

PROF.DR HAB.BARBARA SIEKLUCKA
Kierownik Zespołu Nieorganicznych Materiałów Molekularnych
Wydział Chemii UJ
Tel.+48(12) 686 2461
e-mail: barbara.sieklucka@uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Jana Zaręby
p.t. „Investigations of nonlinear optical properties of coordination
polymers” w dziedzinie nauki techniczne, w dyscyplinie inżynieria
materiałowa**

Wydział Chemii

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Jana Zaręby wykonana została na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w Katedrze Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych pod kierunkiem dr hab. inż. Marcina Nyka, prof.nadzw. PWr. Badania przedstawione w rozprawie były finansowane w ramach projektu MAESTRO Narodowego Centrum Nauki p.t. "Nowe kierunki w badaniach nieliniowych zjawisk optycznych i ich fizykochemicznych następstw" kierowanego przez prof. dr hab. inż. Marka Samocia. Praca ta jest mieści się w intensywnie rozwijanej przez prof. dr hab. inż. Marka Samocia tematyce badawczej związanej z zaawansowanymi materiałami dla optoelektroniki i nanofotoniki.

Doktorant podjął się interesujących badań nad spektralną charakterystyką nieliniowych właściwości optycznych wybranych polimerów koordynacyjnych, w tym nad generacją drugiej i trzeciej harmonicznej promieniowania oraz dwu- i trójfotonową absorpcją promieniowania. Badania przeprowadzone przez mgr inż. Jana Zarębę bazują na ogromnym doświadczeniu prof. dr hab. inż. Marka Samocia w tej dziedzinie i wpisują się w interdyscyplinarne badania eksperymentalne i teoretyczne jego zespołu.

Badania nad projektowaniem i syntezą nowych nanomateriałów są jedną z najdynamiczniej rozwijających się dziedzin nauki. Obszary badań realizowane w grupie badawczej prof. dr hab. inż. Marka Samocia dotyczące

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

nanostruktur o różnym charakterze, w tym nanocząstek plazmonicznych, półprzewodnikowych kropek kwantowych, nanokryształów zawierających jony lantanowców i struktur biologicznych są bardzo aktualne i wartościowe z punktu widzenia badań podstawowych oraz potencjalnych zastosowań w optoelektronice i nanofotonice. Dzięki kontrolowaniu nieliniowych własności optycznych nanomateriałów przez bodźce zewnętrzne można budować systemy logiki cząsteczkowej lub czujniki, udoskonalić przesyłanie i przetwarzanie informacji, zbudować tańsze, wydajniejsze i bardziej ekologiczne ogniwa elektryczne trzeciej generacji. Potencjalne zastosowania nanofotoniki w medycynie to diagnostyka nowotworów, dostarczanie leków bezpośrednio do chorych komórek, w terapii fotodynamicznej, oraz wykrywanie złogów amyloidowych.

Rozprawa doktorska mgr inż. Jana Zaręby składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwszą część, literaturową, stanowią wprowadzenie do tematyki polimerów koordynacyjnych oraz przedstawienie podstawowych zjawisk optyki nieliniowej i czynników strukturalnych polimerów koordynacyjnych wpływających na ich nieliniowe właściwości optyczne. Doktorant wnikliwie przeanalizował podstawy fizyczne optyki nieliniowej, ze szczególnym uwzględnieniem procesów multifotonowej absorpcji i generacji harmonicznych promieniowania. Rozdziały poświęcone polimerom koordynacyjnym Doktorant potraktował zbyt powierzchownie, informując, iż liczba koordynacyjna centrów metalicznych bloku d nie przekracza $LK=7$ (str.4). Ponadto, zabrakło mi wzmianki o polimerach koordynacyjnych z mostkami cyanidowymi, wykazujących efekty SHG i MSHG, innych niż te oparte o heksacyanidometalany (str.13). Część literaturowa rozprawy doktorskiej została przedstawiona w oparciu o publikację R.Medishetty *et.al.*, Chem.Soc.Rev., 2017, 46, 4976, której Doktorant jest współautorem.

Drugą, badawczą część rozprawy poprzedza umotywowanie przedstawionych w pracy doktorskiej badań i skonkretyzowanie ich celów. Badania przeprowadzone przez mgr inż. Jana Zarębę w ramach rozprawy doktorskiej miały przede wszystkim na celu rozszerzenie wiedzy na temat nieliniowych właściwości optycznych wybranych polimerów koordynacyjnych.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Doktorant wyszczególnił kilka aspektów badawczych, a mianowicie: zbadanie i charakterystyka widm wzbudzenia SHG i THG w szerokim zakresie spektralnym oraz zjawisk absorpcji dwu- i trój-fotonowej.

Pierwszym eksperymentalnym rozdziałem rozprawy doktorskiej jest charakterystyka zjawiska generacji drugiej i trzeciej harmonicznej dla warstwowych polimerów koordynacyjnych Co(II). Doktorant przeprowadził badania SHG dla trzech niecentrosymetrycznych, izostrukuralnych polimerów koordynacyjnych z udziałem tetraedrycznych i oktaedrycznych jonów Co(II) oraz tetraedrycznego linkera - estru fosfonowego o szkielecie tetrafenylometanu, w szerokim zakresie spektralnym, 750-1700 nm i 1800-2000 nm (spectrally resolved SHG, SR-SHG); (Jan K. Zaręba *et.al.*, *Inorg.Chem.*, 2015, 54, pp.10568-10575). Analogiczna charakterystyka zjawiska generacji trzeciej harmonicznej została przeprowadzona dla centrosymetrycznego analogu w zakresie 1125–1750 nm (Zaręba J.K. *et.al.*, *Dalton Trans.*, 2017, 46, 9349-9357.). Autor przeprowadził nowatorskie badania SR-SHG i SR-THG dla mikrokrystalicznych faz stałych. W tym kontekście brakuje mi informacji, dlaczego pomiary SR-THG nie zostały przeprowadzone dla oryginalnych niecentrosymetrycznych sieci koordynacyjnych Co(II). Doktorant wykazał, że pomiary SR-SHG i SR-THG są użyteczną techniką pozwalającą na ustalenie maksymalnej siły odpowiedzi harmonicznej, zwłaszcza w przypadkach znaczącej absorpcji badanych układów.

Dalsza część rozprawy poświęcona jest badaniom i wynikom multifotonowej absorpcji w wybranych polimerach koordynacyjnych. Ten rozdział poprzedzony jest omówieniem techniki Z-scan, metody używanej do charakterystyki nieliniowych optycznych właściwości nanomateriałów. Doktorant zastosował femtosekundową SR technikę Z-scan do badań trójfotonowej absorpcji koloidalnych zawiesin małych nanocząstek błękitu pruskiego PB (Zaręba J.K., *et al.*, *Inorg.Chem.* 2016, 55, 9501) oraz 2PA wybranych nanocząstek MOFs, ZIF-8 i 50Co/ZIF-8, (Zaręba J.K., *et al.*, *Cryst.GrowDes.*, 2016, 16, 6419). Efektem badań Autora jest obserwacja bardzo silnej, sekwencyjnej absorpcji trójfotonowej 3PA (absorbpcja



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

dwufotonowa 2PA z następną absorpcją w stanie wzbudzonym ESA) w podczerwieni z maksimum 1375 nm dla PB, o porównywalnej intensywności do niektórych układów organicznych i metaloorganicznych (Tabela 4, str.83). Autor wykazał również, że nanocząstki porowatych materiałów MOFs, ZIF-8 i 50Co/ZIF-8, posiadają bardzo słabe właściwości NLO.

Interesującym osiągnięciem mgr inż. Jana Zaręby jest modyfikacja techniki two-photon excited fluorescence TPEF do badań wielofotonowej absorpcji materiałów mikrokryształicznych. Autor przedstawił metodę Internal Standard Two-Photon Excited Fluorescence ISTPEF dla pomiarów 2PA mikrokryształicznych fluorescencyjnych MOFs w postaci zawiesiny w roztworze zawierającym odnośnikowy barwnik (R.Medishetty *et al.*, Chem.Soc.Rev., 2017, 46, 4976) i Solid State Two-Photon Excited Fluorescence SSTPEF dla odpowiednich faz stałych. Doktorant zademonstrował efektywność metody ISTPEF oraz jej zalety i ograniczenia w badaniach dwufotonowej absorpcji trzech izostrukuralnych materiałów MOFs (Al-, Ga- i In-MOF) opartych na aktywnym dwufotonowo tetrakarboksylowym ligandzie TBAPy z rdzeniem pirenowym. Ponadto wykazał, że dwufotonowa odpowiedź badanych MOFs jest dwukrotnie silniejsza w porównaniu do izolowanego liganda TBAPy. Zjawisko 2PA wzbudzającego fluorescencję MOFs zostało wykorzystane do zbadania wykrywalności związków nitroaromatycznych w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni. Autor określił wydajności wygaszania fluorescencji przez nitrozwiązki przy jedno- i dwu-fotonowym wzbudzeniu. Stwierdził, że wygaszanie fluorescencji przez nitrozwiązki przy dwufotonowym wzbudzeniu jest znacząco mniejsze w porównaniu do wzbudzenia jednofotonowego.

Spektakularne rezultaty badań mgr inż. Jana Zaręby dotyczą trójfotonowo wzbudzonej luminescencji warstwowych polimerów koordynacyjnych o topologii zdeformowanego plastra miodu opartych na centrach 4f (Zaręba J.K., *et al.*, ACS Appl. Mater.Interfaces, 2019, 11, 10435). Doktorant otrzymał homometaliczny związek [Gd(phen)(1,3,5-btc)(DMF)]-DMF oraz izomorficzne, częściowo podstawione Eu^{3+} i Tb^{3+} trimetaliczne analogi. Autor wykazał, że badane połączenia mogą być wzbudzone femtosekundowymi podczerwonymi impulsami promieniowania

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

laserowego za pomocą procesu NLO. Te materiały, wykazujące zależność temperaturową parametrów luminescencji są niezwykle atrakcyjną alternatywą dla spektroskopowych, bezkontaktowych termometrów, które zazwyczaj działają w zakresie UV-VIS. Doktorant wykazał po raz pierwszy, że ich działanie polega na generowaniu temperaturowo zależnej fotoluminescencji za pomocą mechanizmu trójfotonowej absorpcji 3PA w zakresie NIR (800 nm). Zastosowanie mechanizmu 3PA stwarza możliwość wykorzystania termometrycznych polimerów koordynacyjnych działających w zakresie UV-VIS w biologicznej termometrii tkankowej.

Wydział Chemii

Interesującym aspektem rozprawy doktorskiej mgr inż. Jana Zaręby są badania liniowych i nieliniowych właściwości optycznych dwóch związków wykazujących efekt emisji indukowanej agregacją, Aggregation Induced Emission AIE, w fazie stałej: kwasu tetrakarboksylowego o szkielecie tetrabifenyloetanu TCPE i jego fluorowanego analogu TCPE-F, oraz dwóch izomorficznych sieci koordynacyjnych MOFs z ich udziałem, opartych na centrach Zn^{2+} i liniowym łączniku 4,4'-bpy (TCPE-bpy-Zn i TCPE-F-bpy-Zn). Za pomocą techniki dwufotonowo wzbudzonej fluorescencji w fazie stałej (Solid State Two-Photon Excited Fluorescence, SSTPEF), Doktorant ustalił, że badane sieci koordynacyjne wykazują znacznie zmniejszone przekroje na absorpcje dwufotonową w porównaniu do izolowanych ligandów. Podobne zależności zaobserwował dla jednofotonowej absorpcji. Na podstawie analizy strukturalnej Autor zasugerował, że zasadniczym powodem różnic we właściwościach jedno- i dwu-fotonowej aktywności sieci MOFs jest odpowiednio, dynamika i konformacja grup fenylenowych ligandów. Doktorant stwierdził, że dynamiczne nieuporządkowanie fragmentów fenylenowych ligandów w MOFs jest prawdopodobnie odpowiedzialne za uprzywilejowany bezpromienisty mechanizm dezaktywacji przy wzbudzeniu jednofotonowym. Autor postuluje również, że być może konformacja ligandów w MOFs jest odpowiedzialna za pogorszenie właściwości 2PA. W tym kontekście brakuje mi informacji o strukturze krystalicznej TCPE-F, która jednoznacznie udowodniła by postulowaną zmianę konformacji liganda w sieci TCPE-F-bpy-Zn.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Rozprawa doktorska kończy się imponującą liczbą 334 pozycji cytowanej literatury, które świadczą o głębokiej wiedzy Doktoranta w dziedzinie nieliniowych właściwości optycznych polimerów koordynacyjnych.

Na podkreślenie zasługuje również fakt, iż mgr Jan Zaręba jest współautorem 21 publikacji, a wyniki 6 z nich zostały włączone do rozprawy doktorskiej.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska zawiera niezwykle cenny materiał doświadczalny charakteryzujący się nowością naukową. Niewątpliwie jest to wynik umiejętnego stawiania problemów badawczych, ich realizacji oraz analizy otrzymanych wyników. Za unikalne osiągnięcie mgr inż. Jana Zaręby uważam wykorzystanie mechanizmu 3PA w polimerach koordynacyjnych lantanowców pozwalające na ich zastosowanie jako spektroskopowych termometrów bezkontaktowych w biologicznej termometrii tkankowej. Przedstawione wyniki wnoszą szereg nowych, istotnych informacji do naszej wiedzy o nieliniowych właściwościach optycznych, w tym nad generacją drugiej i trzeciej harmonicznej promieniowania oraz dwu- i trójfotonową absorpcją promieniowania w dziedzinie polimerów koordynacyjnych.

W konkluzji stwierdzam, iż spełnione są wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim w myśl 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 2003 r., nr.65 poz.595 z późniejszymi zmianami). Wobec tego stawiam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Jana Zarębę do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Stawiam ponadto wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej ze względu na unikalność otrzymanych rezultatów, co wyraziłam powyżej w uwagach końcowych. Znakomite wyniki mgr inż. Jana Zaręby osiągnięte w pracy doktorskiej w przeważającej części znajdują odzwierciedlenie w 6 prestiżowych publikacjach z Listy JCR.

Kraków, 28 listopada 2019

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl