



prof. dr hab. Irena Kulszewicz-Bajer

Warszawa, 4.01.2021 r.

Wydział Chemiczny

Politechnika Warszawska

Ocena osiągnięcia naukowego pt.

**„Nowe materiały π -sprężone oparte na układach donorowo-akceptorowych
do zastosowań w optoelektronice”**

oraz dorobku naukowego dr. inż. Przemysława Ledwonía

w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Dr inż. Przemysław Ledwoń jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Stopień magistra inżyniera uzyskał w 2009 r. na podstawie pracy dyplomowej pt. *Wpływ domieszek chemicznych na właściwości elektryczne i optyczne pochodnych tertiofenu podstawionego grupą fenyłowinyłową i alkoksylową* wykonanej pod kierunkiem prof. Mieczysława Łapkowskiego. Po ukończeniu studiów magisterskich został uczestnikiem studium doktoranckiego na Politechnice Śląskiej kontynuując podjętą wcześniej tematykę związaną z badaniem związków skoniugowanych. Wynikiem działalności badawczej w tym okresie była rozprawa doktorska pt. *Badania właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych meta podstawionych arylobenzenów* wykonana również pod kierunkiem prof. Łapkowskiego. Tytuł doktora nauk chemicznych uzyskał w 2013 r. Od 2014 r. był zatrudniony początkowo jako asystent, później adiunkt na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Dr Ledwoń po ukończeniu doktoratu odbył staże naukowe w Politechnice Lwowskiej na Ukrainie, na Uniwersytecie Wollongong w Australii oraz na Uniwersytecie Sao Paulo w Brazylii. Uczestniczył też w realizacji projektów międzynarodowych takich jak *Functionalized biopolymers for application in molecular electronics and photonics* realizowanego ze środków 7. Programu Ramowego UE FP7/2007-2013 oraz *Multicoloured ambipolar conducting polymers for single polymer optoelectronic devices* UE PIRSES GA-2013-612670.

Ocena dorobku naukowego

Na dorobek publikacyjny dr. Ledwonია składa się **36** oryginalnych prac naukowych, z czego **28** prac ukazało się po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. Artykuły, które nie zostały ujęte jako „osiągnięcie habilitacyjne”, były publikowane w prestiżowych czasopismach takich jak *Journal of Materials Chemistry C* (2), *Electrochimica Acta* (6), *Dyes and Pigments* (2), *Polymers* (2), *Inorganic Chemistry*, *Dalton Transactions* i innych. Przy czym można zauważyć, że Habilitant nie był szczególnie przywiązany do czasopisma danego typu. Spośród prac opublikowanych i nie ujętych jako „osiągnięcie habilitacyjne” dr Ledwoń 5 razy był autorem korespondencyjnym oraz 5 razy pierwszym autorem, co wskazuje na istotny wkład Autora w powstanie artykułów. Sumaryczny współczynnik oddziaływania (IF) opublikowanych prac wynosi **131,213**, co daje wysoką średnią **3,64** na publikację. Prace były dotychczas cytowane **235** razy (bez autocytowań, według bazy Scopus), indeks Hirscha wynosi **11**. Wyniki swoich badań dr Ledwoń prezentował także na konferencjach międzynarodowych i krajowych w formie 6 referatów oraz 7 plakatów jako autor prezentujący. Zestawienie parametrów bibliometrycznych wskazuje, że dr Ledwoń jest twórczym i aktywnym naukowcem.

Dr Ledwoń umiejętnie też zdobywał fundusze na działalność badawczą. Był kierownikiem 3 projektów badawczych, tj. Preludium i Sonata (finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki) oraz Iventus Plus (finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego). Był także wykonawcą w 4 projektach finansowanych przez NCN oraz Komisję Europejską w ramach 7. Programu Ramowego.

Habilitant odbywał zagraniczne staże krótkoterminowe, prowadząc badania na Politechnice Lwowskiej na Ukrainie, na Uniwersytecie Wollongong w Australii oraz na Uniwersytecie Sao Paulo w Brazylii. Na szczególną uwagę zasługuje współpraca z naukowcami zagranicznymi takimi jak prof. Juozas Grazulevicius oraz dr Dmytro Volyniuk (Kaunas University of Technology), prof. Pavlo Stakhira (Lviv Polytechnic National University), prof. Hans Agren (KTH Royal Institute of Technology), dr. Vladyslav Cherpak (University of Colorado), dr Paweł Wagner (University of Wollongong). Dr Ledwoń prowadził też aktywną współpracę z ośrodkami krajowymi, prowadząc badania między innymi z dr Gabriellą Wiosną-Sałygą oraz dr. Marianem Chapranem (Politechnika Łódzka), dr. Pawłem Nitschke (Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, PAN), prof. Zofią Lipkowską (Instytut Chemii Organicznej PAN),

Dorobek naukowy dr. Przemysława Ledwonია oceniam bardzo wysoko. Spełnia on znakomicie kryteria stawiane osobom ubiegającym się o tytuł doktora habilitowanego.

Ocena osiągnięcia habilitacyjnego zatytułowanego „Nowe materiały π -sprężone oparte na układach donorowo-akceptorowych do zastosowań w optoelektronice”

Podstawą wniosku habilitacyjnego dr. inż. Przemysława Ledwonია jest cykl **10** spójnych tematycznie artykułów opublikowanych w latach 2016 – 2020 odpowiednio w *Journal of*

Materials Chemistry C (1), *Nanomaterials* (1), *Dyes and Pigments* (2), *Polymers* (1), *Macromolecules* (1), *Journal of Photochemistry & Photobiology A* (1), *Electrochimica Acta* (2), *Organic Electronics* (1). Łączny współczynnik oddziaływania (IF) wyniósł **44,997**. Habilitant nie podaje liczby cytowań odnośnych prac, jednak należy stwierdzić, że 6 artykułów ukazało się w 2019 i 2020 r, co może powodować niewielką dotychczasową ich cytowalność. We wszystkich pracach dr Ledwoń był autorem korespondencyjnym. Załączone w dokumentacji oświadczenia Habilitanta i współautorów publikacji nie pozostawiają wątpliwości, że dr Ledwoń był głównym autorem koncepcji badawczych i głównym jej realizatorem. Ponadto należy zauważyć, że charakter badań począwszy od syntezy organicznej poprzez obliczenia kwantowo-mechaniczne i charakterystykę fizykochemiczną, po wykonanie urządzeń testowych wymaga współdziałania specjalistów różnych dziedzin, a efektywne nawiązanie współpracy i koordynowanie badań stanowi dużą zaletę Habilitanta.

Już ta wstępna analiza bibliometryczna pozwala na stwierdzenie, że dorobek dr. Ledwonია jest znaczący, co więcej, zrealizowany w ciągu zaledwie 5 lat.

Przedmiotem badań dr. Ledwonია były skoniugowane związki organiczne o charakterze półprzewodnikowym. Zainteresowanie tego typu materiałami wiąże się z ich potencjalnym zastosowaniem w nowoczesnych urządzeniach elektronicznych, w których mogą zastąpić klasyczne półprzewodniki nieorganiczne. Półprzewodniki organiczne charakteryzują się pożądanymi cechami takimi jak na przykład rozpuszczalność, elastyczność, mała gęstość, mogą więc zastąpić materiały konwencjonalne. W ostatnich latach powstała nowa dziedzina zwana "elektroniką molekularną" wykorzystująca organiczne materiały półprzewodnikowe w urządzeniach elektronicznych. Należy zaznaczyć, że niektóre półprzewodniki organiczne stosowane są już na skalę przemysłową, szczególnie jako luminofory organiczne używane w diodach elektroluminescencyjnych. Organiczne półprzewodniki badane są również jako warstwy aktywne w tranzystorach polowych lub urządzeniach fotowoltaicznych. Chociaż doniesienia literaturowe związane z tą klasą związków są niezwykle bogate, nie wszystkie kryteria związane z budową chemiczną determinującą właściwości fizykochemiczne są w pełni poznane. Dlatego też tematyka podjęta przez Habilitanta, dotycząca badania wpływu budowy chemicznej związków organicznych na ich właściwości, wpisuje się doskonale w ten niezwykle istotny nurt poszukiwań. Dr Ledwoń skupił się na badaniu związków o budowie donor-akceptor ze względu na możliwość modyfikacji położenia poziomów HOMO i LUMO poprzez dobór odpowiednich jednostek budulcowych, co z kolei wpływa na szerokość przerwy energetycznej oraz transport nośników ładunku i w efekcie determinuje potencjalne zastosowanie w urządzeniach elektronicznych. Przy projektowaniu nowych związków skoniugowanych Habilitant rozważał korelacje między budową chemiczną a właściwościami fizykochemicznymi i użytkowymi. Zasadniczą domeną badań Habilitanta była wnikliwa analiza właściwości elektrochemicznych i optycznych. Posłużył się przy tym technikami spektroskopowymi, elektrochemicznymi i spektroelektrochemicznymi, stosując spektroskopie EPR i UV-Vis sprzężone z procesami elektrochemicznymi. Nowe związki zostały kolejno testowane w urządzeniach takich jak diody elektroluminescencyjne, ogniwa fotowoltaiczne, urządzenia elektrochromowe i fotoczułacz do generacji tlenu singletowego.

W swoich pracach dr Ledwoń skoncentrował się głównie na:

- badaniu oddziaływania związku skoniugowanego na impuls optyczny lub elektryczny,
- badaniu generacji nośników ładunku w procesach utleniania lub redukcji i analizie ich delokalizacji w strukturze związku.

Poznanie charakterystyki fizykochemicznej nowych półprzewodników organicznych determinuje ich możliwości aplikacyjne w urządzeniach elektronicznych takich jak diody elektroluminescencyjne lub ogniwa fotowoltaiczne.

Rozpatrując właściwości luminescencyjne i reakcję półprzewodnika na impulsy optyczny lub elektryczny Habilitant zajął się typową dla tego typu poszukiwań klasą związków, mianowicie związkami typu donor-akceptor-donor.

Publikacje **P1-P4** związane są z syntezą i badaniem właściwości fizykochemicznych luminoforów organicznych zawierających różne akceptory oraz jednostki karbazolowe w segmencie donorowym. Przy czym w związkach opisanych w pracach **P1-P3** jednostka karbazolowa była połączona z akceptorem poprzez jednostkę skoniugowaną (tiofen lub winylotiofen), zaś w pracy **P4** przedstawiono pochodne, w których aminokarbazol był połączony bezpośrednio z akceptorem (1,3,5-triazyną). Zastosowanie akceptorów organicznych o różnym powinowactwie elektronowym wpływało na modyfikację poziomu LUMO związku finalnego. Natomiast wybór karbazolu, zaproponowany przez Habilitanta, jako jednostki budulcowej części donorowej był niewątpliwie związany z dużą energią dysocjacji wiązania karbazol – segment sprzężony, co warunkuje stabilność chemiczną i termiczną. Co więcej, zwykle pochodne karbazolu charakteryzują się dużą wydajnością fotoemisji, co dodatkowo zwiększa zainteresowanie tego typu pochodnymi jako związkami o interesujących właściwościach emisyjnych. Właściwości optyczne otrzymanych nowych pochodnych były badane w testowych diodach elektroluminescencyjnych. W przypadku pochodnej zawierającej benzotiadiazol (**P1**) Habilitant uzyskał emisję światła czerwonego, co jest szczególnie interesujące ze względu na zastosowanie tego typu diod w telekomunikacji. Zmieniając natomiast rodzaj akceptora dr Ledwoń uzyskał emisję światła od zielonego do bliskiej podczerwieni (od 565 do 765 nm) (**P2**). Stosunkowo niska wydajność zewnętrzna testowanych diod była związana z wygaszaniem spowodowanym aglomeracją luminoforu. Interpretacja uzyskanych wyników jest racjonalna, aczkolwiek wydaje się, że w widmach absorpcyjnych pasmo o niższej energii należałoby przypisać przejściu o charakterze „charge transfer” nie zaś jak podają Autorzy „originated mainly from an π -conjugated system involving the acceptor moiety”. Jak wynika z danych przedstawionych przez Herberta Meiera (Angewandte Chemie Int. Ed, 2005, 44, 2482) takie pasmo jest typowe dla związków typu donor-akceptor i ulega przesunięciu batochromowemu wraz z wydłużeniem koniugacji. Badane związki są niewątpliwie bardzo interesujące ze względu na zmniejszenie szerokości przerwy energetycznej, dzięki czemu możliwe było uzyskanie emisji światła w zakresie niskich energii. Szkoda jednak, że Habilitant nie mógł zmierzyć widm fosforescencji badanych związków w niskiej temperaturze (rzędu 5 K), co pozwoliłoby na określenie położenia poziomu trypletowego i wyznaczenie różnicy energii między poziomem singletowym a trypletowym, ΔE_{S-T} . Interesujące byłoby także stwierdzenie czy łącznik skoniugowany (winylokarbazol) pomiędzy donorem a akceptorem wpływa na rozprzestrzenianie poziomów HOMO i LUMO w strukturze cząsteczki. Zwykle łącznik

skoniugowany powoduje częściowe pokrywanie się obu orbitali w obszarze łącznika, co przyczynia się do wzrostu stałej siłowej oscylatora i zwiększenie współczynnika absorpcji. Taką zależność Habilitant obserwował w przypadku pochodnych chinoksaliny, zawierających łączniki skoniugowane o różnej długości (**P3**). Dla serii tych związków stwierdzono wzrost intensywności pasm absorpcyjnych wraz z wydłużeniem koniugacji łącznika. Natomiast odwrotną zależność zarejestrowano w przypadku wydajności kwantowej fotofluorescencji, co mogło być spowodowane wygaszaniem poprzez zwiększenie populacji nieradiacyjnych stanów trypletowych. Habilitant stwierdził także, że związek o wydłużonej koniugacji może generować ekscymery, tworząc dimery stabilne w stanie S_1 . Stabilność dimerów wynikała z planarnej struktury związku w stanie wzbudzonym i oddziaływań międzymolekularnych. Interesujące było otrzymanie diody elektroluminescencyjnej z matrycą ekscypleksową i pochodną chinoksaliny o wydłużonej koniugacji wykazującej dużą jasność rzędu 20 tys. Cd/m^2 . Wyniki eksperymentalne zostały wzbogacone obliczeniami DFT. Jest to niewątpliwie najbardziej dojrzała praca.

Dr Ledwoń badał także właściwości luminescencyjne pochodnych 1,3,5-triazyny o różnej liczbie podstawników aminokarbazolowych (**P4**). Stwierdził nieznaczny wpływ liczby donorów na charakter widm absorpcyjnych, zaś istotny na charakter widm emisyjnych. Zaskakującym był fakt lokalizacji zarówno orbitali HOMO jak i LUMO na segmencie aminokarbazolowym, co Habilitant wiązał z efektem indukcyjnym grup aminowych połączonych bezpośrednio z triazyną. Także te badania były zwieńczone otrzymaniem diody z matrycą ekscypleksową.

Odmienna była natomiast charakterystyka fizykochemiczna tienylowych pochodnych 1,2,4-triazyny (**P9**). Habilitant wykazał, że połączenie dwóch jednostek triazyny prowadzi do znacznego obniżenia wartości powinowactwa elektronowego, sytuując taki rdzeń wśród silnych akceptorów elektronów. Konsekwencją niskiej wartości powinowactwa elektronowego była lokalizacja anionorodników umiejscowionych głównie w rdzeniu akceptorowym. Z drugiej strony jednak obecność bis-triazyny zmniejszała niemal o połowę wydajność kwantową emisji w porównaniu z wydajnością wyznaczoną dla pochodnych z pojedynczym rdzeniem triazynowym. Wskazywało to na konieczność bardzo wnikliwego analizowania różnych efektów związanych z wyborem jednostek budulcowych a wpływających na właściwości związku finalnego.

Zjawiskiem odwrotnym do elektroluminescencji jest proces fotowoltaiczny. W tym przypadku istotnymi problemami badawczymi, które należy rozważyć projektując nowe materiały półprzewodnikowe są: absorpcja światła w zakresie widzialnym, tworzenie ekscytonów, dysocjacja na wolne nośniki ładunku i ich transport w materiale ogniwa fotowoltaicznego. Ponieważ dysocjacja ekscytonu zachodzi na granicy akceptor - donor, bardzo istotny jest dobór odpowiednich materiałów tworzących złącze p-n o odpowiedniej różnicy energii pomiędzy poziomami HOMO i LUMO donora i akceptora. Dr Ledwoń zaproponował bardzo ciekawe podejście do tego zagadnienia, mianowicie zastosowanie polimeru skoniugowanego typu donor-akceptor odpowiadającego części donorowej ogniwa oraz dołączenie poprzez łącznik alifatyczny typowego organicznego akceptora elektronów. Dzięki takiemu rozwiązaniu heterozłącze mogło tworzyć się w obrębie jednego łańcucha. Wynikiem tej koncepcji były polimery badane i opisane w publikacji **P5**, a więc polimery

skoniugowane zawierające akceptory, takie jak naftalenodiimid lub perylenodiimid, dołączone w postaci łańcuchów bocznych. Zarówno charakter widm absorpcyjnych jak i wyznaczone wartości powinowactwa elektronowego i potencjału jonizacji nowych polimerów wskazywały na możliwość ich zastosowania w ogniwach fotowoltaicznych. Jednak ogniwa takie charakteryzowały się bardzo niskimi wydajnościami konwersji mocy. Wydaje się, że potrzebne byłyby badania morfologii warstwy przy użyciu AFM lub TEM, aby określić warunki tworzenia odpowiednich struktur. Obecność dwóch pasm absorpcji ok. 500 nm w widmie polimeru zawierającego perylenodiimid jest obiecująca i wskazywałaby na częściową krystalizację lub przynajmniej uporządkowanie planarnych segmentów łańcucha. Nie wiem czy prace nad tego typu polimerami są nadal prowadzone, lecz wydaje się, że niezbędne byłoby głębsze przeanalizowanie morfologii i uporządkowania warstwy aktywnej. Nie zmienia to walorów przedstawionej koncepcji tworzenia heterozłącza na bazie jednego materiału i sądzę, że powinno być kontynuowane.

W kolejnej pracy dotyczącej materiałów fotowoltaicznych dr Ledwoń zmienił podejście i badał polimery zawierające naftalenodiimid w łańcuchu głównym (P8). Jako jednostki donorowe stosował karbazol, fluoren, piren oraz binaftyl. Charakter widm absorpcyjnych był typowy dla tego typu polimerów z charakterystycznym pasmem CT w zakresie 400 - 650 nm. Również parametry ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem nowych polimerów oraz poli(3-heksylotiofenu) były typowe. Na uwagę natomiast zasługuje wnikliwe zbadanie procesów redukcji przy użyciu metod elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych, w tym przy użyciu EPR *in situ*. Habilitant stwierdził, że procesy redukcji przebiegają stopniowo, a nośniki ładunku są zlokalizowane w jednostkach akceptorowych. Możliwa jest delokalizacja anionorodników poprzez tworzenie π agregatów między jednostkami naftalenodiimidów sąsiednich łańcuchów. Ten wniosek jest szczególnie istotny ze względu na zastosowanie polimerów tego typu w ogniwach fotowoltaicznych, gdyż wskazuje na możliwość transportu międzyłańcuchowego nośników ładunku.

Dr Ledwoń wykazał również, że badane przez Niego związki skoniugowane, zwłaszcza te zawierające silne akceptory wykazują bardzo interesujące właściwości elektrochemiczne i mogą być użyte jako materiały do innych zastosowań niż diody lub ogniwa fotowoltaiczne. I tak makromonomery polimerów opisanych w publikacji P5, zawierające naftaleno- i perylenodiimidy, posłużyły Habilitantowi do analizy właściwości elektrochromowych (P6). Makromonomery ulegały polimeryzacji elektrochemicznej i w zależności od stopnia utlenienia lub redukcji wykazywały efekt multielektrochromowy. Na podkreślenie zasługuje rozszerzenie palety obserwowanych barw poprzez dołączenie poprzez łącznik alkilowy silnych akceptorów. Wskutek tego barwa polimeru była związana z utlenieniem łańcucha głównego lub redukcją akceptora w łańcuchu bocznym. Dr Ledwoń wskazał na możliwość zwielokrotnienia efektu elektrochromowego poprzez stosowanie polimerów o niezależnych procesach redoks w łańcuchu głównym od tych w łańcuchu bocznym.

Niewątpliwie ciekawą alternatywą zastosowania polimerów skoniugowanych zawierających silne akceptory takie jak perylenodiimidy w łańcuchu bocznym była fotogeneracja tlenu singletowego, opisana w publikacji P7. Habilitant wykazał, że wzbudzenie perylenodiimidu prowadzi do wytwarzania reaktywnego tlenu singletowego, zaś cienkie warstwy tego typu polimerów mogą być stosowane jako katalizatory w procesach przemysłowych. Szkoda, że w pracy nie przedstawiono stabilności termicznej użytych

materiałów. Być może zagadnienie generacji tlenu singletowego i jego stosowania w teranostyce będzie kontynuowane przez Habilitanta, aczkolwiek wówczas należałoby zmodyfikować budowę chemiczną polimeru skoniugowanego, aby przesunąć widmo absorpcji w kierunku NIR.

Podsumowując dorobek dr. Ledwonina przedstawiony jako "osiągnięcie habilitacyjne" uważam, że opublikowane prace wnoszą istotny wkład w poznanie korelacji między budową chemiczną organicznego półprzewodnika a jego właściwościami fizykochemicznymi. Co więcej Habilitant wykazał możliwość zastosowania badanych przez siebie związków jako materiałów elektronicznych. Za szczególnie znaczące uważam uzyskanie diody elektroluminescencyjnej świecącej w zakresie czerwieni i bliskiej podczerwieni, co jest pożądane w urządzeniach telekomunikacyjnych. Niewątpliwie ciekawym podejściem było także zastosowanie organicznych akceptorów do generacji tlenu singletowego.

Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Działalność dydaktyczna dr. Ledwonina związana była z macierzystym Wydziałem. Był promotorem czterech prac inżynierskich oraz trzech prac magisterskich. Sprawował także opiekę nad studentami prowadzącymi prace badawcze w ramach Studenckiego Koła Naukowego Chemików. Prowadził wykłady dla studentów kierunku Technologia Chemiczna takie jak *Katalizatory i kataliza homo- i heterogeniczna*, *Kataliza i procesy katalityczne*, *Związki metaloorganiczne w syntezie chemicznej*, *Smart polymers*, *Współczesne trendy w technologii chemicznej*.

Dr Ledwoń aktywnie zdobywał środki finansowe na realizację badań naukowych. Między innymi był kierownikiem trzech projektów badawczych oraz wykonawcą w kilku projektach realizowanych w zespole prof. Łapkowskiego. Uczestniczył w realizacji dwóch projektów międzynarodowych.

Dr Ledwoń brał także udział w działaniach popularyzujących naukę, między innymi w dniach otwartych Politechniki Śląskiej oraz w wydarzeniu *Śląsk Maturzystom*.

Stwierdzam, że dorobek dydaktyczny, popularyzatorski i organizacyjny Kandydata spełnia standardy stawiane w przewodach habilitacyjnych.

Podsumowanie

Z całym przekonaniem stwierdzam, że dorobek naukowy i osiągnięcie habilitacyjne dr. inż. Przemysława Ledwonina całkowicie spełniają wymagania ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki według art. 219 ust. 1 pkt 2 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (j.t. Dz. U. 2020 r. poz. 85, z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o nadanie dr. inż. Przemysławowi Ledwoninowi stopnia naukowego doktora habilitowanego nauk chemicznych.

Podpisano odręcznie przez autora