

Warszawa, 20.03.2023 r.

dr hab. Piotr Fita, prof. UW
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 5
02-093 Warszawa
tel. (22) 55 32 733
email: fita@fuw.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Michała Mońki pod tytułem
„Procesy fotofizyczne i fotochemiczne oraz efekt ciężkiego atomu w
związkach organicznych wykazujących termicznie aktywowaną opóźnioną
fluorescencję (TADF) i emisję indukowaną agregacją (AIE)**

Recenzowana rozprawa została przygotowana przez mgr. Michała Mońkę na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego. Promotorem doktoranta jest dr. hab. Aleksander Kubicki, prof. UG, a promotorem pomocniczym dr. Illia E. Serdiuk. Rozprawa ma postać zbioru czterech artykułów (oznaczanych w pracy i w niniejszej recenzji jako P1-P4), poprzedzonego liczącym około 50 stron wprowadzeniem. Wprowadzenie to zawiera podstawowe informacje teoretyczne niezbędne do zrozumienia uzyskanych wyników, opis istniejącego stanu wiedzy i prezentację najważniejszych wyników opisanych we wchodzących w skład rozprawy artykułach. Artykuły zostały opublikowane w uznanych pismach, znajdujących się na liście filadelfijskiej. Tematyka rozprawy dotyczy własności fotofizycznych i fotochemicznych wybranych związków organicznych o potencjalnych zastosowaniach w technologii organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED). Rozprawa jest podzielona na dwie części, poświęcone odmiennym grupom związków i różnym procesom zachodzącym w badanych związkach po wzbudzeniu ich światłem.

Część 1 rozprawy dotyczy badania fotostabilności 2'-hydroksychalkonów, w których po wzbudzeniu światłem dochodzi do wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu (ESIPT, od ang. *excited state intramolecular proton transfer*). W związkach tych dochodzi również do wzmocnienia fluorescencji pod wpływem agregacji, co czyni je atrakcyjnymi kandydatami na emitery w urządzeniach optoelektronicznych. Ulegają one jednak łatwo reakcjom fotochemicznym, co ogranicza ich zastosowania. Z tego względu Autor podjął się zbadania fotostabilności tych związków w różnych warunkach i wyznaczenia ścieżki ich fotodegradacji. W ramach przeprowadzonych prac zarejestrowano widma emisyjne i absorpcyjne w rozpuszczalnikach polarnych i niepolarnych 4'-dimetyloamino-2-hydroksychalkonu oraz jego chloro- i bromo- pochodnych, zsyntezowanych specjalnie na potrzeby tej pracy. Ponadto wykonano obliczenia kwantowochemiczne, umożliwiające interpretację zaobserwowanych widm. W efekcie opisano wieloetapową ścieżkę indukowaną światłem reakcji, prowadzącej do konwersji 2'-hydroksychalkonów w odpowiadające im flawanony. Rezultaty tych prac zostały opublikowane w publikacji P1 włączonej do rozprawy.

W tej części rozprawy moje wątpliwości budzi interpretacja widm fluorescencji badanych hydroksychalkonów w kontekście przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym. Na stronie 15 Autor słusznie napisał, że w wielu wypadkach przeniesienie protonu jest procesem bezbarierowym i zachodzi wówczas bardzo szybko, ze stałą szybkości większą niż 10^{12} s^{-1} . Dlatego forma pierwotnie wzbudzona wielu cząsteczek, w których zachodzi bezbarierowe przeniesienie protonu w stanie wzbudzonym ma czas życia na poziomie kilkuset a nawet kilkudziesięciu femtosekund. Dalej Autor stwierdził, że w takiej sytuacji obserwujemy dualną fluorescencję, z pierwotnie wzbudzonej formy cząsteczki i z formy z przeniesieniem protonu, co jest prawdą tylko w pewnych warunkach. Jeśli nie występują procesy prowadzące do bardzo wydajnej dezaktywacji stanu wzbudzonego formy z przeniesieniem protonu, to jej fluorescencja, przy typowym radiacyjnym czasie życia stanu wzbudzonego rzędu kilku ns, jest 3-4

rzędu wielkości silniejsza niż fluorescencja formy pierwotnie wzbudzonej i ta ostatnia jest praktycznie niedostrzegalna. Podwójną fluorescencję daje się zaobserwować w tych cząsteczkach, w których stan wzbudzony formy z przeniesieniem protonu jest wydajnie dezaktywowany bezpromieniście.

Taka właśnie sytuacja zachodzi w badanych hydroksychalkonach, w których przeniesienie protonu jest wg Autora bezbarierowe, a wydajność fluorescencji jest rzędu 10^{-3} . Stan wzbudzony formy z przeniesieniem protonu tych cząsteczek jest najwyraźniej dezaktywowany bezpromieniście, co znalazło też potwierdzenie w opisanych przez Autora obliczeniach. Uznanie krótkofalowego pasma emisji za fluorescencję formy pierwotnie wzbudzonej N^* , a pasma długofalowego za fluorescencję formy z przeniesieniem protonu T^* ma więc podstawy, jednak przy takiej interpretacji niewyjaśnione pozostają inne obserwacje.

Po pierwsze, w cykloheksanie nie obserwuje się krótkofalowego pasma emisji. W pracy P1 Autorzy uzasadniają to ultraszybką reakcją przeniesienia protonu, która obniża wydajność kwantową fluorescencji formy pierwotnie wzbudzonej w porównaniu z formą tautomeryczną poniżej progu detekcji tej pierwszej. Wyraźna fluorescencja formy pierwotnie wzbudzonej pojawia się jednak w dichlorometanie (DCM), mimo że wydajność kwantowa fluorescencji w tym rozpuszczalniku jest większa niż w cykloheksanie. Również obliczenia Autora wskazują, że szybkość dezaktywacji wzbudzonej formy tautomerycznej T^* jest w DCM mniejsza niż w cykloheksanie. Należałoby więc oczekiwać, że natężenie fluorescencji formy pierwotnie wzbudzonej w porównaniu do fluorescencji formy tautomerycznej w DCM będzie jeszcze mniejsze niż w cykloheksanie. Tymczasem w DCM natężenie fluorescencji formy N^* jest tylko 2 razy mniejsze niż formy T^* . Przedstawiona w rozprawie interpretacja widm musiałaby implikować, że proces przeniesienia protonu w DCM jest silnie spowolniony w porównaniu z cykloheksanem, czy jednak znajduje to uzasadnienie przy założeniu, że ESIPT jest bezbarierowy? Warto też zauważyć, że stała szybkości 10^{12} s^{-1} jest dosyć niska jak na bezbarierowe przeniesienie protonu, a fluorescencja przypisana formie pierwotnie wzbudzonej ma dość duże przesunięcie Stokesa, 3400 cm^{-1} . Czy jest więc możliwe, że jednak należałoby ją przypisać jakiejś formie cząsteczki powstającej już po przeniesieniu protonu?

Po drugie, w cytowanej przez Autora pracy [26], w której przedstawiono wyniki pomiarów absorpcji przejściowej 4'-dimetyloamino-2-hydroksychalkonu w rozpuszczalniku polarnym i niepolarnym stwierdzono, że w środowisku niepolarnym proces ESIPT w ogóle nie zachodzi. Autorzy tej pracy postulują, że zamiast niego dochodzi do przeniesienia ładunku ze skręceniem cząsteczki (tzw. proces TICT, ang. *twisted intramolecular charge transfer*). Jakkolwiek nie musi to być lepsza interpretacja niż zaproponowana przez Autora, to uważam za wskazane, by Autor odniósł się do wyników i hipotez przedstawionych w pracy [26].

Przedstawione powyżej wątpliwości nie wpływają jednak na zasadnicze wyniki uzyskane w ramach tej części pracy. Dalsze etapy fotoindukowanej reakcji, której ulegają hydroksychalkony zostały zidentyfikowane w oparciu o wyniki doświadczenia i obliczenia w sposób spójny i przekonujący. Opisanie ścieżki reakcji fotochemicznej prowadzącej do otrzymania flawanonów z hydroksychalkonów (w tym podstawionych chlorem i bromem) oraz zauważenie, że jest to odwracalna reakcja o dużej wydajności uważam za interesujący i ważny rezultat.

Zgodnie z deklaracjami Autora i współautorów, Autor zaobserwował fotodegradację hydroksychalkonów, zsyntezował część związków, zaplanował i wykonał pomiary, przeprowadził obliczenia DFT, przeanalizował, zwizualizował i zinterpretował wyniki. Tym samym nie ulega wątpliwości, że Autor miał główny wkład w uzyskanie wyników opisanych w części 1 rozprawy.

Część 2 rozprawy dotyczy badania własności fotofizycznych emiterów do potencjalnych zastosowań w OLED-ach, które wykazują zjawisko opóźnionej fluorescencji, wskutek wydajnego odwrotnego przejścia międzysystemowego w kierunku tryplet→singlet. Wprowadzenie do tej części rozprawy zaczyna się szczegółowym i przystępnym napisaniem wprowadzeniem do problemów

występujących w OLED-ach. Następnie Autor zauważa, że konfrontacja uzyskanych przez niego wyników (zarówno doświadczalnych jak obliczeniowych) i aktualnie akceptowanych teorii tworzy niejasny, zawierający sprzeczności obraz mechanizmu opóźnionej fluorescencji. Jest to motywacją do zaproponowania i weryfikacji nowego modelu, który będzie zgodny z wynikami doświadczeń.

Publikacja P2. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń Autor i jego współpracownicy poddają w wątpliwość słuszność dotychczas stosowanego modelu procesów prowadzących do opóźnionej fluorescencji w emiterach składających się z donora i akceptora ładunku, połączonych pojedynczym wiązaniem. Model ten zakłada wiodącą rolę lokalnie wzbudzonego stanu trypletowego 3LE i konwersję tryplet \rightarrow singlet tłumaczy przejściem pomiędzy lokalnie wzbudzonym stanem trypletowym 3LE a stanem singletowym z przeniesieniem ładunku 1CT . Autorzy postulują, że kluczową rolę odgrywają jednak przejścia tryplet \rightarrow singlet w stanach z przeniesieniem ładunku, $^3CT\rightarrow^1CT$, a są one możliwe dzięki temu, że donor i akceptor są połączone pojedynczym wiązaniem, co umożliwia im wzajemny obrót wokół tego wiązania.

Dowody postawionej przez Autora hipotezy są oparte na doświadczeniach spektroskopowych i obliczeniach kwantowochemicznych. Porównanie wartości stałych szybkości odwrotnego przejścia międzysystemowego wyznaczonych w rezultacie obliczeń i uzyskanych na podstawie wyników doświadczeń (rys. 5 w publikacji P2) pokazuje ich imponującą zgodność. W bardzo przekonujący sposób potwierdza to rolę bezpośredniego przejścia tryplet \rightarrow singlet w stanach z przeniesieniem ładunku i wyklucza udział lokalnie wzbudzonego stanu trypletowego w odwrotnym przejściu międzysystemowym. Zaproponowany przez Autora model jest też zgodny z wynikami innych opublikowanych prac doświadczalnych.

Niejasne jest dla mnie jednak wyjaśnienie roli wzajemnej rotacji donora i akceptora w przejściach międzysystemowych. Autor wymiennie odwołuje się do pojęcia drgań torsyjnych wokół wiązania łączącego donora i akceptor i do współistnienia w roztworze rotamerów cząsteczki, różniących się wartością kąta dwuściennego pomiędzy płaszczyznami rotora i akceptora. Dla mnie są to odmienne pojęcia. Przez drgania torsyjne rozumiem cykliczne zmiany wartości kąta wokół położenia równowagi, odpowiadającego pewnemu minimum potencjału. Z kolei obecność różnych rotamerów wiąże się dla mnie z istnieniem kilku lokalnych minimów potencjału ze względu na kąt skręcenia donora względem akceptora lub tak słabą zależność energii cząsteczki od tego kąta, że wzbudzenia termiczne umożliwiają cząsteczkom przyjmowanie dowolnej jego wartości. W pierwszym przypadku mamy do czynienia ze zjawiskiem dynamicznym, drganiami torsyjnymi w cząsteczce. W drugim zaś ze statystycznym rozkładem wartości kąta w całej populacji cząsteczek, opisanym rozkładem Boltzmanna. Jak zatem należy rozumieć rolę wzajemnej rotacji donora i akceptora w procesie odwrotnego przejścia międzysystemowego?

W tym miejscu nasuwa się również pytanie, jak uzyskane wyniki odnoszą się do zjawiska opóźnionej fluorescencji emitera w sztywnych matrycach stosowanych w OLED-ach, w których swobodna rotacja donora i akceptora nie jest możliwa. Krótka wzmianka na temat matryc polimerowych pojawia się w pracy P2, przy okazji porównania zaproponowanego modelu z wynikami doświadczalnymi opublikowanymi wcześniej przez innych badaczy. Autorzy wspominają tam, że w matrycach polimerowych stosowanych w OLED-ach trudno jest jednak uzyskać dostatecznie dużą różnicę energii pomiędzy singletowym stanem z przeniesieniem ładunku a trypletowym stanem lokalnie wzbudzonym, by zaobserwować duże znaczenie przejść międzysystemowych w stanach z przeniesieniem ładunku. Warto by jednak przedyskutować również wpływ sztywności matrycy na możliwość tych przejść. Autorzy pracy P2 również to zauważają (w ostatnim zdaniu pracy P2), jednak nie podejmują tej dyskusji.

Niejasna jest dla mnie także notacja jednostek użyta w tabeli S5 znajdująca się w materiałach uzupełniających (SI) do pracy P2 (a także dalej, w nienumerowanej tabeli w rozdziale S5 materiałów uzupełniających do pracy P3). Podano w niej energie rozważanych stanów wyrażone w jednostkach

oznaczonych [au] oraz różnice ich energii w elektronowoltach. Czym są jednostki oznaczone [au] i w jaki sposób różnice energii stanów wyrażone w tych jednostkach są przeliczone na eV? O ile sposób wyznaczenia różnic skorygowanych dla heksanu w SI do pracy P2 jest opisany w tekście towarzyszącym tabeli, to nieskorygowane różnice podane w elektronowoltach (w kolumnach na lewo od danych dla heksanu) nie są po prostu różnicami wartości podanych w jednostkach [au] i nie zrozumiiałem, w jaki sposób są one związane z podanymi w tej tabeli wartościami energii stanów (podobnie nie rozumiem, w jaki sposób obliczone zostały energie reorganizacji w tabeli z rozdziału S5 w SI do pracy P3). Zwraca też uwagę duża liczba cyfr znaczących, z jaką podane są wartości energii stanów. Ile z tych cyfr ma sens fizyczny?

Pomimo przedstawionych powyżej uwag za bardzo ważny uważam główny wynik pracy P2. Jest nim zakwestionowanie wiodącej roli przejść międzysystemowych zachodzących z udziałem lokalnie wzbudzonego stanu trypletowego oraz przedstawienie nowego modelu przejść międzysystemowych w spójny sposób opisującego wyniki doświadczeń spektroskopowych w środowiskach o bardzo różnej polarności. Model ten uwzględnia możliwość rotacji donora i akceptora wokół łączącego je wiązania i rewiduje dotychczas akceptowane poglądy na mechanizm przejść międzysystemowych oraz ich rolę w zjawisku opóźnionej fluorescencji. Jego opracowanie stało się możliwe dzięki temu, że Autorzy przeprowadzili badania w środowiskach o bardzo różnej polarności, wykazując, że dotychczas proponowane modele nie opisują poprawnie wyników ich doświadczeń. Następnie zaproponowali nowy model i w przekonujący sposób potwierdzili go wynikami doświadczeń i obliczeń. Należy się spodziewać, model ten będzie mieć dużą rolę w dalszym rozwoju emiterów dla OLED opartych na zjawisku opóźnionej fluorescencji.

Deklaracje Autora i współautorów wskazują, że udział Autora w powstaniu publikacji P2 polegał na współpracy przy planowaniu i prowadzeniu obliczeń, interpretacji ich wyników i tworzeniu modelu. Biorąc pod uwagę, że wyniki obliczeń są jedną z podstaw zaproponowanego modelu, a sam model jest najważniejszym wynikiem pracy, udział Autora w powstaniu tej publikacji jest istotny.

Publikacja P3. Kolejna publikacja włączona do rozprawy, P3, dotyczy badania wpływu ciężkiego atomu na właściwości fotofizyczne związków wykazujących opóźnioną fluorescencję w niebieskim zakresie widma. W ramach tej pracy Autor podjął się odpowiedzi na pytanie, który z procesów, przejście międzysystemowe singlet→tryplet, czy odwrotne przejście międzysystemowe tryplet→singlet jest bardziej podatny na efekt ciężkiego atomu. Drugim celem było określenie, czy w związkach z ciężkimi atomami w przejściu międzysystemowym bierze udział lokalnie wzbudzony stan trypletowy 3LE , czy stan trypletowy z przeniesieniem ładunku 3CT .

We wprowadzeniu do tej części pracy znajduje się obszerny przegląd literaturowy dotyczący wpływu ciężkiego atomu (takiego jak Br, Cl, I), na szybkość odwrotnego przejścia międzysystemowego. Jego minus stanowi fakt, że Autor posługuje się w nim jedynie akronimami nazw związków, niejednoznaczny i nie mówiącymi nic bez zaglądnania do oryginalnych prac.

Na podkreślenie zasługuje to, że w ramach prac opisanych w publikacji P3 przeprowadzono bardzo dużo różnorodnych doświadczeń: składają się na nie pomiary widm fluorescencji i fosforescencji badanych układów donor-akceptor oraz osobno donora i akceptora, a także pomiary czasowo-rozdzielcze, za pomocą kamery smugowej, ewolucji czasowej widm w zakresie czasów od nano- do milisekund, w różnych temperaturach. Przeprowadzono także obliczenia kwantowochemiczne, mające na celu wyznaczenie stałych szybkości przejść międzysystemowych, w różnych modelach uwzględniających skręcenie cząsteczki i drgania o niskiej energii. Ten imponujący zestaw danych doświadczalnych i wyników obliczeń został poddany wnikliwej analizie, uwzględniającej model przejść międzysystemowych zaproponowany w pracy P2. Model ten z jednej strony pozwolił na interpretację wyników, a z drugiej, dzięki tym wynikom został dodatkowo potwierdzony i rozszerzony.

Doceniając zakres przeprowadzonych doświadczeń i uznając trafność głównych wniosków wyciągniętych z uzyskanych wyników, dostrzegam kilka niejasności w ich opisie. Na stronie 7928 publikacji P3 znajduje się sformułowanie „*Time-resolved emission spectra reveal that the ¹CT-state is a continuous energy band rather than a single-energy level*”. Uważam to sformułowanie za nietrafne, bo stany elektronowe-oscylacyjne cząsteczek organicznych w materii skondensowanej wskutek oddziaływań z otoczeniem na ogół zlewają się w szerokie pasma. Obserwujemy to jako szerokie widma absorpcyjne i emisyjne i na co dzień przedstawiamy rysując diagramy Jabłońskiego. Przytoczone zdanie sugeruje, że badana cząsteczka różni się pod tym względem od ogółu cząsteczek organicznych. Dopiero dalej Autor trafnie tłumaczy obserwowane przesuwanie się widma emisji w czasie obecnością różnych rotamerów, które mają różne widma emisji i różne szybkości odwrotnego przejścia międzysystemowego, a co za tym idzie, różne kinetyki emisji. Jest to bardzo eleganckie zastosowanie modelu przedstawionego w pracy P2, zgodnie z którym zmiany widma emisji w czasie nie są przejawem jakiegoś nietypowo szerokiego pasma stanu wzbudzonego, tylko zależnością energii elektronowego stanu wzbudzonego od geometrii cząsteczki. Cytowane zdanie jednak zaciemnia ten obraz.

Moje wątpliwości budzi też podejście zastosowane w celu analizy stałych szybkości reakcji przejścia międzysystemowego w kierunku singlet→tryplet, które polega na bezpośrednim porównaniu parametrów występujących w równaniach Arrheniusa i Marcusa-Husha. Na stronie 7930 w publikacji P3 Autorzy piszą, że z faktu, że szybkość przejścia singlet→tryplet nie zależy od temperatury wynika, że energia aktywacji E_A jest równa 0. Dalej - przez bezpośrednie porównanie wykładników w równaniach Arrheniusa i Marcusa-Husha – wnioskuje, że energia reorganizacji jest równa różnicy energii stanów, pomiędzy którymi zachodzi przejście (stosują tu taki sam język jak Autorzy, którzy pomijają zmiany entropii i w rozumowaniu posługują się pojęciem samej różnicy energii stanów, nie energii swobodnej Gibbsa). Czy to rzeczywiście jest poprawny wniosek? Klasyczne równanie Marcusa faktycznie sugeruje, że brak zależności szybkości reakcji od temperatury powinien występować wówczas, gdy energia reorganizacji jest dokładnie równa (co do wartości bezwzględnej) różnicy energii pomiędzy stanami. Zgodnie z tym równaniem w tzw. obszarze odwróconym, gdzie energia reorganizacji staje się mniejsza (co do wartości bezwzględnej) niż różnica energii pomiędzy stanami należałoby się spodziewać wzrostu szybkości reakcji z temperaturą, tak jakby występowała tam bariera potencjału. Liczne doświadczenia jednak temu przeczą¹ i stała szybkości przeniesienia ładunku w obszarze odwróconym zazwyczaj praktycznie nie zależy od temperatury. Efekt ten tłumaczą dopiero modele kwantowe poszerzające teorię Marcusa, a równanie Marcusa nie opisuje poprawnie zależności szybkości reakcji od temperatury w obszarze odwróconym.

W mojej opinii poprawny wniosek wynikający z niezależności stałej szybkości przejścia singlet→tryplet pomiędzy stanem singletowym z przeniesieniem ładunku ¹CT a lokalnie wzbudzonym stanem trypletowym ³LE(A) pozwala jedynie wyciągnąć wniosek, że energia reorganizacji jest nie większa niż wartość bezwzględna różnicy energii tych stanów, $\lambda \leq |\Delta E_{\{1CT \rightarrow 3LE(A)\}}|$. Tym samym przejście singlet→tryplet zachodzi w obszarze odwróconym w sensie teorii Marcusa i jego równanie nie powinno być stosowane do opisu zależności szybkości przejścia od temperatury w tym przypadku. Czy Autor potrafi uzasadnić, że – tak jak przyjęto w pracy P3 – jednak zachodzi tu równość? A jeśli nie, to jaki ma to wpływ na wnioski wynikające z tej części pracy?

Co więcej, obliczone i wyznaczone doświadczalnie szybkości przejścia singlet→tryplet (podane w tabeli S9 w SI do pracy P3) są ze sobą zgodne dla niepodstawionego emitera i jego chloropochodnej, ale różnią się bardzo (nawet kilkudziesięciokrotne) dla bromopochodnej. Nie znalazłem nigdzie komentarza do tego faktu, a taki rezultat, czyli dobra zgodność obliczeń z doświadczeniem dla dwóch związków i duża rozbieżność dla trzeciego na taki komentarz zasługuje. Jak Autor to interpretuje?

¹ Np. N. Liang et al, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5353-5354; J. Kroon et al., J. Phys. Chem. 1993, 97, 5065-5069

Powyższe zastrzeżenia nie dotyczą przejścia międzysystemowego w przeciwnym kierunku (tryplet→singlet), dla którego zależność stałej szybkości reakcji od temperatury jest dobrze opisana równaniem Arrheniusa. Wyniki uzyskane dla niepodstawionego chlorowcami emitera dają się dobrze opisać przedstawionym w pracy P2 modelem, zakładającym, że przejście to zachodzi w stanach z przeniesieniem ładunku, i jest możliwe dzięki zaangażowaniu rotacji donora i akceptora wokół łączącego je pojedynczego wiązania. Jest to kolejnym potwierdzeniem słuszności tego modelu.

Zwracam uwagę, że w tej części rozprawy, podobnie jak w pracy P2 Autor posługuje się sformułowaniami, w których utożsamia obecność różnych rotamerów (ze względu na kąt rotacji donora względem akceptora) drganiom torsyjnym wokół łączącego je wiązania („[...] *najdokładniejszy opis zjawiska rISC opiera się na opracowanym wcześniej modelu rotacyjnym, który bazuje na obecności rotamerów θ_{DA} , powstałych w wyniku drgań kąta torsyjnego ω_t , wyznaczonego przez oś wiązania D-A*”). Jak wspomniałem wcześniej, ten opis należałoby doprecyzować, bo drgania wokół jednego położenia równowagi, a współistnienie różnych rotamerów to odmienne sytuacje fizyczne.

Głównym, bardzo ciekawym, wnioskiem wynikającym z analizy szybkości przejścia tryplet→singlet, jest to, że w przypadku chloro- i bromopochodnych badanego emitera nie tylko drganie torsyjne wokół wiązania łączącego donor i akceptor (albo obecność różnych rotamerów względem tego wiązania, bo wciąż jest to dla mnie niejasne), ale i inne drgania o wyższych energiach (we wprowadzeniu Autor błędnie nazywa je „drganiami wyższych rzędów”) są zaangażowane w odwrotne przejście międzysystemowe. Chciałbym tu zauważyć, że w rozdziale S7 w materiałach uzupełniających do pracy P3, w którym przedstawiony jest sposób obliczenia stałej szybkości reakcji uwzględniający wzbudzenie tych drgań, Autor posługuje się nieznanym mi pojęciem izomerów wibracyjnych (*vibrational isomers*). Czy dobrze mi się wydaje, że należałoby tu raczej mówić o cząsteczkach w stanach oscylacyjnie wzbudzonych?

Pomimo przedstawionych powyżej uwag, zaproponowany w pracy P3 model przekonująco wiąże szybkość odwrotnego przejścia międzysystemowego z drganiami cząsteczki, co pozwala wyjaśnić nieoczekiwany, przeciwny wpływ podstawienia badanego emitera chlorem i bromem na szybkość tego przejścia. Jest to kolejny interesujący i ważny wynik, który może pomóc w projektowaniu nowych, lepszych emiterów dla OLED i zrozumieć fotofizykę emiterów o strukturze donor-akceptor wykazujących opóźnioną fluorescencję.

Zgodnie z deklaracjami Autora i współautorów, w ramach prac będących podstawą publikacji P3 Autor zsyntezował część badanych związków, zaplanował i wykonał doświadczenia, przeanalizował ich wyniki i zaproponował model pozwalający na interpretację uzyskanych wyników. Niewątpliwie Autor miał wiodący udział w tych pracach.

Publikacja P4. Motywacją prac opisanych w ostatniej publikacji włączonej do rozprawy, P4, był fakt, że w cząsteczkach organicznych o strukturze donor-akceptor wykazujących opóźnioną fluorescencję, które mogłyby zostać użyte jako emiter w OLED-ach, na ogół im szybsze jest odwrotne przejście międzysystemowe, tym mniejsza jest siła oscylatora przejścia odpowiedzialnego za emisję światła. Sprawia to, że modyfikacje prowadzące do zwiększania wydajności populacji stanu singletowego obniżają wydajność fluorescencji. Celem tych prac było sprawdzenie, czy przez podstawienie emitera ciężkimi atomami (chlorowców) możliwe jest przyspieszenie szybkości odwrotnego przejścia międzysystemowego, bez ujemnego wpływu na własności emisyjne. By to osiągnąć zsyntezowano pochodne reprezentatywnego emitera wykazującego opóźnioną fluorescencję zawierające 1, 2 lub 3 atomy bromu. Atomy te zostały podstawione na pierścieniach aromatycznych połączonych pojedynczym wiązaniem z resztą cząsteczki, co umożliwiło nie tylko analizę wpływu liczby atomów, ale także ich wzajemnej orientacji oraz symetrii. Podobnie jak w poprzednich pracach, badania spektroskopowe zostały wsparte obliczeniami kwantowochemicznymi.

W oparciu o wiedzę uzyskaną w wyniku badań opisanych w publikacjach P2 i P3 Autorzy pracy P4 przeprowadzili obliczenia szybkości odwrotnego przejścia międzysystemowego dla wielu

rotamerów badanych cząsteczek. W rezultacie uzyskali bardzo ciekawy wynik: przyspieszenie przejścia tryplet→singlet nie zależy tylko od liczby atomów bromu, ale od ich wzajemnej orientacji. Gdy atomy ustawione są w konfiguracji o najniższej symetrii szybkość przejścia jest największa, a gdy atomy są ustawione symetrycznie względem cząsteczki, to ich wpływ może się znosić niemal do zera (we wprowadzeniu do rozprawy na stronie 47 jest pomyłka, Autor podał tam większe wartości stałej szybkości rotamerów z symetrycznym rozmieszczeniem atomów bromu). Ponadto uzyskano bardzo dobrą zgodność doświadczalnie wyznaczonych i obliczonych stałych szybkości odwrotnego przejścia międzysystemowego i potwierdzono, że jest możliwe jego przyspieszenie prowadzące do poprawienia własności emitera z punktu widzenia zastosowań OLED-ach. Są to nowe i bardzo istotne z punktu widzenia technologii OLED wyniki.

W jednym z ostatnich zdań pracy P4 Autorzy sugerują, że selektywna synteza lub izolacja rotameru związku 3Br oznaczonego jako 3Br-C pozwoliłaby uzyskać zwiększenie szybkości odwrotnego przejścia międzysystemowego. Jak należy to rozumieć? Rotamery mają tę samą strukturę chemiczną, a mogą przechodzić jeden w drugi poprzez obrót fragmentów cząsteczki wokół pojedynczych wiązań. Nawet jeśli występują pomiędzy nimi bariery potencjału, to zwykle są one na tyle niewielkie, że rotameryzacja swobodnie zachodzi w temperaturze pokojowej. Czy w tym wypadku jest inaczej i bariery potencjału pomiędzy różnymi rotamerami są na tyle duże, że w temperaturze pokojowej są one formami stabilnymi i można je selektywnie zsyntezować lub rozdzielić?

Zgodnie z deklaracją Autora i współautorów, Autor zaplanował i przeprowadził doświadczenia spektroskopowe i obliczenia oraz przeanalizował i zinterpretował wyniki. Ponadto to Autor zauważył kluczowy wpływ symetrii ułożenia ciężkich atomów na przyspieszenie przejścia tryplet→singlet oraz zaproponował model wiążący wyniki doświadczeń i obliczeń. Niewątpliwie Autor rozprawy miał główny wkład w prace opisane w publikacji P4.

Podsumowanie

Wprowadzenie do wchodzących w skład rozprawy publikacji świadczy o tym, że Autor opanował ogólną wiedzę z zakresu dyscypliny, której dotyczy rozprawa i posiadał umiejętność pisania prac naukowych w zgodzie z przyjętymi standardami. Jest ono napisane poprawnym językiem, choć zawiera nieliczne niefortunne sformułowania takie jak np. „sposób pozyskiwania przejść promienistych” (strona 23), „obszar zainteresowania emiterów światła” (strona 30), czy „reorganizacja energii” zamiast „energia reorganizacji” (strony 46-47).

Wyniki przedstawione w publikacjach wchodzących w skład rozprawy są niewątpliwie oryginalne i wnoszą ważny wkład nie tylko w wiedzę o fotofizyce emiterów wykazujących opóźnioną fluorescencję, ale i w rozwój technologii OLED. Pomimo pewnych uwag, które wyraziłem we wcześniejszych fragmentach recenzji, pozytywnie oceniam całość przeprowadzonych przez Autora badań. Kierując się tekstem rozprawy oraz deklaracjami dotyczącymi wkładu Autora i współautorów w powstanie publikacji P1-P4 nie mam wątpliwości, że znaczną część prac Autor zaplanował i przeprowadził samodzielnie i tym samym zdobył umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Podsumowując, oceniam, że rozprawa doktorska pana mgr. Michała Mońki spełnia wszelkie formalne wymagania wyrażone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” i wnioskuję o dopuszczenie go do publicznej obrony.

Piotr Fite