

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Adama Mizery pt.

Właściwości optyczne oraz elektryczne nowych polimerów i kopolimerów pochodnych polipirolu

wykonana na podstawie uchwały nr 208/2022 Rady Naukowej IFM PAN z dnia 27.09.2022

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska powstała w Zakładzie Krysztalów Molekularnych Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, gdzie od października 2017 roku pan mgr inż. Adam Mizera prowadził badania naukowe w ramach Międzynarodowego Studium Doktoranckiego. Opiekę naukową nad Doktorantem sprawował pan dr hab. Andrzej Łapiński, profesor IFM PAN. Praca dotyczy badań podstawowych własności optycznych i elektrycznych nowych polimerów i kopolimerów pochodnych polipirolu, które mogłyby mieć zastosowanie w elementach elektronicznych, a głównym celem było znalezienie nowych, obiecujących układów polimerowych. Jako narzędzie zastosowano analizę opartą na obliczeniach teoretycznych oraz kompleksowe badania doświadczalne najbardziej obiecujących układów polimerowych.

Rozprawa doktorska pana mgr inż. Adama Mizery jest obszerna. Objętość pracy wraz z bibliografią sięga 222 stron. Praca podzielona jest na jedenaście rozdziałów, przy czym pierwsze cztery rozdziały stanowią wprowadzenie w tematykę pracy. Tu w oparciu o przegląd literaturowy omawiane są własności polimerów i kopolimerów przewodzących, ich struktura elektronowa oraz własności optyczne i elektryczne, a ponadto przytaczane są metody obliczeniowe chemii kwantowej polimerów oraz metody i techniki badań eksperymentalnych tych materiałów. Ta część pracy nie przekracza 50 stron. Kolejne trzy rozdziały przedstawiają: metodykę własnych badań doświadczalnych; charakteryzację struktur oligomerów oraz kooligomerów sfunkcjonalizowanych grupami CH₃ oraz COOH, oligomerów donorowo-akceptorowych oraz oligomerów domieszkowych, które były przedmiotem badań teoretycznych; jak również szczegóły opracowanych metod syntezy nowych polimerów. Tu informacją wejściową przy wyborze substratów były wyniki badań teoretycznych. Synteza polimerów była przeprowadzana na Uniwersytecie w Białymstoku w ramach współpracy z panią dr hab. Aliną Teresą Dubis, prof. UwB. Dwa największe rozdziały w rozprawie to: rozdział ósmy poświęcony wynikom badań teoretycznych (obejmuje on 69 stron) oraz rozdział dziewiąty przedstawiający wyniki badań doświadczalnych (obejmuje on 44 strony). Kompleksowa dyskusja

wyników doświadczalny i teoretycznych prezentowana jest w rozdziale dziesiątym. Szczególną uwagę poświęcono znalezieniu korelacji pomiędzy wynikami obliczeń teoretycznych a wynikami doświadczalnymi badanych grup związków. Ostatni rozdział poświęcony jest podsumowaniu. Praca zaopatrzona jest w obszerną bibliografię sięgającą 336 pozycji literaturowych, odpowiednio dobranych i właściwie cytowanych. W rozprawie znajduje się 75 rysunków oraz 23 tabele. Od strony edytorskiej praca jest starannie opracowana.

Przedmiotem badań rozprawy doktorskiej była grupa polimerów i kopolimerów, które są pochodnymi polipirolu. Aby zmodyfikować własności optyczne i elektryczne przeprowadzono sfunkcjonalizowanie polipirolu grupami CH_3 i COOH , jak również przeprowadzano proces domieszkowania pochodnych polipirolu. Na drodze teoretycznej wyselekcjonowano najbardziej obiecujące układy polimerowe, które poddano syntezie i przeprowadzono charakteryzację metodami doświadczalnymi. Badania te obejmowały metodę analizy spaleniowej, skaningowej kalorymetrii różnicowej, analizy termograwimetrycznej, skaningowego mikroskopu elektronowego, spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii, metody spektroskopii Ramana, spektroskopii w podczerwieni, elektronowego rezonansu paramagnetycznego oraz spektroskopii impedancyjnej. Wyniki badań doświadczalnych zostały odniesione do teoretycznych obliczeń właściwości elektrycznych i optycznych w oparciu o metodę teorii funkcjonału gęstości (DFT) oraz zależnej czasowo teorii funkcjonału gęstości (TD-DFT).

W pracy wykazano teoretycznie, że wpływ podstawionych grup CH_3 na strukturę elektronową jest niewielki, ale podstawienie grup COOH prowadzi do zwężenia przerwy energetycznej. Badania teoretyczne pokazały ponadto, że najbardziej obiecującymi sekwencjami ułożeń kwatromerów donorowych oraz akceptorowych są układy z jak najdłuższymi fragmentami donorowymi oraz akceptorowymi, ponieważ w takim przypadku obserwuje się największe przesunięcie przejścia $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ w stronę niższych energii. Analiza teoretyczna wykazała również wpływ domieszkowania na strukturę energetyczną.

Badania doświadczalne umożliwiły wyznaczenie przewodności elektrycznej właściwej badanych materiałów oraz energii aktywacji przeskoku. Potwierdzono również przewodnictwo 3D oraz wyznaczono przerwę energetyczną w badanych materiałach. Wykazano ponadto, że w badanych materiałach występuje polaronowy bądź bipolaronowy transport ładunku, i że wprowadzenie grup COOH do polimeru wpływa na jego strukturę elektronową.

Ważnym wynikiem naukowym pracy jest wykazanie, że istnieje korelacja pomiędzy energiami wzbudzeń elektronowych otrzymanych teoretycznie i doświadczalnie. W przypadku układów domieszkowanych, natomiast, teoretyczne przewidywania oparte na metodzie teorii funkcjonału gęstości prowadzą do położenia energetycznych różniących się o 0,5-1,0 eV względem wyników doświadczalnych.

Jeżeli chodzi o uwagi krytyczne, to można zauważyć przekłamania literowe, ale jak na tak obszerną pracę jest ich mało i nie będą w tej recenzji wymieniane. W rozprawie występują też nieścisłości formalne w odniesieniu do przyjętego nazewnictwa. Tu można wymienić przykładowo:

- $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (strona 15) zamiast $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$,
- kwazicząsteczki (strony 27, 29, 30, 33) zamiast kwazicząstki w odniesieniu do polaronów, bipolaronów i ekscytonów, przy czym określenie kwazicząstki jest również stosowane przez Autora,
- definicja dziury (strona 27) sugeruje, że pasma, walencyjne i przewodnictwa, są związane z istnieniem pojedynczych cząsteczek, a przecież są one wynikiem istnienia ciała stałego,
- V_{oc} jako różnica energii (zamiast eV_{oc}) na rys. 2.11 (strona 31),
- Autor twierdzi, że wzorem (2.8) opisuje „przewodnictwo elektryczne”, a *de facto* wzór (2.8) podaje przewodność elektryczną właściwą (konduktywność), chociaż w innych miejscach pracy Autor stosuje poprawne określenie,
- również definiowanie n ze wzoru (2.8) jako ilości nośników ładunku w układzie nie jest poprawne, gdyż *de facto* jest to koncentracja nośników ładunku, czyli ilość nośników ładunku w jednostce objętości,
- na stronach 10 i 179 Autor zapisuje „ E_u – energia danego stanu wyznaczonego z zależności Urbacha”, co jest dość mylącym sformułowaniem w odniesieniu do tej wielkości, gdyż jest ona raczej kojarzona z szerokością zakresu energii stanów zlokalizowanych w przerwie energetycznej,
- rys. 9.10 (strona 157) nie przedstawia temperaturowej zależności przewodności elektrycznej właściwej, ale zależność $\sigma_{dc}T^{1/2}$ od $1/T^{1/4}$,
- w podpisie rys.9.17 (strona 179) brakuje wyjaśnienia części b tego rysunku,
- mam również wątpliwości, czy treści zawarte na stronach 37-40 nie należałoby umieścić w następnym punkcie tego rozdziału.

Poniżej przedstawię uwagi i zapytania związane z merytoryczną stroną pracy i proszę Autora o odniesienie się do nich w swojej odpowiedzi na recenzję.

1. Przedstawiając cel pracy, a także interpretując niektóre wyniki, autor używa sformułowania „polepszenie” właściwości optycznych lub elektrycznych w kontekście ewentualnych zastosowań. Proszę o trochę obszerniejszy komentarz na ten temat.
2. Rys.2.11 przedstawia strategię doboru układu donorowo-akceptorowego. Czy Autor mógłby dokładniej wyjaśnić istotę tej strategii odnosząc się do schematów a), b) i c)? Jak interpretować w przedstawionych sytuacjach energię E_T i jaka powinna być jej wartość optymalna?
3. Dlaczego we wzorze (2.17) przed składową urojoną jest plus?

4. Proszę o porównanie składu chemicznego układów polimerowych badanych doświadczalnie ze składem teoretycznym.
5. Czy w badaniach doświadczalnych oligomery były rozróżnialne (np. co do ilości monomerów w szkielecie i co do form A i B)?
6. Jak obliczona została wartość współczynnika absorpcji pozwalająca na wykonanie rys. 9.16?
7. Czy otrzymane wyniki umożliwiają wybór modelu Tauc'a lub Urbacha jako bardziej odpowiedniego do analizy właściwości optycznych badanych układów?
8. Jak wyznaczone zostały wartości σ_{dc} z pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej? Ile pastylek wykorzystano w pomiarach?
9. Proszę też skomentować ekstremalnie duże wartości σ_0 i T_0 uzyskane z modelu VRH.

Powyższe uwagi nie obniżają mojej wysokiej oceny przedłożonej rozprawy doktorskiej. Uważam, że zawiera ona szereg cennych, oryginalnych wyników naukowych. Stwierdzam też, że pan mgr inż. Adam Mizera prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie fizyki oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedłożona rozprawa doktorska bez wątpienia spełnia z nadmiarem warunki stawiane rozprawom doktorskim w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. 2018 poz. 1668 z póź. zm). Reasumując moja ocena pracy doktorskiej jest pozytywna i wnioskuję o jej wyróżnienie.

Gdaniś, 13.12.2022

Grzegorz Janasz