

**Dr hab. Anna Kaczmarek-Kędziera, prof. UMK**

Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy

E-mail: teoadk@chem.umk.pl

Toruń, 8. listopada 2024.

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Zygmunta Stoczewskiego**

pod tytułem *"Modelowanie właściwości barwników i procesów elektronowych w kompleksach fotouczulacz–półprzewodnik na przykładzie wybranych antocyjanidyn i pochodnych tetrahydrochinoliny pod kątem ich wykorzystania w ogniwach typu DSSC"*

**wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Szczepana Roszaka**

**w Katedrze Chemii Fizycznej i Kwantowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej**

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska, która powstała w Katedrze Chemii Fizycznej i Kwantowej Wydziału Chemicznego PWr, dotyczy zagadnienia optymalizacji właściwości ogniw słonecznych uczulanych barwnikami organicznymi z wykorzystaniem metod chemii teoretycznej. Temat wykorzystania odnawialnych źródeł energii, w tym energii słonecznej, bardzo dobrze wpisuje się w strategiczne zagadnienia wspierane przez EU, zarówno na gruncie technologicznym, jak i w badaniach podstawowych. Dodatkowo, szczególną uwagę poświęca się możliwościom wykorzystania w procesach produkcyjnych zasad zielonej chemii, czyli minimalizacji udziału szkodliwych rozpuszczalników czy metali ciężkich. Aby ich uniknąć, poszukiwane są możliwie wydajne mechanizmy reakcji i procesy z wykorzystaniem związków pochodzenia naturalnego, nietoksycznych, łatwych i tanich do pozyskania i przetwarzania. Temu właśnie zagadnieniu: możliwości wykorzystania naturalnych barwników z grupy cyjanidyn w uczulanych barwnikiem organicznym ogniwach słonecznych poświęcił swoją pracę mgr Stoczewski. Celem rozprawy było zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za (niską) sprawność ogniw zawierających naturalne barwniki i zaproponowanie ewentualnych metod ich modyfikacji tak, aby efektywność tych ogniw mogła być atrakcyjna z punktu widzenia praktycznych zastosowań.

Rozprawa mgr. Stoczewskiego ma tradycyjną formę opracowania wyników badań własnych, poprzedzonego wstępem teoretycznym i opatrzonego wnioskami Autora. Dzieło jest bardzo obszerne (235 stron) i zawiera aż 441 odnośników literaturowych. Wstęp pracy (64 strony) został podzielony na dwie zasadnicze części: pierwsza z nich dotyczy omówienia zasady działania ogniw fotowoltaicznych i ich rodzajów ze szczególnym uwzględnieniem ogniw uczulanych barwnikami organicznymi pochodzenia naturalnego. Tu Doktorant bardzo dokładnie omawia dostępne doniesienia literaturowe, z których w zasadzie wszystkie wskazują na bardzo niskie sprawności takich ogniw w porównaniu z tradycyjnymi ogniwami krzemowymi. Lista publikacji, na których oparte jest studium literaturowe, jest szeroka i obejmuje zarówno oryginalne prace źródłowe, jak i nowsze artykuły przeglądowe.

Druga część wstępu jest poświęcona metodom i modelom chemii teoretycznej, stosowanym w obliczeniach kwantowochemicznych. Obejmuje ona szczegółowy opis teorii funkcjonału gęstości oraz jej sformułowania uwzględniającego zależność od czasu, wraz z drobiazgowo przedstawionymi wyprowadzeniami podstawowych równań, które później nie są w żaden sposób komentowane

czy wykorzystane bezpośrednio w dalszej części pracy. Podobnie przeprowadzona jest prezentacja ciągłych modeli rozpuszczalnikowych, stosowanych w kolejnych rozdziałach pracy. Opis modelu samouzgodnionego pola reakcji (ang. *self-consistent reaction field*) jest bardzo wnikliwy. Jednak takie podejście wydaje się prowadzić do pobieżnego i/lub nieadekwatnego potraktowania faktycznego znaczenia przedstawionych równań dla omawianych w pracy zagadnień. Autor pisze na przykład, że *"W celu praktycznego wykorzystania modeli PCM konieczne jest oszacowanie wartości całek w wyrażeniach..."* – i tu następuje odnośnik do wypisanych powyżej skomplikowanych równań. Jednak praktyczne wykorzystanie modeli PCM przez Autora w dalszej części pracy zupełnie nie dotyczy tego zagadnienia i wymienionych równań w sposób bezpośredni – a jedynie wymaga zastosowania pakietów obliczeniowych, w których owszem, wyznaczone są wspomniane całki, ale nie są one bezpośrednio wykorzystywane przez Autora do dyskusji jakichkolwiek wielkości analizowanych przez niego w dalszych rozdziałach pracy (ani nawet drukowane w standardowych plikach wynikowych). Takie podejście do przedstawienia teoretycznych metod wykorzystanych w pracy – bardzo techniczne i wysoce zmatematyzowane, ale oderwane od omawianych w kolejnych rozdziałach zagadnień – w moim odczuciu powoduje nieco zagubienie w opisie faktycznie istotnych z punktu widzenia całej dysertacji ograniczeń zastosowanych technik i modeli. Wprowadza też ono niebezpieczeństwo zaistnienia lapsusów językowych, wyrażeń potocznych, żargonu czy nadmiernych uproszczeń i skrótów myślowych w niektórych (szczególnie skomplikowanych) momentach dyskusji. Szczegółowe przykłady takich wyrażeń podane są w dalszej części niniejszej recenzji.

W wielu miejscach wstępu teoretycznego Autor porusza ciekawe zagadnienie, które może mieć istotne znaczenie z punktu widzenia dalszych rozważań dotyczących badanych fotouczulaczy, np. wpływ wprowadzenia energii wymiennej z przybliżenia Hartree-Focka do funkcjonałów DFT czy poprawianie skuteczności metody DFT poprzez wprowadzenie do funkcjonałów podziału części kulombowskiej na część blisko- i dalekozasięgową (tzw. *'long-range-corrected'* lub *'range-separated hybrids'*). Niestety, giną one zupełnie w gąszczu skomplikowanych równań i brakuje komentarza odautorskiego. Odbija się to również negatywnie na późniejszej dyskusji wyników np. w rozdziale 4.7, w którym badana jest jakościowa zgodność rezultatów uzyskanych z wykorzystaniem różnych funkcjonałów.

Kolejna część pracy, rozdział 2., zawiera zwarte określenie celu badań, natomiast rozdział 3. – skrótowy opis metodologii. Zastanawia tu wybór zastosowanych przybliżeń – Doktorant tłumaczy zwięźle wybór funkcjonału PBE0 do większości obliczeń, natomiast zupełnie pomija np. powód wyboru bazy funkcyjnej typu Dunninga. Istnieje oczywiście duża dowolność w wyborze funkcjonału i bazy, a także rozpuszczalnika do badań, jednak biorąc pod uwagę stosowalność wyników Doktoranta do budowy praktycznych ogniw fotowoltaicznych, ta techniczna drobnostka wydaje się ważna. Nie jest bowiem oczywiste na przykład, dlaczego do opisu badanych kationów użyte zostały dwa rozpuszczalniki polarne i protyczne (woda, etanol), a w dalszej części pracy także toluen, chinolina i kwas mrówkowy, i jakie ilościowo niedoskonałości będzie miał taki opis, który – jak sam Doktorant wskazuje – nie uwzględnia oddziaływań specyficznych pomiędzy cząsteczką barwnika a rozpusz-

czalnikami. Także w dalszej części pracy (rozdział 4.5), gdzie do analizy porównawczej wybrane są kolejne funkcjonaty i inne rozpuszczalniki, zastanawia (z punktu widzenia odniesienia uzyskanych rezultatów do praktycznych zastosowań), czym taki właśnie wybór jest podyktowany. Autor wspomina także kilkakrotnie o możliwej agregacji barwników – czy wybrane do obliczeń rozpuszczalniki będą zapewniały dobrą rozpuszczalność barwników, czy będą sprzyjały agregacji? A jak zjawisko agregacji w tych barwnikach wpływa z kolei na właściwości fotofizyczne barwników? Czy prowadzi do wygaszania, czy wręcz przeciwnie – do wzmacniania emisji? Ten temat – szalenie istotny z punktu widzenia realizacji ogniw w praktyce – jest przez Doktoranta analizowany w podrozdziale 4.6.2. Jednak tu badany jest tylko jeden wybrany układ, bez szczegółowego opisu, jak (i dlaczego tak) została przygotowana struktura klastra atanazu oddziałującego z dwoma kationami. Można się także spodziewać, że dwa dodatnio naładowane indywidua, poddane modelowaniu przez Doktoranta, będą się zachowywać inaczej niż dwa kationy na powierzchni atanazu w obecności przeciwjonów. Wszystkie te badane układy natomiast są rozważane tylko z punktu widzenia struktury kompleksu (znów – bez wskazania, ile i jakich początkowych struktur zostało poddanych rozważaniom), natomiast Autor zupełnie pomija w rozważaniach (poza podrozdziałem 4.3.2.5) naturę i siłę oddziaływań międzymolekularnych w poszczególnych układach. Czy w przypadku kationów ulegających fizysorpcji na powierzchni półprzewodnika energie oddziaływania i dominujące siły międzycząsteczkowe są porównywalne, czy może będą stanowiły czynnik rozróżniający badane barwniki?

Część główna pracy, zawierająca omówienie wyników badań własnych Doktoranta, jest podzielona na dwa rozdziały. Pierwszy z nich poświęcony jest badaniu właściwości czterech antocyjanidyn, drugi zaś – trzech barwników tetrahydrochinolinowych. Antocyjanidyny zostały przebadane bardzo wnikliwie, biorąc pod uwagę ich różne konformacje, oddziaływanie z dwiema polimorficznymi formami tlenku tytanu, fizy- i chemisorpcję, znaczenie procesu deprotonowania oraz wpływ różnego sposobu wiązania barwnika do powierzchni półprzewodnika. Podczas lektury tej części opracowania zwraca uwagę szerokie potraktowanie tematu przez Doktoranta i przeprowadzenie obliczeń, które mogą dostarczyć bardzo wartościowych wniosków dotyczących projektowania i optymalizacji budowy ogniw fotowoltaicznych i ich charakterystyki prądowej. Oprócz rutynowych obliczeń związanych ze strukturą badanych układów i ich właściwościami fotofizycznymi, analizowane są także procesy przeniesienia elektronu, zarówno z punktu widzenia samorzutności procesu, jak i jego kinetyki. Dodatkowo, ciekawych i bezpośrednio porównywalnych z eksperymentem wyników dostarczają szacunkowe wartości sprawności badanych ogniw  $\eta$ . Niestety, wszystkie sprawności uzyskane dla analizowanych cyjanidyn i zestawione w Tabeli 4.8 są niskie lub bardzo niskie.

W całej dyskusji wyników zabrakło bezpośredniego porównania ze sobą cząsteczek izolowanych, cząsteczki izolowanej z cząsteczką zaadsorbowaną fizycznie i chemicznie itd. Wydaje się, że liczne tabele ze szczegółowym omówieniem każdego fragmentu wykonanych obliczeń oraz ilustracje widm i orbitali molekularnych mogłyby nabrać więcej znaczenia przez jawne wskazanie, który z efektów (typ polimorficznej odmiany tlenku tytanu i wybranej do adsorpcji powierzchni, rodzaj od-

działywania, sposób koordynacji, itp.) ma największy wpływ na właściwości fotofizyczne barwnika i charakterystykę prądową badanego ogniwa i czy warto dalej drążyć temat w tym kierunku.

W wielu miejscach pracy Doktorant przedstawia także szczegółowo uzyskane wyniki, ale potem pozostawia Czytelnika w niedosyć, nie interpretując ich i nie podejmując nawet próby wytłumaczenia, dlaczego tak się dzieje. Na przykład w rozdziale 4.3.2.5 Doktorant przedstawia wyniki dotyczące wyznaczonej dla kompleksów atanzu i rutyłu energii dysocjacji w przypadku fizysorpcji i chemisorpcji barwnika. Moje wątpliwości budzi użycie pojęcia *energia dysocjacji* w kontekście efektu energetycznego związanego z desorpcją barwnika oddziałującego z powierzchnią półprzewodnika za pomocą słabych oddziaływań międzymolekularnych. Sam Doktorant również wspomina, że dla niego także zaskakujące były uzyskane wyniki przedstawione w Tabeli 4.30 na stronie 134, z porównaniem energii odpowiadających desorpcji cząsteczki chemisorbowanej i oddziałującej niekwalencyjnie z powierzchnią. Intuicja chemiczna podpowiada, że zerwanie wiązania chemicznego będzie wymagało energii o rząd wielkości większej, niż usunięcie z powierzchni adsorbenta cząsteczki barwnika związanej tylko słabymi oddziaływaniami międzymolekularnymi. Liczby z Tabeli 4.30 przeczą intuicji – energia odpowiadająca fizysorpcji barwników na powierzchni atanzu jest konsekwentnie dla wszystkich barwników większa, niż odpowiadająca jej energia chemisorpcji. Bardzo proszę Doktoranta o głębszą analizę tego problemu i wyjaśnienie, z czego wynikają te *zaskakujące* rezultaty, podczas publicznej obrony pracy doktorskiej.

Niepokoi również duże przywiązanie Doktoranta do modelu orbitalnego w analizie widm absorpcyjnych i stanów wzbudzonych antocyjanidyn mających związek z ewentualnymi zjawiskami przeniesienia elektronu z barwnika do półprzewodnika. Faktyczny rozkład gęstości elektronowej odpowiadający analizowanym w licznych tabelach przejściom wertykalnym odpowiada nie pojedynczym (lub nawet wymieszanym) gęstościom wynikającym z funkcji jednoelektronowych – to jest tylko nasz uproszczony model, który niekiedy, szczególnie w prostych przypadkach, może dać dobre wyniki. Czy nie wygodniej – zamiast analizować pojedynczo liczne wkłady do ważnych z punktu widzenia pracy przejść elektronowych, pochodzące od poszczególnych par HOMO(-n):LUMO(+n) – byłoby wykorzystać obraz oparty na technice naturalnych orbitali przejścia Martina (J. Chem. Phys., 2003, 118, 4775-77, <https://doi.org/10.1063/1.1558471>)? Również interpretacja prawdopodobieństwa zajścia procesu przeniesienia elektronu na podstawie energii orbitalnych orbitali molekularnych wnoszących wkład do poszczególnych pobudzeń jest oparta tylko na bardzo przybliżonym modelu. Doktorant na stronie 151 pisze, że *Nieefektywne przeniesienie elektronu pomiędzy kationem i półprzewodnikiem może wynikać z (...) niewielkiej obecności przejść elektronowych na orbitale LUMO+n w widmach absorpcyjnych izolowanych barwników.*, jednak przyroda nie wie nic o obecności ani nawet istnieniu jakichkolwiek orbitali LUMO+n. Jest to tylko nasz uproszczony sposób interpretowania pewnych zjawisk. Zatem jak wytłumaczyć nieefektywne przeniesienie elektronu, odnosząc się do faktycznych/realnych procesów w przyrodzie? Poproszę również o komentarz na ten temat podczas obrony.

Chciałabym także poprosić Doktoranta o wyjaśnienie podczas obrony związku parametru  $J_{DA}$  z Tab. 4.14 (str. 105) z formalizmem transferu energii Förstera, wspomnianym na stronie 104.

Zaskakujący brak w pracy błędów edytorskich w postaci literówek z jednoczesną dużą ilością błędów i nieścisłości językowych i uchybień merytorycznych, takich jak:

1. *Stan wzbudzony porfiryn ulega rozpadowi co najmniej po upływie jednej nanosekundy.* (str. 27) i dalej *Ważne jest, aby rozpad stanu wzbudzonego był wolniejszy od procesu iniekcji.* – o jaki rozpad chodzi? Czy Doktorant ma na myśli faktyczny rozpad cząsteczki w stanie wzbudzonym, czy po prostu dezaktywację stanu wzbudzonego, tak jak jest to podane w cytowanych przez niego pracach?
2. *chmura elektronowa* – termin pojawiający się wielokrotnie w całej pracy – elektron jest cząstką punktową, Autor ma na myśli raczej rozkład gęstości elektronowej;
3. *kształt widma* – znów wielokrotnie – w niniejszej pracy nie jest badany metodami teoretycznymi kształt widma. W wyniku obliczeń uzyskiwane są tylko informacje o położeniu i intensywności sygnałów, nie ma żadnych danych kwantowochemicznych (w tym podejściu), dotyczących kształtu linii widmowych. Kształt pasm przedstawionych na ilustracjach w całej pracy to wynik dofitowania funkcją Lorentza (choć to też nie jest sprecyzowane wprost w żadnym miejscu w pracy) uzyskanych w obliczeniach sygnałów. Zatem jest to tylko procedura matematyczna, nie mająca żadnego związku z faktycznym kształtem pasm, poza (arbitralnym) dopasowaniem parametru określającego ich szerokość połówkową. Stąd wszystkie stwierdzenia takie jak *"Drugi sygnał ulega natomiast poszerzeniu"*, są nieuzasadnione z punktu widzenia przeprowadzonych obliczeń.
4. *Problemem metody HF jest brak uwzględnienia energii pochodzącej od korelacji elektronowej.* (str. 46) – mówiąc ściśle, metoda Hartree-Focka nie uwzględnia korelacji kulombowskiej, opisuje natomiast w pełni przyczynę wymienną w postaci korelacji Fermiego. Sformułowanie użyte przez Doktoranta jest zatem skrótem myślowym, który – choć faktycznie często używany w potocznych dyskusjach naukowych – nie powinien się znaleźć w rozprawie doktorskiej z chemii kwantowej.
5. *W przypadku barwników najczęściej stosuje się funkcjonały B3LYP oraz PBE0.* (str. 54) – skąd takie dane? Czy oparte są na wynikach przeszukania baz danych publikacji, czy na pracach zawierających testy porównawcze dla różnych przybliżeń, czy jeszcze na innych źródłach? Zacytowane w tym akapicie prace Denisa Jacquemina i współpracowników pochodzą z 2008 i 2009 roku – czyli sprzed 15 lat. Od tego czasu do powszechnego użycia weszło dużo funkcjonałów chętnie i z powodzeniem stosowanych i rekomendowanych także przez autorów wymienionych prac, np. funkcjonały Truhlara czy Head-Gordona. Wydaje się więc, że stwierdzenie Doktoranta w tym kontekście może być nieco zdezaktualizowane.

6. *Jakościowa zmiana między stanami elektronowymi polega na zmniejszeniu charakteru  $\pi$  w pierścieniu B.* (str. 72) – niejasne. Prawdopodobnie może chodzić o zmiany gęstości elektronowej w pierścieniu B pod wpływem wzbudzenia, ale Tabela 4.3 nie pokazuje tego w oczywisty sposób. Takie wnioskowanie można by było przeprowadzić dopiero stosując różnicowe gęstości elektronowe albo analizując wartości liczbowe parametrów odpowiadających przeniesieniu ładunku np. według sformułowania Le Bahersa i współpracowników (J. Chem. Theory Comput. 2011, 7, 2498–2506, <https://doi.org/10.1021/ct200308m>) albo Plassera i współpracowników (WIREs Comput. Molec. Sci. 2022, 12, e1595, <https://doi.org/10.1002/wcms.1595>);
7. *współczynnik idealizacji krzywej* (str. 87) – termin ten nie jest powszechnie stosowany w matematyce i nie został zdefiniowany w niniejszej pracy;
8. w tabeli 4.6 Doktorant wskazuje wartości przesunięcia Stokesa dla badanych barwników w jednostkach długości fali. Jednak ze względu na odwrotną proporcjonalność długości fali do energii przejścia, zwykle przedstawia się przesunięcie Stokesa w jednostkach energii lub częstości, aby umożliwić bezpośrednie porównanie tej wielkości dla pasm w różnych zakresach widma.
9. *Nieefektywne przeniesienie elektronu pomiędzy kationem i półprzewodnikiem może wynikać z (...) nietypowej struktury antocyjanidyn (ze względu na pochodzenie naturalne, barwniki te nie mają budowy D- $\pi$ -A, charakterystycznej dla fotouczulaczy niemetalicznych).* (str. 151) – antocyjanidyny mają budowę typową dla związków tego rodzaju. Brak grup elektronodonorowych i elektronoakceptorowych przyłączonych do szkieletu  $\pi$ -elektronowego, wywołujących wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku, nie jest "nietypowością" ani wynikiem naturalnego pochodzenia barwników. Podobnie struktura D- $\pi$ -A, nie jest charakterystyczna dla fotouczulaczy niemetalicznych z założenia – jest to tylko jedna z wielu strategii, prowadzących do uzyskania efektywnie działających fotouczulaczy niemetalicznych.

sugerują, że w pisaniu tekstu opracowania lub tłumaczeniu materiałów źródłowych mogła mieć istotny udział sztuczna inteligencja, a jej niedostatki i halucynacje nie zostały potem skorygowane przez Autora pracy. W takim jednakże przypadku należałoby przynajmniej odnieść się do stosowanych narzędzi w sekcji Bibliografia (lub inaczej, zgodnie z regulacjami Politechniki Wrocławskiej).

Dokuczliwym mankamentem całej pracy jest język – praca napisana jest chropowato, czyta się nieprzyjemnie, rzucają się w oczy językowe kalki z języka angielskiego, nienaturalne sformułowania lub zwroty żargonowe, takie jak:

- *ewaluacja przydatności związków* (str. 65)
- *Ponadto znaleziono, iż różnice energii* (str. 69)
- *Brak wyraźnego rozdziału ładunków wyklucza...* (str. 72)

- *Kompozycja poszczególnych wzbudzeń o sile oscylatora co najmniej 0.01 została zestawiona w tab. 4.9 (str. 94)*
- *Ponadto proces obecny w trzecim paśmie widma ulega rozszczepieniu... (str. 98)*
- *Jego wartości (parametru  $J_{DA}$ ) dostępne są osiągalne w ramach formalizmu transferu energii Förstera. (str. 104)*
- *Tabela 4.20 raportuje kompozycję funkcji falowych opisujących poszczególne elektronowe stany wzbudzone. (str. 118)*
- *Uwzględnienie efektów rozpuszczalnikowych w symulowanych układach wpływa przede wszystkim na orbital HOMO atenu, który może zamienić się miejscami z innym obsadzonym orbitalem HOMO-n barwnika. (str. 136)*
- *... nie wpływa w sposób jakościowy na zachowanie się charakterystyki okna światła widzialnego. (str. 198)*
- *Przestrzeń pięciu najwyższych leżących orbitali kompleksu TQ3-Ti jest skomponowana ekskluzywnie z orbitali należących do barwnika (str. 200)*
- *Reprodukcja wartości widm emisyjnych jest natomiast bardziej precyzyjna... (str. 205)*
- *Obserwacja ta pomimo ubogiej reprezentacji rzeczywistego eksperymentu potwierdza wyniki pomiarów. (str. 206)*
- *Natomiast uwzględnienie w układzie środowiska wodnego i alkoholowego powodowało jej wzrost satysfakcjonując tym samym wymagania samorzutności... (str. 210)*
- *Analiza kompozycji funkcji falowych poszczególnych elektronowych stanów wzbudzonych... (str. 211)*

i wiele innych.

Podsumowując, Doktorant wykazał się sprawnością w posługiwaniu się metodami obliczeniowymi chemii kwantowej i w analizie uzyskanych wyników w dziedzinie modelowania organicznych fotoczułaczy do ogniw fotowoltaicznych w odniesieniu do eksperymentu. Pomimo wymienionych powyżej nieścisłości i niedociągnięć, przedstawiona do recenzji praca stanowi oryginalne opracowanie problemu naukowego i spełnia warunki określone w art. 187 ust. 1-2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr. Zygmunta Stoczewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.