

**Prof. Krzysztof Winkler**  
**Wydział Chemii**  
**Uniwersytet w Białymstoku**

Białystok, 3 października 2022 r.

**Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr inż. Aleksandry Nygi**  
***„Charakterystyka układów donorowo-akceptorowych jako materiałów***  
***do optoelektroniki organicznej”***

Obowiązkiem każdego recenzenta w przewodzie doktorskim jest rzetelna i wnikliwa ocena pracy, dostrzeżenie zarówno jej pozytywnych aspektów jak i problemów wymagających wyjaśnienia czy dodatkowej dyskusji. Dokonując merytorycznej oceny pracy Pani Aleksandry Nygi nie miałem żadnych kłopotów w dostrzeżeniu i podkreśleniu jej znaczącej wartości naukowej. Wiele wysiłku wymagało natomiast dostrzeżenie aspektów wymagających dyskusji i dodatkowych wyjaśnień.

Praca doktorska Pani Nygi opiera się na jednej przeglądowej pracy oraz czterech artykułach oryginalnych. Są to prace wieloautorskie. We wszystkich tych publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem i jej znaczący wkład w powstanie tych prac nie budzi wątpliwości. Tematyka artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej mieści się w zakresie zagadnień związanych z badaniem nowych układów donorowo-akceptorowych i ich wykorzystaniu w optoelektronice organicznej. Jest to tematyka szeroko badana i bardzo aktualna. Na podkreślenie zasługuje zatem fakt, że mimo znacznej konkurencji udało się promotorom rozprawy doktorskiej w osobie prof. dr hab. inż. Przemysława Daty oraz promotora pomocniczego dr hab. inż. Agaty Blachy-Grzechnik, jak i Doktorantce zaproponować nowe interesujące układy spełniające wymogi stawiane w tytule pracy. Artykuł opublikowany w *Chemistry Communication* 58 (2022) 5889-5892 jest szczególnie interesujący. Dotyczy on syntezy i badania właściwości fotofizycznych triad donor-akceptor-donor, w których organiczne związki germanu stanowiły centra donorowe. Połączenia te wykazują wielofunkcyjny charakter obejmujący właściwości fluorescencyjne zależne od temperatury, środowiska i formy krystalicznej. Autorzy tej pracy wytworzyli urządzenie OLED oraz ustalili

mechanizm i kinetykę przejść energetycznych prowadzących do termicznie aktywowanej fluorescencji w zakresie zielonej barwy światła.

Dwa kolejne artykuły przedstawiają możliwości wykorzystania układów opartych na pochodnych fulerenów do fotokatalicznego tworzenia tlenu singletowego. W pracy opublikowanej w *Applied Surface Science* 525 (2020) 146594 autorzy badają warstwy tworzone na powierzchni elektrody w procesie kopolimeryzacji 2,5-diselenofen-2'-ylotiofenowej pochodnej fulerenu oraz bis-selenofenu. Koncepcja pracy nie jest nowa. Wcześniej prowadzone były podobne badania dla układu tworzonego w wyniku kopolimeryzacji tritiofenowych pochodnych fulerenu oraz fenylovej pochodnej tritiofenu (*Journal of Electroanalytical Chemistry* 772 (2016) 103-109). Praca ta skupia się jednak na badaniu wzajemnego oddziaływania klatek fulerenowych i tworzeniu klasterów w stałej fazie polimerowej. W 2019 r. opublikowana została też praca dotycząca fotokatalicznej aktywności polimeru tritiofenowej pochodnej  $C_{60}$  (*Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019) 25915-25924). Bardzo podobny charakter tej publikacji oraz artykułu włączonego do recenzowanej rozprawy doktorskiej obniża trochę wartość nowatorską badań przedstawionych w artykule współautorstwa pani Nygi. Badania Doktorantki dotyczą zagadnień związanych z generowaniem tlenu singletowego przy udziale kopolimeru diselenofenylotiofenowej pochodnej fulerenu oraz bis-selenofenu osadzonego na powierzchni elektrody. Autorzy pokazują, że odpowiedni dobór składu warstwy kopolimerowej może w istotny sposób wpływać na wydajność procesu fotogenerowania tlenu singletowego. W omawianej publikacji brakuje mi jednak systematycznych prac nad strukturą tworzonych układów w zależności od składu warstwy kopolimerowej. Badania strukturalne metodami skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, nie mówiąc o skaningowej mikroskopii tunelowej czy mikroskopii sił atomowych byłyby mile widziane. Poza tym procesy elektrodowe w zakresie potencjałów redukcji sieci fulerenowych mogą być też źródłem informacji o strukturze tworzących się warstw. Wyjaśnienia wymaga również sposób obliczania gęstości sieci fulerenowych w warstwach polimerowych. Metoda zaproponowana w pracy zakłada 100 %-we wydajności procesu redukcji sieci fulerenowych. Jakie są na to dowody? Myślę, że przedstawienie zależności prądów redukcji struktur fulerenowych wbudowanych w sieć polimerową od szybkości polaryzacji oraz od grubości warstwy polimerowej mogłyby przynajmniej pośrednio potwierdzić trafność założonej hipotezy o 100 %-owej wydajności procesu redukcji ugrupowań fulerenowych w polimerze. Te moje uwagi są raczej sugestią na przyszłe badania a nie krytyką pracy, którą oceniam bardzo pozytywnie.

Podobnym zagadnieniom związanym z generowaniem tlenu singletowego poświęcona jest praca opublikowana w *Materials Advances* 3 (2022) 2063-2069. W tym artykule warstwa składająca się z kompozytu pochodnej C<sub>60</sub> PCBM oraz poly(3-heksylotiofenu) wykorzystywana była jako fotoaktywna warstwa przy produkcji tlenu singletowego. Podobnie jak w poprzednio omawianej publikacji, ustalono optymalny skład warstwy zapewniający najwyższą wydajność tworzenia tlenu. W publikacji podane są wartości kwantowej wydajności tworzenia tlenu dla warstw o składzie PCBM:P3HT równych 1:2, 1:1, 2:1, obserwując w tym szeregu ciągły wzrost wydajności tworzenia tlenu. Czy dalszy wzrost zawartości PCBM nie prowadzi do podwyższenia efektywności tego fotokatalitycznego procesu? Byłbym również dość ostrożny z definiowaniem stałej szybkości w Tabeli 2 jako stałej szybkości utleniania DHN za pomocą tlenu singletowego. Szybkość tej reakcji zależy od stężenia utleniacza w warstwie reakcyjnej. Stężenie <sup>1</sup>O<sub>2</sub> zależy natomiast od szybkości procesu fotokatalitycznego. Czy szybkość tego procesu zdecydowanie przewyższa szybkość pierwszego etapu procesu utleniania DHN? No i na koniec omawiania tej publikacji tradycyjna uwaga, która pojawiła się przy omawianiu pracy poprzedniej. Badane procesy fotokatalityczne zależą od budowy warstwy absorbującej światło. Celowe byłoby zatem zbadanie morfologii i struktury warstw technikami wspomnianymi powyżej. Takie prace, prowadzone dla struktur zawierających PCBM i P3HT stosowanych w ogniwach słonecznych, pozwoliły zoptymalizować warunki absorpcji promieniowania słonecznego nie tylko ze względu na skład warstwy ale również ze względu na ich morfologię.

Ostatnia oryginalna publikacja włączona w skład rozprawy doktorskiej (*Materials* 14 (2021) 3093) dotyczy tworzenia warstw wykazujących właściwości bakteriobójcze. Proces tworzenia takich warstw na powierzchniach szklanych obejmował ich wstępną modyfikację aminopropylotrietyloksykrzemianami, a następnie przyłączenie, za pośrednictwem łącznika, fotouczulacza, którym był barwnik Azur A oraz aminowa pochodna tetrafenylporfiryny. Każdy etap modyfikacji kontrolowany był techniką XPS oraz spektroskopią ramanowską. Reaktywne formy tlenu generowane za pomocą takich struktur wykazywały właściwości bakteriobójcze w stosunku do bakterii *Escherichia coli*. Ta stosunkowo mniej ciekawa praca, w być może nieobiektywnej ocenie entuzjasty chemii fulerenów, ma jednak duży potencjał praktycznego zastosowania. Zaproponowana modyfikacja szkła może być z powodzeniem stosowana w wielu obszarach życia wymagających sterylnych warunków. Otwiera ona też szeroki obszar badań obejmujący wykorzystanie innych układów fotouczulających.

Pracę doktorską Pani Aleksandry Nygi uzupełnia bardzo obszerny przegląd na temat tworzenia, właściwości i wykorzystania tlenu singletowego, który został przyjęty do druku przez *Applied Materials Today*. Może on stanowić dobry wstęp do omówionych przeze mnie artykułów oryginalnych wchodzących w skład rozprawy.

Prace oryginalne i przegląd tworzące rozprawę doktorską poprzedzone zostały rozdziałem wprowadzającym czytelnika w zagadnienia przedstawione w recenzowanej pracy. Miło zaskoczyła mnie treść tej części rozprawy. Oczekiwałem powtórzeń, głównie z pracy przeglądowej i jeszcze raz opisu wyników badań przedstawionych w pracach oryginalnych. Pani Nyga w rozdziale tym, oprócz oczywiście ogólnego omówienia osiągnięć swoich badań, prezentuje wyniki uzupełniających prac, które nie znalazły miejsca w publikacjach oryginalnych. Przykładem może być opis wyników badań elektrochemicznej polimeryzacji układów zawierających akceptorowe ugrupowanie dibenzofenazenu i jego germanowych, krzemianowych oraz fosforowych pochodnych. Autorka przedstawia też wyniki prac dotyczące generowania tlenu singletowego przy udziale spolimeryzowanych warstw germanowej pochodnej dibenzofenazyny. Ten wprowadzający rozdział napisany jest bardzo ciekawie. Oczywiście Autorka nie ustrzegła się kilku pomyłek, czy błędów redakcyjnych. Na przykład w podpisie do Rysunku 10-tego, panel A przedstawia proces utleniania, natomiast drugi z paneli obrazuje procesy redukcji polimeru. W Tabeli 1 powinno być PCBM<sub>60</sub>. Te pomyłki są jednak nieliczne.

Podsumowując, bardzo wysoko oceniam merytoryczną wartość prezentowanych wyników badań i ich interpretację. Jeszcze raz podkreślam, że we wszystkich pracach wchodzących w skład rozprawy doktorskiej Pani Aleksandra Nyga jest pierwszym autorem, a deklarowany przez Nią udział w powstaniu tych prac jest znaczący. Chciałbym nadmienić, że prace wchodzące w skład rozprawy doktorskiej pokazują, że Kandydatka potrafi zaprojektować układy, których badania wnoszą znaczący wkład, szczególnie w poznanie procesów fotokatalitycznego tworzenia tlenu singletowego. Co prawda, wkradło się nieco rutyny w te prace, ale artykuły prezentujące wyniki są ciekawie napisane i ten pewien schematyzm w badaniach można Autorce wybaczyć. Wyniki prac Pani Nygi zostały opublikowane w liczących się czasopismach naukowych, posiadających bardzo wysokie współczynniki IF. Nie opieram swojej oceny na analizie wskaźników bibliometrycznych publikacji tworzących rozprawę doktorską, uważam jednakże, że tak dobry dorobek zasługuje na bardzo wysoką ocenę.

Stwierdzam zatem, że praca doktorska Pani mgr inż. Aleksandry Nygi zatytułowana „*Charakterystyka układów donorowo-akceptorowych jako materiałów do optoelektroniki organicznej*” spełnia ustawowe wymagania określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. 2003 nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Aleksandry Nygi do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ze względu na merytoryczną wartość pracy, a szczególnie syntezę i badanie nowych układów o właściwościach fluorescencyjnych i fotokatalitycznych wnioskuję o jej wyróżnienie. Spełniony jest również warunek o znaczącym dorobku naukowym obejmującym co najmniej 4 prace opublikowane w czasopismach z listy JCR o łącznym IF przekraczającym 10, stawiany przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej rozprawom doktorskim, które mogą zostać wyróżnione.

Krzysztof Winkler