

Jacek Waluk

Instytut Chemii Fizycznej PAN

Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Warszawa, 6.12.2022

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Adama Mizery

Racjonalne projektowanie polimerów o pożądanych właściwościach to bardzo ważny obszar chemii i inżynierii materiałowej. Szczególnie interesujące są tutaj prace poświęcone polimerom przewodzącym, z uwagi na ich możliwe zastosowania w tzw. elektronice organicznej. W ten nurt badań wpisuje się rozprawa doktorska Pana mgr inż. Adama Mizery, zatytułowana *Właściwości optyczne oraz elektryczne nowych polimerów i kopolimerów pochodnych pirolu*. Praca wykonana została w Zakładzie Kryształów Molekularnych Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk. Promotorem był dr hab. Andrzej Łapiński.

Głównym celem pracy było „znalezienie nowych, obiecujących układów polimerowych”, a jako narzędzie służące do realizacji tego zadania wybrano „zbadanie wpływu podstawników elektronodonorowych i elektronoakceptorowych na właściwości struktury elektronowej”. Obiektami badań były wymienione w tytule rozprawy polimery i kopolimery oparte na polipirolu. W rozprawie opisano zarówno syntezy polimerów, jak i teoretyczne modelowanie ich właściwości, a następnie badania eksperymentalne.

Forma rozprawy jest tradycyjna. Praca doktorska składa się z jedenastu rozdziałów, poprzedzonych streszczeniem oraz spisem symboli i skrótów. Bibliografia zawiera 336 pozycji. Dołączono również spis rysunków i tabel, a także życiorys naukowy autora. Całość liczy 233 strony.

W pierwszych pięciu rozdziałach autor opisuje aktualny stan badań nad polimerami i kopolimerami przewodzącymi oraz omawia teoretyczne i eksperymentalne metody służące do otrzymania szczegółowej charakterystyki ich struktury elektronowej. W rozdziale 6 przedstawiono wybrane przez autora oligomery - obiekty badań teoretycznych oraz stosowaną metodykę, natomiast rozdział 7 zawiera opis syntez kilku polimerów. W najobszerniejszym w rozprawie rozdziale 8 (70 stron!) omówiono wyniki badań teoretycznych. Rozdział 9 przedstawia wyniki badań eksperymentalnych. Dyskusja wyników, zarówno teoretycznych, jak i eksperymentalnych, zawarta jest w rozdziale 10, po którym następuje podsumowanie rozprawy.

Mnogość powyższych danych świadczy o dużym wysiłku i nakładzie pracy włożonym przez doktoranta w realizację rozprawy. Jak wynika z informacji zawartych w życiorysie, wykonanie pracy doktorskiej zajęło mniej niż pięć lat, co jest bardzo dobrym wynikiem, zważywszy obfity materiał, zarówno doświadczalny, jak i teoretyczny przedstawiony i omówiony w rozprawie. Uzyskane wyniki doprowadziły autora do sformułowania sporej liczby (bo aż trzynastu) wniosków. Kilka z nich zasługuje na wymienienie, np. sugestie odnośnie wyboru oraz najbardziej obiecującej sekwencji ułożenia podjednostek donorowo-akceptorowych. Za istotne uważam stwierdzenie, że podstawienie grupami karboksylowymi utrudnia proces domieszkowania. Ciekawa jest także dyskusja dotycząca natury nośników ładunku.

Moje ogólne wrażenia po lekturze rozprawy – dotyczące zarówno treści, jak i formy – można określić jako mieszane. Mam sporo uwag, dotyczących zwłaszcza części teoretycznej. Szczegółowo formułuję je poniżej.

1. Opisując strukturę elektronową badanych oligomerów, autor skupia się na analizie energii i kształtu orbitali HOMO i LUMO. Powstaje pytanie, w jakim stopniu analiza jedynie tych dwóch orbitali molekularnych w obiektach złożonych ze stosunkowo niewielkiej liczby podjednostek (maksymalnie szesnaście) może dostarczyć wiarygodnych przewidywań dotyczących polimerów, i jakich wielkości fizycznych może ona dotyczyć. Zgadza się z autorem rozprawy, że taką wielkością może być energia niskoleżących przejść elektronowych w polimerach. Silnym argumentem jest tu przedstawiona na rys. 8-1 – 8-3 zmiana wartości energii orbitalnych HOMO i LUMO w funkcji liczby pierścieni, a konkretnie uzyskanie plateau, gdy liczba pierścieni przekracza dziesięć. Wydaje mi się, że energie orbitali HOMO i LUMO mogą być traktowane jako niezłe przybliżenie górnej i dolnej granicy pasm energetycznych polimerów. Nie rozumiem natomiast, dlaczego analiza rozkładu gęstości elektronowej zawarta w rozdziale 8.1.4 oparta jest wyłącznie na omawianiu kształtu orbitali HOMO i LUMO. W szczególności, dlaczego miałyby istnieć korelacja pomiędzy kształtem HOMO a całkowitą gęstością elektronową?
2. Wstępem do analizy teoretycznej jest oczywiście optymalizacja geometrii badanego układu. Jako punkt startowy autor słusznie wybrał niepłaską geometrię, a konkretnie kąt dwuścienny pomiędzy sąsiadującymi pierścieniami wynoszący 170° . Jak rozumiem, nie wykonywano obliczeń startując od wartości tego kąta wynoszącej -170° . W przypadku dimeru takie struktury są równoważne, ale już dla trimeru spodziewałbym się różnicy energii pomiędzy strukturami powstającymi przy skręcaniu drugiej i trzeciej podjednostki w tą samą, bądź też w przeciwną

strony. Oczywiście im większa liczba pierścieni, tym większa liczba lokalnych minimów. Powstaje wątpliwość, czy przedstawione zoptymalizowane struktury odpowiadają globalnemu minimum. A jeśli nie, to jaki to ma wpływ na optyczne i elektryczne właściwości?

3. Podobnego typu problemu jak w poprzednim punkcie, a więc obecności wielu lokalnych minimów, należy spodziewać się przy umieszczaniu w polimerze domieszki. Opisana na stronach 126-127 procedura znajdowania minimum energii może, ale nie musi dotyczyć minimum globalnego. Z kolei na stronie 60 czytamy, że symulacje dla oligomerów domieszkowanych wykonano dla struktur złożonych z 11 pierścieni heterocyklicznych, bez wyjaśnienia przyczyny właśnie takiego wyboru.
4. Trudno także zrozumieć, czym tak naprawdę była symulowana domieszka: na stronie 128 znajdujemy informację, że „Układ składający się z oligomeru neutralnego i domieszki posiadał jeden niesparowany elektron i z tego powodu został oznaczony minusem”. Ale przecież domieszkowanie anionem chloru prowadzi do parzystej liczby elektronów, a niesparowany elektron mamy w przypadku domieszkowania atomem neutralnym! Konfuzję zwiększa jeszcze informacja na stronie 61, gdzie zarówno w tekście, jak i w podpisie pod rysunkiem znajdujemy symbole anionów, ale nazwy domieszek odnoszą się do układów neutralnych: chloru, kwasu *p*-toluenosulfonowego i antrachinosulfonowego.
5. Najpoważniejsze uwagi krytyczne wzbudza we mnie analiza przejść elektronowych zawarta w rozdziale 8.1.6 oraz w rozdziale 10. Czytając te fragmenty po raz pierwszy, nie rozumiałem co Autor ma na myśli pisząc, np. „Siły oscylatora wynoszą

odpowiednio 0,459 oraz 1,158, a prawdopodobieństwo przejścia elektronowego wynosi 99%.” Przecież to siła oscylatora jest miarą prawdopodobieństwa przejścia! Jeszcze bardziej tajemnicze wydawały się stwierdzenia typu: „...dwa przejścia HOMO-LUMO występują w znacznej odległości od siebie...” (str. 188). Wreszcie zrozumiałem, że Autor myli prawdopodobieństwo przejścia z procentowym wkładem konfiguracji HOMO-LUMO przy opisie danego przejścia elektronowego. Jest to bardzo poważny błąd, wymagający erraty. Co więcej, wyniki obliczeń pokazują, że dla pewnych układów wkład konfiguracji HOMO-LUMO do najniższej położonego przejścia elektronowego nie jest dominujący (patrz np. Tabela 8.8). A dla wyżej położonych przejść konfiguracja HOMO-LUMO jest praktycznie do zaniedbania. Rodzi się więc pytanie, jaki jest sens omawiania tej konfiguracji w takich przypadkach? W Tabelach 8.5 - 8.8 dane opisujące wkład tej konfiguracji w każdym stanie zostały wytluszczone. Nie rozumiem, w jakim celu.

6. Dość podejrzanie wygląda Rysunek 2.5 oraz towarzysząca mu dyskusja, a konkretnie stwierdzenie na str. 24, że w przypadku substancji w rozpuszczalniku „Poziom E_{HOMO} zmniejsza swoją wartość energetyczną o energię solwatacji cząsteczki... Natomiast poziom E_{LUMO} zwiększa swoją wartość...” Rysunek 2.5 pokazuje coś dokładnie przeciwnego, a poza tym powyższe stwierdzenie jest bardzo dyskusyjne.
7. Podpis pod rys. 8.29 informuje, że pokazano „Teoretyczne widma Ramana”. Na osi y przedstawiono intensywność. Brakuje informacji, czy wykonano na danych wyjściowych z programu Gaussian operacji, które przekształcają liczoną w

Gaussianie aktywność ramanowską w symulowane widmo intensywności, które można porównać z eksperymentem.

8. Mam wątpliwości co do wiarygodności analizy niektórych wartości przesunięć widm ramanowskich (Rozdział 9.5.1). Autor wymienia pasma, które ulegają przesunięciu o 1, a inne o 2 cm^{-1} , co jest bardzo trudne do zmierzenia, zwłaszcza w przypadku szerokich pasm. Nie podano, jaka jest rozdzielczość spektralna i powtarzalność zastosowanego do pomiarów spektrometru. W tym rozdziale, ale też i w innych dotyczących eksperymentów, istotnym mankamentem jest przytaczanie otrzymanych wartości bez podania szacowanego błędu.

Od strony redakcyjnej praca prezentuje się bardzo słabo. Już na stronie tytułowej dostrzec można błąd w nazwie zakładu. Strony na których nie znalazłem żadnego błędu – gramatycznego, stylistycznego, interpunkcyjnego, itp. są w zdecydowanej mniejszości. Zupełnie nie rozumiem dlaczego nie zastosowano korekty błędów dostępnej obecnie w dowolnym edytorze tekstu. Przykładem niestaranności jest choćby siedmiokrotne użycie terminu „obserwowano” na kilku zaledwie stronach (pomiędzy str. 132 i 138). Pewne terminy, zwłaszcza te zaczerpnięte z angielszczyzny, użyte są niepoprawnie. Na czoło wysuwa się tutaj „dystans pracy” (strona 51), ale mamy też „zależną czasowo teorię funkcyjonału gęstości” (str. 5), czy też „stopień przykrycia orbitali” (str. 29), „współczynnik przedekspotencjalny” (str. 155).

Muszę przyznać, że, ze względu na dużą liczbę błędów merytorycznych, jakie dostrzegłem w pracy, długo zastanawiałem się nad konkluzją niniejszej recenzji. Po namyśle

uznałem, że słabe punkty pracy w dużym stopniu rekompensuje uzyskany przez doktoranta obfity materiał doświadczalny i teoretyczny, który może stanowić bazę dalszych badań i analiz. Podsumowując, pomimo wielu uwag krytycznych, uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Adama Mizery spełnia podstawowe ustawowe wymogi stawiane doktorantom. Wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Adama Mizery do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie jednak sugeruję, aby – w przypadku pozytywnego zakończenia przewodu – doktorant dołączył do rozprawy erratę korygującą przynajmniej najpoważniejsze błędy.

Jacek Waluk

