

Prof. dr hab. Bolesław Kozankiewicz
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

R e c e n z j a

Rozprawy doktorskiej mgr Arkadiusza Frąckowiaka

pt. „*Lokalizacja ładunku w przewodnikach organicznych z wiązaniami wodorowymi i halogenowymi - badania metodami spektroskopii optycznej*”

Rozprawa doktorska mgr Arkadiusza Frąckowiaka jest wynikiem owocnej współpracy kilku francuskich ośrodków naukowych z grupą badaczy z Zakładu Kryształów Molekularnych Instytutu Fizyki Molekularnej PAN, kierowanego przez Prof. dra hab. Romana Świetlika. W ramach tej współpracy badane są nowe niskowymiarowe przewodniki organiczne: w laboratoriach francuskich otrzymywane są kryształy soli z przeniesieniem ładunku, wyznaczana ich struktura (metodami rentgenowskimi) oraz przewodnictwo elektryczne, a w laboratorium Zakładu Kryształów Molekularnych w Poznaniu kryształy te badane są metodami spektroskopii optycznej. Rezultaty kompleksowych badań publikowane są w bardzo dobrych czasopismach naukowych. I tak większość wyników badań optycznych przedstawianych w rozprawie doktorskiej mgr Frąckowiaka stanowi część składową trzech publikacji, pozycje [63], [64] i [64] "Bibliografii". Chciałbym tutaj zauważyć, że "impact factory" wymienionych czasopism są bardzo wysokie (odpowiednio: 4,56, 5,7 i 4,1), a nawet ostatnia z wymienionych prac uhonorowana została przyznaniem "Front cover" zeszytu.

W rozprawie opisane są badania trzech grup kryształów złożonych soli organicznych, każda grupa soli opisana w oddzielnej (wspomnianej powyżej) publikacji.

Pierwszą badaną grupę stanowiły dwie sole, δ -(BEDT-TTF)₄(ABS)·4H₂O i δ -(BEDT-TTF)₄(NBS)·4H₂O, wzory strukturalne donorów i niektórych akceptorów elektronów podane są na stronie 9 Rozprawy. Pierwsza z wymienionych soli, w której akceptorem ładunku jest dwusiarczan antracenu (ABS), jest w temperaturze pokojowej organicznym metalem (przewodnictwo elektryczne $\sigma_{dc}=10^2 \Omega^{-1}cm^{-1}$) a poniżej 85 K doznaje przemiany fazowej do stanu izolatora. Kryształ soli z dwusiarczanem naftalenu (NBS) jako akceptorem jest półprzewodnikiem w pełnym zakresie temperatur.

Drugą grupę badanych kryształów stanowiły trzy sole $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_n$, gdzie $n=0, 1$ i 2 . Ciekawym jest, że mała różnica w strukturze cząsteczki akceptora prowadzi do zdecydowanie różnych właściwości elektrycznych kryształów. I tak, całkowicie zjonizowana sól $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}_2$ posiada w temperaturze pokojowej wysokie przewodnictwo ($\sigma_{\text{dc}}=\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), podczas gdy przewodnictwo dwóch pozostałych soli (w temperaturze pokojowej) jest o trzy-cztery rzędy niższe. Najbardziej interesującą z tej grupy kryształów jest sól $(\text{EDT-TTF-I}_2)_2\text{TCNQF}$ dla której obserwuje się ciągłe przejście od fazy neutralnej w temperaturze pokojowej do fazy jonowej w temperaturach kriogenicznych (20 K).

Trzecią grupę stanowiły dwa kryształy, sole $(\text{tTTF-I})_2\text{ClO}_4$ i $(\text{tTTF-I})\text{ClO}_4(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$. Pierwsza z wymienionych soli w temperaturze pokojowej jest metalem ($\sigma_{\text{dc}}=5\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), a poniżej 90 K staje się izolatorem.

Zmiany strukturalne, przejścia fazowe w funkcji temperatury, powiązane są z przenoszeniem ładunku pomiędzy cząsteczkami donora i akceptora i przejawiają się przede wszystkim wydłużaniem i skracaniem się długości wiązań wodorowych i halogenowych wewnątrz i pomiędzy warstwami donorowo-akceptorowymi. Zmiany takie badano metodami rentgenowskimi. Zarazem, zmiany strukturalne i lokalizacja ładunku na poszczególnych cząsteczkach mają mierzalny wpływ na częstotliwość niektórych drgań molekularnych kryształu. Szczególnie czułe na oddziaływania między-molekularne i na ładunek zgromadzony na poszczególnych cząsteczkach są drgania w których dochodzi do rozciągania wiązań podwójnych $\text{C}=\text{C}$ i potrójnych $\text{C}\equiv\text{N}$ (w kryształach w których akceptorem są cząsteczki TCNQF_n). Stąd zastosowanie eksperymentalnych technik optycznych informujących o częstościach drgań molekularnych, takich jak rozpraszanie Ramana i absorpcja w podczerwieni (IR).

Mgr Frąckowiak mierzył widma rozpraszania ramanowskiego i widma odbiciowe w podczerwieni dla wymienionych powyżej trzech grup kryształów w kilku temperaturach, od pokojowej do 20 K. Obserwowane linie oscylacyjne przypisał drganiom odpowiednich grup atomów w kryształach. Przypisanie to bazowało na porównaniu eksperymentalnych widm z wynikami obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonanych metodą DFT dla izolowanych cząsteczek donora i akceptora (neutralnych i zawierających ładunek). Położenie linii oscylacyjnych, i ich przesuwanie się wraz z temperaturą, traktował jako czułą miarę stopnia przeniesienia ładunku zlokalizowanego na poszczególnych cząsteczkach w kryształach. Wyniki jego badań optycznych pozostawały w pełnej zgodności z temperaturowymi zmianami długości odpowiednich wiązań, obserwowanych w badaniach rentgenowskich. Dodatkową informację dostarczały szerokie pasma absorpcji elektronowej, związanej z przenoszeniem

ładunku, rozciągające się od zakresu typowego dla wzbudzeń oscylacyjnych ku większym liczbom falowym.

Doktorant zebrał szeroki materiał doświadczalny i szczegółowo go przeanalizował. Detaliczny opis prezentowanych wyników i starannie przeprowadzona analiza, do której nie mam zastrzeżeń i której nie będę opisywał, dowodzi że mgr Frąckowiak umiejętnie wywiązał się z postawionego zadania. Mam jedynie drobną uwagę do uproszczonej prezentacji graficznej rozważanych drgań normalnych. Na rysunkach zaznaczone są bowiem symbolicznie strzałkami jedynie amplitudy wychyleń wnoszące największy (najważniejszy) wkład do danego drgania. W tekście brak informacji, że doktorant zdaje sobie sprawę z tego, że w każdym drganiu normalnym synchronicznie oscylują wszystkie atomy cząsteczki, a nie tylko te zaznaczone na rysunkach.

Praca jest starannie zredagowana. We „Wstępie” autor krótko przedstawia cel badań oraz wymienia obiekty badań. Rozdział "Przewodniki organiczne" jest ogólnym wprowadzeniem i przeglądem dotychczasowej wiedzy na temat struktury krystalicznej i właściwości przewodników organicznych. W kolejnym rozdziale opisana jest struktura i przewodnictwo elektryczne "Obiektów badań", są to wyniki uzyskane wcześniej w laboratoriach francuskich - w badaniach tych doktorant nie brał udziału. Po krótkim opisie "Metod badawczych" stosowanych w laboratorium poznańskim, podstawowe wyniki badań optycznych opisane są na stronach od 53 do 116. Rozprawę kończy "Podsumowanie" i spis 100 odnośników bibliograficznych.

Elementem możliwej analizy, którego zabrakło mi w prezentowanej rozprawie, jest rozważenie możliwości wpływu jakości używanych kryształów na wyniki badań optycznych. Czyszczenie materiału i hodowanie dobrej jakości kryształów soli organicznych nie jest łatwym zadaniem. Doktorant kryształów samodzielnie nie hodował - otrzymał je z laboratorium Uniwersytetu w Rennes. Może dlatego nie czuł problemu i tylko stwierdził, że stosowano standardową metodę elektrochemiczną. Widoczna na rysunku 2.1 niejednorodna struktura kryształów, jak i fakt, że udawało się wchodzić jedynie bardzo małe kryształy, o najdłuższym wymiarze nie przekraczającym 1 mm, sugerują możliwość silnego zdefektowania, a więc brak precyzyjnie powtarzalnej struktury krystalicznej. Pojawia się pytanie, jaki wpływ na obserwowaną rozciągłość temperaturową analizowanych przejść fazowych oraz często obserwowaną dużą szerokość linii oscylacyjnych ma jakość kryształu? Na to pytanie mogłyby częściowo odpowiedzieć widma rozproszenia Ramana zbierane z różnych miejsc tego samego kryształu. Nie powinno być bowiem trudnym zadaniem zogniskowanie przy pomocy obiektywu mikroskopowego wiązki światła laserowego (o

długości fali 633 lub 514 nm) do plamki o szerokości rzędu 1 mikrona, i lokalizowaniu ogniska w różnych miejscach powierzchni kryształu. Pewnej informacji o niejednorodności struktury kryształów dostarczają prezentowane na rysunku 4.41 widma otrzymane dla dwóch kryształów tej samej soli, które różnią się w wielu szczegółach.

Podsumowując. Recenzowana rozprawa doktorska, pomimo drobnych niedociągnięć, jest pracą bardzo dobrze napisaną i spełnia wszystkie ustawowe (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i zwyczajowe wymagania. Doktorant wykazał się dużą wiedzą, doświadczeniem i pracowitością. Świadczy o tym nie tylko rozprawa, szczegółowo analizująca wyniki badań optycznych, ale również bogaty dorobek publikacyjny Doktoranta, jest On bowiem współautorem 6 artykułów w specjalistycznych czasopismach naukowych (wyniki badań tylko z trzech jego publikacji opisane są w rozprawie) i 7 doniesień konferencyjnych (w tym dwóch prezentowanych w formie ustnej). Dlatego z pełnym przekonaniem mogę zarekomendować Radzie Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Arkadiusza Frąckowiaka do dalszych etapów przewidzianych w przewodzie doktorskim. Zarazem, z uwagi na wysoce profesjonalną prezentację proponuję rozważenie wyróżnienia pracy, choć opisane badania optyczne stanowią jedynie część szeroko prowadzonych badań przewodników organicznych inicjowanych przez laboratoria francuskie.

Warszawa, 6 sierpnia 2015 r.

