

Warszawa, dn. 31.07.2023

Dr hab. Małgorzata Wierzbowska, prof. IWC PAN
Instytut Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk
ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej Mgr. Oleksandra Korolevycha z Uniwersytetu Jana Długosza w Częstochowie, napisanej w języku angielskim pod oryginalnym tytułem „Photoactive hybrid structures based on TiO_2 for photovoltaic applications – a computational approach” i wykonanej pod kierunkiem Prof. dr hab. Małgorzaty Makowskiej-Janusik

Mgr. Korolevych przedstawił pracę doktorską dotyczącą teoretycznego przewidywania sprawności fotowoltaicznej cząsteczek barwnikowych zaadsorbowanych na powierzchni tlenku tytanu. Podjęty temat jest bardzo ważny ze względu na zmiany klimatyczne i wymagania energetyczne. Baterie słoneczne oparte na cząsteczkach barwnikowych osiągają mniejszą wydajność od baterii półprzewodnikowych opartych na krzemie czy arsenku galu, ale wygrywają pod względem kosztów produkcji. Zasada działania baterii barwnikowych zawiera kilka trudnych do matematycznego opisanie procesów fizyko-chemicznych, takich jak absorpcja światła, przeniesienie ładunku oraz transport elektronów i dziur do elektrod. W zagadnieniach tych należy zadbać o odpowiednie własności optyczne, lokalizację przestrzenną stanów biorących udział we wzbudzeniu fotonowym, separację ładunków z ekscytanu, tj. energię wiązania pary elektron-dziura i czas życia ekscytanu, pułapkowanie ładunków przez stany w przerwie energetycznej, położenie energetyczne pasm donora i akceptora, mobilność ładunków, regenerację barwnika ładunkiem z katody. Wprowadzenie do tych problemów, jak i historia efektu fotowoltaicznego oraz rodzaje i budowa baterii słonecznych wraz z ich wydajnością zostały wyczerpująco opisane w rozdziale pierwszym stanowiącym wstęp i uzasadnienie podjętych badań. Wprowadzenie - tak jak każdy rozdział w pracy - kończy się obszernym i trafnie dobranym spisem literatury.

Opisywany układ tworzą dwie części połączone wiązaniem chemicznym. Jedną z nich to elektroda dodatnia będąca przezroczystym kryształem półprzewodnikowym a druga to cząsteczka organiczna z centrum metalicznym lub bez będąca aktywna optycznie. Każda z tych części jest matematycznie opisywana w inny sposób. Dlatego dwa kolejne rozdziały pracy doktorskiej – drugi i trzeci - są wykładem na temat funkcjonowania i własności tych obiektów.

W rozdziale drugim zawarty jest opis dwutlenku tytanu na tle innych elektrod, takich jak ZnO , Nb_2O_5 , $SrTiO_3$ i SnO_2 , które są przezroczyste dla światła widzialnego. Wyróżniono TiO_2 jako nietoksyczny, tani w produkcji, szybko reagujący na światło i stabilny termicznie. Porównano dwie struktury polimorficzne, rutylu i anatazu, ich parametry krystaliczne i strukturę pasmową, podano ruchliwości w kilku kierunkach krystalicznych, zebrano wiadomości z literatury na temat czasów życia fotowzbudzonych elektronów oraz pułpkowania procesów rekombinacji. Do dalszej analizy wybrano formę anatazu, gdyż posiada przerwę skośną co utrudnia prostą rekombinację elektronów bez mechanizmów fononowych, a więc separacja ładunków z ekscytanu jest bardziej efektywna niż w drugiej formie krystalicznej z przerwą prostą. Kryształ w czystej formie anatazu jest niestabilny termodynamicznie, ale przechodzi w formę stabilną gdy jest domieszkowany metalami. Wyjaśniono rolę ubytków tlenowych oraz wpływ domieszek cyrkonu, niklu, miedzi, manganu oraz azotu, w pozycjach podstawieniowych i międzywęzłowych, na własności krystaliczne, elektryczne i optyczne, podkreślając parametry ogniw słonecznych takie jak sprawność, charakterystyka prądowo-napięciowa i współczynnik wypełnienia z opublikowanych źródeł. Na koniec omówiono syntezę i różne formy nanostruktur, wykreślono zmianę przerwy fundamentalnej w funkcji wielkości nanocząstek obu form krystalicznych TiO_2 oraz porównano je z nanocząstkami ZnO , CdS , $GaAs$ i $InSb$.

W rozdziale trzecim zebrano wiadomości na temat cząsteczek barwnikowych zaadsorbowanych na fotoanodzie. Skupiono się na światłoczułości i stabilności, z wysoką częstotliwością cykli oksydacji i redukcji, efektywną absorpcją światła z opisem stanów leżących przy przerwie fundamentalnej oraz roli sposobu chemicznego zakotwiczenia cząsteczek na powierzchni anody. Wszystko po to aby zmaksymalizować wydajność ogniwa. Wyróżniono cztery kompleksy z rutenem oraz trzy związki bez centrów metalicznych. W pierwszej wymienionej grupie znalazł się cis-bis(izotiocyaniano)bis(2,2'-bipyridylo-4,4'-dicarboksylano)-ruten(II) z dwoma ligandami tiocyanianu (oznaczony jako cząsteczka N3). Ten związek światłoczuły nie ma terminalnych protonów a w ogniwach wpływa na małe wartości prądu i duże wartości napięcia. Aby wypośrodkować oba parametry zaczęto szukać optymalnej liczby protonów

terminalnych i wprowadzono drugi związek różniący się od pierwszego zastąpieniem kwasu karboksylowego poprzez sól karboksylową tetra-n-butyloamoniową (TBA⁺) (związek oznaczony jest jako N719), który gorzej rozpuszcza się w wodzie. W celu dalszego obniżenia rozpuszczalności, a więc zwiększenia stabilności chemicznej cząsteczek na powierzchni tlenku tytanu, zmieniono kotwicę karboksylową na grupy hydrofobowe w związku oznaczonym jako Z907. Trzy wyżej wymienione związki nie charakteryzowały się wysoką absorpcją światła podczerwonego, dlatego ligandy bipirydyłowe zastąpiono pochodnymi terpirydyłowymi z trzema ligandami tiocyjanowymi – związek jest oznaczony jako N749. Obszernie opisano własności fizykochemiczne i elektroniczne wymienionych związków oraz ich zachowanie w roztworach z jonami jodu. Zebrano też znane z literatury własności fotochemiczne. Do tej grupy dodano jeszcze tris-podstawione bipirydynowe kompleksy rutenu(II) (skrót Ru(bpy)₃²⁺), ze względu na problem z rozkładem ligandów tiocyjanianowych we wcześniejszych związkach. Zebrano własności spektroskopowe tych kompleksów w roztworach i przeanalizowano dane z literatury na temat tych związków syntezowanych z kopolimerami kwasu akrylowego (PAA) i kwasu mlekowego (PLA). Zebrano też wiadomości na temat różnych kotwic i łączników grup w kompleksach. W szczególności odległość pomiędzy centrum z rutenem i kotwicą miała znaczenie dla transportu fotowzbudzonego elektronu. W celu głębszej analizy tego zjawiska skupiono się na trzech pozycjach chemicznych kotwicy COOH: para-, meta- oraz orto- i oznaczono te związki odpowiednio RuLo, RuLm i RuLp. Dyskusja tych podstawień jest bardzo obszerna gdyż dotyczy rachunków wykonanych przez Doktoranta, które będą przedstawione w rozdziałach siódmym i ósmym. Zauważono bowiem braki w literaturze na temat bardzo ważnego zjawiska transportu ładunku w grupie analizowanych związków. Omawianie kompleksów rutenu(II) zakończono przedstawieniem świeżo zsyntetyzowanego przez współpracowników z Poznania kompleksu dwóch pochodnych tris-bipirydył rutenu(II) połączonego grupą 3,5-dietynylobenzoanem etylu (zwanego krótko B1) oraz dwóch podobnych kompleksów różniących się posiadaniem dwóch kotwic zamiast jednej. Te nowe cząsteczki będą tematem rachunków przedstawionych w rozdziale siódmym. Następnie, ze względu na rzadkość występowania rutenu i jego cenę, przedstawiono związki organiczne bez metali bazujące na indolinie z trzema rodnikami (R1, R2 i R3), oznaczonych jako D131, D102 i D149. W roztworach, widma tych związków zyskują przejścia absorpcyjne w paśmie podczerwieni, zatem dobrze rokują w zastosowaniach fotowoltaicznych. Zapowiedziano studiowanie różnych kotwic dla tych związków w rozdziale siódmym, w celu optymalizacji procesu przeniesienia ładunku do anody.

Rozdział czwarty, jako ostatnia z części dydaktyczno-przeglądowej, wprowadza czytelnika do metod obliczeniowych dla ciała stałego oraz chemii kwantowej. Kryształy i cząsteczki są opisywane w nieco inny sposób ze względu na periodyczne warunki brzegowe lub próżnię. Na ogół używa się bazy funkcyjnej fal płaskich lub pakietów funkcji Gauss'a z harmonikami sferycznymi jako części kątovej. W pracy doktorskiej zawarte są obliczenia zarówno dla struktury pasmowej kryształów jak i stanów zlokalizowanych pochodzących od cząsteczek zaadsorbowanych na nanocząstkach kryształu. Dlatego metody dla obu podejść zostały opisane w tej części matematycznej. Doktorant zaczął od wprowadzenia do równania Schrödingera bez czasu oraz z czasem, a następnie rozwinął tylko przybliżenia dla równania bez czasu. Opisał metody Hartree-Fock i funkcjonałów gęstości, bazę fal płaskich, periodyczne warunki brzegowe oraz użyte funkcjonały korelacyjno-wymienne. Ze względu na obecność metali w składzie liczonych układów, została wprowadzona także metoda poprawki Hubbarda – popularnie zwana „Hubbard-U”. Na koniec znalazło się również wprowadzenie do metod półempirycznych polegających na przybliżeniu Hamiltonianu Hartree-Fock z całkowitym lub częściowym zaniedbaniem nakładania orbitali (ang. CNDO i INDO) oraz inne modyfikacje takie jak AM1, PM3, PM6 i PM7. Użycie tych metod jest uzasadnione w przypadku dużych układów zerowymiarowych, tj. otoczonych próżnią. Wybiegając w przód w sprawozdaniu z rachunków zawartych w tej pracy doktorskiej, brakowało mi w tej części kilku problemów: Doktorant opisuje widma absorpcji układów zerowymiarowych metodą czasowo-zależnego podejścia Hartree-Fock (ang. TDHF) oraz czasowo-zależnego podejścia funkcjonałów gęstości (TD-DFT), ale nie opisuje tych metod w niniejszym rozdziale. W rozdziale siódmym użyta będzie także metoda oddziaływania konfiguracji pojedynczo-wzbudzonych (ang. CIS), której opisu w tym miejscu brakuje. Po drugie ruten jest pierwiastkiem z piątego rzędu w układzie okresowym, a więc może wprowadzać do układów mierzalne efekty relatywistyczne, np. sprzężenie spinowo-orbitalne, o którym nie ma żadnej wzmianki w całej pracy. Jest tylko wzmianka o skalarnych efektach relatywistycznych w rozdziale siódmym. Po trzecie brakuje szerszego opisu zlokalizowanych baz funkcyjnych, które w dalszej części pracy są porównywane tylko z nazwy. Ogólne wrażenie z tego rozdziału jest dobre ale nie wyczerpujące wszystkich problemów numerycznych.

Krótki rozdział piąty podaje tezy i hipotezy podjętych badań naukowych skoncentrowanych na polepszeniu transportu ładunku z organicznego centrum wzbudzeń optycznych do nieorganicznej anody.

Przypomina które z modyfikacji chemicznych obu części będą egzaminowane teoretycznie przy pomocy wcześniej wymienionych metod rachunkowych oraz czego należy się spodziewać.

Rozdziałem szóstym zaczyna się nowatorska część pracy doktorskiej, tj. przedstawienie wyników obliczeń wraz z wnioskami dla efektów występujących w tenku tytanu w strukturze krystalicznej anatazu. Analiza zaczyna się od parametrów strukturalnych i elektronicznych czystego kryształu przy użyciu metod funkcjonałów gęstości z poprawką Hubbarda i bez niej, zaimplementowanych w kodzie VASP. Wczytując się w detale rachunkowe można powiedzieć, że dane do obliczeń zostały przygotowane z dużą starannością i dbałością o zbieżność uzyskanych wyników. Poziom ten utrzymuje się w całym rozdziale szóstym. Od komórki podstawowej Doktorant przechodzi do superkomórek wprowadzając domieszki atomów cyrkonu, niklu, miedzi oraz azotu głównie w pozycjach węzłowych, ale niektóre również w międzywęzłowych. Defekty te są wprowadzone do czystego kryształu jak i przy jednoczesnych niedoborach tlenu lub tytanu. Przedyskutowano zmiany strukturalne i przerwy fundamentalnej, kształtu struktury pasmowej i charakterystyki gęstości stanów. W kilku przypadkach otrzymano stany domieszkowe w przerwie energetycznej. Dla każdej domieszki policzono masy efektywne elektronu w paśmie przewodnictwa w kilku kierunkach krystalicznych. Jeśli można w tym miejscu coś poprawić to tylko zauważyć, że własności wynikające z pochodnych lub całek po przestrzeni Brillouin'a są dokładniejsze gdy przeprowadzimy interpolację pasm przy użyciu funkcji Wannier. Doktorant starał się znaleźć porównania do danych z literatury jeśli takie informacje były dostępne dla badanych przypadków. Bardzo nieliczne rachunki okazały się być niemożliwe do uzbieźnienia, np. nikiel w pozycji międzywęzłowej. W rozdziale tym brakuje analizy stanu spinowego domieszek, bowiem wprowadzamy pierwiastki o różnej liczbie elektronów walencyjnych. Można się spodziewać, że te niezbieżne przypadki są właśnie manifestacją wymuszenia fazy paramagnetycznej, podczas gdy istnieć mogą niższe energetycznie stany ferromagnetyczne lub antyferromagnetyczne. Fazy te nie są jednak głównym tematem zastosowań otrzymanych wyników, więc można je pominąć. Recenzent mógłby sobie życzyć, aby zostały przeanalizowane energie formacji poszczególnych stanów domieszkowych i wakansów.

Jak wcześniej wspomniałam, Doktorant uważnie dobierał parametry Hubbarda (U oraz J) starając się znaleźć porównanie z doświadczeniem lub pracami teoretycznymi innych autorów dla badanych układów i własności strukturalnych oraz elektronicznych. Nie zawsze wnioski wyciągnięte z różnych źródeł i własności prowadziły do tych samych wartości dla danego układu – nazywa te przypadki „kontrowersyjnymi”. Można tu zauważyć, że wielkość poprawki Hubbarda zależy nie tylko od wartości U i J , ale także od promienia atomowego użytego do obliczenia liczb obsadzeń powłok atomowych typu d . Im większy promień tym wyższe obsadzenia i wielkość poprawki, a różni autorzy używają różnych implementacji i stąd te rozbieżności. Drugim powodem tej tzw. „kontrowersyjności” parametrów Hubbarda, gdy chcemy porównać różne własności z danymi doświadczalnymi, jest rola korelacji elektronowych na powłokach atomowych typu p lub s ; zwłaszcza przy hybrydyzacji orbitali typu p i s z orbitalami d . Te korelacje są zaniebdywane w standardowej metodzie Hubbarda. Istnieją rozszerzone implementacje metody Hubbarda uwzględniające poprawki dla pozostałych powłok atomowych (nie tylko d i f), np. w programie Quantum Espresso. Można też obliczyć parametry U i J dla danego układu teoretycznie, z liniowej odpowiedzi na zmianę obsadzeń powłok atomowych, metodą opracowaną w doktoracie Matteo Cococcioni i opublikowaną w *Physical Review B* 71 (3), 035105 (2005). Problem parametrów można ominąć stosując poprawkę na samooddziaływanie elektronu na dowolnej powłoce atomowej, np. w wersji zwanej z angielskiego $pSIC$, czyli pseudopotential self-interaction correction, opracowaną przez Filippetti i Spaldin w pracy *Physical Review B* 67 (12), 125109 (2003).

Po omówieniu wszystkich przypadków trójwymiarowych, Doktorant przechodzi do cienkich warstw, tj. przypadków dwuwymiarowych, czystych i z defektami, wybierając powierzchnie w kilku kierunkach krystalograficznych. Analiza jest podobna do wcześniejszej. Zauważyłam, że powierzchnie są zakończone zerwanymi wiązaniami chemicznymi zarówno u góry jak i z dołu. Zwykle stosuje się wysycanie wiązań kwazi-wodorami, tzn. pseudoatomami wodoru z cząstkowym (nie koniecznie całkowitym) ładunkiem jądra. Wprowadzenie takiego cząstkowego ładunku jest uzasadnione walencyjnością zerwanych atomów oraz liczbą koordynacyjną pozostałych atomów na powierzchni. Dla przypadku TiO_2 w strukturze anatazu mamy trzy wiązania przy tlenie i sześć wiązań przy tytanie przy liczbie elektronów walencyjnych odpowiednio sześć i cztery. Zatem do każdego wiązania podwójnego tytan daje $4/6=2/3$ elektronu, natomiast tlen daje $4/3$ elektronu (w sumie oddając cztery elektrony do wiązań i pozostawiając jedną swobodną parę elektronową). Urywając tlen z powierzchni należy go zastąpić pseudoatomem wodoru o ładunku $4/3$, a zerwany atom tytanu należy zastąpić pseudowodorem o ładunku $2/3$. Taką standardową procedurę zastosowano np. w pracy opublikowanej w *Applied Surface Science* 514 (2020) 145924. Prawdopodobnie z powodu sposobu

wysycania wiązań w kilku przypadkach nie uzyskano zbieżności lub otrzymany moment dipolowy był zbyt wysoki, jak Doktorant sam krytycznie zauważył.

Kończąc część teoretyczną w rozdziale szóstym przedstawiono kilka klastrów TiO_2 o różnej wielkości, kształcie i kierunku ścian zewnętrznych. Doktorant podaje przypadki na różnym stopniu wysycenia atomami wodoru o ładunku jednostkowym. Niejednokrotnie wnioskując, że pośrednie ilości wodorów dają wyniki bardziej porównywalne z doświadczeniem. W tym miejscu również można było zastosować wysycanie niecałkowitymi ładunkami. Jednak z powodu dobrej zgodności wyników dla wybranych klastrów można wnioskować, że w tych przypadkach następuje częściowy przepływ ładunku na powierzchni, co prowadzi do wyników podobnych do spodziewanych gdyby stosowano pseudoatomy wodoru. Dla klastrów policzono widma absorpcji światła używając metod półempirycznych w formie czasowo-zależnej, a więc umożliwiającej otrzymanie stanów wzbudzonych, które są niedostępne w standardowych metodach Hartree-Fock i funkcjonałów gęstości. W tym miejscu brakuje wyjaśnienia jak te metody działają dla stanów wzbudzonych, o czym pisałam przy omówieniu rozdziału czwartego.

Na koniec całego rozdziału szóstego Doktorant przedstawił wyniki syntezy warstw TiO_2 na podłożu krzemowym własnoręcznie przeprowadzonej podczas stażu we Francji. Następnie scharakteryzował te warstwy przy użyciu technik dyfrakcji promieni Roentgena oraz widm Ramana, zmierzył także przepuszczalność próbek i absorpcję światła. Cały ten imponujący rozdział, zawierający 54 strony, kończy się zwięzłymi wnioskami. Ogólne wrażenie jest bardzo pozytywne, wyczuwa się staranność i docieklivość Kandydata.

Kolejny rozdział, siódmy, jest równie obszerny jak poprzedni i zawiera szczegółowy opis wyników obliczeń dla trzech barwników z rutenem i dwóch bez centrum metalicznego. Pierwsza klasa związków posiada jedną lub dwie grupy donorowe oznaczone w skrócie $(\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+})$, opisane w części trzeciej niniejszej pracy doktorskiej, oraz grupy funkcyjne $-\text{COOH}$ występujące w charakterze kotwicy. Jako zmienne do badań należy wymienić ilość tych grup i pozycję podstawienia kotwic, a parametrami docelowymi w centrum uwagi są własności fotowoltaiczne. Dodatkowo, dwa komercyjne barwniki, wcześniej opisane (o nazwach skrótowych D102 i D149) zostały wybrane jako przykłady testowe, gdyż istnieją dla nich dane w literaturze. Do obliczeń tych zerowymiarowych układów wybrano programy GAMESS (dla optymalizacji geometrii) oraz Gaussian (dla stanów wzbudzonych). Zaczęto od optymalizacji struktury oraz doboru baz funkcyjnych typu funkcji Gauss'a z częścią kątową. W tym miejscu brakuje odnośnika do dodatku zawierającego szerszy opis różnic pomiędzy użytymi bazami. Testy przeprowadzono porównując doświadczalne widma optyczne z policzonymi. Stany wzbudzone i siły przejść optycznych otrzymano metodą czasowo-zależną funkcjonałów gęstości, popularnie zwaną z angielskiego TD-DFT, do której również brakuje opisu w rozdziale czwartym. Niemniej, pomimo wyżej wymienionych braków (natury dydaktycznej dla czytelnika) rachunki przeprowadzono bardzo starannie. Przetestowano także metodę czasowo-zależną Hartree-Fock (ang. TD-HF) dla barwników z trzema pozycjami kotwicy, z ligandami i bez nich. Widma układów z ligandami są przesunięte w kierunku dłuższych fal, czego należało się spodziewać po oddziaływaniach dalekozasięgowych. Tym bardziej, że użyto poprawki van der Waalsa do funkcjonałów korelacyjno-wymiennych. Scharakteryzowano typy głównych przejść względem symetrii σ lub π . Obszernie przedyskutowano pierwsze silne przejście w każdym z przypadków analizując lokalizację orbitali biorących udział we wzbudzeniach oraz wartość momentu dipolowego. To doprowadziło do wniosku, że metoda TD-HF nie daje dla badanych układów wiarygodnych wyników pod względem charakteru przejść optycznych, natomiast jest najlepsza do optymalizacji geometrii. Wprowadzono również opis stanów wzbudzonych metodą wielowyznacznikową, tj. oddziaływania konfiguracji (ang. CIS) z parametryzacją półempiryczną, co pozwala na uwzględnienie statycznych korelacji elektronowych.

Bardzo ciekawy wniosek wyprowadzono na temat wpływu miejsca podstawienia kotwicy na charakter najniższego orbitala nieobsadzonego i braku takiego wpływu na najwyższy orbital obsadzony. Pozwoliło to wybrać taką konfigurację barwnik-kotwica, dla której transfer elektronu do anody TiO_2 będzie najkorzystniejszy. Także cenna jest analiza wyników spektroskopii Starka, tj. widm absorpcji w polu elektrycznym otrzymanych doświadczalnie przez współpracowników z Gdańska. Doktorant porównał zmiany w tych widmach ze zmiennością pierwszej i drugiej pochodnej widm absorpcyjnych otrzymanych teoretycznie. Dodało to kluczowe informacje do analizy charakteru przeniesienia ładunku w przejściach optycznych pod względem lokacji, tj. wewnątrz cząsteczki, pomiędzy metalem a ligandem, oraz między ligandami. W rachunkach uwzględniono także dwa roztwory, acetonitryl i dimetyloformamid. W podsumowaniu, trzy z badanych układów molekularnych zostały ocenione jako najbardziej obiecujące dla ogniw słonecznych i wybrane do badań na powierzchni klastrów tlenku tytanu w rozdziale ósmym.

Nieco krótszy rozdział ósmy został zbudowany na konfiguracjach atomowych i metodach selektywnie dobranych z wniosków z dwóch wcześniejszych rozdziałów. Obliczenia przeprowadzono dla

bardzo dużych układów cząsteczek i klastrów TiO_2 . Jako części bazowe wybrano 3 klastry tlenku tytanu ograniczone powierzchnią [101] z kierunku adsorpcji cząsteczki oraz barwniki z rutenem zawierające jedno lub dwa centra metaliczne. Połączenia chemiczne tych układów stanowiły główny temat badań, ze względu na konieczność wybrania najbardziej efektywnych konfiguracji do transferu ładunku z barwnika do anody. Łączono poprzez fenyl oraz grupy $-\text{COOH}$. Z badań teoretycznych oraz porównania z parametrami ogniów otrzymanych w Poznaniu wynika, że jedna grupa $-\text{COOH}$ na fenyl jest wydajniejsza od dwóch. Otrzymano dosyć małe wartości transferu ładunku, na ogół nie przekraczające 20%. Myślę, że może to być związane z utrzymaniem sztywnej struktury atomowej podczas procesu wzbudzenia, który z natury jest szybki i dynamiczny; spojrzmy np. do pracy o separacji ładunku w *Nature Communications* 4, 1602 (2013) pt. „*Quantum coherence controls the charge separation in a prototypical artificial light-harvesting system*”. Jednak bardzo trudno jest przeprowadzić rachunki wzbudzeń optycznych z jednoczesną zmianą geometrii dla układów zaadsorbowanych na kryształach. Takiej możliwości nie ma w ogólnie dostępnych programach komputerowych. Drugi szczegół zwracający uwagę stanowią wartości energii wiązania par elektron-dziura wynoszące około 2.5 eV; wydają się zbyt wysokie. Ogólnie ten parametr jest najtrudniejszy w obliczeniach dla ekscytonów i wszyscy autorzy podają zbyt duże wartości teoretyczne. Co ciekawe, z drugiej strony, wartości doświadczalne idą w górę z datą publikacji. Od strony rachunkowej, może to być związane z użyciem modelu klastrów zamiast periodycznej powierzchni dla TiO_2 . Całość dyskusji w tym rozdziale sprawia wrażenie bardzo dojrzałej analizy.

Podsumowując, jako główny temat badań wybrano bardzo ważny problem przepływu ładunku z barwnika do transparentnej anody, który determinuje wydajność organicznych baterii słonecznych. Badania teoretyczne zostały zaplanowane w sposób bardzo przemyślany i łączą kilka trudnych elementów, są nimi rachunki dla kryształu z domieszkami przy współistnieniu defektów natywnych oraz analiza stanów wzbudzonych w bardzo dużych układach cząsteczek na powierzchni, o dużej liczbie stopni swobody i z dodatkiem ligandów stabilizujących strukturę w roztworze elektrolitu. Obliczenia zostały przeprowadzone bardzo skrupulatnie zgodnie z zasadami sztuki, z dużą dbałością o szczegóły numeryczne i zbieżność. W pracy połączono kilka zaawansowanych metod fizyki ciała stałego i chemii kwantowej. Wyniki przedstawione w tej obszernej i wyróżniającej się pracy doktorskiej zostały opublikowane w pięciu pracach naukowych na bardzo wysokim poziomie, przedstawione ustnie na trzech konferencjach, a prezentacja plakatu otrzymała nagrodę. Jako uzupełniający dodatek, nie mniej ważny od teorii, Doktorant przeprowadził syntezę cienkich warstw przebywając na stażu we Francji i scharakteryzował próbki metodami doświadczalnymi spektroskopii promieni X oraz Ramana.

Uwagi przedstawione w recenzji mogłyby posłużyć do uzupełnienia przedstawionej pracy i opublikowania jej w formie książkowej, np. na wzór obszernych publikacji dotyczących modelowania perowskitów ze współautorstwem Filippo De Angelis. Przykładem książki napisanej przez studenta i profesora na podstawie studenckich notatek z wykładu jest publikacja Gross, Runge i Heinonen o wielociałowym rachunku zaburzeń. W podobnym wykładowym stylu widziałabym publikację książkową pracy doktorskiej Mgr. Korolevich'a, którą przeczytałam z dużą przyjemnością.

Na zakończenie stwierdzam, że praca doktorska przedłożona do recenzji spełnia wszystkie wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawa o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. Z 2018 r. poz. 1668 ze zm.). Wnoszę o dopuszczenie Mgr. Oleksandra Korolevych'a do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz nadanie tej pracy doktorskiej wyróżnienia.

Katarzeta Wierzbowska

