalnej akcji laserowej typu DFB. Związki luminescencyjne nanoszone były na podłoże szklane metodami wylewania z roztworu i powolnego odparowywania rozpuszczalnika (z ang. drop casting) lub powlekania obrotowego (z ang. spin coating). Jako związki luminescencyjne wykorzystano zarówno komercyjnie dostępne barwniki z rodziny ksantenów i fenoksazyn, tj. Rodaminę 6G (Rh6G), Rodaminę B (RhB), Rodaminę 700 (Rh700) i Błękit Nilowy (NB), jak również znany z literatury, lecz niedostępny komercyjnie barwnik pirazolinowy 3-(2,2-dicyjanoetenyl)-1-fenyl-4,5-dihydro-1H-pirazol (DCNP). Wspomniane powyżej barwniki domieszkowano do matryc poli(metakrylanu metylu) (PMMA; 996 kDa), bądź poli(alkoholu winylowego) (PVA; 85 – 124 kDa, zhydrolizowany w ponad 99%). Dodatkowo, wykorzystano nowe luminescencyjne związki makrocząsteczkowe zsyntezowane na potrzeby niniejszego doktoratu, bazujące na fluoroforach pochodnej antracenu, 9,10-bis(4-(dietyloamino)fenyloetynylo)-antracenu (Ant), bądź pochodnej chromoforu Lemke'go, 2-(3-(4-(dietyloamino)styrylo)-5,5-dimetylocykloheksylo-2-enylideno)-malononitrylu (Lem), niewymagające dodatkowej matrycy polimerowej do utworzenia warstwy. W celu scharakteryzowania nowo zsyntezowanych związków wykonano uzupełniające pomiary w proszku lub ciekłym roztworze. Wstępna charakterystyka obejmowała w tych przypadkach pomiary widm protonowego rezonansu magnetycznego (¹H NMR), chromatografii żelowej (GPC) oraz wydajności kwantowej luminescencji.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska napisana jest w sposób typowy dla tego typu opracowań, składa się mianowicie z: jasno zdefiniowanego celu pracy, wstępu teoretycznego, opisu metodologii badań i dyskusji wyników. Dyskusję wyników zamyka rozdział zawierający podsumowanie i wnioski. W rozdziale 5 Autor zamieścił zawierający 116 pozycji przygotowany w sposób bardzo staranny spis literatury. Dodatkowo na początku pracy Autor zamieścił wykaz skrótów i symboli stosowanych w pracy doktorskiej. Liczącą 167 stron pracę zamyka Dorobek naukowy Dyplomanta. Przede wszystkim pragnę podkreślić, że dysertacja jest przygotowana w sposób niezwykle staranny, napisana bardzo poprawnym, fachowym językiem. Bez wątplenia Autor opanował trudną sztukę opracowania i zaprezentowania wyników w ciekawy sposób, bowiem lektura wręcz zachęca do dalszego czytania. Autor zachował właściwe proporcje pomiędzy poszczególnymi częściami rozprawy.

Głównym *celem pracy* było przede wszystkim uwypuklenie szczególnych właściwości barwników organicznych, istotnych z punktu widzenia ich zastosowania we wzmacnianiu światła, jednocześnie trudnych do osiągnięcia w materiałach nieorganicznych. Badania zamykają się w cyklu czterech w różnym stopniu powiązanych ze sobą publikacji naukowych, dotyczących analizy foto-fizyki różnych materiałów organicznych. Jednak porównanie poszczególnych ośrodków aktywnych nie było w ogólności celem pracy. Każda z czterech części badawczych zawierała ukierunkowanie na inne aspekty materiałowe istotne z punktu widzenia generacji przestrajalnej akcji laserowej typu DFB. Dlatego też, dany ośrodek wzmacniający poddawano wyłącznie zasadnym pomiarom, mającym na celu udowodnienie stawianych hipotez a zestaw eksperymentów wykonanych w poszczególnych częściach badawczych mógł się różnić od innych. Autor przedstawił cztery cele i hipotezy badawcze. Pozwolę sobie je przytoczyć.

- **Sprzężenie akcji laserowej typu DFB i randomicznej.** W ośrodku polimerowym domieszkowanym zdolnymi do wzmacniania światła luminescencyjnymi mikro- oraz nanokryształami barwnika organicznego można wygenerować akcję laserową typu DFB przy wykorzystaniu holograficznej techniki pompowania. Tym samym, losowe sprzężenie zwrotne, powodowane obecnością rozpraszających światło kryształów barwnika w matrycy, może zostać sprzężone z dobrze zdefiniowanym rezonatorem typu DFB, dając w wyniku wzmocnienie wybranej linii widmowej z dostępnego zakresu profilu wzmocnienia.

- **Regulowanie pozycji spektralnej obszaru wzmocnienia.** Dobór stężenia barwników ksantenowych oraz fenoksazyńowych w domieszkowanych matrycach polimerowych pozwala na kontrolę spektralnego położenia oraz szerokości profilu wzmocnienia światła, tożsamego z dostępnym zakresem strojenia akcji laserowej ośrodka w obecności rezonatora, poprzez równowagowe formowanie luminescencyjnych agregatów molekularnych, przesuniętych w emisji ku czerwieni. Dodatkowe przesunięcie spektralne pomiędzy pozycją pasma wzbudzenia i pasma emisji wymuszonej może być uzyskane na drodze sekwencji rezonansowych transferów energii typu Försterowskiego, angażującej molekuły i agregaty mieszaniny barwników donora i akceptora, pozwalając na realizację akcji laserowej typu DFB w zakresie względnie niższych częstotliwości światła.

- **Poszerzanie zakresu strojenia laserów DFB.** Zwiększenie przestrajalności organicznych laserów typu DFB może zostać zrealizowane poprzez wykorzystanie w ośrodku wzmacniającym mieszanin barwników w formie intencjonalnie zagregowanej, wykazujących spektralnie przesuniętą luminescencję i wzbudzanych jednocześnie na drodze bezpośredniego pompowania. Zastosowanie luminescencyjnych kryształów molekularnych w mieszaninie barwników domieszkowanych do tego typu matrycy polimerowej ogranicza ich wygaszanie bezradiacyjne powodowane obecnością potencjalnego akceptora energii.

- **Inżynieria molekularna ośrodków wzmacniających.** Struktura chemiczna fluoroforów luminescencyjnych unieruchomionych kowalencyjnie w ośrodku wzmacniającym może determinować mechanizm sprzężenia zwrotnego w akcji laserowej typu DFB generowanej podczas procesu holograficznego pompowania materiału. Wytworzenie w ośrodku wzmacniającym modulacji współczynnika załamania światła przed przekroczeniem progu gęstości energii dla inwersji obsadzeń stanów elektronowych wpływa korzystnie na efektywność laserowania DFB generowanego w wyniku nabudowania w materiale populacyjnej siatki dyfrakcyjnej.

W obszernej zawierającej prawie 60 stronicowe wprowadzenie teoretyczne Pan mgr inż. Kacper PARAFINIUK przedstawił zasady działania lasera wraz z wytłumaczeniem czym jest inwersja obsadzeń, sprzężenie zwrotne oraz ogólną charakterystyką pracy lasera. Kolejny rozdział części teoretycznej omawia właściwości fotoluminescencyjne barwników organicznych z uwzględnieniem struktury chemicznej, struktury elektronowej, przejść promienistych (z rozważaniem tych przydatnych dla akcji laserowej) i przejść bezpromienistych, wydajności kwantowej luminescencji, czy międzycząsteczkowych procesów wygaszania luminescencji. Bardzo ważnym aspektem w dysertacji Pana PARAFINIUKA jest też omówienie agregacji barwników. W końcowej części wstępu teoretycznego Autor przedstawił dwa typy rezonatorów optycznych tj. rezonatory z rozłożonym przestrzennie sprzężeniem zwrotnym oraz rezonatory randomiczne. Ta część rozprawy została przygotowana w sposób szczegółowy, napisana jest w sposób bardzo ciekawy i stanowi dobre wprowadzenie dla czytelnika do problematyki poruszanej w dalszej części pracy.

W rozdziale 3 Autor przechodzi do opisu metodologii badań. Na początku bardzo przejrzysto przedstawia, które związki chemiczne zostały użyte do badań prowadzonych wedle postawionych sobie 4 celów. Opisowi towarzyszą rysunki przedstawiające struktury chemiczne poszczególnych materiałów, schemat syntezy barwników makrocząsteczkowych oraz widma ^1H NMR. Przechodząc dalej znajdziemy opis podstawowych badań spektroskopowych, w tym widm absorpcji, emisji spontanicznej i wzbudzenia, a także wydajności kwantowej luminescencji i czasów życia luminescencji. W tej części pracy zawarty jest też szczegółowy opis dotyczący badań nad wzmacnianiem światła, analizy spektralnego profilu wzmocnienia, pomiarów randomicznej akcji laserowej czy generowaniem akcji laserowej z rozłożonym przestrzennie sprzężeniem zwrotnym. Jest także informacja na temat przeprowadzonych badań mikroskopowych oraz badań fotoindukowanej dwójłomności.

Rozdział 4 zawierający wyniki i dyskusje przeprowadzonych badań jest podzielony na cztery podrozdziały, adekwatnie do celów i hipotez postawionych przez Autora na początku pracy. Wyniki te zostały opublikowane w czterech renomowanych czasopismach z wysokimi czynnikami wpływu (IF od 3.339 do 5.914). Prace te podlegały już recenzjom wybitnych specjalistów przed ich ogłoszeniem drukiem, nie ma zatem potrzeby poddania ich ponownej szczegółowej ocenie. Publikacje ukazały się stosunkowo niedawno, ale jestem przekonana, że znajdą wielu czytelników i będą bardzo dobrze cytowane.

Rozdział obejmujący dyskusję wyników, podobnie zresztą jak pozostała część dysertacji robi bardzo dobre wrażenie. Jest opracowany w sposób bardzo przemyślany. Jak rozumiem wszystkie przedstawione badania były wykonywane przez Doktoranta, co świadczy o Jego bardzo dobrych umiejętnościach eksperymentalnych, a także o umiejętności wykorzystania zdobytej wiedzy teoretycznej do poprawnej interpretacji otrzymanych wyników. Autor płynnie przechodzi do kolejnych części pracy dobrze motywując podjęte badania. Poziom edytorski pracy jest bardzo dobry, w szczególności imponują starannie wykonane rysunki, które są na ogół bardzo przejrzyste, pomimo prezentacji dużej ilości wyników. Dobrze opracowane wyniki, czytelne tabele świadczą o dużym zaangażowaniu Autora w swoją pracę badawczą oraz o Jego dojrzałości naukowej, która przejawia się umiejętnościami zaprezentowania wyników swojej pracy w sposób interesujący i przekonujący.

Autor przebadał wnikliwie imponującą ilość materiału i otrzymane wyniki stanowią niezmiernie ważny wkład w dziedzinę. Wyznaczone cele bez wątpienia zostały zrealizowane.

W pracy wykazano, że obecność agregatów i mikrokryształów barwnika może znacząco zwiększyć zakres przestrajania emisji światła laserowego. Wykorzystanie submikronowych kryształów barwnika DCNP zdyspergowanych w objętości światłowodu planarnego jest w dziedzinie wzmacniania światła podejściem nowatorskim.

Jak wykazały badania istnieje możliwość dobrania takiej ilości barwnika w matrycy, która pozwala utworzyć układ poziomów energetycznych dogodny do uzyskania inwersji obsadzeń stanów elektronowych na kilku pasmach emisji jednocześnie, co jest istotne z punktu widzenia aplikacyjnego, nastawionego na poszukiwanie nowych źródeł światła dla szeroko-przestrajalnych laserów.

Uzyskane wyniki wykazały zalety wykorzystania barwników luminescencyjnych w celach związanych ze wzmacnianiem światła, tj. ich niezaprzeczną zdolność do szerokiego przestrajania akcji laserowej, jak również łatwość sterowania wykazywanymi przez nie właściwościami fotoluminescencyjnymi.

Warto podkreślić, że zaprezentowana w niniejszej pracy przestrajalna akcja laserowa typu DFB w ośrodku Lem-PMMA jest prawdopodobnie pierwszą demonstracją mono-warstwowego organicznego ośrodka wzmacniającego opartego na pojedynczym związku wykazującym potrójną funkcjonalność.

Przeprowadzone badania otwierają nowe możliwości w projektowaniu funkcjonalizowanych polimerów na potrzeby fotoniki.

W końcowej części pracy Autor bardzo poprawnie podsumowuje otrzymane wyniki badań oraz wyciąga konkretne wnioski, ze wskazaniem o jakie elementy warto by było poszerzyć jeszcze badania w przyszłości. Nie mam także uwag do bardzo dobrze dobranego, zawierającego 116 pozycji spisu literatury, który pokazuje, że Doktorant jest dobrze zaznajomiony z literaturą w dziedzinie badań, które prowadził.

Jak już wspomniałam na początku, dysertacja przygotowana jest w sposób bardzo przemyślany, przejrzysty i staranny, co sprawia, że czyta się ją naprawdę z przyjemnością. Obowiązkiem recenzenta jest wskazanie ewentualnych błędów, pomyłek czy ewentualnych kwestii dyskusyjnych. Przyznaję, że u Pana mgr inż. Kacpra PARAFINIUKA bardzo trudno jest znaleźć jakkolwiek błąd edytorski, gramatyczny czy ortograficzny. Mam wrażenie, że każde zdanie przedstawione w pracy zostało bardzo przemyślane i dopracowane. Bardzo rzadko spotyka się tak dopracowane dysertacje, bardzo doceniam ogromny wkład autora i dokładność.

Mam jednak do Autora trzy pytania.

- Autor napisał, że w niniejszej pracy nie podejmowano kwestii związanych z fotostabilnością materiału, bowiem nie to było celem dysertacji. Myślę jednak, że ta kwestia jest bardzo ważna z punktu widzenia potencjalnych zastosowań. Autor napisał także, że można przypuszczać, że kryształy rozproszone w matrycy polimeru są bardziej odporne na degradację niż niezwiązane molekuly. Proszę Dyplomanta o słowo komentarza na jakiej podstawie można tak przypuszczać?
- Jako związki luminescencyjne Autor wykorzystał komercyjnie dostępne barwniki z rodziny ksantenów i fenoksazyn tj. Rodaminę 6G (Rh6G), Rodaminę B (RhB), Rodaminę 700 (Rh700) i Błękit Nilowy (NB). Chciałam zapytać Autora czym spowodowany był wybór właśnie takich, a nie innych Rodamin. Jak wiadomo rodzina tych związków jest bardzo obszerna. Do badań użyte były komercyjne dostępne ich sole chlorkowe.

Czy Autor rozważał zastąpienie anionu chlorkowego innym anionem i jak mogłoby to wpłynąć na właściwości barwnika, jego stabilność i potencjalne wykorzystanie w regulowaniu pozycji spektralnej obszaru wzmocnienia ?

- W części 4 Dyplomant zbadął wydajność kwantową luminescencji nowych polimerów przy użyciu sfery integracyjnej GMP G8. Chciałam zapytać jaki jest błąd wyznaczenia wydajności kwantowej tą metodą?

Pragnę także podkreślić, że cały dorobek naukowy pana mgr inż. Kacpra PARAFINIUKA jest bogaty i znaczący, obejmuje mianowicie łącznie 12 oryginalnych prac, ogłoszonych w renomowanych czasopismach z Listy Filadelfijskiej. Dyplomant zgromadził łącznie bogaty ilościowo i jakościowo wartościowy dorobek naukowy, wszystkie prace zostały opublikowane w prestiżowych, specjalistycznych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku wpływu (IF) i są często cytowane. Uwagę zwraca różnorodność bardzo dobrych czasopism w jakich artykuły zostały opublikowane tj. *Macromolecules*, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, *Dyes and Pigments*, *Organic Electronics*, *Optics Letters*, *Applied Physics Letters* czy *Chemical Physics Letters*, dla których IF przekracza wartość 3. Sumaryczny IF dla 12 publikacji wynosi 37 z liczbą cytowani 166, w tym bez autocytowań 132, z indeksem H=7. Ponadto Dyplomant jest także współautorem jednej publikacji pokonferencyjnej w *Proceedings of SPIE*.

Doktorant w swoim naukowym CV wykazuje również listę składającą z 4 komunikatów naukowych, które prezentowane były na konferencjach krajowych i zagranicznych w formie plakatów. Na jednej z konferencji Doktorant otrzymał wyróżnienie w konkursie na najlepszy poster. Dwukrotnie przedstawił wyniki ustnie, w roku 2015 oraz 2016 na międzynarodowej konferencji PhoBIA Annual Nanophotonics International Conference.

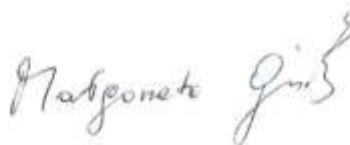
Dorobek naukowy Dyplomanta wzbogaca miesięczny staż naukowy zrealizowany w doskonałym ośrodku naukowym w Lyonie tj. w Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon, CNRS UMR 5182, Université Lyon 1 we Francji, w trakcie którego Pan mgr inż. Kacper PARAFINIUK prowadził badania w ramach projektu BioNaM i zajmował się syntezą oraz charakteryzacją organicznych barwników luminescencyjnych. Nie mam żadnych wątpliwości, że taki pobyt w zagranicznym laboratorium i badania prowadzone pod okiem znakomitych ekspertów bardzo korzystnie wpłynęły na rozwój naukowy Dyplomanta.

Doktorant był wykonawcą w dwóch grantach. Jeden z nich finansowało Narodowe Centrum Nauki, tytuł projektu „Randomiczna akcja laserowa w wybranych układach organicznych. Drugi grant pt. „ Nowe polimerowe ogniwa fotowoltaiczne: Badanie wpływu budowy polimeru, architektury ogniwa oraz rodzaju domieszki na sprawność polimerowych ogniw słonecznych opartych na poliazometinach i politiofenach” sfinansowało Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Podsumowując, po szczegółowej analizie przedstawionej pracy doktorskiej Pana mgr inż. Kacpra PARAFINIUKA stwierdzam, że w świetle Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, Dz.U. z 2003 r. Nr 65, poz. 595; z 2005 r. Nr 164 poz. 1365, a zwłaszcza Art. 13 pkt. 1, który brzmi „Rozprawa doktorska, przygotowana pod opieką promotora, powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub artystycznego oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną

kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej” pragnę stwierdzić, że praca doktorska Pana mgr inż. Kacpra PARAFINIUKA pt. „Wybrane organiczne ośrodki wzmacniające do uzyskiwania przestrajalnej akcji laserowej typu DFB” spełnia wymogi ustawowe i może być przedstawiona do publicznej obrony.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres wykonanych badań, trudność tematu i uzyskane rezultaty oraz imponujący dorobek naukowy Autora powstały podczas prowadzenia badań wnoszę do Rady Naukowej Politechniki Wrocławskiej o wyróżnienie recenzowanej przeze mnie rozprawy.

Handwritten signature in black ink, reading "Malgorzata Gmiz". The signature is written in a cursive style with a large, stylized initial 'M'.