

Warszawa, 19.12.2025

Dr hab. inż. Agnieszka Łękawa-Raus
Centrum Zaawansowanych Materiałów
i Technologii CEZAMAT
ul. Poleczki 19,
02-822 Warszawa

Recenzja rozprawy doktorskiej
pt. „**Właściwości agregacyjne wybranych pochodnych ftalocyjanin i diketopirolopiroli w układach objętościowych i cienkich warstwach**”
autorstwa mgr inż. Alicji Teodory Stachowiak

Recenzja została przygotowana w odpowiedzi na pismo DF-63/91/2025

1. Informacje ogólne o kandydatce

Mgr inż. Alicja Teodora Stachowiak jest doktorantką na Politechnice Poznańskiej, na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej. Przesłana dokumentacja nie wskazuje, aby autorka ubiegała się wcześniej o nadanie stopnia doktora.

Autorka wyróżnia się znaczącym dorobkiem naukowym w odniesieniu do swojego etapu kariery naukowej. Jest współautorką 10 publikacji naukowych w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym w tym sześciu za 100 pkt MNiSW. W trzech z tych publikacji jest pierwszym autorem. W jej dorobku znajdują się również publikacje przygotowane we współpracy z naukowcami z zagranicy.

Doktorantka była do tej pory kierownikiem 2 statutowych projektów badawczych: „Badanie wpływu geometrii alkilowej grupy funkcyjnej na właściwości spektroeletrochemiczne diketopirolopiroli w cienkich warstwach Langmuira” 0512/SBAD/6213 (2022) oraz „Badania właściwości struktury elektronowej wybranych barwników ftalocyjaninowych w postaci roztworów i cienkich warstw” 06/62/DSMK/6207 (2018) oraz wykonawcą w 2 statutowych projektach badawczych „Analiza przejść fazowych ZnO, ZnO:Cu, ZnO:Pb wytwarzanych metodą Sol-Gel pod kątem zastosowań w elektronice neuromorficznej” 0511/SBAD/0018 oraz „Wytwarzanie i charakteryzacja cienkich warstw tlenku cynku domieszkowanego donorowo metodą spin-coatingu molekularnych” - 06/65/DSMK/0010 (2018).

W czasie realizacji doktoratu mgr inż. A. Stachowiak odbyła również 3 tygodniowy staż w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemii, Politechniki Warszawskiej (2018). Autorka ma również w swoim dorobku 4 wystąpienia na konferencjach międzynarodowych oraz 5 na konferencjach krajowych, w tym 3 prezentacje ustne i 6 plakatowych.

2. Informacje ogólne o rozprawie doktorskiej

Przedstawiona przez mgr inż. Alicję Stachowiak rozprawa doktorska zatytułowana „Właściwości agregacyjne wybranych pochodnych ftalocyjanin i diketopirolopiroli w układach objętościowych i cienkich warstwach” została przygotowana w formie cyklu publikacji. Na cykl składają się cztery artykuły naukowe:

[AS1] **A. Stachowiak**, K. Kędzierski, B. Barszcz, K. Kotwica, D. Wróbel, Determination of phthalocyanines energy gaps based on spectroscopic and electrochemical studies and DFT calculations, *Journal of Molecular Liquids*, 341, 2021, 116800

[AS2] A. Biadasz, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, **A. Stachowiak**, B. Barszcz, H. Y. Jeong, T.-D. Kim, The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer, *Journal of Molecular Liquids*, 285, 2019, 598

[AS3] **A. Stachowiak**, K. Kędzierski, K. Rytel, A. Dudkowiak, Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part I – Langmuir layer study, *Journal of Molecular Liquids*, 391, 2023, 123236

[AS4] **A. Stachowiak**, Kamil Kędzierski, Karol Rytel, Alina Dudkowiak, Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part II – Spectroscopic study, *Journal of Molecular Liquids*, 409, 2024, 125422

W publikacjach [A1], [A3] i [A4] mgr inż. Stachowiak jest pierwszym autorem. Oświadczenia o wkładzie Doktorantki znajdujące się na stronie 20 rozprawy oraz oświadczenia pozostałych autorów (s. 165-175) wskazują na kluczowy wkład Pani Stachowiak w opublikowane prace pierwszoautorskie i znaczący wkład w pracę [A2]

Cykl publikacji został poprzedzony 67 stronicowym przewodnikiem po rozprawie, który zawiera spis treści, spis skrótów, streszczenie w języku polskim i abstrakt w języku angielskim, spis treści, listę publikacji, wstęp, opis formy rozprawy doktorskiej, opis materiałów i metod, opis wyników badań wraz z dyskusją, podsumowanie, spis literatury, pełne teksty publikacji wraz z materiałami dodatkowymi, oświadczenia współautorów, opis dorobku naukowego doktorantki oraz podziękowania.

Uważam, że układ pracy pozwala na ocenę osiągnięcia naukowego doktorantki.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Praca doktorska podejmuje problematykę agregacji i organizacji molekularnej organicznych barwników – ftalocyjanin (Pc) oraz diketopirolopiroli (DPP) – w roztworach, monowarstwach Langmuira oraz cienkich warstwach na podłożach oraz wpływu zjawisk agregacji na właściwości optoelektroniczne badanych materiałów. Pc i DPP to barwniki organiczne znane od lat i szeroko stosowane w przemyśle jako pigmenty o wysokiej stabilności termicznej i chemicznej. Jednocześnie są to związki o dużym potencjale wdrożeniowym w obszarze elektroniki organicznej, m.in. w ogniwach fotowoltaicznych, tranzystorach i sensorach. Jednak trudności związane z agregacją i kontrolą organizacji tych cząsteczek w cienkich warstwach powodują, że właściwości optoelektroniczne takich układów mogą być trudne do przewidzenia, niejednorodne i słabo powtarzalne, co stanowi barierę dla ich zastosowania przemysłowego. Praca mgr inż. Stachowiak stanowi próbę odpowiedzi na te wyzwania poprzez badanie procesu agregacji i organizacji molekularnej wybranych Pc i DPP w monowarstwach Langmuira tworzonych na granicy faz powietrze–woda, porównawczo z układami objętościowymi (w rozpuszczalnikach organicznych), a także w warstwach przenoszonych na podłoża stałe metodami Langmuira–Blodgetta (LB), Langmuira–Schaefera (LS) oraz metodą kroplową. Zastosowanie szerokiego zestawu technik spektroskopowych, mikroskopowych i elektrochemicznych, wspartych modelowaniem kwantowym z wykorzystaniem teorii funkcjonatu gęstości (DFT), pozwoliło na pogłębienie wiedzy o zależnościach między strukturą molekularną, a właściwościami optoelektronicznymi cienkich warstw ftalocyjanin oraz diketopirolopiroli.

We wstępie pracy autorka przedstawia wykres prezentujący liczbę artykułów naukowych dotyczących procesów agregacji molekularnej, oraz badań nad ftalocyjaninami oraz diketopirolopirolami. Wskazujący na duże zainteresowanie środowiska naukowego tymi tematami. Następnie wyjaśnia jak zbudowane są ftalocyjaniny i diketopirolopirole, obrazując i podstawowe struktury na Rys. 1.2. W tym miejscu warto zwrócić uwagę na drobny mankament pracy, jakim jest brak legendy wyjaśniającej znaczenie kolorów przypisanych atomom poszczególnych pierwiastków. Choć autorka posługuje się powszechnie stosowaną konwencją kolorystyczną CPK, należy pamiętać, że nie jest ona obligatoryjna ani w pełni ustandaryzowana, dlatego obecność legendy byłaby wskazana.

W dalszej części wstępu doktorantka przedstawia przegląd literatury dotyczący mechanizmów agregacji, form agregacyjnych oraz głównych założeń i ograniczeń teorii agregatów molekularnych wykorzystywanych w aktualnej literaturze do analizy właściwości agregatów Pc i DPP, tj. klasycznej teorii Kashy oraz teorii zaproponowanej przez Hestanda i Spano. Następnie autorka przedstawia grupy barwników organicznych wybranych do badań. W pracy [AS1] badane były ftalocyjaniny, które różniły się typem skompleksowanego jonu centralnego (grupą atomów) oraz strukturą podstawników peryferyjnych. W pracy [AS2] skupiono się na pochodnych DPP, w których zmodyfikowane było rozmieszczenie łańcuchów alkilowych (struktury symetryczne i niesymetryczne). Z kolei w pracach [AS3] i [AS4] pochodne DPP różniły się stopniem rozgałęzienia łańcuchów alkilowych w pozycjach bocznych, przy jednoczesnym zachowaniu symetrycznej budowy cząsteczki.

Na zakończenie Wstępu autorka przedstawiła tematykę pracy. W tym miejscu brakuje jednak wyraźnego wskazania konkretnych luk badawczych oraz precyzyjnego określenia (z odpowiednimi odniesieniami do literatury), które obszary zostały już dobrze rozpoznane, i które podejścia czy techniki badawcze zostały wcześniej sprawdzone. W oparciu o taką analizę należałoby następnie dodać rozdział zawierający konkretne cele pracy, nowe pomysły badawcze (np. nowe techniki) oraz zakres badań. Zdaję sobie sprawę, że autorka przygotowała przewodnik po publikacjach, a nie klasyczną monograficzną rozprawę doktorską, jednak w obecnym kształcie bardzo trudno jest jednoznacznie określić, co stanowi element nowości, jaki obszar pozostawał dotąd niezbadany i jakie było kluczowe pytanie badawcze. Informacje te są obecnie rozproszone między streszczeniem, wstępem, rozdziałem z wynikami i ich interpretacją oraz podsumowaniem, co znacząco utrudnia ocenę pracy.

Jako przykład – z przeglądu literatury nie wynika jednoznacznie, dlaczego do badań doktorantka wybrała akurat metodę Langmuira? Czy jest to najczęściej stosowana metoda w literaturze? Najbardziej obiecująca pod względem zastosowań? Czy rozważane były również inne techniki cienkowarstwowe, takie jak spin-coating, natrysk czy aerosol-jet?

W Rozdziale 2 doktorantka przedstawiła formę rozprawy doktorskiej. Zawiera ona wykaz publikacji, na podstawie których powstała praca, oraz opis wkładu autorki w poszczególne artykuły. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że doktorantka przeprowadziła zarówno badania eksperymentalne, jak i obliczenia z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (DFT). Świadczy to o szerokim zakresie kompetencji autorki oraz umiejętnym łączeniu metod doświadczalnych z modelowaniem teoretycznym.

Rozdział 3 zawiera listę materiałów wykorzystanych w badaniach, krótki opis aparatury służącej do nanoszenia warstw oraz metod ich charakteryzacji. Przedstawiono również informacje na temat zastosowanego oprogramowania oraz typów funkcjonałów używanych w obliczeniach DFT.

Rozdział 4 przedstawia wyniki badań opublikowanych w pracach [AS1–AS4], a także dodatkowe, niepublikowane wcześniej wyniki eksperymentalne i obliczeniowe, uzupełnione o pogłębioną analizę danych oraz interpretację rezultatów.

Podrozdział 4.1 dotyczy pracy [A1], w której zbadano zachowanie czterech ftalocyjanin w zawiesinach, warstwach Langmuira oraz po ich przeniesieniu na podłoża stałe metodą powlekania kroplowego. Celem badań było określenie, w jaki sposób rodzaj atomu centralnego i podstawników peryferyjnych wpływa na wielkość przerwy energetycznej oraz energie poziomów HOMO i LUMO. W pracy połączono analizę spektroskopii UV-Vis oraz pomiary voltamperometrii cyklicznej. Uzupełnieniem badań doświadczalnych były obliczenia DFT dla cząsteczek izolowanych oraz układów z solwentami, pozwalające ocenić wartości przerw energetycznych. Analiza wyników wskazuje, że struktura chemiczna ftalocyjanin istotnie wpływa na położenie poziomów HOMO i LUMO, jak również na wartość przerwy energetycznej.

Rozdział 4.1 rozprawy doktorskiej rozszerza problematykę poruszaną w pracy [A1] o szczegółową analizę właściwości agregacyjnych, opartą na teorii Kashy. Mgr inż. A. Stachowiak wykazuje, że zarówno struktura molekularna barwników, jak i oddziaływania z solwentem, podłożem oraz zastosowana metoda tworzenia warstw mają wpływ na typ powstających agregatów, co z kolei bezpośrednio oddziałuje na wcześniej analizowaną przerwę energetyczną.

W rozdziale 4.2 autorka przedstawia wyniki badań przedstawionych w pracy [AS2]. Praca ta skupia się na organizacji molekularnej pochodnych diketopirolopiroli (DPP) w roztworach, monowarstwach Langmuira oraz po przeniesieniu ich na podłoża metodą Langmuir-Blodgett'a. W pracy porównano dwie pochodne DPP różniące się symetrią przyłączenia łańcuchów alkilowych do rdzenia cząsteczki (symetryczną i asymetryczną), a następnie zbadano wpływ domieszki ciekłego kryształu 8CB (4-oktylo-4'-cyjanobifenylu) na ich właściwości spektroskopowe i organizację molekularną. Wykazano, że dodatki 8CB znacząco poprawiają stabilność warstw asymetrycznych DPP na granicy faz powietrze-woda natomiast w przypadku DPP symetrycznych redukują agregację i poprawiają jednorodność filmu po przeniesieniu na podłoże stałe. Obserwacje wskazują również, że obecność ciekłego kryształu indukuje formowanie agregatów typu J w warstwach DPP. W pracy zastosowano komplementarne techniki eksperymentalne (izotermie, UV-Vis spektroskopia, AFM, mikroskopia konfokalna) co pozwoliło ocenić tendencje do agregacji i przewidywać typy uporządkowania cząsteczek (H/J).

W pracy doktorskiej badania te zostały uzupełnione o analizę warstw wytworzonych metodą powlekania kroplowego. Autorka przeprowadziła również pogłębioną analizę procesów agregacyjnych w oparciu o teorie Kashy oraz Hastanda i Spano wykazując, że ww. teorie agregacji okazują się niewystarczające do spójnej interpretacji wyników eksperymentalnych dla badanych układów.

W Rozdziale 4.3 opisano wyniki pracy [AS3], w której analizowano DPP zawierające łańcuchy alkilowe w pozycjach terminalnych i bocznych. Charakteryzowały się one symetrycznym przyłączeniem podstawników bocznych, ale różniły się ich strukturą przestrzenną (prostą lub rozgałęzioną). Barwniki te badane były w warstwach Langmuira oraz po przeniesieniu metodą Langmuira-Schaefera na podłoże stałe. Analiza izoterm, mikroskopia w kącie Brewstera, pomiary potencjału powierzchniowego oraz obliczenia DFT wykazały, że nawet niewielkie różnice w budowie cząsteczek prowadzą do istotnych zmian w agregacji i stabilności warstw. W pracy wykazano, że cząsteczki z prostymi łańcuchami tworzyły bardziej stabilne i uporządkowane warstwy. Dodatkowo badania za pomocą mikroskopii konfokalnej potwierdziły, że nawet niewielka zmiana w przestrzennej strukturze bocznych łańcuchów alkilowych wpływa istotnie na organizację cienkiej warstwy.

Te same pochodne DPP były następnie badane w publikacji [AS4] omawianej w Rozdziale 4.4, gdzie skoncentrowano się na ich zachowaniu w roztworze, monowarstwach Langmuira oraz cienkich warstwach wykonanych metodą Langmuira-Schaefera oraz metodą kroplową. Analizę rozpoczętą w pracy [AS3] pogłębiono o spektroskopię absorpcyjną (również z użyciem światła spolaryzowanego), mikroskopię fluorescencyjną, techniki Langmuira oraz obliczenia z wykorzystaniem teorii funkcjonału

gęstości zależnej od czasu (TD-DFT). Wskazano, że różnice w budowie bocznych łańcuchów (proste vs. rozgałęzione) istotnie wpływają na sposób organizacji cząsteczek już na etapie roztworu, co przekłada się na ich zachowanie w warstwach na granicy faz.

W pracy doktorskiej autorka rozszerza dyskusję wyników o ich analizę przy pomocy teorii Kashy oraz Hastanda i Spano, wskazując na ograniczenia obydwu podejść teoretycznych w wyjaśnieniu właściwości agregacyjnych barwników DPP. Pokazuje również różnice pomiędzy przerwą energetyczną obliczoną metodą DFT, a przerwą optyczną wyznaczoną w roztworze i różnych warstwach, wskazując na wpływ struktury cząsteczki, jej oddziaływania z solwentem oraz agregacji na wartość przerwy.

Powyższe prace dostarczają istotnych danych na temat organizacji molekularnej barwników organicznych w cienkich warstwach i może mieć znaczenie aplikacyjne przy projektowaniu materiałów aktywnych dla optoelektroniki. Niewątpliwym atutem rozprawy jest połączenie podejścia eksperymentalnego z modelowaniem teoretycznym, co znacząco przyczynia się do interpretacji zaobserwowanych zjawisk. Nadal jednak punktem odniesienia pozostają głównie modele empiryczne i półempiryczne. W tym kontekście warto byłoby rozważyć wykorzystanie bardziej zaawansowanych symulacji multiskalowych, obejmujących większą liczbę cząsteczek oraz ich interakcje z rozpuszczalnikami. Obecnie dostępne zasoby obliczeniowe superkomputerów umożliwiają wykonywanie obliczeń dla złożonych układów molekularnych. Dodatkowo, proces agregacji mógłby być analizowany za pomocą symulacji dynamiki molekularnej, które pozwalają odwzorować samoorganizację cząsteczek. Warto również zwrócić uwagę na rosnące możliwości, jakie oferuje modelowanie wspierane sztuczną inteligencją.

Rozdział 5 stanowi podsumowanie rozprawy doktorskiej. Autorka przedstawiła w nim główne wnioski oraz najważniejsze osiągnięcia wynikające zarówno z badań i analiz zaprezentowanych w publikacjach [AS1–AS4], jak i z dodatkowych treści zawartych w przewodniku po pracy. Warto zwrócić uwagę na fakt, że artykuły składające się na cykl powstawały na przestrzeni kilku lat, co wyraźnie przekłada się na rosnącą dojrzałość analizy i coraz głębszą interpretację uzyskiwanych wyników. W tej części pracy należałoby dodatkowo wskazać możliwe kierunki dalszych badań. Myślę, że doktorntka bazując na swoim doświadczeniu mogłaby zaproponować optymalną metodologię badania agregacji i organizacji molekularnej w cienkich warstwach. Cennym uzupełnieniem mogłoby być również przygotowanie artykułu naukowego poświęconego metodologii badania zjawisk agregacyjnych (podsumowującego analizę przeprowadzoną w przewodniku po pracy), który ukazałby ograniczenia klasycznych modeli teoretycznych i wskazał potencjalne kierunki rozwoju.

Główne uwagi merytoryczne i edytorskie

1. Brak wyraźnego zdefiniowania luk badawczych. W zakończeniu Wstępu nie wskazano jednoznacznie, które obszary tematyczne są już dobrze rozpoznane, a które pozostają nieopracowane.
2. Brakuje osobnego rozdziału lub wyraźnej części pracy zawierającej konkretne cele badawcze, hipotezy lub nowe propozycje metodologiczne.
3. Z przeglądu literatury nie wynika jasno, dlaczego wybrano metodę Langmuira do badania cienkich warstw. Warto byłoby porównać tę metodę z innymi technikami cienkowarstwowymi (np. spin-coating, spray-coating, aerosol-jet) pod kątem częstości stosowania lub potencjału aplikacyjnego.
4. Choć połączenie badań eksperymentalnych z obliczeniami DFT jest dużym atutem pracy, analiza nadal opiera się głównie na modelach empirycznych i półempirycznych. Wskazana byłoby zaplanowanie rozbudowy modelowania o symulacje multiskalowe (obejmujące wiele cząsteczek i oddziaływania z otoczeniem), w tym dynamikę molekularną.

5. Rozdział 5 zawiera poprawne podsumowanie, ale nie proponuje dalszych kierunków badań. Tutaj warto byłoby również wskazać, które techniki, okazały się najbardziej przydatne i co należałoby rozwinąć w przyszłości. Dobrym pomysłem byłoby przygotowanie artykułu podsumowującego analizę metodologiczną badań nad agregacją, z uwzględnieniem ograniczeń obecnych teorii (Kashy, Hestand i Spano) oraz propozycjami ich rozwoju.
6. Rys. 1.2 brak legendy wyjaśniającej kolory atomów.

3. Podsumowanie

Przedstawiona rozprawa doktorska podejmuje istotny i ambitny problem naukowy, związany z procesami agregacji barwników organicznych. Jest to temat budzący duże zainteresowanie w międzynarodowym środowisku naukowym, ponieważ barwniki organiczne są obiecującymi materiałami do zastosowań w optoelektronice, ale procesy agregacji znacząco wpływają na ich właściwości. Mgr inż. Alicja Stachowiak w swojej pracy pokazuje, że nawet subtelne zmiany w strukturze cząsteczki, oddziaływanie z rozpuszczalnikami oraz sposób wytwarzania cienkich warstw mogą istotnie wpływać na sposób organizacji barwników w cienkich warstwach. Przeprowadza przy tym szereg badań, które mogą przyczynić się zarówno do lepszego zrozumienia tych zjawisk, jak i do skuteczniejszego projektowania funkcjonalnych warstw barwników. Część teoretyczna rozprawy świadczy o wysokim poziomie wiedzy doktorantki w zakresie inżynierii materiałowej. Dodatkowym atutem pracy jest umiejętne połączenie badań eksperymentalnych z modelowaniem teoretycznym. Umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez kandydatkę oceniam jako w pełni adekwatne do jej etapu rozwoju kariery naukowej. Zaprezentowane badania stanowią wartościowy wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria Materiałowa.

Pomimo wskazanych powyżej niedociągnięć jednoznacznie oceniam pracę pozytywnie. W opinii recenzentki rozprawa doktorska mgr inż. Alicji Teodory Stachowiak spełnia wymagania art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. Z 2022r. Poz.574 z późn. zm.).