

Gliwice, 29.10.2025 r.

Prof. dr hab. inż. Jerzy Bodzenta

Politechnika Śląska, Instytut Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktyczne

ul. Konarskiego 22B, p. 113

44-100 Gliwice

**Recenzja pracy doktorskiej
mgr inż. Alicji Teodory Stachowiak**

**pod tytułem „Właściwości agregacyjne wybranych pochodnych ftalocyjanin
i diketopirolopiroli w układach objętościowych i cienkich warstwach”**

przygotowanej pod kierunkiem:

prof. dr hab. Aliny Dudkowiak – promotora,

dr. inż. Kamila Kędzierskiego – promotora pomocniczego.

1. Podstawa opracowania

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Poznańskiej. Podstawą zlecenia była uchwała wymienionej Rady Dyscypliny z dnia 27 czerwca 2025 r.

Podstawę prawną sporządzenia recenzji stanowi art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późniejszymi zmianami).

Opinia dotycząca przedmiotowej rozprawy doktorskiej zawiera następujące elementy:

- 1) Charakterystyka i opis rozprawy.
- 2) Ocena wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie inżynieria materiałowa;
- 3) Ocena wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktorantkę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora;
- 4) Ocena wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.
- 5) Wniosek końcowy.

2. Charakterystyka i opis rozprawy

Przesłana do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Alicji Stachowiak liczy 182 strony. Rozprawę stanowi zbiór czterech artykułów naukowych, opublikowanych w *Journal of Molecular Liquids* w latach 2019-2024. Doktorantka zamieściła przedruk artykułów wraz

z materiałami uzupełniającymi w rozdziale 6. Rozdział ten jest poprzedzony częścią wstępną obejmującą: spis skrótów, streszczenia w języku polskim i angielskim, a także rozdziały 1-5, będące swego rodzaju przewodnikiem po zbiorze artykułów, które stanowią właściwą rozprawę.

We Wstępie (Rozdział 1., 7 stron) wskazano na szerokie możliwości zastosowania barwników organicznych w różnych obszarach nauki i techniki. Zwrócono uwagę na znaczenie procesów agregacji cząstek barwnika na jego właściwości fotofizyczne. Procesy agregacji są szeroko badane, o czym świadczy duża liczba publikacji poświęconych tej tematyce. Następnie scharakteryzowano dwie grupy barwników wybrane do badań. Są to cztery pochodne ftalocyjaniny oraz cztery diketopirolopirole o różnej strukturze. Skupiono się na możliwościach modyfikacji ich właściwości poprzez przyłączanie grup funkcyjnych, a w przypadku ftalocyjanin, również wybór jonu centralnego.

Kolejna część wstępu to krótka charakteryzacja procesów agregacji. Opisano możliwe sposoby tworzenia się agregatów, zacytowano prace dotyczące teorii procesów agregacji molekularnej i wybrane publikacje, w których opisano wyniki badań procesów agregacyjnych. Następnie nieco szerzej opisano teorię Kashy, która dotyczy tworzenia się agregatów molekularnych. Zwrócono uwagę na uproszczony charakter tej teorii i scharakteryzowano prace Hestanda i Spano, stanowiące jej rozwinięcie.

Dalej zamieszczono informacje o materiałach wybranych do badań. Wskazano, których materiałów i jakich badań dotyczą poszczególne publikacje tworzące zbiór. Zwrócono uwagę, że we wskazanych publikacjach skupiono się nie tylko na procesach agregacji zachodzących w roztworach, ale również na strukturach agregacyjnych, które występują w cienkich warstwach barwników.

W końcowej części Wstępu sformułowano cel badań: „Zaplanowane badania i interpretacja ich wyników miały na celu włączenie się w dyskusję i pogłębienie wiedzy na temat procesów organizacji molekularnej wybranych barwników w układach o różnej złożoności, tworzenia określonego typu agregatów i ich wpływu na właściwości optoelektroniczne, co może mieć istotne znaczenie dla ich potencjalnych możliwości aplikacyjnych”. Rozdział kończy krótkie podsumowanie wyników.

Rozdział 2. (2 strony), zatytułowany „Forma rozprawy doktorskiej”, zawiera dane bibliograficzne artykułów składających się na rozprawę wraz z krótkim opisem wkładu Doktorantki w poszczególne prace.

W Rozdziale 3. (2 strony) zamieszczono szczegółowe informacje o pochodzeniu materiałów użytych do badań, oprogramowaniu wykorzystanym do obliczeń kwantowo-mechanicznych oraz wykorzystanej aparaturze pomiarowej i miejscu wykonania badań.

Rozdział 4. „Wyniki badań i ich interpretacja” został podzielony na cztery podrozdziały, które odpowiadają czterem publikacjom tworzącym zbiór będący rozprawą dokorską. Podrozdział 4.1 zatytułowany „Właściwości agregacyjne wybranych ftalocyjanin w układach o różnym stopniu złożoności” odpowiada publikacji [AS1]: A. Stachowiak, K. Kędziński, 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. Wszystkie zamieszczone w nim rysunki zostały opracowane na potrzeby podrozdziału. Jedynie rys. 4.1.4 ma odpowiednik w oryginalnym artykule. Nowe są również tabele 4.1.2 i 4.1.3. Tak więc podrozdział nie jest rozszerzonym streszczeniem publikacji, ale stanowi samodzielne opracowanie, znacząco wykraczające poza opublikowany artykuł i powiązany z nim materiał uzupełniający.

Kolejny podrozdział „Organizacja molekularna i stabilność warstw pochodnych diketopirolopiroli” odpowiada publikacji [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) 598-606. Wszystkie zamieszczone w podrozdziale rysunki różnią się od zamieszczonych w publikacji i dołączonym do niej materiale uzupełniającym. Rysunki 4.2.1 i 4.2.2 są kompilacją wykresów zawartych w publikacji, rys. 4.2.3 jest nowy. Nowe są również dwie zamieszczone w podrozdziale tabele.

Podrozdział 4.3 zatytułowany „Proces agregacji w cienkich warstwach symetrycznie podstawionych diketopirolopiroli” odpowiada publikacji [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. Podrozdział stanowi rozszerzone streszczenie publikacji i nie zawiera nowych analiz.

Podobnie jest w przypadku Podrozdziału 4.4 „Charakterystyka spektroskopowa oligotiofenowych pochodnych diketopirolopiroli” i publikacji [AS4]: A. Stachowiak, K. Kędzierski, K. Rytel, A. 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. Rysunki 4.4.1 i 4.4.2 odpowiadają zamieszczonym w publikacji. Nowy jest rys. 4.4.3, ale dane do jego opracowania są zawarte w tabelach, które można znaleźć w publikacji.

Podsumowując, część informacji i analiz zawartych w Rozdziale 4 zdecydowania wykracza poza treści zawarte w publikacjach i stanowi samodzielne opracowania. Dotyczy to w szczególności podrozdziałów 4.1 i 4.2 odpowiadających publikacjom [AS1] i [AS2].

Rozdział 5. stanowi podsumowaniem badań wykonanych w ramach doktoratu i zawiera listę uzyskanych wyników oraz wykaz najważniejszych osiągnięć naukowych. Wyniki badań koncentrują się wokół mechanizmów tworzenia się agregatów i ich związku ze strukturą molekuł barwnika, rodzajem badanej warstwy i metodą jej wytworzenia. Przeanalizowany został wpływ wymienionych czynników na właściwości fizyczne warstw. Do najważniejszych osiągnięć Doktorantka zaliczyła wykazanie, że poprzez wybór dołączonych do podstawowej cząsteczki barwnika grup funkcyjnych można kontrolować strukturę i właściwości fizyczne warstw. Ważnym osiągnięciem jest również zaproponowanie modelu tworzenia się agregatów. Autorka wykazała ponadto, że uproszczona teoria Kashy lepiej opisuje strukturę energetyczną tworzących się agregatów niż rozszerzona teoria Hestanda i Spano.

Uzyskane wyniki mogą mieć aspekt praktyczny i przyczynić się do wykorzystania badanych barwników w przyrządach optoelektronicznych. Są również ważne dla określenia kierunków dalszych badań.

W rozdziale podsumowującym Doktorantka określiła swój wkład w przeprowadzone badania. Polegał on na porównaniu właściwości agregacyjnych dwóch klas barwników oraz analizie widm pochłaniania poprzez wyróżnienie poszczególnych składowych i powiązaniu ich z mechanizmami agregacji.

Rozdział 6. to spis literatury cytowanej w rozdziałach 1-5. Składają się na niego 94 pozycje. Rozdział kończy część opracowania, które pełni rolę przewodnika po publikacjach.

Kolejne 94 strony rozprawy zajmuje przedruk czterech publikacji naukowych, scharakteryzowanych w rozdziale 4., wraz z materiałami uzupełniającymi.

W artykule [AS1] wyznaczono wartości przerwy energetycznej czterech materiałów: chlorku ftalocyjaniny glinu, ftalocyjaniny magnezu i dwóch pochodnych ftalocyjaniny cynku, które różniły się podstawnikami peryferyjnymi. Widma absorpcji optycznej zmierzono dla roztworów ftalocyjanin, warstw Langmuira na granicy woda-powietrze i warstw ftalocyjanin na podłożu szklanym. Te ostatnie zostały otrzymane metodą powlekania kropłowego. Zmierzone widma porównano z wynikami obliczeń przeprowadzonych w oparciu o czasowo-rozdzielczą teorię funkcyjności gęstości (TD-DFT). Pomiarów optycznych uzupełniono wynikami pomiarów metodą woltamperometrii cyklicznej. Na tej podstawie wyznaczono optyczne przerwy energetyczne dla trzech postaci badanych ftalocyjanin, przerwy elektrochemiczne dla ich roztworów oraz obliczono położenia poziomów HOMO i LUMO dla pojedynczych molekuł i molekuł oddziałujących z dwoma rodzajami rozpuszczalnika. Na podstawie obliczeń wyznaczono teoretyczne widma absorpcji poszczególnych materiałów. W podsumowaniu artykułu odniesiono się do różnic między położeniem poziomów HOMO i LUMO wyznaczonych na podstawie woltamperometrii cyklicznej i obliczeń TD-DFT. Za przyczynę uznano fakt, że model wykorzystywany w obliczeniach jest silnie uproszczony. Stwierdzono, że na szerokość przerwy energetycznej wpływa oddziaływanie z molekułami rozpuszczalnika i wody. Agregacja cząstek w warstwach Langmuira i osadzonych na szkle również wpływa na szerokość przerwy energetycznej. Podstawniki peryferyjne silniej wpływają na oddziaływanie molekuł ftalocyjanin niż jon w pozycji centralnej. Zmierzone szerokości przerw energetycznych są mniejsze od otrzymanych z obliczeń. Położenia poziomu HOMO otrzymane z pomiarów elektrochemicznych pozostają w dobrej zgodności z wynikami obliczeń, natomiast zmierzone powinowactwo elektronowe znacząco różni się od położenia poziomu LUMO otrzymanego z obliczeń. Z informacji zamieszczonych na końcu artykułu trudno jest wywnioskować, na czym polegał wkład Doktorantki do jego powstania. Został on określony na stronie 20. rozprawy i polegał na przeprowadzeniu większości badań eksperymentalnych oraz wykonaniu obliczeń na podstawie TD-DFT i teorii zaburzeń.

Publikacja [AS2] jest poświęcona indukowanej dodatkiem ciekłego kryształu agregacji pochodnych diketopirolopiroli (DPP) w monowarstwie. Celem było wytworzenie i charakteryzacja warstw Langmuira i Langmuira-Blodgetta oraz poprawa ich właściwości poprzez dodanie 4-oktylo-4'-cyjanobifenylu (8CB). Badania wykonano dla dwóch próbek DPP

z przyłączonymi niesymetrycznie (DPP1) lub symetrycznie (DPP3) łańcuchami alkilowymi w pozycjach bocznych i pierścieniami tiofenowymi w pozycjach terminalnych. W celu poprawy stabilności wytwarzanych warstw tworzone mieszaniny barwnika z ciekłym kryształem 8CB w różnych proporcjach. Procesy zachodzące przy tworzeniu się warstw badano na podstawie analizy izoterm kompresji oraz widm absorpcji. Dodatkowo przeprowadzono analizę warstw wykorzystując mikroskopię konfokalną i mikroskopię sił atomowych. Stwierdzono, że dodanie ciekłego kryształu stabilizuje warstwy Langmuira na granicy woda-powietrze. W warstwach przeniesionych na podłoża stałe zaobserwowano tworzenie się aglomeratów, jak również możliwą krystalizację lub polimeryzację barwnika. Dodanie nawet niewielkich ilości ciekłego kryształu do DPP3 powodowało zanik agregatów w mieszaninie DPP3/8CB. W mieszaninie DPP1/8CB następowała stabilizacja struktury. Głównym wnioskiem z opisanych badań jest wykazanie możliwości wytworzenia stabilnych monowarstw DPP na podłożach stałych. Nie jest natomiast możliwe wytworzenie układu wielowarstwowego. Wkład Doktorantki w badania polegał na wykonaniu pomiarów absorpcji optycznej warstw Langmuira i analizie otrzymanych wyników.

Kolejne dwa artykuły [AS3] i [AS4] zostały opublikowane pod wspólnym tytułem „Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles”. Pierwsza dotyczy badania warstw Langmuira („Part I – Langmuir layer study”), druga – badań spektroskopowych („Part II – Spectroscopic study”). Obiektem badań były dwa izomery, których rdzeniem była cząsteczka diketopirolopirolu. W pozycjach terminalnych do cząsteczki dołączono po trzy pierścienie tiofenowe zakończone łańcuchami alkilowym. W pozycjach bocznych znajdowały się łańcuchy alkilowe proste (cząsteczka DPPO) lub załamane (cząsteczka DPPEH). Tak więc materiały różniły się tylko strukturą przestrzenną podstawników.

W publikacji [AS3] przeanalizowano wpływ struktury przestrzennej podstawników na tworzenie się warstw Langmuira. Strukturę przestrzenną cząstek określono na podstawie obliczeń opartych na teorii funkcjonału gęstości. Badania eksperymentalne przeprowadzono wykorzystując roztwory barwników w chloroformie. Eksperymentalnie wyznaczono zależności ciśnienia powierzchniowego, efektywnego momentu dipolowego i modułu ściśliwości od średniej powierzchni przypadającej na molekułę. Morfologię warstw Langmuira badano wykorzystując mikroskopię kąta Brewstera. Strukturę warstw przeniesionych na podłoża kwarcowe badano przy użyciu mikroskopu konfokalnego. Zbadano również stabilność warstw Langmuira. Podstawowy wniosek sformułowany na podstawie badań to stwierdzenie, że zachowanie się warstw DPPO i DPPEH na granicy woda-powietrze jest różne. Podczas ściskania w warstwie DPPO dochodzi do ugięcia grup terminalnych i ich oddzielenia się od wody, a w DPPEH zginają się łańcuchy boczne i skręcają rdzenie w strukturach agregacyjnych. Dalsze ściskanie warstw powoduje niewielki wzrost ciśnienia powierzchniowego i brak zmian efektywnego momentu dipolowego w warstwach DPPO. Dla warstw DPPEH na izotermie sprężania pojawia się punkt przegięcia, a moment dipolowy warstwy spada. Końcowy etap sprężania prowadzi do podobnych efektów w obydwu rodzajach warstw. Wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że struktura przestrzenna cząstek barwnika wpływa na procesy agregacji i stabilność warstw. Warstwy DPPO tworzą prawdopodobnie stabilne agregaty typu H, natomiast typ agregacji w warstwach DPPEH zmienia się podczas ściskania. W rezultacie

warstwy DPPEH są mało stabilne. Zweryfikowanie powyższych hipotez wymaga przeprowadzenia badań spektroskopowych obydwu materiałów.

Publikacja [AS4] jest ostatnią z tworzących zbiór i zawiera wyniki badań spektroskopowych, których celem było zweryfikowanie hipotez sformułowanych w pracy [AS3] oraz określenie wpływu geometrii bocznych łańcuchów alkilowych na procesie agregacji cząstek barwników w roztworze, warstwie Langmuira i cienkiej warstwie na podłożu stałym. Teoretyczne widma absorpcyjne cząstek DPPO i DPPEH zostały obliczone w oparciu o czasowo-rozdzielczą teorię funkcjonału gęstości. Spektroskopowe pomiary optyczne przeprowadzono dla barwników rozpuszczonych w chloroformie, warstw Langmuira oraz warstw osadzonych na podłożach kwarcowych. Badane roztwory barwników miały różne stężenia. Przygotowane również roztwory barwników w toluenie i dichlorometanie, aby zbadać wpływ rozpuszczalnika na rejestrowane widma. Dla warstw Langmuira wykonano pomiary zależności widm od ciśnienia powierzchniowego, a także pomiary fluorescencji. W celu uzyskania dodatkowych informacji o pochodzeniu pasm pochłaniania wykonano pomiary widm dla różnych temperatur roztworu i przeanalizowano zależność poszczególnych komponentów widma od temperatury. Porównano również widma absorpcji warstw otrzymanych metodą Langmuira-Schaefera i metodą powlekania kroplowego. Najważniejsze wnioski, wyciągnięte na podstawie wyników pomiarów, są następujące. Widma absorpcyjne świadczą o istnieniu w roztworach monomerów oraz struktur agregacyjnych – dimerów i, prawdopodobnie, tetramerów. Trzy składowe widma pozostają zachowane przy tworzeniu się warstw Langmuira oraz w warstwach naniesionych na podłoża kwarcowe. Przesunięcia położenia pików w widmach DPPEH potwierdzają wcześniejszą hipotezę o podwójnym skręceniu cząstek agregatu w czasie kompresji warstwy. Badania fluorescencji pokazały, że jedna z form agregatów nie emituje światła. Wyniki badań pozwalają stwierdzić, że cienkie warstwy DPPO i DPPEH są polimorficzne i złożone z monomerów, dimerów i tetramerów, a nie agregatów typu H i J, jak jest to proponowane w innych pracach. Wkład Doktorantki w powstanie analizowanego artykułu polegał na wykonaniu obliczeń opartych na modelu TD-DFT oraz wykonaniu pomiarów widm absorpcyjnych.

Na końcu rozprawy zamieszczono oświadczenia autorów dotyczące wkładu w przygotowanie publikacji, które stanowią rozprawę doktorską mgr inż. Alicji Stachowiak (strony 165-175), wykaz dorobku naukowego Doktorantki (strony 177-179) oraz podziękowania (strony 181-182).

3. Ocena i uwagi do rozprawy

Zgodnie z wymogami ustawowymi rozprawa doktorska powinna prezentować ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie, umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz być oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego.

Analiza stanu wiedzy zawarta w Rozdziale 1. rozprawy oraz pracach naukowych będących częścią zbioru, dyskusja wyników pomiarów i obliczeń numerycznych, umiejętność formułowania i uzasadniania wniosków z badań świadczy o wiedzy teoretycznej Doktorantki z zakresu inżynierii materiałowej, ze szczególnym uwzględnieniem zagadnień związanych

z barwnikami organicznymi i ich zastosowaniami w elektronice. Mgr inż. Alicja Stachowiak wykazała się znajomością metod wytwarzania cienkich warstw barwników, wiedzą o możliwościach modyfikacji ich właściwości optycznych i elektronowych, a także umiejętnością doboru metod pomiarowych do badania roztworów, warstw Langmuira i warstw barwnika naniesionych na podłoża stałe. Cenne jest również zrozumienie oddziaływań wewnątrz pojedynczej molekuly oraz pomiędzy molekułami, co pozwala na analizę wpływu różnych czynników na strukturę energetyczną molekuly z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości oraz metody zaburzeń Møllera-Plesseta drugiego rzędu. Fakty te pozwalają stwierdzić, że opiniowana rozprawa doktorska potwierdza ogólną wiedzę teoretyczną Doktorantki w dyscyplinie inżynieria materiałowa.

Zgodnie z deklaracją mgr inż. Alicji Stachowiak zawartą w pierwszym akapicie Rozdziału 2., rozprawę doktorską stanowi zbiór czterech prac naukowych opublikowanych w czasopiśmie *Journal of Molecular Liquids*. Prace zostały opublikowane w latach 2019-2024. W trzech z nich Doktorantka jest pierwszą autorką (AS1, AS3, AS4), a w dwóch również autorką korespondencyjną (AS3, AS4). Wszystkie prace mają charakter eksperymentalny, ale trzy z nich (AS1, AS3, AS4) zawierają również wyniki obliczeń kwantowo-mechanicznych. Mgr inż. Alicja Stachowiak samodzielnie przygotowała część materiału do badań, wykonała badania pochłaniania w świetle widzialnym i nadfiolecie, zmierzyła zależności ciśnienia powierzchniowego, efektywnego momentu dipolowego i modułu ściśliwości w funkcji średniej powierzchni przypadającej na molekułę dla warstw Langmuira, przeprowadziła pomiary metodą voltamperometrii cyklicznej, obrazowała warstwy z wykorzystaniem mikroskopii kąta Brewstera i mikroskopii konfokalnej. Wykonała obliczenia kwantowo-mechaniczne, które pozwoliły określić geometrię molekuł badanych barwników, określić ich strukturę energetyczną i wyznaczyć teoretyczne widma pochłaniania. Doktorantka przeanalizowała widma pochłaniania na podstawie wydzielenia składowych je tworzących. Na podstawie analizy wyników pomiarów i obliczeń sformułowała wnioski dotyczące mechanizmów odpowiedzialnych za agregację cząstek barwnika w warstwach. Przeanalizowała również wpływ oddziaływania cząstek barwnika z rozpuszczalnikiem na mierzone widma optyczne. Wszystkie powyższe fakty świadczą o dobrym przygotowaniu mgr inż. Alicji Stachowiak do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” w art. 187, pkt. 2 określa co może być przedmiotem rozprawy doktorskiej. Możliwości są trzy, ale w wypadku badań o charakterze podstawowym pozostaje tylko oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Dlatego też można oczekiwać, że w teście rozprawy znajdzie się rozdział, w którym jednoznacznie będzie określony problem naukowy, który Doktorantka zamierzała rozwiązać (cel pracy) oraz przedstawiony zostanie plan badań, które mają doprowadzić do osiągnięcia celu (zakres pracy). Cel pracy powinien być sformułowany tak, aby była możliwa jednoznaczna weryfikacja jego osiągnięcia. Takiego sformułowania w opiniowanej rozprawie zdecydowanie brakuje. Jak napisałem wcześniej, cel rozprawy został określony w końcowej części Wstępu. Na podstawie jego przedostatniego akapitu (strona 16) można przyjąć, że celem było określenie wpływu agregacji cząstek barwnika na właściwości spektralne wybranych barwników z grupy ftalocyjanin i diketopirolopiroli w układach objętościowych i cienkich warstwach. O tym, że taki był cel rozprawy może świadczyć zamieszczone w końcowej części

Podsumowania (strona 60) stwierdzenie, że oryginalnym wkładem Doktorantki w rozwój wiedzy było systematyczne porównanie właściwości agregacyjnych dwóch różnych klas barwników w ustalonych warunkach eksperymentalnych oraz zaproponowanie interpretacji widm na podstawie szczegółowej analizy złożonych pików absorpcyjnych. Analiza pików polegała na ich rozdzieleniu na składowe gaussowskie. Może stanowić punkt wyjścia do projektowania funkcjonalnych cienkowarstwowych materiałów organicznych. Również w wykazie najważniejszych osiągnięć rozprawy (strona 59) można znaleźć takie, które są związane z wpływem różnych czynników na właściwości agregacyjne, mechanizmem tworzenia się agregatów oraz możliwością kontroli procesów agregacji w celu osiągnięcia pożądanych właściwości fizycznych warstw barwników. Natomiast celem nie może być „włączenie się w dyskusję i pogłębienie wiedzy” (strona 16), bo to nie rozwiązuje żadnego problemu. Zakładając, że moje zrozumienie celu pracy jest poprawne, mogę stwierdzić, że w rozprawie przedstawiono oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Tym samym spełniono został trzeci z wymogów, których spełnienie jest warunkiem nadania stopnia naukowego doktora.

Szczegółową ocenę rozprawy rozpocznę od uwagi o charakterze formalnym. Jak już wspomniałem w Charakterystyce i opisie rozprawy, w Rozdziale 4. przedstawiono analizy znacznie wykraczające poza treści zawarte w zbiorze czterech opublikowanych prac naukowych, będących rozprawą doktorską. Jeżeli Doktorantka zdecydowała się na ubieganie się o nadanie stopnia naukowego doktora na podstawie zbioru powiązanych tematycznie publikacji, to rozdziały od 1 do 5 powinny mieć charakter przewodnika po publikacjach. Mogą wskazywać związki pomiędzy poszczególnymi elementami zbioru, ale nie powinny zawierać dodatkowych analiz. Dlatego też moją ocenę merytoryczną rozprawy ograniczyłem do treści zawartych w opublikowanych artykułach i materiałach uzupełniających.

Przedstawione do oceny publikacje zawierają bogaty materiał eksperymentalny, a także wyniki modelowania opartego na obliczeniach wykorzystujących mechanikę kwantową. Takie podejście pozwoliło na sformułowanie szeregu oryginalnych wniosków.

Stwierdzono, że w przypadku ftalocyjanin podstawniki peryferyjne silniej wpływają na energię orbitali i wielkość przerwy energetycznej niż jon lub grupa atomów w centrum molekuly. Obecność wody w otoczeniu znacząco wpływa na przerwę energetyczną. W roztworach rozpuszczalnik ma niewielki wpływ na szerokość przerwy energetycznej, ale zmienia położenie poziomów HOMO i LUMO na skali energii.

Wykazano, że warstwy Langmuira tworzone przez molekuly DPP z dwoma dodanymi grupami alkilowymi są stabilniejsze od warstw tworzonych przez molekuly z jedną grupą alkilową. W roztworach tworzą się agregaty typu J. Struktura przestrzenna podstawników bocznych wpływa na proces aglomeracji. Obecność ciekłego kryształu poprawia stabilność molekul DPP w warstwach Langmuira. Orientacja molekul w warstwach Langmuira mieszanin DPP z ciekłym kryształem zależy od liczby podstawników bocznych. Przeanalizowano wpływ struktury przestrzennej dołączonych do molekuly DPP grup alkilowych na tworzenie się warstw Langmuira i procesy agregacji. Wykazano, że molekuly z prostymi (DPPO) i załamanymi (DPPEH) podstawnikami bocznymi zachowują się różnie w warstwach. Warstwy DPPO są

złożone z agregatów typu H, podczas gdy typ agregacji w warstwach DPPEH zmienia podczas ich ściskania. W rezultacie drugi rodzaj warstw jest mniej stabilny.

Wykazano, że molekuły DPPO i DPPEH występują oddzielnie lub tworzą dimery i tetrametry. We wszystkich układach dominuje agregacja typu H. Warstwy naniesione na podłoża stałe, niezależnie od geometrii grup alkilowych, są złożone z monomerów, dimerów i tetramerów, a nie agregatów typu J i H.

Niewątpliwym osiągnięciem pracy jest wykazanie, że dobór struktury molekularnej barwników i warunków formowania warstw pozwala kontrolować ich właściwości fizyczne, a zatem możliwe powinno być projektowanie materiałów o określonych właściwościach do konkretnych zastosowań.

Jako, że oceniana rozprawa doktorska to zbiór publikacji naukowych, które przeszły proces recenzji, do strony redakcyjnej rozprawy nie mam uwag. Jedyna poważniejsza nieścisłość jaką zauważyłem, to błędne cytowanie w publikacji [AS1]. Pozycja [26] w spisie literatury nie jest pracą Sworakowskiego, do której odniesiono się w tekście. Pozostałe błędy mają charakter drobnych omyłek. Starannie został również przygotowany dodatkowy opis przesłany jako rozprawa doktorska, chociaż rozprawę stanowi zbiór publikacji.

Zasadnicza uwaga merytoryczna dotyczy zamieszczenia dodatkowych analiz w rozdziale 4.

Tytuł pracy [AS1] świadczy o tym, że publikacja jest poświęcona strukturze energetycznej wybranych ftalocyjanin. Wpływ agregacji na szerokość przerwy energetycznej został wspomniany w kilku miejscach. Był on badany wcześniej dla ftalocyjaniny magnezowej – odnośnik [23] w pracy [AS1]. Wyniki uzyskane przez Doktorantkę dla roztworu MgPC w mieszaninie acetonitryl-woda są zgodne z uzyskanymi w cytowanej pracy i mogą świadczyć o występowaniu agregacji typu J. Dalej w tekście pojawiają się stwierdzenia, że agregacja ma wpływ na szerokości przerw energetycznych, przy czym jest on różny dla różnych ftalocyjanin. Rozważanie na temat powodu tych zmian mają charakter spekulacji. Analiza wyników pomiarów przedstawiona w podrozdziale 4.1 zajmuje 13 stron i stanowi oddzielne opracowanie, nie mające odzwierciedlenia w artykule [AS1].

W pracy [AS2] mgr inż. Alicja Stachowiak jest jednym z 9 autorów i w wykazie występuje na 6 miejscu. Artykuł dotyczy agregacji w monowarstwach pochodnych diketopirolopiroli wywołanej dodaniem ciekłego kryształu W podrozdziale 4.2 ponownie zamieszczona została obszerna analiza widm pochłaniania, której nie ma w publikacji. Analiza procesów agregacji zamieszczona w artykule sprowadza się do stwierdzenia, że w porównaniu do roztworu, w którym dominuje agregacja typu J, w warstwie Langmuira ten rodzaj agregacji zanika i w warstwach DPP3 możliwe jest pojawienie się agregacji typu H. W warstwach Langmuira mieszanin DPP z ciekłym kryształem prawdopodobnie zachodzi agregacja typu J, ale pik składowej widma z nią związany jest dużo mniejszy niż dla czystych warstw DPP. Podsumowując, powód dołączenia pracy [AS2] do zbioru nie jest dla mnie jasny. Ze wykazu autorów wynika, że rola Doktorantki w jego powstaniu była niewielka.

Podsumowując ten fragment opinii stwierdzam, że decyzja o przedstawieniu rozprawy doktorskiej w formie zbioru czterech prac naukowych budzi wątpliwości. W rzeczywistości tylko prace [AS3] i [AS4] odpowiadają tematowi doktoratu. W przypadku pozostałych dwóch ich powiązanie z deklarowaną tematyką badań wymagało przeprowadzenia dodatkowych analiz wyników pomiarów, których wyniki zamieszczono w podrozdziałach 4.1 i 4.2.

Mankamentem rozprawy jest brak jednoznacznej weryfikacji formułowanych wniosków. Analiza procesów agregacji była prowadzona na podstawie interpretacji widm optycznych oraz wyników obliczeń z wykorzystaniem metod mechaniki kwantowej. Brak jest wyników badań z wykorzystaniem metod obrazowania z rozdzielczością atomową dla warstw naniesionych na podłoża stałe, które pokazywałyby rzeczywistą strukturę warstw. Obrazy uzyskane techniką mikroskopii sił atomowych, które zostały zamieszczone w pracy [AS1], bardziej komplikują analizę, niż coś wyjaśniają.

4. Wniosek końcowy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Alicji Stachowiak pozwala stwierdzić, że Doktorantka ma szeroką wiedzę teoretyczną w dyscyplinie Inżynieria materiałowa, ze szczególnym uwzględnieniem technologii wytwarzania i badania cienkich warstw barwników organicznych. Zna metody wytwarzania warstw i potrafi dobrać metodę do realizacji konkretnego celu. Zna metody charakteryzacji materiałów, potrafi dokonać ich świadomego wyboru i poprawnie zinterpretować wyniki badań. Przeanalizowała jak agregacja cząstek barwnika wpływa na właściwości spektralne wybranych barwników z grupy ftalocyjanin i diketopirolopiroli, w układach objętościowych i cienkich warstwach. Tak więc, pomimo sformułowanych w ocenie rozprawy uwag krytycznych, trzy wymogi stawiane rozprawom doktorskim zostały spełnione.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (z późn.zm.) i wnioskuję o jej dopuszczenie do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa.