



Prof. dr hab. Danuta Wróbel

Poznań, 02.01.2016

Instytut Fizyki

Wydział Fizyki Technicznej

Politechnika Poznańska

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Konrada Cyprycha

***Powierzchniowe i objętościowe laserowanie randomiczne w matrycach
organicznych i biologicznych***

Tematyka badań, których wyniki Doktorant przedstawia w swojej rozprawie, obejmuje bardzo aktualne zagadnienia niezmiernie ważne dla rozwoju nowej optyki i optoelektroniki – ustalenie charakterystyki procesu laserowania randomicznego z wykorzystaniem materiałów polimerowych i fotoaktywnych chromoforów. Pomimo, że proces rozpraszania światła jest dobrze znany od wielu dziesięcioleci, to jego dalsze badania Autor wskazuje jako niezbędne w świetle nowych osiągnięć i zastosowań zarówno laboratoryjnych jak i technicznych oraz praktycznych w wielu innych dziedzinach.

Doktorant pokazał, iż metody zakotwiczone dobrze w obszarze spektroskopii i mikroskopowego obrazowania, a opisane w pracy, można z dużym powodzeniem wykorzystać do określania wielu parametrów optycznych i optoelektronicznych tych materiałów, które są istotne dla ich zastosowań we współczesnej inżynierii materiałowej. Przedstawione w rozprawie przez Doktoranta i wymienione poniżej cele pracy i ich realizacja łączą więc w spójną całość zagadnienia z obszaru elektroniki, optyki czy spektroskopii materiałów polimerowych. Toteż bez wahania można powiedzieć, że prace prowadzone przez Doktoranta są badaniami interdyscyplinarnymi, które ostatnio odgrywają istotną rolę w rozwoju nauki i techniki. Doktorant bardzo jasno określa cel pracy, którym jest zbadanie wzmocnienia światła i pokazanie warunków otrzymania wzmocnionej emisji i laserowania randomicznego, poprzez określenie wpływu zmodyfikowanych polimerowych matryc zabarwionych barwnikiem fluorescencyjnych.

Praca doktorska mgr. inż. Konrada Cyprycha była wykonywana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Pana dr hab. Jarosława Myśliwca, prof. nadzw. PWr. W części wstępnej Doktorant przedstawia podstawy teoretyczne i opisuje stosowane modele, wprowadzając czytającego w zagadnienia będące głównym nurtem rozprawy. Przedstawia tezy i cele swojej pracy, które w sposób systematyczny, poprzez zastosowanie wielu metod badawczych z wykorzystaniem licznych układów molekularnych, udowadnia i realizuje. Zawarta w pracy krótka nota historyczna rozwoju dziedziny stanowiącej zainteresowanie Doktoranta stanowi dodatkowy walor. Jednakże w moim odczuciu w rozdziale tym zabrakło pełniejszego opisu dotychczasowych osiągnięć innych autorów dotyczących badań materiałów polimerowych, zbliżonych do tych badanych przez Doktoranta. Co prawda Doktorant wymienia, poprzez odpowiednie cytowania, liczne publikacje i jakie efekty były badane, ale nie przedstawia wyników badań w nich zawartych, co w moim przekonaniu jest niezbędne do dalszej dyskusji i interpretacji wyników otrzymanych przez Doktoranta. Dyskusja zaś wyników własnych zawsze wymaga osadzenia ich na tle wyników innych autorów w celu wyraźnego podkreślenia ich nowatorstwa, co pozwoliłoby ocenić wkład pracy Doktoranta na tle osiągnięć innych autorów. Pomimo powyższych drobnych uwag krytycznych cała część wstępna jest dla czytelnika bardzo dobrym wprowadzeniem do lektury dalszej części pracy.

Autor tekst rozprawy doktorskiej, która obejmuje ponad 140 stron, zredagował w trzech zasadniczych częściach, z których pierwsza obejmuje część wprowadzającą do zagadnień stanowiących główne tezy rozprawy. W następnych rozdziałach przedstawiony jest opis badanych materiałów i stosowanych metod badawczych oraz wyniki doświadczalne. Pracę wieńczą podsumowanie i wnioski końcowe. Rozdziały te są starannie przemyślane, a każdy z nich pokazuje dobre przygotowanie i dobre rozeznanie w materiałach polimerowych i materiałach fotoaktywnych oraz metodach badań i metodologii analitycznej, co świadczy o doskonałym przygotowaniu Doktoranta do pracy badawczej. W moim przekonaniu bardzo dobrze przedstawiony jest rozdział dotyczący metod doświadczalnych z opisem zaprojektowanych urządzeń, aplikacji i metodologii obliczeń. Treść merytoryczną rozdziału wzbogacają liczne fotografie, schematy i charakterystyki. Pozostałe rozdziały są napisane również bardzo przejrzysto, dobrze wyważone, niezbędne i uzasadnione. Są one bardzo dobrym wprowadzeniem do dalszej części pracy i dostarczają obszerny przegląd literaturowy. Część doświadczalna rozprawy obejmuje opis wyników badań, roli i właściwości wybranych materiałów i określenie ich parametrów materiałowych. Autor pracy przyjął bardzo niekonwencjonalną formułę, która znacznie ułatwia śledzenie osiągnięć również innych autorów w rozwoju dziedziny - podsumował poszczególne rozdziały spisem stosownych do danej części rozprawy pozycji literaturowych. Łączna liczba zacytowanych w rozprawie prac to ponad 70 i obejmuje cytowania od publikacji klasycznych sprzed kilkudziesięciu lat do pozycji najnowszych.

W dalszej części Doktorant wprowadza czytającego w zawartość merytoryczną rozprawy, koncentrując się na opisie fotoaktywnych chromoforów: rodaminę 6G z uwagi na jej szczególne

właściwości fluorescencyjne, agregacyjne i spełniające oczekiwania w układach liposomowych oraz pochodnej pirazolu i pochodnej piranu, charakteryzujące się szczególnymi właściwościami strukturalnymi, optycznymi i chemicznymi. Barwniki wybrane zostały jako materiał wzmacniający światło emisji spontanicznej i randomicznego laserowania. Każdy z tych barwników charakteryzuje się innym obszarem absorpcji i emisji, odmiennymi parametrami optycznymi (np. wydajnością kwantową fluorescencji, przesunięciem Stokesa, szerokością połówkową). Doktorant do swoich badań wykorzystał poliwinylkarbonyl (PVK). Warto podkreślić, że Doktorant swoje badania rozszerzył również o biomateriały takie jak: DNA, zmodyfikowany DNA w postaci kompleksu z pochodną chlorku amoniowego (CTMA), skrobia, kolagen, liposomy, które są niezmiernie interesujące również z uwagi na ich zgodność z materiałem naturalnym i ich potencjalne wykorzystanie w terapii i diagnostyce medycznej.

Szczegółowe zagadnienia rozwiązywane przez Doktoranta to pokazanie możliwości kontrolowania procesu laserowania randomicznego poprzez zmianę parametrów matrycy polimerowej, poprzez określenie wpływu chropowatości powierzchni cienkiej warstwy na procesy rozpraszania światła, modelowanie rezonatorów i kontrolowanie właściwości fotoaktywnych barwników. Do realizacji postawionych celów Autor wykorzystuje spektroskopowe metody nanosekundowe z wiązką płaską (o różnej długości obszaru wzbudzenia) i o przekroju kołowym, badając wzmocnienie emisji i laserowanie randomiczne poprzez optyczne wzbudzenie materiału polimerowego z barwnikiem fluorescencyjnym. Konwencjonalne techniki wykorzystano do badań podstawowych w roztworze (np. zdolności agregacyjne barwnika). Zastosowano również metody analityczne pozwalające na określenie wartości progów generacji laserowania czy rozmiarów rezonatorów optycznych (transformaty Fouriera). Doktorant wykorzystuje do badań również techniki obrazowania mikroskopowego za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM), jednakże szkoda, że zabrakło opisu i warunków doświadczalnych metody w odpowiednim rozdziale – II. 3. Metody badawcze.

Pierwsza część doświadczalna obejmuje badania wpływu modyfikacji powierzchni na procesy randomiczne (spontaniczna i wymuszona chropowatość), w której Doktorant pokazał nie tylko możliwość sterowania chropowatością powierzchni, ale także, co jest niezmiernie ważne, jej wpływ na formowanie i wielkość rezonatorów. W dalszej części doświadczalnej Doktorant prowadzi systematyczne badania biomateriałów, które w mojej opinii uważam za niezmiernie interesujące z uwagi na doskonale dobrany materiał badawczy, i także z uwagi na potencjalne wykorzystanie tych badań w dziedzinie medycyny, która coraz szerzej korzysta z najnowocześniejszych metod diagnostycznych i wykorzystuje je do badania skuteczności leków. Bardzo ciekawym doświadczeniem było badanie skrobi, które wykazało istotny wpływ na stabilność barwnika, poprzez ograniczenie dostępu tlenu. Jest to niezmiernie interesujące z uwagi na łatwą dostępność tego materiału i szczególne jego właściwości.

W tym miejscu recenzji chciałabym wyartykułować moje najistotniejsze, merytoryczne uwagi. Autor przedstawia wyniki badań fotodegradacji kolejno w matrycy DNA, kolagenu, skrobi z rodaminą. W tej części pracy, w mojej opinii, zabrakło badań fotodegradacji tego barwnika w warunkach „zwykłego” rozpuszczalnika w atmosferze powietrza (tlenu) czy helu, które mogłyby dać dopełniający obraz stabilności/niestabilności barwnika. Podobnie warto byłoby przeprowadzić badania rodaminę o różnych stężeniach (Doktorant przedstawia na Rys. 6.8 jedynie wynik dla barwnika o stężeniu 10^{-4}) i przedyskutować modelowanie agregatów molekularnych w oparciu o model Kashy et al. *The exciton model in molecular spectroscopy*; Pure and Applied Chemistry. Nie w pełni wyjaśniono mechanizmu tworzenia agregatów i ich wpływu na próg generacji laserowania laserowego; np. str. 118-120. Szkoda, że tej części badań nie uzupełniono badaniami w świetle spolaryzowanym, które dostarczyłyby dodatkowych informacji i pozwoliłyby na głębszą interpretację dotyczącą aranżacji molekularnej barwnika w warstwie liposomowej (str.119-121). I jeszcze jedna uwaga – badania barwników organicznych w układach liposomowych i micelarnych były prowadzone od bardzo dawna w wielu ośrodkach naukowych, m.in. w grupie biofizyków w Centrum Biochemii w Szeged (ta informacja może stanowić wskazówkę dla Doktoranta).

I uwaga końcowa – rozdział „Podsumowanie i wnioski” przede wszystkim zawiera podsumowanie, a wnioski są zbyt ogólne i niepełne. Czytający nie dowiaduje się, które z badanych materiałów i na ile spełniają oczekiwane wymagania, jakie są najlepsze dla wzmocnienia emisji czy dla uzyskania randomicznego laserowania i dlaczego. Również Autor nie podkreśla wyraźnie nowatorskich elementów rozprawy. A szkoda, bo tak sformułowane wnioski nie odzwierciedlają ogromu pracy, którą Doktorant wykonał dla jej realizacji.

Dla porządku pragnę wspomnieć o kilku niejasnościach i przedstawić moje mniej istotne, krytyczne uwagi:

- Rys. 1.4. przedstawiający uproszczony schemat Jabłońskiego - nie zaznaczono wyraźnie położenia zerowego poziomu oscylacyjnego, toteż rysunek ten mógłby sugerować niepoprawne zaznaczenie przejścia absorpcyjnego i przejść dezaktywacyjnych,
- str. 16/17 - mechanizmy luminescencji - nie tylko fluorescencja i fosforescencja jest odpowiedzialna za promienistą dezaktywację, ale zachodzić może również np. opóźniona luminescencja i nie zawsze musi występować przesunięcie widma emisji w stronę długofalową,
- str. 114 – „okrągła wiązka” – raczej winno być „wiązka o przekroju koła”,
- w opisie badań AFM jest mowa o chropowatości, należałoby więc mówić o obrazowaniu topografii warstwy.

I najistotniejsze niepoprawności językowe np.: str. 9 i inne – „prędkość zmian” – winno być „szybkość zmian”, str. 10 – energia nie wyraża się w W/m^2 , str. 11 – absorbowana jest energia a nie źródło światła, str. 15 – „ruch światła” – winno być „rozchodzenie się światła”, str. 18 i inne – „absorpcja” a nie „absorbacja”, w wielu miejscach winno być użyte „liczba” nie „ilość”, „unikatowa” a nie „unikalna” (np. str. 53), na wielu stronach – winno być „za pomocą” w miejsce „przy pomocy”,

niepoprawne użycie znaków przestankowych lub ich brak i też wiele kolokwializmów i „niezgrabności” językowych. W wielu miejscach można by użyć terminologii w języku polskim w miejsce angielskiej (np. „wykładniczy” zamiast „eksponencjalny”, „wskaźnik” w miejsce „marker” i podobne).

Wyniki badań są dobrze udokumentowane wieloma starannymi rysunkami, co bez wątplenia podnosi walory pracy. Praca jest napisana bardzo starannie, a nieliczne uchybienia, które znalazłam w tekście i rysunkach nie wpływają na moją ocenę, gdyż jak przypuszczam, nie wynikają one z niewiedzy Autora, ale z przeoczenia.

Doktorant jest współautorem dużej liczby publikacji wydanych w bardzo dobrych i dobrych, specjalistycznych czasopismach (w kilku jako pierwszy z autorów), był współrealizatorem grantu badawczego, prezentował wyniki swoich badań na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych. Jego osiągnięcia świadczą o wszechstronnym podejściu Doktoranta do rozwiązywania problemów badawczych i jednocześnie pokazują dobre rozeznanie Doktoranta w metodach badawczych. Badania dostarczyły ogromnego materiału doświadczalnego pozwalającego scharakteryzować badany materiał molekularny, co ma istotny wpływ na rozwój tematyki, która była przedmiotem jego rozprawy doktorskiej.

W podsumowaniu pragnę jeszcze raz podkreślić, że praca obejmuje bardzo bogaty materiał badawczy i doświadczalny oraz pokazuje bardzo duży wkład pracy Doktoranta w jej realizację. Obok walorów poznawczych wyniki pracy mogą znaleźć wspomniane zastosowania praktyczne. W mojej opinii praca doktorska spełnia wymogi stawiane przez ustawę o stopniach i tytułach naukowych i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, toteż przedkładam wniosek do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, by zechciała pracę mgr. inż. Konrada Cyprycha przyjąć do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie wnioskuję do Rady Wydziału o wyróżnienie pracy.

DWiolek