



dr hab. Beata Derkowska-Zielińska

Tel.: +48 56 611 32 28

e-mail: beata@fizyka.umk.pl

Toruń, 18.09.2015r

Recenzja rozprawy doktorskiej magister inżynier Małgorzaty Wielgus zatytułowanej:
**„Eksperymentalne badania dwufotonowych widm absorpcyjnych molekuł w roztworach:
solwatochromizm dwufotonowy”** wykonanej pod opieką naukową prof. dra hab. inż. Wojciecha
Bartkowiaka

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Wielgus poświęcona jest badaniu wpływu rozpuszczalników na absorpcję dwufotonową molekuł takich jak DANS, betaina Reicharda, *p*-nitroanilina oraz fiolet krystaliczny przy użyciu znanej metody Z-scan. Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska ma charakter przeglądowy. Jednak zagadnienia zawarte w tej pracy są kluczową kwestią przy badaniu nieliniowych właściwości optycznych materiałów organicznych. W ostatnich latach nastąpił wzrost w poszukiwaniu nowych materiałów organicznych charakteryzujących się wysokimi wartościami odpowiedzi nieliniowej. Wartości te związane są ściśle z budową chemiczną związku organicznego (właściwościami elektronodonorowymi i elektronoakceptorowymi, długością sprzężonego układu wiązań π -elektronowych), jak również z otoczeniem, w którym on się znajduje. Okazuje się, że użycie rozpuszczalników o różnej polarności modyfikuje nie tylko własności spektralne, ale i fizyczno-chemiczne związków organicznych.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Wielgus powstała w Zakładzie Chemii Fizycznej i Kwantowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Praca składa się ze wstępu, czterech rozdziałów, podsumowania, załączników, spisu tabel i rysunków oraz bibliografii (346 pozycji literaturowych). Cała rozprawa liczy 157 stron. Struktura pracy jest odzwierciedleniem cyklu trzech artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych (tj. *Chemical Physics Letters* (IF = 1.897), *ChemPhysChem* (IF = 3.419), *Dyes and Pigments* (IF = 3.966)) i rozdziału w książce „*Handbook of Solvents*”, oraz pracy, która jest w trakcie przygotowania. Według *Web of Science* na dzień 10.09.2015 Pani mgr inż. Małgorzata Wielgus opublikowała 6 recenzowanych prac o zasięgu międzynarodowym (w tym 5 z tzw. listy *Filadelfijskiej*), wśród nich znajdują się 3 przytoczone powyżej prace, które były dotychczas cytowane 19 razy. Indeks *Hirscha* Pani mgr inż. Małgorzaty Wielgus wg tego samego źródła wynosi 4.

Zanim przejdę do analizy przedstawionej mi dysertacji, chciałabym zaznaczyć, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Wielgus jest napisana chaotycznie. Strona redakcyjna pracy pozostawia bardzo wiele do życzenia (poczynając od złej numeracji stron w spisie treści). Nieintuicyjne umieszczanie rysunków w tekście, nie tylko dowodzi pewnej nonszalancji przy redagowaniu, ale – co ważniejsze – w dużym stopniu utrudnia płynną lekturę.

W rozdziale 1 Doktorantka wprowadza w tematykę pracy i uzasadnia jej podjęcie, a także wymienia założone cele pracy. Rozdział ten jest krótki i treściwy. Jednakże brakuje mi w nim uzasadnienia wyboru akurat takich materiałów. Poza tym, w drugim zdaniu tego rozdziału należałoby wymienić dwa nazwiska uczonych (W. Kaiser i C.G.B. Garrett), którzy po raz pierwszy eksperymentalnie zaobserwowali absorpcję dwufotonową. Szczególnie, że ta pozycja literaturowa jest umieszczona (cytowana) w pracy przez Panią mgr inż. Małgorzatę Wielgus. Dodatkowo na stronie 8 są podane błędnie numery rysunków. I tak zamiast „rys. 23” powinno być „rys. 24”, zamiast „rys. 32” – „rys. 44”, zamiast „rys. 40” – „rys. 34”. Również na stronie 8 należałoby dodać (konsekwentnie) skrót CV przy nazwie „fiolet krystaliczny” i podać, że schemat jego struktury chemicznej znajduje się na „rys. 52”.

Rozdział 2 dzieli się na dwa podrozdziały, w których Doktorantka omawia podstawowe zagadnienia teoretyczne dotyczące absorpcji dwufotonowej i solwatochromii. W pierwszym podrozdziale (poz. 2.1) Autorka mało miejsca poświęca wytłumaczeniu samego faktu zachodzenia zjawiska absorpcji dwufotonowej, a do pewnych zagadnień podchodzi bardzo ogólnikowo, co uniemożliwia ich pełne zrozumienie. W rozdziale tym warto było wyjaśnić np. czego dotyczy reguła wyboru Laporte’a, co to są widma dwufotonowe oraz więcej uwagi poświęcić zagadnieniu przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową. Rozumiem, że dla doktorantki są to zagadnienia bardzo oczywiste. Czytając ten podrozdział odczuwa się pewien niedosyt, a dla czytelnika, który nie jest specjalistą w zakresie optyki nieliniowej, może być on mało zrozumiały. I tak np. podpis pod „rys. 1” jest nieprecyzyjnie sformułowany i może wprowadzać w błąd. Na stronie 13 warto zaznaczyć, że efekt trzeciorzędowy związany jest z „częścią urojoną nieliniowej podatności” a nie „częścią urojoną podatności”. Dodatkowo na stronie 15 we wzorze 12 zamieniona jest pozycja $-\omega$. Na stronie 16, podana jest zła wartość jednostki GM, powinno być $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s foton}^{-1}$. Natomiast we wzorze 16, który znajduje się również na stronie 16, należy dodać nawiasy, tak aby było wiadomo, które wyrażenia są sumowane.

W podrozdziale 2 tego rozdziału Doktorantka omawia zagadnienia dotyczące rozpuszczalników, solwatochromii. Zagadnienia omawiane w tej części pracy są bardzo ważne, jednak i tutaj czuje się niedosyt informacji na temat używanych rozpuszczalników. Należy zaznaczyć, że 1,4-dioksan, chloroform i DCM są to rozpuszczalniki niepolarne aprotone, natomiast WP, DMF i DMSO – polarne aprotone. Oczywiście w załączniku (str. 130) zamieszczone są informacje dotyczące rozpuszczalników, które były używane w toku prac eksperymentalnych, jednak dowiadujemy się o tym dopiero po przeczytaniu całej pracy. Dodatkowo nasuwa się pytanie, dlaczego nie umieszczono w tekście tabeli, w której można znaleźć informację dotyczącą używanych rozpuszczalników ze wspomnianymi skalami: $E_T(30)$, SPP, SA, SB, SP, SdP. Szczególnie, że na stronie 31 Doktorantka próbowała przeprowadzić analizę DMSO i WP korzystając ze skali $E_T(30)$ oraz SPP. Na stronie 22 Pani mgr inż. Małgorzata Wielgus pisze o wartości momentu dipolowego w zakresie od 3 do 6 D. Warto wytłumaczyć, co to jest D (czyli, że jest to jednostka miary elektrycznego momentu dipolowego nienależąca do układu SI stosowana w fizyce atomowej i chemii do opisu momentów dipolowych cząsteczek ($1 \text{ D} = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$). Na stronie 29 Doktorantka wspomina o rozpuszczalnikach aprotycznych i protycznych – warto by było również rozwinąć wspomniane zagadnienia. Na stronie 32 we wzorze 35 podane są 4 współczynniki b , c , d i e . Natomiast w tekście Doktorantka opisuje tylko współczynniki a , b i c , co oznacza że, zabrakło opisu współczynników d i e .

W rozdziale 3 Pani mgr inż. Małgorzata Wielgus przedstawia podsumowanie dotychczasowej wiedzy na temat efektu rozpuszczalnikowego w zagadnieniu absorpcji dwufotonowej. W części tej Doktorantka przedstawiła wyniki dotyczące przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową uzyskane dla 59 molekuł rozpuszczonych w różnych rozpuszczalnikach. Wyniki te umieszczone są w tabelach 2 – 4. Takie przedstawienie danych jest pomysłem bardzo dobrym, jednak nie do końca

właściwie zrealizowanym. Tabele te są mało czytelne i analizując je można się zgubić. Tutaj nasuwa się kilka pytań: dlaczego Doktorantka w tabelach nie umieściła schematów struktur chemicznych molekuł, które są przedstawione na „rys. 9 – 16”, dlaczego molekuly te nie są podpisane, oraz dlaczego umieszczone są referencje a nie same odnośniki. Kolejne pytanie, jakie nasuwa się w trakcie przeglądania tabeli 2, dlaczego Doktorantka umieściła w dwóch jej różnych miejscach dane dotyczące molekuly DANS (28). Dodatkowo w tabeli 2 (str. 37) molekuly 12 i 14 są oznaczone gwiazdką (12*, 14*), natomiast na „rys. 11” (str. 51) – nie.

Obszernie i przejrzysto przedstawiona jest metoda pomiarowa Z-scan w rozdziale 4. Jednak i tutaj można zauważyć drobne błędy. Jeżeli mówimy o układzie „z otwartą przesłoną” (open aperture – OA), to powinno być również wspomnienie, że część układu, w której część wiązki pada na aperturę A2, nazywa się układem „z zamkniętą przesłoną” (closed aperture – CA) (str. 63). Wprowadzenie tej nazwy a dokładnie skrótu CA ułatwi dalsze czytanie i zrozumienie rozprawy doktorskiej. Na str. 64 Doktorantka napisała „jeżeli badany układ wykazuje absorpcję dwufotonową, efekt ten widać również na wykresie zarejestrowanym w części CA”. Zatem nasuwają się pytania: jak to widać? Oraz jak będzie wyglądać wykres jeżeli badany układ nie wykazuje absorpcji dwufotonowej? Na str. 66 w równaniu 39 jest błąd, jak również w wymienionych wyrażeniach na str. 67.

Rozdział 5 jest częścią właściwą rozprawy doktorskiej i składa się z czterech podrozdziałów. W rozdziale tym Pani mgr inż. Małgorzata Wielgus w sposób jasny i klarowny przedstawia badania własne, oraz omawia dość szczegółowo własności badanych materiałów. Jednak i w tym rozdziale można zauważyć kilka błędów czy niejasnych sformułowań. Na str. 71 Doktorantka napisała „Początkowo zamiast CHCl_3 planowano zastosować o wiele mniej polarny toluen ...”. Przecież toluen jest niepolarnym rozpuszczalnikiem tak samo jak chloroform czy DCM. Oczywiście jest między nimi różnica a mianowicie: moment dipolowy toluenu wynosi ok. 0.37 D, a chloroformu – ok. 1.1 D. SPP dla toluenu wynosi 0.655, natomiast dla chloroformu – 0.786. Na stronie 85 zamiast „rys. 41a”, powinno być „rys. 35a”. Na stronie 87 zamiast pozycji literaturowej [252] powinna być cytowana praca [253], w której autorzy omawiają absorpcję dwufotonową przy użyciu metody Z-scan (laser: $\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau = 50 \text{ ps}$, $f = 10 \text{ Hz}$). Natomiast w pracy [252] Wortmann i współ. przedstawiają zagadnienia związane z nieliniowymi efektami drugiego rzędu, tj. drugą harmoniczną indukowaną polem elektrycznym (EFISH – electric field induced second harmonic) oraz elektrooptyczne pomiary absorpcji (EOAM – electrooptical absorption measurements). Na „rys. 36a” (str. 88), powinno być napisane „zmiana” zamiast „wzrost”. W tabeli 9 Doktorantka umieściła dane dotyczące parametrów rozpuszczalników, tj. n_D , ϵ_r , $E_T(30)$, które pochodzą z pozycji literaturowej [35], natomiast SPP, SP, SA oraz SB – z pozycji [162]. Jednak należy tutaj zaznaczyć, że dane o SPP, SA, SB można również znaleźć w pozycji literaturowej [35] (str. 479). Na stronie 92 Doktorantka napisała „Podobne wnioski można sformułować na podstawie rysunków 31 oraz 49 i 50 ...”. Wydaje mi się, że Autorce chodziło o rysunki 40, 42, 43. Na stronie 96 Pani mgr inż. Małgorzata Wielgus napisała „... pomiarów absorpcji dwufotonowej pNA (rys. 39, 40 i tab. 12) ...”. „Rys. 39” przedstawia pomiar CA dla CS_2 . Na stronie 96 jest napisane „Wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika zaobserwowano przesunięcie pasm ku czerwieni oraz ...”. O jaką skalę polarności chodzi ($E_T(30)$ czy może SPP)? Przypuszczam, że Doktorantka miała na myśli skalę SPP, ponieważ w przypadku skali $E_T(30)$ nie jest to prawda. Na stronie 100 Doktorantka napisała „... równą w przybliżeniu 8 GM, natomiast ... dla długości fali 715 nm wynosi ok. 4 GM. ... co może być związane z przyjętą konwencją obliczeniową.” Co Doktorantka miała na myśli? W pracy [221] Audebert i jego współ. badali roztwory pNA używając kuwet kwarcowych 1 mm, natomiast Doktorantka w swoich pomiarach używała kuwet o drodze optycznej równej 5 mm. Na stronie 105 powinno być „na rysunkach 46 i 47 oraz podsumowano w tabeli 13.” Na stronie 111, wartość stosunku przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową $\sigma_{\max}^{2PA}(\text{CHCl}_3) / \sigma_{\max}^{2PA}(\text{DMSO})$ jest błędnie

podany. Powinno być 1.52, zamiast 1.53. Na stronie 112, Doktorantka napisała „... badany barwnik jest najlepszym dwufotonowym absorberem w rozpuszczalnikach niepolarnych (rys. 15)”. Nie bardzo rozumie odwołanie się do „rys. 15”, który przedstawia 7 schematów różnych struktur molekularnych. Na stronie 127 powinno być „rys. 64”, zamiast „rys. 65”.

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Wielgus, pomimo wielu uwag krytycznych, spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Po przeczytaniu przedłożonej mi pracy odczuwam pewien niedosyt ze względu na brak spójności oraz powierzchowność przedstawionych zagadnień w poszczególnych częściach doktoratu. Jednak powyższe niedoskonałości nie umniejszają w żaden sposób wartości rozprawy, którą oceniam bardzo dobrze. Poruszana w dysertacji tematyka badawcza niewątpliwie wpisuje się w aktualne trendy światowej nauki i, co ważne, jest dziedziną stosunkowo mało poznaną. Wiedza dotycząca wpływu rozpuszczalnika na absorpcję dwufotonową czy przekrój czynny na absorpcję dwufotonową może stanowić nowy punkt wyjścia do optymalizacji absorpcji dwufotonowej przez molekułę. Biorąc pod uwagę powyższą ocenę wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Małgorzaty Wielgus do dalszych etapów przewodu doktorskiego i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

B. Jarkowska-Zielinska