



Instytut Materiałów Zaawansowanych  
Wydział Chemiczny  
Politechnika Wrocławska  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Prof. dr hab. inż. Andrzej Miniewicz  
Tel: +48(71) 320-35-00,  
[andrzej.miniewicz@pwr.edu.pl](mailto:andrzej.miniewicz@pwr.edu.pl)

Wrocław, dn. 12.09.2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej  
Pani mgr Ilony Radkowskiej

**pt. Własności optyczne kompozytów zawierających związki spiro**

Rozprawa doktorska Pani mgr Ilony Radkowskiej „Własności optyczne kompozytów zawierających związki spiro”, wykonana została na Wydziale Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie i opublikowana w pierwszej połowie 2022 roku w Częstochowie. Pani mgr jest uczestniczką studiów doktoranckich w specjalności fizyka od 2016 roku. Promotorem rozprawy był: Pan dr hab. Zygmunt Bąk, prof. UJD a promotorem pomocniczym Pan dr Piotr Bragieli z UJD. Tematyka przedstawionej do oceny rozprawy mieści się w nurtach badań materiałowych, a dokładniej kompozytów polimerowych do zastosowań optoelektronicznych. Innowacyjny charakter rozprawy polega na powiązaniu modeli teoretycznych służących obliczaniu właściwości optycznych kompozytów polimerowych zawierających cząsteczki fotochromowe z grupy spiropiranów z badaniami doświadczalnymi optycznymi, fotochromowymi i nieliniowymi optycznymi właściwościami tych materiałów.

Pani mgr Ilona Radkowska koncentruje swoją rozprawę wokół badań dwóch fotochromowych związków z rodziny spiropiranów, które wprowadzono do trzech popularnych matryc polimerowych: alkoholu poliwinylowego (PVA), polistyrenu (PS) oraz poli(metakrylanu metylu) (PMMA). Celem pracy było ustalenie zależności pomiędzy właściwościami optycznymi oraz nieliniowymi optycznymi badanych cząsteczek fotochromowych a wpływem oddziaływań z wybranymi matrycami. Wytworzone

kompozyty polimerowe były charakteryzowane standardowymi metodami optycznymi (widma absorpcji w zakresie UV-Vis i podczerwieni) a także przy pomocy laserów impulsowych, którymi badano generację drugiej harmonicznej światła (SHG) i trzeciej harmonicznej światła (THG). Uzyskane wyniki analizowano z wykorzystaniem zaawansowanych metod chemii kwantowej (DFT z wykorzystaniem różnych baz funkcyjnych) dokonując obliczeń optycznie liniowych i nieliniowych właściwości tych związków w matrycach i dla dwóch różnych stanów fotoizomerów. To obecnie klasyczne podejście w badaniach materiałów fotochromowych, ale nie łatwe do realizacji doświadczalnej a być może jeszcze trudniejsze w podejściu teoretycznym. W obliczeniach kwantowych przeprowadzanych dla związku fotochromowego i jego transformacji w matrycy o różnym składzie chemicznym, różnej gęstości, pH czy właściwościach dielektrycznych i optycznych trzeba stosować rozmaite przybliżenia umożliwiające uzyskanie spójności obliczeń z eksperymentem w takim hybrydowym układzie.

W 2014 roku Pani Radkowska ukończyła studia licencjackie w Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie na kierunku chemia nauczycielska: chemia z przyrodą, następnie w latach 2014-2016 kontynuowała studia II stopnia na kierunku chemia nauczycielska: nauczanie chemii. W latach 2012-2016 studiowała według indywidualnego programu studiów w Zakładzie Fizyki Teoretycznej, które zakończyła obroną pracy magisterskiej pod tytułem "Otwarta i zamknięta forma spiropiranów – opis właściwości metodami chemii kwantowej". Od 2016 roku już, jako doktorantka zajmowała się podobną, ale wzbogaconą o eksperyment tematyką realizując rozprawę doktorską.

Dorobek publikacyjny Pani mgr Ilony Radkowskiej obejmuje 4 wieloautorskie publikacje naukowe umieszczone na liście Journal Citation Reports. Publikacje ukazały się w czasopiśmie *Materials Science Poland* w roku 2017, *Journal of Molecular Structure* w 2018 roku, w *Zeitschrift für Physikalische Chemie* w 2020 roku oraz w czasopiśmie *Structural Chemistry* w 2021 roku. Doktorantka jest pierwszym autorem dwóch publikacji z 2020 i 2021 roku.

Aktywność naukowa doktorantki wyrażała się także w prezentacji wyników swoich prac na 8 konferencjach zagranicznych i jednej krajowej w formie ustnej (9) i w formie posterowej (4) jak również w składaniu wniosków grantowych do NCN w ramach trzech konkursów Preludium. Według bazy Scopus z dnia 5.09.2022 roku jej publikacje były cytowane 13 razy. Indeks Hirsh'a Pani mgr Ilony Radkowskiej wynosi obecnie  $h = 2$ . W mojej opinii, jest to dorobek naukowy wystarczający, ale niewyróżniający się. Moją wątpliwość przy ocenie tego dorobku budzi fakt, że trzy publikacje, których współautorką jest Pani mgr Ilona Radkowska, dotyczą naftoli a jedna z nich tlenku magnezu w matrycy szklanej, więc żadna z nich nie wiąże się bezpośrednio z badanymi w rozprawie fotochromowymi spiropiranami, ale wiąże się z metodologią kwantowo-chemicznych obliczeń, które stanowią istotną

część rozprawy. Na obronie, chciałbym się dowiedzieć czy z wyników uzyskanych w ramach doktoratu planowane są jakieś publikacje, czy też może już powstały?

Rozprawa doktorska jest bardzo obszerna, gdyż liczy aż 237 stron, zawiera 17 tabel i 147 rysunków w podstawowym tekście rozprawy oraz 43 w suplementie, co daje razem 190 (!) rysunków. Wykresy i rysunki mają charakter typu: schemat eksperymentu czy zjawiska, wykres zależności fizycznej, widma absorpcji w zakresie widzialnym i podczerwieni, widma Ramana, zdjęcia uzyskanych kompozytów, struktury związków, wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych, diagramy energetyczne, itp. Spis literatury jest również bardzo obszerny i liczy 295 pozycji. Muszę przyznać, że to ogromne dzieło i doceniam wkład pracy doktorantki, która ją wykonała. Chciałbym też w tym miejscu zwrócić uwagę na unikalną edycję rozprawy i jej przyjemną w odbiorze szatę graficzną. Unikalność ta wyraża się w opatrzeniu każdego rozdziału profesjonalnym, kolorowym zdjęciem z cytatem jakiejś szeroko znanej historycznej postaci z kręgu kultury lub nauki. Język rozprawy jest poprawny i czyta się ją łatwo, choć zdarzają się „kalki” z języka angielskiego niezbyt poprawnie przetłumaczone, np. „[str. 55] Fotonika nowej generacji opiera się na układach bezkablowych, łatwo rekonfigurowalnych, które są zasilane solitonicznymi wiązkami samoczynnie uwięzionego światła oraz jego oddziaływań natury korpuskularnej. Rozwój takich rozwiązań jest ograniczony brakiem materiałów, które efektywnie mogłyby przechowywać w sposób odwracalny fale nieliniowo-optyczne konkretnego typu.”

Rozprawa podzielona jest na 5 rozdziałów, obejmujących: I Wstęp Teoretyczny, II Część Eksperymentalną, III Część Obliczeniową, IV Zestawienie i Podsumowanie Wyników oraz V Materiały Dodatkowe. Problem badawczy obejmujący wprowadzenie, cel i zakres pracy został sformułowany na stronie 15 a teza rozprawy na stronie 16. Tezą rozprawy jest, cyt. „**Wykorzystanie polimeru o niskiej polarności sprzyja polepszeniu właściwości nieliniowo-optycznych kompozytów polimerowych ze spiropiranami.**” Doktorantka sformułowała również cztery hipotezy badawcze, dotyczące solwatochromizmu spiropiranów, jego nieliniowych optycznych właściwości, ulepszonych metod DFT z funkcjonalami uwzględniającymi poprawki dalekozasięgowe oraz dokonała wyboru między modelem obliczeń ONIOM i SCRF. Z tezy pracy i lektury rozprawy wynika, że ma ona charakter doświadczalno-teoretyczny.

Badane cząsteczki spiropiranów różnią się między sobą tylko jednym podstawnikiem – grupą metoksyłową podłączoną do nitrobenzenu (w pracy ta cząsteczka nazywana jest symbolem SP2) i bez grupy metoksyłowej (SP1). Doktorantka omawia zarówno materiały kompozytowe (str. 19-26) jak i w sposób ogólny materiały i związki fotochromowe, ze szczególnym uwzględnieniem spiropiranów (str. 27-52). Omówienie właściwości związków fotochromowych i spiropiranów oparte o szeroką analizę źródeł świadczy o bardzo dobrej i ugruntowanej wiedzy Autorki rozprawy w tym temacie, co więcej ta

część doktoratu stanowi doskonały materiał dydaktyczny dla doktorantów, którzy chcieliby pracować w tematyce związanej z fotofizyką układów molekularnych przełączanych światłem. Opis właściwości fotochromowych jest wyważony i napisany zwięzłym językiem, co nie znaczy, że nie dotyka istotnych naukowych problemów związanych ze zjawiskiem fotochromii i jego zastosowaniami. Gdziekolwiek tylko zdarzały się małe usterki językowe, związane z tłumaczeniem zwrotów z języka angielskiego na polski, np. „conical intersection” przetłumaczono, jako „krzyżowanie koniczne”, a powinno być „przecięcie stożkowe”, ale to w żaden sposób nie umniejsza jakości tego bogatego w ilustracje i dane literaturowe opracowania. Zamiast Rysunku 5.2 zaczerpniętego z książki H. Durra i H. Bouas-Laurenta ilustrującego widma zawiązku fotochromowego, ręcznie i do tego nieprawidłowo narysowane, wstawiłbym jakiś prawdziwy wykres dla spiropiranu czy azobenzenu. Moim zdaniem, przydałby się także krótki przegląd literatury związany z liniowymi i nieliniowymi procesami optycznymi i wprowadzeniem do zagadnień polaryzowalności i hiperpolaryzowalności molekularnych, jak i linowych i nieliniowych podatności optycznych, które opisują badane w rozprawie zjawiska generacji drugiej harmonicznej światła (SHG) i trzeciej harmonicznej światła (THG). Na końcu przeglądu literaturowego powinny znaleźć się jasno sformułowane wnioski, które wprowadziłyby czytelnika w ten obszar wiedzy o spiropiranach, które Autorka chce swoją pracą wzbogacić.

Część doświadczalną rozprawy stanowią dwa rozdziały zatytułowane: **3. Spiropirany w foliach** (str. 55-102) oraz **4. Krystalizacja** (103-118).

Badania prowadzono zarówno standardowymi metodami fizykochemicznymi, takimi jak: skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia w podczerwieni (FT-IR) oraz spektroskopia rozpraszania Ramana, spektroskopia w zakresie światła UV-Vis, oraz metodą optyki nieliniowej pomiaru SHG i THG laserem impulsowym (8 ns, 1064 nm). Podjęto również próby uzyskania monokryształów obu izomerów czterema technikami: poprzez odparowanie, schładzanie, dyfuzję par oraz dyfuzję ciecz-ciecz.

Wyniki badań przedstawiono na licznych wykresach, niestety, wiele z nich charakteryzuje się poważną wadą, bez użycia lupy nie można odczytać z nich istotnych informacji (np. Rys. 3.1, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.18 i wiele innych). Zasadą powinno być, że istotne wielkości i skale winne być opisane czcionką nie mniejszą niż 10 pt. Użycie znacznie mniejszych czcionek sprawia trudność w analizie dowolnego rysunku. Żadne poważne czasopismo naukowe takich wykresów nie zaakceptuje. Ponadto wykresy są opisane czcionkami o różnych wielkościach, niektóre są czytelne jak Rys. 3.17, 3.24 a inne kompletnie nieczytelne, np. Rys. 6.4. Jeszcze inna wada to umieszczanie na wykresach zbyt dużej liczby danych, przykładem może być rysunek 6.2. Analiza wykresu 6.2 jest praktycznie niemożliwa i zadaniem recenzenta na Autorze spoczywa zadanie takiego jego uproszczenia by był on czytelny, wskazywał jakiś trend i niósł określoną wartość naukową.

Pomiary DSC proszków byłyby bardziej wartościowe, gdyby wyliczono entalpię przemiany izomeryzacji z rozważań teoretycznych i porównano ją z doświadczeniem. Czy w literaturze przedmiotu naprawdę nie badano metodą DSC podstawowych form spiropiranów SP1 i SP2? Badania widm Ramana miałyby większe znaczenie, gdyby zrobiono je w dwóch temperaturach, tj. znacznie poniżej temperatury pokojowej i powyżej temperatury 50 °C, co być może pozwoliłoby zweryfikować hipotezę, że anomalie termiczne zachodzące od 20 do 50 °C związane są z izomeryzacją a ich porównanie mogłoby dać odpowiedź, jaki jest stopień izomeryzacji lub/i czy występuje agregacja.

Bardzo precyzyjnie opisana jest technologia przygotowywania próbek polimerowych zawierających spiropirany o różnych stężeniach, to ważne, bo pozwala innym badaczom odtworzyć identyczne próbki i zbadać je. Za usterkę uważam wtrącanie nazw angielskich do polskiego tekstu, często bez wcześniejszego tłumaczenia, np. na str. 67, pod Rysunkiem 3.4 Autorka pisze: „Modyfikacja metody drop cast polegała...”, bez próby nazwania jej w języku polskim. Temu podobnych przykładów można w pracy znaleźć wiele więcej.

Interpretacja krzywych DSC dla folii polimerowych nie jest dla mnie przekonująca, gdy Autorka pisze na str. 76, że „Nawet przy największym stosunku molowym (1:2) nie ujawniają się właściwości charakterystyczne dla spiropiranów. ... Można, zatem przypuszczać, że doszło do chemicznego związania spiropiranu z matrycą polimerową”. Taka mocna hipoteza powinna być udowodniona innymi metodami, np. optycznymi.

W podrozdziale 3.2.3 opisano wynik badań mikroskopowych SEM powierzchni kompozytów ze spiropiranami. Zaprezentowane zdjęcia nie są przekonujące, zabrakło skali (samo powiększenie niewiele mówi) i brakuje ich analizy. Nie jestem przekonany, co do trafności użytej metody ze względu na konieczność odprowadzania ładunku. Lepszą metodą byłaby metoda mikroskopii sił atomowych (AFM), która doskonale nadaje się do badania topografii powierzchni polimerów i właściwości układów wielofazowych.

Ciekawe, ale tylko fragmentaryczne są pomiary z wykorzystaniem mikroskopu Ramanowskiego. Ich szersza analiza mogłaby rozstrzygnąć czy tworzą się aglomeraty spiropiranów w badanych próbkach lub to wykluczyć.

W badaniach spektroskopii UV-Vis dla kompozytów polimerowych na str. 87, Pani Radkowska napisała, cyt. „...próbki różnią się istotnie grubościami, co wynika z ich wysychania bez ingerencji z zewnątrz.”, w takim razie należałoby te grubości dokładnie zmierzyć i podać, by wyliczyć współczynnik absorpcji czystych folii i tych zawierających spiropirany. Należało też sprawdzić zastosowanie prawa Lamberta-Beera by stwierdzić czy nie występuje agregacja cząsteczek. Widma mogą też być

zniekształcone poprzez rozpraszanie światła, gdyż tak naprawdę w spektrometrze mierzy się ekstynkcję a nie absorbancję.

W rozdziale 3.2.6 Autorka przedstawia wyniki pomiarów nieliniowych właściwości optycznych folii zawierających spiropirany. Przedstawione zdjęcie układu pomiarowego do badania efektów NLO nie daje odpowiedzi na wszystkie pytania, które można postawić starając się te pomiary powtórzyć: a) Jaka była polaryzacja lasera impulsowego?; b) Jaka była powtarzalność energii impulsów w %?; c) Pod jakim kątem względem normalnej do folii mierzono sygnał SHG i THG?; d) Czy dokonywano obrotu próbki by zmierzyć prążki Makera?; e) Z ilu impulsów dokonywano uśrednienia sygnału?; f) Jakiego detektora używano?; g) Czy związek BBO używany, jako referencja był w postaci kryształu czy proszku, jeśli proszku to jaka była średnia wielkość ziaren?; h) Jakiego typu filtrów użyto do filtrowania rozproszonego światła podczerwonego? Bez tych informacji trudno jest odnieść się do jakości uzyskanych wyników. Najważniejsze moje pytanie jest następujące, co jest przyczyną złamania centrum symetrii folii polimerowej zawierającej spiropirany? Jeśli ta symetria nie zawiera osi polarnej to generacja drugiej harmonicznej nie powinna wystąpić. Można, co prawda, zobaczyć jakiś niewielki sygnał pochodzący z powierzchni, ale to zawsze będzie bardzo mały sygnał. Badania SHG molekuł w roztworach prowadzi się albo metodą EFISH (*Electric Field Induced Second Harmonic*) albo w polimerach stosując różne metody orientacji dipoli cząsteczkowych wzdłuż wybranej osi (zwykle prostopadłej do powierzchni folii), czyli, tzw. *Corona-poling* polaryzacja przez wyładowanie elektryczne, albo polaryzacja w systemie kanapki, jest też możliwość tzw. *all-optical poling*, całkowicie optyczna polaryzacja wykorzystywana często do badania nieliniowych właściwości optycznych fotochromów z rodziny azobenzenów. Natomiast właściwość generacji trzeciej harmonicznej światła jest cechą wszystkich materiałów i występuje również w materiałach centrosymetrycznych (np. krystalicznych lub amorficznych). Wynikami pomiarów nieliniowych właściwości optycznych dla cząsteczek winny być dla przypadku procesów drugiego rzędu wartości tensora pierwszej hiperpolaryzowalności  $\beta_{ijk}$ . Dla merocyjaniny i jej pochodnych te wartości są bardzo duże (Opt. Commun. 1978,24, 402), ze względu na fakt, iż w przybliżeniu  $\langle\beta_{ijk}\rangle$  jest proporcjonalna do iloczynu różnicy momentów dipolowych cząsteczki w stanie podstawowym i wzbudzonym ( $\Delta\mu$ ) oraz siły oscylatora przejścia z poziomu podstawowego  $S_0$  do wzbudzonego  $S_1$ . Forma zwitterjonowa charakteryzuje się ogromnymi wartościami  $\Delta\mu$  i wartości hiperpolaryzowalności są ok. 10 – 20 razy większe niż neutralnej formy zamkniętej spiropiranu.

Wyniki pomiarów SGH zaprezentowane na Rys. 3.30 i 3.31 nie są przekonujące. Standardowo należy sprawdzić kwadratową zależność sygnału od gęstości energii światła laserowego i za pomocą wzorca określić wypadkową wartość nieliniowej podatności optycznej drugiego rzędu ( $d_{ijk}$  lub  $\chi_{ijk}$ ). Ku

mojemu zdziwieniu nawet dla kryształu BBO nie uzyskano zależności kwadratowej (por. Rys. 3.31 a) a sygnał SHG dla BBO jest tylko o rząd wielkości większy niż dla folii ze spiropiraniem. Może mierzono ten sygnał stosując dodatkowy neutralny filtr, ale w takim wypadku trzeba o tym napisać. Spodziewałbym się sygnału 100 – 1000 razy większego. Z uzyskanych wyników nie obliczono wartości podatności optycznych ani nie porównano ich z wieloma pracami eksperymentalnymi na ten temat, począwszy od lat 70-tych ubiegłego wieku. Pokazane na wykresie 3.32a wyniki pomiaru SHG w funkcji czasu mogą świadczyć albo o fotodegradacji spiropiranu, niszczeniu agregatów, o dyfuzji z miejsc oświetlanych albo o usuwaniu rozpuszczalnika z folii. W trakcie oświetlania folii przy pomiarze THG i dyskusji wyników, nie wzięto pod uwagę, że praktycznie we wszystkich przypadkach światło o tej długości fali  $\lambda = 355 \text{ nm}$  jest re-absorbowane przez spiropiran.

Po wczytaniu się w dyskusję tych wyników, gdzie jest poruszanych zbyt wiele hipotez (np. o istnieniu agregatów) i spekulacji przy dość słabych pomiarach, muszę stwierdzić, że nie potrafiłem wyciągnąć dla siebie jasnego przesłania, co było osiągnięciem doktorantki (wartością dodaną do istniejącej wiedzy) w tym zakresie.

Na stronie 98, znalazł się zapis odnośnie zniszczenia materiału laserem, cyt. „co można wiązać właśnie z obecnością pęcherzyków gazu, które zadziałały jak soczewki, zwielokrotniając uzyskiwany sygnał”. W mojej opinii pęcherzyk gazu w polimerze ma mniejszy współczynnik załamania światła niż matryca, więc nie będzie światła skupiał, ale je rozpraszał.

Pomiary THG z natury dają mniejsze wartości sygnału niż SHG, więc najczęściej wykonuje się je używając obrotu próbki względem jej osi i prowadząc analizę powstałych prążków Makera. Przy okazji, zawsze warto zbadać folie pod mikroskopem polaryzacyjnym, który może pokazać czy folia jest optycznie izotropowa czy też wykazuje anizotropię optyczną, czyli dwójłomność. Indukowanie dwójłomności przy metodach wylewania lub nakładania wirowego jest dość powszechnym zjawiskiem.

W rozdziale 4. **Krystalizacja** Autorka rozprawy opisuje zastosowanie czterech metod do krystalizacji spiropiranów, z których wybiera dwie do krystalizacji związku SP2, którego struktura jest nieznaną. Wykonano analizę rentgenograficzną kryształu (SP2) określając jego strukturę, jako C2/c, czyli jest to grupa centrosymetryczna z ośmioma cząsteczkami w komórce elementarnej. Na stronie 110 Autorka pisze „Nie udało się ustalić, czym są spowodowane lokalne zmiany zabarwienia kryształków (SP2)”. To bardzo ciekawy problem. To może znaczyć, że istnieją zgrupowane błędy strukturalne (agregaty np. J lub H) lub nawet różne lokalnie struktury tego samego związku czyli polimorfizm. Czy zbadano widmo absorpcji tego lub podobnego kryształu w różnych miejscach oraz jego dwójłomność pod mikroskopem polaryzacyjnym? Jeśli wykluczy się domieszkę innego związku to zmiana koloru musi być związana z formą izomeru. Uważam, że uzyskanie kryształu i wyznaczenie jego struktury to osiągnięcie pracy, które winno być opublikowane. Spiropirany są szeroko badane do różnych

zastosowań związanych z fotochromizmem a struktura krystalograficzna jest dobrym punktem wyjścia do obliczeń kwantowo-chemicznych.

**Uwagi do: III Części obliczeniowej.**

Nie jestem specjalistą od obliczeń kwantowo-chemicznych, więc moje uwagi do tej części będą jedynie natury ogólnej. Liczba publikacji z tej dziedziny zawężona do badań tylko spiropiranów czy merocyjaniny jest ogromna, jak pokazuje to obszerny przegląd literatury zamieszczony w bibliografii.

Na początek mała uwaga: Proponuję, używanie zamiast stałej dielektrycznej (na stronie 117) terminu przenikalności elektrycznej. Słowo „stała” oznacza niezmiennosc, a przenikalność elektryczna to bardzo zmienna funkcja, o czym zresztą Autorka wspomina na tejże stronie.

We wstępie do tej części zabrakło mi krótkiego wprowadzenia do metodologii obliczeń liniowych i nieliniowych właściwości cząsteczek, wskazania, jakie te metody mają zalety a jakie ograniczenia. Ile rozbudowanych stanów uwzględniają zastosowane metody w prezentowanych obliczeniach, czy są uwzględniane drgania molekularne? Jaka idea przyświeca nieznaney mi do tej pory metodzie ONIOM? We wstępie i później Autorka używa bardzo wielu skrótów, np. model SCRF (Self-Consistent Reaction Field), model ONIOM, LR-TD-DFT, itp., nie wyjaśniając skrótów ani w języku angielskim, tam gdzie pojawiają się po raz pierwszy, ani w polskim. Ten rozdział napisany jest w pewnym żargonie znanym zapewne wszystkim chemikom-kwantowym, ale niezupełnie szerszej publiczności. Oczywiście, te i inne skróty można znaleźć w podanych referencjach, ale to rolą Autora pracy jest je przystępnie opisać i wskazać na istotne różnice między nimi oraz przedyskutować czy wyniki są spójne czy rozbieżne między sobą i z danymi eksperymentalnymi. Ogromną część tego rozdziału zajmują obliczenia relacji energetycznych i widm Ramana, ale czy te obliczenia są przydatne do tej pracy, do charakteryzacji własności optycznych kompozytów?

Obliczenia widm w zakresie UV-Vis w mojej opinii dość mocno różnią się z eksperymentem. Jaką szerokość pasm energetycznych założono dla symulacji tych widm (być może było to gdzieś wspomniane, ale chciałbym na obronie to usłyszeć)?

Na rysunku 5.18 pokazano wyniki obliczeń hiperpolaryzowalności  $\alpha$ , zakładam, że to błąd, bo  $\alpha_{ij}$  oznacza polaryzowalność. Wykresy te są dla mnie nieczytelne. Podobnie jak nieczytelne są wyniki dla hiperpolaryzowalności  $\beta_{ijk}$  pokazane na Rys. 5.19. Czy należy rozumieć, że matryca polimerowa zwiększa wartość  $\beta$  dla niektórych polimerów ponad 10 milionów (!) razy (MC2 TTC)? Czy nie należy takie wyniki skomentować i odrzucić? Na stronie 143 i 144 Autorka opisuje te ogromne różnice nie podając, co może być tego powodem. Zadaję sobie też pytanie, jakie wartości tensorów są wyliczane? Czy to uśredniony tensor  $\langle\beta_{ijk}\rangle$ , czy jego rzut na kierunek momentu dipolowego w stanie podstawowym cząsteczki, czy te ogromne wielkości nie wynikają z efektów rezonansowych i dlaczego



niektóre metody pokazują takie wielkości a inne nie? Do analizy wyników obliczeń pomogłaby tabela zawierająca: energie stanów cząsteczki – wyliczone choćby w modelu dwustanowym, siły oscylatorów, momenty dipolowe w stanie podstawowym i wzbudzonym, wartości  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  rzutowane na długą oś cząsteczki. Bardzo podobne cząsteczki były obliczane przez Attasi i inni [J. Phys. Chem. 99, 16320, (1995)] dając wartości  $\beta = 1.9 \times 10^{-30}$  esu dla spiropiranu i  $\beta = -40 \times 10^{-30}$  esu dla fotoizomeru merocyjaniny. Czy Autorzy też obserwują zmianę znaku  $\beta$ ?

Mając te wielkości należy zastosować odpowiedni model ich sumowania uwzględniając elementy symetrii ośrodka i dopiero z tego dostaje się odpowiednie tensory nieliniowej podatności optycznej  $\chi_{ijk}$ , które można porównywać z eksperymentem. Po tak rzetelnej analizie obliczeniowej, omawianie wyników doświadczalnych nieliniowych właściwości optycznych na stronie 183 poprzez porównywanie sygnałów widzianych na oscyloskopie (wyrażonych w woltach) dla procesów SHG i THG nie wnosi istotnej wartości naukowej.

Jednakże, doceniam ogrom wykonanej przez Doktorantkę pracy obliczeniowej i wierzę, że to doświadczenie w przyszłości zapoczątkuje dobrymi publikacjami.

Autorka w rozprawie zamieściła również Rozdział Dodatki, w którym opisała szczegółowo metody krystalizacji i jeszcze pewne szczegóły dotyczące metod numerycznych.

#### **Wnioski końcowe.**

Odpowiadając na pytanie, czy Autorka rozprawy wykazała umiejętność poprawnego i przekonującego przedstawienia uzyskanych przez siebie wyników, muszę odpowiedzieć, że niezupełnie. Praca jest zbyt długa, zawiera wiele powtarzających się często nieczytelnych wykresów i wyników, które utrudniają odbiór tej skądinąd wartościowej rozprawy. Oryginalność tej rozprawy polega na zbadaniu oddziaływania cząsteczki fotochromowej z kilkoma matrycami polimerowymi poprzez obliczenia kwantowo-chemiczne i pomiary wybranych nieliniowych właściwości optycznych. Wierzę, że ta praca stanowi samodzielny i oryginalny dorobek Pani mgr Ilony Radkowskiej a przede wszystkim doceniam Jej wiedzę i odczytanie w literaturze naukowej, o czym świadczy doskonale zebrana bibliografia. Rozprawa w swojej części wstępnej jest doskonałym wprowadzeniem w zagadnienia zjawiska fotochromii a tworzenie kompozytów polimerowych zawierających związki fotochromowe i badania ich właściwości w tych matrycach jest wkładem w naukę światową. O słabych stronach tej rozprawy napisałem w swoich szczegółowych uwagach powyżej. Chciałbym podkreślić, że wszystkie moje uwagi czy pytania stanowią element akademickiej dyskusji naukowej i nie umniejszają wartości przeprowadzonych obliczeń i eksperymentów. Rozprawa spełnia wymagania obowiązujących przepisów.

Stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr Ilony Radkowskiej jest dziełem oryginalnym i wartościowym. Ponadto stwierdzam, że recenzowana rozprawa jak i dorobek naukowy jej Autorki spełniają warunki przewidziane ustawą o tytułach i stopniach naukowych oraz normy akademickie dla prac doktorskich. Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Ilony Radkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

  
Andrzej Miniewicz

Wrocław, dn. 12.09.2022 r.