



Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych K22/W03/D10

Wrocław, 20 sierpnia 2021

Prof. dr hab. inż.
Marek Samoć
Kierownik Katedry

Recenzja pracy doktorskiej mgr Karoliny Rachuty, zatytułowanej „Wpływ obecności atomu krzemu na właściwości spektroskopowe i fotofizyczne wybranych związków krzemooorganicznych”

1. Wstęp

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska dotyczy badań, przede wszystkim eksperymentalnych, pewnej grupy cząsteczek organicznych i krzemooorganicznych, wybranych tak, by uzyskać wiedzę na temat możliwości modyfikacji właściwości (przede wszystkim dotyczących luminescencji) takich połączeń poprzez wprowadzenie atomów krzemu. Tak więc szło tu o uzyskanie nowej wiedzy podstawowej, która mogłaby być użyta dla projektowania nowych molekuł i materiałów zawierających takie molekuły. Autorka rozprawy, uzasadniając wybór tematu, przywołuje możliwości zastosowań nowych luminoforów, przede wszystkim w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED), zwłaszcza dla uzyskania emisji w zakresie światła niebieskiego. Argumentuje we wstępie do pracy (str. 27), że „*istnieją już zadowolające czerwone i zielone diody OLED, ale nad niebieskimi organicznymi diodami elektroluminescencyjnymi nadal trwają prace badawcze*”. Nie negując potrzeby takich prac, które rzeczywiście nadal trwają, nie mogę się powstrzymać od refleksji, że pierwszym materiałem organicznym, w którym już w 1965 roku w National Research Council of Canada uzyskano niebieską elektroluminescencję, były kryształy antracenu (W. Helfrich, W.G. Schneider, „*Recombination Radiation in Anthracene Crystals*”, Phys. Rev. Lett. 14, 229 (1965)) i efekt ten obserwowałem również ja sam w badaniach prowadzonych nad takimi kryształami w trakcie mojej pracy doktorskiej. Jednak badania nad organicznymi diodami elektroluminescencyjnymi uzyskały impet dopiero po pionierskich pracach grupy Richarda Frienda nad elektroluminescencją cienkich warstw poli(p-fenylenowinyleny) wykonanych pod koniec lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku. Pomimo tej długiej, ponad pięćdziesięcioletniej historii badań, zgadzam się z autorką pracy doktorskiej, że niezbędne są dalsze systematyczne prace, w których zidentyfikuje się czynniki wpływające na luminescencję nowych, potencjalnych grup luminoforów, tak aby można było uzyskać ich optymalne właściwości.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Rozprawa doktorska mgr Rachuty została wykonana pod opieką promotora: prof. dr hab. Bronisława Marciniaka oraz promotora pomocniczego, którym była dr Małgorzata Bayda-Smykaj, w Pracowni Fizyki Chemicznej Wydziału Chemii UAM w Poznaniu. Autorka pracy dziękuje również dr Gordonowi L. Hug z University of Notre Dame za konsultacje naukowe, dr hab. Mariuszowi Majchrzakowi za syntezy badanych związków chemicznych oraz prof. dr hab. Jackowi Koputowi za obliczenia teoretyczne dotyczące badanych molekuł.

Praca liczy 202 strony, jest ustrukturowana w postaci 8 rozdziałów, w tym zestaw cytowanej literatury zawierający 102 pozycje, liczne podrozdziały, spis akronimów i oznaczeń użytych w rozprawie. Układ pracy jest tradycyjny: część literaturowa liczy ok. czterdziestu stron, używane techniki badawcze są zawarte w rozdziale 4 zatytułowanym „Część metodyczna”, opis wyników i ich dyskusja to około osiemdziesięciu stron. Liczne, starannie wykonane i dobrze dobrane rysunki (ponad 100) i tabele sprawiają, że pracę czyta się dobrze. Co prawda, miałem wrażenie, że niektóre diagramy przedstawione w części literaturowej nie są niezbędne (np. rys. 1, 2, 3,5) gdyż tylko podsumowują dane przedstawione już w sposób zupełnie jasny w tekście, ale jest to kwestia wyboru autora, które elementy prezentacji mocniej podkreślić. Nie mam zasadniczych uwag krytycznych co do zawartości części literaturowej, drobne uwagi przedstawiłem w Załączniku.

Rozdział 3, „Cel pracy” przedstawia skrótowo plan prac, który został przez autorkę podzielony na dwie części. W pierwszej części zamierzała ona porównać właściwości pewnych związków krzemooorganicznych i z ich analogami nie zawierającymi krzemu. W drugiej części planowano badanie diad: układów zawierających dwa różne chromofory połączonych za pomocą mostka krzemowego. Techniki eksperymentalne użyte w obu przypadkach są identyczne i są to standardowe techniki spektroskopowe, a więc głównie pomiary widm absorpcji i emisji, z uwzględnieniem efektów solwatochromowych (pkt. 1.i i 1.vi zawierają tę samą ideę). Pomiary stacjonarne zostały uzupełnione o badania czasowo-rozdzielcze, prowadzone przy użyciu techniki TCSPC (*time-correlated single-photon counting*) oraz, w obszarze nanosekundowym, poprzez pomiary absorpcji przejściowej. Rozdział 3 nie zawiera tej wiadomości, ale z dalszych części pracy wynika, że w pewnym przypadkach posiłkowano się też obliczeniami kwantowo-chemicznymi typu DFT.

Rozdział 4 podaje główne techniki stosowane w pracy i stosowane metody obliczeniowe. Nie znalazłem w tym rozdziale istotnych usterek wymagających komentarza.

Najobszerniejszą częścią rozprawy jest Rozdział 5, opisujący wyniki badań doktorantki. Rozdział ten zawiera w sobie cztery podrozdziały: 5.1 to badania pochodnych karbazolu, 5.2 dotyczy pochodnych bifenylu, 5.3 pochodnych pirenu, zaś 5.4 diad otrzymanych przez połączenie dwóch chromoforów mostkiem krzemowym. W każdym z tych podrozdziałów przedstawiono w systematyczny sposób wyniki eksperymentalne, a więc przede wszystkim widma absorpcji i emisji, wartości współczynników takich jak wydajność kwantowa emisji oraz stałe zaniku luminescencji. Autorka rozprawy stara się zinterpretować otrzymane wyniki na gruncie jakościowych przewidywań dotyczących możliwego wpływu poszczególnych czynników na właściwości fotofizyczne, a także podaje wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych, które mogą pozwolić na bardziej szczegółową interpretację. Może warto było tu nadmienić coś więcej na temat specyfiki obliczeń jakie zostały przeprowadzone. Na przykład dość istotne jest, że, jak dowiadujemy się z pracy K. Rachuta, M. Bayda-Smykaja, M. Majchrzak, J. Koput, B. Marciniak, *Emission properties of Si-based styryl-carbazole derivatives: Role of meta and para-vinyl substituents and silicon atom*, J. Lumin. 196, 57–63 (2018) obliczenia prowadzono przy użyciu pakietu Gaussian 09, a efekty rozpuszczalnikowe, bardzo istotne dla interpretacji charakteru stanów wzbudzonych, były badane przy użyciu modelu PCM (*polarizable continuum model*).

Nie wnikając tu w szczegóły dużej ilości otrzymanych przez doktorantkę interesujących danych, uważam, że jej praca wniosła istotny wkład w zrozumienie czynników wpływających na właściwości emisji światła wykazywane przez klasy połączeń, które wybrała do badań.

W trakcie obrony pracy chciałbym usłyszeć nieco więcej komentarzy na temat struktury poziomów energetycznych pochodnych bifenyli oraz pirenu w kontekście reguł wyboru dotyczących przejść promienistych. Dobrze znana reguła wyboru, zwana czasem regułą Laporte'a postuluje, że dozwolone mogą być tylko takie przejścia dipolowe, w których następuje zmiana parzystości. Gdyby cząsteczka bifenyli była płaska, miałyby środek symetrii i przejścia g-g byłyby niedozwolone. Symetria jest jednak złamana wskutek rotacji fenyli względem siebie (o około 38 stopni dla cząsteczki w próżni) wynikającej z przeszkód sterycznych. Chętnie usłyszałbym więcej rozważań dotyczących tego łamania symetrii i jego wpływu na rozszczepienie poziomów energetycznych i intensywności przejść absorpcyjnych i właściwości emisyjne. Czy cząsteczka bifenyli jest płaska w stanie wzbudzonym? Jak wyglądałyby wtedy jej poziomy energetyczne?

Z kolei w przypadku pirenu cząsteczka jest płaska i centrosymetryczna, ale ponoć symetria ta nie jest zachowana dla cząsteczki w stanie wzbudzonym. Jak to z kolei wpływa na widma absorpcyjne i emisyjne? Czy piren też ma „ukryte” przejścia absorpcyjne? Jak można je wykryć? Często mówi się o tzw. „ciemnych stanach”. Oczywiście podstawienie pirenu ma tu też istotne znaczenie w kontekście symetrii bądź jej braku.

Szczególnie interesujące wyniki otrzymano dla związków opisanych w podrozdziale 5.4 oraz publikacji: M. Bayda-Smykaj, K. Rachuta, G. L. Hug, M. Majchrzak, and B. Marciniak, *White Light from Dual Intramolecular Charge-Transfer Emission in a Silylene-Bridged Styrylcarbazole and Pyrene Dyad*, J. Phys. Chem. C 125, 12488 (2021). Oczywiście największe moje zainteresowanie wzbudził fakt, że otrzymana emisja pokrywa tu praktycznie cały zakres światła białego, co spowodowało, że doktorantka napisała w rozprawie „*związek ten... mógłby znaleźć zastosowanie w organicznych diodach elektroluminescencyjnych*.” (str. 176). To stwierdzenie skłania mnie do zadania kolejnego pytania kandydatce do stopnia doktora. Istnieje bowiem bardzo wiele trudności w zastosowaniu konkretnych luminoforów w układach typu OLED czy OLET (gdzie T to tranzystor). Chciałbym by doktorantka opowiedziała na obronie jakie trudności mogą tu wystąpić, biorąc pod uwagę stosowane obecnie technologie produkcji takich układów emitujących światło. Ale nawet w przypadku tylko oceny zdolności danego luminofora do emitowania światła „białego”, sam fakt że emisja pokrywa zakres widzialny to za mało. Jakie są ilościowe parametry do oceny takiej zdolności? Podpowiem tu, że zazwyczaj ocenia się samą wydajność kwantową emisji, ale również i inne parametry wynikające z tego jak urządzenia optyczne w które każdy z nas jest wyposażony (oczy) reagują na światło. Tak więc dobrze by było, by ocenić emisję obserwowaną przez doktorantkę w kontekście tzw. diagramu CIE, „temperatury barwy” (CCT = correlated colour temperature) oraz współczynnika oddawania barw (CRI = colour rendering index).

W rozdziale 6, „Podsumowanie i wnioski” doktorantka wylicza najważniejsze swoje osiągnięcia. Podsumowanie to jest napisane w sposób rzetelny, wszystkie najważniejsze wyniki przedstawione w rozdziale 5 zostały tu uwzględnione. Zabrakło mi może tylko krótkiej refleksji nad obecnym stanem badań i nad ewentualnymi wskazówkami co do rozwinięcia ich w przyszłości.

Wyniki otrzymane w pracy doktorskiej były podstawą czterech publikacji w poważnych czasopismach, dwie publikacje ukazały się w PhysChemChemPhys i po jednej w J. Phys. Chem C i w Journal of Luminescence. Zestaw autorów tych prac jest we wszystkich przypadkach bardzo podobny i wynika on logicznie z współpracy, i z opieki merytorycznej, o których doktorantka pisze w rozprawie. Podkreślę, że w trzech przypadkach doktorantka jest pierwszym autorem publikacji, a w jednym drugim autorem. Uważam, że jest to poważny dorobek naukowy.

3.

Podsumowanie

Obowiązkiem recenzenta jest krytyczne przyjrzenie się zawartości rozprawy doktorskiej i dokonanie oceny, która powinna wziąć pod uwagę wymagania ustawowe. Tzw. Ustawa 2.0 precyzuje:

Art. 187. 1. Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej.

• 2. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, oryginalne rozwiązanie w zakresie zastosowania wyników własnych badań naukowych w sferze gospodarczej lub społecznej albo oryginalne dokonanie artystyczne.

Nie ma tu istotnych różnic w porównaniu z obowiązującymi wcześniej przepisami. Art. 13. Ustawy z dn. 14 marca 2003 o stopniach naukowych etc. (który jest powołany w piśmie Wydziału Chemii UAM dotyczącym sporządzenia tej recenzji) stwierdzał, że „Rozprawa doktorska, ... powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub oryginalne rozwiązanie problemu w oparciu o opracowanie projektowe, konstrukcyjne, technologiczne, lub oryginalne dokonanie artystyczne, oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej”. W gruncie rzeczy idzie o ocenę, czy praca kandydata do stopnia naukowego spełnia wymogi by być uznana za pracę naukową i czy kandydat otrzymał te wyniki samodzielnie. Co do tego drugiego wymogu mam pewne obiekcje. Na etapie doktoratu początkujący naukowiec na pewno musi otrzymywać pomoc od swojego promotora (lub promotorów), idee zawarte w celu pracy doktorskiej (tzw. „tezie”) niekoniecznie muszą pochodzić od samego doktoranta, często też również i wyniki zawarte w rozprawie doktorskiej mogą pochodzić z współpracy naukowej, w którą jest zaangażowane więcej osób. W moim przekonaniu przyznanie doktoratu to uznanie, że młody naukowiec jest już na takim etapie, że powierzyć mu można prowadzenie badań naukowych, z pełnym przekonaniem, że badania te będą prowadzone na najwyższym możliwym poziomie, z pełnym uwzględnieniem istniejącej wiedzy i technik badawczych. Natomiast pełna samodzielność naukowa to jednak etap późniejszy.

Wracając do ocenianej rozprawy doktorskiej mgr Rachuty. Mam pełne przekonanie, że wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej dowodzą dojrzałości kandydatki do prowadzenia dalszej działalności naukowej. Opanowała ona rozmaite techniki badawcze, potrafi wyniki tych badań interpretować w oparciu o dane literaturowe oraz o zaawansowaną wiedzę podstawową i wnioskować o właściwościach badanych układów. Moja opinia o jakości wyników przedstawionych w rozprawie doktorskiej jest oparta o moją własną ich ocenę, ale również o fakt, że te wyniki były też ocenione przez recenzentów publikacji, które zostały przedstawione przez doktorantkę jako będące związane z jej rozprawą.

Biorąc pod uwagę przedstawione opinie, wnioskuję więc o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Rachuty do publicznej obrony. Biorąc pod uwagę wysoką jakość otrzymanych wyników, ich oryginalność i fakt opublikowania tych wyników w czterech artykułach, które ukazały się w cenionych przez środowisko naukowe spektroskopistów czasopismach, wnioskuję również o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Rachuty.

M. Sawicz

Załącznik 1:

Uwagi szczegółowe i drobne usterki pracy.

Strona 27: „... dopiero w 2014 roku naukowcom... udało się otrzymać niebieską nieorganiczną diodę LED...”

Niebieskie diody produkowano już w latach 90-tych XX wieku, natomiast w 2014 przyznano za wynalezienie tych diod nagrodę Nobla.

Strona 41: Tabela 3: W ostatniej kolumnie podano wartości przerwy HOMO – LUMO w eV dla szeregu molekuł. Wartości te, otrzymane jak mniemam z półempirycznych obliczeń PM3, są znacznie zawyżone. Np. dla antracenu podano 7.229 eV, gdy wartość eksperymentalna to około 3.6 eV.

Strona 45: „Może występować... gdy odległość pomiędzy donorem (D) a akceptorem (A) jest duża”.

Nieprecyzyjne stwierdzenie. Zazwyczaj promień Foerstera to kilka nm, a powyżej 10 nm procesu już się praktycznie nie obserwuje.

Strona 49 i inne: „Emisja charge-transferowa (CT) jest emisją ze stanu charge-transferowego...”

Uważam tego typu spolszczenie angielskich terminów za bardzo niezgrabne. Np. „emisja typu charge transfer” brzmiałoby lepiej.

Strona 85 (i inne): „W widmie absorpcji... pasmo... zostało wyznaczone za pomocą funkcji Gaussian”.

Nieprecyzyjne stwierdzenie. Jak rozumiem, dokonano rozkładu krzywej opisującej widmo na sumę funkcji gaussowskich, co pozwoliło na wyznaczenie położenia maksimów odpowiednich przejść.

Strona 87: „triplet-tryplet...” powtarzające się literówki.

Strona 111: „rozłożono na pasma składowe za pomocą Gaussiana”: jak powyżej

Strona 132: „... w absorpcję i emisję zaangażowane są inne przejścia...”

To stwierdzenie jest zbyt ogólne. W przypadku molekuł jest tak zawsze. Ale tu chodzi chyba o inne poziomy elektronowe, a nie tylko oscylacyjne.

Strona 148: „... nie są przejściami wzbronionymi, ponieważ siły oscylatora dla tych przejść są większe od 0...”

Trochę zbyt kategoryczne sformułowanie. Wyznaczane eksperymentalnie siły oscylatora mogą być większe od zera (choć nadal niskie) również i dla przejść, które są formalnie zabronione, np. ze względu na sprzężenia, oddziaływania międzycząsteczkowe (choćby kolizje) itd.

M. Samoz

Załącznik 2

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Rachuty.

Mgr Karolina Rachuta przedstawiła pracę doktorską zatytułowaną „Wpływ obecności atomu krzemu na właściwości spektroskopowe i fotofizyczne wybranych związków krzemoorganicznych”, która została wykonana pod opieką promotora: prof. dr hab. Bronisława Marciniaka oraz promotora pomocniczego, którym była dr Małgorzata Bayda-Smykaj, w Pracowni Fizyki Chemicznej Wydziału Chemii UAM w Poznaniu. Autorka pracy dziękuje również dr Gordonowi L. Hug z University of Notre Dame za konsultacje naukowe, dr hab. Mariuszowi Majchrzakowi za syntezę badanych związków chemicznych oraz prof. dr hab. Jackowi Koputowi za obliczenia teoretyczne dotyczące badanych molekuł.

Zgodnie z przesłanym mi Zarządzeniem nr 3/2021 Dziekana Wydziału Chemii UAM w sprawie procedury wyróżniania rozpraw doktorskich, chciałbym zgłosić formalny wniosek o wyróżnienie tej rozprawy.

Mgr Rachuta podjęła próbę określenia czynników wpływających na właściwości luminescencyjne połączeń krzemoorganicznych, poprzez systematyczne badania spektroskopii wybranych modelowych układów. Badane były cztery typy molekuł: pochodne karbazolu, pochodne bifenylu, pochodne pirenu oraz diady otrzymane przez połączenie dwóch chromoforów mostkiem krzemowym. Ten wybór tematyki pracy doktorskiej był interesujący, ze względu na znaczenie omawianych luminoforów w zastosowaniach w elektronice organicznej, przede wszystkim jako składników organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED). Mimo iż praca doktorantki ma charakter podstawowy, a więc jej celem było uzyskanie nowych informacji na temat właściwości pewnych klas połączeń zawierających atomy krzemu, autorka rozprawy odniosła się jednak w niej również i do możliwości zastosowań takich molekuł. Wyważenie tych dwóch aspektów: intencji by wzbogacić wiedzę ogólną dotyczącą luminoforów krzemoorganicznych oraz dyskusji na temat potencjalnych zastosowań, nie było rzeczą łatwą. Moim zdaniem, autorka rozprawy potrafiła znaleźć tu właściwe proporcje.

Praca doktorska jest napisana bardzo dobrze, jej układ jest przejrzysty, nie znalazłem żadnych istotnych potknięć autorki. W recenzji podkreśliłem między innymi starannie wykonane rysunki, dobrze ilustrujące otrzymane wyniki.

Dla wniosku o wyróżnienie pracy bardzo istotna jest waga naukowa otrzymanych wyników. Są one w pełni oryginalne, są nie są tylko udokładnieniem już istniejącej wiedzy, ale przynoszą nowe perspektywy dla projektowania użytecznych materiałów luminescencyjnych poprzez wprowadzanie podstawników lub mostków krzemowych do organicznych cząsteczek o znanych właściwościach dotyczących ich emisji światła.

Wysoką wagę naukową otrzymanych wyników podkreśla fakt opublikowania ich w czterech oryginalnych artykułach, które ukazały się w poważnych czasopismach: dwie publikacje ukazały się w PhysChemChemPhys i po jednej w J. Phys. Chem C i w Journal of Luminescence. Z mojego doświadczenia jako recenzenta i promotora prac doktorskich wynika, że tego typu wykorzystanie wyników doktoratu jest udziałem tylko najlepszych doktorantów i wymaga oczywiście bardzo dobrej współpracy doktoranta z promotorem (w tym wypadku promotorem i promotorem pomocniczym). Zazwyczaj współautorami takich prac, które rozważa się jako podstawę do wyróżnienia rozprawy, są doktorant, promotor i, jeśli taki istnieje, promotor pomocniczy. W obecnym przypadku jednak, całkiem uzasadnione jest, że wśród współautorów występują również osoby, które wniosły istotny i niezbędny wkład do pracy doktorskiej i do publikacji: przede wszystkim dostarczenie materiału do badań i

specjalistyczne obliczenia kwantowo-chemiczne. Obecność tych współautorów w publikacjach w żadnym stopniu nie umniejsza kluczowej roli, jaką w ich powstaniu miała doktorantka.

Biorąc wszystkie powyższe argumenty po uwagę, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Karoliny Rachuty.

M. Sawcz