

Prof. dr hab. Szczepan Roszak
Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej
Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej
e-mail: szczepan.roszak@pwr.edu.pl
tel. 713202894

Wrocław, 12. 05. 2022 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej pana magistra **Marka Pilcha** zatytułowanej „Niektóre teoretyczne aspekty projektowania organicznych ogniw fotowoltaicznych”.

Rozprawa pana mgr. Marka Pilcha jest związana z fotowoltaiką, dziedziną techniki zajmującą się przetwarzaniem światła słonecznego na energię elektryczną. Klasyczna droga, spalanie paliw kopalnych powstałych także dzięki słońcu, w świetle potrzeby milionów lat na przeprowadzenie procesu od światła do elektryczności musi być potraktowana jednak jako nieodnawialne źródło energii. Bieżące wydarzenia na świecie tylko podkreślają wagę rozwoju tzw. źródeł odnawialnych. Postęp w rozwoju ogniw słonecznych jest ciągle niesatysfakcjonujący i pomimo bardzo intensywnych badań oczekiwana wydajność i inne właściwości techniczne ogniw słonecznych są dalekie od potrzeb praktycznych. Stan wiedzy fizykochemicznej dotyczący ogniw jest ograniczony i badania podstawowe, w tym teoretyczne, są bardzo pożądane.

Przedstawiona do oceny rozprawa zawiera 125 stron i jest podzielona na 10 rozdziałów, w tym 5 rozdziałów stanowią „Appendix’y”. Literatura zawiera 56 pozycji. Wyniki są zilustrowane 28 rysunkami i 48 tabelami. W tekście (poza Appendix’ami) miejsce znalazły tylko 4 tabele, ale dużo rysunków ma charakter tabel.

W pierwszym rozdziale pracy (Wstęp) doktorant w popularny sposób (większość cytowań to Wikipedia) opisuje zagadnienia związane z zapotrzebowaniem na energię. Jego wkładem własnym jest oszacowanie, na bazie prostego modelu, problemu energii słonecznej dla przypadku Polski. Temat jest kontynuowany jako „Rys historyczny dla fotowoltaiki”. W kolejnym podrozdziale zgodnie z tytułem „Budowa i działanie ogniw fotowoltaicznych” opisana jest budowa i działanie takich ogniw. Tekst jest napisany w formie podręcznikowej i nie odwołuje się do żadnego źródła. Można więc założyć, że jest tekstem autorskim i odpowiada wiedzy i poglądom autora. Działanie ogniwa, opisane w tym podrozdziale oparte

jest na prostym modelu wykorzystującym język mechaniki kwantowej. Doktorant zakłada pewną wiedzę u czytelnika w zakresie chemii kwantowej, ale przedstawiona prezentacja tematu wydaje się być za prosta i na dodatek dyskusyjna. Np. wystarczy założyć lub wiedzieć, że węgiel posiada cztery elektrony walencyjne i zniknie wiele problemów interpretacyjnych. W tym miejscu przydatna by była, w miarę precyzyjna, definicja orbitali HOMO i LUMO, ich źródło i relacja do stanów elektronowych w cząsteczce. Można było też zacytować jakiś niezbyt zaawansowany podręcznik. Przedstawiony w ostatniej części wstępu „Zarys pracy” może być potraktowany jako „Cel pracy”. Doktorant umieszcza tutaj swój autorski zbiór ważnych a nierozwiązanych problemów fotowoltaiki. Badania własne doktoranta mieszczą się w tym zbiorze i ich podjęcie jest celowe. Przedstawione badania reprezentują wybrane „teoretyczne aspekty projektowania ogniw organicznych” jak to zresztą wynika z tytułu rozprawy. Zaprezentowane badania własne obejmują dwa aspekty poszukiwań ze względu na właściwości materiałów: (1) struktura geometryczna warstwy aktywnej BHJ oraz (2) spektroskopowe właściwości polimerowych donorów i akceptorów.

Badania charakterystyki architektury BHJ (Rozdział 2) poprzedzono wyczerpującym wstępem umożliwiającym stworzenie rozsądnego modelu. Ogólny schemat postępowania zawiera symulacje polegające na budowaniu w sposób losowy modelu warstwy aktywnej ogniwa. Wynikiem symulacji jest średnia wartość aktywnej powierzchni styku donor-akceptor w ogniwie. Autor rozpatrzył dwa modele: dwuwymiarowy i trójwymiarowy. Pomimo, że parametry symulacji miały mały związek z rzeczywistymi układami rezultaty badań są interesujące. Na podstawie wyników doktorant wysnuł ogólny wniosek, że „u podstaw pozostającej poniżej oczekiwań wydajności ogniw organicznych leżą przyczyny o naturze innej niż czysto geometrycznej”. Dyskusja otrzymanych rezultatów jest ciekawa, chociaż niezbyt zanurzona w wiedzy o rzeczywistych ogniwach. Wydaje się celowe wprowadzenie informacji fizycznych i chemicznych do obecnie stosowanych w procedurze parametrów formalnych.

Przeprowadzone obliczenia kwantowo chemiczne zaprezentowane w dysertacji zostały wykonane według tej samej procedury i doktorant mógł podjąć próbę opisanie jej w jednym miejscu. Obliczenia, wykonano używając metody DFT z funkcjonalem B3LYP z atomową bazą funkcyjną 6-31G(d). Podejście to mieści się w standardzie modelowania molekularnego i wystarczyło je zacytować. Niestety korespondujących odnośników w dysertacji brakuje. Geometrie badanych układów zostały zoptymalizowane i uzyskane struktury posłużyły do wyznaczenia wartości energii orbitalnych HOMO i LUMO. Dodatkowo, wykonano

obliczenia metodą TDDFT (też nie opisaną ani nie cytowaną w tekście), która dostarczyła informacji o widmach absorpcyjnych UV. Widma te należałoby porównać bezpośrednio z widmem widzialnym słońca i oczywiście dostępnymi widmami eksperymentalnymi. Metoda TDDFT dostarcza elektronowych stanów wzbudzonych z których najniższy koresponduje do LUMO. Pamiętać jednak należy, że interpretacja bazująca na energiach orbitalnych jest obciążona przybliżeniami wynikającymi z teorematu Koopmansa. Dodatkowo, poziom LUMO zależy od bazy funkcyjnej jako nieoptymalizowany dla pojedynczego wyznacznika Slatera. Przeprowadzone obliczenia dodatkowo, jako produkt uboczny, dostarczyły doktorantowi wiele informacji, które nie zostały wykorzystane. Geometrie oligomerów, rozkład ładunków atomowych w cząsteczce, populacja gęstości elektronowej czy budowa funkcji falowej mogły się okazać bardzo użyteczne w interpretacji modelowania molekularnego. Wyniki uzyskane za pomocą kodu Gaussian09 są takie same jak te z Gaussian16 czy z wielu innych dostępnych kodów. W dyskusji ważne są metody a nie kody komputerowe. Kody komputerowe powinny być jednak zacytowane ale brakuje tego w dysertacji.

Poszukiwanie nowych związków przydatnych jako donor i akceptor (Rozdział 3) dotyczy odpowiednio: pochodnych imin i pochodnych fullereny. Część dotycząca imin jest bliźniaczym opracowaniem części teoretycznej publikacji w *Spectrochimica Acta*, której mgr Pilch jest współautorem. Rysunki i tabele z publikacji są przeklejone do dysertacji. Opisane metody obliczeń podano bez żadnej zacytowanej literatury. Uwaga ta dotyczy także publikacji. Metoda TDDFT nie została nawet wymieniona w opisie metodologii i brakuje kluczowych dla niej danych o liczbie uwzględnionych stanów wzbudzonych. Zakładając zatem, że w obliczeniach przyjęto wartości domyślne wybrane przez kod Gaussian09 obliczenia są zupełnie niewiarygodne. Całkowita interpretacja widm w obliczeniach imin jest ograniczona do wartości przerwy energetycznej. Uwaga na stronie 48: „Gdy energia fotonu przekracza wartość przerwy energetycznej, wówczas jej nadmiar przekłada się na wzrost temperatury”, jest ryzykowna i najczęściej nieprawdziwa. Eksperymentalne widma UV pokazują, że w zakresie światła widzialnego mieści się więcej stanów elektronowych niż tylko pierwszy elektronowy stan wzbudzony. Uwaga o liczbie merów wziętych do badań wydaje się słuszna ze względu na długość łańcucha połączonego poprzez sprzężone wiązania podwójne. Badania porównawcze dla oligomerów są dość powszechne i można się było wspomóc dostępną literaturą. Obiecanej wartości elektrochemicznej przerwy energetycznej brakuje w tabeli 32. Autor zapewne ma pogląd na temat różnic między pomiarami

spektroskopowymi i elektrochemicznymi a także pomiędzy pomiarami i teorią. Wyciągnięte wnioski są poprawne lecz powinny być traktowane z ostrożnością.

Podrozdział dotyczący pochodnych fullereny posiada precyzyjniejszy opis metody i w szczególności podaje liczbę stanów wzbudzonych dla metody TDDFT. Zaprezentowane wyniki teoretyczne to policzone widma UV-VIS. Szkoda, że tych widm nie pokazano na tych samych rysunkach co te wynikające z pomiarów. Autor podaje, że widma zmierzono w ramach projektu TechMatStrateg – sadzę, że to nie miało wpływu na kształt widma. Zamieszczona interpretacja jest rozsądna ale uboga. Wydaje się, że wykorzystanie większej gamy informacji dostępnej z obliczeń mogło by podnieść wartość pracy.

Badania nanorurek węglowych (Rozdział 4) zostały sprowokowane pewnym rozczarowaniem architekturą BHJ i powrotem do eksploracji architektury warstwowej. Opis symulacji kwantowo-chemicznych został poprzedzony szerokim wstępem dotyczącym struktury nanorurek węglowych. Opis metodologii, w stylu, nie odbiega od poprzednich ale w tekście można znaleźć informację, że w obliczeniach wyznaczono około 100 różnych amplitud przejść optycznych dla badanych układów. Przeprowadzone obliczenia mieszczą się w standardzie obliczeń kwantowo-chemicznych, wyróżnia je natomiast wielkość badanych układów. Wyniki obliczeń sugerują, że światło jest pochłaniane głównie w podczerwieni a wąskie pasmo widm poszczególnych nanorurek wymusza zastosowanie mieszaniny komórek w celu konstrukcji ogniw słonecznych.

Rozprawa jest napisana rozsądnym językiem, natomiast cały tekst posiada duże problemy po stronie edytorskiej. Utrudnia to bardzo czytanie. Wydaje się, że wprowadzenie „Appendix’ów” nie poprawiło logiki prezentacji. Cytowania nie są uporządkowane i pierwsze cytowanie w tekście ma numer 36. Lista cytowań wygląda jakby była przeklejona z różnych źródeł stosujących różne schematy cytowań. W pracy istnieją tablice i rysunki nie mające bezpośredniego odniesienia w tekście. Brakuje ogólnego podsumowania osiągnięć. Dużym mankamentem opracowania jest małe wykorzystanie literatury i krótka „Literatura”. Dyskusje wykorzystywanych założeń opierają się często na odczuciach autora bez wsparcia istniejącej już wiedzy.

Przegląd zamieszczonych w głównym nurcie rozprawy informacji na temat ogniw słonecznych uzupełniony esejem na temat ogniw perowskitowych i barwnikowych wskazuje, że kandydat prezentuje rozsądną wiedzę o problemach dotyczących fotowoltaiki pozwalającej na podjęcie samodzielnych badań. Rozprawa doktorska prezentuje oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i stanowi wartość dodaną w reprezentowanej dziedzinie.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska pana mgr. Marka Pilcha stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wymogi ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. z Warszawa, dnia 30 sierpnia 2018 r. Poz. 1668) i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie pana mgr. Marka Pilcha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Szczepan Roszak

Szczepan Roszak