

Prof. dr hab. Bolesław Kozankiewicz
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Barbary Laskowskiej
zatytułowanej
„Efekt wiązania chemicznego w układach typu fularen-chromofor organiczny
badany metodami spektroskopowymi”

Od pionierskich prac Harolda Kroto i Richarda Smalleya, a szczególnie od roku 1996 kiedy przyznano im nagrodę Nobla z chemii, obserwujemy intensywny rozwój badań właściwości chemicznych i fizycznych fularenów i ich pochodnych. Fulareny są bardzo dobrymi akceptorami elektronów, co pozwoliło na kowalencyjne przyłączanie innych molekuł i powstanie nowej dziedziny badań - chemii fulerenów. Jedną z grup uczestniczących od szeregu lat w badaniach fulerenów i ich pochodnych jest zespół kierowany przez prof. dr hab. Andrzeja Graję z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu. Stąd tematyka pracy doktorskiej zaproponowana mgr inż. Barbarze Latkowskiej.

Podstawowym zadaniem postawionym doktorantce było uzyskanie informacji o tym jak zmienia się rozkład ładunku w efekcie chemicznego przyłączenia do fulerenu C_{60} (lub C_{70}) innej cząsteczki będącej dobrym donorem elektronu. Jako donory użyto szereg związków organicznych, takich jak chemicznie zmodyfikowane tetratiafulwaleny (TTF), tiofeny (1-T, 2-T, 3-T, EDOT, HXT), peryleny (PDI), porfiryny ($(FeTPP)_2O$, $(MnTNP)_2O$). Odpowiednie diady (układy dwóch połączonych cząsteczek, jednego z wymienionych powyżej donorów i fulerenu C_{60} lub C_{70}) zsyntetyzowane zostały w kilku laboratoriach zagranicznych. Możliwość podjęcia badań tych związków jest więc efektem współpracy międzynarodowej.

Diady badano w anizotropowych pastylkach KBr, w ciekłym chloroformie oraz w błonach Langmuira-Blodgetta. Badania spektroskopowe przeprowadzono w szerokim zakresie widmowym, od podczerwieni do ultrafioletu (od 400 do 50000 cm^{-1}). Przejścia oscylacyjne badano w oparciu o widma absorpcji w podczerwieni i widma rozpraszania Ramana w obszarze widzialnym, informację o przejściach elektronowych uzyskiwano z widm absorpcji i fluorescencji w obszarze widzialnym i w ultrafiolecie. Wyniki doświadczalne weryfikowano w oparciu o obliczenia kwantowo-mechaniczne.

Zarówno tematykę badań jak i adekwatne do zamierzeń metody badawcze oceniam bardzo pozytywnie. Na podkreślenie zasługuje obszerny zakres badań, który znalazł swoje odzwierciedlenie w fakcie, że mgr Latkowska jest współautorką 11 prac opublikowanych w dobrych czasopismach z listy filadelfijskiej.

Bardzo dużym mankamentem ocenianej rozprawy jest jednak bardzo niestaranny sposób jej przedstawienia, nasuwający czasami podejrzenie, że autorka pomimo ogromnej włożonej pracy doświadczalnej ma duże zaległości jeżeli chodzi o pełne zrozumienie. W pracy używanych jest wiele określeń nieprecyzyjnych, żargonowych i takich które w podanym sformułowaniu są błędne. W przedstawionej poniżej opinii ograniczę się do podania niektórych z nich.

- We wstępie ("Zagadnienia wprowadzające"):

- na str. 11, autorka pisze "...prawdopodobieństwo zaniku stanu wzbudzonego...", podczas gdy powinno być "...prawdopodobieństwo zaniku obsadzenia stanu wzbudzonego...";
- strony 12/13, podaje błędną definicję: "Emisja trwająca przez pewien czas po wzbudzeniu zwana jest fosforescencją". Fosforescencja to przejście promieniste pomiędzy stanami o różnym spinie. Ponadto, fluorescencja (czyli przejście promieniste pomiędzy stanami o tym samym spinie) trwa również przez pewien czas po ustąpieniu czynnika wzbudzającego. Oba procesy promieniste różnią się czasami zaniku. Wynika to z faktu, że przejście pomiędzy stanami o tym samym spinie jest dozwolone, podczas gdy pomiędzy stanami o różnym spinie jest spinowo wzbronione.
- na str. 13 niezrozumiałe jest dlaczego we wzorze (2) autorka używa dwóch różnych oznaczeń dla tej samej stałej szybkości, k_p i k_f . Nie wiadomo również co autorka rozumie pod pojęciem "luminescencji opóźnionej", wcześniej nie zdefiniowanej.
- na str. 14, całkowicie błędne jest zdanie w którym autorka próbuje zdefiniować procesy jedno- i dwu-fotonowe.
- na str. 14/15, błędne jest stwierdzenie, że proces konwersji wewnętrznej, $S_1 \rightarrow S_0$, jest procesem "powolnym", a "powolne przejście $T_1 \rightarrow S_0$ spowodowane jest znaczną różnicą energii stanów". Błędne są również stwierdzenia w zakończeniu paragrafu 2.1.2. Powyższe błędne sformułowania sugerują, że autorka ma braki w podstawowej wiedzy dotyczącej stanów elektronowo wzbudzonych.

- W paragrafie 3, "Badane materiały i przygotowanie próbek":

- na str. 38, błędna jest definicja, że "Donory są to molekuly, które mogą być przyłączone kowalencyjnie".

- na str. 55, napisano, że "...użyto kuwet kwarcowych o odpowiedniej grubości".
Poprawnie być napisane "...o odpowiedniej drodze optycznej".
- W paragrafie 4, "Metody badawcze":
 - na str. 62, napisano " Na wyposażeniu spektrometru znajdują się dwa źródła promieniowania ...które pozwalają rejestrować widma ...z maksymalną rozdzielczością $0,5\text{ cm}^{-1}$ ". Jest to błędne stwierdzenie. Rozdzielczość interferometru fourierowskiego zależy od amplitudy wychyleń przesuwanego zwierciadła a nie od tego jakie źródło promieniowania zostało użyte.
 - na str. 64 napisano, że kąt 90° pomiędzy wiązką wzbudzającą a fluorescencyjną "Pozwala wyeliminować wpływ światła padającego." "Światło padające" jest konieczne aby móc rejestrować fluorescencję. Autorka powinna napisać, że przy kącie 90° ograniczone jest natężenie światła rozproszonego.
 - na tej samej stronie znajduje się żargonowe określenie "długość promieniowania" zamiast "długość fali promieniowania".
 - na str. 65, na rysunku 25 niezrozumiały jest tor promieni świetlnych odbijanych od zwierciadła dwustronnego M1.
 - na str. 70, i kilkakrotnie później, napisano "moc na próbce została zredukowana do poziomu poniżej 1 mW w celu uniknięcia uszkodzeń". Poprawnie powinno się podawać moc promieniowania na jednostkę powierzchni (zwykle na cm^2), bo o uszkodzeniach fotochemicznych decyduje gęstość mocy a nie sama moc.
- W paragrafie 6, "Charakteryzacja materiałów. Dyskusja uzyskanych wyników":
 - na str. 87, błędnie napisano, że energie stanów przedstawiono nas. 26, zamiast na rys. 27. Na tej samej stronie, co powtarzane jest kilkakrotnie w dalszej części rozprawy, użyto określenia "... dla próbek rozproszonych w matrycy KBr". Lepszym określeniem wydaje się być "dla diad (czy molekuł) umieszczonych w matrycy".
 - na str. 91 opisywane są szerokie widma w zakresie widzialnym i UV i podawane liczby falowe dla lokalnych maksimów. Zwykle tak słabo ustrukturuowane widma próbuje się dopasowywać do szeregu pasm o kształcie gausowskim i dopiero w oparciu o takie dopasowanie prowadzi się analizę. Uwaga ta dotyczy również innych widm UV-Vis analizowanych w dalszej części rozprawy.
 - na str. 91, napisano, że "Widma oscylacyjne ... rejestrowano ... w zakresie $400\text{-}7000\text{ cm}^{-1}$ ". Tymczasem na rys. 29 przedstawiono węższy zakres od 400 do 3000 cm^{-1} .
 - na rysunku 33 (str. 102) prezentując różne projekcje tej samej diady (3T-C₆₀) należało zachować tę samą skalę. Uwaga ta stosuje się również do kilku innych rysunków.

- na str. 105, bardzo niezręcznym, jeżeli nie błędnym, sformułowaniem jest, że "Proces transfery ładunku przez światło jest prostym procesem, ...".
- wielokrotnie w pracy pojawiają się błędne nazwy "siła oscylacji" (str. 107) czy "siła oscylacyjna" (w tabelach 3, 4 i 5, i podpisie do tabeli 7) zamiast poprawnej nazwy "siła oscylatora" (autorka używa również i poprawnej nazwy, na przykład w tabelach 6 i 7).
- na rys. 37 i 48 przedstawiono graficznie orbitale HOMO i LUMO dla odpowiednich diad. Nie ma to związku z wynikami obliczeń podanymi w następnie prezentowanych tabelach, gdzie ograniczono się jedynie do przejść o sile oscylatora wyższej niż 0,05. Wydawałoby się być logicznym podjęcie próby dopasowania wyników obliczeń (tabele 3-7) do doświadczalnie zmierzonych widm - a takiej próby brak.
- rejestrując widma ramanowskie dla diad 1T-C₆₀, 2T-C₆₀ i 3T-C₆₀ podano (str. 114), że badania były możliwe jedynie dla długości fali światła wzbudzającego 514 nm. Uwzględniając widma absorpcyjne przedstawione na rysunku 36 wydaje się że korzystniejsze warunki do obserwacji rozproszenia ramanowskiego (a więc niższe natężenie fluorescencji) powinny być dla wzbudzenia bardziej długofalowego (633 nm). Komentarz byłby tutaj potrzebny.
- na str. 124 niezrozumiałe jest dla mnie zdanie "... przejścia są związane ze wzbudzeniami międzymolekularnymi części fulerenowej diad".
- widma absorpcyjne w chloroformie przedstawione na rysunku 55 można byłoby porównać z widmami na rysunku 28 dla tych samych związków, ale w matrycy KBr. Ponadto, widma prezentowane w pracy powinny mieć uzgodnioną skalę, tymczasem widma przedstawiane są albo w skali liczb falowych, albo długości fali.
- autorka napisała, że widma fluorescencji przedstawione na rysunku 56 zebrane zostały dla stężenia molekuł 10⁻³ M. Typowe stężenia cząsteczek w roztworze ciekłym w badaniach fluorescencyjnych to 10⁻⁵-10⁻⁶ M. Uważa się, że dla wyższych stężeń widma są zafałszowane przez reabsorpcję, przekazywanie energii oraz możliwe są agregacje.
- w podpisie do tabeli 9, napisano, że "Kąty θ jakie tworzą wiązania molekularne w ...". Nie wiadomo o jakie wiązania chodzi. Przypuszczam, że autorce chodziło raczej o osie cząsteczki.

Czytając pracę odnosiłem często wrażenie, że autorka mechanicznie przeniosła niektóre fragmenty z opublikowanych już wcześniej prac (których jest współautorka), oczywiście po przetłumaczeniu tekstu na język polski. Brakuje mi bowiem spojrzenia

całościowego na wykonaną pracę (brak nawet uzgodnienia jednostek na prezentowanych rysunkach, o czym wspominałem uprzednio). Autorka dosyć obszernie prezentuje wyniki obliczeń kwantowo-mechanicznych, a zarazem pisze, że obliczenia wykonał dr Bolesław Barszcz. Utrudnia to ocenę jaki był samodzielny wkład doktorantki do prezentowanych w rozprawie wyników badań. Zakres przedstawionych badań jest jednak bardzo obszerny, autorka musiała wykonać dużą pracę i to uzasadnia moją pozytywną ocenę rozprawy.

Dlatego, pomimo że w recenzji wypunktowałem szereg niedociągnięć i nieścisłości, uważam przedstawioną do recenzji pracę za spełniającą ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Dlatego wnoszę o jej przyjęcie i dopuszczenie mgr inż. Barbary Laskowskiej do dalszych etapów przewidzianych w przewodzie doktorskim.

Warszawa, 31 marca 2011 r.

/podpisał: prof. dr hab. Bolesław Kozankiewicz/