

Dr hab. inż. Jerzy Karpiuk
Instytut Fizyki PAN
02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Dżmitry'a Ushakou'a "*The spectral and kinetic properties of molecular systems with ESIPT in studies of charge transfer reversibility, complex formation and polymerization processes*" (tytuł w jęz. polskim "*Spektralne i kinetyczne charakterystyki układów molekularnych z ESIPT w badaniach odwracalności procesów przeniesienia ładunku oraz w badaniach procesów powstawania kompleksów i polimeryzacji*") wykonanej pod kierownictwem prof. Vladimira Tomina na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego

Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT) jest fundamentalnym procesem fotofizycznym o dużym znaczeniu w dezaktywacji i relaksacji strukturalnej wielu cząsteczek odgrywających ważną rolę w przyrodzie i wykorzystywanych w różnych zastosowaniach. Proces ESIPT wiąże się ze znaczną redystrybucją rozkładu ładunku w cząsteczce i może zachodzić nawet na skali czasu pojedynczych drgań. Prowadzone od ponad 60 lat, szeroko zakrojone badania procesów ESIPT pozwoliły dość dobrze poznać to zjawisko i zbudować jego obraz w różnych układach molekularnych. Dynamicznie powiększająca się literatura przedmiotu nie tylko dowodzi rosnącego zainteresowania tą tematyką w ostatnich latach, ale przede wszystkim wskazuje, że obraz ten jest daleki od kompletności, i to nawet w odniesieniu do najczęściej badanych, klasycznych układów z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym.

Jednym z istotnych, a jednocześnie słabiej poznanych zagadnień związanych z tym zjawiskiem jest odwracalność procesu ESIPT i zależność tej odwracalności od czynników molekularnych. Odwracalność procesu ESIPT oznacza współistnienie w równowadze dwóch wzbudzonych form tautomerycznych i manifestuje się podwójną fluorescencją, często o szerokim lub bardzo szerokim spektralnie widmie. Kontrola nad odwracalnością procesu ESIPT jest zatem ważna, między innymi z punktu widzenia fotofizyki i właściwości luminescencyjnych cząsteczek, w których proces ten występuje. Rosnące znaczenie

próbników molekularnych na bazie ESIPT i pojawiające się doniesienia wskazujące na możliwość opracowania monomolekularnych emiterów światła białego w oparciu o takie układy przyczyniły się w ostatnich latach do wzmożonego zainteresowania odwracalnymi procesami przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym. Badania opisane w rozprawie doktorskiej Pana mgr Dzmityri'a Ushakou'a dotyczą wybranych aspektów odwracalności procesów ESIPT i jej wykorzystania, i nawiązują tym samym do aktualnych trendów badawczych w tej dziedzinie. Problematyka rozprawy jest silnie osadzona w pracach badawczych grupy prof. Vladimira Tomina z Instytutu Nauk Ścisłych i Technicznych Akademii Pomorskiej w Słupsku.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr Dzmityri'a Ushakou'a jest napisana w języku angielskim i wraz z oświadczeniem Autora o samodzielności wykonania pracy doktorskiej liczy 136 numerowanych stron. Rozprawa składa się ze wstępu, 5 rozdziałów numerowanych od 1 do 5, podsumowania z wnioskami wypływającymi z rozprawy, 3 krótkich dodatków opisujących aparaturę, materiały używane w badaniach i technikę przeprowadzania polimeryzacji, spisu piśmiennictwa cytowanego w rozprawie oraz listy publikacji Autora rozprawy. Treść rozprawy jest oparta na pięciu artykułach opublikowanych w latach 2015-2018, których autorstwo mgr D. Ushakou dzieli z promotorem rozprawy. W jednym z nich Autor rozprawy jest pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym, w tej ostatniej roli występuje także w dwóch innych z 4 pozostałych artykułów. Wymienione 5 artykułów było 24-krotnie cytowanych, w tym 8 razy w formie autocytowań (wg Google Scholar, koniec marca 2020 r.).

Oceniana rozprawa doktorska stanowi próbę syntezy kilku różnych wątków pod wspólnym hasłem badania lub wykorzystania różnych aspektów procesu ESIPT w dwóch flawonolach: 3-hydroksyflawonie (3-HF) i jego podstawionej grupą dimetyloanilinową pochodnej DMA3HF. Chociaż fotofizyka obu cząsteczek jest dobrze znana, a 3-HF jest klasycznym układem ESIPT, któremu poświęcono setki artykułów, Autor rozprawy postawił sobie za zadanie ustalenie związku między widmami podwójnej fluorescencji, a w szczególności między stosunkiem integralnych natężeń tworzących je pasm, a uwarunkowaniami energetycznymi odwracalności procesu ESIPT. Ten wybór uważam za ważny, a problem odwracalności ESIPT za bardzo istotny, zwłaszcza w kontekście coraz częstszych przykładów użycia cząsteczek z ESIPT jako emiterów światła białego i intensywnych poszukiwań w tej dziedzinie. Z mniejszym entuzjazmem podchodzę natomiast do zasugerowania tytułem rozprawy, że traktuje ona o "odwracalności przeniesienia ładunku"

("charge transfer reversibility"), ponieważ nie licząc faktu, że proton jest cząstką obdarzoną ładunkiem dodatnim, zagadnieniu temu nie poświęcono praktycznie wcale uwagi, chociaż np. cząsteczka DMA3HF aż prosi się o badania pod tym kątem. Oceniając układ rozprawy, chciałbym zwrócić uwagę na jej heterogeniczność, wynikającą głównie z wbudowania w rozprawę znacznych i tylko w niewielkim stopniu przetworzonych części artykułów opublikowanych przez Doktoranta wspólnie z promotorem. Taki układ rozprawy nie sprzyja płynnej lekturze i z konieczności prowadzi do trudnych do uniknięcia powonów lub powtórzeń, a zespoleniu treści rozdziałów w całość nie pomaga obudowanie ich wprowadzeniem i zakończeniem. Ze względu na włączenie w rozprawę dużych fragmentów wspomnianych artykułów, oczekiwałbym wyjaśnienia podczas obrony, jakie są udziały Doktoranta w tych publikacjach (Uwaga ogólna O1).

Ocenę treści rozprawy rozpocznę od wstępu ("Introduction"), który pokrótce wprowadza w problematykę ESIPT i podwójnej fluorescencji oraz syntetycznie opisuje treść rozprawy. Pomimo dość obszernej bibliografii (161 pozycji), Autor jedynie w telegraficznym skrócie i ogólnikowo przedstawił stan obszaru badawczego, którego dotyczy rozprawa. Dobór pozycji cytowanych w tym kontekście pozostawia spory niedosyt - w odniesieniu do układów ESIPT z podwójną fluorescencją ogranicza się do prac dotyczących ratiometrycznych próbników fluorescencyjnych ESIPT i całkowicie pomija np. ogólniejsze prace dotyczące np. strukturalnych uwarunkowań podwójnej fluorescencji układów ESIPT (Uwaga ogólna O2). Przy okazji przeglądu literatury należy zgodzić się z autorem, że Albert Weller był odkrywcą podwójnej fluorescencji z układu ESIPT, ale z zastrzeżeniem, że jego publikacja z 1955 r. (pozycja [12] ze spisu literatury) nie wspomina o podwójnej fluorescencji, a jedynie formułuje hipotezę o wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniu protonu w stanie wzbudzonym w kwasie salicylowym. O podwójnej fluorescencji estru metylowego kwasu salicylowego doniósł Weller dopiero rok później (*Z. Elektrochem.* **60** (1956) 1144).

W rozdziale 1 Doktorant przedstawił czterostanowy model przemian tautomerycznych w stanie wzbudzonym i podstawowym cząsteczki, w której występuje proces ESIPT, i wprowadził, zarówno dla reżimu stacjonarnego jak i rozdzielczego w czasie, parametr ratiometryczny w postaci stosunku integralnych natężeń pasm fluorescencji emitowanej z formy normalnej (pierwotnie wzbudzonej) i tautomeru ($I_N/I_T(t)$ lub I_N/I_T , wzory m.in. 1.14, 1.15, 1.16, 4.1.4). Taki parametr jest niewątpliwie przydatny jako proste kryterium analizy i oceny odwracalności procesu ESIPT i jej stopnia. Należy jednak odnotować, że ta kluczowa dla rozprawy wielkość w momencie jej wprowadzenia została zdefiniowana, eufemistycznie

rzecz ujmując, nieprecyzyjnie (Uwaga ogólna O3). Definiując parametr I_N/I_T (wzór 1.14) Autor użył bliżej nieokreślonych "natężeń pasm" ("band intensities"), a o tym, że w tej definicji chodzi o integralne (scalkowane) natężenia pasm czytelnik dowiaduje się *explicite* dopiero w rozdziale 2 z podpisu pod rysunkiem 2.2.2 na str. 29. We wzorach tych pojawiają się wielkości v_N i v_T , które wprawdzie nawiązują do rys. 1.2 - 1.3, ale ich sens (częstotliwości odpowiadające maksimum pasm N i T) jest wyjaśniony dopiero na str. 35. Biorąc pod uwagę, że widma fluorescencji w pomiarach stacjonarnych skorygowano na zależność czułości przyrządu od długości fali detekcji (Appendix A), niezrozumiała jest obecność współczynników c_N i c_T , (czułości kanałów detekcji przy długościach fali emisji formy N^* i emisji formy T^* , str. 20) we wzorze określającym parametr ratiometryczny I_N/I_T dla reżimu stacjonarnego (2.1.4, str. 27).

Rozdział 2 jest w zasadzie sformatowanym jako część pracy doktorskiej artykułem opublikowanym w *Spect. Acta A*, **204** (2018) 40-47 i przedstawia stacjonarne badania temperaturowe fluorescencji dwóch flawonoli, 3 hydroksyflawonu (3-HF) i jego pochodnej 4'-N,N-dimetyloamino-3-hydroksyflawonu (DMA3HF), w octanie etylu i acetonitrylu w zakresie temperatur 10 - 70°C. Prosta adaptacja artykułu na potrzeby rozprawy zaowocowała niestety skrótowym, a co za tym idzie - bardzo ubogim przedstawieniem stanu wiedzy na temat fotofizyki 3-HF i zupełnym pominięciem tegoż w odniesieniu do DMA3HF (Uwaga ogólna O4), co w konsekwencji znacznie utrudnia czytelnikowi ocenę nowości i istotności wyników przedstawionych w rozprawie. W tej części rozprawy, za pomocą rozkładu widm podwójnej fluorescencji na symulowane analitycznie pasma emisji poszczególnych form wyznaczono natężenia emisji i parametry ratiometryczne, i na podstawie analizy arrheniusowskiej tych parametrów wyznaczono różnice energii form N^* i T^* dla obu cząsteczek w użytych ośrodkach. O ile można zgodzić się z Autorem, że jedną z trudności zastosowania takiego podejścia jest znaczne nakrywanie się pasm emisji, to jednocześnie trudno zrozumieć, dlaczego funkcje zastosowane do symulacji pasm (wzory 2.2.2 i 2.2.3) przedstawiono jako funkcje liczby falowej, podczas gdy wszystkie widma w rozprawie przedstawiono jako funkcje długości fali (Uwaga ogólna O5). Trzeba także zaznaczyć, że przybliżenia i uproszczenia zastosowane w tej części rozprawy, zarówno wymienione *explicite*, jak i poczynione niejawnie (do których zaliczam np. zaniedbanie struktury oscylacyjnej stanów wzbudzonych, nierównowagowego charakteru procesu, energii stanu Francka-Condon'a osiąganego po emisji z polarnego stanu N^* , czy zależności współczynnika Einsteina od struktury oscylacyjnej stanów N i N^* - nie wyjaśniono, jakie stany/zbiory stanów

współczynnik B_a sprzęga ze sobą), każą przypuszczać, że wyniki liczbowe przedstawione w tej części rozprawy (tj. różnice energie form N^* i T^* oraz N i T , ΔE i ΔE_0) są w dużym stopniu przybliżone, a niektóre (np. $\Delta E = 57 \text{ cm}^{-1}$ przy energii kT w temperaturze pokojowej rzędu 200 cm^{-1}) wręcz nierealistyczne (**Uwaga ogólna O6**). Mankamentem pracy jest brak analizy tych przybliżeń, błędów wyznaczanych wielkości i dokładności podawanych wyników (**Uwaga ogólna O7**).

Rozdział 3 stanowi kinetyczne studium odwracalności procesu ESIPT, w pewnym sensie komplementarne w stosunku do podejścia stacjonarnego przedstawionego w rozdziale 2. W tej części rozprawy, w dużej mierze czerpiącej z publikacji *J. Lumines.*, **166** (2015) 313-321, przedstawiono badania odwracalności procesu ESIPT w 3-HF w metanolu i DMA3HF w octanie etylu w oparciu o analizę rozdzielonych w czasie widm fluorescencji z wykorzystaniem kinetycznego parametru ratiometrycznego w postaci zależnego od czasu stosunku natężeń pasm fluorescencji. Wyniki badań kinetycznych dobrze korelują z efektami badań w reżimie stacjonarnym, chociaż pełne porównanie utrudnia użycie w badaniach 3-HF rozpuszczalników o różnych właściwościach z punktu widzenia procesu ESIPT (acetonitrylu w badaniach stacjonarnych i metanolu w kinetycznych). Odnosząc się ogólnie do tej części rozprawy warto zaznaczyć, że zazwyczaj, w badaniach kinetycznych, o odwracalności procesu typu prekursor \leftrightarrow sukcesor ($A^* \leftrightarrow B^*$) w stanie wzbudzonym wnioskuje się na podstawie dwueksponencjalnego zaniku prekursora z czasami τ_1 i τ_2 oraz narastania sukcesora z czasem τ_1 i zaniku z czasem τ_2 . Co dodatkowego do analizy odwracalności wnosi użycie zależnego od czasu kinetycznego parametru ratiometrycznego? (**Uwaga ogólna O8**)

Rozdział 4 rozprawy jest poświęcony zastosowaniu analizy ratiometrycznej w badaniach kompleksowania jonów litu przez 3-hydroksyflawon. Na potrzeby tej części pracy Autor założył, że proces ESIPT występuje tylko w cząsteczkach nieskompleksowanych i jest zablokowany w kompleksach, a ponadto, że właściwości spektralne formy N^* i skompleksowanej jonem litu C^* nie różnią się znacząco, co pozwoliło uznać, że jedno z pasm fluorescencji niesie w sobie informację o skali kompleksowania, drugie - o procesie ESIPT, i zastosować metodę ratiometryczną do analizy tych zjawisk. Kolejne założenie o nieodwracalności procesu ESIPT pozwoliło uzyskać jakościowe przebiegi parametru ratiometrycznego w funkcji czasu, zależnie od stosunku czasu życia kompleksu do czasu życia tautomeru. Ponadto, obliczeniami TD-DFT wykazano, że 3-HF tworzy z kationem litu kompleks jednokleszczowy. W części eksperymentalnej rozdziału 4, w znacznej mierze

opartej na artykule *J. Lumines.* **178** (2016) 94-105, omówiono stacjonarne i rozdzielcze w czasie badania kompleksowania jonów Li^+ przez 3-HF.

W rozdziale 5 opisano badania zastosowania 3-HF jako próbnika fluorescencyjnego do monitorowania fotopolimeryzacji polimeru akrylanowego poprzez wykorzystanie wpływu lepkości ośrodka na właściwości spektroskopowe próbnika. Jako parametru kontrolnego mierzącego postęp fotopolimeryzacji użyto, według Autora rozprawy, wydajności kwantowej fluorescencji 3-HF i poprzez jej zależność od lepkości wyznaczano stopień polimeryzacji. O ile takie podejście jest ugruntowane w literaturze i standardowo praktykowane, to poważne zastrzeżenia, a nawet niezgodę, budzi zastosowane w rozprawie modelowanie zmian fluorescencji 3-HF w trakcie polimeryzacji, które to modelowanie, praktycznie bez modyfikacji i w sposób oderwany od sytuacji fizycznej analizowanej w rozprawie, przejęto z poz. [150] spisu piśmiennictwa cytowanego w rozprawie (**Uwaga ogólna O9**). W pozycji [150] opisano badania wpływu temperatury i lepkości na fluorescencję cząsteczki, w której, przemianie między dwoma formami wzbudzonymi (stany LE i CT) towarzyszy rotacja wewnętrzna, silnie zależna od lepkości otoczenia i opisywana rzeczywistym czasem rotacji wewnętrznej ("intrinsic internal rotation time"). W analizowanym w rozprawie procesie ESIPT taka rotacja nie występuje, wbrew temu, co w nieuprawniony sposób założono na str. 92. Tym samym utożsamianie niestosowalnego w tym przypadku czasu rotacji wewnętrznej z czasem relaksacji orientacyjnej otoczenia i wnioskowanie na tej podstawie o lepkości ośrodka jest pozbawione racjonalnych podstaw (**Uwaga ogólna O10**). Ten brak rotacji wewnętrznej w przypadku procesu ESIPT pozbawia też sensu używanego w rozprawie pojęcia rzeczywistego czasu promienistego ("intrinsic radiative lifetime", wzory 5.1.3 i 5.1.4), τ , wzbudzonego tautomeru T^* , jako czasu życia w warunkach, w których w układzie ESIPT nie występuje rotacja. Podobnie rzecz ma się z przełożeniem w rozprawie zależności wydajności kwantowej fluorescencji 3-HF od lepkości na zależność od czasu naświetlania układu ulegającego polimeryzacji. W efekcie, wyniki ilościowe przedstawione w tej części rozprawy stają pod poważnym znakiem zapytania (**Uwaga ogólna O11**). Błędy w tym zakresie pogłębia nieprawidłowe utożsamienie parametru τ z czasem życia fluorescencji formy T^* w stanie niespolimeryzowanym (str. 100). Poza tym, jeśli zgodnie z przyjętym w rozprawie założeniem, czas naświetlania można uważać za "w przybliżeniu liniowo proporcjonalny" ("approximately linearly proportional") do stopnia polaryzacji (str. 93) lub, co jest równoważne, jeśli stopień polaryzacji można uznać za liniowo zależny od czasu naświetlania, to stosowanie do oceny stopnia polaryzacji jakichkolwiek metod innych niż po prostu pomiar

czasu, jaki upłynął od zainicjowania polimeryzacji, wydaje się zbędne (Uwaga ogólna O12).

W świetle powyższych uwag, oczekiwałbym od Autora szczegółowego wyjaśnienia wskazanych kwestii podczas obrony.

Oceniając całościowo rozprawę doktorską mgr Dzmitryi'a Ushakou'a pod względem naukowym stwierdzam, że przedstawione w niej wyniki naukowe są oryginalne, zawierają elementy nowości naukowej, uzupełniają dotychczasową wiedzę o wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniu protonu w stanie wzbudzonym procesach (ESIPT), w tym w szczególności o energetycznych uwarunkowaniach odwracalności procesu ESIPT, i z dokładnością do zastosowanych w rozprawie uproszczeń i przybliżeń mogą być przydatne w rozwijaniu próbników i czujników ratiometrycznych wykorzystujących podwójną fluorescencję tych związków.

Sposób przedstawienia i interpretacja wyników zasługują generalnie na ocenę pozytywną, mam jednak także w tym zakresie szereg podanych niżej krytycznych uwag szczegółowych i oczekuję ustosunkowania się do wszystkich tych uwag podczas obrony pracy doktorskiej.

Uwagi szczegółowe:

- S1.** W rozprawie nie znalazłem informacji o odtlenianiu próbek. Proszę o informację na ten temat podczas obrony.
- S2.** W rozprawie podano różne długości fali, przy której występuje maksimum absorpcji 3-HF w acetonitrylu: 340 nm z badań własnych (str. 28, Fig. 2.2.1a) i 352 nm z literatury (poz. 160, Suppl. Info.). Do tej znacznej różnicy nie odniesiono się w rozprawie, proszę o komentarz podczas obrony.
- S3.** Z rysunków 2.2.2 i 2.2.1 widać, że stosunek I_N/I_T dla 3-HF w acetonitrylu jest wyraźnie zależny od długości fali wzbudzenia. Proszę o wyjaśnienie lub komentarz.
- S4.** Autor stwierdza, że zwiększanie się różnicy energii między formą N^* i T^* (ΔE) nie wpływa na barierę na proces przeniesienia protonu $N^* \rightarrow T^*$ (str. 34). Proszę o uzasadnienie, gdyż wniosek ten nie jest intuicyjny.
- S5.** Nieprawdopodobnie duże wartości momentu dipolowego cząsteczki DMA3HF w stanie podstawowym (16 D, str. 36) i wzbudzonym (59 - 65 D) cytowane za poz. [109] ze spisu literatury stają się zrozumiałe, jeśli wziąć pod uwagę, że powinny być podane w jednostkach 10^{-30} Cm (jak w poz. [109]), a nie w debajach, jak podano w rozprawie. Ponadto, wartość momentu dipolowego podana w poz. [109] odnosi się do stanu

Francka-Condoną osiąganego we wzbudzeniu, a nie do stanu emitującego, osiąganego po redystrybucji ładunku i relaksacji oscylacyjnej w stanie wzbudzonym, jak to zinterpretowano w rozprawie. Proszę o komentarz.

- S6.** Duża wartość momentu dipolowego formy N^* cząsteczki DMA3HF wskazuje na znaczną energię reorganizacji zewnętrznej i jej znaczący wkład do energii osiąganego po emisji fluorescencji stanu Francka-Condoną, co w jeszcze większym stopniu niż nieuwzględnienie relaksacji oscylacyjnej pogłębia przybliżony charakter wzoru (2.2.8). Poza tym, jak się wydaje, w szacowaniu różnic energii w oparciu o pomiary temperaturowe nie uwzględniono zmienności energii reorganizacji zewnętrznej z temperaturą wskutek zmian właściwości rozpuszczalnika z temperaturą. Stawia to pod znakiem zapytania wartości innych wielkości wyznaczone z odwołaniem się do tego wzoru, np. różnicę energii form N i T w stanie podstawowym. Proszę o wyjaśnienie.
- S7.** Trudno zrozumieć, dlaczego polaryzacja lub stan polaryzacji rozpuszczalnika (a nie np. parametr związany z wiązaniem wodorowym) stanowi współrzędną reakcji ESIPT na rysunkach 2.1.3, 3.1. Proszę o wyjaśnienie.
- S8.** Wniosek o ultraszybkiej reakcji GSIPT w porównaniu z ESIPT (str. 37), przynajmniej dla 3-HF, jest nieuprawniony biorąc pod uwagę przytaczaną wcześniej w rozprawie (str. 27) szybkość reakcji ESIPT w 3-HF (35 fs w metylocykloheksanie i acetonitrylu). Proszę o wyjaśnienie.
- S9.** W dyskusji zastosowania flawonoli do kompleksowania jonów metali zakłada się, że charakterystyki spektralne emisji formy N^* i kompleksu C^* nie różnią się znacznie od siebie (str. 61). Czy kompleksowanie nie wpływa na prawdopodobieństwo (współczynnik) absorpcji, a jeśli wpływa to w jakim stopniu?
- S10.** W opisie zastosowania 3-HF do monitorowania polimeryzacji nie podano szeregu informacji eksperymentalnych istotnych dla oceny tej części pracy i można je poznać dopiero z lektury artykułu opublikowanego w *Polymer Testing*, **64** (2017) 77-82. W tym kontekście można wspomnieć np., używaną w rozprawie wydajność kwantową fluorescencji, która po lekturze wspomnianego artykułu okazuje się względną wydajnością kwantową fluorescencji 3-HF, wyznaczaną na dodatek ze stosunku natężeń pasm emisji 3-HF, bez uwzględnienia ew. zmian absorpcji wraz ze zmianą np. stopnia polimeryzacji. Proszę o wyjaśnienie.
- S11.** Uwagi w podpisach pod rysunkami 4.2.2.2. - 4.2.2.5 lub 5.2.2. - 5.2.3., że dany rysunek pochodzi z artykułu Autora [38] lub [67], są o tyle niezrozumiałe, że w absolutnej

większości wszystkie inne rysunki zamieszczone w rozprawie pochodzą (ew. z drobnymi zmianami) z publikacji, których współautorem jest autor rozprawy. Proszę o wyjaśnienie.

S12. Rysunek 5.2.3. (rozdzielone w czasie widma fluorescencji czystego związku polimerycznego i układu polimer-3HF) pozostawiono bez jakiegokolwiek komentarza czy dyskusji w tekście rozprawy. Proszę o wyjaśnienie tego faktu i skomentowanie dużej różnicy w natężeniu pasma krótkofalowego w widmach zmierzonych dla $t=2,1$ i $5,7$ ns.

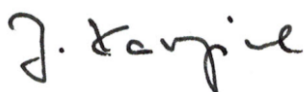
W rozprawie dopatrzyłem się także szeregu podanych poniżej drobnych błędów, omyłek i błędów stylistycznych, z obowiązku recenzenta niektóre z nich wymieniam poniżej:

Strona	Uwaga
2	„ <i>is a process of proton transfer occurs</i> ” – powinno być „ <i>a process of proton transfer that occurs</i> ”
11	„ <i>It is explained</i> ” – powinno być „ <i>It explains</i> ”
11	„ <i>corresponded</i> ” – powinno być „ <i>corresponding</i> ”
17	„ <i>can be remain</i> ” – powinno być „ <i>can remain</i> ”
21	„ <i>balance equations</i> ” – powinno być „ <i>equilibrium equations</i> ”
24, 112	„ <i>researches</i> ” – lepiej „ <i>studies</i> ”
28	„ <i>emission spectra have been carried out</i> ” – powinno być „ <i>emission spectra have been recorded</i> ”
29	„ <i>quadrats</i> ” – powinno być „ <i>squares</i> ”
25	„ <i>next values</i> ” – powinno być „ <i>following values</i> ”
34	„ <i>it should be applied time-resolved spectroscopic methods</i> ” – powinno być „ <i>time-resolved spectroscopic methods should be applied</i> ”
37	„ <i>which usually performed in these studies</i> ” powinno być „ <i>which are/have been usually performed in these studies</i> ”
56	„ <i>Also the experimental data has been performed</i> ” – powinno być „ <i>Also analysis of the experimental data has been performed</i> ”
59, 63	„ <i>let us specialize to the case</i> ” – powinno być „ <i>let us focus on the case</i> ” lub „ <i>let us confine to the case</i> ”
61	„ <i>are not differ</i> ” – powinno być „ <i>are not different</i> ”
62	„ <i>is the sensitive</i> ” – powinno być „ <i>is the sensitivity</i> ”
72	„ <i>absorption of the sample contained pure LiCl</i> ” – powinno być „ <i>absorption of the sample containing pure LiCl</i> ”
74	„ <i>However, as above mentioned</i> ” – powinno być „ <i>However, as mentioned above</i> ”
75	„ <i>because of the complexes concentration grows with the salt content</i> ” – powinno być „ <i>because of the growth of complex concentration with the salt content</i> ”
76	„ <i>each specie</i> ” – powinno być „ <i>each species</i> ”
77	„ <i>concentrations. While</i> ” – powinno być „ <i>concentrations, while</i> ”
88	„ <i>In order to chain processes can be initiated by light</i> ” – powinno być np. „ <i>In order to have chain processes being initiated by light</i> ” lub „ <i>For chain processes being initiated by light</i> ”

88	„ <i>In this reason</i> ” – powinno być „ <i>For this reason</i> ”
88	„ <i>contactless</i> ” – powinno być „ <i>contactlessness</i> ”
91	„ <i>fluorescence state</i> ” – powinno być „ <i>fluorescent state</i> ”
94	„ <i>The emission has been carried out</i> ” – powinno być „ <i>The emission has been recorded</i> ”
106	„ <i>two differential equations described the time-dependence</i> ” – powinno być „ <i>two differential equations describing the time-dependence</i> ”
107, 56	„ <i>molecules solved in methanol</i> ” – powinno być „ <i>molecules dissolved in methanol</i> ”
112	„ <i>The all absorption spectra</i> ” – powinno być „ <i>All the absorption spectra</i> ”
114	„ <i>recording of spatially separated by spectrograph light signals</i> ” – powinno być „ <i>recording of light signals spatially separated by spectrograph</i> ”

Także spis piśmiennictwa cytowanego w rozprawie nie jest wolny od nieścisłości. Z dostrzeżonych wymienię brak podanych stron w pozycjach [1], [5], [18], [22], [28], [89].

W podsumowaniu oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej stwierdzam, że w toku przeprowadzonych badań Pan mgr Dżmityri Ushakou uzyskał nowe i oryginalne wyniki naukowe. Przedstawione wyżej uwagi i komentarze krytyczne nie umniejszają mojej oceny ogólnej, stwierdzającej, że przedstawiona praca spełnia naukowe, formalne i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Cele badawcze rozprawy zostały zrealizowane, a Doktorant potrafił wykorzystać uzyskane wyniki do sformułowania ogólniejszych wniosków i hipotez. W konkluzji pragnę poinformować Radę Dyscypliny Nauki fizyczne Uniwersytetu Gdańskiego, że mgr Dżmityri Ushakou w swojej pracy doktorskiej spełnił wymagania aktualnie obowiązujących przepisów dotyczących rozpraw doktorskich. Opierając się na przedstawionej rozprawie i dorobku naukowym Doktoranta wnoszę o dopuszczenie mgr Dżmityri'a Ushakou'a do kolejnych etapów przewodu doktorskiego i do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.



Jerzy Karpiuk, Warszawa, 8 kwietnia 2020 r.