



University POLITEHNICA of Bucharest
Splaiul Independenței nr. 313, 060042 Bucharest, Romania
Tel +4021 318 10 00, Fax + 4021 318 1001, www.upb.ro

Faculty of Chemical Engineering and Biotechnologies



Voisins le Bretonneux, 14 .9.2022

Recenzja pracy doktorskiej

Autor: **Mgr Ilona Ewelina Radkowska**

Tytuł: **Tytuł: Własności optyczne kompozytów zawierających wybrane związki spiropanów**

Rozprawa Pani Mgr Ilony Eweliny Radkowskiej dla uzyskania stopnia doktora nauk fizycznych, zatytułowana: „Własności optyczne kompozytów zawierających wybrane związki spiro” dotyczy bardzo ważnej tematyki badawczej której zadaniem jest otrzymanie materiałów zdolnych do realizacji oddziaływania wiązek świetlnych ze sobą, czyli, ułtymalnie, kontroli światła przez światło. Do tego są potrzebne odpowiednio efektywne materiały, których preparacja oraz badanie pod tym względem jest przedmiotem tej rozprawy.

Fotony są nie oddziaływującymi ze sobą neutralnymi bozonami. To oddziaływanie można stworzyć używając odpowiadający na światło ośrodek materialny poprzez wzbudzenia wielofotonowe i/lub zmianę struktury elektronowej. Otrzymanie takich, odpowiednio efektywnych materiałów, umożliwi dokonanie skoku technologicznego, pozwalającego na użycie w miejsce elektronów innych cząstek elementarnych - fotonów, jako nośników informacji. Umożliwi to znaczące zwiększenie szybkości przenoszenia oraz obróbki informacji, otrzymanie nowych pamięci komputerowych jak również wysokiej rozdzielności w obrazowaniu. Fotony poruszają się kilka rzędów wielkości szybciej niż elektrony. W przeciwieństwie do elektronów wiązki fotonów można krzyżować i mieszać. Zatem użycie fotonów zamiast elektronów pozwoli nie tylko na znaczne zwiększenie szybkości operacji ale także na bardzo znaczne powiększenie przetwarzanego wolumenu informacji. Pozwoli to również dokonać znacznych oszczędności w zużyciu energii elektrycznej, co staje się szczególnie ważne dzisiaj. Z tych względów praca badawcza mgr Radkowskiej jest bardzo ważna, przydatna i doskonale wpisuje się w obecne trendy rozwojowe oraz zaspakajanie praktycznych potrzeb w dziedzinie zaawansowanych technologii.

Badania naukowe mgr Radkowskiej, ich cel, hipotezy badawcze, badane materiały oraz ich własności, planowane obliczenia chemii kwantowej jak również ich cel, są jasno przedstawione we Wprowadzeniu. Autorka przedstawiła dwie, wyselekcjonowane do badań; molekuly spiropiranu (SP1, SP2), różniące się tylko obecnością (SP2), lub nie, grupy metoksyłowej. Jak się okazało z jej badań był to dobry wybór bo dodanie jej wpłynęło w istotny sposób na własności fizyczne tych molekuł. Pokazuje to szerokie pole dla stosowania inżynierii molekularnej do ich optymalizacji. Mgr Radkowska zaprezentowała również trzy polimery, do użycia jako matryce dla otrzymania fotoczułych kompozytów. Wybrane polimery różnią się polarnością, która ma wpływ na własności fizyczne rozpuszczonych w nich molekuł, co zademonstrowała także w zaproponowanym modelu chemii kwantowej.

Rdzeń pracy mgr Radkowskiej jest przejrzysty i logicznie podzielony na 5 części, totalizujących 7 rozdziałów oraz dwa aneksy. Każda część zaczyna się od trafnie dobranej *motto* do opisanej w nim tematyki badawczej jak i akcji autorki, wprowadzeniem i kończy się wnioskami. Pierwsza jego część jest sympatycznym wprowadzeniem do tematyki badawczej jak również pokazaniem jej ważności oraz przydatności. Autorka przedstawia w niej główne cele wykonywanych badań oraz sposoby ich realizacji. Chodzi, tu o opracowanie skutecznej metody obliczeń chemii kwantowej do przewidywania i optymalizacji własności fizycznych, kompozytowych materiałów fotochromowych w fazie stałej i potwierdzenie jej przez porównanie z eksperymentem, wykonanym przez autorkę na materiałach wybranych przez nią. Chodzi tu głównie o otrzymanie materiałów czułych na światło, które mogą być przetwarzane w cienkie warstwy, potrzebne zarówno do jej badań jak i do potencjalnych zastosowań w fotonice. Autorka wprowadza w niej pojęcie materiałów kompozytowych, ich rodzaje, klasyfikację, własności jak również opisuje ich strukturę oraz zastosowania. Przedstawia również i selekcjonuje wybrane do badań aktywne molekuly oraz polimery, które użyje jako matryce. Jak już wspominałem jako aktywne molekuly - fotochromy autorka wybrała spiropirany, które pod

Wpłynęło 20.09.2022

wpływem oświetlenia fotonami o odpowiedniej długości fali zmieniają konformację. Jest powiązane to ze zmianą ich struktury elektronicznej, w efekcie, ich własności optycznych liniowych oraz nieliniowych. Spiropirany są materiałami reputowanymi jako wykazujące istotne własności fotoizomeryzacyjne. Są rozpuszczalne w wielu rozpuszczalnikach, co jest ważne dla możliwości ich przetwarzania, szczególnie w celu otrzymania stałych roztworów. Wykazują rzeczywiście wyjątkowo duże zmiany (przesunięcie) widma absorpcji między tzw. formą otwartą (trans) i zamkniętą (cis). Tej modyfikacji struktury elektronicznej molekule towarzyszy zmiana współczynnika załamania materiału, co jest istotne do ich zastosowania w fotonice. Wybrane do badań naukowych charakteryzują się silną odpowiedzią tego typu na oświetlenie wiązką fotonów o odpowiedniej energii. Autorka dyskutuje także problem wyboru matrycy, by móc badać jej wpływ na własności aktywnych molekuł i by otrzymać odpowiednio dobry kompozyt do propagacji światła jak również do otrzymania cienkich warstw do realizowania elementów używanych w optyce zintegrowanej, jak różnej formy światłowodów, przełączniki i układy optyczne. Również w celach porównawczych autorka selekcjonuje 3 odpowiednie polimery, rozpuszczalne w tym samym rozpuszczalniku co wybrane fotochromy. Moim zdaniem oba wybory są bardzo trafne i dobrze przemyślane, szczególnie ten dotyczący fotoaktywnych molekuł. Jak pokazuje zamieszczony w pracy rys. 2.1 w ostatnich latach obserwowany jest eksponencyjny wzrost cytacji badań naukowych nad tymi związkami, głównie ze względu na wysoki potencjał ich zastosowania w fotonice.

Rozdział 3 drugiej Części, eksperymentalnej, jest poświęcony realizacji i badaniom samych molekuł oraz kompozytów, w wybranych spiropiranów w trzech, wyselekcjonowanych, matrycach polimerowych. Otrzymane związki zostały scharakteryzowane kilkoma technikami, zarówno dla określenia przejść fazowych (DSC), struktury (SEM, Promieniowanie X), spektroskopowych (UV-VIS, IR, Raman) oraz nieliniowych własności optycznych (SHG, THG). Pomiarów zostały przeprowadzone na próbkach proszkowych (DSC, Raman, NLO), w roztworze, albo na foliach polimerowych, otrzymanych techniką nalewania roztworu (solution casting) których preparatyka jest opisana w tej części Rozprawy. Wyniki badań przedstawionych w tej części są bardzo interesujące i ważne. Z najbardziej interesujących chciałbym wyróżnić obserwowaną zależność własności folii polimerowych od obecności, lub nie, grupy metoksylowej na szybkość procesu fotoizomeryzacji (czas komutacji z formy otwartej do zamkniętej) i nieliniowe własności optyczne. Ten wynik jest bardzo ważny dla zastosowań tych molekuł w fotonice. Pokazuje on możliwość użycia technik inżynierii molekularnej do optymalizacji ważnych dla zastosowań parametrów. Z innych, ważnych wyników badań folii polimerowych jest stwierdzona nieobecność w nich agregatów, co jest wymagane dla zastosowań w fotonice. Autorka zaobserwowała także różnice w widmach absorpcyjnych kompozytów, świadczących o wpływie matrycy na strukturę elektroniczną zanurzonych w nich, aktywnych molekuł.

Przedstawione w tej Części badania optycznych własności nieliniowych są słabszym punktem pomiarów doświadczalnych. Autorka jest tego świadoma i zwraca uwagę na pojawiające się problemy, sugerując, bardzo słusznie, konieczność prowadzenia dalszych badań. Sygnalizowanie ich nie umniejsza wartości przeprowadzonych badań. Wprost przeciwnie, pokazuje to intelektualną integralność autorki.

W drugim Rozdziale (4) tej Części mgr Radkowska opisuje badania krystalizacji wybranych spiropiranów stosując różne metody, takie jak: kontrolowane, powolne odparowanie rozpuszczalnika, dyfuzja par rozpuszczalnika i antyrozpuszczalnika, dyfuzja ciecz-ciecz. Głównym celem tej działalności badawczej było otrzymanie związków w formie monokrystalicznej do badań strukturalnych. Badania te pozwoliły mgr Radkowskiej znaleźć najlepszą metodę krystalizacji spiropiranów a otrzymany monokryształ zamkniętego izomeru SP2 pozwolił jej określić, jako pierwszej, jego strukturę techniką dyfrakcji promieniowania X. Detale badań krystalizacji spiropiranów są przeniesione do Aneksu A, ułatwiając w ten sposób czytelność oraz zrozumienie tego rozdziału.

Trzecia część Rozprawy jest poświęcona opisowi użytych metod obliczeniowych oraz prezentacji i dyskusji otrzymanych wyników. Jest ona poprzedzona krótkim i użytecznym wprowadzeniem do obliczeń teoretycznych, wykonanych w ramach formalizmu DFT: geometrii molekuł, użytej metodyki oraz funkcjonałów uwzględniających oddziaływanie dalekiego zasięgu, poprawki dyspersyjnej i baz funkcyjnych. Obliczenia zostały przeprowadzone dla obu badanych spiropiranów, w formie otwartej oraz zamkniętej. W pierwszym podejściu mgr Radkowska użyła prostszej metody, zwanej skrótowo SCRF, rozważając badane molekule w próżni oraz w roztworze. To podejście pozwoliło jej obniżyć koszt obliczeń, dając jednak wyniki, które w następstwie mogły być użyte w droższych, bardziej precyzyjnych obliczeniach metoda ONIOM. Model SCRF, opisany w tej części rozprawy pozwala policzyć własności badanych molekuł w osrodku niematerialnym oraz w niezdefiniowanym osrodku materialnym. Został użyty jako pierwsze, „lżejsze”, podejście do obliczeń chemii kwantowej i otrzymania wyników w pierwszym przybliżeniu, dotyczących głównie optymalizacji geometrii badanych molekuł oraz wyboru bazy funkcyjnej do obliczeń przy użyciu, wspomnianego już, bardziej złożonego modelu ONIOM. Przeprowadzone przez mgr Radkowską obliczenia widm absorpcyjnych w kilku rozpuszczalnikach, spektrów Ramana i IR pokazały że najlepsze wyniki w porównaniu z danymi eksperymentalnymi dały obliczenia przeprowadzone metoda B3LYP/DB, która później została zastosowana do precyzyjniejszych obliczeń w oparciu o model ONIOM. Przy użyciu modelu SCRF autorka policzyła także dynamiczne oraz statystyczne wartości molekularnych tensorów polaryzowalności liniowej (α) oraz nadpolaryzowalności pierwszego (β) i drugiego (γ) rzędu. Jej obliczenia potwierdziły, zgodnie z oczekiwaniami

oraz wynikami pomiarów własności NLO, dużą zmianę nieliniowych własności optycznych tych molekuł przy przejściu z jednej konformacji do drugiej. Kwantowe obliczenia pokazały także że matryca polimerowa wpływa głównie na własności NLO zanurzonych aktywnych molekuł, nie modyfikując w widoczny sposób innych.

Zastosowanie metody ONIOM pozwoliło autorce uwzględnić oddziaływanie badanych molekuł z otoczeniem, czy to w formie rozpuszczalnika czy polimeru w kompozytach. W szczególności pokazała zaproponowanym modelem obliczeń chemii kwantowej że własności rozpuszczonych molekuł zależą od polarności matrycy, a w przypadku polimerów również od ich długości, zarówno ciekłej jak i w stałej fazie ośrodka. Podobnie jak w poprzedniej Części szczegóły obliczeń obliczeń są przeniesione do Aneksu, ułatwiając także czytelność tej części Rozprawy.

Opisane w poprzedniej Części wyniki obliczeń chemii kwantowej są porównane z danymi eksperymentalnymi w Części IV tej Rozprawy i dyskutowane pod kątem zależności własności fizycznych spiropiranów od ich struktury chemicznej oraz od otoczenia w którym się znajdują. To porównanie pozwoliło autorce wyciągnąć kilku ważnych wniosków dotyczących wyboru metody obliczeniowej oraz bazy funkcyjnej. Pozwoliło również ustalić, zarówno poprzez obliczenia jak i pomiary, kilka prawidłowości odnośnie wpływu otoczenia, jego polarności, steżenia fotoizomer/matryca oraz struktury molekularnej aktywnych molekuł na położenie stanów wzbudzonych badanych molekuł, ich własności optycznych liniowych oraz nieliniowych jak również temperaturową stabilność badanych kompozytów.

Konkludując, stwierdzam że rozprawa doktorska mgr Ilony Eweliny Radkowskiej jest wyjątkowa i to, głównie, z dwóch powodów:

- jest to kompletna praca w której autorka wykonuje wybór materiału badawczego, przygotowuje próbki i charakteryzuje je szerokim wachlarzem technik eksperymentalnych. Nie ogranicza się do badań na jednej molekułce i jednej matrycy, ale bierze, odpowiednio, dwie i trzy. Daje to możliwości porównawcze i podwyższa wartość pracy badawczej.

- autorka sama przeprowadziła obliczenia teoretyczne, z zastosowaniem metod chemii kwantowej, mierzonych wielkości fizycznych (ca. 2700 obliczeń). W pełni wykonała postawione cele jej pracy doktorskiej. Opracowała metodykę obliczeniową chemii kwantowej do przewidzenia wpływu matrycy i jej charakterystyk na własności fizyczne, włączając optyczne liniowe i nieliniowe, rozpuszczonych w nich, w fazie stałej, lub ciekłej fotoaktywnych molekuł.

To oryginalny i bardzo ważny wynik dla projektowania i realizacji nowych materiałów dla fotoniki. Praca jest bardzo starannie, przejrzysto i logicznie zredagowana, z dobrym doбором rysunków oraz bardzo dużą liczbą cytacji (295) literaturowych. Autorka wykazała się dużą wiedzą oraz dobrą znajomością różnych technik eksperymentalnych jak również obliczeniowych,

Wyniki otrzymane w trakcie badań naukowych mgr Radkowskiej zostały opublikowane w czterech, uznanych przez Web of Science czasopismach, w tym jedną w wysoko renomowanym Zeitschrift für Physikalische Chemie. Były także przedstawione na 11 międzynarodowych konferencjach oraz 2 krajowych, w tym 9 ustnie a 2 w postaci posteru.

Wybrana tematyka i jej oryginalność, otrzymane wyniki badań, różnorodność użytych technik doświadczalnych w charakteryzowaniu badanych materiałów, skrupulatna analiza wyników eksperymentalnych, jak i obliczeń teoretycznych, staranność w redakcji oraz wspomniana już ważność wybranej tematyki świadczą że przedstawiona rozprawa doktorska mgr Ilony Eweliny Radkowskiej spełnia, w pełni, wymogi stawiane pracom doktorskim. Wnioskuje więc o dopuszczenie mgr Ilony Eweliny Radkowskiej do jej publicznej prezentacji dla uzyskania stopnia doktora nauk fizycznych. Ze względu na oryginalność, wysoki poziom oraz ważność i wartość przeprowadzonych badań naukowych wnioskuje o przyznanie jej tego stopnia naukowego z wyróżnieniem.

Dr. Francois Kajzar
Doctor Honoris Causa (UPB, Bucharest)
Fellow SPIE
Former Research Director at French Atomic Energy Commission
Former Professor at Angers University (France) and University Politehnica of Bucharest (Romania)