



Lublin, 10 grudnia 2014 r.

Prof. dr hab. Wiesław I. Gruszecki
Zakład Biofizyki, Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
w Lublinie

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Anety Lewkowicz pt. „Spectroscopic properties of hybrid materials doped with organic dyes”

Wyzwania jakie stawia współczesna optoelektronika przed badaczami, wymagają formułowania pytań oraz poszukiwania odpowiedzi na poziomie molekularnym, z zastosowaniem odpowiednich technik pomiarowych, wśród nich, bardzo często, z obszaru spektroskopii molekularnej. Ta właśnie grupa zagadnień stała się podstawą rozprawy doktorskiej Pani mgr Anety Lewkowicz. W pracy podjęto próbę wyjaśnienia organizacji molekularnej barwnika o właściwościach fluorescencyjnych, rodaminy, umieszczonego w cienkich foliach wytwarzanych na drodze procesów typu zol-żel. Wobec faktu, iż tak wytwarzane luminescencyjne materiały hybrydowe posiadają znaczny potencjał technologiczny w obszarze optoelektroniki, przedkładana praca jawi się jako opracowanie nie tylko interesujące ale również ważne.

Praca wykonana została w Zakładzie Spektroskopii Molekularnej Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Gdańskiego, pod kierunkiem prof. dr. hab. Piotra Bojarskiego, przy współpracy dr Anny Synak, jako promotora pomocniczego, w jednym z czołowych laboratoriów w Kraju, prowadzących badania w obszarze spektroskopii molekularnej.

Zakład Biofizyki, Instytut Fizyki
Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1
20-031 Lublin
tel. (81) 537 62 50
fax (81) 537 61 91
e-mail: info@biofizyka.umcs.lublin.pl



Praca doktorska mgr Anety Lewkowicz zredagowana została w języku angielskim, w formie zbioru czterech oryginalnych prac ogłoszonych w czasopismach specjalistycznych (tzw. zszywki), opatrzonych obszernym komentarzem, zawierającym również, po części, niepublikowane, wstępne wyniki badań. Jak wynika z analizy tekstu komentarza oraz kolejności autorów w pracach oryginalnych, doktorantka przyczyniła się w sposób kluczowy do uzyskania wyników, na bazie których skonstruowana została rozprawa. Na komentarz autorski doktorantki składa się szereg, ponumerowanych cyframi rzymskimi rozdziałów. Wśród nich, wstęp, wprowadzenie do zagadnień związanych z analizą spektroskopową form zagregowanych barwników, chemicznymi podstawami procesów typu zol-żel oraz opisem zastosowanych materiałów i używanych technik badawczych. Rozdziały wstępne opisane zostały w sposób zwięzły i klarowny zaś opisy metodyczne, na tyle szczegółowo, iż umożliwiają odtworzenie analogicznych eksperymentów, pomijając fakt, iż obszerne i bardzo szczegółowe opisy procedur eksperymentalnych oraz szczegółów pomiarowych dostępne są również w odpowiednich sekcjach oryginalnych prac źródłowych. Rozdział V, zatytułowany „Results and discussion” zawiera bezpośrednie odniesienia do szczegółowych wyników badawczych. Tę część rozprawy uważam również za bardzo dobrze zredagowaną, chociaż najważniejszym jej pozytywnym aspektem są bardzo interesujące oraz wartościowe wyniki eksperymentalne. Wyniki te podzielić można na dwie kategorie. W ramach pierwszej kategorii przedstawiona została pełna charakterystyka strukturalna badanych materiałów hybrydowych, opierających się głównie na cienkich warstwach SiO_2 , TiO_2 oraz ZrO_2 . Analiza ta przeprowadzona została w oparciu o bogaty wachlarz, dedykowanych badaniom strukturalnym, technik eksperymentalnych, w tym o dyfraktometrię rentgenowską, elipsometrię, obrazowanie powierzchni typu AFM oraz spektroskopię rozpraszania ramanowskiego. Druga kategoria prezentowanych w rozprawie badań związana jest bezpośrednio z analizami prowadzonymi z zastosowaniem technik spektroskopowych, obejmujących: elektronową spektroskopię absorpcyjną oraz stacjonarną i rozdzielczą w czasie spektroskopię fluorescencyjną. To właśnie prace badawcze prowadzone w ramach tej kategorii, przyczyniły się do przedstawienia stosunkowo pełnej charakterystyki spektroskopowej, na bazie której wnioskować można o organizacji molekularnej fluoroforów w środowisku badanych struktur żelowych. W pełni podzielam zdanie doktorantki co do wskazania głównych osiągnięć rozprawy, sformułowane w końcowej części pracy, w ramach



rozdziału VII. Abstract, uważając równocześnie, wyartykułowane przeze mnie powyżej osiągnięcie, jako sztandarowe dla rozprawy. Część rozprawy stanowią również wyniki niepublikowanych badań wstępnych, w ramach których lokalne stężenie struktur zagregowanych fluoroforów szacuje się na podstawie porównania analiz wydajności bezpromienistego transferu energii wzbudzenia elektronowego, uzyskanych w ramach pomiarów kinetyki zaniku fluorescencji oraz symulacji Monte-Carlo. Jest to, bez wątpienia, bardzo trafny i cenny kierunek badań, zaś przedstawione wyniki wstępne potwierdzają słuszność założonych koncepcji. Ciekaw jestem, w jaki sposób, metodycznie rozwiązano w ramach podejścia Monte-Carlo problem wzajemnej orientacji wymieniających energię wzbudzenia niewielkich struktur zagregowanych (dimerycznych)?

Tak zaawansowane i wieloaspektowe opracowanie, jakim znajduję rozprawę doktorską Pani mgr Anety Lewkowicz, pobudza ciekawość poznawczą, czego wyrazem może być sformułowanie następujących problemów oraz pytań:

1. Bardzo pomysłową wydaje mi się metoda dekonwolucji widm absorpcyjnych, wskazująca na wkład pochodzący od form monomerycznych oraz dimerycznych rodaminy 6G w nanowarstwach formowanych z TiO_2 (np. Figure 4, str. 12306, Supplement No.2). Jednocześnie, pasmo wysokoenergetyczne dimeru wydaje się posiadać znacznie większą szerokość w porównaniu do pasma niskoenergetycznego, pomimo prezentacji na skali długości fali. Zastanawiam się, czy pasmo wysokoenergetyczne, odpowiadające przesunięciu hipsochromowemu, nie jest superpozycją pasma pochodzącego od dimerów, w których dipolowe momenty przejścia sąsiednich chromoforów skierowane są pod pewnym kątem, oraz większych agregatów typu H? Jako pozostające w zgodzie z taką sugestią można by uznać wyniki prezentowane w ramach Fig. 2 (a), str. 124, Supplement No. 4). Na widmie tym pasmo wysokoenergetyczne posiada wyraźną podstrukturę wynikającą z obecności dodatkowego pasma składowego przesuniętego w stronę krótkofalową.



2. Bardzo interesujące wydają się również wyniki precyzyjnych analiz rozdzielczych w czasie widm emisji fluorescencji barwników w foliach, uzyskane z zastosowaniem spektrografu połączonego z kamerą smugową (np. Figure 11, str. 12308, Supplement No. 2). Z porównania widm rejestrowanych z układów zawierających różne stężenia fluoroforów wynika, że widma emisyjne stanowią superpozycję wkładu monomerów (z maksimum pasma przy ok. 570 nm) oraz form zagregowanych, prawdopodobnie dimerów (w obszarze bardziej długofalowym). Czy zastosowanie podejścia polegającego na konstrukcji tzw. lifetime-associated-spectra, mogłoby umożliwić jednoznaczne przypisanie charakterystycznych czasów zaniku fluorescencji poszczególnym formom organizacyjnym barwników oraz otworzyć drogę do precyzyjnego określenia stężenia poszczególnych form?

Formułując konkluzję chciałbym stwierdzić, iż Pani mgr Aneta Lewkowicz przedstawiła bardzo wartościową rozprawę doktorską, opartą na licznych oraz ważnych wynikach przeprowadzonych przez siebie badań naukowych. Badań, wymagających od eksperymentatora dużej wiedzy z zakresu spektroskopii molekularnej oraz również umiejętności praktycznych z zakresu preparatyki chemicznej. Większość z zawartych w pracy doktorskiej wyników stało się już podstawą oryginalnych artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach specjalistycznych, w tym w Journal of Physical Chemistry C, Optical Materials oraz Chemical Physics. W moim odczuciu, przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wszelkie ustawowe oraz zwyczajowe wymagania. Co więcej, zarówno wysoki poziom naukowy przeprowadzonych badań jak i waga uzyskanych wyników, które stanowią podstawę rozprawy, czyni ją, w moim odczuciu, godną wyróżnienia. Uprzejmie proszę o przyjęcie mojej pozytywnej rekomendacji oraz stawiam wniosek o dopuszczenie Panią mgr Anetę Lewkowicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Wiesław I. Gruszecki