

Jacek Ulański  
Katedra Fizyki Molekularnej  
Politechnika Łódzka  
90-924 Łódź  
ul. Żeromskiego 116

Łódź, 02. 05. 2013

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. Damiana Jankowskiego**

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

wykonanej w Zakładzie Kryształów Molekularnych  
Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu  
pod kierunkiem prof. dr hab. Romana Świetlika

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. Damiana Jankowskiego poświęcona jest badaniom kryształów organicznych należących do bardzo ciekawej klasy materiałów wykazujących wysokie przewodnictwo elektryczne. Pierwsze publikacje dotyczące właściwości elektrycznych kryształów organicznych ukazały się w latach 40-ych ubiegłego wieku, ale momentem przełomowym było odkrycie w roku 1973 wysokiego przewodnictwa w kryształach kompleksu z przeniesieniem ładunku utworzonego przez tetratiafulwalen i tetracyjano-p-chinodimetan (TTF-TCNQ). Kryształ tego kompleksu był pierwszym tzw. jednowymiarowym „metalem organicznym” który pozwolił zweryfikować niektóre przewidywania teoretyczne dotyczące przejść fazowych w układach niskowymiarowych. Cząsteczka donora TTF okazała się niezwykle przydatna dla dalszego rozwoju fizyki organicznego ciała stałego – wykorzystując różnorodne pochodne TTF i ich kompleksy i sole wytworzono i wszechstronnie zbadano bardzo wiele niskowymiarowych półprzewodników, przewodników i nadprzewodników organicznych. Warto podkreślić, że istotny wkład do tych badań wniosły polskie grupy badawcze, a zespoły prof. Andrzeja Graji i prof. Romana Świetlika z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu są uznawane za wiodące w dziedzinie badań spektroskopowych tej klasy kryształów organicznych. Biorąc pod uwagę powyższe uwagi można stwierdzić, że wybór zarówno materiałów do badań jak i technik pomiarowych dokonany przez Doktoranta i jego Promotora był w pełni uzasadniony.

Ocenę rozprawy doktorskiej mgr. Damiana Jankowskiego rozpocznę od omówienia jej układu i języka. Praca ma imponujące rozmiary – liczy 274 strony, a tekst jest podzielony na 13 rozdziałów (nie licząc spisu literatury) i zawiera 201 rysunków i zdjęć. Taki rozmiar pracy tylko częściowo wynika z ilości zgromadzonego przez doktoranta dorobku badań własnych, skądinąd bardzo bogatego, bo wynikającego z szeroko prowadzonych eksperymentów i obliczeń dla czterech pochodnych TTF i ośmiu ich różnych soli. Opis tych wyników zajmuje ok. 140 stron, natomiast ponad 100 stron zajmuje omówienie stanu wiedzy, z niezrozumiałych względów podzielone na dwie części: 'Wprowadzenie teoretyczne' i 'Przegląd literaturowy'. Część 'Wprowadzenie teoretyczne' zawiera 4 rozdziały prezentujące wiedzę podręcznikową i w mojej opinii ta część rozprawy mogła być znacznie skrócona. Stan wiedzy dotyczący badanych materiałów omawiany jest w trzech różnych rozdziałach: 3-im, 6-ym i 7-ym, co prowadzi do licznych, niepotrzebnych powtórzeń. Powtórzeń wszelkiego rodzaju jest zresztą w tekście więcej, przykładowo w dwóch sąsiednich akapitach na str. 46 i 47 dwukrotnie jest podane określenie niestabilności Peierlsa, a na str. 58 i 60 dwukrotnie w podobny sposób są omówione procesy Umklapp. Niepotrzebne są także podwójne zdjęcia tych samych kryształów w rozdziale 6.

Do rozwlekłości tekstu przyczynił się również nadmiernie kwiecisty styl stosowny w wielu miejscach przez Autora, okraszony licznymi kolokwializmami i pytaniami retorycznymi. Jednocześnie niekiedy Autor stosuje skróty w stylu „sms'ów”, np. nagminnie używa wyrażen *'temperaturowe widma'* czy *'badania temperaturowe'* dla określenia badań wykonanych w różnych temperaturach, a tytuł podrozdziału 13.4 brzmi po prostu *'Pomiary temperaturowe'*, bez wyjaśnienia czego te pomiary dotyczą. Wszystkie rysunki przedstawiające widma Ramana otrzymane w różnych temperaturach mają podpisy zaczynające się od słów „Temperaturowa zależność widma Ramana ...”. Pomijając fakt, że to wyrażenie jest rusycyzmem, to jest to określenie błędne, bo rysunki te nie przedstawiają zależności widma od temperatury, ale zestawienie kilku widm na jednym wykresie. Nieprawidłowe jest również użycie skrótowej nazwy związku TTF w tytule oraz w streszczeniu, bo tytuł i streszczenie powinny być jednoznacznie zrozumiałe dla czytelnika bez konieczności sprawdzania w tekście co oznacza skrót. Irytujący jest także brak zdecydowania Autora w której osobie pisać rozprawę; przykładowo rozdział 11 na stronie 152 rozpoczyna się w 3-iej



osobie („W rozdziale tym autor przedstawi wyniki ...”), kolejne zdanie jest w formie bezosobowej („... zostaną przedstawione wyniki ...”), następny akapit zawiera wtrącenie w 1-ej osobie („... mam na myśli ...”), natomiast dalszy tekst jest pisany w 1-ej osobie liczby mnogiej („W rozdziale 8 zetknęliśmy się z metodą ...”).

Nie zawsze jest wiadomo, które wyniki są efektem badań własnych Autora. Wyniki badań krystalograficznych badanych układów omówione są w rozdziale 6, a ponieważ rozdział ten umieszczony jest w dziale ‘Przegląd literaturowy’, więc można wywnioskować, że zawiera on wyniki badań innych autorów. Nie jest to jednak jasno napisane, nie ma także nigdzie odnośników literaturowych przy opisach tabel i rysunków przedstawiających wyniki tych badań. W dodatku niektóre umieszczone w tym rozdziale rysunki (np. rys. 45 i 60) zostały opracowane przez Autora, co można pośrednio wywnioskować z ich opisu. W rozdziale tym zwraca także uwagę fakt, że odległości międzycząsteczkowe podane są z nierealistyczną dokładnością  $1/100.000 \text{ \AA}$ , co Autor pozostawia bez komentarza i bez informacji skąd pochodzą te dane liczbowe.

Powyższe krytyczne uwagi dotyczące formy i języka rozprawy nie umniejszają mojej pozytywnej oceny jej zawartości merytorycznej. Obszerny przegląd literatury dowodzi dobrej znajomości stanu wiedzy w dziedzinie niskowymiarowych przewodników organicznych i zrozumienia podstaw fizycznych zjawisk badanych przez Doktoranta, choć czasami mało precyzyjne wyrażenia budzą wątpliwości, np. nie rozumiem sensu stwierdzenia w ostatnim akapicie na str. 52, że „... elektrony poruszają się chaotycznie spełniając zasadę Pauliego”.

Mgr Damian Jankowski przeprowadził syntezę i wszechstronne badania spektroskopowe serii ośmiu soli czterech pochodnych TTF. Dzięki temu zgromadził obszerny materiał doświadczalny i uzyskał szereg bardzo ciekawych wyników poszerzających wiedzę z zakresu jednowymiarowych przewodników organicznych. O wartości wyników jego badań świadczy również fakt, że zostały one już częściowo opublikowane w dobrych czasopismach o obiegu międzynarodowym.

Do wyróżniających się osiągnięć opisanych w rozprawie zaliczam:

- opanowanie techniki elektrokryształizacji przewodników organicznych i uzyskanie serii wysokiej jakości kryształów soli pochodnych TTF;

- wykonanie bardzo czasochłonnych pomiarów widm Ramana i polaryzacyjnych widm odbiciowych w podczerwieni w szerokim zakresie temperatur dla wytworzonych monokryształów soli pochodnych TTF;

- przeprowadzenie głębokiej analizy uzyskanych widm i podjęcie próby wyjaśnienia mechanizmów obserwowanych efektów związanych ze zmianami struktury elektronowej badanych przewodników organicznych zachodzącymi w różnych temperaturach.

Szereg otrzymanych przez Doktoranta wyników jest spójnych z wynikami uzyskanymi innymi metodami badawczymi i pozwala na lepsze zrozumienie badanych zjawisk; niektóre efekty są trudne do wyjaśnienia, co Autor stwierdza wprost i co dobrze świadczy o jego krytycznym podejściu do własnych wyników. Jednak nie wszystkie wnioski formułowane przez Doktoranta z analizy widm Ramana i podczerwieni są oczywiste. Np. na str. 171 Doktorant twierdzi, że na rys. 129 na wykresach zależności od temperatury stałej dielektrycznej i częstotliwości plazmowej dla soli  $[o\text{-DMTTF}]_2\text{Cl}$  widoczny jest „charakterystyczny skok” w okolicy 200 K, ale moim zdaniem rozrzut punktów doświadczalnych nie pozwala na taki wniosek. Natomiast wyraźne zmiany tych parametrów widoczne ok. 50 K w opinii Autora „...mogą być nierealne”, ale tego stwierdzenia Autor nie uzasadnia. Podobne wątpliwości budzi dopatrywanie się przez Doktoranta zmian około 200 K w pokazanej na rysunku 146 zależności liczby falowej pasma  $484\text{ cm}^{-1}$  od temperatury dla soli  $[t\text{TTF}]_2\text{Br}$ . Rozumiem dążenie Autora do skorelowania wyników swoich badań z danymi literaturowymi i przewidywanymi w określonych temperaturach przejściami o różnym charakterze, bo taki był cel jego pracy. Wydaje się jednak, że wobec rozrzutu punktów doświadczalnych należało przynajmniej niektóre serie pomiarów powtórzyć oraz przeprowadzić rachunek błędów. Zdaję sobie sprawę, że badania prowadzone przez Doktoranta są bardzo czasochłonne, dotyczy to w szczególności wykonywania widm Ramana i w podczerwieni w szerokim zakresie temperatur. Może zatem lepiej byłoby ograniczyć ilość badanych soli, a dla wybranych układów powtórzyć pomiary aby upewnić się, że obserwowane efekty są realne?

Nie jest dla mnie także zrozumiałe podsumowanie wyników badań kryształów  $[t\text{TTF}]_2\text{Y}$  na str. 252, gdzie Autor najpierw stwierdza, że stopy zbudowane z molekuł donorowych są zdimeryzowane już w temperaturze pokojowej, po czym odwołuje się

do wyników badań widm w podczerwieni w niskich temperaturach, aby wywnioskować z nich, że w omawianych solach nie występuje przejście Peierlsa. Na czym miałyby polegać takie przejście w stosach zdimeryzowanych?

Pan mgr Damian Jankowski jest współautorem 5 publikacji (w 3 z nich jest pierwszym autorem) i 16 doniesień konferencyjnych. Niektóre z tych publikacji zawierają wyniki badań innych materiałów niż te opisane w rozprawie doktorskiej, co świadczy o dużej aktywności naukowej Doktoranta i o umiejętności pracy w zespole, także międzynarodowym.

W podsumowaniu uważam, że jakkolwiek recenzowana rozprawa doktorska nie jest wolna od mankamentów, to na jej podstawie można stwierdzić, że mgr Damian Jankowski posiada szeroką wiedzę z dziedziny fizyki niskowymiarowych przewodników organicznych, umiejętności eksperymentatora w zakresie elektrokryształizacji kryształów organicznych i znajomość teoretyczną i praktyczną spektroskopii Ramana i odbiciowej spektroskopii w podczerwieni, co upoważnia mnie do wystąpienia z wnioskiem o dopuszczenie mgr. Damiana Jankowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



*Prof. dr hab. Jacek Ulański*