



Katedra Zjawisk Fotoindukowanych  
Wydział Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych  
Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy  
im. Jana Długosza w Częstochowie  
Al. Armii Krajowej 13/15 42-200 Częstochowa  
Tel: +48 660 822 545  
e-mail: m.makowska@ujd.edu.pl

prof. dr hab. Małgorzata Makowska-Janusik

Częstochowa, 8 grudnia 2022 roku

### **Recenzja rozprawy doktorskiej**

**mgr inż. Adama Mizery**

#### **zatytułowanej *Właściwości optyczne oraz elektryczne nowych polimerów i kopolimerów pochodnych polipirołu***

Rozprawa doktorska mgr inż. Adama Mizery zatytułowana "*Właściwości optyczne oraz elektryczne nowych polimerów i kopolimerów pochodnych polipirołu*" liczy 233 ponumerowane strony. Składa się ze spisu treści, streszczenia w języku polskim i angielskim, spisu symboli oraz spisu skrótów użytych w manuskrypcie, wstępu, jedenastu rozdziałów zawierających wprowadzenie oraz podsumowanie, spisu cytowanej literatury, spisu rysunków i tabel oraz dodatku, w którym opisano dotychczasowe, naukowe osiągnięcia autora. W rozdziale zatytułowanym *Wstęp i cele pracy* zwięźle zaprezentowano główny cel pracy oraz określono przedmiot badań, natomiast w rozdziale ostatnim - *Podsumowanie*, udanie przedstawiono główne osiągnięcia rozprawy. Pierwszy i drugi rozdział pracy wprowadzają czytelnika w tematykę badawczą oraz zagadnienia dotyczące budowy i właściwości fizykochemicznych polimerów. Wiadomości zawarte w tych rozdziałach, w znaczący sposób, pomagają w dalszym czytaniu manuskryptu. Rozdział trzeci opisuje wybrane metody obliczeniowe chemii kwantowej stosowane do przewidywania właściwości strukturalnych i elektronowych układów atomowych, w tym również polimerów. W rozdziale czwartym przybliżono czytelnikowi metody eksperymentalne wykorzystywane w badaniach polimerów przewodzących. Rozdział piąty opisuje zastosowaną metodykę badań eksperymentalnych. W rozdziale szóstym opisano obiekty symulacji komputerowych i obliczeń teoretycznych, których



wyniki przedstawiono w rozdziale ósmym. Rozdział siódmy opisuje obiekty badań eksperymentalnych uwzględniając sposób ich syntezy, natomiast w rozdziale dziewiątym przedstawiono rezultaty badań eksperymentalnych i ich wnikliwą analizę. Rozdział dziesiąty obejmuje kompleksową dyskusję wyników badań eksperymentalnych i obliczeniowych. W rozdziale jedenastym przedstawiono podsumowanie otrzymanych wyników badań w kontekście realizacji podjętego celu badań.

Podsumowując, rozdziały 2-5 mają charakter metodologiczny, natomiast rozdziały 6-11 przedstawiają wyniki badań własnych Doktoranta. Na uwagę zasługuje bogata lista odnośników literaturowych, licząca 336 pozycji, świadcząca o dobrej znajomości literatury przedmiotu przez Doktoranta.

Na podstawie przeglądu literaturowego Doktorant wykazał aktualność i trafność wyboru przedmiotu badań. W rozwijającym się technologicznie społeczeństwie poszukuje się nowych, funkcjonalnych materiałów mogących mieć praktyczne zastosowanie w elektronice i optoelektronice. Technolodzy faworyzują materiały wydajne i tanie w produkcji, w związku z tym dużym zainteresowaniem środowiska naukowego cieszą się polimery. Badanie właściwości optycznych i elektrycznych polimerów przewodzących jest przedmiotem przedłożonej do recenzji pracy. Należy zaznaczyć, że rozprawa stanowi logiczną kontynuację wieloletnich badań Doktoranta (jeszcze jako studenta studiów pierwszego i drugiego stopnia) w grupie promotora dr hab. Andrzeja Łapińskiego, prof. IFM PAN. Przedstawione w rozprawie wyniki badań są oryginalne. Część z nich została opublikowana w czasopiśmie Polymer (dwa artykuły) o współczynniku wpływu  $IF=4.432$ , co świadczy o ich znaczącej wartości naukowej. Dodatkowo, wyniki badań przedstawione w rozprawie były prezentowane na kilkunastu konferencjach naukowych w formie prezentacji ustnych i plakatowych.

Głównym celem pracy doktorskiej było znalezienie nowych, obiecujących przewodzących układów polimerowych, które mogłyby mieć zastosowanie w układach elektronicznych, a w szczególności optoelektronicznych. W związku z tym skupiono się na badaniu właściwości optycznych i elektrycznych nowych polimerów i kopolimerów, pochodnych polipirołu. Zbadano wpływ podstawników elektrodonorowych i elektroakceptorowych na właściwości struktury elektronowej polipirołu. W oparciu o techniki modelowania komputerowego i obliczeń kwantowo-chemicznych wyselekcjonowano najbardziej obiecujące układy polimerowe, które następnie zsyntezowano i poddano charakterystyce właściwości strukturalnych, elektrycznych i optycznych metodami eksperymentalnymi. Tak opracowana metodyka badań udowodniła słuszność jednego z podstawowych założeń stosowalności obliczeń kwantowo-chemicznych, które mówi, że jest to technika badawcza służąca selekcji



materiałów godnych uwadze eksperymentatora. Jednocześnie wykazano pewną korelację między wynikami badań obliczeniowych i eksperymentalnych co nie jest rzeczą łatwą w przypadku symulacji komputerowych materiałów polimerowych.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska łączy podejście teoretyczne i eksperymentalne, co wymaga znajomości metod obliczeniowych i technik ich stosowania, jak również umiejętności eksperymentatorskich. Opanowanie obu metod badawczych nie jest rzeczą łatwą, a poprawne dobranie odpowiednich narzędzi i technik badawczych, świadczy o przygotowaniu Doktoranta do samodzielnej pracy badawczej w obydwu zakresach. Dodatkowo, Doktorant wykazał się wiedzą chemiczną potrzebną w trakcie syntezy materiałów do badań eksperymentalnych. Reasumując, Doktorant wykazał się praktyczną znajomością metod obliczeniowych chemii kwantowej oraz skutecznością w stosowaniu eksperymentalnych metod charakteryzacji właściwości strukturalnych, elektrycznych i optycznych wytworzonych przez siebie struktur polimerowych.

Analizując wyniki prac własnych Doktoranta przedstawione w rozdziałach 8 i 9 twierdzę, że cel pracy został osiągnięty. Na podstawie wyników badań obliczeniowych (rozdział 8) Doktorant podjął decyzję, że w badaniach eksperymentalnych mogą okazać się interesującymi polimery PyMCA, PyDCA oraz Py-PyMCA, natomiast w syntezie kopolimerów warto zainteresować się układami  $[A(PyCH_3)]$ ,  $[(Py(CH_3)_2)]$  oraz  $[A(PyMCA)]$ . Jako argument wyboru przyjęto parametry strukturalne i elektronowe polimerów. Ponadto stwierdzono, że sekwencyjność ułożenia merów w układach kopolimerowych ma wpływ na ich właściwości optyczne i elektryczne. Przeprowadzone obliczenia kwantowo-chemiczne dla polimerów domieszkowanych i zjonizowanych dały podstawy aby twierdzić, że zaistniałe zmiany strukturalne wpływają na właściwości elektronowe badanych układów atomowych co widać w obliczeniach szerokość przerwy energetycznej oraz zmianach w widmach Ramana. Stwierdzono, że badane polimery są półprzewodnikami o przewodnictwie typu 3D, a głównymi nośnikami ładunku są polarony i bipolarony (rozdział 9). Zauważono, że domieszkowanie polimerów funkcjonalizowanych grupami karboksylowymi jest trudne i wpływa negatywnie na ich właściwości elektryczne.

W pracy zaprezentowano bardzo dużą liczbę wyników prac obliczeniowych i eksperymentalnych, które przedstawiono na 75 rysunkach i w 23 tabelach. Wszystkie wyniki zostały przeanalizowane dając ciekawe rezultaty badawcze. Pokazano korelację prac obliczeniowych z wynikami doświadczalnymi. Mimo obszerności pracy, wnikliwej analizy otrzymanych wyników badań zarówno obliczeniowych jak i eksperymentalnych zabrakło mi jednoznacznej odpowiedzi, czy badane polimery są godne uwagi zastosowań



technologicznych? Niemniej uważam, że praca ma duży potencjał poznawczy, ponieważ pokazuje jak zastosować techniki obliczeniowe do przewidywania właściwości fizyko-chemicznych układów polimerowych, co na poziomie właściwości elektronowych jest podejściem innowacyjnym, dającym znaczący wkład do rozwoju dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych w wielu dyscyplinach, np. w naukach fizycznych czy naukach chemicznych.

Na uwagę zasługuje pomysł konstrukcji polimerów funkcyjalizowanych i domieszkowanych, użytych w obliczeniach kwantowo-chemicznych. Doktorant opracował model polimeru ograniczający wielkość układu atomowego do minimum, pozwalający wykorzystać metodę obliczeniową opartą na funkcjonalech DFT do analizy parametrów elektronowych badanych materiałów. Innowacyjność podejścia nasuwa jednak pewne wątpliwości. Stwierdzono, że dla polimerów, dla których wyniki badań przedstawiono na rysunkach 8.1 – 8.3 (strona 72-74) uzyskano plato zmiany  $\Delta E_{H-L}$  dla 6 merów, co świadczy o możliwości stosowania obliczeń kwantowo-chemicznych dla układów atomowych w postaci 16 pierścieni heterocyklicznych (ośmiu merów). Na rysunkach 8.1 widać wyraźnie osiągnięcie nasycenia wartości przerwy energetycznej, jednak 8.2 i 8.3 zależność nie jest oczywista. Czy to znaczy, że łańcuchy polimerowe użyte do obliczeń w dwóch ostatnich przypadkach były za krótkie? Te same wątpliwości nasuwają się podczas analizy rysunku 8.19. Efekt rozmiarowy obserwowany dla łańcucha polimerowego zależy od jego promienia żyracji. Czy dla tych materiałów badano promienie żyracji?

Pragnę zaznaczyć, że bardzo pomocny w analizie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych dotyczących minimalizacji energii całkowitej układów atomowych jest wykres 8.27. Daje on obraz zmian w strukturze polimeru domieszkowanego szukając optymalnego położenia atomu domieszki.

Analizując wyniki prac własnych Doktoranta nasuwają się inne pytania i uwagi dotyczące pracy.

Na rysunku 8.4 przedstawiono zależność  $\Delta E_{H-L}$  od odwrotności ilości pierścieni w strukturze polimeru. Dlaczego dopasowanie wyników obliczeń do zależności liniowej dokonano tylko dla  $N=12-16$ ? Dlaczego dopasowanie nie było robione dla mniejszej ilości merów?

W rozdziale 8.1.3 przeprowadzono analizę geometrii oligomerów i kooligomerów optymalizując ich strukturę na drodze minimalizacji energii całkowitej metodą DFT/B3LYP. Powszechnie wiadomo, że funkcjonal B3LYP skraca długości wiązań, co widać w przedstawionych wynikach badań zawartych w rozprawie. Jednocześnie zaobserwowano różnicę długości wiązań między atomowych między heterocyklami, wewnątrz łańcucha i na jego końcach. Czy zastanowiono się co jest tego przyczyną? Z moich doświadczeń wynika, że



poprawna optymalizacja łańcucha polimerowego metodami klasycznymi chemii kwantowej nie jest w pełni możliwa. Prezentowane wyniki obliczeń pokazują, że końce polimeru zwijają się a struktura wewnętrzna pozostaje „sztywna” co nie odpowiada rzeczywistemu zachowaniu się łańcucha. Czy w związku z tym podczas optymalizacji struktur polimerów sprawdzono macierz hesjanu? Jednocześnie zadziwiająca jest geometria polimerów przedstawionych na rysunku 8.14. Dlaczego  $A(PyMCA)_{16}$  oraz  $B(PyMCA)_{16}$  są strukturalni „sztywnymi”, a  $(PyDCA)_{16}$  jest skręcony? Zmiana geometrii  $(PyDCA)_{16}$  wpływa na parametry elektronowe molekuly, co widać na rysunkach 8.15 oraz 8.16.

Na stronie 120 manuskryptu napisano „Otrzymane rezultaty wskazują, że ułożenie kwatromerów donorowych oraz akceptorowych, w strukturze oligomerów blokowych, nie wpływa znacząco na położenie energetyczne poziomu LUMO. W nieznacznie większym stopniu ułożenie kwatromerów wpływa na położenie poziomów HOMO. Natomiast sekwencja kwatromerów w kooligomerze ma wpływ na szerokość przerwy fundamentalnej.” Na zmianę wartości  $\Delta E_{H-L}$  ma wpływ zmiana wartości energii HOMO, LUMO, lub obydwu poziomów jednocześnie. Nie można więc wnioskować, że HOMO i LUMO zmieniają się nieznacznie, natomiast  $\Delta E_{H-L}$  zmienia się znacznie, bo jedno wynika z drugiego.

Proszę o wyjaśnienie dlaczego na rysunku 8.28 nie ma danych dla  $PyMCA/AQS$ ?

Na stronie 86 napisano „Dla oligomerów pirolowych zmiana wynosi odpowiednio  $157.08^\circ \dots$ ”. Przypuszczam, że nie chodzi tu o zmianę kąta dwuściennego tylko o jego wartość. Taki sam błąd wkradł się do pracy na stronie 106 gdzie omawiano zmiany długości wiązań podczas optymalizacji geometrii badanych struktur atomowych.

Mam również jedną uwagę dotyczącą referencji bibliograficznych. W rozdziale 2 Doktorant powołuje się na wyniki prac Zhan i innych [pozycja 104 w literaturze], zakładając poprawność użycia poprawek do obliczenia wartości IP oraz EA. Należy być tu bardzo ostrożnym, ponieważ metoda obliczeniowa DFT/B3LYP nie musi w pełni stosować się dla polimerów przewodzących. Wspomniana metoda nie jest uniwersalna dla wszystkich molekuł. Poprawność działania metody zależy od funkcjonału a ten jest skalowany ze względu na bardzo różnorodne parametry. W cytowanej pracy poprawki skonstruowano dla innych materiałów niż badane w manuskrypcie, co może wpływać na użyteczność metody.

Czytając przedłożoną rozprawę doktorską pragnę zauważyć, że szata graficzna pracy zasługuje na wyróżnienie. Układ tekstu w rozdziałach jest przejrzysty, rysunki są wykonane bardzo starannie, podpisy do nich zawierają istotne informacje. Dużą zaletą rozprawy są przemyślane i dobrze napisane krótkie podsumowania wyników badań w poszczególnych podrozdziałach. Język rozprawy jest zadowalający. Autor pracy nie ustrzegł się pewnych błędów i niejasności.



Należy zauważyć że po skrócie doktor nie piszemy kropki. Abstrakt w języku angielskim piszemy Abstract. Mówimy o właściwościach przewodzących a nie o własnościach. Wymienione błędy edycyjne są jednak nieuniknione podczas pisania tak długich tekstów i nie ujmują wartości pracy.

Należy podkreślić, że Doktorant otrzymał ważne i ciekawe wyniki, które mogą być podstawą następnych publikacji w dobrych czasopismach naukowych. Spełniają one, z dużym nadmiarem, merytoryczne wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Doktorant wykazał się znajomością zaawansowanych technik obliczeń kwantowo-chemicznych oraz badań eksperymentalnych poczynając od syntezy polimerów aż do charakterystyki ich właściwości fizyko-chemicznych. Sposób przedstawienia wyników badań naukowych w rozprawie oraz ich dyskusja są dobre. Zasygnalizowane wcześniej uwagi dotyczące manuskryptu nie mają wpływu na pozytywną ocenę wyników otrzymanych przez Doktoranta.

Podsumowując, uważam, że założony cel pracy doktorskiej został osiągnięty. Jestem przekonana, że recenzowana rozprawa mgr inż. Adama Mizery zatytułowana *"Właściwości optyczne oraz elektryczne nowych polimerów i kopolimerów pochodnych polipirołu"* spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone w artykule 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z p6in. zm.) oraz stosownych rozporządzeniach i przepisach wykonawczych. Wnoszę więc o dopuszczenie Pana mgr inż. Adama Mizere do dalszych etapów obrony.

KIEROWNIK  
Katedry Zjawisk Fotoindukowanych  
Wydziału Nauk Ścisłych,  
Przyrodniczych i Technicznych  
*M. Malowska-Janusik*  
prof. dr hab. Małgorzata Malowska-Janusik