

dr hab. inż. Anna Łukowiak
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
Polskiej Akademii Nauk
Tel.: 71 3954190
E-mail: A.Lukowiak@intibs.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr. inż. Radosława Deski

pt. „**Photophysical effects in single nanoobjects**”

wykonanej pod kierunkiem **dr hab. inż. Katarzyny Matczyszyn, prof. PWR**

w Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych
na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży w obszarze badań podstawowych i opisuje efekty fotofizyczne w wybranych materiałach posiadających potencjał tworzenia nanostruktur hierarchicznych. Obejmuje badania eksperymentalne i obliczeniowe w obszarze liniowych i nieliniowych właściwości optycznych trzech układów: mikrokryształów chinakrydonu o różnej morfologii, cienkiej warstwy chinakrydonu oraz sparowanych cząstek złota w kształcie bipiramid.

Układ pracy jest logiczny i przejrzysty. Zasadnicza część liczy 95 stron, wśród których zawiera się 5 rozdziałów, 2 tabele, ok. 31 rysunków w części głównej i kilkanaście kolejnych w suplementach. Co pomocne dla czytelnika, Autor umieścił w niej również spis używanych skrótów, informacje na pierwszych stronach rozdziałów, przedstawiające skrótowo zawartość każdego z nich, oraz czytelne odniesienia do literatury, opisujące szczegółowo najważniejsze zagadnienia. Dla lepszego poruszania się po tekście pracy zabrakło spisu tabel i rysunków. Odnośniki literaturowe umieszczone są na końcu każdego z rozdziałów, podobnie jak rysunki lub komentarze w suplementie, co w moim odczuciu nieco zaburza płynność czytania. Małym zaskoczeniem jest rozdział 1.5 zatytułowany *Notes*, który zawiera prawdopodobnie dwa przypisy do tekstu na stronach 3 i 6, ale czytelnik nie jest w stanie dotrzeć do tych informacji czytając rozdział 1.1. Nie udało mi się też odnaleźć w tekście odnośnika do pierwszej pozycji literaturowej z bibliografii. Rozprawa napisana jest w języku angielskim. Tekst jest zrozumiały, choć czasami pojawiają się błędy (np. interpunkcyjne) utrudniające swobodne czytanie.

Część główną otwiera rozdział *Introduction* przedstawiający wprowadzenie do zagadnień liniowej i nieliniowej optyki będącej przedmiotem rozważań i prac badawczych Autora. Omówione zostały tu też pokrótce wykorzystywane metody badawcze. Przedstawiony opis wydaje się być wystarczający do zapoznania się z wybraną tematyką, a sam rozdział zakończony jest odpowiednio dobranymi 45 pozycjami literaturowymi. Sposób poruszania się Autora wśród tych niełatwych zagadnień świadczy o jego dobrym przygotowaniu do dalszych rozważań.

Zwróciłabym tu uwagę na brak precyzyjności w opisie przedstawianych równań. Część z nich (np. 1.1; 1.2; 1.8a; 1.14) zawiera niewyjaśnione symbole. Zdarza się, że były one oznaczone w poprzednich akapitach, ale zważywszy na fakt, że te same symbole mogą odnosić się do różnych znaczeń, dobrze by było je ponownie przywołać. Pojawił się też błąd w numeracji – równanie przypisane jako 1.5b powinno mieć notację 1.6b a wszystkie następne równania powinny mieć kolejny numer.

Podrozdział 1.4 to prezentacja zawartości pozostałej części pracy, gdzie czytelnik dowiaduje się o celach badań Autora. Przedstawienie tej informacji pod koniec rozdziału jest dość zaskakujące, bo ze względu na swoją wagę, powinna ona znaleźć się raczej na początku. Ponadto miałam w tej części trudności w odczytaniu motywacji lub też niniejszej rozprawy. Zdanie typu „Thesis presents the studies (...) aimed at extending the knowledge of photophysical effects in single nanoobjects” jest dość ogólnikowe i nie przedstawia jasno zasadniczego problemu badawczego. Dopiero dalsza lektura pozwala zorientować się w istocie i znaczeniu poruszanych zagadnień.

Kolejne trzy rozdziały przedstawiają informacje na temat badanych układów. Podają opisy prac eksperymentalnych, modeli teoretycznych, wykorzystanych metod badawczych i oczywiście dyskusję uzyskanych wyników. Rozdziały 2 i 3 poświęcone są właściwościom optycznym (i strukturalnym) mikrokryształów chinakrydonu z hierarchiczną nanostrukturą oraz cienkiej warstwy tego związku. Przedstawiono między innymi, że struktury te wykazują luminescencję wzbudzaną dwufotonowo a generacja drugiej harmonicznej uzależniona jest od morfologii kryształów. Przedyskutowano różnice pojawiające się w widmach luminescencji. Interesujące wyniki uzyskano dla warstw, wywołując absorpcję wzbudzaną wielofotonowo i analizując rozpraszanie Brillouina w domenie czasu. Badania rozszerzono o analizę współczynników rozszerzalności termicznej i wyznaczono modelowo współczynniki absorpcji dwu- i trójfotonowej.

Z mojej strony głównym zarzutem byłby tu brak bezpośredniej informacji o syntezie opisywanych układów. Przywoływana jest co prawda literatura zawierająca te dane, ale łatwiej byłoby się z nimi zapoznać, gdyby zostały przytoczone w rozprawie. Zwłaszcza że kolejny rozdział (4.2.1) zawiera dość szeroki opis otrzymywania nanocząstek złota (te syntezy

również są opisane w literaturze, co podobnie jak w przypadku chinakrydonu można było jedynie zacytować). Ponadto nie podano w metodach i podpisie rysunku 2.2 wykorzystywanej długości fali wzbudzenia.

W rozdziale 4 opisana jest odpowiedź optyczna sparowanych cząstek złota w kształcie bipiramid ułożonych w różnych konfiguracjach. Wyniki to symulacje dichroizmu kołowego wykonane metodą elementów skończonych dla cząstek o różnych rozmiarach i położeniach względem siebie wraz z dyskusją. Wśród obserwacji zaznaczono występowanie efektu rozmiarowego oraz prawdopodobną możliwość określania struktur powyższych układów bez wykorzystywania technik subdyfrakcyjnych.

Wreszcie w rozdziale 5, będącym podsumowaniem, pojawiają się wnioski sformułowane na podstawie przeprowadzonych eksperymentów i obliczeń oraz informacje o możliwych zastosowaniach i kolejnych wyzwaniach w zgłębianiu natury badanych układów.

Dla porządku, z drobnych niedociągnięć i błędów, wymienić można:

- użycie nieprawidłowych sformułowań np.: “wave number” s. 12, “Multiphoton excited luminescence (...) can be performed for bulk samples (e.g., solutions in cuvettes)” s. 18, “Absorbance spectra” podpis rys. 4.1
- pojawiające się w spisie bibliografii różne fonty oraz brak numerów stron/artykułów dla niektórych pozycji;
- brak wyjaśnienia niektórych skrótów w tekście (np. TEM, CTAB, CTAC);
- zbyt mała czcionka na rysunkach uniemożliwiająca odczytanie opisów (np. rys. 2.4, 3.7, S4.1).

Wśród moich uwag, prosilibym Doktoranta o wyjaśnienie poniższych kwestii:

1. dlaczego do badań wybrane zostały akurat te a nie inne nanoukłady;
2. w świetle definicji „dimeru” (“cząsteczka utworzona przez połączenie się dwóch takich samych cząsteczek prostych” – Słownik Języka Polskiego; ang. “a molecule composed of two identical, simpler molecules” – Dictionary.com), czy prawidłowym jest wykorzystywanie tej nazwy w kontekście par nanocząstek złota;
3. zważywszy na fakt, że badania prowadzone były we współpracy z Uniwersytetem w Rennes, w Linköping, MIT i innymi grupami z PWr, jaki był wkład Doktoranta w poszczególnych etapach prac. Chciałabym tu też nadmienić, że kontakt z tak szerokim gronem badaczy niewątpliwie jest znaczącą wartością dodaną w rozwoju naukowym pana Radosława Deski.
4. czy podjęto próbę eksperymentalnej weryfikacji danych opisanych w rozdziale 4 (dot. cząstek Au).

Na koniec chciałabym jeszcze zwrócić uwagę Doktoranta na kwestie zastrzeżonych praw. Jak zauważyłam, w rozprawie wykorzystano rysunki będące częścią opublikowanych wcześniej artykułów. W takim wypadku konieczne jest umieszczenie, na przykład w podpisie rysunku, odpowiedniej informacji o tym fakcie i (jeśli wymaga tego wydawca) uzyskanie zgody na wykorzystanie.

Podsumowując, rozprawa niewątpliwie zawiera cenne dane wprowadzające nowe informacje do ważnego i aktualnego tematu badań optycznych nanoukładów. Mgr inż. Radosław Deska do przeprowadzenia analiz posłużył się odpowiednim doбором technik eksperymentalnych i metod numerycznych oraz wprawnie przeprowadził analizę wyników. Nie ustrzegł się błędów przy pisaniu i redagowaniu tekstu, ale te pojawiają się w większości dysertacji i tu nie przyczyniają się znacząco do obniżenia wartości pracy. Należy także wspomnieć, że wyniki te zostały opublikowane w dwóch znaczących czasopismach (*Dyes and Pigments* oraz *The Journal of Physical Chemistry Letters*).

W moim przekonaniu, recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2017 r. poz. 1789 z późn. zm.). Dlatego wnoszę o dopuszczenie przez Wysoką Radę Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej pana mgr. inż. Radosława Deski do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Anna Furkowska'.