



Toruń, 24 października 2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej magister Sabiny Brazevič, zatytułowanej
"Fotokromizm 3H-naftopiranów badany czasowo-rozdzielczą
spektroskopią oscylacyjną i elektronową", przedstawionej Radzie
Dyscypliny Nauki Fizyczne Wydziału Fizyki Uniwersytetu im. Adama
Mickiewicza w Poznaniu**

Rozprawa doktorska magister Sabiny Brazevič została przygotowana w Zakładzie Elektroniki Kwantowej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Promotorem rozprawy doktorskiej jest prof. dr hab. Gotard Burdziński. Badania będące podstawą rozprawy doktorskiej zostały częściowo sfinansowane w ramach projektu OPUS, którego kierownikiem był Promotor. Zakres merytoryczny rozprawy obejmuje zakrojone na szeroką skalę eksperymentalne badania mechanizmów reakcji fotokromowych w wybranej klasie związków przy pomocy technik absorpcji przejściowej w szerokim zakresie spektralnym. Poza cząsteczką podstawową, którą jest modelowy związek, 3,3-difenylo-3H-nafto(2,1-b)piran (NP), w rozprawie zostały przedstawione również eksperymenty przeprowadzone dla pochodnych tej cząsteczki, w których podstawiono grupę metoksyłową w pozycji C10 oraz kilka podstawników arylowych w pozycji C2. Pochodne modelowego naftopiranu uzyskane zostały w wyniku współpracy z grupą profesora Jiro Abe z Uniwersytetu Aoyama Gakuin w Tokio. Tematyka badawcza podjęta w rozprawie jest niezwykle interesująca, i to nie tylko z punktu widzenia badań podstawowych. Wysoko oceniam projekt zrealizowany przez Doktorantkę, polegający na dogłębnym, wszechstronnym i kompleksowym przeanalizowaniu reakcji fotokromowej wybranej cząsteczki. Dzięki znakomitemu doborowi technik eksperymentalnych, zarówno tych istniejących jak i opracowanych na potrzeby niniejszego projektu, udało się magister Sabinie Brazevič w miarę spójnie i kompletnie opisać fotofizykę procesów zachodzących zarówno w układzie modelowym jak i w dobrze dobranych jego wariantach.

Stwierdzam, że rozprawa prezentuje ogólną wiedzę Doktorantki w dyscyplinie nauki fizyczne i potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Jednocześnie stanowi ona oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego.

Zanim przejdę do dyskusji szczegółowej, chciałbym odnieść się do ogólnego wrażenia, które wywołuje lektura tej rozprawy doktorskiej. Manuskrypt ma logiczną, klasyczną strukturę, jest napisany poprawną polszczyzną, choć pojawiają się niefortunne sformułowania czy błędy stylistyczne czy interpunkcyjne. Jednak jest ich niewiele. Rozprawę czyta się dobrze, pomimo tego, że zwłaszcza w części poświęconej opisowi wyników badań własnych, tekst bywa silnie skondensowany, a ilość informacji staje się niewystarczająca dla niezakłóconej jego percepcji. Skondensowanie tekstu ma jednak i swoje zalety, zwłaszcza taką, że w zasadzie każdy akapit jest istotny i treść w nim zawarta ma znaczenie dla dalszych części rozprawy. Jest to warte podkreślenia. Autorka rzadko posługuje się żargonem, co również zasługuje na uznanie. Strona graficzna rozprawy jest bardzo dobra, rysunki zostały przygotowane starannie (w większości), choć podpisy pod nimi bywają zaskakujące. Dużym ułatwieniem dla czytelnika są klarowne podsumowania rozdziałów, które wskazują na najważniejsze aspekty prowadzonych badań.

Pierwszy rozdział poświęcony został prezentacji fotochromizmu jako zjawiska fizycznego odpowiedzialnego za zmianę barwy materiału pod wpływem oświetlenia. Zastanawiam się, czy fotochromizm opisuje jedynie odwracalne zmiany zachodzące w indywiduum chemicznym pod wpływem światła, czy też pojęcie to jest szersze i może zostać zastosowane również do nieodwracalnych procesów. Prezentację zjawiska fotochromizmu oceniam bardzo wysoko, opis jest przemyślany, skrupulatny i przy zachowaniu wymaganej szczegółowości, dosyć oszczędny w dyskutowanych wątkach. Poza ogólnym przedstawieniem tego efektu, Doktorantka opisała podstawowe grupy materiałów wykazujących zjawisko fotochromizmu, scharakteryzowała podstawowe rodzaje fotochromizmu, a następnie przedstawiła właściwości 3H-naftopiranów jako związków fotochromowych. Informacje podane w tym rozdziale uznaję za wystarczające dla zrozumienia zawartości merytorycznej rozprawy, pozwalają one stworzyć właściwy kontekst dla podjętych badań, przeprowadzonych eksperymentów i analiz, a także prezentują aspekty związane z zastosowaniami materiałów fotochromowych.

Rozdział II zawiera opis technik eksperymentalnych wykorzystanych do badania fotochromizmu. Zestaw eksperymentów jest imponujący, obejmuje spektroskopię stacjonarną w zakresie widzialnym oraz w bliskiej podczerwieni, pomiary kinetyczne w warunkach oświetlenia światłem ultrafioletowym, a także, to jest największym osiągnięciem eksperymentalnym opisanym w tej rozprawie, badania z wykorzystaniem techniki przejściowej absorpcji w zakresie UV-vis i bliskiej podczerwieni w bardzo szerokim zakresie czasów. Dzięki temu naprawdę bogatemu arsenałowi technik eksperymentalnych, a także umiejętnemu łączeniu rozmaitych podejść, możliwe było szczegółowe prześledzenie indywiduów tworzących się i zanikających na

poszczególnych etapach fotoreakcji. Z punktu widzenia rozwoju metod badawczych, kompetentne i kreatywne wykorzystanie całej tej gamy narzędzi spektroskopii optycznej uznaję na naprawdę wysokiej klasy osiągnięcie. W tym kontekście stwierdzenie, że zastosowanie czasowo-rozdzielczej spektroskopii oscylacyjnej w badaniach fotochromizmu cząsteczki NP są cennym uzupełnieniem dotychczas stosowanej metody NMR odczytuję jako oznakę skromności.

Poniżej przedstawiam listę uwag, komentarzy i pytań do Rozdziału I i II:

Strona 11 – pierwsze zdanie w sekcji Diaryloetany pozbawione jest podmiotu

Strona 12 – pierwsze zdanie w sekcji Spiropirany pozbawione jest orzeczenia

Strona 15 – powinno być Słońce

Strona 15 – co to jest niefiltrowane światło słoneczne? Dlaczego oznacza ono, jak przypuszczam, promieniowanie o długościach fali krótszych niż 400 nm?

Strona 15 – albo jakaś wielkość ma jakąś wartość, albo wartość ta „wynosi około”

Strona 16 – co to jest „ciągle światło UV”?

Strona 16 – na Rys. 1.5 na pewno nie został przedstawiony proces zabarwienia i odbarwienia dla naftopirany. W mojej ocenie jest to zmiana absorbancji w czasie pod wpływem oświetlenia nieznaną długością fali światła UV

Strona 16 – co to jest „stan fotostacjonarny” i czym się różni od stanu stacjonarnego?

Strona 18 – sformułowanie „istniejąca literatura” jest niefortunne

Strona 25 – ostatnie zdanie Rozdziału I jest niezrozumiałe

Strona 29 – dlaczego prawo Lamberta-Beera może opisywać zjawisko absorpcji tylko w zakresie widzialnym i w bliskiej podczerwieni?

Strona 29 – tylko jeden rozpuszczalnik może być stosowany najczęściej. Nie dwa.

Strona 33 – dlaczego rozwinięciem skrótu MCT jest Cadmium Mercury Telluride a nie Mercury Cadmium Telluride?

Strona 33 – pomiar różnicy dróg optycznych nie może być wykonywany przez laser

Strona 34 – choć nie brzmi to na pierwszy rzut oka logicznie, podpis pod Rysunkiem 2.5 nie jest podpisem pod Rysunkiem 2.5. Na Rys. 2.5. brakuje poza tym indeksów.

Strona 37 – brak oznaczeń paneli na Rys. 2.8

Strona 38 – „skorygować czynnikiem”?

Strona 38 – ostatni akapit: czym się różni fluorescencja od emisji?

Strona 39 – widma wzbudzenia czego wyznaczone były przy użyciu opisanych technik?

Strona 40 – „Próbkę naświetlono UV z zastosowaniem diody”

Strona 41 – rozwinięcie skrótu CMOS zostało utajnione

Strona 41 – „wiązka pompująca trafiająca do próbki”

Strona 42 – „rozproszone fotony pompy trafiające do detektora”

Strona 43 – co to jest „warstwa roztworu”?

Strona 44 – podpis pod Rysunkiem 2.12 nie jest podpisem pod Rysunkiem 2.12

Strona 50 – powinno być „mikropompki”

LED – skrót nieobjaśniony

Czasami nowy akapit rozpoczyna się wcięciem, a czasami nie.

Nie znajduję wystarczającego uzasadnienia dla opisu techniki obliczeniowych i dla włączenia wyników tych badań w tak znaczącym stopniu do rozprawy doktorskiej. Jak się jedynie domyślam (bo opis nie jest precyzyjny w tym zakresie) obliczenia te nie zostały wykonane przez Doktorantkę, a jak mogę przypuszczać, są one w przeważającej części opublikowane. Wyrażam przekonanie, że przytoczenie odpowiednich odnośników literaturowych byłoby w rozprawie doktorskiej w zupełności zadowalające.

Pozostałe rozdziały rozprawy doktorskiej zawierają opis wyników badań przeprowadzonych dla związku modelowego (NP, Rozdział III), dla pochodnej 3H-naftopirany z grupą metoksyłową w pozycji C10 (Rozdział IV), oraz dla pochodnych 3H-naftopirany z podstawnikiem arylowym w pozycji C2 (Rozdział V). Z natury rzeczy dyskusja wyników jest najbardziej obszerna dla cząsteczki modelowej, opisy w kolejnych rozdziałach wykorzystują już w znacznej mierze informacje omówione wcześniej. Z tego też powodu wyniki przedstawione w Rozdziale III uważam za najciekawsze i uznaję za największe osiągnięcie Doktorantki. Dzięki przeprowadzeniu kompleksowych i wyrafinowanych eksperymentów z wykorzystaniem czasowo-rozdzielczej spektroskopii w zakresie UV-vis i bliskiej podczerwieni, Doktorantka mogła zidentyfikować i opisać indywidua przejściowe, powstające na skutek absorpcji światła UV przez cząsteczkę NP. Eksperymenty w roztworach z wykorzystaniem kilku rozpuszczalników, a także w matrycy polimerowej zostały przeprowadzone w zdumiewająco szerokiej skali czasów, od setek femtosekund do godzin. Poza fundamentalnym aspektem tych badań, zasługującym niewątpliwie na uznanie, wachlarz zastosowanych technik eksperymentalnych może zostać uznany za nowy paradygmat w badaniach fotochromizmu w układach molekularnych, gdyż wprowadza on interesującą metodologię opartą o czasowo-rozdzielcze techniki spektroskopowe. Wyniki eksperymentów opisanych w rozprawie wskazują jednoznacznie na wysoki kunszt eksperymentatorski mgr Sabiny Brazevič, dużą kreatywność w

poszukiwaniu odpowiedzi na interesujące pytania, umiejętność krytycznej – choć nie zawsze – analizy uzyskiwanych rezultatów.

Poniżej przedstawiam listę uwag, komentarzy i pytań do Rozdziałów III-V:

Strona 54 – co oznacza stwierdzenie, że „stan relaksuje”?

Strona 56 – Rysunek 3.2 – opisy krzywych są różne; jakie jest uzasadnienie dla używania wielkości o nazwie „Znormalizowana absorbancja”?

Strona 58 – co oznacza stwierdzenie, że „stan nie posiada minimum energetycznego”?

Strona 58 – w rozprawie nie ma Rysunku 3.2A

Strona 59 – Rysunek 3.3A: z czym jest związany wzór pojawiający się w widmach dla energii 1700 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} i dla kilku innych energii? Czy był rozważany wariant, w którym nie mamy do czynienia z przesunięciem linii w widmie absorpcji przejściowej, a raczej z pojawieniem się narastającego z czasem pasma w wyższych energiach? Może jest tak, że w widmie występują dwie linie $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$, które zmieniają swoje względne natężenie w czasie?

Strona 59 – dlaczego do analizy został przyjęty tak szeroki zakres energii, aż do 1760 cm^{-1} ? Jedyne w kilku (bardzo niewielu) miejscach Doktorantka wspominała o błędach wyznaczanych eksperymentalnie wielkości, natomiast o jakości dopasowań do krzywych eksperymentalnych nie znalazłem ani słowa. Byłbym wdzięczny za komentarz w tej sprawie.

Strona 60 – „obrazują przebieg stężenia”

Strona 60 – w odniesieniu do wyników zawartych w Tabeli 3.2, trudno zgodzić się ze stwierdzeniem, że zmiana rozpuszczalnika z acetonitrylu na cykloheksan nieznacznie wpływa na stałe czasowe. Szybsza składowa jest prawie o połowę krótsza, a dłuższa składowa jest o ponad połowę krótsza. Jedyne wyjaśnienie wniosku przedstawionego w rozprawie byłoby założenie, że błąd wyznaczenia wartości czasów jest odpowiednio duży.

Strona 61 – jak zostały wyznaczone maksima na widmach zarejestrowanych dla najkrótszych czasów? Są to struktury bardzo szerokie, a według informacji przytoczonych w rozprawie, maksima przypadają przy 373 nm i 490 nm. Zwłaszcza ta druga wartość ma charakter niezwykle umowny.

Strona 61 – co to jest układ Kerra?

Strona 61/62 – przyznaję, że nie rozumiem metody szacowania względnej wydajności tworzenia populacji formy TC. Brakuje uzasadnienia dla wyboru cząsteczki referencyjnej, dla wyboru użytych energii wzbudzenia, analiza pozbawiona jest szacowania błędów, a symbol użyty do oznaczenia wydajności tworzenia formy TC jest taki sam jak ten opisujący wydajność kwantową fluorescencji.

Strona 62 – „wyniki pozwalają stwierdzić”

Strona 65 – dane na Rysunku 3.9 są nieczytelne, sytuacja ta, niezwykle irytująca, powtarza się przy kilku innych okazjach

Strona 69 – znajdują się tutaj odniesienia do rysunków, które pojawiają się kilkanaście stron dalej

Strona 69 – „większa bariera energetyczna”

Strona 71 – brak przedstawienia danych dla wyników zebranych w Tabeli 3.5 uniemożliwia ocenę ewentualnej zmienności współczynnika w zależności od rozpuszczalnika i temperatury, nie pomaga w tym także brak szacunku błędów. Proszę o wyjaśnienie, w jaki sposób wyznaczone zostały dane wykreślone na Rysunku 3.14B. Jak to jest możliwe, że w zakresie natężeń światła UV wykorzystanym w eksperymencie, natężenie sygnału pochodzącego od formy TT zmienia się o prawie trzy rzędy wielkości? Ma to kluczowe znaczenie dla oceny wiarygodności danych z Tabeli 3.5.

Strona 71 – „ułatwić cząsteczce TC pokonać”

Strona 71 – czy, poza czystą spekulacją, istnieje jakakolwiek inna przesłanka eksperymentalna (lub wynikająca z obliczeń), że obserwowane zachowania mogą wynikać z „niewielkiego udziału” reakcji jednofotonowej? Czy można się pokusić o oszacowanie procentowe tego wkładu?

Strona 84 – Rysunek 3.26 jest w zasadzie nieomówiony, na pewno nie przedstawia on wzbudzenia roztworu. Podobnie Rysunek 3.27, pomimo znacznej złożoności, nie został opatrzony adekwatnym, szczegółowym opisem. Zamieszczanie takich danych jest bez sensu, jeżeli nie ma możliwości weryfikacji nawet tych skąpych informacji podanych w tekście.

Strona 85 – Rysunek 3.28 nie przedstawia fotostabilności

Strona 96 – nie jest jasne, co znajduje się na Rysunku 4.1

Strona 97 – skąd wiadomo, że w warunkach ciągłego naświetlania światłem UV widma absorpcji NP i pochodnej 3H-naftopirany z grupą metoksylową w pozycji C10 są zbliżone?

Strona 110 – jakie były wydajności kwantowe fluorescencji tych związków? Dlaczego zostały użyte różne długości fali wiązki wzbudzającej, choć światło o długości fali 365 nm wzbudza wszystkie trzy cząsteczki?

Strona 113 – wyniki zebrane w Tabeli 5.1 są w zasadzie pozbawione analizy i komentarza

Nie są to wszystkie niedociągnięcia przedstawionej mi do oceny rozprawy doktorskiej, ale nie ujmują one w żadnym stopniu jej wartości naukowej. O tej ostatniej świadczy dobitnie dorobek publikacyjny Doktorantki, obejmujący sześć publikacji, które ukazały się na przestrzeni

ostatnich sześciu lat. Wszystkie one są związane z tematyką podjętą w rozprawie doktorskiej. Jest to wynik bardzo dobry.

Podsumowując, rozprawa doktorska przygotowana przez magister Sabinę Brazevič jest wysokiej klasy opracowaniem poświęconym interesującym zagadnieniom z zakresu fizyki molekularnej. Na szczególne podkreślenie zasługuje determinacja i upór w dążeniu do rozłożenia na czynniki pierwsze mechanizmu fotochromizmu w badanych cząsteczkach, wykorzystując w tym celu szeroki wachlarz technik eksperymentalnych opartych o czasowo-rozdzielczą spektroskopię oscylacyjną i elektronową. Stwierdzam, że rozprawa prezentuje w stopniu więcej niż zadowalającym ogólną wiedzę Doktorantki w dyscyplinie nauki fizyczne i potwierdza umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Jednocześnie stanowi ona oryginalne rozwiązanie istotnego problemu naukowego. Podsumowując, nie rodzi najmniejszej wątpliwości stwierdzenie, że magister Sabina Brazevič jest dojrzałym naukowcem, że podjęła się ona rozwiązania ważkiego problemu naukowego w sposób kompleksowy i dogłębny, i że projekt ten zakończył się sukcesem. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa, zatytułowana *"Fotochromizm 3H-naftopiranów badany czasowo-rozdzielczą spektroskopią oscylacyjną i elektronową"*, spełnia wszystkie ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie magister Sabiny Brazevič do dalszych etapów procedury doktorskiej.



Sebastian Mackowski