



Prof. dr hab. inż. Izabela Madura
Katedra Chemii Nieorganicznej
Email: izabela.madura@pw.edu.pl

Warszawa, 22 stycznia 2026 r

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pauliny Ratajczyk

pt. INFLUENCE OF THERMODYNAMIC CONDITIONS ON THE STRUCTURE
AND OPTICAL PROPERTIES OF ORGANIC SEMICONDUCTORS

(Wpływ warunków termodynamicznych na strukturę i właściwości optyczne
półprzewodników organicznych)

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Pauliny Ratajczyk została przygotowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Katrusiaka i dr Szymona Sobczaka. Przedmiotem rozprawy była analiza zależności struktura-właściwości fotofizyczne dwóch typów półprzewodników organicznych badanych w różnych warunkach ciśnienia i temperatury.

Podjęty temat wpisuje się w najnowsze trendy badań materiałów mogących znaleźć zastosowanie np. w nowoczesnych technologiach fotowoltaicznych. Można założyć, że szczególne zainteresowanie półprzewodnikami organicznymi rozpoczęło się wraz z przyznaniem Nagrody Nobla w 2000 roku dla Alana J. Heegera, Alana G. MacDiarmida i Hideki Shirakawy „za odkrycie i rozwój polimerów przewodzących”. Natomiast wykorzystanie badań strukturalnych w warunkach odbiegających od standardowych dla materiałów funkcjonalnych zyskuje coraz bardziej na znaczeniu dzięki szybkiemu rozwojowi nowoczesnej aparatury i oprogramowania. Jest też ważnym elementem inżynierii krystalicznej, a co za tym idzie umożliwia racjonalne projektowanie materiałów o zadanych właściwościach fizykochemicznych oraz przewidywanie możliwych modyfikacji ich struktury wywołanych zmianami ciśnienia i temperatury. Niniejsza dysertacja wskazuje nowe, interesujące aspekty pochodnych dimidu perylenowego i polimeru przewodzącego PTB7, w szczególności różnorodność form polimorficznych zależnych od warunków ciśnienia i temperatury.



Wydział Chemiczny

Politechnika Warszawska

Doktorantka postawiła sobie zadanie scharakteryzowanie serii związków w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury oraz powiązanie zauważonych zmian strukturalnych z właściwościami takimi jak wielkość przerwy energetycznej czy luminescencja. Do realizacji tego zadania mgr Ratajczyk wykorzystwała przede wszystkim badania dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopię UV-Vis-NIR oraz badania fotoluminescencji w warunkach niestandardowych. **Uważam, że przedstawiona mi do recenzji praca w pełni wpisuje się w aktualne trendy w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie chemia.**

Praca jest w formie spójnego tematycznie cyklu 3 artykułów naukowych opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach (dwa w *Journal of Materials Chemistry C*, oraz jeden w *Materials Advances*). Do pracy dołączono również publikację przed recenzjami, zamieszczoną obecnie w repozytorium Chemrxiv, co zgodnie z wytycznymi Rady Doskonałości Naukowej jest dopuszczalne w pracach doktorskich. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Doktorantka jest we wszystkich artykułach pierwszą autorką i zgodnie z oświadczeniami współautorów jej wkład w powstanie tych prac był znaczący. Badania przedstawione w pracy były objęte finansowaniem z projektu MNiSW Diamentowy Grant, którego Pani Paulina jest laureatką.

Od strony formalnej, rozprawę doktorską mgr Pauliny Ratajczyk stanowi 50 stronicowe opracowanie zawierające 23 rysunki i schematy wraz z bibliografią liczącą 148 pozycji literaturowych. W pracy znalazły się również streszczenia w języku polskim i angielskim, wykaz skrótów stosowanych w pracy oraz kopie publikacji. Załączone zostały oświadczenia wszystkich współautorów oraz życiorys naukowy Doktorantki. Praca została napisana w języku angielskim z wielką dbałością o precyzyjne formułowanie myśli i starannie przygotowana od strony redakcyjnej.

Dysertację otwiera rozdział zatytułowany „*Introduction*” i jest to syntetyczne zaznajomienie czytelnika z najważniejszymi pojęciami omawianymi w pracy. Znalazły się tu informacje dotyczące półprzewodników organicznych, ze szczegółowym opisem badanych w pracy pochodnych dimidu perylenowego (PDI) i polimeru PTB7. Doktorantka bardzo zwięźle przytoczyła historię i znaczenie badań w warunkach niestandardowych oraz wskazała najbardziej istotne aspekty strukturalne



wpływające na właściwości półprzewodnikowe i optyczne obserwowane dla znanych z literatury pochodnych PDI. Mimo tego, że rozdział ten nie jest zbyt obszerny (10 stron) uważam, że Doktorantka **prezentuje bardzo dobrą wiedzę teoretyczną w tematyce podjętych przez siebie badań**. Rozdział ten jest również spójny ze sformułowanymi celami pracy.

Kolejna część pracy, *Experimental Methods*, omawia wykorzystywane metody eksperymentalne. Znalazły się tu informacje dotyczące krystalizacji, procedur wysokociśnieniowych pomiarów spektroskopowych i dyfrakcyjnych wykonywanych w komorze kowadełkowo-diaamentowej oraz opisy metod komplementarnych. Doktorantka podała najważniejsze parametry oraz procedury, które stosowała podczas badań, a ich szczegóły przedstawione są w publikacjach i/lub dołączonych do nich materiałach uzupełniających (nie dołączonych do pracy, ale dostępnych online). Uważam, że dla prac w formie cyklu publikacji taki syntetyczny opis pozwala recenzentowi ocenić, czy doktorantka/doktorant rozumie podstawy fizyczne i chemiczne stosowanych technik. W przypadku mgr Pauliny Ratajczyk nie ma wątpliwości, że opisane metody badawcze, szczególnie te z użyciem komory kowadełkowo-diaamentowej, w pełni opanowała. W podsumowaniu dysertacji znalazło się zdanie: „*I have also developed and compared different methods for measuring UV-Vis absorbtion in the dimond-anvil cel*” („Opracowałam i porównałam również różne metody pomiaru absorpcji UV-Vis w komorze kowadełkowo-diaamentowej”). Czy mogłabym prosić o uściślenie tego zdania podczas obrony publicznej, bo w krótkim opisie w części eksperymentalnej oraz dyskusji wyników nie znalazłam do niego odniesienia.

Rozdział zatytułowany *Results* to swoisty przewodnik po każdej z publikacji. Rozpoczyna go ogólna koncepcja pracy doktorskiej wskazująca na spójność tematyczną publikacji. Należy zauważyć, że kolejność analizowanych artykułów nie jest chronologiczna, co pozwoliło Doktorantce na przedstawienie logicznego opisu zarówno badanych związków, jak i zauważonych zmian ich właściwości. Publikacje oznaczone A1-A3 opisują pochodne diimido perylenu, a A4 badania dla polimeru przewodzącego PTB7. Publikacja A1 zatytułowana „*Unlocking the sensing potential of phenylsubstituted perylene diimides under extreme conditions*” omawia wpływ



Wydział Chemiczny

Politechnika Warszawska

wysokiego ciśnienia i różnych temperatur na modyfikację oddziaływań międzycząsteczkowych i konformacji molekularnych w trzech odmianach polimorficznych N,N'-difenilo-3,4,9,10- perylenodikarboksyimidu (PTCDI-Ph). Zauważono, że zmiany odległości w oddziaływaniach aromatycznych $\pi \dots \pi$ są liniowo zależne od wielkości przerwy energetycznej i wpływają na zmianę koloru kryształów. Bardzo ciekawym zjawiskiem zauważonym przez autorów publikacji i podkreślonym przez Doktorantkę jest ujemna ściśliwość liniowa kryształu wzdłuż kierunku krystalograficznego [100] pokrywająca się z ujemną rozszerzalnością cieplną w tym kierunku. W artykule A2 (*„Pressure- and temperature-driven transitions and conformational conversions of n-hexyl substituted perylene diimide (PDI-C6) crystals”*) przedstawiono kompleksowe badania strukturalne w warunkach niestandardowych perylenodiimidu podstawionego n-heksylem w pozycji imidowej. Na podkreślenie zasługuje wyznaczenie struktur aż pięciu faz polimorficznych i wskazanie, że przejścia między fazami w różnych ciśnieniach związane są ze stopniową modyfikacją konformacji podstawników n-heksylowych. Doktorantka zauważyła, że dość zaskakującą obserwacją jest to, że wszystkie pięć odmian PDI-C6, krystalizuje w tej samej grupie przestrzennej *P*-1. Związek ten został też przeanalizowany pod kątem jego właściwości optoelektronicznych, a wyniki badań, uzupełnione danymi strukturalnymi i fizykochemicznymi dla analogicznych pochodnych z łańcuchami alifatycznymi C5, C7 i C8 przedstawiono w publikacji A3 (*„The odd-even alkyl chain effect on the structure and optoelectronic properties of alkylsubstituted perylene diimide (PDI) derivatives at highly strained environments”*). Bardzo ciekawym aspektem było zauważenie, opisanie i potwierdzanie obliczeniami efektu parzystego-nieparzystego łańcucha alkilowego korelującego ze zmianami strukturalnymi i optoelektronicznymi. Stwierdzono, że bardziej wrażliwe na bodźce zewnętrzne są parzyste półprzewodniki PDI-C6 i PDI-C8. Pod wysokim ciśnieniem tworzą one trzy różne fazy w których zmniejszenie odległości $\pi \dots \pi$ powoduje znaczące przesunięcie batochromowe w widmach absorpcji i emisji. Zamykającą rozprawę praca A4 (*„Mechanical strain, thermal and pressure effects on the absorption edge of an organic charge transfer polymer for flexible photovoltaics and sensors”*), mimo iż powstała najwcześniej, uzupełnia podjętą przez Doktorantkę tematykę, pokazując jak zmiany ciśnienia wpływają na właściwości fizykochemiczne



półprzewodnika w formie polimeru. Wykazano, że pod wpływem ciśnienia obserwowane jest silne przesunięcie batochromowe widm absorpcyjnych, ale zależy ono również od metody przygotowania badanej warstwy fotowoltaicznej. Dodatkowo wskazano, że metoda przygotowywania warstwy wpływa na jej morfologię i homogeniczność.

Kolejny rozdział, zatytułowany *Discussion*, jest moim zdaniem najlepiej pokazującym dojrzałość naukową Doktorantki. To 11-stronicowe zestawienie wyników z trzech pierwszych publikacji uzupełnionych o dane z literatury dla badań temperaturowych pochodnej PDIF-CN₂ pokazuje najważniejsze aspekty zmian strukturalnych wywołanych ciśnieniem lub temperaturą. Przy czym mgr Ratajczyk skupiała się na zmianach istotnych z punktu widzenia obserwowanych właściwości optoelektronicznych badanych półprzewodników. Bardzo ciekawy jest opis subtelnych zmian ułożenia części aromatycznych i alifatycznych w warstwach poprzez zdefiniowanie kilku geometrycznych parametrów (Fig. 21) i wskazanie, który z nich jest najbardziej podatny na zmianę ciśnienia. W tej części zabrakło mi jedynie odniesienia wyników badań PTB7 do podobnych polimerów, tym bardziej, że we wstępie wspomniano, że ten związek jest „szeroko badany”. Na szczęście Doktorantka odnosiła się ogólnie do zmian w widmie absorpcji badanego polimeru i pochodnych PDI, znalazło się to jednak dopiero w ostatnim rozdziale zatytułowanym *Conclusions*. Rozdział ten to 2.5-stronicowe zestawienie wyników badań wskazujący na najważniejsze osiągnięcia w realizacji celu pracy. Nie mam wątpliwości, że przedstawiona mi do recenzji praca spełnia przesłankę ustawową dotyczącą **oryginalnego rozwiązania problemu naukowego**. W mojej opinii na podkreślenie zasługują następujące osiągnięcia:

- Przeprowadzenie kompleksowych badań pięciu pochodnych diimido perylenu (PDI) oraz polimeru PTB7 w warunkach wysokiego ciśnienia i zmiennej temperatury, w tym rozwiązanie i udokładnienie łącznie 64 struktur monokrystalicznych;
- Wykazanie, że pochodna podstawiona grupą fenyłową (PTCDI-Ph) posiada wysoką stabilność fazy II w szerokim zakresie temperatur (od 93 K do co najmniej 490 K) oraz pod wysokim ciśnieniem do 2,85 GPa;



Wydział Chemiczny

Politechnika Warszawska

- Ustalenie zależności między długością łańcuchów alkilowych w serii PDI-C_n a warunkami wywołującymi przejścia fazowe – dłuższe łańcuchy korelują z niższym ciśnieniem potrzebnym do wywołania przemiany fazowej;
- Zidentyfikowanie efektów parzysto-nieparzystych w serii PDI-C_n, objawiających się w liczbie przejść fazowych, zmianach konformacyjnych łańcuchów alkilowych oraz ściśliwości;
- Zaobserwowanie ujemnej ściśliwości liniowej w PTCDI-Ph oraz PDI-C₈, polegającej na rozszerzaniu się kryształu w jednym kierunku pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego przy jednoczesnym kurczeniu się w innych;
- Zaproponowanie parametrów pozwalających na opis zmian w ułożeniu części aromatycznych cząsteczek w sieci krystalicznej i skorelowanie ich z wielkością przerwy energetycznej określanej na podstawie widm absorpcji i fotoluminescencji.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Pauliny Ratajczyk zatytułowana „*Influence of thermodynamic conditions on the structure and optical properties of organic semiconductors*” spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r., poz. 1668 ze zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr Pauliny Ratajczyk do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom przedstawionej dysertacji i duży dorobek naukowy Doktorantki, zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu o wyróżnienie niniejszej rozprawy (do recenzji dołączam uzasadnienie zgodnie z wymogami ustalonymi przez Radę Dyscypliny Naukowej).

Izabela Madura

Izabela Madura