

Politechnika Krakowska
Wydział Inżynierii
Materiałowej i Fizyki



Dr hab. Ewa Gondek, prof. PK
Katedra Fizyki
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki
Politechnika Krakowska
ul. Podchorążych 1
30-086 Kraków
e-mail: egondek@pk.edu.pl

Kraków 2022-06-29

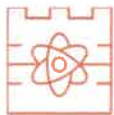
*Recenzja rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Luci Nechalovej
pt. „The influence of environment on the electronic and optical properties
of thin-films composite materials”*

Recenzja manuskryptu pracy doktorskiej została przygotowana na zlecenie Przewodniczącego Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie, pana dr hab. Roberta Majznera, prof. UJD.

Praca doktorska pani mgr inż. Luci Nechalovej została zrealizowana na Wydziale Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych, Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie pod kierunkiem promotor, pani prof. dr hab. Małgorzaty Makowskiej- Janusik oraz pani dr hab. Anny Migalskiej –Zalas, która w ocenianym przewodzie doktorskim pełniła rolę promotora pomocniczego. Manuskrypt pracy doktorskiej jest napisany w języku angielskim.

Tematyka badawcza

Od kilkudziesięciu lat trwa dynamiczny rozwój optoelektroniki, w takich obszarach jak technika światłowodowa, źródła światła, pamięci optyczne, detektory i wyświetlacze, w tym nowoczesne matryce monitorów i odbiorników telewizyjnych. Współczesne osiągnięcia optoelektroniki możliwe były dzięki wykorzystaniu nowoczesnych materiałów a w szczególności dzięki znajomości ich unikatowych właściwości i oczywiście dzięki opanowaniu technologii ich wytwarzania. W optoelektronice nadal istnieje duże zapotrzebowanie na nowe materiały, stąd liczne grupy badawcze na świecie swoją aktywność naukową lokują w poszukiwaniach takich materiałów dla optoelektroniki. Zajmują się badaniami teoretycznymi, próbując projektować materiały o pożądanych właściwościach, technologiami ich wytwarzania oraz badaniami ich właściwości. Szczególna uwaga poświęcana jest materiałom organicznym o nieliniowych właściwościach optycznych do wykorzystania w nowoczesnych źródłach światła. W tym obszarze badawczym osadzona jest recenzowana praca doktorska pani mgr inż. Luci Nechalovej, która dotyczy badań nieliniowych właściwości optycznych wybranych, nowych chromoforów związanych w matrycy polimerowej. W ramach pracy doktorskiej przeprowadzone zostały analizy teoretyczne badanych chromoforów, których celem było



przewidywanie ich właściwości optycznych. Chromofory takie zostały wytworzone we Francji. Doktorantka umieszczała je w matrycach polimerowych i takie struktury kompozytowe przebadła eksperymentalnie, zarówno gdy były one w postaci objętościowej, jak i w postaci cienkich warstw. Badała również chromofory zawieszony w rozpuszczalnikach. Tematykę recenzowanej pracy doktorskiej oceniam, jako aktualną i ważką dla rozwoju optyki nieliniowej.

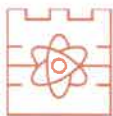
Struktura pracy

Manuskrypt pracy doktorskiej składa się z trzech zasadniczych części. Pierwszą część stanowią Rozdziały 2, 3 i 4, które są efektem przeglądu literaturowego. W tej części pracy doktorantka wprowadza czytelnika do tematyki badawczej doktoratu, zapoznaje czytelnika z modelami teoretycznymi materiałów optycznie nieliniowych, z metodami analiz teoretycznych i z metodami pomiarowymi. Zwraca uwagę na problemy w tej tematyce badawczej i ostatecznie z tej części pracy doktorskiej wyprowadza jej tezy, które przedstawiane są w drugiej części pracy doktorskiej, którą stanowi Rozdział 5. Pozostała, trzecia część pracy, obejmująca Rozdziały 6 do 8 prezentuje wyniki pracy własnej doktorantki.

Doktorantka przyjęła zasadę, że każdy z rozdziałów jest napisany w taki sposób iż stanowi pewną autonomiczną całość. Jednakże to może prowadzić do dyskomfortu u czytelnika, gdyż pewne treści, takie jak np. sposób przygotowania warstw są wielokrotnie powtarzane.

Tezy pracy doktorskiej

Na podstawie przeprowadzonych badań literaturowych doktorantka stwierdziła, że w zakresie materiałów dla optyki nieliniowej szczególne zainteresowanie badaczy zwrócone jest w kierunku materiałów kompozytowych w formie cienkich warstw. Materiał kompozytowy składa się z matrycy polimerowej, tj. gospodarza i umieszczonego w niej chromoforu, czyli gościa. O właściwościach nieliniowych takiej warstwy kompozytowej decydują: rodzaj chromoforu i matrycy polimerowej, koncentracja chromoforu i jego uporządkowanie oraz przestrzenne rozmieszczenie w matrycy polimerowej. Czynniki te mają wpływ na wzajemne oddziaływanie składników warstwy kompozytowej a przez to na jej właściwości optyczne. Zaprojektowanie warstwy kompozytowej o pożądanym nieliniowym właściwościach optycznych wymaga znajomości oddziaływań matrycy polimerowej na cząsteczki chromoforu w czym niezmiernie pomocne są analizy teoretyczne. Doktorantka mając świadomość trudności w opracowaniu technologii wytwarzania warstw kompozytowych o odpowiednich optycznych właściwościach nieliniowych, po uprzednich studiach literaturowych, wychodząc naprzeciw tym problemom założyła, że celem jej pracy doktorskiej będzie opracowanie uniwersalnego modelu i metodyki postępowania w celu przewidywania makroskopowych właściwości optycznych kompozytów w postaci cienkich warstw. Jednocześnie formułuje tezy swej pracy doktorskiej, które w wolnym tłumaczeniu brzmią:



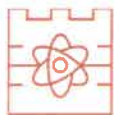
- matryca polimerowa zmienia parametry elektronowe chromoforów wpływając na właściwości optyczne materiału kompozytowego,
- matryca polimerowa wpływa na właściwości elektronowe chromoforów polarnych skuteczniej niż cząsteczki o małym elektrycznym momencie dipolowym,
- właściwości optyczne kompozytów zależą od strukturalnego ułożenia chromoforów i łańcuchów polimerowych,
- model dyskretnego pola lokalnego może być wykorzystany do opisu liniowych i nieliniowych właściwości optycznych cienkowarstwowych materiałów kompozytowych.

Uważam, że cel pracy doktorskiej jest poprawnie sformułowany i jest on spójny z tytułem dysertacji a przyjęte tezy są zasadne.

Zawartość pracy

Zasadnicza część recenzowanej dysertacji liczy 177 stron i jest podzielona na 9 Rozdziałów. Poprzedzona ona jest wykazami: publikacji doktorantki w liczbie 8, wyróżnień i nagród, grantów badawczych, w których brała udział, wystąpień konferencyjnych w liczbie 9, z których 7 było związanych z tematyką pracy doktorskiej oraz zagranicznych staży naukowych. W tej części opracowania zamieszczone są streszczenia pracy, odpowiednio w języku polskim i angielskim. Dysertacja poprzedzona jest również spisem tabel i rysunków zawartych w pracy oraz wykazem symboli. Według zamieszczonego spisu można się doliczyć 18 tabel i 65 rysunków. W rozdziałach poprzedzających prezentację wyników badań własnych zamieszczonych zostało 11 rysunków, natomiast wyniki własne ilustrowane są 54 rysunkami. Bibliografia zamieszczana jest końcu każdego rozdziału pracy.

W Rozdziale 1 dysertacji, tj. w Introduction doktorantka dokonuje skrótowego przeglądu nieorganicznych materiałów dla NLO, wskazując ich wady i zalety. Jednocześnie zwraca uwagę na materiały organiczne, wymieniając ich zalety z punktu widzenia optyki. Jednocześnie podaje niezbędne właściwości, jakie muszą spełniać te związki, aby mogły wystąpić w nich efekty nieliniowe drugiego rzędu. Z lektury tej wstępnej części pracy można już się dowiedzieć, że najlepszymi chromoforami są takie, w których donor i akceptor połączone są poprzez zdelokalizowany układ π -elektronowy (chromofor D- π -A), można się również dowiedzieć o problemach z jakimi należy się mierzyć, aby otrzymać materiał organiczny o dobrych właściwościach NLO. W rozwiązaniu niektórych z tych problemów, a w szczególności w doborze pary chromofor – matryca polimerowa (gość-gospodarz) pomocne są symulacje komputerowe. Doktorantka wymieniając wymagania, jakie muszą spełniać materiały do optyki nieliniowej wskazuje jednocześnie jak trudnym zagadnieniem technologicznym jest wytworzenie dobrej jakości materiału do takich zastosowań. W konkluzji Introduction wskazuje na konieczność wspomagania prac technologicznych analizami teoretycznymi, co czyni w swojej pracy doktorskiej.



Rozdział 2 dysertacji poświęcony został optycznym właściwościom materii z uwzględnieniem jej właściwości nieliniowych a szczególnie generacji drugiej (SHG) i trzeciej harmonicznej (THG). Pole elektryczne fali świetlnej powoduje polaryzację ośrodka, która przy dużych natężeniach pola elektrycznego zależy od niego w sposób silniejszy niż liniowy. W przystępny sposób pokazane jest, że składowe pola elektromagnetycznego mogą jednocześnie generować polaryzacje o podwójnej, potrójnej lub dowolnie zwielokrotnionej częstotliwości.

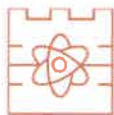
Rozdział 3 przybliży czytelnikowi modele pól lokalnych, odpowiednio ciągłe (model PCM) i dyskretne. Podawane są założenia tych modeli i obszary ich zastosowań. Model PCM jest szeroko stosowany do wyznaczania wpływu środowiska na liniowe i nieliniowe właściwości optyczne cząsteczek umieszczonych w rozpuszczalniku. W modelu dyskretnych pól lokalnych traktuje się każdy atom badanego układu molekularnego jako osobny element cząsteczki bądź otoczenia. W przypadku układów wielocząsteczkowych koniecznym jest włączenie tego modelu metody mechaniki molekularnej (MD) i metod chemii kwantowej (QM).

Rozdział 4 stanowi wprowadzenie do trzeciej części dysertacji, w której doktorantka przedstawia wyniki swoich badań. W rozdziale tym doktorantka opisała stosowane przez siebie metody wytwarzania warstw, metody pomiarowe i metody obliczeniowe. Jedną z dwóch stosowanych metod wytwarzania cienkich warstw było osadzanie z ciekłego roztworu przy użyciu techniki spin-coating. Niecentrosymetryczną strukturę materiału warstwy uzyskiwano poprzez jej wygrzewanie w zewnętrznym polu elektrycznym. W ten sposób orientowane są dipole chromoforów do pozycji prostopadłej względem powierzchni podłoża. Ta metoda porządkowania położenia dipoli chromoforów nazywana jest techniką „corona poling”. Drugą metodą osadzania cienkich warstw była metoda PLD (puls laser deposition). W pomiarach generacji drugiej harmonicznej (SHG) i trzeciej harmonicznej (THG) zastosowano technikę porównawczą pomiaru prążków Maker’a.

W sekcji 4.2 tego rozdziału prezentowane są zastosowane w doktoracie metody obliczeniowe chemii kwantowej. Przedstawienie tych metod poprzedzone jest opisem równania Schrodinger’a i podejścia Hartree-Fock’a. Przedstawiana jest metoda obliczeniowa oparta na teorii funkcji gęstości (DFT) oraz metoda dynamiki molekularnej (MD). Metoda DFT pozwala wyliczać gęstości elektronów i energii bez użycia koncepcji funkcji falowej lub orbitali. Metoda MD pozwala badać wpływ rzeczywistej temperatury badanego ośrodka na jego właściwości fizykochemiczne. Klasyczna metoda polega na rozwiązywaniu równań ruchu Newtona dla cząstek. W mojej ocenie sekcja 4.2 recenzowanego manuskryptu posiada znaczne walory dydaktyczne.

Rozdział 5 zawierający cel i tezy pracy był już komentowany wcześniej.

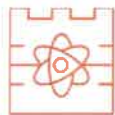
Rozdział 6 we wstępnej jego części przedstawia ogólną charakteryzację chromoforów natomiast dalsza jego część poświęcona jest przedstawieniu materiałów kompozytowych o nieliniowych właściwościach optycznych, które były przedmiotem badań w ramach recenzowanej pracy doktorskiej.



W kompozytach zastosowano chromofory typu D- π -A, w których częścią donorową był układ tetratriafulwalenu tzn. układu TTF z dołączonymi fragmentami 2,4-dimetylo- lub 2,4-dinitrofenylohydrazonowymi, pełniącymi rolę akceptorów. Używane w badaniach związki TTF zsyntetyzowane zostały w Laboratorium MOLTECH w Anjou (Francja). Trudnościami w zastosowaniach pochodnych TTF jest ich słaba rozpuszczalność w większości rozpuszczalników organicznych. Badane kompozyty ukształtowane były w postaci cienkich warstw i zbudowane z chromoforów związanych w matrycy polimerowej. Zastosowanymi matrycami polimerowymi w każdym przypadku pochodnych TTF był polimetakrylan metylu (PMMA).

W Rozdziale 7 przedstawiane są wyznaczone na drodze obliczeń metodami chemii kwantowej właściwości strukturalne, elektronowe i optyczne wybranych chromoforów opartych na TTF. Doświadczalnie zbadane zostały kompozyty złożone z pochodnych TTF wprowadzonych do PMMA. Trudności w bezpośrednim porównywaniu wyników obliczeniowych dla izolowanej cząsteczki z wynikami eksperymentalnymi dla chromoforu w matrycy polimerowej wymusiły konieczność opracowania modelu, który uwzględnia wpływ matrycy polimerowej na właściwości chromoforu. W tym celu opracowany został multipolowy model dyskretnego pola lokalnego. W modelu tym połączono MD kompozytów i kwantowo-chemiczne obliczenia właściwości elektronowych chromoforów. Opracowanie tego modelu było celem zrealizowanego grantu PRELUDIUM 13, pozyskanego z NCN. Metoda MD zastosowana została w badaniach materiałów kompozytowych TTF-PMMA w postaci sypkiej i w postaci cienkiej warstwy. Obliczenia pokazały, że chromofory zawierające grupy nitrylowe są zwykle zlokalizowane bliżej łańcucha PMMA niż chromofory z grupami metylowymi. Ponadto obliczenia pokazały, że wokół chromoforów osadzonych w matrycy PMMA powstaje wolna przestrzeń, niemniej w niektórych przypadkach (cząstki L3, L4) chromofory wchodzą w strukturę łańcucha polimerowego. Zbadany został wpływ zewnętrznego pola elektrycznego na reorientacje chromoforów wyrażoną przez kosinus zależnego od czasu kąta pomiędzy momentem dipolowym chromoforu a wektorem natężenia zewnętrznego pola elektrycznego. Stwierdzono, że cząstki o większych momentach dipolowych łatwiej ulegają wyrównaniu, w przeciwieństwie do cząstek chromoforu położonych bliżej PMMA. Uzyskane w tym zakresie wyniki wydają się być zgodne z intuicyjnymi przewidywaniami.

W tym rozdziale przedstawione zostały również wyniki obliczeń wpływu rozpuszczalnika na właściwości elektronowe chromoforów. Ponadto wyliczone zostały momenty dipolowe i poziomy HOMO, LUMO. Efektem analiz jest stwierdzenie, że spośród przebadanych, do zastosowań w optyce nieliniowej odpowiednimi kandydatami są cząstki luminoforu L3 i L4, gdyż posiadają duży moment dipolowy i małą różnicę energii HOMO-LUMO. Analiza wyliczonych widm absorpcyjnych cząstek chromoforu w próżni i w rozpuszczalniku wykazała, że dla wszystkich cząstek występują przesunięcia hipsokromowe. Porównując wyniki obliczeniowe z wynikami eksperymentalnymi określono skuteczność stosowanych metod obliczeniowych

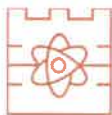


w zależności od właściwości cząsteczek chromoforu. Porównanie wyników eksperymentalnych dla warstw wytworzonych z roztworów i warstw wytworzonych metodą PLD wykazało, że oddziaływanie międzycząsteczkowe między chromoforami jest wyższe w warstwach otrzymanych metodą PLD. Dla wszystkich warstw wytworzonych z roztworu zaobserwowano występowanie efektu batochromowego, spowodowanego oddziaływaniem chromofor-polimer. Kompozyty wytworzone w postaci warstw mają nieco inne właściwości, zwłaszcza w zakresie możliwości ich wyrównywania w zewnętrznym polu elektrycznym. W rozdziale tym doktorantka wykazała, że w strukturze kompozytowej oddziaływania między chromoforami są silniejsze niż oddziaływania pomiędzy chromoforami i polimerem.

Dla wytworzonych warstw kompozytowych chromofor-polimer przeprowadzone zostały badania ich nieliniowych właściwości optycznych metodą Maker-fringe. Badania przeprowadzono dla obu stanów polaryzacji oświetlającej wiązki laserowej. W tym rozdziale opisany jest układ pomiarowy, jednakże odbiór tego opisu jest utrudniony z powodu nie zamieszczenia w pracy schematu układu pomiarowego. Z pomiarów wyznaczono podatność na NLO oraz podatność drugiego rzędu NLO (metodą Kubodera-Kobayashi). W tym drugim przypadku zarejestrowano podobne natężenia THG dla wszystkich rodzajów próbek. Takiego podobieństwa nie stwierdzono w przypadku warstw kompozytowych wytworzonych metodą PLD dla polaryzacji s-s. Ze względu na agregację chromoforów w matrycy polimerowej zgodność wyników analizy teoretycznej z eksperymentem jest słabsza niż w przypadku warstw otrzymywanych metodą PLD, w których taka agregacja nie zachodzi.

Analiza porównawcza wykazała, że najlepszym materiałem kompozytowym z punktu widzenia podatności trzeciego rzędu była próbka L3 (Tab.7.6). Badając wpływ matrycy PMMA na właściwości nieliniowe stwierdzono, że dla tej próbki nie wpływa ona na parametry drugiego rzędu NLO a jej wpływ na parametry trzeciego rzędu jest również nieistotny. Najwyższą podatność drugiego rzędu uzyskano dla chromoforu L2 w matrycy PMMA.

Rozdział 8 przedstawia wyniki badań materiałów kompozytowych, w których chromoforami były trzy rodzaje cząstek, będącymi pochodnymi benzonitrylu. Zastosowanymi matrycami polimerowymi dla tych chromoforów był polimetakrylan metylu (PMMA) i poliwinylkarbazol (PVK). Struktura tego rozdziału manuskryptu jest bardzo zbliżona do wcześniejszego. Tak jak dla wcześniejszego przypadku, tutaj również dla badań strukturalnych materiałów kompozytowych zastosowano dynamikę molekularną (MD) a dla analiz właściwości optycznych zastosowano model dyskretnego pola lokalnego. Otrzymane wyniki analiz teoretycznych porównano z wynikami eksperymentalnymi. Obliczenia wykonane metodą MD wykazały, że chromofor A w szklistym polimerze nie wchodzi pomiędzy mery PMMA, chromofor B wchodzi, natomiast chromofor C też nie wchodzi w strukturę polimeru, lecz lokuje się bardzo blisko niej. Położenie chromoforu względem polimeru zależy od kompaktowości kompozytu. Wyliczone długości wiązań i kątów dwuściennych cząstek A, B i C są



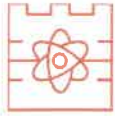
w dobrej zgodności z wynikami pomiarowymi, pomimo tego że obliczenia wykonano dla izolowanych cząstek a pomiary dla ciała stałego. Obliczenia dla struktur kompozytowych z PVK wykazały, że w kompozytach A/PVK i C/PVK polimer jest zwinięty a jego grupy karbozytowe pozostają na zewnątrz. Stąd wyciągnięto wniosek, że niewielka odległość pomiędzy chromoforami i PVK w tych kompozytach może wpływać na ich właściwości optyczne. Symulacje numeryczne wykazały wyraźne różnice w skłonnościach do wyrównania poszczególnych chromoforów umieszczonych w matrycach PVK.

Obliczenia z użyciem metod chemii kwantowej pozwoliły wyznaczyć właściwości strukturalne, elektronowe i optyczne chromoforów A, B i C. W tym przypadku wykonano również obliczenia dla fazy gazowej a pomiary z którymi porównywano wyniki teoretyczne wykonano dla fazy stałej. Uzyskano dobrą zgodność wyników dla długości wiązań i kątów dwuściennych. Zoptymalizowane struktury wykorzystano do obliczenia widm absorpcji UV-Vis i porównano je z wynikami eksperymentalnymi dla roztworów w chloroformie uzyskując satysfakcjonującą zgodność, zwłaszcza dla wyników obliczeniowych otrzymanych metodą DFT/B3LYP. Pomiary cienkich warstw z matrycą PMMA wykazały, że ta matryca silniej oddziałuje na chromofory niż chloroform.

Efektom badań przedstawianych w tym rozdziale jest stwierdzenie, że kompozyt C/PVK jest najbardziej stabilną strukturą o nieliniowych właściwościach optycznych i jest dobrym kandydatem na materiał do zastosowań w urządzeniach optyki nieliniowej. Ponadto badania dowiodły, że o przydatności kompozytu do zastosowań w urządzeniach optyki nieliniowej decyduje nie tylko hiperpolaryzowalność chromoforu ale również jego zdolność do organizacji w matrycy polimerowej w obecności zewnętrznego pola elektrycznego.

Metodyka badań

Przedmiotem badań w ramach pracy doktorskiej były dwa rodzaje chromoforów; (i) cztery typy chromoforów D- π -A, w których jako fragment donorowy wykorzystano układ tetratiafulwalenu (TTF) połączony z fragmentem fenylohydrazonowym, oraz (ii) trzy typy chromoforów będących pochodnymi benzonitrylu. Chromofory te wiązane były w matrycach polimerowych PMMA i PVK. Przeprowadzone zostały symulacje obliczeniowe i badania eksperymentalne. Badania teoretyczne przeprowadzono z zastosowaniem pakietów komercyjnego oprogramowania wykorzystującego przybliżenie Hartree-Focka'a, teorię funkcji gęstości (DFT) i dynamikę molekularną (MD). Teoretyczne przewidywania właściwości chromoforów wykonane zostały dla cząstek swobodnych, w rozpuszczalniku i w matrycach polimerowych. Wyliczone zostały długości wiązań i kąty dwuścienne, przewidziane zostały właściwości strukturalne, elektronowe i optyczne. Dla struktur kompozytowych wyliczone zostały odległości pomiędzy cząstką chromoforu i łańcucha polimeru. Wyniki obliczeniowe weryfikowane były eksperymentalnie. Na drodze badań eksperymentalnych określono



optyczne właściwości nieliniowe odpowiednio drugiego (SHR) i trzeciego (THR) rzędu. Zastosowaną w ramach doktoratu metodykę badań uważam za właściwą.

Prezentacja i dyskusja wyników

Wyniki badań symulacyjnych, jak i wyniki badań eksperymentalnych przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej zostały zaprezentowane na 35 rysunkach, których jakość oceniam jako dobrą. Komentarz do przedstawianych wyników, ich dyskusję i interpretację uważam za poprawne merytorycznie.

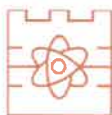
Bibliografia i jej wykorzystanie

Bibliografia w recenzowanym manuskrypcie pracy doktorskiej zamieszczona została po każdym z rozdziałów, co ułatwia sprawdzanie referencji w trakcie jego lektury. Zamieszczona przez doktorantkę Bibliografia obejmuje w sumie 226 pozycji, których dobór i wykorzystanie oceniam za właściwe. 51 pozycje bibliograficzne ukazały się w ostatnich 10-ciu latach, co można uznać za potwierdzenie aktualności tematyki badawczej recenzowanej pracy doktorskiej.

Uwagi krytyczne

Manuskrypt recenzowanej pracy doktorskiej generalnie został zapisany z dużą starannością, jednakże doktorantce nie udało się uniknąć pewnych błędów i pomyłek, które wymieniam w poniższej tabeli.

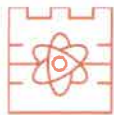
Nr strony	linia	Uwaga
18	Wzór (2.16) i wzór (2.17)	<p>W manuskrypcie jest napisane:</p> $\epsilon(\omega) = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \left(\sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \right) = n^2(\omega). \quad (2.16)$ <p><i>The refractive index n is a complex quality, with its real part is equal to:</i></p> $n'^2(\omega) = 1 + \frac{Nq^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2}. \quad (2.17)$ <p>Z (2.16) nie wynika iż (2.17) przedstawia część rzeczywistą współczynnika załamania określonego równaniem (2.16). Natomiast możemy jedynie powiedzieć, że gdy ośrodek jest bezstratny ($\gamma=0$), to wówczas współczynnik załamania (część rzeczywista) jest dany wzorem (2.17).</p>



34	Drugi akapit	<p>„All deposition techniques can be broadly divided into two categories, namely physical vapor deposition processes (PVD) and chemical vapor deposition processes (CVD) [2]. Two different methods were used to make the thin layers: the spin coating method [3] and the PVD process – Pulsed Laser Deposition (PLD) technique [4]. Spin coating is a commonly used and relatively simple method to deposit thin film onto a flat substrate.”</p> <p>Doktorantka tutaj stwierdza, że są dwie metody nakładania cienkich warstw; PVD i CVD, ale z następnego zdania wynika, że stosowała metodę wytwarzania warstw z fazy ciekłej.</p>
67	1 od góry	<p>“The structures of these molecules are presented in Figure 6.4.”</p> <p>A powinno być: “... in Figure 6.3”</p>
86	Figure 7.9	Jest napisane „Radiation distribution distance $G(r)$ ” a powinno być „Radiation distribution function $G(r)$ ”.
88	1 od góry	Jest napisane „...but using the electric field equal to 1, 3, or 5 kV/mm...”. Tutaj jednostką natężenia pola jest “kV/mm?”, podczas gdy w dalszej części tekstu na tej samej stronie podawaną jednostką pola elektrycznego jest „kV/ μ m”.
90		Używana jest jednostka natężenia pola elektrycznego zarówno „kV/mm”, jak i „kV/ μ m”.
95	9 od góry	„...conformers by using ab initio and DFT/LC-BLYP and DFT/LC-BLYP are presented.” Powtórzenie.
104	rysunek	Jest „Figure 7.8”, a powinno być: „Figure 7.18”
123	Figure 8.4 B	Jest napisane „Radiation distribution distance $G(r)$ ” a powinno być „Radiation distribution function $G(r)$ ”.

Uwagi i pytania do doktorantki

Jak stwierdziłam wcześniej, pierwsza część manuskryptu ma walory dydaktyczne, takie same powinna mieć pozostała część pracy. Doktorantka jednakże pewne istotne elementy dla lepszego rozumienia treści manuskryptu pominęła. Do takich elementów zaliczam schemat układu pomiarowego, w którym wyznaczane były właściwości nieliniowe badanych warstw kompozytowych oraz opis metody prążków Maker’a (Maker fringes). Oczekuję, że te dwa zagadnienia zostaną przedstawione w trakcie obrony doktoratu.



W trakcie uważnej lektury manuskryptu pracy doktorskiej, oprócz zauważenia pewnych niedociągnięć wyartykułowanych powyżej w tabeli, nasunęły mi się następujące pytania:

- 1) W manuskrypcie podano, że chromofory, które były przedmiotem badań zostały zsyntezowane w laboratorium MOLTECH-Anjou Uniwersytetu Angers we Francji. Doktorantka podaje, że odbyła dwa staże w tym uniwersytecie. W związku z tym mam pytanie; czy doktorantka miała udział w syntezie chromoforów i jaki wpływ na realizację doktoratu miały te staże.
- 2) W przedostatnim akapicie Rozdziału 6 można przeczytać „*Computationally they were modeled in bulk (volumetric) form and also as thin films.*” To stwierdzenie rodzi kolejne pytania: (i) na czym polegała różnica w modelowaniu materiałów w postaci objętościowej i w postaci cienkich warstw, (ii) jaka jest granica pomiędzy cienką warstwą a materiałem objętościowym. Jakie kryterium pozwala to rozróżnić?
- 3) Do pomiarów nieliniowych właściwości optycznych wytwarzane były warstwy metodą spin-coating. W manuskrypcie podawane są grubości tych warstw. Jaka była jednorodności grubości tych warstw?
- 4) Rysunek 7.16 przedstawia zarejestrowane zależności sygnału SHG od kąta oświetlenia próbki, których aproksymacje wykreślono liniami ciągłymi. Jaki jest sens tych aproksymacji i dlaczego zostały one wykonane dla całego zakresu kąta oświetlenia próbki.
- 5) W ostatnim akapicie na stronie 112 można przeczytać, że pomiary warstw wytworzonych metodą spin-coating były utrudnione z powodu powstawania aglomeratów. Czy doktorantka widzi możliwość rozwiązania tego problemu technologicznego?

Ocena rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska ma charakter zarówno teoretyczny jak i eksperymentalny. Łączy ona w sobie trzy wątki badawcze: technologiczny, teoretyczny i pomiarowy, aczkolwiek w manuskrypcie eksponowane są głównie dwa ostatnie wątki. Przedmiotem badań były kompozyty wytwarzane z dwóch rodzajów chromoforów, molekuł TTF i pochodnych benzonitrylu, które wiązane były w matrycach PMMA i PVK. Wykonane zostały obszerne analizy teoretyczne w celu wyznaczenia właściwości chromoforów, dla cząstek swobodnych, w rozpuszczalnikach i w matrycach polimerowych. Wyniki obliczeniowe weryfikowane były eksperymentalnie. Doktorantka wykazała się praktyczną znajomością metod obliczeniowych chemii kwantowej i dynamiki molekularnej oraz skutecznością w stosowaniu eksperymentalnych metod charakteryzacji wytwarzanych przez siebie struktur kompozytowych o nieliniowych właściwościach optycznych. W ramach pracy doktorskiej wypracowano i zweryfikowano metodę postępowania w celu przewidywania makroskopowych



optycznych właściwości nieliniowych kompozytów chromofor-polimer wytwarzanych w postaci cienkich warstw. W ten sposób osiągnięty został założony cel pracy a postawione tezy zostały udowodnione.

Tekst dysertacji pomimo niedociągnięć, typowych dla początkujących naukowców i uwag natury formalnej całościowo oceniam pozytywnie. Stosowana terminologia jest prawidłowa i precyzyjna. Jednocześnie pragnę podkreślić, że wyniki badań uzyskane w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej pani magister Luca Nechalova opublikowała w postaci ośmiu artykułów, w większości w renomowanych periodykach naukowych z tzw. listy filadelfijskiej o wysokich współczynnikach oddziaływania *impact factor*. Wyniki te były przedmiotem prezentacji w ramach siedmiu wystąpień konferencyjnych i dwóch posterów, co świadczy o Jej znacznej aktywności naukowej. Pracę doktorską pani magister Luci Nechalovej oceniam pozytywnie.

6. Wniosek końcowy

Recenzowana rozprawa doktorska pani mgr Luci Nechalovej pt. "*The influence of environment on the electronic and optical properties of thin-film composite materials*", niezależnie od wymienionych wcześniej uwag krytycznych, stanowi samodzielny wkład doktorantki do dyscypliny fizyka, w tematyce optyki nieliniowej.

Wyniki badań, które są rezultatem ocenianej pracy doktorskiej mają istotne znaczenie poznawcze a wypracowana procedura będzie niewątpliwie pomocna wielu naukowcom w tematyce optyki nieliniowej. Doktorantka udowodniła znajomość metod chemii kwantowej i dynamiki molekularnej oraz skuteczność w posługiwaniu się nimi. Jednocześnie udowodniła znajomość eksperymentalnych metod charakteryzacji optycznych materiałów nieliniowych. Pokazała, że potrafi wiązać wyniki analiz teoretycznych z wynikami eksperymentalnymi, czym udowodniła, że jest dojrzałym naukowcem zdolnym do samodzielnego prowadzenia badań.

Założony cel pracy doktorskiej został osiągnięty a tezy udowodnione. Na tej podstawie stwierdzam, że recenzowana przeze mnie praca doktorska spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone w artykule 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późn. zm.) oraz stosownych rozporządzeniach i przepisach wykonawczych.

Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Luci Nechalovej do publicznej obrony przed Radą ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie.

Anna Gondek

