

dr hab. Małgorzata Makowska-Janusik, prof. AJD

Częstochowa dn. 07. 01. 2016 r.

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie

Al. Armii Krajowej 13/15

42-200 Częstochowa

**Recenzja rozprawy doktorskiej „Powierzchniowe i objętościowe
laserowanie randomiczne w matrycach organicznych i biologicznych”
autorstwa mgr inż. Konrada Cyprycha**

Rozprawa doktorska mgr inż. Konrada Cyprycha poświęcona jest próbie scharakteryzowania procesu wzmocnionej emisji spontanicznej oraz laserowania randomicznego uzyskanego na drodze samorzutnych oraz indukowanych modyfikacji powierzchni warstw polimerowych domieszkowanych barwnikami fluorescencyjnymi. Szczególny nacisk położono na zbadanie procesu laserowania w materiałach biopolimerowych takich jak DNA, kolagen oraz skrobia. Tytuł pracy „Powierzchniowe i objętościowe laserowanie randomiczne w matrycach organicznych i biologicznych” w pełni oddaje treść przedstawionej rozprawy, której celem było znalezienie fotostabilnego materiału o pochodzeniu biologicznym oraz określenie wpływu chropowatości jego powierzchni na proces laserowania. W pracy podjęto również próbę ustalenia wpływu agregacji domieszek na proces wzmocnienia promieniowania oraz rolę mikrokryształów i kryształów fibrylarnych w procesie laserowania randomicznego. Biorąc pod uwagę treści pracy można stwierdzić, że założone cele zostały zrealizowane, a przedstawiony manuskrypt jest zwięzłym opisem przeprowadzonych badań doświadczalnych i analizy ich wyników.

Przedstawiona, licząca ponad 140 stron dysertacja została podzielona na trzy części: wstęp, charakterystykę materiałów i metod badawczych użytych w trakcie weryfikacji postawionych hipotez oraz opis uzyskanych wyników eksperymentalnych i ich analizę. We wstępie przedstawiono cele i tezy pracy oraz podstawy teoretyczne dyskutowanych w trzeciej części manuskryptu zjawisk fizycznych. Wstęp pracy nie zawiera typowego zazwyczaj dla dysertacji naukowych przeglądu literaturowego, na podstawie którego można osadzić całość przedstawionej tematyki na tle istniejącego obecnie stanu wiedzy. Ocena aktualnego stanu wiedzy na temat omawianych zagadnień jest dokonywana fragmentarycznie w poszczególnych rozdziałach odnoszących się bezpośrednio do prowadzonych w nich rozważań, co ma uzasadnienie w zrozumieniu czytanej rozprawy. W drugiej części pracy omówiono szczegółowo własności fizykochemiczne polimerów i biopolimerów użytych do syntezy próbek oraz scharakteryzowano barwniki użyte jako domieszki matryc polimerowych. Dokonano opisu procedury przygotowania próbek, zmiany chropowatości ich powierzchni jak również przeprowadzono ich analizę morfologiczną. Trzecia, zasadnicza część pracy została podzielona tematycznie na rozdziały, w których opisano przebieg i wyniki badań eksperymentalnych weryfikujących tezy pracy.

Sumarycznie pracę (wspomniane wyżej trzy części) tworzy siedem rozdziałów uzupełnionych podsumowaniem i wnioskami końcowymi, spisem rysunków, oraz listą symboli i skrótów użytych podczas pisania manuskryptu. Szczególnie ta ostatnia znacznie ułatwia czytanie tak obszernej lektury. Każdy z rozdziałów uzupełniony jest o spis pozycji bibliograficznych, których łączna ilość obejmuje 147 oryginalnych prac związanych z tematyką rozprawy. Należy podkreślić, że spis literaturowy zawiera również najnowsze pozycje literatury światowej, co świadczy o znajomości tematu prezentowanego przez Doktoranta. Uwzględnione w spisie literaturowym pozycje pokazują, że poruszana w pracy tematyka należy to głównego nurtu światowych badań w zakresie inżynierii materiałowej oraz optyki nieliniowej. W cytowanej literaturze znalazły się również prace, których współautorem jest Pan Cyprych, zawierające wyniki badań Doktoranta dyskutowane w niniejszej dysertacji. Dodatkowo podkreśla to aktualność prezentowanego tematu.

W pracy przedstawiono również spis osiągnięć doktoranta, ze szczególnym uwzględnieniem publikacji dotyczących przedmiotu dysertacji oraz innych prac świadczących o ogólnym rozwoju Kandydata. Spis zawiera 9 artykułów opublikowanych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej, z których na szczególną uwagę zasługuje praca opublikowana w periodyku *ACS Nano* o wskaźniku $IF=12.881$. Doktorant wymienia w tym miejscu również stypendia jakie otrzymał, wystąpienia i publikacje konferencyjne jak również to, że na realizację badań prezentowanych w pracy uzyskał grant w ramach konkursu PRELUDIUM-6.

W moim przekonaniu najistotniejszą częścią pracy są rozdziały od czwartego do siódmego, w których autor przedstawia dyskusję wyników własnych prac badawczych. Rozdział czwarty jest poświęcony dyskusji wpływu morfologii powierzchni warstwy polimerowej na proces laserowania randomicznego. Rozważaniom poddano proces randomicznej akcji laserowej powstały w oparciu o spontanicznie powstałą chropowatość polimeru jak również wywołaną mechanicznie. Przedstawione badania wykonano dla układów fotoaktywnych na bazie DNA modyfikowanego surfaktantem CTMA (DNA-CTMA) i domieszkowanego rodaminą 6G oraz polimeru PVK domieszkowanego molekułami DCM. Stwierdzono, że zmiana chropowatości powierzchni próbki daje możliwość sterowania procesem laserowania. Wyniki tych badań opublikowano w *Chemical Physics Letters* 576 (2013) 31 oraz *Laser Physics Letters* 11(4) 2014 co świadczy o ich aktualności i oryginalności. Pewien niedosyt pozostawia stwierdzenie, że samoistnie utworzone powierzchnie generują koherentną i niekoherentną akcję laserową natomiast mechanicznie wywołana zmiana chropowatości polimeru daje możliwość jedynie emisji koherentnej. Interesującym byłoby podjęcie próby wyjaśnienia tego zjawiska poprzez opis wpływu powierzchni kompozytu na zmianę wielkości rezonatorów optycznych. Zdaję sobie jednak sprawę, że jest to niełatwe wyzwanie i wymaga kompleksowej analizy teoretycznej dyskutowanego zjawiska.

W rozdziale piątym omawianej dysertacji Doktorant przedstawia możliwość wykorzystania różnych matryc biopolimerowych w procesie laserowania randomicznego. Część prezentowanych wyników badań została opublikowana w *Organic Electronics* 15 (2014) 2218. Autor omawia tu proces laserowania w takich materiałach jak DNA, kolagen i skrobia domieszkowanych rodaminą 6G. Szczególny nacisk został położony na problem fotostabilności badanych materiałów kompozytowych. Stwierdzono, że proces wzmacniania światła wykazuje największą stabilnością dla matryc skrobiowych, przy udziale których

możliwe jest zbudowanie przestrajalnego elementu emitującego światło ze wzmocnionej emisji spontanicznej na laserowanie randomiczne. Interesujące jest również to, że dwa podobne biopolimery kolagen i DNA dają różne efekty laserowania. Dla układu kolagen:Rh6G otrzymano tylko niekoherentne laserowanie podczas gdy dla materiału DNA-CTMA uzyskano promieniowanie również koherentne.

W rozdziale szóstym opisano wpływ stężenia barwnika w matrycach biopolimerowej na proces wzmocnienia światła. Wyniki badań opisano również w pracy opublikowanej w *Advanced Devices Materials* 1 (2015) 69. Badano między innymi proces laserowania przeprowadzony w matrycy DNA-CTMA domieszkowanej rodaminą 6G o stężeniu 0.5%, 1.0% oraz 1.5%. W rozdziale czwartym opisano wyniki badań również dla matrycy DNA-CTMA domieszkowanej Rodaminą 6G o stężeniu 2.0%. Szkoda, że wyniki badań rozdziału szóstego nie zostały poddane dyskusji w kontekście badań opisanych w rozdziale czwartym. W ten sposób praca stanowiłaby zwartą ciągłość. Wydaje się zasadnym odniesienie wyników przedstawionych na rysunku 6.3 do danych zawartych na wykresie 4.1.

Ponadto w niniejszym rozdziale Doktorant porównuje widma emisji laserowania randomicznego kompozytów: DNA-CTMA:Rh6G oraz kolagen:Rh6G wnioskując, że ich przesunięcie może być spowodowane pozostałością wody w układzie kolagen:Rh6G co ma wpływ na formowanie agregatów rodaminy. Wydaje mi się, że jest to wytłumaczenie bardzo pobieżne ponieważ, struktura elektronowa kompozytu zależy od wielu jego parametrów wewnętrznych oraz oddziaływania dipolowego i multipolowego występującego między domieszkami oraz domieszkami i matrycą, co w znaczący sposób wpływa na parametry optyczne materiału. Nie umniejsza to jednak faktu, że badania jakie Doktorant prowadził dla matryc DNA-CTMA, kolagenowych, skrobiowych oraz liposomowych domieszkowanych Rh6G udowodniły możliwość uzyskania przestrajalnego laserowania randomicznego w zależności od stężenia barwnika co jest znaczącym efektem prezentowanej pracy.

Mgr inż. Konrad Cyprych podjął również próbę zbadania procesy laserowania randomicznego będącego efektem rozpraszania promieniowania na mikrokryształach DCNP umieszczonych w matrycy DNA-CTMA. Wyniki tych prac Kandydat opublikował w *Journal of Physics D: Applied Physics* 48 (2015) 195101. Rezultaty prowadzonych badań potwierdziły możliwość uzyskania procesu laserowania randomicznego w zaproponowanych materiałach. Parametry tego procesu zależą jednak od krystalizacji barwnika i rozmiarów kryształów DCNP. Wydaje się że opracowanie sposobu syntezy zdefiniowanych struktur DCNP oraz pełna charakterystyka procedur laserowania dla materiałów kompozytowych na bazie biopolimerów domieszkowanych kryształami w skali mikro i nanometrycznej jest wyzwaniem Doktoranta dla jego przyszłych prac badawczych. Daje to możliwość kontynuacji prowadzonych prac naukowych w przyszłości i nie zamyka dalszej drogi rozwoju Kandydata.

Podsumowując można stwierdzić, że przedstawione w dysertacji wyniki badań są bardzo ciekawe nie tylko ze względu na rozwój badań dotyczących opisu zjawiska wzmocnionej emisji spontanicznej i laserowania randomicznego, ale również ze względu na ich możliwości aplikacyjne. Zaproponowane materiały kompozytowe bazujące na biopolimerach dają możliwość wykorzystania prezentowanych wyników badań w terapii fotodynamicznej oraz innych zastosowaniach, gdzie wymagana jest biokompatybilność materiałów. Argumenty te

stanowią o wartości uzyskanych przez Doktoranta rezultatów. Należy tu podkreślić, że przedstawiona dysertacja wymagała znajomości technik tworzenia warstw polimerowych oraz ich domieszkowania i modyfikacji powierzchni, jak również znajomości wykorzystanych standardowych technik badawczych oraz tych które wymagały nowatorskiego opracowania. Analiza uzyskanych wyników pomiarowych opartych często na technikach statystycznych pokazała dużą biegłość Doktoranta w tej dziedzinie. Wszystko to stanowi o wysokiej wartości poznawczej pracy jak również o dojrzałości Pana Cyprycha do samodzielnego prowadzenia prac badawczych oraz analizy ich wyników.

Dysertacja została napisana w sposób jasny i klarowny jednak z obowiązku recenzenta muszę wspomnieć o pewnych niedociągnięciach jakie znalazłam w przedstawionej rozprawie. W pracy znalazło się kilka usterek językowych takich jak:

Błędy gramatyczne:

Str. 33, pierwsza linijka jest: „Analiza laserowania randomicznego ... zgodnie dystrybucją Gaussa oraz zgodnie z dystrybucją Levy’ego...”. Powinno być: „Analiza laserowania randomicznego ... zgodnie z dystrybucją Gaussa oraz zgodnie z dystrybucją Levy’ego...”.

Str. 82, podpis rysunku 3.6 jest: „Na wykresie pochodnej widoczne składowe widma ukryte pod obwiednią funkcji Gaussa na wykresie a).”

Str. 74. Pierwszy akapit jest: „W celu napompowaniu układów eksperymentalnych wykorzystano drugą harmoniczną lasera, $\lambda_{ex}=532$ nm.”. powinno być „W celu napompowania układów eksperymentalnych wykorzystano drugą harmoniczną lasera, $\lambda_{ex}=532$ nm.”.

Str. 90, ostatnie zdanie pierwszego akapitu jest: „ ... jak również wzmocnioną emisję spontaniczną uzyskaną z tego samego materiału.” Powinno być „...jak również wzmocnioną emisję spontaniczną uzyskaną z tego samego materiału.”

Str. 109, ostatnie zdanie pierwszego akapitu jest: „Zmierzona morfologia warstwy została zaprezentowana na Rys. 5.10.” Powinno być np. „Zmierzona morfologia warstwy została zaprezentowana na Rys. 5.10.”

Str. 113, pierwszy akapit w paragrafie 6.1 jest: „Modyfikacja parametrów laserowania randomicznego może sprowadzać się do obniżenia progów laserowania, zwiększenia wydajności procesu, kontroli rozmiary rezonatorów optycznych, bądź też zmiany profilu emisji.”. Powinno być: „Modyfikacja parametrów laserowania randomicznego może sprowadzać się do obniżenia progów laserowania, zwiększenia wydajności procesu, kontroli rozmiarów rezonatorów optycznych, bądź też zmiany profilu emisji.”.

Str. 115, ostatni akapit jest: „ Dla każdej z próbek próg laserowania miała taką samą wartość ...”. Powinno być: „ Dla każdej z próbek próg laserowania miał taką samą wartość ...”.

Błędy ortograficzne:

Str. 106, pierwsze zdanie ostatniego akapitu jest: „ Pomiary fotodegradacji ... „, powinno być „Pomiary fotodergadacji ...”.

Błędy interpunkcyjne:

Str. 91, drugie zdanie jest: „Przy braku elementów rozpraszających w układzie spontanicznie wytworzona chropowatość powierzchni może odpowiadać za zawracanie światła do układu.” Powinno być: „Przy braku elementów rozpraszających w układzie, spontanicznie wytworzona chropowatość powierzchni może odpowiadać za zawracanie światła do układu.”

Nieściśności językowe:

Str. 90, ostatni wiersz drugiego akapitu jest: „Widoczne było pojawienie się określonych linii laserowych w zależności od wzbudzenia rezonatorów optycznych w różnych częściach próbki długości obszaru wzbudzenia”. Lepiej byłoby „Widoczne było pojawienie się określonych linii laserowych w zależności od wzbudzenia rezonatorów optycznych w różnych częściach próbki w zależności od długości obszaru wzbudzenia”.

Str. 95, ostatni akapit jest: „DCM wykorzystywany w tych badaniach charakteryzuje ma profil absorpcji w granicach 450 nm – 525 nm oraz maksimum emisji 570 nm”. Powinno być: „DCM wykorzystywany w tych badaniach charakteryzuje się profilem absorpcji w granicach 450 nm – 525 nm oraz posiada maksimum emisji dla 570 nm.”.

Str. 103, ostatni akapit jest: „Na Rys. 5.3 dla próbki DNA:Rh6G widoczna jest duża populacja punktów położonych blisko współrzędnej OX.” podczas gdy na rysunku nie przedstawiono punktów.

Na stronie 113 autor pisze: „ W poprzednich rozdziałach nacisk położono na proces rozpraszania światła oraz wydajność laserowania z materiałów pochodzenia biologicznego: DNA-CTMA, kolagenu, skrobi oraz liposomów” natomiast rozdział piąty nie zawiera wyników dotyczących wzmocnienia światła w matrycach liposomowych.

Na stronie 114 (ostatni paragraf) napisano: Przejście od monomerów do J-agregatów, aż do agregatów wyższego rzędu ... jest odpowiedzialne za przesunięcie emisji światła w kierunku dłuższych długości fal, co zostało opisane również w Rozdziale 2. Należy tu zaznaczyć, że w Rozdziale 2 autor porusza jedynie pobieżnie problem agregacji, a w kontekście dalszej dyskusji wyników wykonanych badań wydaje się przydatnym opis efektu rozszczepienia ekscytonowego poziomów energetycznych na przesunięcie i zmiana kształtu widma elektronowego cząsteczek.

W rozdziale 6.5 opisującym agregację Rh6G w dwuwarstwie lipidowej Doktorant napisał (str. 121 drugi akapit) „Cząsteczki Rodaminy są również naładowane, przez co ich część może znajdować się na powierzchni dwuwarstwy.” Jaki proces powoduje nieobojętność elektryczną cząsteczek rodaminy? Również w tym rozdziale (str. 122 drugi akapit) znajduje się zdanie, które jest niejasne „W roztworze wzajemne położenie cząsteczek Rodaminy jest stosunkowo duże i zmienia się nieustannie”. Z prowadzonych badań doświadczalnych i symulacji komputerowych wiadomo, że domieszki dwuwarstw fosfolipidowych „usztynniają” je co ogranicza ruch molekuł rodaminy.

Wymienione wyżej uwagi nie wpływają jednak na wartość pracy. Należy stwierdzić, że przedłożona praca jest wyczerpującym i wartościowym opracowaniem naukowym zawierającym wyniki badań, które wydają się być niezwykle przydatne zarówno dla potrzeb naukowo-badawczych jak i inżynierijno-technicznych. Podsumowując mogę stwierdzić, że przedstawiona dysertacja autorstwa mgr inż. Konrada Cyprycha spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. Przedstawione w niej wyniki badań są nie tylko oryginalne i wartościowe dla rozwoju reprezentowanej dyscypliny naukowej (technologia chemiczna) ale również zostały przedstawione w sposób jasny i zrozumiały. Doktorant udowodnił, że potrafi z powodzeniem stosować opanowany warsztat badawczy, jak i odpowiednio zaprojektować, wykonać, zaprezentować i zinterpretować otrzymane wyniki. Wartość pracy podkreśla fakt, że

zaprezentowane wyniki badań zostały w dużej mierze opublikowane w znaczących czasopismach naukowych po wcześniejszej recenzji.

Stwierdzam, że dysertacja mgr inż. Konrada Cyprycha spełnia nie tylko wszystkie ustawowe i zwyczajowe warunki stawiane pracom doktorskim, ale również znacząco je przekracza, dlatego wnioskuję o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz wnioskuję o wyróżnienie złożonej przez niego rozprawy.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'K. Cyprych', is centered on the page. The signature is fluid and cursive, with a large loop at the end.