

Lublin, 7 listopada 2024

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Zygmunta Stoczewskiego  
pt. „Modelowanie właściwości barwników i procesów elektronowych w kompleksach  
fotouczulacz-półprzewodnik na przykładzie wybranych antocyjanidyn i pochodnych  
tetrahydrochinoliny pod kątem ich wykorzystania w ogniwach typu DSSC”**

Fotowoltaika, to dynamicznie rozwijająca się dziedzina nauki, mająca na celu wykorzystanie ogromnej energii docierającej do nas ze Słońca i zamianę jej na energię elektryczną. Samo zjawisko zostało odkryte w pierwszej połowie XIX wieku, lecz dopiero w latach osiemdziesiątych XX wieku rozpoczęto instalację urządzeń fotowoltaicznych na szerszą skalę. Typowe ogniwa fotowoltaiczne bazują na domieszkowanych półprzewodnikach. Jednym z najbardziej znanych jest krzem. Ogniwa takie osiągają wysokie wydajności, jednakże ich produkcja jest stosunkowo kosztowna. Z tego względu poszukuje się rozwiązań alternatywnych. Jednym z nich są ogniwa typu DSSC, tj. ogniwa uczulane barwnikiem (ang. *Dye-Sensitized Solar Cell*). W chwili obecnej osiągają one znacznie mniejsze wydajności niż ogniwa „klasyczne”, jednakże ich atrakcyjność wynikająca z niewielkich kosztów produkcji i powszechnej dostępności używanych w nich materiałów sprawia, iż prace badawcze w kierunku ich rozpowszechnienia są bardzo intensywne. Recenzowana rozprawa dotyczy teoretycznych badań nad możliwością wykorzystania wybranych barwników jako fotouczulaczy w ogniwach typu DSSC. Tak więc podjęta przez Autora tematyka jest ze wszech miar ważna i mieści się w nurcie aktualnych, naukowych tematów badawczych.

### Ocena formalna rozprawy

Recenzowana rozprawa jest napisana w formie monografii. Liczy 235 stron, zawiera 69 tabel i 90 rysunków. W pracy cytowanych jest 441 pozycji literaturowych, z których część to „klasyka” – prace liderów nauki światowej. Praca podzielona jest na 6 rozdziałów, po których znajduje się spis literatury i suplement. W rozdziale 1 (Wstęp) Autor zwięźle, aczkolwiek bardzo rzeczowo, opisuje różne typy ogniw fotowoltaicznych, omawia podstawy metody DFT i TD-DFT oraz przybliży metodę PCM modelowania wpływu rozpuszczalnika w obliczeniach kwantowochemicznych. Po sformułowaniu celu pracy (rozdział 2) i zwięzłym opisanu metodologicznych aspektów prowadzonych badań (rozdział 3), następują dwa kolejne rozdziały prezentujące kilkuletnią działalność badawczą Autora. Całość podsumowana została w rozdziale 6.

Rozprawa napisana jest poprawną polszczyzną, a jej skład wykonany jest starannie. Rysunki i tabele są czytelne i estetyczne. Tak więc rozprawę czyta się z przyjemnością. Do przykrych obowiązków recenzenta należy jednak zwrócenie uwagi na pewne niedociągnięcia, które zauważył w trakcie czytania pracy (co powinno mieć wymiar edukacyjny dla Doktoranta). Poniżej pozwolę więc sobie przytoczyć kilka przykładów (choć część z nich jest na pewno dyskusyjna).

1. Na stronie 13 Autor podaje długości fal, przy których cząsteczki  $H_2O$  i  $CO_2$  pochłaniają promieniowanie podczerwone. O jakich przejściach energetycznych jest tutaj mowa? Autor chyba nie miał na myśli tonów podstawowych drgań tych cząsteczek, które ujawniają się przy znacznie większych długościach fal?
2. Na stronie 17, w drugiej linii od dołu, jest napisane „...umieszcza się lustro odbijające niezaadsorbowane fotony...”. W tym miejscu chodzi jednak o zjawisko absorpcji.
3. W podpisie rysunku 1.4 (również na stronach 30, 31...) używany jest termin „rozpad stanu wzbudzonego”. Ten termin raczej nie funkcjonuje w spektroskopii, przynajmniej w odniesieniu do omawianego w tych miejscach zjawiska. Mówi się natomiast o „dezaktywacji” bądź „wygaszeniu”.
4. Na stronie 23, w ostatniej linii, powinien zostać użyty termin „powierzchnia właściwa”, a widnieje tylko termin „powierzchnia”.

5. Na stronie 36, w pierwszej i drugiej linii od góry (w innych miejscach rozprawy też), deskryptory „cis” i „trans” powinny się pisać kursywą. Podobnie jest z deskryptorami „orto”, „meta” i „para”.
6. Na stronie 55, na dole, każdy podpunkt po dwukropku powinien zaczynać się od małej litery, tak jak jest na górze tej strony.
7. Tabela 4.13 (strona 103) dotyczy kompleksu tricetynidyna-anataz, a nie – jak widnieje w nagłówku tabeli – pelargonidyna-anataz.
8. Na stronie 108, w pierwszej linii od dołu (również w kilku innych miejscach), sformułowanie „...rozszczerpieniu ulega wzbudzenie...” brzmi trochę żargonowo. Rozszczerpieniu może ulec poziom energetyczny, nie wzbudzenie.
9. Na stronie 114, w trzeciej linii od dołu, czytamy „...wraz ze wzrostem grup hydroksylowych...”. Powinno jednak być „...wraz ze wzrostem liczby grup hydroksylowych...”.
10. Na stronie 121, w trzeciej linii od góry, sformułowanie „...wzbudzenie ostatniego sygnału...” ponownie brzmi żargonowo. Wzbudzić można cząsteczkę, nie sygnał.
11. Na stronie 186, w środku akapitu, błędnie podane są odnośniki do tabel z wynikami dla funkcjonałów B3LYP (powinno być „tabela 4.52”), B3P86 (powinno być „tabela 4.53”) i B3PW91 (powinno być „tabela 4.54”).
12. Na stronie 200, w drugiej linii od dołu, widnieje „...Minimalna modyfikacja orbitalu HOMO barwnika po jego absorpcji na półprzewodniku...”. Tym razem akurat chodzi o zjawisko adsorpcji.
13. Na stronie 208, w pierwszej linii od góry, powinien być odnośnik do rysunku 5.3 (str. 204), który *nota bene* powinien przyjąć numer 5.5, a nie do rysunku 5.2.
14. W bibliografii pozycje literaturowe 337 i 385 odnoszą się do tego samego artykułu. Znalazłem również drobne błędy w składzie, kilka tzw. „literówek” i błędów stylistycznych. Symbole matematyczne w tekście najczęściej napisane są innym stylem niż w równaniach. Oczywiście takie pomyłki to drobiazgi, które często pojawiają się w tego typu opracowaniach. Nie rzutują jednak one na ogólne, bardzo dobre wrażenie, które odniosłem w trakcie lektury tej rozprawy.

### Ocena merytoryczna rozprawy

Część badawcza pracy opisana została w rozdziałach 4 i 5. Już samym początku chcę podkreślić logiczny układ prezentowanych treści. Jedyną niedogodnością, na którą natknąłem się podczas analizy tej pracy jest to, że informacje odnośnie stabilności układów kation antocyjanidyny-półprzewodnik są „ukryte” – pojawiają się dopiero na stronie 133 w formie podrozdziału niskiego stopnia (4.3.2.5) nieujętego w spisie treści. Utrudnia to nieco analizę rozprawy – od początku lektury podrozdziału 4.2 zastanawiałem się nad stabilnością rozważanych kompleksów. Te informacje powinny być zamieszczone na samym początku, nawet w formie podrozdziału wyższego stopnia, który ujęty jest w spisie treści. Odniosę się teraz kolejno do poszczególnych podrozdziałów podając przy okazji aspekty, o ustosunkowanie się do których prosiłbym Autora w trakcie publicznej obrony.

W podrozdziale 4.1 autor opisuje właściwości wybranych kationów flawyliowych. W szczególności omawia ich struktury w elektronowych stanach  $S_0$  i  $S_1$  (w fazie gazowej oraz w środowisku wodnym i etanolowym), ich orbitale frontalne podając ich kontury i energie oraz obliczone elektronowe widma absorpcyjne i emisyjne, rozważa procesy iniekcji i regeneracji od strony termodynamicznej itp. Podstawowe w moim odczuciu wnioski, które płyną z podanych w tym podrozdziale rozważań to stwierdzona na podstawie analizy energii orbitalnych samorzutność procesu iniekcji elektronu ze stanu  $S_1$  kationów antocyjanidyn do pasma przewodnictwa półprzewodnika, o ile kation znajduje się w rozpuszczalniku oraz stwierdzona na podstawie zmian entalpii swobodnej samorzutność tego procesu w obecności niektórych rozpuszczalników, jednakże przed relaksacją stanu  $S_1$ . W tym miejscu prosiłbym Autora do ustosunkowania się do następujących kwestii. **(i)** Na stronie 68 Autor pisze, że znalazł po dwa konformery wybranych kationów: płaski i niepłaski (z wyjątkiem kationu tricetynidyny, dla którego istnieje tylko struktura płaska). W moim przekonaniu konformerów jest więcej; różnice między nimi wynikają z różnych orientacji grup hydroksylowych przy pierścieniach aromatycznych, choć różnice między ich energiami powinny być minimalne. Rozważenie ich wszystkich prawdopodobnie nie zmieniałoby wniosków końcowych. Czy Autor przepro-

wadził jakieś obliczenia, by się o tym przekonać? **(ii)** Na stronie 71 autor prowadzi rozważania na temat momentów dipolowych badanych kationów. Względem jakiego punktu odniesienia były one obliczane? **(iii)** Struktury płaskie kationów antocyjanidyn mają symetrię  $C_s$  (drobne odstępstwa od planarności zamieszczone w tabeli 4.1 wynikają przypuszczalnie z aspektów numerycznych prowadzonych obliczeń). Czy zatem nie warto by było w tabelach 4.5 oraz S2, S3 i S4 podać symetrii ( $A'$  i  $A''$ ) poszczególnych stanów wzbudzonych? **(iv)** Na stronie 76, w trzeciej linijce od dołu, odnosząc się do rysunku 4.4, Autor stwierdza: „...W zakresie światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni...”. Czy nie chodziło tu o „...W zakresie światła widzialnego oraz bliskiego nadfioletu...”? **(v)** Na stronie 77, w trzeciej linijce od góry (ta pomyłka występuje bodajże w całej pracy), jest napisane, że uwzględnione są jedynie stany, do których przejścia charakteryzują się siłą oscylatora co najmniej 0,0100. Natomiast w podpisach tabel wartość ta została błędnie zmieniona na 0,100.

Przedstawione w podrozdziale 4.1 rozważania są mocno uproszczone. Bazowanie na energiach orbitalnych w celu wnioskowania na temat właściwości układów, aczkolwiek spotykane w literaturze, może stanowić jedynie wstęp do dalszych rozważań. Z drugiej strony niskie siły oscylatora dla przejść w okolicy 310 nm ( $\Delta E=4$  eV, co odpowiada dolnej granicy pasma przewodnictwa kryształu  $TiO_2$ ) sugerują, że iniekcja elektronu z fotouczulacza do pasma przewodnictwa rozważanego półprzewodnika nie zachodzi w stopniu umożliwiającym pracę ogniwa. Wyniki nie uległy istotnej poprawie nawet po uwzględnieniu obecności jonów chlorkowych. Poza tym nieuwzględnienie w obliczeniach obecności półprzewodnika jest drugim, daleko idącym uproszczeniem. Autor podjął więc słuszną próbę rozważania układów, w których wybrane barwniki są zaadsorbowane na powierzchni półprzewodnika. W podrozdziale 4.2 Autor opisuje badania prowadzone na kompleksach wybranych kationów antocyjanidyn zaadsorbowanych fizycznie na powierzchniach anatazu i rutylu. Rozważania prowadził dla układów w fazie gazowej. Po wymodelowaniu odpowiednich struktur rozważanych barwników z wybranymi reprezentatywnymi fragmentami półprzewodników, Autor przedstawia ich widma absorpcyjne oraz, w świetle znalezionych przejść elektronowych, dyskutuje

możliwości wystąpienia przejść spektralnych z przeniesieniem ładunku z barwnika na półprzewodnik. Wprawdzie przejścia takie zostały znalezione, jednakże charakteryzują się one niskimi wartościami siły oscylatora. Często ma również miejsce sytuacja odwrotna, tj. obserwowane jest niekorzystne zjawisko przeniesienia ładunku z półprzewodnika do kationu. Jednocześnie obliczone krótkie czasy życia stanów wzbudzonych w porównaniu do czasu transportu elektronu przez kryształ sugerują możliwość przedwczesnej dezaktywacji stanu wzbudzonego. Dodatkowo analiza czasów przeskoku ładunku sugeruje, że prawdopodobieństwo iniekcji elektronu z kationu do półprzewodnika w wyniku najniższego i zarazem najbardziej intensywnego przejścia elektronowego jest niewielkie. W tym miejscu również poproszę Autora o komentarze w następujących kwestiach. **(i)** Niepokoi mnie wybór reprezentatywnych fragmentów anatazu i rutyłu. Zgodnie z moją wiedzą czysty  $\text{TiO}_2$  zawiera na powierzchni jedynie niewielką ilość grup OH (choć w procesach adsorpcji odgrywają one bardzo istotną rolę). Tymczasem, z tego co widzę, reprezentatywne fragmenty zostały „zakończone” właśnie grupami hydroksylowymi, które mogą wykazywać tendencje do tworzenia dodatkowych, faktycznie niewystępujących oddziaływań typu wiązanie wodorowe z rozważanymi kationami. Wydaje się więc, że wykorzystanie atomów wodoru w miejsce grup hydroksylowych odpowiadałoby bardziej realnemu układowi. Poza tym obecność licznych cząsteczek wody wydaje się nie do końca zasadna. Jak pisze sam Autor (str. 22) elektrolit redoks, którym nasączony jest układ, to np.  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  w rozpuszczalnikach nitrylowych. Może więc obecność takich cząsteczek warto by było rozważyć? Zaznaczam, że nie mam wiedzy na temat produkcji ogniw fotowoltaicznych, więc nie wiem, czy używa się półprzewodników uwodnionych, czy też nie. **(ii)** Niepokoi mnie również fakt, iż w przypadku kompleksów z anatazem trzy z czterech rozważanych antocyjanidyn oddaliły się od półprzewodnika. Być może jest to konsekwencją „nadmiaru” grup hydroksylowych na powierzchni i obecności licznych cząsteczek wody. Nie mam do dyspozycji zoptymalizowanych przez Autora struktur więc nie mogę dokładnie im się przyjrzeć, ale, na przykład, wydaje się, że w kompleksie pelargonidyna-anataz (str. 91) wytworzyło się wiązanie wodorowe między jedną z grup hydroksylowych pelargonidyny i atomem tlenu cząsteczki wody

fizycznie związanej z powierzchnią anatazu. Tymczasem na pierwszy rzut oka nie widzę przeszkód, by akceptorem wiązania wodorowego był atom tlenu w mostku Ti-O-Ti. Być może powyższe dwa czynniki spowodowały pewne niepowodzenia w obliczeniach. **(iii)** Na stronie 107 autor, porównując widmo absorpcyjne kompleksu pelargonidyna-rutyl z widmem pelargonidyny pisze: „...Widma izolowanego kationu oraz kompleksu są do siebie podobne...”. W moim przekonaniu nie ma podstaw do takiego stwierdzenia – widma ukazane na rysunku 4.19 wyraźnie różnią się od siebie zarówno w kontekście położenia ich maksimum jak i intensywności pasm.

Brak pozytywnych wyników podczas realizacji tej części pracy doprowadził do dalszych badań – badań analogicznych do wyżej opisanych, z tą różnicą, że tym razem dotyczących barwników chemicznie związanych z powierzchniami anatazu i rutylu. Tego właśnie dotyczy podrozdział 4.3, którego struktura jest analogiczna do poprzedniego. Tu, z małymi wyjątkami, wnioski są podobne – najniższe wzbudzenie elektronowe nie uczestniczy w iniekcji ładunku z kationu do półprzewodnika, a przejścia z przeniesieniem ładunku mają małą intensywność. Tak więc moje uwagi do tej części są analogiczne do poprzednich. Pod koniec tego podrozdziału pojawiają się wspomniane na samym początku tej części recenzji rozważania na temat stabilności wybranych kompleksów. Również w tym miejscu poprosiłbym Autora o kilka komentarzy. **(i)** Czy w obliczeniach efektów energetycznych uwzględniona została poprawka na zerową energię oscylacji (ZPVE)? Jeśli nie, a tej informacji nie znalazłem, to bardziej zasadnym w tytule podrozdziału wydaje się być określenie „energia wiązania” a nie „energia dysocjacji”. Nie podejrzewam, by Autor po przeprowadzeniu optymalizacji geometrii, nie wyznaczał macierzy Hessego w celu upewnienia się, czy rozważana struktura odpowiada minimum na hiperpowierzchni energii potencjalnej układów. Tak więc powinien mieć dane do wyznaczenia poprawek ZPVE. **(ii)** Druga uwaga dotyczy możliwości chemisorpcji. Z reguły adsorpcja fizyczna zachodzi bez udziału stanu przejściowego, tj. z systematycznym obniżaniem energii układu w miarę zbliżania się adsorbentu do adsorbentu. Jednakże utworzenie wiązania kowalencyjnego najczęściej wymaga pokonania pewnej, nieraz bardzo znacznej bariery potencjału. Podana w tabeli 4.30 energetyka dotyczy termodynamiki

procesu (produkty są bardziej stabilne niż substraty), ale nic nie wiadomo o kinetyce chemisorpcji. Czy Autor podejmował próby wyznaczenia barier potencjału?

W obliczeniowej chemii kwantowej niezwykle istotne jest to, by układ rozważany od strony teoretycznej jak najwierniej odpowiadał układowi eksperymentalnemu. Wiadomo, że wyniki obliczeń prowadzonych w fazie gazowej często mogą znacząco odbiegać od wyników obliczeń uwzględniających wpływ środowiska. Dotyczy to głównie (choć oczywiście nie tylko) energii oddziaływania elektrostatycznego (fizycznego) i ma związek ze zjawiskiem wzajemnej polaryzacji w układzie molekula-środowisko. Ma to miejsce zwłaszcza wtedy, gdy środowiskiem jest rozpuszczalnik charakteryzujący się wysoką wartością przenikalności elektrycznej. Świadomy tego Autor przeprowadził dalsze badania, które miały na celu sprawdzenie wpływu środowiska wodnego na procesy zachodzące w ogniwach typu DSSC. Temu poświęcony jest podrozdział 4.4. Autor rozważył układy kationów wybranych antocyjanidyn chemicznie zaadsorbowanych na reprezentatywnych fragmentach anatazu i rutyłu, które teraz znajdowały się w środowisku wodnym. W przypadku kompleksów z anatazem otrzymane wyniki nie wniosły nic nowego w porównaniu do obliczeń w fazie gazowej. Autor dostrzegł natomiast istotne różnice w przejściach elektronowych w kompleksach z rutyłem. Otóż w trzech z czterech przypadków (tj. z wyjątkiem delfinidyny) ujawniły się przejścia elektronowe z przeniesieniem ładunku z kationu do półprzewodnika. Niektóre z nich charakteryzowały się umiarkowaną, a niektóre małą siłą oscylatora. Jednakże najbardziej intensywne przejście  $S_0 \rightarrow S_1$  nie wykazywało tej właściwości. Naturalną kontynuacją stanowią więc badania przedstawione w podrozdziale 4.5, w którym rozważany wcześniej kompleks cyjanidyny chemicznie związanej z powierzchnią anatazu znajdował się w środowiskach wybranych rozpuszczalników uszeregowanych względem wzrastających względnych przenikalności elektrycznych. Głównym wnioskiem płynącym z tej części rozprawy jest to, że w ogniwach DSSC należałoby używać środowiska o względnej przenikalności elektrycznej wynoszącej około 10. Do podrozdziałów 4.4 i 4.5 nie mam istotnych uwag.

Z badań opisanych do tej pory wynika stosunkowo niewielka przydatność rozważanych antocyjanidyn do konstruowania ogniw typu DSSC. Jednakże doniesienia litera-

turowe wskazują, że ogniwa takie „pracują”, choć ich wydajności nie są spektakularne. Sugeruje to, iż w badaniach nie zostały uwzględnione pewne dodatkowe efekty, lub że przyjęte w dotychczasowych obliczeniach modele nie są do końca poprawne. Weryfikację powyższego Autor podjął w podrozdziałach 4.6 i 4.7. W podrozdziale 4.6 przedstawione zostały wyniki badań nad kompleksem cyjanidyna-anataz uwzględniające: (a) wybór innej płaszczyzny krystalograficznej anatazu – badania te nie potwierdziły przydatności cyjanidyny jako fotouczulacza w ogniwach DSSC; (b) oddziaływania międzycząsteczkowe kationów cyjanidyny chemicznie zaadsorbowanych na powierzchni anatazu – zaobserwowane zostały pewne zmiany sugerujące występowanie pożądaných procesów przeniesienia ładunku z barwnika na półprzewodnik; (c) obecność grupy cukrowej przyłączonej do cyjanidyny – nie zaobserwowane zostały zmiany istotne z punktu widzenia działania ogniwa; (d) przekształcenie kationu antocyjanidyny w zasadę chinoidową – tu, podobnie jak w przypadku uwzględnienia oddziaływań międzycząsteczkowych, obserwuje się liczne, korzystne przejścia z przeniesieniem ładunku z fotouczulacza na półprzewodnik; (e) chemisorpcję barwnika poprzez chelatowanie – w przypadku kompleksu kationu cyjanidyny z anatazem obserwuje się niekorzystne przejścia elektronowe z przeniesieniem ładunku z półprzewodnika do fotouczulacza, lecz w przypadku zasady chinoidowej nadal mamy liczne przejścia, gdzie przeniesienie ładunku odbywa się we właściwą stronę. W tym miejscu prosilibym Autora o ustosunkowanie się do następujących kwestii. **(i)** W rozważaniach nad oddziaływaniem dwóch kationów cyjanidyny (rozdział 4.6.2) Autor zaobserwował „...odchylanie się zaadsorbowanych kationów od siebie...” (rysunek 4.52). Wydaje się, że jest to trochę dziwny model. Faktycznie, kationy będą miały tendencję do odpychania się, jednakże pamiętać należy, że mamy tu do czynienia również z występowaniem (uwzględnionych w obliczeniach) oddziaływań dyspersyjnych pomiędzy silnie zdelokalizowanymi, a więc i silnie polaryzowanymi chmurami elektronowymi. Dodatkowo powinny być one wzmacniane poprzez tworzenie się mostków wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi sąsiednich cząsteczek. Poza tym obecność kolejnych kationów w sąsiedztwie już zaadsorbowanych powinna dać efekt odwrotny. Spodziewałbym się więc, że zaadsorbowane, liczne kationy fotou-

czulacza stworzą na powierzchni półprzewodnika coś w rodzaju „szczotki” zorientowanych pionowo antocyjanidyn. W przedstawionym modelu dwóch zaadsorbowanych kationów efekt ten można częściowo uwzględnić poprzez narzucenie na układ więzów – podczas optymalizacji geometrii można ustalić pewną odległość, np. pomiędzy dwoma atomami węgla należącymi do dwóch różnych kationów i poszukać minimum warunkowego. **(ii)** Wszystkie obliczenia w podrozdziale 4.6 prowadzone były w fazie gazowej. W świetle uprzednio prowadzonych rozważań korzystnym wydaje się rozważenie wpływu środowiska na uzyskane wyniki. Czy autor podejmował próby przeprowadzenia takich obliczeń, a jeśli tak to jakie były tego efekty?

Dotychczasowe rozważania prowadzone były z wykorzystaniem funkcjonału wymiennie-korelacyjnego PBE0. W podrozdziale 4.7 Autor podjął próbę zbadania, czy niezbyt satysfakcjonujące wyniki, nie są konsekwencją ułomności tego funkcjonału. Wykorzystał On więc typowe, inne funkcjonały i zastosował je w badaniach nad kompleksem cyjanidyna-anataz w fazie gazowej. Badania te nie dostarczyły jednak przełomowych wyników.

Rozdział 5 dotyczy wybranych barwników tetrahydrochinolinowych stosowanych w ogniwach typu DSSC. Przeprowadzona przez Autora analiza uzyskanych wyników sugeruje wspomniany już wcześniej w recenzji zbyt uproszczony charakter wnioskowania na podstawie energii orbitalnych, tu na temat możliwości iniekcji elektronu. Prosiłbym Autora o ustosunkowanie się do następującej kwestii. Otóż z jakiego powodu w badaniach wykorzystana została – jak zresztą sam Autor nazywa – jedynie „...uproszczona reprezentacja półprzewodnika  $TiO_2...$ ”, tj.  $Ti(OH)_4$ ? Obliczenia z rozważanymi układami nie wydają się być bardziej czasochłonne niż te prowadzone dla antocyjanidyn, więc można by było wykorzystać tu używane do tej pory reprezentatywne fragmenty anatazu i rutyłu.

### **Wnioski końcowe**

Recenzowaną rozprawę oceniam pozytywnie. Doktorant wybrał sobie trudną do realizacji tematykę badawczą, wymagającą zaangażowania olbrzymich mocy obliczeniowych.

Zaplanował i przeprowadził systematyczne badania. Każdy kolejny etap wynikał z poprzedniego, a Doktorant wykazywał się wiedzą na temat, jak ukierunkowywać dalsze badania, gdy wyniki z poprzednich etapów były niezadowalające. Niestety, tematyka okazała się być niewdzięczna dla Doktoranta. W szczególności wykazał On, że światło przeprowadzonych obliczeń wybrane kationy antocyjanidyn zasadniczo nie nadają się do zastosowań jako fotouczulacze w ogniwach typu DSSC. Z jednej strony pozostaje to w pewnej niezgodności z badaniami eksperymentalnymi, które donoszą o działających ogniwach opartych na antocyjanidynach. Z drugiej jednak strony pokazują, że nie należy spodziewać się spektakularnych wydajności ogniw wykorzystujących antocyjanidyny jako fotouczulacze, a w ich miejsce należałoby szukać innych, bardziej efektywnych i jednocześnie tanich barwników. Przejrzałem cytowania zawarte w rozprawie i znalazłem tylko jeden odnośnik do artykułu, którego współautorem jest Autor recenzowanej rozprawy. Taki sam wynik otrzymałem przeglądając Web of Science. Przypuszczam, że Doktorant podejmował próby opublikowania wyników, jednakże zdecydowanie łatwiej publikuje się wyniki badań, które „coś potwierdzają” niż te, które „czemuś zaprzeczają”. Nie umniejsza to jednak w żaden sposób wartości przedstawionych w rozprawie badań. Wręcz przeciwnie, ogrom wykonanej, starannie zaplanowanej pracy przedstawionej w rozprawie wskazuje na dużą wiedzę teoretyczną Doktoranta oraz na umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, które są właściwe dla osób posiadających stopień naukowy doktora. **W podsumowaniu z przekonaniem stwierdzam więc, iż przedłożona rozprawa spełnia warunki określone w artykule 187 ust. 1-2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dziennik Ustaw z 2023 r. poz. 742 z późniejszymi zmianami). Wnoszę więc o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Piotr Baranowski