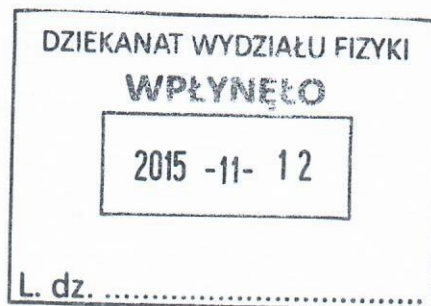


Prof. dr hab. Jan Najbar
Wydział Chemii UJ
ul. Romana Ingardena 3
30-060 Kraków.



Kraków 9 listopada 2015

Ocena dorobku naukowego doktora Piotra Fity

Od procesów fizycznych do reakcji chemicznych na powierzchniach cieczy – badania za pomocą generacji drugiej harmonicznej światła

W dorobku naukowym Dr Piotr Fita posiada 32 prace opublikowane w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej. [Sumaryczny *impact factor* 92.375; liczba cytowań publikacji 323, w tym bez autocytowań 277; Indeks Hirscha 12]. Czternaście prac zostało opublikowanych przed uzyskaniem doktoratu. Większość prac powstała w pracowniach Wydziału Fizyki UW (pod kierunkiem prof. Czesława Radzewicza) i Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie (pod kierunkiem prof. Anny Grabowskiej i prof. Jacka Waluka).

Dr Piotr Fita jest znakomitym specjalistą w dziedzinie zastosowań ultraszybkiej laserowej spektroskopii do badań procesów fotofizycznych i fotochemicznych. Był on kierownikiem dwóch projektów badawczych MNiSW Iuventus Plus i uczestniczył w charakterze wykonawcy w siedmiu innych projektach realizowanych na Wydziale Fizyki UW i IChF PAN. Wygłosił osiem referatów na międzynarodowych i krajowych konferencjach. Był współautorem kilkunastu plakatów konferencyjnych. Miał okazję zapoznania się z kilkoma ośrodkami zagranicznymi: (i) MIT, USA, (ii) Brookhaven National Laboratory, USA (iii) Instytut Optyki Kwantowej, Uniwersytet w Hanowerze, Niemcy.

Przedmiotem mojej oceny jest sześć prac opublikowanych w *Journal of Physical Chemistry* (4) i *Langmuir* (2) (łącznie *Impact Factor* – ok. 26). Dr Piotr Fita jest wyłącznym autorem jednej pionierskiej publikacji dotyczącej badania mechanizmu reakcji chemicznej na powierzchni międzyfazowej (*J.Phys.Chem.*). Doskonale napisany Autoreferat daje obszernie omówienie zalet i możliwości badania dynamiki procesów relaksacyjnych za pomocą generacji drugiej harmonicznej na granicach międzyfazowych. Zawiera też uogólnienia wybiegające poza tematy zawarte w pracach opublikowanych.

Bardzo owocnym dla rozwoju naukowego dr Piotra Fity okazał się kilkuletni staż podoktorski na Uniwersytecie w Genewie w grupie E. Vauthey'a. Większość prac wchodzących w zakres habilitacji powstała w ścisłej współpracy z tą grupą. Niewątpliwie udział habilitanta w omawianych tutaj publikacjach był przeważający.

Autor wykorzystuje femtosekundowe impulsy laserowe do wzbudzania cząsteczek i monitorowania kolejnych etapów procesów relaksacji elektronowo wzbudzonych cząsteczek. Techniki te wniosły niezwykle dużo do zrozumienia dynamiki procesów chemicznych, a także właściwości warstw powierzchniowych (prace grupy K.B.Eisenthal i innych). Generalnie dr Piotr Fita w swoich badaniach procesów adsorpcji na powierzchni międzyfazowej wykorzystał rezonansowy efekt generowania drugiej harmonicznej promieniowania elektromagnetycznego i odpowiednio dobrane sondy molekularne.

W dorobku dr Piotra Fity na wyróżnienie zasługują cztery publikacje, w których jest on pierwszym autorem oznaczone odpowiednio jako H1, H3, H4 i H6. W kolejnych pracach autorzy dopracowują interpretację poszczególnych efektów. W pracy H1, za pomocą absorpcji przejściowej z rozdzielczością femto- piko-sekundową, zbadano najpierw wpływ lepkości rozpuszczalnika (mieszaniny wody z gliceryną) na szybkość relaksacji stanów wzbudzonych zieleni malachitowej i zieleni brylantowej w fazie objętościowej roztworu. Trzy czasy relaksacji stanu wzbudzonego cząsteczek sondy charakteryzują odpowiednio: odpowiedź cząsteczek rozpuszczalnika na wzbudzenie sondy, zmianę struktury cząsteczki w stanie wzbudzonym i jej relaksację do stanu podstawowego. Następnie, metodą generacji drugiej harmonicznej z rozdzielczością w czasie zbadano procesy relaksacji tych cząsteczek na granicy międzyfazowej. Wykazano przydatność zieleni malachitowej do badania wpływu lepkości fazy polarnej (mieszaniny wody z gliceryną) i fazy węglowodorowej na szybkość relaksacji wzbudzonych elektronowo cząsteczek sondy. Główną zaletą zastosowanej przez autorów metody TR-SSHG jest uzyskanie nieosiągalnej w inny sposób informacji o lokalnej dynamice cząsteczki sondy i jej najbliższego otoczenia. Wzbudzeniu cząsteczki zieleni malachitowej towarzyszą zmiany kątów między dwiema grupami dimetyloanilinowymi i fenyłową. Zaadsorbowana cząsteczka barwnika jest zorientowana grupami dimetyloanilinowymi w kierunku fazy polarnej, zaś grupą fenyłową do warstwy zawierającej alkany. Zmieniając skład fazy polarnej (mieszaniny wody z gliceryną) z jednej strony oraz fazy niepolarniej (alkany, olej parafinowy) z drugiej, zbadano zależność czasów relaksacji zieleni malachitowej i zieleni brylantowej od lepkości obu faz. Zależność czasów τ_2 i τ_3 MG od lepkości w fazie objętościowej ma inny wykładnik potęgowy niż czas relaksacji MG zaadsorbowanej na granicy międzyfazowej. Generalnie, czas charakteryzujący obsadzenie stanu podstawowego cząsteczki sondy wykazuje mniejszą zależność od lepkości obu faz, wskazując na inny charakter oddziaływań poszczególnych fragmentów cząsteczki sondy z fazą polarną i fazą węglowodorową a jednocześnie na zmianę składu warstwy międzyfazowej.

Dr Piotr Fita jest współautorem dwóch prac H2 i H5, których pierwszym autorem jest dr Marina Fedoseeva, deklarowany udział habilitanta w tych publikacjach wynosi odpowiednio 30% i 10%. Zastosowana w pracach metodyka pomiarów jest nowatorska, w pracy H5 do badania warstw powierzchniowych zastosowano niezależnie przestrajalne impulsy wzbudzające i próbkujące. Metoda ta ma większe możliwości dokładniejszego scharakteryzowania indywidualów na powierzchni międzyfazowej. Sygnały TR-SSHG dla MG zaadsorbowanej na granicy międzyfazowej woda – alkany wykazują dwie składowe różnice się czasami zaniku. Składowa o krótszym czasie zaniku odpowiada pojedynczym cząsteczkom sondy zaadsorbowanej na powierzchni natomiast wolniej zachodzący zanik przypisano agregatom MG. Badano wpływ stężenia MG i EB stężenia soli NaCl NaBr, NaSCN i Na₂SO₄ na charakterystyki sygnału TR-SSHG.

Moje uwagi dotyczą interpretacji, w tym przyjętej terminologii. Generalnie w pracy zastosowano unormowanie sygnałów TR-SSHG, tak aby miały taką samą maksymalną amplitudę. Z jednej strony z pewnością ułatwiło to przetwarzanie sygnału i wyznaczanie poszczególnych składowych o różnych czasach relaksacji i ich względnych amplitud, z drugiej natomiast gubiona była informacja o względnych obsadzeniach powierzchni przez cząsteczki zaadsorbowanie. Ponadto przyjęcie stałej wartości czasu relaksacji ‘agregatów’ nie jest w pełni uzasadnione. W pracach zastrzegano się, że monitorowanie zmian obsadzenia było trudne w prowadzonych eksperymentach. Jednakże w ostatniej pracy Dr Piotra Fity H6 takie pomiary zostały wykonane i to pomimo bardzo nierównowagowej natury układu. Względne amplitudy nie reprezentują względnych obsadzeń powierzchni przez jony i agregaty. Niestety autorzy nie zastosowali innych metod badania warstw powierzchniowych czy też nie skorzystali z informacji literaturowych. Jest to niewątpliwie ograniczenie możliwości dokładniejszego zrozumienia równowag adsorpcyjnych na powierzchni międzyfazowej. W pracach nie znalazłem żadnej wzmianki o roli elektrycznej warstwy podwójnej i jej złożonej struktury na procesy adsorpcji substancji jonowych. Prawdopodobnie autorzy agregatami nazywają pary przeciwnie naładowanych jonów tworzących warstwę Sterna. W pracy H5 zastosowano dość oryginalną interpretację adsorpcji MG z roztworów zawierających sole. O ładunku zewnętrznej warstwy adsorpcyjnej w warstwie podwójnej decyduje jon o największej zdolności adsorpcyjnej czyli w tym przypadku jon MG, a w kolejnej warstwie od strony fazy polarnej dominuje ładunek o przeciwnym znaku zapewniający elektroobojętność. W pracy H5 to adsorpcja anionu nieorganicznego zwiększa adsorpcję dużego organicznego kationu. (Według pracy H5 to słabszy prowokuje silniejszego a nie silniejszy podciąga słabszego). Odwołanie się do danych termodynamicznych

dotyczących równowag adsorpcji substancji jonowych pomogło by uczynić ten artykuł bardziej zrozumiałym dla fizykochemika. Niewątpliwie autorzy przeoczyli także znane zjawisko solubilizacji w micelach surfaktantów. Pomimo wspomnianych mankamentów należy podkreślić, że w publikacji H5 pokazano szereg możliwości sterowania obsadzeniem powierzchni międzyfazowych przez cząsteczki sondy z wykorzystaniem surfaktantów jonowych o odpowiednio dobranym ładunku jonu. Efekty te znane są także z badań adsorpcji surfaktantów na powierzchni roztworów wodnych i powietrza.

Prace H3 i H4 dotyczą szczegółowych badań fotofizyki eozyny B (EB) i eozyny Y (EY) w rozpuszczalnikach różniących się zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych oraz na powierzchniach międzyfazowych woda/dodekan i woda/dekanol. Wiązania wodorowe między cząsteczkami rozpuszczalnika i cząsteczką sondy mają dominujący wpływ na zanik elektronowego stanu wzbudzonego eozyny B. Autor przeprowadził wszechstronne badania procesów relaksacji stanu wzbudzonego cząsteczek EB metodą femtosekundowej absorpcji przejściowej. Wykazał użyteczność tej cząsteczki jako sondy charakteryzującej wiązania wodorowe z cząsteczkami rozpuszczalnika. Czas zaniku stanu wzbudzonego EB wykazuje korelację ze zdolnością rozpuszczalnika do tworzenia wiązań wodorowych (skalą kwasowości rozpuszczalnika). Z kolei w pracy H4 badania eozyny B zaadsorbowanej na powierzchni międzyfazowej wykonano metodami polaryzacyjnymi PDSSHG i TRSSHG. Zbadano zależności szybkości relaksacji różnych form EB na powierzchni od stężenia EB w fazie wodnej. Procesy agregacji na powierzchni odgrywają tutaj dominującą rolę. Szybkości relaksacji stanu wzbudzonego EB są wolniejsze niż w fazie wodnej. Może to sugerować mniejszą zdolność stanu wzbudzonego cząsteczki EB na powierzchni międzyfazowej do tworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami tworzącymi tę warstwę. Autorzy konkludują, że EB można zastosować jako sondę charakteryzującą zdolność do tworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami w warstwie powierzchniowej, jeśli jej stężenie w fazie wodnej jest odpowiednio niskie.

W dorobku dr Piotra Fity wartą podkreślenia jest publikacja H6 dotycząca próby badania mechanizmu katalizy przeniesienia międzyfazowego (rozwijanej od wielu lat przez prof. M.Mokoszę). (Możliwe wersje mechanizmu autor omawia szerzej w Autoreferacie). Autor zastosował metodę rezonansowej generacji drugiej harmonicznej do monitorowania obszaru powierzchniowego w układzie stężony roztwór wodny NaOH/chlorobenzen. Sondą jest cząsteczka tymoftaleiny (rozpuszczona w fazie organicznej). Z rozcieńczonego roztworu tymoftaleiny jej cząsteczki dyfundują do obszaru międzyfazowego. W kontakcie z wodnym roztworem NaOH ulegają deprotonacji i gromadzą się na powierzchni międzyfazowej. Ich

względne stężenie decyduje o wielkości sygnału SSHG. Proces adsorpcji jest ograniczony szybkością dyfuzji tymoftaleiny z rozcieńczonych roztworów do powierzchni. Zmiany sygnału SSHG w czasie dla różnych początkowych stężeń tymoftaleiny w chlorobenzenie pozwoliły autorowi wyznaczyć współczynnik dyfuzji tymoftaleiny w chlorobenzenie. Praca ta stanowi niewątpliwie ważny krok dla zrozumienia molekularnych aspektów mechanizmu katalizy przeniesienia międzyfazowego.

Podsumowując dr Piotr Fita posiada oryginalny i bardzo wartościowy dorobek naukowy w dziedzinie badań właściwości sond molekularnych i ich zastosowań do badania warstw międzyfazowych.

Dr Piotr Fita jest znakomitym specjalistą doświadczalnikiem, systematycznie wzbogacającym swój warsztat badawczy o nowe metody ultraszybkiej spektroskopii laserowej. Jednocześnie przy interpretacji efektów posługuje się w swych pracach wynikami uzyskanymi za pomocą nowoczesnych metod modelowania molekularnego takich jak obliczenia kwantowo mechaniczne, czy dynamika molekularna.

Prowadzi badania w dziedzinie, która wniosła bardzo wiele do zrozumienia dynamiki elementarnych procesów na poziomie molekularnym i procesów zachodzących wewnątrz cząsteczek. Można się spodziewać dalszych bardzo ważnych dla fizyki i chemii wyników istotnych dla zrozumienia dynamiki procesów elementarnych jak również zastosowań praktycznych.

Dr Piotr Fita jest także utalentowanym popularyzatorem wiedzy w zakresie nauk ścisłych.

Na podstawie art. 16 Ustawy ust. 1 i 2 z dnia 14 marca 2003 roku (z późniejszymi zmianami) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytułach w zakresie sztuki, a także rozporządzenia Ministra Nauki u Szkolnictwa Wyższego z dnia 1 września 2011 r w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego, stwierdzam, że dr Piotr Fita z wyróżnieniem spełnia kryteria wymagane do nadania mu stopnia doktora habilitowanego w zakresie fizyki.

Biorąc powyższe wnoszę o dopuszczenie dr Piotra Fity do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

