



dr hab. Roman Szostak

Wrocław, 2018.09.05

roman.szostak@chem.uni.wroc.pl

tel. 71 375 72 38

### Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Łukasza J. Witka

***„Opracowanie i zastosowanie opartej na liniowej zależności Sterna-Volmera nowej metody rozdzielania widm fluorescencji układów trójskładnikowych”***

Pan mgr Łukasz Witek przygotował pracę doktorską zatytułowaną: *„Opracowanie i zastosowanie opartej na liniowej zależności Sterna-Volmera nowej metody rozdzielania widm fluorescencji układów trójskładnikowych”* w Zespole Badań Fotochemicznych i Luminescencyjnych Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem naukowym dr hab. Andrzeja M. Turka. Rozprawa została zredagowana starannie. Liczy 130 stron, zawiera 40 rysunków, jeden schemat, 7 tabel oraz 199 odnośników literaturowych. Składa się z 6 rozdziałów obejmujących cel pracy, przegląd literaturowy, opis przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników oraz podsumowanie. Uzupełniają ją streszczenia w języku polskim i angielskim, spis literatury, 4 dodatki ze skryptami programów i wykaz dorobku naukowego Doktoranta, w którego skład wchodzi 5 artykułów.

Jasno zdefiniowane cele pracy poprzedzają opis metod stosowanych do rozdzielania widm układów wieloskładnikowych. Poczynając od podstaw analizy głównych składowych, poprzez metody samodelowania i minimalizacji funkcji błędu, po metody anihilacji rzędu macierzy i równoległą analizę czynnikową

(PARAFAC). Pewien niedosyt może budzić brak, choć skrótowej, charakterystyki stosowanych metod minimalizacji funkcji wielu zmiennych.

W następnej części Autor opisuje krótko zjawisko fluorescencji, definiuje czas życia fluorescencji i podaje sposoby jego wyznaczania. Przytacza liniowe równanie Sterna-Volmera. Dyskutuje różnice występujące pomiędzy procesami dynamicznego i statycznego wygaszania fluorescencji.

W części zatytułowanej „Nowy algorytm rozdzielania widm fluorescencji układu trójskładnikowego” Autor przedstawia najpierw znaną z literatury metodę modelowania SM-SVD-SV, wykorzystującą zależność Sterna-Volmera i rozkład SVD macierzy widm, pozwalającą uzyskać widma fluorescencji substancji układu dwuskładnikowego, a następnie wyprowadza równania dla układu trójskładnikowego. Zauważa, że dla zestawu symulowanych widm układu trójskładnikowego „optymalizacje ... prowadziły do różnych rozwiązań”, nie próbuje jednak wyjaśnić, jakie tego mogą być przyczyny. Dalej Doktorant szczegółowo przedstawia sposób otrzymywania dwuskładnikowych różnicowych widm fluorescencji, sposoby wyznaczania parametrów skalujących i stałych Sterna-Volmera. Definiuje pozorne stężenie wygaszacza, i wyprowadza funkcję celu. Uzyskane zaproponowaną metodą widma składowe dla danych symulowanych pokrywają się z widmami czystych składników, poza jednym, przedstawionym na Rys. 4.11e, co też nie zostało skomentowane. Widma trzeciego składnika wyznaczone w oparciu o widma dwóch pozostałych, widma otrzymane po wyznaczeniu współrzędnych wierzchołków trójkąta normalizacyjnego i metodą podwójnej anihilacji rzędu macierzy odtwarzają widma czystych składników gorzej niż metoda bazowa.

Ważnym testem skuteczności zaproponowanego przez Autora algorytmu były badania wygaszania fluorescencji, z użyciem bromku litu, roztworów 9-cyjanoantracenu, 9-chloro-10-cyjanoantracenu i 9,10-dicyjanoantracenu

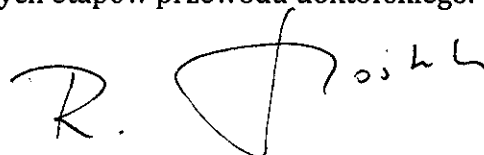
w metanolu. Otrzymane w wyniku minimalizacji funkcji błędu widma składników mieszaniny wiernie oddają widma zarejestrowane dla roztworów każdego z trzech badanych związków. Minimalnie lepsze odtworzenie widm składników badanej mieszaniny dała procedura PARAFAC. Omawiane wyniki zostały opublikowane w obszernym artykule, w czasopiśmie *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*.

W rozdziale 5 Doktorant opisał syntezę *trans*-1,2-di(2-antrylo)etenu (t-DAE). Omówił właściwości fluorescencyjne ( $\alpha,\omega$ )-diarylo polienów związane z występowaniem równowag konformerycznych. Przedstawił dla t-DAE wykresy powierzchni energii potencjalnej wyznaczone m.in. metodą DFT B3LYP/6-31G\*, w próżni i w obecności toluenu, dla rotacji fragmentów cząsteczki względem wiązania C=C. Wyznaczył względne energie i udziały konformerów (*s-trans*, *s-trans*), (*s-trans*, *s-cis*) i (*s-cis*, *s-cis*), co ma istotne znaczenie dla zrozumienia otrzymanych dla tego związku widm. Następnie zrelacjonował pomiary widm fluorescencji roztworów badanego związku w toluenie z użyciem fumaronitrylu, jako wygaszacza fluorescencji. Wyniki analizy okazały się niejednoznaczne. Metody MCR-ALS idopasowania krzywych nie pozwoliły otrzymać widm rotamerów. Metoda zaproponowana przez Doktoranta i metoda równoległej analizy czynnikowej dały bardzo podobne widma dwóch konformerów o niższej energii. Pamiętając o tym, że konformera o najwyższej energii (*s-cis*, *s-cis*) jest w badanym układzie nie więcej niż 3%, stanowi to, według mnie, wyraźną sugestię, że widma te są bardziej wiarygodne od tych, znacząco różnych, otrzymanych metodą anihilacji rzędu macierzy. Wątpliwość tę przypuszczalnie pomogłyby rozstrzygnąć wyniki pomiarów widm wygaszania fluorescencji w funkcji temperatury. Rozdział kończy opis pomiarów czasów życia fluorescencji t-DAE w toluenie.

Jak wspomniałem rozprawa została zredagowana starannie, zauważę jedynie, że nie potrafiłem znaleźć rysunków 2.3 i 4.20. Mam też wątpliwość czy stężenia wygaszacza podane w Tabeli 4.1 są poprawne. Błędy edytorskie są nieliczne i nie umniejszają dobrej oceny pracy.

Przedstawione rezultaty wskazują, że cele pracy zostały zrealizowane. Zaproponowany algorytm pozwala na rozdzielenie symulowanych widm fluorescencji i widm modelowego układu trójskładnikowego. Doktorant pisze, że „zastosowanie autorskiego algorytmu do rozdzielenia widm rotamerów trans-1,2-di(2-antrylo)etenu nie pozwoliło ... na jednoznaczne wyznaczenie przewidywanych widm pojedynczych składników”. Moim obowiązkiem jest podkreślić, że w przypadku tego tak trudnego do analizy układu, nie udało się uzyskać w pełni wiarygodnych widm rotamerów badanego diantryloetenu przy użyciu żadnej z powszechnie stosowanych metod.

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa *„Opracowanie i zastosowanie opartej na liniowej zależności Sterna-Volmera nowej metody rozdzielania widm fluorescencji układów trójskładnikowych”* w pełni spełnia, określone przez „Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 (Dz. U. z 2003 r., nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie mgr Łukasza J. Witka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. Roman Szostak