



Politechnika Wroclawska

Prof. dr hab. inż.
Marek Samoć

Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej (I-30)

Wrocław, 12-08-2014

Recenzja pracy doktorskiej Tomasza Zbigniewa Seidlera „Joint Theoretical and Experimental Studies of Correlation between Microscopic and Macroscopic Electric Properties of Crystals”

Uwagi wstępne.

Rozprawa doktorska Tomasza Zbigniewa Seidlera to zestaw czterech publikacji naukowych opatrzony wstępem, rozdziałem podsumowującym wyniki oraz zawierający załączniki takie jak oświadczenia współautorów. Tego typu konstrukcja rozprawy doktorskiej jest coraz częściej stosowana w Polsce, oczywiście ma to swoje zalety i wady. Piszę tę recenzję w krótkim czasie po dokonaniu oceny podobnie skonstruowanej pracy doktorskiej pochodzącej z jednego z uniwersytetów australijskich (QUT), gdzie skodyfikowano wymogi dla „PhD Thesis by Published Papers”: w skrócie: co najmniej trzy monotematyczne artykuły, z czego co najmniej jeden już opublikowany, oświadczenia współautorów o ich zgodzie na użycie publikacji jako składowych rozprawy doktorskiej kandydata, kandydat musi być głównym autorem co najmniej dwóch artykułów. Praca mgr Seidlera wymogi takie wypełniłaby ze znacznym nadmiarem, jestem też w pełni przekonany, że decyzja kandydata i jego promotorów aby przedstawić rozprawę w tej formie jest w pełni akceptowalna.

Praca T. Seidlera była wykonywana w ramach programu Międzynarodowych Studiów Doktoranckich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod opieką prof. Katarzyny Stadnickiej, przy współpracy prof. Benoit Champagne z Laboratorium Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Namur w Belgii. Oboje przełożeni mgr Seidlera są też współautorami wszystkich prac przedstawionych jako składowe rozprawy doktorskiej.

Adres pocztowy:
Wyb. Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

Adres:
Wyb. Wyspiańskiego 29
50-370 Wrocław
budynek A-2/A-3

Sekretariat:
Tel: + (71) 320-43-19
Fax: + (71) 320-33-64

<http://chftt.ch.pwr.wroc.pl>

Tematyka i cel pracy

Po przeczytaniu tytułu pracy oczekiwałem nieco innej jej zawartości. Użycie w tytule słów „Joint Theoretical and Experimental Studies...” było dla mnie sugestią, że doktorant wykonał zarówno badania o charakterze teoretycznym (np. obliczenia kwantowo-mechaniczne) jak i eksperymentalne (np. pomiary właściwości optycznych kryształów). Dalsza część tytułu: „... of Correlation between Microscopic and Macroscopic Electric Properties of Crystals” z kolei sugerowała też, że celem pracy było poszukiwanie jakichś uogólniających korelacji między właściwościami mikroskopowymi a makroskopowymi. Po zapoznaniu się z zawartością rozprawy dowiedziałem się jednak, że, jak to autor stwierdza już w abstrakcie, „... przedmiot rozprawy stanowi teoretyczne wyznaczanie oraz, w perspektywie, przewidywanie składowych tensorów podatności elektrycznej $\chi^{(1)}$ oraz $\chi^{(2)}$ dla procesu generowania drugiej harmonicznej...” dla kryształów organicznych. Tematyka taka jest oczywiście ciekawa, stanowi ona kontynuację prac prowadzonych od lat, których uzasadnieniem, w każdym razie w początkowym okresie, był potencjał aplikacyjny jaki widziano w wysokich wartościach drugorzędowej podatności elektrycznej zaobserwowanych dla pewnych kryształów organicznych, zazwyczaj zbudowanych z molekuł o wyraźnych właściwościach donorowo-akceptorowych takich jak MNA. Co prawda należy tu zauważyć, że początkowy optymizm (z przełomu lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych XX wieku) co do szans na to, by kryształy organiczne zastąpiły w niektórych zastosowaniach takie typowe kryształy nieorganiczne jak KDP czy LiNbO_3 , nie okazał się uzasadniony. Żaden z kryształów organicznych nie został zastosowany komercyjnie dla podwajania częstości, czy też dla procesów mieszania częstości w optycznych oscylatorach i wzmacniaczach parametrycznych. Zamiast tego, obecnie stosowane są powszechnie nowo-wprowadzone w latach pięćdziesiątych kryształy nieorganiczne takie jak BBO, LBO, BiBO, czy też KTP, znaczną część pola zastosowań kryształów o nieliniowości drugorzędowej pokrywa też polaryzowany periodycznie niobian litu (PPLN). Jedynym w zasadzie wyjątkiem jest potencjał zastosowań kryształów molekularno-jonowych, takich jak DAST, w technologiach terahercowych, również i tam jednak istnieją wątpliwości, czy dojdzie do rozwiązań komercyjnych. Nie jest tu jednak miejsce na analizę czynników technologicznych, które powodują taki czy inny wybór materiałów do zastosowań, bo rozprawa dotyczy zagadnienia innego, bardziej ogólnego. Jest ona skoncentrowana na rozwoju narzędzi mogących zastąpić w pewnym stopniu znużone badania eksperymentalne (badania dyspersji współczynników załamania anizotropowych kryształów, wyznaczanie składowych tensora $\chi^{(2)}$ przy użyciu techniki prążków Maker'a, wyznaczanie kierunków dopasowania fazowego w kryształach), a więc na przewidywaniu właściwości kryształów dokonywanym w zasadzie *in silico*.

Napisałem „w zasadzie”, bo autor rozprawy pracuje nad rozwiązaniem, gdzie danymi wejściowymi nie jest po prostu kartka papieru ze wzorem strukturalnym związku organicznego, a otrzymana metodami dyfrakcji (zwykle rentgenowskiej) struktura przestrzenna rozpatrywanego kryształu. Z kolei najistotniejsze wyniki otrzymywane w wyniku zastosowania technik użytych przez autora to tensory podatności liniowej $\chi^{(1)}$ (a więc informacja równoważna z określeniem współczynników załamania światła dla danego kryształu) i drugorzędowej podatności nieliniowej $\chi^{(2)}$ (autor rozprawy ogranicza się tu w zasadzie do podatności typu $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$, istotnej dla procesu generacji drugiej harmonicznej). Istnieje tu możliwość otrzymania tych wielkości w funkcji częstości ω , co jest niezbędne dla praktycznych zastosowań.

Jako eksperymentator z doświadczeniem w badaniach kryształów wykazujących drugorzędowe nieliniowe właściwości optyczne stwierdzam z całym przekonaniem, że **tak nakreślony cel pracy jest bardzo pożyteczny** i wpisuje się dobrze w ogólną tendencję, by uzyskać metody obliczeniowe, które w sposób wiarygodny mogą przewidywać wartości istotnych praktycznie właściwości materiałowych.

Zawartość rozprawy

Jak już wspomniałem, rozprawa doktorska Tomasza Seidlera to przede wszystkim zestaw opublikowanych prac. Bardziej szczegółowo, rozdział pierwszy to wprowadzenie, rozdział drugi to zestaw czterech publikacji uzupełnionych o jednoznaczne oświadczenia współautorów stwierdzające kluczową rolę doktoranta w tych pracach, rozdział trzeci zawiera komentarze autora do wyników przedstawionych w publikacjach i rozdział czwarty to podsumowanie. Dołączony jest również rozdział piąty zawierający piątą pracę, „niemal gotową” do wysłania do publikacji.

Rozdział pierwszy zawiera ogólne wprowadzenie do tematyki rozprawy. Autor omawia skrótowo rozwinięcie wektora polaryzacji materiału w szereg, będące podstawą klasyfikacji poszczególnych rzędów efektów nieliniowych i służące do zdefiniowania odpowiednich tensorów podatności nieliniowych. Podrozdział 1.2.1 dotyczący metod wyznaczania struktur kryształów wydaje mi się niezbyt potrzebny w pracy, która tych metod nie stosuje bezpośrednio. Pozostałe podrozdziały dotyczą już metod obliczeniowych ściśle związanych z zawartością rozdziału drugiego. Omówione są zarówno metody kwantowo-chemiczne służące do wyznaczania właściwości mikroskopowych: tj. polaryzowalności kolejnych rzędów jak i podstawy analizy zagadnienia pola lokalnego w kryształach, oparte głównie na klasycznych pracach Roberta Munna.

Rozdział drugi zawiera cztery publikacje: artykuł konferencyjny opublikowany w Proc. SPIE oraz publikacje z J. Chem. Phys., J. Chem. Theory Comput. i Adv. Optical Mater. Artykuł z konferencji SPIE dotyczy obliczeń przeprowadzonych dla kryształów dwóch stosunkowo prostych (podstawionych benzenów) molekuł : MNA i DAN. Porównano tu kilka podejść obliczeniowych i, w oparciu o porównanie obliczonych właściwości z literaturowymi danymi doświadczalnymi, przedyskutowano warunki jakie powinny być spełnione, by uzyskać wiarygodne dane. W szczególności podkreślono rolę odpowiedniej wyjściowej geometrii cząsteczki oraz efektów korelacji elektronowych a także efektów polaryzacji cząsteczki związanych z innymi cząsteczkami w otoczeniu. Tych samych kryształów dotyczy też praca z J. Chem. Phys. gdzie zastosowano podejście uwzględniające niejednorodność polaryzującego pola elektrycznego.

Obliczenia dla MNA są też tematem trzeciej pracy, tym razem opublikowanej w J. Chem. Theory Comput. Analizowano tu zagadnienie doboru metody dla obliczeń właściwości molekularnych, wpływu geometrii oraz wpływu poprawki ZPVA na końcowe wyniki.

Czwarta z publikacji to praca opublikowana w Adv. Optical Mater. w której przedstawiono wyniki obliczeń dla dziesięciu kryształów organicznych, w tym, oprócz klasycznych przykładów takich jak MNA, czy POM, również ważniejszych praktycznie kryształów takich jak DAST. Tak wiele różnych obiektów badań obliczeniowych pozwala już na wyciągnięcie bardziej generalnych wniosków na temat wiarygodności otrzymywanych wyników.

Metodologie obliczeniowe użyte w powyższych pracach są elegancko podsumowane w rozdziale czwartym rozprawy. Nie ma tu potrzeby streszczania przedstawionej przez autora logicznej progresji od optymalizacji właściwości cząsteczki przez wybór sposobu uwzględniania polaryzującego pola elektrycznego działającego na nią, po szczegóły samej techniki obliczeniowej.

Wspomnieć też trzeba o rozdziale piątym, który został potraktowany przez autora jako swojego rodzaju dodatek „poza konkursem”. Zawartość tego rozdziału to niewysłana jeszcze do druku (w momencie składania rozprawy) praca o wspomnianych powyżej ważnych kryształach molekularno-jonowych takich jak DAST.

Ocena pracy

Zadanie recenzenta pracy doktorskiej polegające na ocenie jakości naukowej przedstawionego dorobku, wytknięciu ewentualnych błędów czy też niedoskonałości, jest w tym przypadku bardzo ułatwione. Choć fakt opublikowania pracy nawet w dobrym czasopiśmie nie musi w 100% przesądzać o jej wartości, to szanse na to, by dorobek który przeszedł przez sito recenzji w kilku ważnych czasopismach był mierny, są praktycznie

zerowe. Moja własna opinia w tym przypadku jest oparta bardziej na ważności uzyskanych wyników dla społeczności badaczy materiałów optycznych niż na szczegółowej ocenie zasadności użycia konkretnych technicznych rozwiązań. Uważam, że prace przedstawione w rozprawie stanowią znaczny postęp w dziedzinie przewidywania liniowych i nieliniowych właściwości optycznych kryształów organicznych, przede wszystkim dzięki realistycznemu podejściu do zagadnienia określenia pola lokalnego i połączeniu tego z użyciem nowoczesnych metod chemii kwantowej. Szczegółów tych technik nie będę tu dyskutował, gdyż nie mam w tym zakresie żadnych uwag krytycznych.

Rozprawę oceniam bardzo wysoko zarówno ze względu na doskonały poziom przedstawionych prac, ich szeroki zakres, wymagający bez wątpienia znacznego nakładu pracy doktoranta, jak i dobry sposób prezentacji wyników. Niektóre szczegółowe uwagi krytyczne przedstawiam poniżej.

Uwagi krytyczne

Nie mam uwag krytycznych co do tekstów publikacji stanowiących zasadniczą część rozprawy. Natomiast doktorant nie ustrzegł się pewnych niewielkich niedoskonałości w kilku innych miejscach.

Str. 8 l. 4-5 oraz str. 9 l. 4-5: doktorant pisze (w polskiej wersji): „Elektronowe źródło nieliniowości decyduje o szybkich czasach odpowiedzi w porównaniu z materiałami nieorganicznymi będącymi w powszechnym użyciu.” Jest to stwierdzenie niepoprawne. Jeśli porównywać tensory podatności, odpowiednie dla procesu generacji drugiej harmonicznej (co stanowi główny obiekt badań doktoranta), $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$, to zarówno w przypadku materiałów nieorganicznych jak i organicznych mowa może być tylko o elektronowym źródle nieliniowości, a pojęcie czasu odpowiedzi w ogóle nie ma sensu dla procesu parametrycznego zachodzącego daleko od rezonansów materiałowych. Autor mógł mieć na myśli porównanie czasów odpowiedzi dla efektu Pockels'a, o którym w ogóle nie ma mowy w pracy.

Str. 13 l. 10: “The exploration of the NLO phenomena was available only after the advent of the lasers.” : Oczywiście za wyjątkiem efektów Pockels'a i Kerr'a, które są też formalnie efektami nieliniowymi.

Str. 13 l. 14 i nn.: „This corresponds to laser powers of the order of $7 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$. Actually, the NLO effects appear already at powers as high as 10^{11} W/cm^2 ” : Po pierwsze, podane wartości dotyczą intensywności światła (w jednostkach W/cm^2), a nie mocy (ang. „power”, podawanej w watach). Po drugie, 10^{11} W/cm^2 czyli 100 GW/cm^2 to już całkiem wysoka wartość intensywności, osiągalna rutynowo głównie przy użyciu laserów o bardzo krótkich impulsach, najlepiej femtosekundowych. Polecam autorowi, by prześledził w

literaturze jaka jest intensywność światła podczerwonego (1,06 mikrona) wewnątrz typowego zielonego wskaźnika laserowego (świecącego przy 0,53 mikrona), gdzie konwersja zachodzi wewnątrz wnęki lasera (zazwyczaj stosowane są tam do konwersji kryształy KTP). Po trzecie, konstrukcja *as high as 10^{11} W/cm²* jest tu niepoprawna. Autor chciał zapewne napisać *as low as 10^{11} W/cm²*.

Str. 16 ostatni akapit: "*One of general weaknesses of organic NLO materials is their mechanical durability due to small loose cohesion provided generally by van der Waals interactions.*" Autor zapewne chciał napisać coś odwrotnego, chyba szło o *poor mechanical durability*, natomiast *small loose cohesion* to chyba przejęzyczenie.

Str. 18 l. 14: "*...the dipole approximation is completely sufficient as the light wave used in experiments vary little on the molecular and the crystal unit cell scale*" : A jak byłoby w przypadku, gdyby badane kryształy były chiralne?

Str. 25 l. 9: "*...including the one-dimensional small NLO chromophores investigated in this work.*" Trudno mi uznać cząsteczki takie jak MNA za twory jednowymiarowe, nawet jeśli tensory β charakteryzują się dominacją jednej ze składowych.

Str. 115 l. 3: "*This chapter is conceivable as a kind of commentary/guide...*" : Ogólna uwaga: **rozprawa jest napisana dobrym, poprawnym językiem angielskim**, do bardzo nielicznych drobnych niedoskonałości językowych można zaliczyć takie konstrukcje jak ta, gdzie raczej należałoby użyć słowa *conceived* albo *meant*.

Wnioski

Przedstawione powyżej uwagi prowadzą mnie do następujących wniosków:

- uważam, że rozprawa doktorska Tomasza Zbigniewa Seidlera „Joint Theoretical and Experimental Studies of Correlation between Microscopic and Macroscopic Electric Properties of Crystals” spełnia wszystkie ustawowe (art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym) i zwyczajowe wymogi stawiane pracom doktorskim i w związku z tym wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do publicznej obrony.
- Uważam również, że dorobek doktoranta przedstawiony w rozprawie w pełni zasługuje na wyróżnienie, gdyż jest on znaczny zarówno pod względem ilościowym jak i jakościowym (uwaga techniczna: czasopismo Adv. Optical Mater. nie posiada jeszcze tzw. współczynnika wpływu, jednak spodziewać się można, że będzie on bardzo wysoki).

M. Sawcz