

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. Arkadiusza Frąckowiaka
p.t. „*Lokalizacja ładunku w przewodnikach organicznych z wiązaniami
wodorowymi i halogenowymi - badania metodami spektroskopii optycznej*”
wykonanej w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu
pod opieką promotora prof. dr. hab. Romana Świetlika i
promotora pomocniczego dr Iwony Olejniczak**

Przewodniki i półprzewodniki organiczne są obiektem zainteresowań naukowców od kilkadziesiąt lat. Warto podkreślić, że od początku istotny wkład do rozwoju tej dziedziny nauki wnosili polscy badacze, w czym duży udział mają także naukowcy z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu, wyspecjalizowani w stosowaniu spektroskopii wibracyjnej do badań tej szczególnej klasy materiałów. Recenzowana praca doktorska wpisuje się w nurt badań prowadzonych od szeregu lat przez prof. dr. hab. Romana Świetlika i jego zespół, które mają na celu poznanie mechanizmów transportu nośników ładunku oraz natury przejść fazowych w niskowymiarowych przewodnikach molekularnych. Obiektami badań opisanych w rozprawie są trzy klasy dwuwymiarowych donorowo-akceptorowych przewodników organicznych charakteryzujących się różnymi typami oddziaływań międzymolekularnych, a celem badań jest określenie wpływu tych oddziaływań na rozkład i lokalizację nośników ładunku w kryształach.

Rozprawa doktorska mgr. Arkadiusza Frąckowiaka nie jest zbyt obszerna. Całość liczy 137 stron, w tym tekst rozprawy zajmuje 114 stron, do czego dochodzą spisy tabel, rysunków i cytowanej literatury. Rozprawa ma układ tradycyjny; po krótkim wstępie zamieszczony jest rozdział z przeglądem literatury, następnie opisane są badane materiały i stosowane metody badawcze, po czym następuje opis uzyskanych wyników badań i ich dyskusja zakończona podsumowaniem. Pod względem redakcyjnym rozprawa jest przygotowana starannie. Tekst napisany jest w dobrym stylu, poprawnym, prostym językiem, bez stosowania kolokwializmów. Układ

treści jest logiczny, omawiane zagadnienia są ilustrowane dobrze dobranymi i czytelnymi rysunkami, a całość czyta się z zainteresowaniem.

We Wstępie Doktorant przedstawia w zwięzły sposób cel i zakres badań, jakie zrealizował w ramach swojej pracy doktorskiej. W mojej opinii przedstawione we Wstępie uzasadnienie prowadzonych badań jest zbyt lakoniczne; przecież zagadnienia, jakimi się zajmował mgr Frąckowiak nurtują naukowców badających niskowymiarowe przewodniki organiczne od wielu lat i należało wyraźniej podkreślić, na czym polega waga i oryginalność badań własnych. Warto było także poświęcić kilka zdań rozwojowi elektroniki organicznej - nowej technologii bazującej na przewodnikach i półprzewodnikach organicznych, bo zastosowanie praktyczne tej klasy materiałów jest dodatkowym uzasadnieniem prowadzonych przez niego badań. Doktorant wspominał wprawdzie o możliwym zastosowaniu praktycznym takich materiałów, ale wybrał dość egzotyczny przykład zastosowania soli bisetylenodiotetratiafulwalenu do budowy tyrystora, nie wspominając chociażby o powszechnym obecnie wykorzystywaniu półprzewodników organicznych do wytwarzania diod elektroluminescencyjnych stosowanych w różnego typu wyświetlaczach.

Przegląd stanu wiedzy zawarty jest w pierwszym rozdziale, zatytułowanym „Przewodniki organiczne” i liczącym 27 stron. Na początku mgr Frąckowiak przedstawił podstawowe informacje o strukturze krystalicznej niskowymiarowych przewodników organicznych, następnie w skrótowy sposób omówił naturę wiązań wodorowych i halogenowych. Więcej miejsca poświęcił opisaniu zjawisk elektronowych zachodzących w takich materiałach, ze szczególnym uwzględnieniem przejść fazowych. Autor omówił w tym podrozdziale zarówno podstawy fizyczne omawianych zjawisk nawiązując do oryginalnych prac, jak i aktualne zagadnienia, analizując wnikliwie publikacje z ostatnich lat. Szkoda, że Doktorant nie podsumował tej analizy stanu wiedzy wnioskami, jakie problemy pozostały nierozwiązane i wymagają dalszych badań, co byłoby uzasadnieniem jego własnych badań.

Ostatni, najobszerniejszy podrozdział części literaturowej poświęcony jest badaniom spektroskopowym przewodników organicznych z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni oraz spektroskopii Ramana. Autor opisał modele Lorentza, Drudego i ich kombinację, które są wykorzystywane do analizy widm odbiciowych w podczerwieni, omówił także charakterystyczne cechy widm

oscylacyjnych krystalicznych przewodników organicznych pozwalające na badanie m.in. rozkładu ładunku. Podobnie jak w poprzedniej części, zabrakło odniesienia do badań własnych.

Podsumowując omówienie części literaturowej rozprawy należy stwierdzić, że mgr Arkadiusz Frąckowiak wykazał się dobrą znajomością struktur i właściwości krystalicznych przewodników organicznych oraz metod spektroskopowych służących do badania ich właściwości elektronowych i przejść fazowych. Wartość tej części rozprawy byłaby jeszcze większa, gdyby Autor nie kazał domyślać się czytelnikowi, jaki związek ma ten przegląd stanu wiedzy z problemami, które były przedmiotem badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej.

Opis wyników własnych rozpoczyna się od przedstawienia w rozdziale drugim obiektów badań, czyli trzech rodzajów soli przewodzących różniących się mechanizmami oddziaływań międzycząsteczkowych. Monokryształy tych soli zostały otrzymane metodą elektrochemiczną w laboratorium Uniwersytetu Rennes I we Francji. Dla tych kryształów wykonano rentgenograficzne badania strukturalne, także w funkcji temperatury, a również badania zależności rezystancji od temperatury w szerokim zakresie temperatury. W badaniach tych brał udział mgr Frąckowiak, jak można wywnioskować z faktu, że jest współautorem publikacji, w jakich te wyniki były opisane. Z załączonego życiorysu Doktoranta wynika, że przebywał na stażach badawczych w tym laboratorium, jednak w rozprawie nie ma informacji, jaki był jego udział w syntezie i innych badaniach opisanych w tym rozdziale. Badania te wykazały, że w tych kryształach zachodzą różnego rodzaju przejścia fazowe i potrzeba wyjaśnienia natury tych zjawisk była inspiracją dla badań spektroskopowych, jakich podjął się mgr Frąckowiak w swojej pracy doktorskiej.

W rozdziale trzecim opisane są metody badawcze, czyli stanowiska pomiarowe do badania widm w podczerwieni i Ramana, sposób wyliczania widm przewodnictwa optycznego z wykorzystaniem transformacji Kramersa-Kroniga, oraz metoda funkcjonału gęstości stanów użyta do obliczeń częstości drgań normalnych.

Najważniejszy i najdłuższy, liczący 63 strony, czwarty rozdział rozprawy zawiera opis wyników pomiarów i ich dyskusję. Autor przyjął formułę osobnego opisu pełnego zakresu badań dla każdej z trzech klas materiałów w kolejnych trzech podrozdziałach. Uważam to rozwiązanie za właściwe, bo ułatwia to analizę wyników badań spektroskopowych i ich korelację ze strukturą badanych kryształów.

W pierwszym podrozdziale omawiane są wyniki dla dwóch soli bisetylenodiotetratiafulwalenu, w których pomiędzy warstwami donorowymi i akceptorowymi tworzą się wiązania wodorowe. Jedna z badanych soli wykazuje przejście fazowe metal-izolator, druga ma właściwości półprzewodnikowe w całym badanym zakresie temperatur. Doktorant przeprowadził szczegółowe badania spektroskopowe i ze zrozumiałych względów w swojej analizie skupił się na soli wykazującej przejście fazowe. Analiza wyników pozwoliła mu wykazać, że mechanizm przejścia fazowego jest związany z uporządkowaniem ładunku i że wiązania wodorowe przyczyniają się do stabilizacji rozkładu ładunku. W przypadku drugiej soli zaobserwowano nierównomierne rozłożenie ładunku w całym badanym zakresie temperatur.

W podrozdziale 4.2 przedstawiono badania trzech izostrukuralnych soli etylenodiotetratiafulwalenu z mieszanymi warstwami molekuł donora i akceptora, gdzie sąsiednie warstwy połączone są wiązaniami halogenowymi pomiędzy cząsteczkami donora i akceptora. Sole te charakteryzują się różnym stopniem jonizacji, przy czym jedna z soli jest w pełni zjonizowana w całym zakresie temperatur, druga jest neutralna z niewielkim przeniesieniem ładunku, a w obydwu przypadkach stopień jonizacji jest niezależny od temperatury. Najciekawszym przypadkiem jest sól trzecia, w której następuje przechodzenie z fazy neutralnej w jonową przy obniżaniu temperatury. Ta sól była bardziej wnikliwie przeanalizowana przez mgr. Frąckowiaka, który na podstawie widm w podczerwieni wykazał, że przeniesienie ładunku w tym kryształach zachodzi w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach, a analiza pasm oscylacyjnych w widmach Ramana i w podczerwieni pozwoliła na wysunięcie hipotezy, że za stabilizację fazy zjonizowanej w niskich temperaturach odpowiadają wiązania halogenowe. Ten podrozdział zawiera w mojej opinii najciekawsze wyniki przedstawione w rozprawie, a na uznanie zasługuje wszechstronna i krytyczna analiza wyników przeprowadzona przez Doktoranta.

Podrozdział 4.3 zawiera wyniki badań dwóch soli trimetylotetratiafulwalenu, w których pomiędzy naprzemiennymi warstwami donorowymi i akceptorowymi są wiązania halogenowe. Jednej z tych soli jest w pełni zjonizowana w temperaturze pokojowej i analiza Autora ograniczyła się do tego stwierdzenia, ale widma Ramana tej soli były pomocne przy interpretacji widm drugiej soli, która wykazuje właściwości metaliczne w wysokich temperaturach i przejście metal-izolator przy obniżaniu temperatury. Doktorant wykazał, że na zmianę rozkładu ładunku związaną z tym

przejściem wpływ mają wiązania halogenowe, które ulegają wzmocnieniu w niskich temperaturach. Także ta część doktoratu zasługuje na wysoka ocenę.

Wyniki badań własnych mgr Frąckowiak podsumował w zwięzły sposób w rozdziale piątym i sformułował wniosek o znaczeniu ogólnym, że jeśli w niskowymiarowych przewodnikach organicznych występują stosunkowo silne oddziaływania międzywarstwowe – wiązania wodorowe lub halogenowe – to mogą przyczyniać się do lokalizacji ładunku i wpływać na przejścia fazowe.

Z przedstawionej powyżej recenzji wynika, że pan mgr Arkadiusz Frąckowiak przeprowadził w starannie zaplanowany sposób badania spektroskopowe serii organicznych przewodników donorowo-akceptorowych, różniących się charakterem oddziaływań międzycząsteczkowych. Uzyskane wyniki potrafił w przekonujący sposób zinterpretować i sformułować wnioski wnoszące ważki wkład w poznanie mechanizmów lokalizacji ładunków i przejść fazowych w przewodnikach organicznych. Na uznanie zasługuje także jego dorobek publikacyjny - współautorstwo sześciu publikacji i siedmiu doniesień konferencyjnych.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa pana mgr. Arkadiusza Frąckowiaka spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Na tej podstawie zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu z wnioskiem o dopuszczenie pana mgr. Arkadiusza Frąckowiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowej rozprawy i dorobek naukowy Doktoranta, składam wniosek o uznanie pracy doktorskiej pana mgr. Arkadiusza Frąckowiaka za wyróżniającą.



Prof. dr hab. Jacek Ulański