Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej
Wydział Chemii UŁ
Pomorska 163/165
90-236 Łódź
tel. 42 6355737

Recenzja
pracy doktorskiej mgra Tomasza Seidlera
pt. "*Joint theoretical and experimental studies of correlation between microscopic and macroscopic electric properties of crystals*"

Praca doktorska mgra Tomasza Seidlera zatytułowana "*Joint theoretical and experimental studies of correlation between microscopic and macroscopic electric properties of crystals*" została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Katarzyna Stadnicka. Uogólniając na potrzeby wstępu do niniejszej recenzji można stwierdzić, że celem pracy było opracowanie procedury obliczeniowej pozwalającej na odtworzenie parametrów opisujących makroskopowe liniowe i nieliniowe właściwości optyczne kryształów organicznych wykazujących właściwości NLO. Biorąc pod uwagę kierunki rozwoju współczesnej (opto)elektroniki w kierunku wykorzystywania związków organicznych oraz intensywne poszukiwania nowych materiałów wykazujących właściwości pozwalające na generowanie drugiej harmonicznej stwierdzam, że tematyka pracy jest ważna i jak najbardziej aktualna.

Rozdział 1 to zwięzłe (około 30-stronicowe), ale wyczerpujące wprowadzenie do tematyki rozprawy. Autor wprowadza czytającego w notację matematyczną wykorzystaną w pracy. Przedstawia możliwości zastosowania materiałów organicznych w optyce nieliniowej, zwracając uwagę na zalety, jak np. szybki czas odpowiedzi tego typu źródeł nieliniowości w porównaniu z powszechniej używanymi materiałami nieorganicznymi, ale także problemy związane z ich pozyskaniem, jak choćby tendencja cząsteczek polarnych do krystalizacji w grupach centrosymetrycznych, czy absorpcja drugiej harmonicznej. W jednym z

podrozdziałów (Rozdział 1.1.3) Autor precyzuje cele badawcze, na pierwszym miejscu stawiając możliwości stosowania metod wykorzystywanych do jakościowego opisu makroskopowych liniowych i nieliniowych właściwości optycznych kryształów organicznych w oparciu o podejście bazujące na hybrydzie teorii kwantowo chemicznej oraz klasycznej elektrostatyki. W założeniu przedłożonej do oceny pracy doktorskiej struktura krystaliczna miałaby być źródłem wystarczającym do trafnego przewidywania liniowych i nieliniowych właściwości optycznych (szerokiej gamy) kryształów organicznych. Cel badawczy dosyć śmiały, ale niewątpliwie mający dużą wagę i osiągalny w realizacji, jeśli wziąć pod uwagę możliwości, jakie niesie ze sobą połączenie metod eksperymentalnych (np. danych strukturalnych) z metodami współczesnej chemii teoretycznej. W dalszej części Autor wprowadza czytającego w podstawowe zagadnienia krystalografii, podsumowując opisem dwóch modeli strukturalnych odwzorowujących rozkład gęstości elektronowej w krysztale, tj. modelu atomów niezależnych (Independent Atom Model) oraz modelu multipolowego bazującego na formalizmie Hansena-Coppensa. Szczególnie istotna z uwagi na badane zjawiska jest część poświęcona metodom obliczeniowym wykorzystywanym do wyznaczania polaryzowalności i hiperpolaryzowalności cząsteczkowej.

Zasadniczą część rozprawy stanowi Rozdział, 2 na który składa się zbiór czterech spójnych tematycznie publikacji naukowych opublikowanych w wysokiej klasy pismach specjalistycznych o zasięgu międzynarodowym. Obok mgra Seidlera współautorami wszystkich czterech prac są; promotor rozprawy prof. dr hab. Katarzyna Stadnicka (Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego) oraz prof. Benoit Champagne (Laboratorium Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu w Namur). Zarówno oświadczenia współautorów jak i to, że we wszystkich pracach mgr Seidler jest pierwszym autorem i autorem do korespondencji, świadczy o jego niewątpliwie istotnym udziale w pracy badawczej będącej podstawą ocenianej rozprawy doktorskiej.

W Publikacji 1. Autorzy analizują możliwości wyznaczania liniowych i nieliniowych podatności optycznych wybranych układów krystalicznych w oparciu o zaproponowany model chemiczny (RLFT, ang. Rigorous Local Field Theory). Punkt wyjścia w obliczeniach stanowiły dane strukturalne kryształów 2-metylo-4-nitroaniliny i 4-(N,N-dimetylo)-3-acetamidonitrobenzenu. Uzyskane metodami obliczeniowymi parametry optyczne porównano z danymi doświadczalnymi. Autorzy podkreślają wagę jakości danych strukturalnych stanowiących punkt wyjścia do przeprowadzenia obliczeń teoretycznych oraz konieczność stosowania metod uwzględniających korelację elektronową z uwagi na czułość wyznaczanych

metodami teoretycznymi parametrów na efekty korelacyjne. Szczególnie ciekawym jest obserwacja związana z wpływem deformacji gęstości elektronowej (polaryzacji) referencyjnej cząsteczki chromoforu w wyniku jej oddziaływania z otoczeniem w sieci krystalicznej. Okazuje się, że nieuwzględnienię tego efektu może drastycznie wpływać na wyznaczane parametry (szczególnie hiperpolaryzowalność, a w konsekwencji związaną z nią wielkość makroskopową, nieliniową odpowiedź optyczną rzędu 2.). W celu oszacowania wpływu pola elektrycznego na w właściwości optyczne badanego układu cząsteczkowego opracowano odpowiednią procedurę uzbieżniania obliczeń.

Publikacja 2. stanowi rozszerzenie badań przedstawionych w Publikacji 1. Stosując podobne założenia co w poprzedniej pracy Autorzy zaproponowali trzy podstawowe efekty wynikające z wpływu otoczenia krystalicznego rozpatrywanego chromoforu na jego właściwości optyczne. Pierwszy z efektów, to polaryzacja cząsteczki chromoforu w wyniku (niespecyficznego) oddziaływania z otoczeniem, które to oddziaływanie może być reprezentowane przez statyczne pole elektryczne. Drugim z efektów jest oddziaływanie specyficzne między cząsteczką referencyjną i cząsteczkami z otoczenia. Efekt ten bezpośrednio wpływa na geometrię cząsteczki chromoforu, a w konsekwencji na właściwości optyczne. Trzecim efektem jest przesłanianię przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego przez otoczenie krystaliczne rozpatrywanej cząsteczki chromoforu.

W Publikacji 3. oszacowano wpływ uwzględnienia w obliczeniach efektu korelacji elektronowej, w przypadku obliczeń DFT użytego funkcjonału wymiennego, oraz wpływu zastosowania poprawki uśredniania własności elektrycznej po drganiach zerowych (Zero-Point Vibrational Averaging – ZPVA) na wyznaczone parametry opisujące właściwości optyczne badanego układu cząsteczkowego. Dane referencyjne stanowiły eksperymentalnie wyznaczone liniowe i nieliniowe (rzędu 2.) podatności optyczne 2-metylo-4-nitroaniliny w stanie krystalicznym.

Publikacja 4. w moim odczuciu może być uznana za swoiste podsumowanie wysiłków Autora włożonych w opracowanie metodyki pozwalającej pozyskać informację o właściwościach optycznych kryształów organicznych w oparciu o wstępne dane strukturalne. W pracy tej, w oparciu o metodykę zaprezentowaną w Publikacjach 1-3, wykonano próbę odtworzenia makroskopowych parametrów opisujących liniowe i nieliniowe (rzędu 2.) właściwości optyczne dziesięciu kryształów organicznych (w tym trzech kryształów jonowych), dla których dostępne były eksperymentalnie wyznaczone parametry referencyjne.

Biorąc pod uwagę szeroki zakres analizowanych wartości referencyjnych oraz relatywnie dużą zgodność między danymi referencyjnymi i tymi wyznaczanymi przez Autora w oparciu o zaproponowaną metodologię, można śmiało stwierdzić, że zasadniczy cel rozprawy doktorskiej został praktycznie osiągnięty.

Choć siłą rzeczy każda z publikacji zawartych w Rozdziale 2. stanowi zamkniętą całość, to tematyka łącząca wszystkie publikacje jest ściśle związana w realizacją celów badawczych określonych w Rozdziale 1. W związku z powyższym stwierdzam, że zbiór publikacji z Rozdziału 2. stanowi bardzo rzetelny materiał naukowy będący mocną podstawą rozprawy doktorskiej przedłożonej mi do oceny. Warto też podkreślić, że badania przedłożone w formie rozprawy doktorskiej są nadal kontynuowane, o czym świadczy manuskrypt dołączony w Rozdziale 5 (jako załącznik) i przedstawiający rezultaty badań pokrewnych do tych stanowiących podstawę ocenianej rozprawy doktorskiej.

Jak Autor sam stwierdza w pierwszych słowach Rozdziału 3., rozdział ten stanowi swoisty opis drogi badawczej, którą podążał przy realizacji pierwotnych celów, począwszy od zastosowania modelu jednorodnego pola elektrycznego oddziałującego na rozpatrywany układ cząsteczkowy, poprzez zastosowanie pola niejednorodnego, optymalizację struktury krystalicznej, aż do oszacowania wydajności i jakości wybranych modeli kwantowo-chemicznych w obliczeniach, a wszystko w kontekście wiarygodnego odtworzenia parametrów opisujących właściwości optyczne związków wykazujących aktywność NLO. Rozdział 4. to zgrabne, około trójstronicowe podsumowanie.

Forma zewnętrzna pracy jest bardzo dobra. Dysertacja została przygotowana niezwykle starannie, w całości w języku angielskim (poza wymaganym streszczeniem w języku polskim).

Na podkreślenie zasługuje duża aktywność naukowa mgra Tomasza Seidlera. Mgr Seidel jest współautorem dziesięciu publikacji naukowych w pismach specjalistycznych o zasięgu międzynarodowym, oraz licznych doniesień konferencyjnych, w tym kilku referatów.

Podsumowując: z przyjemnością stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska jest obrazem dokumentującym wysokie kompetencje jej Autora w dziedzinie szeroko pojętej chemii obliczeniowej i strukturalnej. Nie mam wątpliwości, że w pełni odpowiada ona warunkom określonym w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule

naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Dlatego bez wahania wnioskuję do Wysokiej Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie mgr Tomasza Seidlera do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy przedłożonej do oceny rozprawy doktorskiej wnoszę o jej wyróżnienie.

Łódź, dn. 05 sierpnia 2014 r.

Marcin Palusiak