



DZIEKANAT WYDZIAŁU FIZYKI
WPŁYNĘŁO

2018 -02- 2 0

Poznań, dnia 19 lutego, 2018 roku

Recenzja rozprawy doktorskiej

Autor: mgr Piotr Kasprzycki
Tytuł: Badania organicznych cząsteczek fotoaktywnych z wykorzystaniem czasowo-rozdzielczej spektroskopii fluorescencyjnej
Promotor: dr hab. Piotr Fita

Praca doktorska Pana mgr. Piotra Kasprzyckiego została wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Pana dra hab. Piotra Fity. Przedłożona do recenzji praca opatrzona jest tytułem „Badania organicznych cząsteczek fotoaktywnych z wykorzystaniem czasowo-rozdzielczej spektroskopii fluorescencyjnej”. Zdaniem recenzenta, taki tytuł jest zbyt ogólny i nie przybliża zawartej w rozprawie tematyki. Na podstawie tak sformułowanego tytułu trudno odgadnąć co stanowiło główny zakres zainteresowań doktoranta, metodyka badań, właściwości wybranych do badań cząsteczek, a jeżeli tak to jakich, a może jak pisze Autor „fotoaktywność” cząsteczek, a może wszystkie te czynniki razem wzięte. Recenzent rozumie oczywiście prawo Autora do wyboru i sformułowania tytułu, tytuł rozprawy pozostawia jednak zbyt duże pole do domysłów i interpretacji. Stwierdzić należy po lekturze całości rozprawy, że mimo, a może właśnie ze względu na takie szerokie sformułowanie tytułu pracy doktorskiej, jest on adekwatny do zawartości rozprawy.

Rozprawa spisana została na 165 stronach maszynopisu. Jej struktura wymyka się klasycznym kryteriom podziału, z jednej strony jest klasyczna w formie, ale niekonwencjonalna w strukturze.

Przedstawiony mi do oceny materiał stanowi opracowanie w języku polskim. Jak wynika z informacji Autora materiał rozprawy częściowo oparty został na opublikowanej pracy P. Kasprzycki, L. Sobotta, S. Lijewski, M. Wierzchowski, T. Goslinski, J. Mielcarek,

WS

C. Radzewicz, P. Fita, „Unusual *cis*-diprotonated forms and fluorescent aggregates of nonperipherally substituted alkoxy metallophthalocyanines”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 21390-21400, (2017). Pod względem formalnym przedstawiona do oceny praca doktorska ma strukturę, która może wywoływać kontrowersje, ale uprzedzając szczegółową ocenę najważniejsze, że praca jest na wysokim poziomie merytorycznym. Rozprawa zawiera się na 165 stronach i składa się z pięciu rozdziałów zatytułowanych 1 Wstęp, 2 Techniki pomiarowe, 3 Analiza krzywych zaniku fluorescencji, 4 Protonowanie i agregacja metaloftalocyjanin, 5 Wnioski końcowe. Rozprawę zamyka Bibliografia zawierająca 211 pozycji. Wszystko to poprzedzone jest spisami, publikacji i prezentacji na konferencjach, streszczeniem w języku polskim i abstraktem w języku angielskim.

Jak zwrócono już uwagę, układ rozprawy jest kontrowersyjny i nie ułatwia poruszania się po materiale zaprezentowanych badań.

Rozdział **1. Wstęp**, zawarty jest aż na 49 stronach rozprawy (prawie 1/3 całości pracy) i stanowi wprowadzenie w tematykę pracy doktorskiej. Rozdział ten zawiera kilka podrozdziałów stanowiących faktyczne wprowadzenie literaturowe oraz podrozdział nazwany zarys pracy. Autor wykonuje wprowadzenie literaturowe i przedstawia stan badań dotyczący podstaw fotochemii związków organicznych, opisuje podstawy technik czasowo-rozdzielczych wykorzystywanych w badaniach fluorescencji związków organicznych, opisuje szczegółowo podstawy działania TCSPC oraz omawia właściwości spektralne i fotofizyczne metaloftalocyjanin. Dla lepszej ilustracji porównuje właściwości metaloftalocyjanin z właściwościami lepiej poznanych i przebadanych związków z grupy metaloporfiryn. Rozdział ten kończy podrozdział, **Zarys pracy**.

Wstęp daje wyobrażenie o wiedzy i swobodzie Autora, poruszającego się po zagadnieniach często odległych od siebie. Widać niewątpliwie dużą wiedzę w zakresie podstawy fotochemii, technik czasowo-rozdzielczych czy znajomości właściwości spektralnych i fotofizycznych związków analogicznych do tych wybranych do badań. Niestety widać też pewne niedociągnięcia lub niekonsekwencje. Podrozdział **Zarys pracy** to, zgodnie z nazwą, omówienie struktury pracy. Recenzentowi zabrakło w tym podrozdziale jak i w całej pracy fragmentu, w którym czytelnik mógłby zapoznać się z osobistymi poglądami Autora na temat rozprawy, motywacją do badań, wyraźnie postawionymi celami pracy.

Mimo tych wad i niedociągnięć, tekst jest napisany ładnym językiem, a dobór literatury wskazuje, że Autor zna i potrafi krytycznie dokonać analizy literatury przedmiotu.

Rozdział **2. Techniki pomiarowe** to porcja wiedzy przedstawiona w bardzo skondensowanej formie przedstawiająca metodykę prowadzonych badań, tak stacjonarnych jak i czasowo-rozdzielczych. Pewien problem dla czytelnika może znowu powodować niezbyt ostra granica

w opisie pomiędzy doniesieniami literaturowymi i ich opisem a opisem stosowanej aparatury, warunków przeprowadzenia eksperymentów, stosowanych procedur i odczynników. Niektóre fragmenty tego rozdziału równie dobrze mogłyby znajdować się w części zwykle nazywanej literaturową. Autor omawiał przecież wcześniej podstawy spektroskopii, fotochemii i opisywał zasady działania odpowiednich technik czasowo-zależnych. Na szczególną uwagę zasługuje podrozdział 2.3 *Pomiar fluorescencji techniką TCSPC*, w którym opisano m.in. układ pomiarowy do czasowo-rozdzielczych pomiarów fluorescencji zestawiony przez Autora rozprawy. Brak niestety wyraźnego wskazania, na czym polega główne osiągnięcie i zaleta zaproponowanego zestawu. Czytelnik może wyłuskać te informacje z tekstu, ale nie jest to proces łatwy ani oczywisty.

Następny Rozdział 3 *Analiza krzywych zaniku fluorescencji* przenosi czytelnika w świat analizy danych otrzymanych w pomiarze zaniku fluorescencji. Budzi uznanie recenzenta szeroki zakres pracy doktoranta, jednak znowu mieszają się w tym rozdziale informacje literaturowe i wyniki pracy własnej Autora doktoratu. Autor przedstawia fragmentaryczne informacje, które wskazują na interesujące podejście do analizy danych otrzymywanych w pomiarze zaniku fluorescencji. Pewną trudność w ocenie tego fragmentu pracy stanowi więc brak informacji o systematycznych badaniach porównawczych i ewentualnie walidujących zaproponowane rozwiązania aparaturowe i algorytmy obliczeniowe. Należy podkreślić, że podejście łączące aspekt znajomości teorii i praktyki obliczeń w pomiarze zaniku fluorescencji oraz eksperymentalnych technik czasowo-zależnych należy dziś do rzadkości i wzbudza uznanie u recenzenta.

Rozdział 4 *Protonowanie i agregacja metaloftalocyjanin* stanowi istotną część pracy i zawiera bardzo duży materiał badawczy wraz z jego krytyczną analizą. Wykonano szereg protonowanych form metaloftalocyjanin (cynkowych i magnezowych) podstawionych nieperyferyjnie ośmioma podstawnikami. Wykazano, że każdy z badanych związków łatwo ulega protonowaniu w rozpuszczalnikach organicznych, a typ centralnie usytuowanego względem cząsteczki jonu metalu silnie wpływa na charakter tego procesu. Za jeden z najważniejszych wyników rozprawy uważam wykazanie, że pochodne magnezowe tworzą izomery *cis*-diprotonowane, które w metaloftalocyjaninach zaobserwowano po raz pierwszy. Ponadto badania przeprowadzone na metaloftalocyjaninach wskazują, że tworzenie formy *cis*-diprotonowanej jest typową cechą alkoksy-podstawionych ftalocyjanin magnezowych, w odróżnieniu do pochodnych zawierających jon cynku. Ponadto zaobserwowano, że izomery *cis*-diprotonowanych pochodnych magnezowych powstają przy znacznie niższych stężeniach protonów niż izomery *trans*-diprotonowane odpowiednich pochodnych cynkowych. Co niezwykle ważne, stwierdzono również, że izomery *cis* wykazują korzystniejsze

właściwości fotofizyczne z punktu widzenia ich zastosowań jako cząsteczek fotoaktywnych w porównaniu do izomerów *trans* analogicznych pochodnych.

Rozdział 5. **Wnioski końcowe**, przedstawia zwięźle najważniejsze zdaniem Autora wnioski, dotyczące praktycznych rozwiązań aparaturowych i obliczeniowych stosowanych w technice fluorescencyjnej spektroskopii czasowo-rozdzielczej. Przedstawia najważniejsze wyniki oraz wnioski z badań przeprowadzonych dla grupy wybranych metaloftalocyjanin (cynkowych i magnezowych) podstawionych nieperyferyjnie. Na szczególne uznanie zasługuje fakt, że duża część badań wykonana została z wykorzystaniem skonstruowanego układu TCSPC oraz z zastosowaniem stworzonego przez Autora oprogramowania.

Bibliografia zawiera spis 211 pozycji literaturowych, dobranych poprawnie, jednak czasami przy cytowaniu książek Autor zapomina o podaniu miejsca wydania.

Inne uwagi krytyczne o charakterze edytorskim i formalnym:

Autor posługuje się przestarzałymi definicjami fluorescencji i fosforescencji. Można by nie robić z tego zarzutu, gdyby Autor w dalszej części nie powoływał się na zalecenia nomenklaturowe rekomendowane przez IUPAC. Uważam też za niezbyt szczęśliwe przedstawianie diagramu fotosensybilizacji typu I i II w postaci zaproponowanej na rysunku 1.2 strona 10. I jeszcze raz w kontekście tlenu singletowego definicje fluorescencji i fosforescencji uważam za niepoprawne. Uważam za niezręczne w tym rozdziale mieszanie informacji literaturowych i wyników badań własnych, np. rys. 1.10 strona 48. Nie zawsze wskazane są jasno źródła informacji, np. rysunki 1.4 1.7, 1.8.

Uważam za niezręczne lub wręcz niepoprawne sformułowane na dole strony 52 komentarze.

Czy aby Autor nie stosuje przypadkiem kalki językowej z języka angielskiego?

„*IUPAC odradza stosowanie terminu gęstość optyczna zamiast terminu absorpcja. Odradza również stosowanie terminu molowy współczynnik ekstynkcji zamiast terminu molowy współczynnik absorpcji [7]. Mimo to wszystkie te terminy są ciągle powszechnie stosowane. Poniższa praca nie odstępuje od tradycyjnej terminologii.”

Jeżeli Autor pracy doktorskiej chce być konsekwentny i zwraca czytelnikowi uwagę na zalecenia IUPAC to aż się prosi o komentarz lub uwagę odnośnie TCSPC vs single-photon timing.

Błędnie zapisano „ $S_1 \leftarrow T_1$ ” – strona 4, wg 3 .

Autor przedstawia czasami w tekście informacje, w tym liczbowe, bez podania źródła informacji, np. rysunek 4.3 na stronie 86, wydajność generowania tlenu singletowego na stronie 89, i inne.

Jak wynika ze sformułowanych wcześniej opinii praca jest ciekawym źródłem informacji o badaniach eksperymentalnych, teoretycznych i konstrukcyjnych Autora. Uzyskane wyniki i przedstawiona ich dyskusja jest dobrze osadzona we współczesnym nurcie badań, a zaprezentowany materiał jest bardzo szeroki tematycznie i ciekawy merytorycznie. Zapewne m.in. ze względu na tak szerokie podejście, Autor nie ustrzegł się pewnych niedociągnięć czy usterek, nie wpływają one jednak w sposób istotny na pozytywną ocenę całości rozprawy doktorskiej. Praca doktorska mgr. Piotra Kasprzyckiego spełnia, często z dużym nadmiarem, wszystkie wymagania sformułowane w kryteriach formalnych stawianych kandydatom do stopnia naukowego doktora.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr. Piotra Kasprzyckiego opatrzona tytułem „Badania organicznych cząsteczek fotoaktywnych z wykorzystaniem czasowo-rozdzielczej spektroskopii fluorescencyjnej” spełnia w pełni ustawowe i zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Składam wniosek o dopuszczenie mgr. Piotra Kasprzyckiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

