



Dr hab. Tomasz Martyński,  
Prof. nadzw. PP

Poznań, 22 sierpnia 2016 r.

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Adama Szukalskiego pod tytułem „Badania nieliniowych właściwości optycznych i luminescencyjnych wybranych pochodnych pirazoliny” zrealizowanej w Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Jarosława Myśliwca, prof. nadzw. PWr.**

W ostatnich latach obserwuje się bardzo intensywne i wielokierunkowe badania naukowe nad syntezą i właściwościami organicznych molekuł barwników fluoryzujących w celu wytworzenia urządzeń optycznych o dużej sprawności, co prowadzi do powstawania nowych technologii. Szczególną uwagę przyciągają związki organiczne o małej masie molekularnej wykazujących właściwości nieliniowe dla zastosowań w technice laserowej i fotonice. Zainteresowanie naukowców skupiają również polimery i układy barwnikowo-polimerowe mające duży potencjał aplikacyjny. W literaturze licznie prezentowane są też naturalne pigmenty i polimery posiadające wiele cennych właściwości, a zwłaszcza niską toksyczność i biodegradowalność. Układy natywne wykazują sprawność nieosiągalną dla urządzeń wytwarzanych przez człowieka. Zdecydowana większość urządzeń elektronicznych obecnych na rynku komercyjnym, czyli produkowanych na masową skalę, oparta jest na materiałach nieorganicznych. Technologie wytwarzania tych urządzeń są niestety skomplikowane a co za tym idzie kosztowne. Zastosowanie funkcjonalnych molekuł organicznych pozwala uzyskać materiał o pożądanych właściwościach elektro-optycznych w sposób znacznie tańszy a technologie wytwarzania urządzeń są znacznie łatwiejsze. Modyfikacja struktury cząsteczki o małej masie molekularnej lub polimeru jest zwykle prosta i pozwala na zmianę właściwości fizycznych i chemicznych w szerokim zakresie. Obecnie, zanim przystąpi się do syntezy nowego związku przeprowadza się obliczenia kwantowo-mechaniczne w celu poznania stabilności chemicznej oraz właściwości optycznych, elektrycznych, mechanicznych projektowanych cząsteczek. Nie można jednak wyeliminować

eksperymentalnego charakteryzowania właściwości nowych związków zwłaszcza, gdy wytwarza się układy złożone, w których istotny jest skład, wzajemne oddziaływania i struktura.

Konstrukcja pierwszych laserów w początkach lat 60. ubiegłego wieku otworzyła nowe możliwości eksplorowania właściwości materii. Szybko rozwijał się nowy obszar badań – optyka nieliniowa, ze znaczącym udziałem polskich naukowców. Możliwe stało się eksperymentalne sprawdzenie teorii powstałych w latach 30. XX wieku przewidujących nie tylko emisję wymuszoną, ale i występowanie efektów optycznych związanych z bardzo silnym promieniowaniem świetlnym oddziaływującym z materią. Powstało wiele nowych urządzeń, chociażby takich jak jednomodowy przestrajalny laser barwnikowy. Specyficzne optyczne własności niektórych molekuł są z powodzeniem wykorzystywane w generatorach promieniowania koherentnego, wzmacniaczach optycznych czy powielaniu częstości światła. Dla działania urządzeń optycznych konieczna jest kontrola własności i organizacji układów molekularnych. Jest oczywiste, że projektowanie konkretnych materiałów funkcjonalnych wymaga dogłębnego badania własności fotofizycznych i fotochemicznych i ich zorganizowanych struktur. W tym szerokim nurcie zagadnień znajduje się praca Pana mgr. inż. Adama Szukalskiego, która dotyczy badań podstawowych, ale jest też ukierunkowana na ocenę przydatności barwników należących do grupy pochodnych pirazoliny i układów barwnik-polimer do zastosowań w optyce nieliniowej. Tematyka rozprawy doktorskiej jest zatem ważna i aktualna. Autora rozprawy interesują powiązania struktury molekuł, ich konformacji i sposobu przekazywania energii z wzmacnianiem promieniowania, generacją drugiej i trzeciej harmonicznej, modulacją współczynników załamania, optycznym efektem Kerra i procesami wielofotonowymi.

W pracy Autor zastosował wiele różnorodnych technik doświadczalnych i komputerowe symulacje kwantowo-mechaniczne. Sposób podejścia do rozwiązywania problemów badawczych i dobór technik doświadczalnych jest właściwy.

Struktura formalna bardzo obszernej, 322. stronicowej rozprawy mgr. inż. Adama Szukalskiego jest w zasadzie klasyczna. Całość jest podzielona na siedem głównych części: Wprowadzenie, Część teoretyczna, Część eksperymentalna, Podsumowanie i wnioski, Perspektywy, Dorobek naukowy, Podziękowania. Każda z głównych części składa się z kilku rozdziałów w numeracji ciągłej i podrozdziałów kończących się spisem literatury (łącznie 292 pozycje). W pierwszym rozdziale Autor zarysowuje obszar wiedzy, w którym realizowana

była praca doktorska oraz podaje motywację własnych działań, jako poszukiwania organicznych związków posiadających takie właściwości, by miały szanse zastosowań w szeroko rozumianej optyce nieliniowej. Szczegółowe cele zostały sformułowane w siedmiu punktach dotyczących poznania struktury kryształów molekularnych nowych pochodnych pirazoliny, ich właściwości spektralnych w tym dwu- i trójfotonowej absorpcji, wykorzystanie układów barwnikowo-polimerowych do wzmocnionej emisji spontanicznej i laserowania randomicznego, a także do generowania drugiej i trzeciej harmonicznej, zastosowanie polimerów i biopolimerów domieszkowanych pochodnymi pirazoliny do generacji dwójłomności optycznej i modulacji współczynnika refrakcji oraz wykazanie aplikacyjnych właściwości badanych barwników.

Część teoretyczna rozprawy zaczyna się esejem na temat historii rozwoju optyki na przestrzeni wieków a następnie Autor przechodzi do bardziej ścisłego przedstawienia podstawowych zagadnień związanych z oddziaływaniem światła z materią. Podrozdziały dotyczą procesów absorpcji i emisji światła, wzmocnienia emisji w klasycznych układach laserujących i układach chaotycznych zwanych przez Autora randomiczną akcją laserową (nazwa stosowana we wrocławskim laboratorium, w którym Doktorant realizował pracę doktorską). Część tę kończą opisy teoretyczne generacji drugiej i trzeciej harmonicznej, optycznego efektu Kerra i procesów wielofotonowej absorpcji kwantów promieniowania. Na podstawie danych literaturowych przedstawione zostały też właściwości pochodnych pirazoliny i polimerów naturalnych i syntetycznych. Opis wszystkich tych zagadnień został wykonany właściwie, w oparciu o szeroki prawie 150 zestaw dobrze dobranej literatury. Choć część ta zawiera wiele ogólnie znanych faktów to sposób jej prezentacji jest czytelny i ułatwia studiowanie dalszych rozdziałów rozprawy. W tej części nie ma wielu nieścisłości czy hermetycznego języka naukowego, występują tylko błędy stylistyczne i edytorskie, które w nieznacznym sposób utrudniają zrozumienie prezentowanych zagadnień. Nasuwa się pytanie, czy poświęcenie prawie 130 stron rozprawy miało na celu przygotowanie skryptu dla studentów czy tylko ma służyć czytelnikowi rozprawy dla zrozumienia dalszych zaawansowanych części doświadczalnych? Wydaje się, że dostępnych jest wiele podręczników i skryptów dla studentów, nawet w języku polskim, traktujących ten temat w sposób bardzo kompetentny.

Podstawą rozprawy mgr. inż. Szukalskiego są rozdziały Część eksperymentalna oraz Podsumowanie i wnioski zawarte na 144. stronach z licznymi wykresami, tabelami

zbiorczymi i schematami układów pomiarowych. Rozdział 7 opisuje właściwości stosowanych do badań pochodnych pirazoliny traktowanych, jako organiczne związki typu akceptor–donor w porównaniu z opisywanej w literaturze 3-(1,1-dicyjanoetyleno)-fenylo-4,5-dihydro-1H-pirazol (DCNP) – molekule organicznej o właściwościach elektrooptycznych przewyższającej parametrami tak znane nieorganiczne związki jak nioban litu czy diwodoroortofosforan potasu (KDP). W sposób przemyślany zostało zaprojektowanych 9 nowych cząsteczek zmieniających systematycznie relację pomiędzy donorową i akceptorową częścią molekule. W ten sposób ulegała zmianie droga migracji elektronu i moment dipolowy. Jako podstawniki donorowe zastosowano grupy nitrylowe (-CN) i nitrowe (-NO<sub>2</sub>) rozmieszczane w różnych częściach molekule. Zasadniczej zmianie uległa dynamika molekularna i krystalizacja poszczególnych pochodnych. Dzięki temu w trakcie realizacji pracy doktorskiej możliwe było znajdowanie korelacji pomiędzy strukturą cząsteczki a jej właściwościami fizykochemicznymi. We współpracy z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego wykonane zostały obliczenia kwantowo-mechaniczne w domenie czasowej za pomocą pakietu *Gaussian 09* izolowanych cząsteczek i w otoczeniu tetrafuranu (THF). W tabelach zebrano podstawowe wielkości charakteryzujące poszczególne molekule takie jak momenty dipolowe, przerwę energetyczną pomiędzy poziomami HOMO i LUMO oraz zmiany energii swobodnej Gibbsa pomiędzy konformerami *trans* i *cis* oraz ich procentowy udział. Ten rozdział rozprawy uważam za bardzo istotny dla interpretacji całości osiągniętych wyników. Wyniki są szczegółowo przedyskutowane i dobrze zredagowane.

Charakteryzację badanych barwników oraz ich mieszanin z polimerami przeprowadzano wieloma komplementarnymi metodami. Z tego powodu konieczne było przygotowanie różnorodnych próbek począwszy od rozcieńczonych roztworów w rozpuszczalnikach organicznych przeznaczonych do badań spektroskopowych poprzez krystalizację dla analizy krystalograficznej do cienkich warstw barwnikowo-polimerowych wykonanych metodą wylewania niewielkiej objętości roztworu na podłoża stałe. Autor wytwarzał także cienkie warstwy zawierające barwnik porządkowany silnym polem elektrycznym. W opisach preparatyki próbek brakuje informacji o ich jednorodności i rozpraszaniu światła. Część próbek o wyższych stężeniach barwnika wykazywała powstawanie krystalitów. Czy obserwowano efekt wzrostu stężenia barwnika w trakcie odparowywania rozpuszczalnika? Zastosowanie techniki rozwirowania (spin-coating) zapewne pozwoliłoby na uzyskanie jednorodnych warstw o kontrolowanej grubości.

W części opisującej właściwości spektralne rozcieńczonych roztworów barwników brakuje zbiorczej tabeli zawierającej podstawowe dane pasm absorpcji i emisji. Dla wybranych pochodnych pirozoliny zmierzono widma absorpcji dwu- i trójfotonowych z zastosowaniem techniki *z-scan* wyznaczając przekroje czynne na absorpcje. W dyskusji Autor komentuje uzyskane wartości przekrojów czynnych w odniesieniu do struktury cząsteczki. Tutaj również zebranie uzyskanych wyników w tabeli ułatwiłoby analizę i porównania pomiędzy poszczególnymi pochodnymi.

W rozdziale 10, który stanowi ważną część rozprawy zawartą na 66 stronach, opisano eksperymenty wykonywane dla polikrystalicznych proszków i cienkich folii barwnikowo-polimerowych. Strukturę badanych pochodnych pirazoliny potwierdzono badaniami widm w zakresie podczerwieni dla próbek w postaci pastylek z KBr z badanym związkiem. Analiza widm IR pozwoliła zidentyfikować poszczególne wiązania charakterystyczne dla danych cząsteczek.

Proszki polikrystaliczne wychodowane przez Autora zostały poddane analizie rentgenowskiej w Instytucie Niskich temperatur i Badań Strukturalnych PAN. W pracy przedstawiono przestrzenne rozmieszczenie atomów w związkach, które udało się wykryć oraz podano w tabelach podstawowe dane krystalograficzne. Szkoda, że nie przedstawiono ułożenia molekuł w komórce elementarnej. Wykazano, że większość kryształów molekularnych badanych pochodnych pirazoliny posiada środek symetrii a to implikuje ich właściwości nieliniowe.

Następnie określono właściwości absorpcyjne i emisyjne cienkich warstw barwnikowo-polimerowych. Autor systematycznie przeanalizował kształt widm oraz położenia maksimów absorpcji i emisji, wyznaczył przesunięcia Stokesa. Duże wartości przesunięcia Stokesa (np. 165 nm) interpretuje, jako efekt wydajnego wewnątrz-molekularnego transferu energii a złożone pasma absorpcji, jako efekt występowania wielu form konformacyjnych, co było już postulowane na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych.

Za pomocą lasera impulsowego wykorzystując długość fali 532 nm do wzbudzenia rejestrowano widma emisji z krawędzi cienkich warstw dla oceny zdolności wzmacniania promieniowania i fotostabilności badanych pochodnych. Wyznaczono położenia maksimów pasm emisji spontanicznej i wzmacnionej, szerokości połówkowe pasm wzmacnionej emisji spontanicznej lub stymulowanej i progi energetyczne dla uzyskania tego efektu. Wyznaczone

wartości nie są zoptymalizowane, bo jak pisze Autor celem jest tylko pokazanie zdolności badanych układów do wzmacniania emisji. Błędem jest wyznaczanie szerokości połówkowej pasm w jednostkach długości fal a nie częstotści oraz ich porównywanie dla pasm leżących daleko od siebie. Sens fizyczny ma szerokość połówkowa wyznaczana w jednostkach skorelowanych z energią. Dokładna analiza jest możliwa po dekonwolucji pasma na składowe.

Dla tego samego rodzaju cienkowarstwowych próbek wykonano pomiary generacji drugiej i trzeciej harmonicznej i indukowanej światłem dwójłomności. Do generacji drugiej harmonicznej konieczne było wytworzenie warstw barwnikowo-polimerowych formowanych w obecności silnego pola elektrycznego dla wymuszenia orientacji barwnika. W układzie pomiarowym zastosowano pikosekundowy laser impulsowy generujący promieniowanie o długości 1064 nm, zatem pomiarów dokonywano dla 532 nm (SHG) lub 355 nm (THG) rejestrując prążki Makera, czyli zależność natężenia generowanego promieniowania przy odpowiedniej długości fali od kąta padania promieniowania padającego na próbkę. Wyznaczano podatność nieliniową II ( $\chi^{(2)}$ ) i III ( $\chi^{(3)}$ ) rzędu dla polaryzacji światła wzbudzającego *p* i *s* oraz stężeniowe progi generacji wyższych harmonicznych. Dla porównania wyniki zostały zestawione w zbiorczych tabelach. Autor w dyskusji otrzymanych wyników wskazuje na różnice w właściwościach generacji SHG związane ze strukturą badanych molekuł, ale nie opisuje i nie komentuje wartości  $d_{s-p}$ ,  $d_{p-p}$ ,  $\alpha_0$  i  $I$  zawartych w tabeli 10.6. Nie ma też wzmianki o grubościach i jednorodnościach analizowanych warstw, pomimo że ta wielkość ma wpływ na obliczane parametry. W podobny sposób zaprezentowano wyniki eksperymentów z generacją trzeciej harmonicznej. Wszystkie badane układy zawierające pochodne pirazoliny wykazywały większe wartości podatności nieliniowej III rzędu ( $\chi^{(3)}$ ) od materiału referencyjnego, jakim była krzemionka. Zmiany właściwości Autor tłumaczy wpływem położenia podstawnika na wyciąganie elektronu z pierścienia fenyłowego pełniącym rolę akceptora i zmianę momentu dipolowego tej części cząsteczki. Nie wszystkie wielkości prezentowane w tabeli 10.7 są objaśnione i dyskutowane w tekście rozdziału.

W pracy doktorskiej wykazano po raz pierwszy, iż pochodne pirazoliny posiadają zdolność do indukowania światłem dwójłomności. Mgr inż. Szukalski wykonywał pomiary podczas stażu na uniwersytecie w Salerno a zaawansowane obliczenia kwantowo-mechaniczne konformacji pochodnych pirazoliny prowadzone były w zespole prof. Andrzeja Sobolewskiego z Instytutu Fizyki PAN. Zmiany współczynnika załamania następują dzięki

szybkim zmianom konformacji *trans-cis-trans*. W tej części rozprawy chyba najlepiej uwidacznia się wpływ połączenia wyników obliczeń kwantowo-mechanicznych i danych eksperymentalnych na poziom interpretacji molekularnych procesów zachodzących w cząsteczkach barwnika pod wpływem pola elektrycznego padającej fali elektromagnetycznej. W mojej ocenie ta część rozprawy doktorskiej jest najlepiej udokumentowana i zinterpretowana w oparciu o procesy dynamiki molekularnej zachodzące w poszczególnych pochodnych.

W ostatnim rozdziale rozprawy Doktorant opisuje eksperymenty związane z efektami światłowodowymi i modulacji współczynnika załamania w włóknach DNA domieszkowanych pochodnymi pirazoliny oraz efekt randomicznego laserowania w cienkich foliach barwnikowo-polimerowych. Ta część pracy ma duże znaczenie dla przyszłych zastosowań podobnych układów ze względu na zastosowanie organicznych polimerów o specyficznych właściwościach. Część wyników została opublikowana w prestiżowym czasopiśmie ACS NANO w 2014 roku (IF=12.881). Badania wykonane w większym, międzynarodowym zespole zostały przeprowadzone bardzo kompleksowo. Scharakteryzowano strukturę wytworzonych włókien za pomocą mikroskopu optycznego i elektronowego a następnie właściwości nieliniowe i światłowodowe. Badania wykazały, że tego typu układy bazujące na naturalnych polimerach i barwnikach o właściwościach nieliniowych mają ogromny potencjał w optoelektronice i fotonice. Podobne cechy ma ostatni podrozdział pracy opisujący właściwości generacji randomicznej badanych barwników w foliach PMMA. Interpretacja wpływu pola przekroju wiązki lasera pompującego i stężenia barwnika na intensywność laserowania i próg wzbudzenia.

Rozprawę kończy część Podsumowanie i wnioski, w której autor bardzo obszernie (na 8. Stronach) podsumowuje w siedmiu punktach osiągnięcia powiązane z siedmioma celami, jakie sobie postawił na wstępie pracy.

Niedociągnięcia zdarzają się w każdej publikacji czy rozprawie, tu także je zauważyłem. Praca jest zbyt obszerna i mogłaby zawierać bardziej syntetyczne wnioski. Autor powinien przeprowadzić stylistyczną i gramatyczną korektę tekstu. Dla czytelnika rażące są określenia żargonowe „widma ABS”, „w funkcji intensywności pompy”, „wyznaczono kinetykę wobec intensywności pompy”, „wymiary amplitudy” itp. Najbardziej irytujące jest nagminne używanie zwrotu „w aspekcie”. Częste błędy stylistyczne i fleksyjne utrudniają rozumienie rozprawy. Prostsze jest przeczytanie 12 publikacji, w których

Doktorant, jako współautor prezentuje znaczną część wyników zawartych w dysertacji. Te błędy nie wpływają znacząco na pozytywną ocenę całości rozprawy.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że mgr inż. Adam Szukalski przedstawił oryginalne i wartościowe wyniki. Dużym atutem rozprawy kompleksowe przebadanie właściwości optycznych dziewięciu pochodnych pirazoliny o systematycznie zmieniającej się strukturze, co pozwoliło na wyciągnięcie wartościowych wniosków. Większość wyników prezentowanych w rozprawie już została opublikowana w renomowanych czasopismach a zatem przeszła przez krytyczne oceny recenzentów. Dorobek publikacyjny jest imponujący, tak co do ilości publikacji (12), jak i poziomu czasopism, w których zostały opublikowane (sumaryczny współczynnik wpływu  $IF=48,702$ ). W trakcie realizacji doktoratu Autor uczestniczył w wielu konferencjach krajowych i międzynarodowych, był kierownikiem projektu Etiuda finansowanego przez NCN i wykonawcą w pięciu innych projektach. Odbył trzy staże zagraniczne, które umożliwiły wykonanie unikatowych pomiarów. Na podkreślenie zasługuje również współpraca z zespołami badawczymi w Polsce i za granicą. Z powyższych powodów stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Adama Szukalskiego.

Doktorant udowodnił, że potrafi prowadzić badania naukowe na wysokim poziomie. W moim przekonaniu, przedłożona do oceny praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w myśl ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. inż. Adama Szukalskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

