

Częstochowa, 30.06.2022r.

Prof., dr hab. inż. Andriy Kityk
Politechnika Częstochowska
Wydział Elektryczny
Al. Armii Krajowej 17
42-200 Częstochowa

Recenzja rozprawy doktorskiej

Autor rozprawy: mgr. Lucia Nechalova

Tytuł rozprawy: The influence of environment on the electronic and optical properties of thin-film composite materials

Promotor: prof. dr. hab. Małgorzata Makowska-Janusik

Promotor pomocniczy: dr hab. Anna Migalska-Zalas, prof. UJD

Dyscyplina: nauki fizyczne

Podstawa opracowania: ocenę rozprawy doktorskiej przygotowano zgodnie z uchwałą Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie z dnia 09.05.2022, na zlecenie jej przewodniczącego dr hab. Roberta Majznera, prof. UJD.

1. Tematyka rozprawy oraz wykorzystane narzędzia

Zasadniczym celem pracy doktorskiej mgr Lucji Nechalovej pod tytułem "The influence of environment on the electronic and optical properties of thin-film composite materials", określonym w streszczeniu pracy, było opracowanie podejść w zakresie modelowania teoretycznego w oparciu o metody dynamiki molekularnej oraz chemii kwantowej stosowanych do modelowania struktur oraz obliczenia liniowych i nieliniowych charakterystyk optycznych barwników organicznych (chromoforów) w środowisku polimerowym. W obliczeniach optycznych doktorantka korzysta z modelu dyskretnego pola lokalnego w podejściu hierarchicznym. W ramach takiego podejścia strukturę materiału kompozytowego modelowano metodą dynamiki molekularnej (MD), właściwości elektronowe obliczono metodą dyskretnego pola lokalnego. W symulacjach i obliczeniach kwantowo-chemicznych Doktorantka korzysta z pakietów oprogramowania HyperChem, GROMACS,

ACD/ChemSketch, GAMESS, Dalton stosując metody modelowania molekularnego, *ab initio* (Hartree-Fock formalizm) oraz funkcjonału gęstości (DFT). Wydajność stosowanych modeli weryfikuje się poprzez porównanie danych obliczeń z wynikami badań doświadczalnych liniowej absorpcji optycznej oraz efektów nieliniowo-optycznych takich, jak generacja drugiej (SHG) i trzeciej (THG) harmonicznych światła. Obiektem do badań w aktualnej rozprawie doktorskiej wybrano materiały kompozytowe na bazie polimerów poli(metakrylanu metylu) (PMMA) i poli(winylo karbazolu) (PVK) domieszkowanych chromoforami organicznymi pochodnych tetratiafulwalenu (TTF) oraz benzonitrylu. Obie grupy chromoforów wykazują wysoce nieliniowe własności optyczne co uzasadnia taki wybór, zarówno w wymiarze teoretycznym, jak i praktycznym. Badania prowadzono na cienkich warstwach polimerowych domieszkowanych wymienionymi wyżej chromoforami które na szklane podłoża osadzano metodą wirowania (spin coating). W celu indukowania w takich warstwach nieliniowych własności optycznych drugiego rzędu (SHG efekt) stosowano procedurę polaryzowania koronowego (corona poling). Ablacja laserowa, czyli osadzenie warstw za pomocą lasera impulsowego (metoda PLD), reprezentuje alternatywne technologiczne podejście. Stosowano je w aktualnej rozprawie doktorskiej do wytwarzania monolitycznych cienkich warstw barwników organicznych – obiektów ciekawych z punktu widzenia nieliniowych efektów optycznych trzeciego rzędu, taki jak na przykład THG. Warto zaznaczyć, że barwniki organiczne odgrywają kluczową rolę w wielu dziedzinach współczesnej optoelektroniki. Szczególne zainteresowanie budzą aromatyczne układy π -elektronowe z niesymetrycznie zakończonymi donorowymi i akceptorowymi grupami elektronowymi, przykładem takich barwników są m.in. pochodne tetratiafulwalenu oraz benzonitrylu. W zastosowaniach zarówno elektroluminescencyjnych jak i nieliniowo-optycznych chromofory są zazwyczaj umieszczane w matrycach polimerowych, tworząc cienkowarstwowe materiały kompozytowe typu gość-gospodarz. W trakcie projektowania takich materiałów, co zazwyczaj wiąże się z poszukiwaniem zarówno wydajnego chromoforu jak i dopasowaniem do niego właściwego (optymalnego) materiału gospodarza, niezwykle pomocne są symulacje komputerowe w zakresie wstępnego oszacowania własności elektronowych projektowanego układu kompozytowego. Istotnym więc jest poznanie mechanizmów zjawisk fizycznych zachodzących zarówno w poszczególnych komponentach, jak i w kompozycie jako całości. Przykładem w tym sensie jest

aktualna praca doktorska. Zdaniem recenzenta wybór zarówno obiektów badań jak i stosowanych technik doświadczalnych i obliczeniowych jest właściwy i adekwatny do celów określonych w rozprawie doktorskiej. Reasumując stwierdzam, że tematyka rozprawy mgr Lucji Nechalovej została wybrana trafnie i jest aktualną a sama praca doktorska reprezentuje *oryginalne rozwiązanie problemu naukowego*. W tym sensie jest ona zgodna z art.187 ust.2 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz.1668 ze zm.).

2. Charakterystyka struktury recenzowanej rozprawy, udział w badaniach oraz publikacjach naukowych

Rozprawa doktorska mgr Lucji Nechalovej w rozumieniu art.187 ust.3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz.1668 ze zm.) stanowi *pracę pisemną w języku angielskim*. Zawiera 177 stron, 65 rysunków oraz 18 tabel. Do rozprawy dołącza się krótkie streszczenie w języku polskim. Praca zawiera 9 rozdziałów merytorycznych, w tym wstęp (Rozdz. 1), fenomenologiczny opis nieliniowych zjawisk optycznych drugiego i trzeciego rzędu w materiałach dielektrycznych (Rozdz. 2), prezentację modeli pola lokalnego w ciągłym i dyskretnym przybliżeniach (Rozdz. 3), aspekty metodologiczne (Rozdz. 4), tezę pracy oraz hipotezy podlegające weryfikacji (Rozdz. 5), charakteryzację badanych barwników (chromoforów) organicznych (Rozdz. 6), wyniki badań optycznych i modelowania teoretycznego (Rozdz. 7 i 8) oraz najważniejsze wnioski pracy doktorskiej (Rozdz. 9). Zbiór publikacji dotyczących rozprawy zawiera 8 artykułów współautorskich w tym 7 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR. Doktorantka nie określa własnego udziału w poszczególnych publikacjach jednak w większości tych prac występuje jako pierwszy autor. A zatem można założyć, że udział Doktorantki w wymienionych wyżej publikacjach jest *dominujący*.

Badania realizowane w ramach rozprawy doktorskiej były finansowane w części ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu PRELUDIUM nr. 2017/25/N/ST2/02587 pt. „Multipolowy model dyskretnego pola lokalnego w modelowaniu własności NLO cienkich warstw kompozytowych”. Symulacje komputerowe zostały wykonane we współpracy z Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym w ramach grantu obliczeniowego nr. 171.

3. Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

We wstępie pracy (Rozd.1) Doktorantka uzasadnia aktualność wybranej tematyki. Na podstawie analizy literatury charakteryzuje dotychczasowe badania w dziedzinie optyki nieliniowej w zakresie zarówno krystalicznych materiałów nieorganicznych jak i materiałów organicznych, w szczególności chromoforów o budowie donor- π -akceptor oraz kompozytowych materiałów na ich podstawie. W aspekcie zastosowań praktycznych określa wymagania do takich materiałów, a także rolę symulacji komputerowych w ich projektowaniu polegającej na przewidywaniu (wstępnym oszacowaniu) własności optycznych. W czasach dzisiejszych modelowanie komputerowe reprezentuje jedną z podstawowych metod w inżynierii molekularnych materiałów.

Rozdz.2 prezentuje fizyczne podstawy nieliniowych zjawisk optycznych w materiałach dielektrycznych. W ramach fenomenologicznego podejścia rozpatrują się nieliniowe zjawiska optyczne drugiego oraz trzeciego rzędu, polaryzowalność molekuł w polu elektrycznym z uwzględnieniem pola lokalnego, relacja pomiędzy właściwościami optycznymi materiałów a polaryzowalnością oraz hiperpolaryzowalnością cząsteczek, nieliniowe efekty optyczne generacji drugiej i trzeciej harmonicznym światła.

Rozdz.3 przedstawia modele pola lokalnego będących składową maszynierii obliczeń kwantowo-chemicznych. Rozpatrują się zarówno modele ośrodka ciągłego (PCM - polarizable continuum model) jak i modele dyskretnego pola lokalnego służące do uwzględnienia wpływu otoczenia na własności elektronowe układów molekularnych.

Rozdz.4 zawiera metodologię stosowaną w badaniach doświadczalnych i teoretycznych. Doktorantka opisuje procedury związane z przygotowaniem cienkich warstw kompozytowych na bazie polimerów PMMA i PVK domieszkowanych barwnikami. Do ich wytwarzania w zależności od celów stosowano zaawansowane metody wirowania oraz ablacji laserowej (PLD). Ze względu na nieuporządkowany charakter cząsteczek chromoforu w matryce polimerowej kompozyty takie są makroskopowo centrosymetryczne wykazując nieliniowe efekty optyczne trzeciego lub wyższych nieparzystych rzędów. Efekty nieliniowo-optyczne drugiego rzędu występują jedynie w spolaryzowanych warstwach domieszkowanego polimeru, więc do ich uzyskania stosowano procedurę polaryzowania koronowego. Pomiar

sygnałów drugiej (SHG) i trzeciej (THG) harmonicznych światła dokonywano metodą prążków Makera. Na dzień dzisiejszy, jest to jedna z najbardziej dokładanych technik w zakresie badań nieliniowo-optycznych. Modelowanie komputerowe chromoforów, obliczenia ich struktury elektronowej i właściwości optycznych opiera się na metody kwantowo-chemiczne, w tym metody *ab initio* oraz DFT. Obliczenia z pierwszych zasad bazują się na metodzie Hartree-Foka w przybliżeniu Born-Oppenheimer. W DFT symulacjach Doktorantka stosuje zarówno klasyczny hybrydowy funkcjonał B3LYP jak i bardziej zaawansowane funkcjonały uwzględniające efekty dalekiego zasięgu (LC-BLYP, CAM-B3LYP). Symulacji MD bazują się na zasadach klasycznej mechaniki Newtona, iż zastosowaniem algorytmu Verleta. Warto zauważyć, że wszystkie wymienione wyżej metody są zaimplementowane w odpowiednie pakiety komercyjnego lub darmowego oprogramowania (HyperChem, GROMACS, ACD/ChemSketch, GAMESS, Dalton) które właśnie wykorzystano w modelowaniu komputerowym. Jest to raczej standardowe podejście powszechnie stosowane przez wielu badaczy.

W Rozd.5 Doktorantka formułuje tezę pracy, która brzmi: *Wpływ środowiska na chromofory organiczne osadzone w matrycy polimerowej tworzącej cienkowarstwowe kompozyty ujawnia się w zmianach ich cech elektronowych i optycznych.* Teza pracy wiąże się z udowodnieniem czterech hipotez, które formułuje w sposób następujący:

- (i) Matryca polimerowa zmienia parametry elektronowe chromoforów, wpływając na właściwości optyczne materiału kompozytowego.
- (ii) Matryca polimerowa skuteczniej wpływa na właściwości elektronowe chromoforów polarnych niż na cząsteczki o małym elektrycznym momencie dipolowym.
- (iii) Właściwości optyczne kompozytów zależą od strukturalnego ułożenia chromoforów i łańcuchów polimerowych.
- (iv) Dyskretny model pola lokalnego można wykorzystać do opisanie liniowych i nieliniowych właściwości optycznych cienkowarstwowych materiałów kompozytowych.

W celu udowodnienia ich miały być wykonane prace związane z opracowaniem uniwersalnego modelu i metodyki postępowania do przewidywania makroskopowych właściwości optycznych cienkowarstwowych materiałów kompozytowych w układzie gość-gospodarz.

Rozdz. 6 poświęcono charakteryzacji badanych materiałów. Najpierw autorka rozprawy określa podstawowe grupy chromoforów, na przykładzie cząsteczki typu push-pull rozpatruje procesy wewnątrzcząsteczkowego transferu ładunku między grupami donorowymi i akceptorowymi połączonymi π -sprzężonym mostkiem. Dalej prezentuje organiczne barwniki pochodnych tetratiafulwalenu (TTF) oraz benzonitrylu będących obiektem badań w aktualnej rozprawie doktorskiej, charakteryzuje ich molekularną strukturę, donorowe oraz akceptorowe fragmenty. Prezentacja struktury polimerów PMMA i PVK, pełniących rolę gospodarza wytwarzanych cienkich warstw kompozytowych, kończy ten rozdział.

Rozdz. 7 i 8 prezentują wyniki modelowania kwantowo-chemicznego oraz doświadczalnych badań optycznych barwników pochodnych tetratiafulwalenu (TTF) oraz benzonitrylu, odpowiednio. Struktura tych rozdziałów jest podobna. Sporo uwagi przydziela się w nich symulacjom MD. Zarówno oddziaływania niewiążące (międzycząsteczkowe) jak i wiążące (kowalencyjne) zostały obliczone korzystając z otwartego programowania GROMACS w ramach półempirycznego (parametryzowanego) modelu mechaniki molekularnej. W wyniku takich symulacji uzyskano funkcje międzycząsteczkowego rozkładu radialnego cząsteczek chromoforu osadzonych w matrycy polimerowej, które określają odległości pomiędzy fragmentami molekularnymi chromoforu i polimeru, a zatem dają charakteryzację strukturalną kompozytu. Podobne symulacje wykonano z uwzględnieniem pola elektrycznego przyłożonego do warstwy kompozytowej w celu jej spolaryzowania. Na ich podstawie szacuję się parametr uporządkowania dipolowego kojarzony z efektem polaryzowania koronowego. Właściwości elektronowe cząsteczek pochodnych tetratiafulwalenu oraz benzonitrylu obliczono metodami *ab initio* oraz DFT. W DFT obliczeniach stosuje się hybrydowy funkcjonał B3LYP oraz funkcjonały uwzględniające efekty dalekiego zasięgu LC-BLYP i CAM-B3LYP (parametr separacji $\mu=0.33$) zaimplementowane w pakiecie programu Gamess. Obliczenia wykonano zarówno dla fazy gazowej (izolowane cząsteczki umieszczone w próżni), jak i cząsteczki w środowisku dichlorometanu (CH_2Cl_2) - silnie polarnego organicznego rozpuszczalnika. Wpływ ostatniego na elektronowe własności chromoforów uwzględnia się w ramach modeli ośrodka ciągłego (PCM) zaimplementowanego w procedurze obliczeniowej DFT. W przypadku pochodnych tetratiafulwalenu (Rozdz. 7) optymalizacja geometrii molekularnej daje dwie

równoważne konformacji w stanie podstawowym o porównywalnej energii całkowitej. Z tej przyczyny uwzględnia się ich przy analizie własności elektronowych. Porównując dane uzyskane obliczeniowo dla tej grupy związków z wynikami eksperymentalnymi można stwierdzić, że widma VU-vis obliczone metodą DFT/LC-BLYP wykazują lepszą zgodność z eksperymentem, niż wyniki uzyskane stosując hybrydowy funkcjał DFT/B3LYP. Niemniej jednak, w przypadku pochodnych benzonitrylu właśnie funkcjał DFT/B3LYP daje lepszą zgodność z eksperymentem. A zatem stosowane modele kwantowo-chemiczne są analizowane pod kątem ich wydajności w odniesieniu do badanych układów molekularnych, analizuje się też efekt solwatochromowy. W tym celu Doktorantka przedstawia oraz omawia również widma absorpcji chromoforów mierzone na monolitycznych cienkich warstwach barwników, otrzymanych techniką PLD, oraz kompozytowych warstwach polimerowych, czyli układach różniących się otoczeniem molekularnym chromoforu.

Druga część Rozd. 7 i 8 poświęca się badaniom nieliniowo-optycznym chromoforów pochodnych tetratriafulwalenu (TTF) oraz benzonitrylu, odpowiednio. Autorka prezentuje wyniki badań nieliniowych efektów optycznych drugiego rzędu (SHG) oraz trzeciego rzędu (THG) mierzonych obrotową techniką prążków Makera w warstwach PLD oraz/lub warstwach kompozytów polimerowych zawierających cząsteczki badanych chromoforów. Przy czym efekt SHG ujawniono tylko w spolaryzowanych warstwach kompozytowych, czyli próbkach poddanych wcześniej procedurze polaryzowania koronowego co było oczekiwanym. W wyniku tych badań uzyskuje się współczynniki podatności nieliniowej drugiego i trzeciego rzędu. Te z kolei są proporcjonalne do współczynników hiperpolaryzowalności odpowiednich rzędów, obliczanych w pracy doktorskiej niezależnie metodą *ab initio*. W ten sposób da się porównać wyniki badań teoretycznych i eksperymentalnych, przynajmniej ilościowo. Na przykład w przypadku pochodnych tetratriafulwalenu modelowanie kwantowo-chemiczne trafnie wskazuje barwnik o największej wydajności nieliniowo-optycznej drugiego rzędu (konformer L2^b), co potwierdza się badaniami eksperymentalnymi. Chromofor C z grupy pochodnych benzonitrylu demonstruje największe wartości podatności drugiego rzędu zarówno w środowisku polimeru PMMA jak i PVK, co również koreluje z wynikami modelowania kwantowo-chemicznego. Warto tu jednak zwrócić uwagę na istotne trudności w analizie ilościowej charakterystyk nieliniowo-optycznych, szczególnie w przypadku

nieliniowych efektów drugiego rzędu, biorąc pod uwagę ten fakt, że stopień uporządkowania cząsteczek barwnika w spolaryzowanej warstwie polimerowej (parametr porządku dipolowego) faktycznie nie jest określony. Inaczej mówiąc, wysoka wydajność nieliniowo-optyczna chromoforu w materiale kompozytowym może zostać zniwelowana niskim stopniem uporządkowania dipolowego i odwrotnie. Doktorantka słusznie zwraca uwagę na te trudności oraz omawia procesy związane z uporządkowaniem momentów dipolowych cząsteczek barwnika w trakcie polaryzowania koronowego, szczególnie w odniesieniu do ich struktury molekularnej. W ramach MD symulacji, na przykładzie chromoforu C z grupy pochodnych benzonitrylu, demonstruje że cząsteczki te skutecznie przeciwstawiają się relaksacji wstecznej właśnie dzięki ich wydłużonej strukturze molekularnej. Skutkiem tego jest relatywnie wysoki stopień uporządkowania dipolowego. W połączeniu ze znaczną hiperpolaryzowalnością molekularną tego związku skutkuje to relatywnie wysokiej podatności nieliniowo-optycznej drugiego rzędu materiału kompozytowego jako całości, co potwierdzają również badania eksperymentalne. W mojej opinii, właściwe przewidywanie trendów zmiany charakterystyk nieliniowo-optycznych w zależności od składu i struktury kompozytów można uznać za sukces modelowania kwantowo-chemicznego, jest ono niezwykle korzystnym również w aspekcie praktycznym.

W Rozdz. 9 Doktorantka formułuje końcowe wnioski rozprawy. Reasumując zaznacza, że dyskretny model pola lokalnego może być wykorzystany do opisu liniowych i nieliniowych właściwości optycznych materiałów kompozytowych zarówno dla obiektów makroskopowych (bulk) jak i cienkich warstw. Uznając uzyskaną zgodność wyników teoretycznych i eksperymentalnych badań za właściwą, uważa jednak, że prawdopodobnie lepsze wyniki w modelowaniu kwantowo-chemicznym dało się by uzyskać dzieląc chromofory na podfragmenty w celu obliczenia natężenia lokalnego pola elektrycznego. Uważa, że badania te mogą być dobrym pomysłem na jej przyszłe prace badawcze.

W mojej opinii mgr Lucia Nechalova wykazała się dostateczną ogólną wiedzą w zakresie fizyki, szczegółową wiedzą w zakresie spektroskopii optycznej i optyki nieliniowej oraz jej stosowania do badań materiałów organicznych, w tym barwników organicznych, polimerów oraz kompozytów na ich podstawie, zdolności wykonywania eksperymentów oraz trafnej interpretacji wyników na podstawie modelowania kwantowo-chemicznego. Można również stwierdzić, że główny cel pracy związany z opracowaniem uniwersalnego modelu i metodyki postępowania do

przewidywania makroskopowych właściwości optycznych cienkowarstwowych materiałów kompozytowych w układzie gość-gospodarz został osiągnięty.

W trakcie analizy pracy doktorskiej nasunęło mi się także kilka uwag. Mają one charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy. Istotnymi w mojej opinii są następujące uwagi:

- teza pracy sformułowana zbyt ogólnie. Ponieważ jej udowodnienie realizuje się na przykładzie określonej klasy barwników organicznych należało by ich wymienić w tezie pracy oraz/lub hipotezach podlegających udowodnieniu czy weryfikacji. Podobna uwaga dotyczy również zakresu właściwości elektronowych rozpatrywanych w rozprawie doktorskiej, który należało by sprecyzować. Zarówno w eksperymentalnym jak i teoretycznym aspektach ten zakres ogranicza się absorpcją optyczną oraz charakterystykami nieliniowo-optycznymi (podatności nieliniowo-optyczne, hiperpolaryzowalności molekularne). Praca, na przykład, nie rozpatruje charakterystyki emisyjnej (widma fluorescencji) które również dotyczą własności elektronowych. Chcę jednocześnie podkreślić, że nie neguję w żadnym stopniu wybrany zakres aktualnej pracy doktorskiej.
- Modelując procedurę polaryzowania koronowego warstwy kompozytowej Doktorantka rozważa pola elektryczne w zakresie od 1 do nawet 15 kV/ μm . (str. 120, Rys.7.11, 7.12, 8.18-8.20). Natężenia pola elektrycznego o takich wartościach należy uznać za hipotetyczne, czyli takie które nie da się osiągnąć w rzeczywistości. Warto zaznaczyć, że przyłożenie do cienkiej warstwy polimerowej PMMA pola elektrycznego powyżej 0.1-0.3 kV/ μm (zależy od temperatury) powodują jej przebicie elektryczne. W polaryzowaniu koronowym wysokie napięcie (5 - 6 kV) służy jedynie do tworzenia jonów w okolicy ostrza igły w skutek jonizacji powietrza, które w konsekwencji osiadają na powierzchni warstwy polimerowej i to właśnie te jony tworzą pole elektryczne. Ładunek powierzchniowy, a więc i pole elektryczne, są proporcjonalne do prądu oraz czasu polaryzowania koronowego. Jednak pole elektryczne przyłożone do warstwy w każdym razie nie może przekroczyć wytrzymałości elektrycznej materiału polimerowego.
- W nawiązaniu do poprzedniej uwagi chciałbym podkreślić, że nie neguje w żadnym stopniu wartości parametru uporządkowania dipolowego ($\langle \cos\theta \rangle$) w

zewnątrznym polu elektrycznym uzyskane w ramach MD symulacji. Są one jak najbardziej właściwe. Oczywiście, że przy takich dużych (hipotetycznych) wartościach natężenia pola elektrycznego uporządkowanie dipolowe może sięgać nawet 80-90%. Czy aż tyle trzeba? Zakładam, że uporządkowanie dipolowe na poziomie kilka procent, lub nawet mniej, może okazać się całkiem wystarczającym dla skutecznej konwersji światła w oparciu o nieliniowe efekty optyczne drugiego rzędu, taki jak na przykład SHG. W mojej opinii bardziej pożądanym w tym sensie było by obliczenie wartości podatności nieliniowo-optycznej drugiego rzędu jako funkcji parametru uporządkowania dipolowego, $\chi^{(2)}(\langle \cos\theta \rangle)$, w oparciu o wartości współczynników hiperpolaryzowalności molekularnej drugiego rzędu $\beta^{(2)}$ uzyskanych w ramach modelowania kwantowo-chemicznego (Tab.7.7-7.10, 8.6). Za tym można było by ich skonfrontować z wartościami $\chi^{(2)}$ uzyskanymi eksperymentalnie i w ten sposób oszacować parametr uporządkowania dipolowego $\langle \cos\theta \rangle$.

- Zarówno eksperymentalne badania spektroskopowe absorpcji optycznej jak i odpowiednie obliczenia kwantowo-chemiczne należało wykonać uwzględniając rozpuszczalniki organiczne różnej polarności. Dało by to bardziej adekwatne określenie efektu solwatochromowego w aspekcie doświadczalnym i teoretycznym.
- W obliczeniach widm absorpcji równoważną strukturę molekularną barwników w stanie podstawowym uzyskano metodą *ab initio*, ewentualnie dla cząsteczek w próżni. O ile rozumiem tą strukturę używano dalej w obliczeniach własności elektronowych stosując kilka metod kwantowo-chemicznych, w tym DFT w oparciu o różne funkcjonały zarówno w próżni jak i środowisku polarnego rozpuszczalnika dichlorometanu. Chociaż podobne podejście w modelowaniu kwantowo-chemicznym jest stosowanym przez wielu badaczy, w celu oceny wydajności odpowiednich modeli zaleca się jednak stosowanie tego samego funkcjonału zarówno dla optymalizacji geometrycznej molekuł jak i obliczenia ich widma elektronowego. Dotyczy to również otoczenia molekularnego które należy uwzględnić już na etapie optymalizacji geometrycznej, na przykład stosując metodę opartą na PCM.

Wymienione wyżej uwagi nie mają charakteru negującego wysoką wartość pracy doktorskiej, można i należy z nimi polemizować.

4. Podsumowanie

Zdaniem recenzenta przedłożona rozprawa *spełnia* warunki określone w art.186 oraz art.187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz.1668 ze zm.). W zakresie osiągnięć naukowo-badawczych dotyczących rozprawy doktorskiej mgr Lucia Nechalova jest współautorem 8 publikacji, w tym 7 publikacji umieszczonych w wykazach JCR oraz MEiN i opatrzonych IF. Doktorantka wielokrotnie prezentowała wyniki badań na konferencjach krajowych i zagranicznych, jest aktywna w zakresie inicjatyw badawczych, w tym realizacji grantów badawczych, wykazuje umiejętności w zakresie samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, łącznie z budową stanowisk pomiarowych, planowaniem i realizacją eksperymentów, interpretacją wyników w oparciu o modelowanie kwantowo-chemiczne. Analiza zarówno treści rozprawy doktorskiej jak i opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, pokazuje, że praca ta spełnia warunki oryginalnego rozwiązania problemu naukowego jakim jest zastosowanie technik optyki liniowej i nieliniowej oraz modelowania kwantowo-chemicznego do eksploracji własności elektronowych kompozytów organicznych.

Reasumując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska mgr Lucji Nechalovej pt. "The influence of environment on the electronic and optical properties of thin-film composite materials" **spełnia** wymogi stawiane rozprawom doktorskim w Ustawie. Wnioskuje do Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie o jej dopuszczenie do publicznej obrony.



Andriy Kityk