



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



dr hab. Anna Makal, prof. UW
e-mail: am.makal@uw.edu.pl
Tel: (48) 22 55 26 769

Warszawa, 6 stycznia 2026

Właściwości fizykochemiczne materiałów, w tym materiałów krystalicznych, wynikają z ich struktury wewnętrznej: składu chemicznego, ale też w ogromnym stopniu organizacji atomów / cząsteczek w przestrzeni oraz zachodzących między nimi oddziaływań. Znajomość relacji struktura – właściwości dla danej rodziny materiałów pozwala poznać ich możliwości i jest niezbędna dla projektowania kolejnych generacji materiałów o bardziej pożądanym cechach oraz tym samym dla rozwoju nowych technologii. Istotnym aspektem relacji struktura – właściwości jest opis odpowiedzi potencjalnego materiału na działanie bodźców zewnętrznych, w kontekście zarówno subtelnych stopniowych zmian jak i występowania przemian fazowych. Niezależnie od najbardziej obiecujących atrybutów żadnej substancji nie można skutecznie wykorzystać nie poznaawszy rządzących nimi mechanizmów i nie posiadając informacji o jej stabilności czy podatności na bodźce fizyczne.

Prezentowana do recenzji rozprawa doktorska mgr Pauliny Ratajczyk, zatytułowana „Influence of thermodynamic conditions on the structure and optical properties of organic semiconductors”, (po polsku „Wpływ warunków termodynamicznych na strukturę i właściwości optyczne półprzewodników organicznych”), wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka i pod opieką dr Szymona Sobczaka na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, miała za cel właśnie pogłębienie zrozumienia zależności między strukturą a właściwościami fizykochemicznymi grupy półprzewodników organicznych. Droga do tego celu miało być zbadanie, w jaki sposób bodźce zewnętrzne, w szczególności zwiększone ciśnienie i zmienna temperatura, modyfikują strukturę krystaliczną i zarazem wpływają na właściwości mechaniczne oraz spektroskopowe wybranych związków. Na uwagę zasługuje bardzo trafny wybór obiektów badań, świetnie wpisujący się w trendy współczesnych nauk materiałowych. Wybór padł na serię półprzewodników organicznych na bazie diimidu peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego (PDI), a więc o rdzeniu, który już na obecnym etapie znalazł konkretne zastosowania w optoelektronice i jest obiektem intensywnych badań. Taki wybór tematyki gwarantuje zainteresowanie uzyskanymi przez doktorantkę wynikami.

Recenzowana rozprawa została przygotowana w języku angielskim jako cykl 4 publikacji opatrzonej wprowadzeniem. Rozprawa jest czytelnie zorganizowana, przejrzysta sformatowana i napisana zrozumiałym językiem. Bardzo nieliczne drobne literówki czy nie najlepsze sformułowania, np.:

strona 29 – „... increases their susceptibility to the external stimuli **of pressure.**” → „such as increased pressure.”; (poza tym dalszy tekst odnosi się zarówno do zmian indukowanych zwiększonym ciśnieniem, jak i podwyższaną temperaturą).

strona 41 – zdublowane „in”

nie utrudniają odbioru pracy. Po liście użytych skrótów i streszczeniach w języku angielskim i polskim następuje dziesięć rozdziałów: 1) jedenastostronnicowy wstęp wprowadzający motywację do podjęcia badań, analizowane związki chemiczne oraz użyte metody eksperymentalne; 2) cele pracy badawczej wraz z wyliczeniem publikacji naukowych wchodzących w zakres rozprawy (2 strony); 3) czterostronnicowe omówienie zastosowanych metod eksperymentalnych; 4) sześciostonnicowe podsumowanie wyników, uporządkowane według publikacji; 5) jedenastostronnicową dyskusję uzyskanych wyników (syntezę obserwacji z poszczególnych publikacji, głównie prac A1-A3); 6) ponaddwustronnicowe podsumowanie; 7) obszerną, zawierającą 148 pozycji bibliografię (doceniam tu umieszczenie identyfikatorów DOI przy poszczególnych pozycjach literaturowych; jest to niekonwencjonalne, ale bardzo ułatwia przegląd literatury); 8) życiorys naukowy doktorantki; 9) teksty czterech oryginalnych publikacji naukowych; 10) oświadczenia współautorów załączonych publikacji.

Trzon rozprawy stanowią cztery publikacje naukowe, w których doktorantka jest pierwszą autorką, opublikowane w *Journal of Materials Chemistry C*, *Materials Advances* i w jednym przypadku w *ChemRxiv*. Prace opublikowane w 2022, 2023 oraz 2025 roku doczekały się już 7 cytowań nie będących autocytowaniami, co pokazuje szersze zainteresowanie przeprowadzonymi badaniami. Wszystkie załączone publikacje są co najmniej sześćoautorские. Z dostarczonych oświadczeń współautorów (bez 2 współautorów pracy A4) wynika, iż doktorantka miała wiodący wkład w przeprowadzenie monokrystalicznych pomiarów dyfrakcyjnych, szeroko-rozumianą rentgenowską analizę strukturalną i niezmiernie wymagające badania spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis w niestandardowych warunkach.

Publikacja A1 (*J.Mat.Chem.C* 2023) jest poświęcona badaniom jednej pochodnej PDI z podstawnikami fenylowymi (PTCDI-Ph), dla której zidentyfikowano trzy odmiany polimorficzne: stabilną w warunkach atmosferycznych, wysokotemperaturową występującą powyżej 493 K oraz wysokociśnieniową powyżej 3 GPa. Kompleksowe badania strukturalne w szerokim zakresie temperatur i ciśnień pozwoliły opisać właściwości mechaniczne PTCDI-Ph, w tym anomalną rozszerzalność temperaturową odmiany polimorficznej II powyżej 296 K oraz jej anomalną ścisłość pomiędzy 0.1 MPa a 1.0 GPa. Co najważniejsze, udokumentowano odwracalne przesunięcia batochromowe maksimum fotoluminescencji wraz z rosnącym ciśnieniem, osiągające w pewnym zakresie 8 nm/GPa, a więc większą czułość względem ciśnienia niż wiele opisanych w literaturze jako sensory związków nieorganicznych.

Publikacja A2 (*J.Mat.Chem.C* 2025) poświęcona została z kolei badaniom pochodnej PDI-C₆ z symetrycznymi podstawnikami n-heksylowymi w pozycjach imidowych, dla której zidentyfikowano aż pięć odmian polimorficznych, w tym dwie wysokociśnieniowe i dwie wysokotemperaturowe. Wykazano, że zwiększone ciśnienie prowadzi do polimorfizmu konformacyjnego (zmiany konformacji łańcuchów alifatycznych), natomiast zwiększona temperatura indukuje przemiany fazowe związane z rotacją rdzeni perylenowych względem siebie. Należy podkreślić zwięzły opis zmian strukturalnych w tej pracy, skoncentrowany na najbardziej istotnych szczegółach. Również tu wykazano anomalne właściwości mechaniczne, przekładające się na obserwowalne zmiany kształtu kryształów.

Publikacja A3 (w momencie składania rozprawy dostępna w repozytorium *chemRxiv*) obejmuje analizę porównawczą dla spójnej serii PDI-C_n (gdzie n = 5–8) z podstawnikami alkilowymi (C_nH_{2n+1}). Zastosowanie dyfrakcji rentgenowskiej monokryształów w warunkach zwiększonego ciśnienia (do ponad 3 GPa) pozwoliło zidentyfikować nowe fazy dla wszystkich badanych związków i wskazać pewne trendy związane z długością podstawnika alifatycznego. Dane strukturalne skorelowano z obserwowanymi przesunięciami w widmach absorpcji UV-Vis-NIR i fotoluminescencji, zarejestrowanych dla próbek

polikrystalicznych. Zgodność faz dla próbek polikrystalicznych z tymi obserwowanymi dla monokryształów potwierdzono za pomocą pomiarów dyfrakcji polikrystalicznej.

Publikacja A4 (Mat.Sci. 2022) dotyczy polimeru o nazwie skróconej PTB7, w szczególności wpływu zwiększonego ciśnienia na właściwości polimeru (zaobserwowano batochromowe przesunięcie krawędzi absorpcji oraz zwężenie przerwy energetycznej, zmanifestowanej jako zmiana koloru preparatu). Bardzo istotnym aspektem tej pracy było zbadanie, do jakiego stopnia sposób przygotowania próbki wpływał na rejestrowane właściwości optyczne. Publikacja ta odbiega od głównego celu rozprawy w tym sensie, iż badany materiał był amorficzny i nie było mowy o powiązaniu jego struktury wewnętrznej z właściwościami spektroskopowymi. Według mnie doktorat byłby kompletny nawet bez pracy A4, która jednakże podkreśla opanowanie przez doktorantkę wymagającej techniki eksperymentalnej, tj.: spektroskopii UV-Vis w niestandardowych warunkach.

Wstęp rozprawy został przygotowany bardzo zwięźle, mocno akcentując znaczenie półprzewodników w ogóle a organicznych półprzewodników w szczególności w dzisiejszym świecie i wprowadzając w tematykę właściwości i zastosowań związków na bazie diimidu perylenowego. Ten fragment pracy stanowi dobre uzasadnienie dla wybranej tematyki badawczej, w tym dla zastosowania zmiennego ciśnienia jako metody kontrolowanej modyfikacji badanych struktur krystalicznych. Metody eksperymentalne są również przedstawione bardzo zwięźle; to zasadniczo streszczenie procedur zastosowanych w publikacjach A1-A4, bez wprowadzenia w podstawy teoretyczne. Przyznam, że jako eksperyentaliście brakowało mi w tym przypadku bardziej krytycznego komentarza odnośnie zarówno zalet jak i ograniczeń stosowanych metod eksperymentalnych. W szczególności wydaje mi się, że niewątpliwy wysiłek, jaki doktorantka musiała włożyć w przemyślenie procedur i przygotowanie próbek do eksperymentów nie został przy tej formie prezentacji należycie zaakcentowany. Rozdział „Results” zawiera właściwie streszczenia poszczególnych publikacji. Tu znów zabrakło mi nieco osobistego charakteru i podkreślenia, które aspekty badań były samodzielnym wkładem Autorki.

Poza wymienionymi wyżej publikacjami najważniejszą część rozprawy stanowi niewątpliwie rozdział „Discussion”, w którym Autorka dokonała zestawienia obserwacji strukturalnych oraz spektroskopowych dla wszystkich związków o rdzeniu PDI, wprowadzając element nowości w stosunku do poszczególnych publikacji. Na uznanie zasługują tu przemyślane zbiorcze grafiki, doskonale ilustrujące główny przekaz. W „Dyskusji” zabrakło mi nieco dalej idących wniosków odnośnie praktycznych zastosowań badanych materiałów. Właśnie lektura rozdziałów 4 („Results”) oraz 5 („Discussion”) nasunęła mi kilka zagadnień, co do których chciałabym usłyszeć komentarze Autorki podczas obrony:

Q1 : Doktorantka w pracy nad związkiem PTCDI-Ph (publikacja A1) posługuje się wartością „absolutnej czułości względem ciśnienia” S_a , wyznaczoną eksperymentalnie, i porównuje tę wielkość w funkcji ciśnienia oraz temperatury ze wzorcowymi odczytami dla wybranych materiałów nieorganicznych stosowanych jako sensory (rubin itp.) wykazując bardzo wysoką czułość PTCDI-Ph na zmiany stosowanych bodźców. W związku z tym, że wartości S_a zależą bezpośrednio od odczytanych położeń maksimum fotoluminescencji oraz z tym, że widmo fotoluminescencji PTCDI-Ph ma stosunkowo dużą szerokość połówkową i nie jest symetryczne, chciałabym dowiedzieć się, w jaki sposób dokładnie oznaczano położenie maksimum fotoluminescencji (bezpośrednio, czy może dopasowując jakąś krzywą analityczną, np.: krzywą Gaussa do odpowiedniego fragmentu widma) oraz usłyszeć dyskusję ograniczeń związanych z wyznaczaniem wartości maksimum emisji przy tak szerokich pasmach i co za tym idzie, ograniczeń w potencjalnych zastosowaniach organicznego PTCDI-Ph jako sensora.

Q2 : Doktorantka stwierdza, że batochromowe przesunięcie maksimum fotoluminescencji ze zwiększonym ciśnieniem (o ponad 8.33 nm GPa⁻¹ w najbardziej korzystnym zakresie ciśnień) to bardzo dobry wynik jeśli chodzi o czułość materiału PTCDI-Ph na zmiany ciśnienia. Czy doktorantka zna albo mogłaby zaproponować inne związki organiczne, o podobnych lub lepszych parametrach czułości na zmiany ciśnienia?

Q3 : Doktorantka postuluje w „Discussion”, że parzystość liczby atomów C w podstawnikach alifatycznych ma wpływ na liczbę oraz ciśnienie / temperaturę przy jakiej zachodzi przemiana fazowa w badanych materiałach na bazie PDI. O ile taki wpływ jest jednoznaczny przy zwiększonym ciśnieniu, nie jestem przekonana co do jego obecności w przypadku podnoszenia temperatury, gdzie według mnie to, co widać (w szczególności na grafice 18), to jednoznaczny wpływ długości podstawnika na temperaturę pierwszej przemiany fazowej i liczbę przemian w badanym zakresie temperatur (C5-C7 - dwie przemiany, C8 - jedna). Proszę o odniesienie się do tej kwestii?

Q4 : Doktorantka przeprowadziła analizę porównawczą dla czterech homologicznych związków PDI o symetrycznych alifatycznych podstawnikach o długości 5, 6, 7 oraz 8 atomów węgla. Ta cenna analiza byłaby jeszcze bardziej informatywna i wartościowa, gdyby analizowana seria była dłuższa. Dlaczego ograniczono się akurat do tych 4 homologów?

Q5 : Do opisu porównawczego struktur krystalicznych PDI doktorantka użyła trzech deskryptorów, wyrażonych jako odpowiednio zdefiniowane kąty dwuścienne. Dlaczego przyjęto akurat opis za pomocą kątów? W przypadku parametrów P oraz R ten sam przekaz można by uzyskać używając relatywnych przemieszczeń centroid cząsteczek w wybranych kierunkach (w konsekwencji wyznaczonych z mniejszą niepewnością) i łatwo dostępnych za pomocą programów typu Olex2?

Q6 : Zarówno w załączonych publikacjach, jak i w tekście rozprawy brak zestawienia niektórych informacji dotyczących jakości danych dyfrakcyjnych użytych w rentgenowskiej analizie strukturalnej, w szczególności statystyki R_{merge} oraz kompletności uzyskanych danych dyfrakcyjnych. Dane te mogą oczywiście być pozyskane z indywidualnych plików strukturalnych (format .cif) zdeponowanych w bazie CSD. Mogę też zrozumieć, że wobec faktu, iż publikacje (A2-A3) miały na celu zbiorczą analizę danych strukturalnych i powiązanie ich z właściwościami spektroskopowymi materiałów o dużym znaczeniu w optoelektronice, szczegółowa dyskusja wiarygodności danych strukturalnych nie musiała i nawet nie powinna zdominować przekazu. Jednocześnie uważam, że w przypadku rozprawy doktorskiej z naciskiem na aspekt eksperymentalny krótka dyskusja dotycząca wyzwań towarzyszących eksperymentom dyfrakcyjnym pod zwiększonym ciśnieniem i ograniczeń dotyczących danych strukturalnych pozyskanych w takich eksperymentach byłaby zasadna.

Kilka poniższych uwag dotyczących edycji ostatecznej wersji rozprawy, które należy potraktować raczej jako sugestie, na co zwrócić uwagę przygotowując kolejne manuskrypty dla zwiększenia ich czytelności.

Strona 37 : na ilustracji 18 zaznaczono pionową linią przerywaną miejsca, w których badane materiały przechodziły przemiany fazowe. Podobny zabieg graficzny ułatwiłby odbiór grafik 19 oraz 20

W podpisie do ilustracji 20 przekazano, że „... rates calculated over the entire investigated pressure and temperature ranges are provided.”; w przypadku PDI-C6, podana prędkość przemiany ma sens dla fazy I i ewidentnie (i prawidłowo!) nie uwzględnia punktów powyżej 450K (przemiana fazowa), co oznacza, że dla PDI-C6 obliczenia szybkości zmian objęły pełen zakres temperatur **dla jednej fazy** co należałoby uwzględnić w podpisie.

Doktorantka starała się uniknąć powtórzeń między tekstem rozprawy a zamieszczonymi publikacjami, co poskutkowało zwięzłą formą rozprawy, ale też czasem zubożyło przekaz dla czytelnika. Np.:

strona 25 : „pressure absolute sensitivity (Sa)”, czynnik bardzo istotny dla wniosków doktorantki, nie został w żaden sposób zdefiniowany w rozprawie, tymczasem sposób jego obliczenia jest kluczowy dla zrozumienia pracy. W tym miejscu należało dać co najmniej odnośnik do definicji i formuły Sa (strona w pracy, numer formuły)?

strona 39 : W „Discussion” w zdaniu: „For some compounds, such as PDI-C 5 and PDI-C7, distinct drops in E_g are observed at phase transition points.” przydałaby się referencja do ilustracji / tabel w oryginalnej publikacji; ilustracje zawarte w „Discussion” nie potwierdzają tej obserwacji.

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej pani mgr Paulina Ratajczyk należy podkreślić bardzo ciekawą i aktualną tematykę badań, trafne sformułowanie postawionych problemów oraz ich rozwiązanie przy użyciu wymagających i nowatorskich metod eksperymentalnych. Niewątpliwym osiągnięciem rozprawy są systematyczne wyniki badań strukturalnych dotyczące polimorfizmu małowcząsteczkowych spójnej serii pochodnych diimidu perylenowego - w konsekwencji częściowe diagramy fazowe dla tych materiałów (na etapie pisania pracy były to pierwsze wyniki badań strukturalnych pod zwiększonym ciśnieniem dla pochodnych PDI). Analiza porównawcza geometrii badanych związków wskazała pewne istotne trendy (np.: giętkie podstawniki alifatyczne przy grupie imidowej zwiększają prawdopodobieństwo wystąpienia przemian fazowych pod wpływem zmian ciśnienia czy temperatury), które mogą okazać się istotne przy projektowaniu kolejnych związków z tej rodziny. Bardzo istotne jest powiązanie badań strukturalnych z właściwościami fizykochemicznymi tych półprzewodników organicznych w niestandardowych warunkach. Tym samym przedłożona do oceny rozprawa doktorska mgr. Pauliny Ratajczyk bez wątpienia stanowi rozwiązanie problemu naukowego z obszaru nauk chemicznych i rozszerza stan wiedzy o właściwościach pochodnych PDI.

Badania podsumowane w rozprawie dowodzą, iż doktorantka jest doskonałą eksperymentalistką i potrafi samodzielnie planować i prowadzić badania naukowe. W chwili składania rozprawy doktorantka była laureatką diamentowego grantu, przyznanego w 2019 roku oraz współautorką 12 publikacji naukowych o międzynarodowym zasięgu (np.: w *ChemComm*, *Science Advances*, *Journal of Materials Chemistry C* czy *Chemistry, A European Journal*), co stanowi bardzo znaczący dorobek dla młodej naukownicy.

Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia ustawowe (tj. Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2024 r. poz. 1571 z późn. zm.) wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie pani mgr Pauliny Ratajczyk do dalszych etapów postępowania prowadzącego do uzyskania stopnia naukowego doktora nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne.

Anna Makal