



KATEDRA
BIOFIZYKI

Lublin, 2 kwietnia 2023 r.

Dr hab. Rafał Luchowski, prof. UMCS
Katedra Biofizyki, Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
w Lublinie

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

Rozprawa doktorska mgr. Michała Mońki jest opracowaniem, w którym krzyżują się dwa ważne i interesujące problemy współczesnej fotofizyki. Z jednej strony jest to konieczność poprawy pożądanych właściwości emiterów światła tak, aby zwiększyć ich fotostabilność i wydajność kwantową emisji (co realizuje się zazwyczaj poprzez odpowiednie modyfikacje chemiczne wspomnianych związków). Z drugiej jednak strony wobec faktu, iż w znakomitej większości emitery te syntetyzowane są ze związków nieorganicznych, zawierających dodatkowo domieszki metali ziem rzadkich, kluczowym wydaje się być poszukiwanie rozwiązań dla budowy tych komponentów, które oparte byłyby na związkach organicznych. Konieczność ta wynika z uwarunkowań politycznych, geograficznych, ale też z wysoce kosztownej i skomplikowanej technologii utylizacji tych pierwszych. Materiały organiczne oparte na węglu, wodorze, tlenie i azocie zapewniają tzw. biodegradowalność i stanowią rozwiązanie problemu, nawet na poziomie globalnym. W moim odczuciu tak zarysowana

tematyka pracy jest nie tylko interesująca, ale również ważna i warta podjęcia w formie dedykowanego projektu badawczego. Wartość merytoryczna osiągnięć jest wysoka, zarówno z poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

Recenzowana praca doktorska została wykonana pod kierunkiem dr. hab. Aleksandra Kubickiego, prof. UG z udziałem dr. Illi Serdiuka w charakterze promotora pomocniczego w Instytucie Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki, Matematyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego, w jednym z czołowych laboratoriów w kraju, zaangażowanym w badania z obszaru spektroskopii molekularnej. Część eksperymentów dotycząca obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonana została w innych, niż macierzysty ośrodkach naukowych, co świadczy o otwartości Doktoranta na zawieranie współpracy naukowych, mających na celu realizację postawionych sobie celów badawczych.

Ocenianą rozprawę doktorską stanowi tzw. „zszywka” czterech oryginalnych artykułów badawczych z tzw. „Listy Filadelfijskiej”, opublikowanych w czasopiśmie specjalistycznym, których zestawienie opatrzone zostało obszernym, 57-stronicowym wstępem. Mgr Mońka zamieścił w nim przydatny wykaz skrótów, spis treści, wykaz publikacji podlegających ocenie oraz formalnie wymagane streszczenia w języku polskim i angielskim. Rozdziały wstępne stanowią wprowadzenie do tematu i jednocześnie jasno definiują cel pracy. Autor w sposób klarowny omawia najważniejsze zagadnienia związane z tematem rozprawy doktorskiej, akcentując jednocześnie problemy, z jakimi zderzają się projektanci współcześnie budowanych urządzeń optoelektronicznych. W tej części rozprawy mgr Mońka prezentuje również streszczenie własnych podejść teoretyczno-eksperymentalnych, powziętych w ramach realizacji interdyscyplinarnych międzywydziałowych studiów doktoranckich. Część wstępna rozprawy doktorskiej napisana została na podstawie 85 odnośników literaturowych, które są dobrane we właściwy sposób.

Prace przedstawione mi do oceny zawierają ważne rezultaty badań, które wiążą się z wieloaspektowym spojrzeniem na problem związany z emiterami pracującymi przy udziale wewnątrz-molekularnego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT), emisji światła powodowanej agregacją (AIE) oraz termicznie aktywowanej fluorescencji opóźnionej (TADF). Przeprowadzone badania opierają się na charakterystyce stanów elektronowych wybranych emiterów. Udział Doktoranta w przedłożonych pracach jest znaczący, a wniosek ten opieram na dołączonych do pracy stosownych oświadczeniach oraz kolejności autorów w artykułach

naukowych. W trzech pracach jest on pierwszym, a w czwartej, drugim w kolejności. Waga zestawionych prac jest bardzo wysoka: *Journal of Molecular Liquids* (IF=6.63), *The Journal of Physical Chemistry B* (IF=3.46) oraz dwie publikacje w *Journal of Materials Chemistry C* (IF=8,07). Co warto podkreślić, nie są to jedyne opracowania naukowe Doktoranta. Posiada on w swoim dorobku także współautorstwo w ponad dziesięciu innych publikacjach. Warto też zaznaczyć, że Doktorant, oprócz działalności publikacyjnej i uczestnictwa w konferencjach, był też wykonawcą w projektach badawczych finansowanych ze środków pozauniwersyteckich.

W części doświadczalnej recenzowanej rozprawy Doktorant przedstawił wyniki swoich badań dotyczących wpływu dwu długości fal światła (440 nm oraz 470 nm) na kinetykę fotodegradowalności wybranych barwników. Badaniom poddawał 4-dimetylamino-2'-hydroksychalkon i pochodne tego związku w roztworach dichlorometanu oraz cykloheksanu. Poprzez swoje badania Pan Mońka starał się zoptymalizować warunki dla poprawy niektórych własności pochodnych tego związku, a mianowicie - niezwykle rzadko obserwowanej, wydajnej emisji światła w obecności agregatów molekularnych tej samej cząsteczki. Analizy prowadził On w aspekcie określenia czynników pozwalających zachować stabilność chemiczną związku w roztworach. Eksperymenty spektroskopowe poparte obliczeniami kwantowo-chemicznymi pozwoliły Mu na określenie ścieżki dla fotoindukowanej wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji do 4'-dimetylamino-flawanonu oraz charakterystycznej tzw. podwójnej fluorescencji. Doktorant określił wydajność obserwowanej konwersji w rozpuszczalnikach aprotonowych oraz wskazał czynniki mogące zahamować taką transformację. Obliczenia wykonane przy użyciu metody DFT (*ang.* Density Functional Theory) pozwoliły zobrazować ten mechanizm poprzez schemat poziomów elektronowych dla kolejnych kroków transformacji cząsteczki. 4'-dimetyloaminoflawnon powstaje poprzez izomeryzację rotacyjną. Pochłonięcie kwantu światła, w pierwszym kroku, indukuje ultraszybki wewnątrzcząsteczkowy transfer protonu, po którym następuje obrót cząsteczki i przejście do stanu podstawowego. W stanie podstawowym cząsteczka może wrócić do postaci pierwotnej lub ulec izomeryzacji, a następnie cyklizacji wewnątrzcząsteczkowej. Agregacja molekuly 4-dimetylamino-2'-hydroksychalkonu jest nie tylko sposobem na zapewnienie pożądaných własności emisyjnych, ale też utrzymuje fotostabilność związku poprzez blokowanie procesu ES IPT.

W cyklu prac dotyczącym zjawiska termicznie aktywowanej fluorescencji opóźnionej (TADF), Doktorant przedyskutował wyniki własnych badań w kontekście opisywania stanów elektronowych emiterów wykorzystywanych w organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLED) na bazie donor-akceptor energii. Badania obliczeniowe pozwoliły Mu na określenie dodatkowych parametrów fotofizycznych dotyczących emiterów TADF, wpływających na szybkość przejść międzysystemowych (ISC) oraz powrotnych przejść międzysystemowych (rISC), a w rezultacie dezaktywacji radiacyjnej ze stanu singletowego. Uwzględnienie w obliczeniach drgań torsyjnych wzdłuż wiązania fragmentów tej samej cząsteczki w obszarze donora i akceptora energii wskazywało na znaczne zwiększenie wartości stałej sprzężenia spin-orbita. Wyniki obliczeń Pana Mońki dowodzą, że transfer międzysystemowy nie jest możliwy bez uwzględnienia drgań molekularnych i odchyłeń od ortogonalności płaszczyzn cząsteczki donora i akceptora energii. Proces TADF zachodzi przy współdziałaniu oddziaływania stanów z przeniesieniem ładunku o różnej krotności. Badania doświadczalne emisji fluorescencji wykonane dla związku 9,10-dihydro-9,9-dimetyl-10-(4-(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)fenyl)-akrydyny (DMAC-TRZ) przeprowadzone w rozpuszczalnikach o rosnącej wartości polarności dowiodły wzrostu szybkości procesu rISC, co było efektem zmniejszenia wartości przerwy energetycznej pomiędzy stanami z przeniesieniem ładunku ^1CT – ^3CT . Wyjątkiem od wspomnianych okazały się badania emisji DMAC-TRZ wykonane dla wybranego medium o najniższej wartości polarności (heksanu), gdzie wyznaczona wartość ISC była bardzo wysoka .

Dalsze badania mgr. Mońki ukierunkowane były na analizy wyników fotoluminescencyjnych, będących efektem procesu TADF w obecności ciężkich atomów. Do badań użyto związku DMAC-TRZ zawierającego w swojej strukturze podstawniki atomów chloru i bromu. Wprowadzenie chlorowców do fragmentu donorowego cząsteczki DMAC-TRZ obniżało energię stanu trypletowego do poziomu bliskiego stanowi z przeniesieniem ładunku ^1CT . Skutkowało to silnym wzrostem stałej szybkości przejść międzysystemowych niebieskich emiterów. Przejście międzysystemowe powrotne do stanu singletowego możliwe było dzięki zaangażowaniu oscylacji uwzględniających także drgania molekularne z udziałem ciężkiego atomu.

W kolejnym kroku mgr Mońka przeprowadził badania czasowo-rozdzielcze emiterów światła z zakresu czerwieni, do których przyłączał różną liczbę atomów bromu do części

donorowej N,N- ditolylaniliny. Badał On wartości szybkości fluorescencji w funkcji wzmocnienia odwrotnego przejścia międzysystemowego (rISC) powodowanego obecnością ciężkiego atomu. Zarówno wyniki badań eksperymentalnych, jak i obliczeń kwantowo-chemicznych wskazywały na możliwość selektywnego przyspieszania procesu rISC powodowaną obecnością ciężkiego atomu. Maksymalne wzmocnienie sprzężenia spin-orbita nie zależało od liczby dołączonych atomów bromu, ale od ich względnego położenia w emiterze. Pan Mońka analizował liczne izomery tego emitera i stwierdził, że największe wzmocnienie sprzężenia spinowo-orbitalnego (60-krotne) obserwował wówczas, gdy atomy bromu dołączone były asymetrycznie do bocznych pierścieni aromatycznych. Innym ważnym wnioskiem płynącym z tych badań jest to, iż efekt ciężkich atomów dołączanych do emiterów w sposób symetryczny może się kompensować, prowadząc do prawie zerowego sprzężenia spinowo-orbitalnego i inhibicji powrotnego przejścia międzysystemowego, co ma bezpośrednie przełożenie na rekomendacje dotyczące syntezy podobnych emiterów.

Warto podkreślić, że rozprawa doktorska mgr. Michała Mońki została bardzo starannie przygotowana pod względem edycyjnym i językowym. Czytelny podział na podrozdziały, dobrze dobrane i starannie przygotowane rysunki i schematy umieszczone w części wstępnej, a także praktycznie brak błędów językowych, literowych czy interpunkcyjnych znacząco ułatwia odbiór pracy.

Z obowiązku recenzenta mógłbym zaproponować Autorowi jedynie nieliczne poprawki:

1. Str. 17, „dimetyloamino” w miejsce „dimethylamino”.
2. Str. 26, dziewiąty wiersz od góry, „wydajnych” w miejsce „wydanych”.
3. Str. 43, dwudziesty pierwszy wiersz od góry, „powstały w wyniku” w miejsce „powstały wyniku”,

oraz doprecyzować, czy w publikacji P2 na rys. 4E nie zostały odwrócone kolory dla konfiguracji 90° i 70° poziomów LUMO?

Wyniki zaprezentowane w rozprawie dostarczają niewątpliwie interesujących informacji, ale jednocześnie nasuwają pewne pytania:

1. Dlaczego to właśnie pierwiastki irydu i platyny wybierane są obecnie jako stabilizatory emiterów OLED?
2. Jak na wydajność procesów przejść międzysystemowych, w opinii Doktoranta, może wpływać lepkość ośrodka, w którym osadzone są cząsteczki poddawane procesowi TADF?
3. Forma zagregowana 4-dimetylamino-2'-hydroksychalkonu jest przepisem na większą fotostabilność cząsteczki, ale czy w obecności ekscytonowego rozszczepienia poziomów elektronowych nie pojawiają się dodatkowe kanały na jej rozpad?
4. Z uwagi na fakt, iż sprzężenie spin-orbita może być interpretowane jako efektywne pole magnetyczne, to czy do zmiany wartości tego sprzężenia nie lepiej jest wykorzystać atomy pierwiastków magnetycznych?
5. W obliczeniach wykorzystywany był hybrydowy funkcjonał korelacyjno-wymienny B3LYP. Jakie były powody wykorzystania właśnie tego? Jakie ma on zalety i wady w porównaniu do standardowego ujednoczonego przybliżenia gradientowego (Generalized Gradient Approximation)?
6. Czy w obliczeniach wielokonfiguracyjnych była optymalizowana geometria molekuł, czy przyjęta ze standardowych obliczeń DFT?

W mojej opinii oceniana rozprawa spełnia podstawowe wymagania stawiane w postępowaniach doktorskich oraz warunki określone ustawą z 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.). Uprzejmie wnoszę o dopuszczenie mgr. Michała Mońki do dalszych etapów postępowania doktorskiego, w szczególności do publicznej obrony.

Podsumowując, chciałbym stwierdzić, iż pan mgr Michał Mońka przedstawił bardzo wartościową rozprawę doktorską, opierającą się na wynikach precyzyjnie zaplanowanych oraz przeprowadzonych rozważań teoretycznych i eksperymentów. Badania te wymagały swobodnego poruszania się w ramach wielu podejść metodologicznych. Rozprawa doktorska opiera się na oryginalnych wynikach prac oraz analiz, ogłoszonych w czterech artykułach, opublikowanych w renomowanych międzynarodowych czasopismach specjalistycznych, dowodząc dojrzałości naukowej Doktoranta. Pan Mońka przedstawił kompleksowy opis geometrii cząsteczkowych i wynikających z nich zmian w konfiguracji elektronowej cząsteczek emiterów światła. Zaproponował nowe kierunki modyfikacji chemicznych związków ukierunkowane

na polepszenie własności tych emiterów. Z uwagi na powyższe, dostrzegam duży potencjał wdrożeniowy przedstawionych badań.

Mając na uwadze wartość merytoryczną i naukową eksperymentów przeprowadzonych przez mgr. Mońkę oraz ich ogromny potencjał aplikacyjny, wnoszę również do Rady Dyscypliny Nauk Fizycznych Uniwersytetu Gdańskiego o rozważenie możliwości uznania przedmiotowej rozprawy doktorskiej za wyróżniającą.

Gratuluję Doktorantowi oraz Panom Promotorom tak cennych rezultatów.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Prof. Dr. Sławomir". The signature is written in a cursive, flowing style.