

## OCENA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Damiana Jankowskiego

pt.: *"Spektroskopowe badania lokalizacji ładunku w jednowymiarowych przewodnikach organicznych utworzonych przez pochodne TTF"*

Odkrycie wysokiego przewodnictwa elektrycznego w stałych materiałach organicznych: połączeniach perylenu z chlorowcami w połowie lat pięćdziesiątych 20. wieku, a w szczególności metalicznego przewodnictwa kryształów tetratiafulwalenu z tetracyjanochinodimetanem (TTF-TCNQ) kilkanaście lat później, dało impuls do badań nad klasą kryształów organicznych wykazujących wysokie (niekiedy nawet metaliczne) przewodnictwo elektryczne. Liczba odkrytych dotąd połączeń wykazujących takie właściwości idzie w setki, a liczba publikacji na ich temat – w tysiące. Początkowe ogromne nadzieje na praktyczne zastosowanie tak zbudowanych „metali syntetycznych” zostały mocno zredukowane, ale do tej pory materiały te stanowią niezmiernie interesujący przedmiot badań podstawowych. Szczególnie interesujące są poszukiwania relacji między strukturą chemiczną cząsteczek tworzących kryształy i ich ułożeniem w komórce elementarnej, a właściwościami optycznymi i elektrycznymi. Recenzowana tu rozprawa doktorska mgr. inż. Damiana Jankowskiego pt. *"Spektroskopowe badania lokalizacji ładunku w jednowymiarowych przewodnikach organicznych utworzonych przez pochodne TTF"* stanowi przyczynek do takich właśnie badań.

Przedmiotem zainteresowania Doktoranta były kryształy, w których donorami były pochodne TTF, zaś akceptorami jony chlorowców, oraz chlorany(VII) i reniany(VII). Kryształy te, otrzymane przez Autora metodą elektrokryształizacji, zostały przebadane metodami spektroskopowymi. Przeprowadzono również porównawcze pomiary spektroskopowe kryształów jednoskładnikowych tworzonych przez pochodne TTF użyte w badaniach. Pomiary uzupełnione zostały standardowymi obliczeniami kwantowo-chemicznymi przeprowadzonymi przy użyciu metody DFT.

Za najważniejsze wyniki przedstawione w rozprawie uważam:

- otrzymanie kryształów organicznych o wysokim przewodnictwie elektrycznym, w których donorami były pochodne TTF, zaś akceptorami aniony nieorganiczne;
- charakteryzację otrzymanych materiałów metodami spektroskopowymi: pomiary widm rozproszenia Ramana, widm odbiciowych w podczerwieni, oraz widm absorpcyjnych kryształitów tych materiałów zdyspergowanych w pastylkach KBr;
- analizę otrzymanych widm przy wykorzystaniu wyników obliczeń wykonanych metodami kwantowo-chemicznymi;
- pomiary zależności parametrów wybranych pasm od temperatury i próby powiązania obserwowanych zmian z sytuacją fazową badanych kryształów i lokalizacją ładunku w stosach tworzących je molekuł.

Przedstawiony materiał jest więc bogaty, a oceniana rozprawa zasługuje na pozytywną ocenę końcową. Z obowiązku recenzenta zwrócę jednak przede wszystkim uwagę na jej niedostatki. W moim przekonaniu, rozprawa doktorska powinna przede wszystkim prezentować warsztat doktoranta, osiągnięte przezeń wyniki i umiejętność ich krytycznej interpretacji, w mniejszym zaś stopniu powinna być popisem erudycji. W tym kontekście chciałbym zwrócić uwagę na zachwianie proporcji pracy: składa się ona z 12 rozdziałów, dodatku zawierającego opis aparatury, spisu literatury i wykazu prac własnych. Spośród tych 12 rozdziałów, osiem pierwszych (ponad 100 stron) składa się na część wstępną. W rezultacie praca swą objętością znacznie wykracza poza zwyczajowe rozmiary.

„Lekkie pióro” Doktoranta widoczne jest w wielu miejscach tekstu, niekiedy napisanego w konwencji swobodnej gawędy (np. str 71, w. 5,6). Wydaje mi się także, że w niektórych fragmentach Autor nad tekstem nie zapanował, na co przedstawię kilka przykładów.

Jak już wspominałem, jedną z podstawowych technik eksperymentalnych były pomiary widm absorpcyjnych w podczerwieni. Omówienie tej techniki, przedstawione w punkcie 8.1 (str. 112), ograniczone zostało do 10 linijek tekstu i wzoru opisującego prawo Lamberta-Beera, n.b., nieprzydatnego w przypadku pomiarów wykonywanych na próbkach krystalicznych. Autor nie przedstawił przy tym nawet najbardziej zwięzłego opisu esencji

pomiarów spektroskopowych, tj. powiązania między parametrami pasm obserwowanych w widmach a strukturą cząsteczek i oddziaływaniami międzymolekularnymi. Skąpość opisu nie pozostawiła także miejsca na zdefiniowanie mierzonych wielkości, np. absorpcji (w pracy nazywanej absorpcją).

Praca zawiera wiele wartościowych wyników, nie zawsze jednak ich przedstawieniu towarzyszy krytyczna refleksja. Uwaga ta może zostać zilustrowana opisem wyznaczonych przez Doktoranta zmian parametrów widm Ramana kryształów  $(\text{tTTF})_2\text{X}$  wywołanych zmianą temperatury. Intensywność i pole pasma  $491\text{ cm}^{-1}$ , przedstawione na rys. 147 maleją od najniższych temperatur, osiągając zero w temperaturze ok. 200 K, podczas gdy liczba falowa i szerokość połówkowa tego pasma pozostają niezerowe (a szerokość połówkowa nawet wzrasta) aż do temperatury pokojowej. Komentarzem do rys. 147, prezentującego ten zastanawiający wynik, są dwa zdania na str. 195, niezbyt adekwatne do rezultatów pokazanych na wykresach: *"Ciekawym jest również zachowanie pasma w  $491\text{ cm}^{-1}$ , które wyrasta w okolicy 150 K i występuje ono tylko w przypadku soli z anionem I. Wykresy parametrów pasma w zależności od temperatury są przedstawione na rysunku 147"*.

Krytycznej ocenie nie zostały również poddane niektóre wyniki zaczerpnięte z literatury. Tu posłużę się przykładem z rozdziału 6, gdzie Doktorant podaje odległości międzymolekularne z dokładnością do  $10^{-5}\text{ Å}$ . Dokładność taka nie ma uzasadnienia, zarówno z powodu ograniczeń wynikających z jakości kryształów, jak i ze względu na drgania termiczne sieci krystalicznej. Domyślam się przy tym, że kwestionowana tu dokładność wynika z obliczeń Doktoranta: dane źródłowe (tam, gdzie istniała możliwość porównania ich z liczbami podanymi w pracy) zostały podane z akceptowalną (mniejszą) dokładnością.

Liczący 130 pozycji spis literatury cytowanej nie jest wolny od pomyłek. W większości są to drobne błędy, które można było bez trudu usunąć przy bardziej starannej lekturze tekstu: niekonsekwentny sposób zapisu, błędy w nazwach wydawnictw itp. Poza trzema cytowaniami patentów (poz. [3], [4] i [5]), pomyłki te nie przeszkadzają zbytnio w odnalezieniu cytowanych prac, ale nie powinny być znaleźć się w rozprawie doktorskiej, będącej prezentacją warsztatu badacza. Mam jednak także jedno istotniejsze zastrzeżenie,

dotyczące sposobu, w jaki Autor cytuje wykorzystane pozycje literaturowe. Obok rozdziałów, w których informacje zaczerpnięte z literatury są do tej literatury prawidłowo odsyłane, napotkałem fragmenty tekstu z niezręcznie umieszczonymi odnośnikami, sprawiające wrażenie, że referowane są wyniki własne Doktoranta. Taka sytuacja ma miejsce w rozdziale 6, gdzie jedyne odnośniki do ważnych prac [37] i [82], opisujących struktury związków (o-DMTTF)<sub>2</sub>X i (tTTF)<sub>2</sub>Y zostały podane w kontekście metody otrzymywania kryształów. Warto tu dodać, że metoda ta, użyta przez Doktoranta do otrzymywania kryształów badanych połączeń, również nie została właściwie przedstawiona: na str. 72 Autor stwierdza, że zostanie ona opisana „w kolejnym rozdziale”, lecz w rozdz. 9.2 cały opis metody został ograniczony do kilku niewiele wyjaśniających zdań i trzech fotografii.


Mam również zastrzeżenia dotyczące niektórych elementów redakcyjnych. Pragnę wytknąć Autorowi brak konsekwencji w opisach tabel i podpisach pod rysunkami. Obok podpisów zajmujących 1/3 strony (np. rys. 45, 51), w rozprawie znalazłem i takie, jak opis tabeli 4, w której w dodatku przytoczono bez żadnego wyjaśnienia dane z pracy źródłowej dotyczące względnych zmian długości wiązań.

Na koniec chciałbym się upomnieć o większą staranność w stosowaniu nazewnictwa chemicznego. Poznańskie środowisko chemików organicznych jest duże i konsultacja w tej materii nie powinna być stanowić problemu

Wszystkie błędy i pomyłki tu wymienione obniżają moją ocenę rozprawy, tym niemniej uważam, że mgr inż. Damian Jankowski przedstawił rozprawę zawierającą szereg interesujących wyników, które wymieniłem w początkowej części tej recenzji.

Stwierdzam, że oceniana praca wypełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Damiana Jankowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wrocław, 15 marca 2013 r.

  
J. Sworakowski