

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ i FIZYKI TECHNICZNEJ

Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej

POLITECHNIKA POZNAŃSKA

ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 3164, fax +48 61 665 3201;

www.put.poznan.pl

Prof. dr hab. Tomasz Martyński,
e-mail: tomasz.martynski@put.poznan.pl

Poznań, 5 kwietnia 2023 r.

Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. 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)” zrealizowanej w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem promotora

dr. hab. Aleksandra Kubickiego, prof. PG

oraz promotora pomocniczego dr. Illii E. Serdiuka

Praca doktorska zrealizowana w ramach projektu „Międzywydziałowe interdyscyplinarne studia doktoranckie Chemia z Fizyką – CHEMFIZ Uniwersytetu Gdańskiego

Nowoczesne wyświetlacze (np. matryce OLED) oraz wiele innych urządzeń optoelektronicznych (np. ogniwa OPV) wymagają sprawnych energetycznie, trwałych i nietoksycznych materiałów organicznych o wydajnej konwersji energii elektrycznej na energię emitowanych fotonów lub odwrotnie. Postępy w tych dziedzinach technologii widoczne są w rozwoju urządzeń półprzewodnikowych opartych na związkach nieorganicznych jak również wielkie nadzieje pokładane są w organicznych półprzewodnikach, które mają już swoje miejsce na rynku produktów komercyjnych. Półprzewodniki nieorganiczne, zwłaszcza z grupy atomów IIIa – Va układu okresowego pierwiastków, takie jak InAs, GaAs czy GaN trudno krystalizują a technika eptaksji jest czasochłonna i droga. Synteza związków organicznych jest stosunkowo prosta i tania a zwłaszcza, jak się wydaje, nie ma ograniczeń co do wariantów zsyntezowanych cząsteczek. W

tej grupie związków organicznych są cząsteczki wykazujące luminescencję pod wpływem wzbudzenia światłem lub/i prądem elektrycznym. Dla wydajnej elektroluminescencji istotne są właściwości elektryczne cząsteczek a zwłaszcza ich faz objętościowych. Zasadniczą rolę odgrywa także organizacja molekularna, np. warstw aktywnych luminescencyjnie. Kolejnym wyzwaniem dla materiałów organicznych stosowanych w optoelektronice jest ich długoczasowa stabilność fizyczna i chemiczna.

Praca doktorska mgr. Michała Moñki stanowi znaczący wkład w zrozumienie zjawisk fizycznych zachodzących w badanych klasach luminezujących molekuł organicznych. Praca jest zbiorem czterech współautorskich publikacji, które ukazały się w latach 2020 – 2022 w znaczących czasopismach naukowych (J. Mol. Liquids (IF: 6.633), J. Phys. Chem. B (IF: 3,466), J. Mater. Chem. C (IF: 8.067)). Przewodnik do cyklu publikacji wraz z streszczeniami, wstępem, spisem treści, spisem skrótów, podsumowaniem i literatury składa się z dwóch zasadniczych części. Część pierwsza „Emitery z ESIPT i AIE” dotyczy wyników pomiarów zawartych w pierwszej publikacji (P1) a część II: Emitery OLED na bazie organicznych związków z TADF to wyniki badań opisanych w trzech kolejnych publikacjach (P2 – P3). Całość przewodnika kończy syntetyczne podsumowanie osiągnięć całej rozprawy doktorskiej. Przewodnik zawiera liczne wykresy i tabele i mieści się na 54 stronach. Do przewodnika dołączone są wszystkie cztery publikacje wraz z materiałami uzupełniającymi. Materiały uzupełniające dostępne dla każdego czytelnika publikacji są niezwykle szczegółowe i obszernie. Przedstawiają znaczny materiał doświadczalny pozwalający wnikliwemu czytelnikowi na prześledzenie wszystkich etapów pracy i należytej weryfikacji wniosków wyciąganych i opisanych przez autorów w związanych i logicznych publikacjach.

Cykl publikacji będący podstawą doktoratu powstał w wyniku realizacji projektów badawczych finansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) oraz programów LIDER XI i SONATA 16 z Narodowego Centrum Nauki (NCN). Projekty realizowane były w zespołach badawczych Wydziałów Chemii i Fizyki UG oraz Centrum Supramolekularnych Optoelektronicznych Materiałów Państwowego Uniwersytetu w Seulu (Korea).

Związki organiczne o małej masie molekularnej, które badał Doktorant wykazują znaczącą fotoluminescencję i posiadają duży potencjał aplikacyjny w organicznych diodach elektroluminescencyjnych, laserach barwnikowych oraz ogniwach fotowoltaicznych. Budzą

także zainteresowanie jako sensory otoczenia z uwagi na procesy fotochemiczne jakim ulegają w różnych środowiskach.

W pierwszej publikacji Doktorant prezentuje wyniki badań pochodnych 2'-hydroksychalkonów, molekuł lumnezujących wykorzystujących wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku w stanie wzbudzonym – ESIPT i emisję indukowaną agregacją – AIE. Złożone procesy fotofizyczne i fotochemiczne tych związków nie są dostatecznie rozpoznane, zatem Doktorant jako cel swoich badań wybrał szczegółowe poznanie wszystkich zachodzących procesów fotochemicznych a zwłaszcza zidentyfikowanie powstających produktów fotoreakcji, określenie ich stanów energetycznych. Sam fakt, że pochodne hydroksychalkonów w stanie zagregowanym wykazują znaczącą wydajność kwantową fotoluminescencji jest dostateczną przyczyną by poznać procesy transportu ładunku i zmiany stanów energetycznych w cząsteczce po wzbudzeniu. Przebadanie czterech pochodnych w polarnym i niepolarnym rozpuszczalniku w trakcie naświetlania pozwoliło Autorom publikacji **P1** zidentyfikować za pomocą komplementarnych metod (chromatografia, NMR, spektroskopia masowa) produkty reakcji wywołanych światłem. Wykazano, że część z reakcji jest z znacznym stopniem odwracalna po zastosowaniu odpowiedniego naświetlania. Analiza widm stacjonarnych fotoluminescencji wskazuje na proces przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym cząsteczki **1**. Procesy fotodegradacji nie zmienia podstawnienie do części donorowej ciężkich atomów Cl czy Br, które przyspieszają proces transferu międzysystemowego energii (ISC). Dla pełnego opisu drogi degradacji związku **1** Autorzy wykorzystali metody komputerowych symulacji na podstawie teorii funkcjonału gęstości (DFT). Modelowanie cząsteczek i ich stanów energetycznych pozwoliło na zaproponowanie ogólnej ścieżki fotoreakcji z formy **1** do **2** we wszystkich kolejnych krokach. Wyniki komputerowego modelowania są w dużej zgodności z rezultatami eksperymentów laboratoryjnymi. Wyjaśniono także zmiany fotoczułości **1** wynikające ze zmian rozpuszczalnika. Rozpuszczalniki protyczne hamują procesy fotodegradacji cząsteczki poprzez tworzenie wiązań wodorowych z innymi cząsteczkami. Na podstawie tych badań można wnioskować, że niewielki dodatek cząsteczek protycznych może zdecydowanie poprawiać fotochemiczną stabilność ważnych technologicznie materiałów. Schematy procesów fotoreakcji przedstawione na Rys. 5 przewodnika oraz w publikacji **P1** budzi pełne zaufanie co do rzetelności i dogłębności przeprowadzonej analizy. Przedstawiono również

zoptymalizowaną strukturę cząsteczki **1** w skręconym stanie T^* w kompleksie z cząsteczką metanolu.

Drugą część przewodnika rozprawy doktorskiej mgr. Michała Moñki stanowi opis osiągnięć badawczych zawartych w trzech kolejnych publikacjach **P2 – P4**. Tytuł tego rozdziału to „Emitery od OLED na bazie organicznych związków z TADF” i dotyczy właściwości fizykochemicznych związku luminezującego 9,10-dihydro-9,9-dimetyl-10-(4-(4,6-difenyl-1,3,5-triazin-2-yl)fenyl)-akrydyny (**DMAC-TRZ**) oraz jego pochodnych zawierających w podstawnikach bocznych po dwa atomy chloru lub bromu **diCl** i **diBr**. Drugą grupą zsyntezowanych i szczegółowo badanych związków stanowił 3-(4-Di-*p*-tolilamino)fenyl)dibenzoyl[*a,c*]fenazin-11,12-dicarbonitryl (**H**) i jego pochodne poprzez podstawianie atomów bromu, oznaczone jako **1Br**, **2Br** i **3Br**. Pierwszy rodzaj badanych związków emituje światło w zakresie niebieskim widma z drugi czerwonym. Pomiar luminescencji przeprowadzono w polarnych i niepolarnych polimerach ZOENEX (cykliczny kopolimer olefinowy) i PMMA (polimetakrylan metylu), matrycach które hamują ruchy molekularne oraz mają wpływ na transfer ładunku. Doktorant zajął się badaniem właściwości fizykochemicznych tych związków typu donor-akceptor (D-A) z przeniesieniem ładunku (CT) z powodu dużych szans na aplikacje tego typu luminezujących molekuł wykorzystujących powrotny transfer energii ze stanów trypletowych do singletowych oraz intensywną emisję fotonów z poziomu singletowego. Dla uzyskania dużej wydajności kwantowej PLQY konieczne jest kontrolowanie wydajności i szybkości przejść między systemowych S^* do T^* (ISC) oraz radykalne zwiększenie szybkości przejścia T^* do S^* , nazywanego odwrotnym przejściem międzysystemowym (rISC). Doktorant rozważa dwa modele transferu energii pomiędzy poziomami o różnej krotności. Z powodu kwantowego zakazu przejść między stanem singletowym i trypletowym (oraz odwrotnie) należy szukać przyczyn łamania tego zakazu związanych ze zmianą konformacji cząsteczki (model dwupoziomowy) lub też poszukiwać istnienia lokalnych stanów wzbudzonych (LE) – model trójpoziomowy, przez które energia może efektywnie i szybko migrować pomiędzy stanami S^* i T^* i w przeciwną stronę. Strategia podejścia do rozwiązania tego problemu przyjęta przez Doktoranta jest logiczna, bardzo systematyczna i konsekwentna. Szczególnie istotne wyniki eksperymentalne uzyskano wykorzystując techniki impulsowego wzbudzania luminescencji i kamery smugowej do rejestracji nanosekundowych ewolucji emisji światła w cząsteczce. Istotne dla interpretacji był analiza wyników uzyskanych w szerokim zakresie temperatur. W oparciu o

DFT wykonane symulacje komputerowe wyznaczające energię kolejnych poziomów (ΔE) oraz stałe szybkości (k_{ISC}) i stałe sprzężenia spin-orbita (SOC – stała V) przeprowadzono dogłębną analizę wszystkich możliwych ścieżek transferu energii. Bardzo interesujące, a przede wszystkim posiadające duże prawdopodobieństwo wyniki uzyskano analizując zmiany konformacji molekuł DMAC-TRZ. Wykazują one zasadniczy stopień dopasowania wyników obliczeń komputerowych do danych uzyskanymi z pomiarów stacjonarnych a zwłaszcza z czasowo-rozdzielczych charakterystyk luminescencji badanych układów barwników w matrycach polimerowych. Rozważanie dynamiki molekularnej z założeniem istnienia wielu rotamerów o zadanym rozkładzie statystycznym pozwoliło na wykazanie, że możliwe jest łamanie kwantowego zakazu przejść międzysystemowych. Przedyskutowano wpływ ciężkiego atomu na właściwości emisyjne niebieskich (pochodne DMAC-TRZ) i czerwonych (HR, 1Br, 2Br, 3Br) emiterów. Zastosowanie jako podstawników chloru i bromu eliminuje często opisywane w literaturze podstawianie atomami ziem rzadkich. Czyni to badane barwniki bardziej przyjazne dla środowiska naturalnego jednocześnie bez utraty właściwości spektralnych niezbędnych dla zastosowań w optoelektronice.

W publikacjach P2 – P4 przedstawiony jest spójny model teoretyczny opisujący transfer energii i ładunku prowadzący do luminescencji badanych emiterów. Określono, który z procesów – trójpoziomowy poprzez stan pośredni LE czy bezpośredni 3CT do 1CT odpowiedzialny jest za międzysystemową migrację energii w cząsteczkach z atomami bromu. Zgodność wyników doświadczalnych z rezultatami obliczeń kwantowo-mechanicznych uzyskano poprzez opracowany model rotacyjno-wibracyjny rozpatrywanych cząsteczek.

Analiza przewodnika oraz publikacji składających się na rozprawę doktorską mgr. Michała Mońki skłania do zadania kilku pytań.

- Jeden z głównych wniosków było wyjaśnienie mechanizmu rISC przez mechanizm drgań rotacyjno-oscylacyjnych emiterów. Czy zmiany konformacyjne cząsteczek wywołane podstawieniem ciężkich atomów można uzyskać poprzez inne podstawniki (np. rozgałęzione łańcuchy alkilowe) stwarzające zawady steryczne? Podstawione atomy Cl lub Br deformują chmury elektronowe chromoforów przez co zmieniają, często niekorzystnie właściwości spektralne.

- Na ile przyjęty funkcjonal (B3LYP) jest adekwatny do podjętego zagadnienia? Badane związki były rozpuszczane i dyspergowane w różnych rozpuszczalnikach oraz matrycach polimerowych (ZNX i PMMA) co radykalnie zmienia właściwości pól lokalnych w jakich znajdują się molekuly emiterów. To różni je od izolowanych molekuł.

- Czy Doktorant uważa, że właściwości widmowe oraz stabilność badanych związków będą identyczne podczas wzbudzenia elektrycznego? Czy podjęto próbę zrobienia najprostszego modelu diody świecącej (OLED)?

- Czy zawarte w tabelach wartości wydajności kwantowych fotoluminescencji będą miały zbliżone wartości do wartości elektroluminescencji mierzonych w urządzeniach optoelektronicznych (OLED)? ELQY modeli OLED mierzy się w specyficzny wystandaryzowanych warunkach.


Stronę merytoryczną przewodnika rozprawy doktorskiej należy pochwalić za jasne i logiczne przedstawienie podjętego problemu badawczego, opis bardzo obszernego materiału badawczego oraz jego wnikliwą interpretację. Przewodnik nie stanowi jedynie spisu wniosków z publikacji stanowiących podstawy do procesu doktoryzowania. Doktorant wykazał, że posiada głęboką wiedzę i znajomość złożonych procesów fizycznych zachodzących w organicznych materiałach luminezujących. Badania przeprowadzone zostały przez zespół naukowców z renomowanego w Polsce i na świecie ośrodka naukowego jaki są Instytut Fizyki Doświadczalnej i Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Część edytorska przewodnika zasługuje na duże uznanie. Praktycznie nie zawiera błędów edytorskich.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że mgr Michał Mońka przedstawił oryginalne i wartościowe wyniki poparte dogłębną analizą. Tematyka prac jest bardzo aktualna z uwagi na stałe poszukiwanie nowych, stabilnych materiałów dające szanse na technologiczne zastosowanie w komercyjnych produktach optoelektronicznych. Dużym atutem rozprawy jest kompleksowe przebadanie właściwości fotofizycznych i fotochemicznych dwóch klas związków organicznych oraz ich modyfikacje przez nietoksyczne ciężkie atomy. Komplementarność zastosowanych metod badawczych a zwłaszcza przeprowadzone modelowania komputerowe za pomocą DFT pozwoliło na wyciągnięcie wartościowych wniosków, poszerzenie wiedzy i głębszy wgląd w fizykochemię zachodzących procesów. Poziom przeprowadzonych badań i dyskusji otrzymanych wyników zasługuje na wyróżnienie.

Rezultaty badań zostały opublikowane w renomowanych czasopismach a zatem przeszły wnikliwe oceny ekspertów. Dorobek publikacyjny jest duży, tak co do ilości publikacji (4), jak i poziomu czasopism, w których zostały opublikowane (sumaryczny współczynnik wpływu IF: 26,233). Oświadczenia współautorów publikacji wskazują na znaczącą rolę Doktoranta w pomiarach i interpretacji wyników. W trakcie realizacji doktoratu Doktorant uczestniczył w projektach badawczych LIDER i SONATA finansowanych przez NCN. Na podkreślenie zasługuje również współpraca z zespołami badawczymi w Polsce i za granicą.

Z powyższych powodów stawiam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr. Michała Mońki.

Pan mgr Michał Mońka udowodnił, że potrafi prowadzić badania naukowe na wysokim poziomie i efektywnie współpracować w silnym zespole naukowym. W moim przekonaniu, przedłożona do oceny praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w myśl ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz.1669 z późn. zm.) z dnia 3 lipca 2018 roku i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. Michała Mońkę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Tomasz Martyński,
e-mail: tomasz.martynski@put.poznan.pl

Poznań, 5 kwietnia 2023 r.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie 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)” zrealizowanej w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem promotora dr. hab. Aleksandra Kubickiego, prof. PG oraz promotora pomocniczego dr. Illii E. Serdiuka

Wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. Michała Mońki argumentując doniosłością osiągnięć naukowych, zakresem poszerzenia wiedzy oraz głębokości wglądu w procesy fotochemiczne i fotofizyczne jakie zachodzą w luminezujących związkach organicznych badanych przez Doktoranta. Związki te mają duży potencjał aplikacyjny w elektronice molekularnej. Badane barwniki organiczne o małej masie molekularnej należą do grupy związków, które budzą duże zainteresowanie badaczy z uwagi na podstawowe zagadnienia transferu ładunku i międzysystemowej migracji energii wzbudzenia. Wnioski badań Doktoranta rzucają nowe światło na wewnątrz-molekularne procesy zachodzące po wzbudzeniu światłem. Wnikliwa analiza wyników a zwłaszcza powiązanie eksperymentów z obliczeniami kwantowo-mechanicznymi pozwoliła na sformułowanie oscylacyjno-rotacyjnego modelu tłumaczącego przyspieszenie wstecznej międzysystemowej migracji energii (rISC).

Mgr Michał Mońka jest współautorem czterech publikacji, które ukazały się w prestiżowych czasopismach z listy JCR o bardzo dużym współczynniku wpływu (IF). Wszystkie publikacje ukazały się w ciągu dwóch lat. Doktorant brał udział w realizacji dużych projektów badawczych (SONATA i LIDER) finansowanych przez NCN. Przewodnik do cyklu publikacji wskazuje na znaczną wiedzę i zrozumienie zagadnień poruszanych w publikacjach.

