



dr hab. inż. Wiktor Piecek, prof. WAT
Wydział Nowych Technologii i Chemii
Wojskowa Akademia Techniczna
im. J. Dąbrowskiego w Warszawie
ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa,
email: wiktor.piecek@wat.edu.pl, tel. 26183973.

Warszawa, 22.05.2026r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

Pani mgr inż. Kamili Marzeny Łupińskiej

pt. *“Właściwości fotoniczne małowzrostczkowych związków organicznych na bazie furanu o budowie typu donor - π - akceptor”*,

przygotowana pod kierunkiem promotora **dr. hab. inż. Lecha Sznitko**.

Podstawa opracowania: pismo od prorektorki Politechniki Wrocławskiej ds. badań i innowacji, Pani prof. dr hab. inż. Renaty Krzyżańskiej nr 6/03/D13/2026 z dn. 11.03.2026 r. oraz uchwała nr 86/19/RDND13/2024-2028 *Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa* Politechniki Wrocławskiej z dnia 6.03.2026 r.

1. Zakres, cel i charakter rozprawy

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Kamili Marzeny Łupińskiej pt. *“Właściwości fotoniczne małowzrostczkowych związków organicznych na bazie furanu o budowie typu donor - π - akceptor”* została wykonana w Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, pod opieką naukową Pana dr hab. inż. Lecha Sznitko. Praca mieści się w nurcie badawczym Zespołu naukowego ww. Wydziału, który ma ogromne doświadczenie i znaczące osiągnięcia naukowe w dziedzinie badania materiałów i struktur emisyjnych. Osiągnięcia Zespołu, do którego dołączyła Doktorantka, są udokumentowane licznymi publikacjami i szeroką współpracą naukową z placówkami naukowymi na całym świecie.

Zgodnie z ustawą „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 (Dz. U. 2018 poz. 1668 z późniejszymi zmianami) przedmiotem rozprawy doktorskiej winno być oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Omawiana rozprawa dotyczy takiego właśnie zagadnienia z zakresu inżynierii materiałowej, tj. kompleksowej analizy właściwości fotonicznych małowzrostczkowych emiterów organicznych na bazie furanów o zdelokalizowanej strukturze rozkładu gęstości elektronowej przez co podatnych na zmiany właściwości optycznych pod wpływem modyfikacji ich budowy chemicznej. Problem badawczy, którego dotyczy rozprawa jest oryginalny, aktualny i ważny z punktu widzenia inżynierii materiałowej materiałów fotonicznych.

Podjęcie się próby obserwacji i analizy kluczowych czynników molekularnych mających wpływ na właściwości fotoniczne, jest dużym wyzwaniem naukowym doktorantki. Dostrzeżono tu

znakomity materiał badawczy w postaci barwników emitujących na bazie furanów o ogólnej budowie donor- π -akceptor, wykazujących czasami silne zdolności wzmocnienia światła, podatnych na modyfikację właściwości fotonicznych poprzez wpływ na rodzaj i lokalizację podstawników donorowych i akceptorowych oraz przejawiających zdolność do fotoindukowanej zmiany statystyki konformacyjnej molekuł.

Jest to stosunkowo mało rozpoznana grupa homologów, którą w ramach prezentowanych badań obserwowano w układach fazy skondensowanej i w roztworach. Niewątpliwie zdolność do samodzielnej syntezy wybranych materiałów oraz dostęp do szerokiego katalogu gotowego materiału badawczego stanowił dodatkową motywację Doktorantki do podjęcia się badań będących przedmiotem dysertacji.

Cele pracy określam jako cele głównie poznawcze i dotyczą one w istocie odpowiedzi na pytanie: *Jaki wpływ na właściwości emisyjne małowcząsteczkowych materiałów na bazie furanów ma ich budowa chemiczna, w szczególności obecność i lokalizacja specyficznych grup donorowych i akceptorowych oraz towarzyszące kondensacji mechanizmy emisji wzmocnionej przez agregację oraz fotoizomeryzacji molekuł.*

Przedmiot badań, postawione cele i treść rozprawy pozwalają mi stwierdzić, że praca ma charakter eksperymentalno-poznawczy. Zagadnienia, które przedstawiono w rozprawie doktorskiej są związane z szeroko rozumianą inżynierią materiałową i mogę stwierdzić, że są solidnie oparte o przygotowanie literaturowe i teoretyczne.

2. Zawartość pracy i jej ocena

Przedstawiona mi do oceny rozprawa ma konwencjonalny układ i składa się z dwóch głównych części, podzielonych na rozdziały i podrozdziały. Stanowią one odpowiednio wprowadzenie teoretyczne do omawianych zagadnień oraz wyniki i analizy badań własnych z podsumowaniem i wnioskami. Łącznie, przedstawiona do oceny rozprawa zawiera 14 stron w części ogólnej zawierającej także sformułowanie celów badawczych, 135 stron właściwej treści rozprawy oraz 29 stron suplementu dotyczącego procedur eksperymentalnych i szczegółów wyników badań. Praca zawiera 60 rozbudowanych grafik oraz liczne schematy budowy molekularnej badanych barwników, a także 14 tabel i zestawień danych oraz niemal równie liczny zasób danych w suplemencie.

Rozprawę rozpoczyna zwięzłe wprowadzenie teoretyczno – literaturowe, zawierające podstawowe informacje na temat mechanizmów oddziaływania światło - materia, efektów laserowania, zjawiska fotochromizmu i mechanizmów mających wpływ na emisję światła przez wybrane barwniki.

W treści części teoretycznej rozprawy Doktorantka wykazała, że posiada ogólną wiedzę na temat oddziaływania światło - materia, zasad budowy i działania różnych typów mechanizmów prowadzących do wzmocnienia światła w oparciu o mechanizm emisji wymuszonej a także wiedzę dotyczącą budowy chemicznej i jej wpływu na właściwości materiałów organicznych o właściwościach wskazujących ich zastosowanie jako fotoniczne emitery światła. W tej części rozprawy szczególnie uwidocznił się aspekt inżynierii molekularnej emiterów małowcząsteczkowych o zdelokalizowanej strukturze rozkładu gęstości elektronowej, o ogólnym schemacie budowy typu donor - π - akceptor. W tej części rozprawy doktorantka w zwięzły sposób

dyskutuje wpływ budowy molekularnej na właściwości emisyjne małowzrostczkowych emiterów światła, powiązanych z mechanizmem wewnątrzcząsteczkowego transportu ładunku (ICT) pod wpływem donorowych i/lub akceptorowych grup funkcyjnych, czyli w ramach mechanizmu inżynierii molekularnej określanego ogólnym terminem *push-pull*. Ponadto, doktorantka wprowadza do dyskusji ważny aspekt inżynierii materiałów emisyjnych, tj. zjawisko emisji wymuszonej przez agregację (AIE). Stawia tu tezę, iż wykorzystanie tego zjawiska powinno być jednym z kluczowych aspektów doboru materiałów i technologii wytwarzania efektywnych emiterów światła. Co więcej, w rozprawie Autorka zwraca uwagę na zjawisko fotoizomeryzacji związków z podwójnym wiązaniem atomów węgla $-C=C-$ (tu w grupie materiałów posiadających wiązanie stilbenowe) jako istotnego mechanizmu molekularnego mającego wpływ na parametry absorpcji i emisji światła.

Stwierdzam, że część teoretyczna zawiera treść spójną z ciągiem dalszym rozprawy i odnosi się do zagadnień ważnych dla analizy materiału badawczego jak i treści późniejszych wniosków.

Uwagi szczegółowe dotyczące treści tej części rozprawy znajdują się w kolejnej części niniejszej opinii.

Zasadnicza treść rozprawy to rozdziały od 5. do 8., zawierające wyniki badań i ich analizę. Rozpoczyna ją rozdział 5. stanowiący opis metodologii prowadzonych pomiarów. Tu zaprezentowano przebadane barwniki furanowe (w tym zawierając trójcyjanofuran) – pochodne metoksove, benzyloksowe i karbazolowe. Na uwagę zasługuje fakt, iż benzyloksowe pochodne furanów zostały zsyntezowane przez Doktorantkę.

Opisano procedury badania syntezowanych materiałów, min. metodą spektroskopii mas i rezonansową 1H NMR. Szczegółowo omówiono metodologię przygotowania roztworów i warstw polimerowych zawierających badane barwniki oraz metodologię pomiarów optycznych, w tym spektroskopowych pomiarów absorpcji, fluorescencji i laserowania w warunkach pobudzania jedno- i dwufotonowego. Należy zwrócić uwagę, że Doktorantka prócz standardowego badania widma absorpcji i emisji przeprowadziła ocenę ilościową wydajności kwantowej fluorescencji oraz jej czasów życia. Osobną część tego fragmentu pracy stanowi omówienie metodologii badań fotoizomeryzacji i indukowanej światłem dwójłomności.

W rozdziale 6. znajduje opis badań spektroskopowych widm emisji i absorpcji barwników oraz czasów życia stanów wzbudzonych. Określono tu także szereg parametrów emisji pozwalających na ich analizę porównawczą.

Rozdział 7. dotyczy głównie obserwacji emisji wzmocnionej w warunkach pobudzania jedno- i dwufotonowego. Podano tu także założenia i wyniki modelowania kwantowo-mechanicznego badanych molekula a także analiz NMR i spektroskopowych zjawiska fotoizomeryzacji.

Zasadniczą treść rozprawy kończy rozdział 8., gdzie Autorka podsumowuje wyniki badań i formułuje wnioski z nich wynikające.

Kolejny, 9. rozdział pracy, to systematyczny wykaz literatury cytowanej w rozprawie (190 pozycji), wykaz pozostałego dorobku naukowego w tym 3. publikacji, w których Doktorantka była współautorką (we wszystkich Doktorantka była pierwszym autorem) oraz licznych jak na obecny etap rozwoju naukowego, wystąpień i prezentacji konferencyjnych. Publikacje z udziałem Kandydatki ukazały się w czasopiśmie o wysokim współczynniku cytowalności – IF 4,3 do 5,7. Wskazane prace wskazują na dobry dorobek publikacyjny Doktorantki. Opisy wkładu doktorantki w ww. publikacjach wskazują na bardzo istotny udział doktorantki w procesie formułowania koncepcji realizacji działań badawczych, opracowania wyników badań, ich analizy i redakcji tych publikacji. Wykaz 14. konferencji naukowych w których Doktorantka aktywnie uczestniczyła,

prezentując wyniki swoich badań świadczy o dużym zaangażowaniu kandydatki w proces rozpowszechniania wyników i śledzenia rozwoju wiedzy i praktyki działań w obranej dziedzinie.

Nadmieniam, że Doktorantka wykazuje w swym dorobku udział w stażach naukowych (3 zagraniczne, w tym jeden kilkumiesięczny we Francji oraz współpracę z bardzo aktywnym zespołem naukowym UW) oraz udział w 2 projektach badawczych jako współwykonawczyni a także kierowanie 2. projektami NCN – Miniatura oraz Preludium.

Moim zdaniem, jednym z najbardziej zajmujących fragmentów rozprawy są badania emisji pobudzanej jedno- i dwufotonowo oraz obserwacje wpływu agregacji na właściwości emisyjne i trwałość badanych barwników. Zareportowane obserwacje i otrzymane wyniki wnoszą istotny wkład do stanu wiedzy w zakresie inżynierii materiałów emisyjnych dla fotoniki.

W dyskusji tych wyników Doktorantka wykazała, iż tezy postawione w części wstępnej rozprawy znalazły uzasadnienie w wynikach przeprowadzonych badań i na tej podstawie można stwierdzić, że przyszłe technologie wytwarzania źródeł typu LED i OLED mogą być konstruowane przy znacznym udziale inżynierii molekularnej barwników z efektem delokalizacji ładunku poprzez odpowiednie postawienie typu *push-pull*, oraz zaplanowanie procesów asocjacyjnych by można było efektywnie skorzystać z silnego (w wybranych przypadkach) efektu emisji wzmocnionej poprzez agregację.

Niestety nie w pełni powiódł się zamiar przesunięcia widma emisji badanych materiałów do tzw. pasma biologicznego bliskiej podczerwieni poprzez zjawisko ICT spowodowane podstawieniem grup donorowych i akceptorowych, lecz rozpoznane mechanizmy inżynierii materiałowej tego typu materiałów rodzą nadzieję, że w bliskiej przyszłości uda się znaleźć odpowiednie szkielety molekularne dla uzyskania docelowych materiałów laserujących w tym paśmie.

Wnioski sformułowane w rozprawie, wskazujące na istotny wpływ budowy molekularnej barwników emitujących typu *push-pull* na właściwości fotoniczne pochodnych furanów oraz istotny wpływ zjawisk agregacyjnych i fotoizomeryzacji molekuł stanowią realizację celów badawczych postawionych przez Autorkę we wstępnej części rozprawy.

Rolą recenzenta jest min. zwrócenie uwagi na niedostatki i uchybienia w treści rozprawy przedstawionej do oceny. Poniżej, w osobnym punkcie, zamieszczam listę takich uwag.

3. Uwagi szczegółowe

Rozprawa na ogół jest zredagowana przejrzysto i starannie. Język pracy należy uznać za język naukowy jakkolwiek dostrzegam liczne przypadki wprowadzenia do treści rozprawy elementów gwary laboratoryjnej i nie do końca ścisłego definiowania pojęć i wielkości wykorzystywanych w opisie i dyskusji wyników badań a niektórych wykorzystanych pojęć nie zdefiniowano wcale, choć uznaję, że zaliczają się one do tzw. wiedzy specjalistycznej.

Ponadto, mimo widocznych wysiłków Autorki włożonych w proces wykonania i redakcji rozprawy, nie ustrzegła się Ona pewnych niedociągnięć, nieścisłości i pomyłek.

Pozwolę sobie tu wymienić, moim zdaniem najistotniejsze:

Generalna uwaga dotyczy zbyt ogólnego opisu sposobów prowadzenia obserwacji i pomiarów. Z powodów poznawczych i dokumentacyjnych pożądanym jest bardziej szczegółowy opis warunków prowadzenia eksperymentów. W szczególności dotyczy to badania wzmocnienia światła przy pobudzaniu jedno- i dwufotonowym. Często brak jest w tekście istotnych detali (lub

rozlokowano je w niewłaściwych miejscach), takich jak ścisłe definicje i rysunki ilustrujące wykorzystywane pojęcia i wielkości. Dotyczy to min. takich pojęć jak:

„koherencja”, „amplifikacja fotonów”, „wzmocnienie intensywności fluorescencji”, „obrót azymutu na płytce półfalowej”, „luminescencja w ciele stałym”, „współczynnik polarność”. Jakkolwiek częściej z ww. pojęć należy do języka wiedzy głęboko specjalistycznej, to ze względu na charakter rozprawy lokującej się w dziedzinie inżynierii materiałowej moim zdaniem należałoby przybliżyć je czytelnikowi rozprawy, chociażby w przypisach.

Inne uwagi merytoryczne i redakcyjne zamieszczam w poniższej liście:

- 1) W podrozdziale „Motywacja” skrót ICT rozszyfrowano jak *Intermolecular Charge Transfer*, podczas gdy powinno być *Intramolecular Charge Transfer*.
- 2) Str. XII, koniec pierwszego akapitu: zdanie urwane.
- 3) Brakuje szerszego odniesienia do tezy postawionej we wstępie: „*Podstawienie molekuł odpowiednio silnym akceptorem, pozwala na uzyskanie akcji laserowej w okolicach bliskiej podczerwieni* (z zakresu okna biologicznego)”.
- 4) Za niepełny uznaję opis procedury preparacji próbek barwników w PMMA. Jak określono stężenie barwników w próbkach polimerowych? W jaki sposób zapewniono jednorodność prowadzenia badań próbek z barwnikiem dyspergowanym w osnowie polimerowej?
- 5) Moje wątpliwości budzi opis procedury sporządzania próbek barwników w THF domieszkowanym wodą. Czy zapewniono stałe stężenie barwnika w rozpuszczalniku (łącznie THF i woda)? Jakiego rodzaju wody i rozpuszczalnika THF użyto?
- 6) Stężenia barwników w THF lub mieszaninie THF i wody podane są bez jednoznacznego wskazania jakiego rodzaju stężenie wykreowano.
- 7) We wzorze (2.2) powinno się jawnie wskazać na gęstość strumienia fotonów.
- 8) Rys. 13 i tekst odnoszący się do niego zawierają nieobjaśnione skróty (np. IC, FC). Ponadto opis mechanizmu zjawiska przesunięcia pasma emisji w wyniku zjawiska wewnątrzmolekularnego przesunięcia ładunku wydaje się być zbyt ogólny.
- 9) Jak zdefiniowano i wyznaczono „stopień wzmocnienia emisji” (str. 74)?
- 10) Jak dokonywano pobudzenia próbek przy badaniu emisji przy wzbudzeniu dwufotonowym?
- 11) Podpis pod rys. 54 nie jest w pełni zgodny z jego zawartością.
- 12) Za nietrafną uznaję koncepcję prezentacji wyników na wykresach i rysunkach o małej powierzchni, czasami tylko 4 cm x 3 cm lub nawet 5,0 cm x 1,5 cm. W takiej skali odczyt informacji dla różnych krzywych wydaje się utrudniony. Przykładem jest rys. 25 a, gdzie na tak małej powierzchni jest jednocześnie 11 widm emisyjnych. Rys. 25 b jest przykładem wykresu, w którym charakter zmienności prezentowanej zależności jest prezentowany linią łamaną, co może wypaczać przekaz o obserwowanym przebiegu zmienności obserwowanej wielkości.
- 13) W Tabeli 6 nie doszukałem się stężeń badanych próbek.
- 14) Brakuje objaśnienia skrótów (definicji) takich jak: 2PEL, SD (patrz tab. 14),
- 15) We wzorze (1.7) jest pomyłka w oznaczeniu stałej szybkości przejść bezpromienistych.
- 16) Str. 27, akapit 1. Stwierdzenie „... którego długość fali (oświetlenia) jest spójna z absorpcją danego związku” jest nieścisłe.
- 17) Widma absorpcyjne są wyskalowane w nm zaś przesunięcie Stokesowskie jest podane w cm^{-1} . To utrudnia interpretację.
- 18) Często symbol jest wykorzystywany w funkcji podmiotu w zdaniu.
- 19) Stwierdziłem pojedyncze przypadki tzw. „literówek” i urwanych zdań.

20) Interpunkcja w całym tekście zasługuje na większą uwagę.

Powyższe uwagi i komentarze należy potraktować jako fragment dyskusji materiału przedstawionego do recenzji. Nie zmieniają one mojej, jak najbardziej pozytywnej oceny, wskazującej na fakt, że Doktorantka wykazała w sposób niewątpliwy swoje zdolności od prowadzenia systematycznych badań naukowych oraz analizy i prezentacji wyników tych prac. Chciałbym, by moje uwagi krytyczne dotyczące treści i formy rozprawy przedstawionej mi do oceny pomogły w przyszłym planowaniu badań, analizie wyników i ich rozpowszechnianiu w postaci publikacji lub referatów.

4. Ocena ogólna rozprawy i wniosek końcowy.

Uznaję, że przedstawiony do oceny materiał badawczy stanowi oryginalny wkład Doktorantki w rozwój badań nad nowymi, materiałami emisyjnymi o strojonych właściwościach fotofizycznych, w tym przypadku unikalnej grupy materiałów podatnych na generację zjawiska ICT, wzmocnienie emisji poprzez agregację i wykazujących fotoizomeryzację. Wysoko oceniam wybór tematyki, dobór metod eksperymentalnych oraz szeroki zakres podjętych badań. Doktorantka zmierzyła się z rozległym problemem badawczym. Przy pomocy komplementarnych metod scharakteryzowała badane materiały oraz podjęła udane próby interpretacji otrzymanych wyników. Należy podkreślić, że Doktorantka dokonała dużego wysiłku prowadząc szerokie studia literaturowe, co skutkowało właściwym doбором metodyki badań i interpretacją uzyskanych wyników zgodną z aktualnymi doniesieniami literaturowymi. Uznaję, że rezultaty recenzowanej pracy wnoszą wkład do stanu wiedzy w dziedzinie rozwoju materiałów emisyjnych. Poczynione obserwacje bezpośrednio dotyczą związku budowy molekularnej badanych molekuł na bazie furanów i mają znaczenie praktyczne. Mogę stwierdzić, że aspekt poznawczy pracy jest znaczący i może stanowić bazę do dalszych studiów inżynierii materiałowej barwników emisyjnych wykazujących zjawiska wewnątrzcząsteczkowego transportu ładunków o znaczącym potencjale aplikacyjnym.

Uważam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa Pani mgr inż. Kamili Marzeny Łupińskiej spełnia wszystkie warunki formalne i merytoryczne stawiane pracom doktorskim, określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2024 r., poz. 1571 z późn. zm.) a także, spełnia zwyczajowe kryteria, wymagane przy ubieganiu się o stopień doktora. Dlatego wnioskuję o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie Doktorantki w uznaniu dużego Jej zaangażowania w realizację rozległych badań nad liczną grupą barwników emitujących typu donor - π - akceptor, dogłębną analizy wyników, zawiązania szerokiej współpracy naukowej poza macierzystym Zespołem naukowym zakończonej publikacjami w czasopiśmie o znaczącym współczynniku wpływu a także dużego zaangażowania w rozpowszechnianie wiedzy.

Wiktor Piecek