

Dr hab. prof. IFM PAN Wojciech Kempniński

Poznań 03.07.2011

Instytut Fizyki Molekularnej PAN

ul. Smoluchowskiego 17

60-179 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Barbary Laskowskiej

zatytułowanej:

**Efekt wiązania chemicznego w układach typu
fuleren-chromofor organiczny
badany metodami spektroskopowymi**

Odkrycie fulerenów (*H. Kroto i inni, Nature 318 (1985) 162*) uhonorowane nagrodą Nobla (1996 r.) to początek intensywnego wzrostu zainteresowania środowiska naukowego fizyką węgla. Poza fulerenami przewidywane są również szerokie zastosowania takich nowoczesnych materiałów węglowych jak jedno- i wielościennie nanorurki węglowe, włókna węglowe, cienkie warstwy diamentowe czy rok temu wyróżnione również nagrodą Nobla płaszczyzny grafenowe, na których właśnie zbudowano pierwszy układ scalony (*Y.M. Lin i inni, Science 332 (2011) 1294*). W czasopiśmie *Nature* w roku 2006 pojawił się artykuł, w którym cztery spośród pięciu najważniejszych tematów fizyki można było powiązać z materiałami węglowymi ("*Top five in physics*", *Nature 441 (2006) 265*) - fulereny mają tam również swoje miejsce.

Autorka przedłożonej do recenzji pracy doktorskiej bazuje na materiałach uzyskiwanych metodami chemii supramolekularnej pozwalającymi projektować obiekty molekularne dla określonych celów. W omawianej pracy obiektami tymi są tzw. diady,

których podstawowym elementem konstrukcyjnym jest cząsteczka fulerenu o sześćdziesięciu lub siedemdziesięciu atomach węgla funkcjonująca jako akceptor elektronów. Donorem elektronów są tu chromofory organiczne. Donorowo-akceptorowy charakter badanych układów definiowany zjawiskiem *charge transfer* (przeniesienie ładunku) może być odpowiedzialny za wiele ciekawych własności takich układów związanych między innymi z dyskutowaną w pracy absorpcją i emisją światła. W omawianej dysertacji wyżej wymienione obiekty przebadane zostały metodami spektroskopowymi z nastawieniem na określenie zmian w strukturze elektronowej i oscylacyjnej spreparowanych diad. Problematyka rozprawy doktorskiej mgr Barbary Laskowskiej jest więc ulokowana w nurcie badań nowoczesnych, projektowanych materiałów, których konstrukcja oparta jest na równie nowoczesnych materiałach węglowych. Oznacza to, że Doktorantka z pomocą wybranej przez siebie metody, włącza się w rozwiązywanie aktualnych zagadnień, w tym również związanych z fizyką węgla z jej olbrzymimi możliwościami aplikacyjnymi. Temat rozprawy został dobrze wybrany a realizacja postawionych zadań miała miejsce w zespole o wieloletnich tradycjach związanych z badaniami spektroskopowymi układów organicznych, którego liderem jest promotor pracy prof. dr hab. Andrzej Graja.

Materiał w zaprezentowanych w rozprawie rozdziałach rozłożono w miarę symetrycznie. Na rozprawę doktorską mgr Barbary Laskowskiej składa się siedem rozdziałów, z których dwa stanowią ramę całości. Są to "Wstęp" jako rozdział pierwszy i "Podsumowanie" jako ostatni - siódmy. Opracowanie zawiera również wykaz prac opublikowanych przez Autorkę: publikacje - 11 pozycji, doniesienia konferencyjne - 15 pozycji, oraz bogatą, składającą się ze 135. pozycji, bibliografię. Badania będące podstawą omawianego opracowania wykonano w ramach grantu promotorskiego uzyskanego przez Autorkę. Ta podstawowa część pracy ujęta została w pięciu rozdziałach, w których po zagadnieniach wprowadzających (rozdział drugi) Autorka omawia badane materiały (rozdział trzeci), metody badawcze (rozdział czwarty), metody obliczeniowe (rozdział piąty) oraz przedstawia wyniki eksperymentów oraz ich dyskusję (rozdział szósty). Całość materiału to opracowanie bardzo szerokie zebrane na 170 stronach zawierających 63 rysunki i 10 tabel.

Konstrukcja pracy oraz wnioski wyprowadzane z uzyskanych rezultatów są na ogół prawidłowe. Jednak z obowiązku recenzenta przedstawię poniżej kilka uwag wynikających z dokładniejszej analizy omawianego tekstu i materiału w nim zawartego.

Cel pracy sformułowano we "Wstępie". W istocie jednak, w wydaniu Autorki nie jest to wyraźnie określone zadanie a wielowątkowy program. Można go chyba jednak sprowadzić do głównego nurtu, którym, jak się wydaje, jest chęć poznania mechanizmów procesu przeniesienia ładunku w wybranych układach supramolekularnych przy użyciu komplementarnych metod spektroskopowych. Mimo rozbudowanego sposobu zaprezentowania celu pracy Autorka jako jednostkę elektrono-akceptorową wymienia tu tylko fuleren C_{60} (str. 8), podczas gdy już w "Spisie treści" (str. 5) pojawia się tytuł podrozdziału (6.1.4) mówiący o wykorzystaniu w konstrukcji diad również molekuly C_{70} . Ostatnie zdanie "Wstępu" to zwrócenie uwagi na podziękowania, które zgodnie z intencją Autorki zawartą w tym zdaniu, powinny znaleźć się „na końcowych stronach pracy”. Jednak trudno byłoby je tam właśnie odnaleźć bo umieszczone zostały na drugiej stronie dysertacji – w odpowiednim zresztą dla nich miejscu.

Rozdział drugi to „Zagadnienia wprowadzające”. W rozdziale tym omówiono mechanizmy dezaktywacji stanu wzbudzonego molekuly, właściwości układów chromofor organiczny-fuleren oraz przedstawiono niekonwencjonalne metody spektroskopowe. Pierwszy podrozdział omawiający te metody poświęcony jest jednak raczej zjawisku zwanemu dichroizmem liniowym wykorzystywanym w badaniach spektroskopowych. Podobnie ma się sprawa z drugim podrozdziałem omawiającym ponownie nie metodę a zjawisko odbicia dyfuzyjnego obserwowane dla losowo rozmieszczonych płaszczyzn.

Rozdział trzeci poświęcony został całkowicie materiałom, które były przedmiotem badań Doktorantki. Omówiono tu więc chromofory organiczne, fuleren C_{60} oraz diady typu fuleren-chromofor. W podrozdziale 3.1.2 określenia „fuleren” użyto jako synonimu fulerenu C_{60} i omówiono tylko własności tej właśnie molekuly. Takie potraktowanie „fulerenu” przenosi się również (niestety) na tytuł dysertacji. Wiadomo jednak, że fulereny to cała rodzina molekuł o różnej zawartości atomów węgla. Jedną z tych molekuł - C_{70} , została wymieniona przez Autorkę już w „Spisie treści” o czym wspomniano wyżej, oraz przedstawiona w jednym z kolejnych podrozdziałów (3.1.3)

jako składowa dwóch przeznaczonych do badań diad: $(\text{FeTPP})_2\text{O}-\text{C}_{70}$ i $(\text{MnTNP})_2\text{O}-\text{C}_{70}$. Wyniki eksperymentów przeprowadzonych przy udziale tej właśnie molekuly wraz z omówieniem i wnioskami zawarte są w podrozdziale 6.1.4 oraz w "Podsumowaniu". Z opisu przygotowania próbek do pomiarów, zawartego w omawianym rozdziale nie wynika również, w preparatyce których próbek brała bezpośredni udział Doktorantka. Dotyczy to też prezentowanych tu warstw Langmuira-Blodgett. Ostatni podrozdział (3.3) omawianego rozdziału obok zwięzłego opisu sposobu przygotowania roztworów poświęcono również metodzie wytwarzania pastylek KBr. Pojawia się tu prawo Lamberta-Beera (wzór (15)), w którym współczynnik absorpcji wyrażono przy pomocy wzoru (16). Z porównania obu wymienionych wzorów wynika, że absorpcja badanej substancji nie zależy od jej stężenia, co już intuicja fizyka powinna zweryfikować negatywnie. Inną możliwością, z której Autorka również nie skorzystała, było łatwe porównanie wzoru (15) z nieco inaczej wyrażonym prawem Lamberta-Beera zamieszczonym na stronie 59 (wzór (22)) - tam jednak nawiązanie do faktu, że ponownie mamy do czynienia z tym samym prawem nie pojawia się.

W rozdziale czwartym zawarty został opis metod badawczych. Scharakteryzowano tu więc takie metody jak spektroskopia absorpcyjna (UV-Vis oraz IR), spektroskopia fluorescencyjna, spektroskopia odbicia dyfuzyjnego i odbicia i absorpcji oraz spektroskopia Ramana. Do rozdziału tego nie można mieć zastrzeżeń oprócz pewnej sugestii związanej z kompozycją podrozdziałów. Wydaje się bowiem, że np. spektroskopia odbicia dyfuzyjnego, która w tym miejscu została przedstawiona jako metoda, mogłaby być połączona z opisem zjawiska przypisywanego tej metodzie, któremu, chyba zbyt pochopnie poświęcono odrębny podrozdział (2.3.2). Ta sama uwaga dotyczy podrozdziałów 2.3.3 oraz 4.4.

Kolejny rozdział (rozdział piąty) poświęcony został opisowi metod obliczeniowych wykorzystanych w omawianej pracy. Przedstawiono tu podstawowe metody obliczeniowe chemii kwantowej z grupy *ab initio* (z pierwszych zasad) i sposoby korzystania z baz funkcyjnych. Wykorzystywanie w obliczeniach różnych metod chemii kwantowej oraz kilku baz funkcyjnych zawierających matematyczny opis orbitali atomów analizowanego układu daje możliwość wyeliminowania przypadkowych wyników. Omawiany rozdział jest rozdziałem ważnym bo prezentowane w nim metody

obliczeniowe zostały mocno i, co warto podkreślić, skutecznie wykorzystane do interpretacji wyników eksperymentalnych. Wydaje się jednak, że Doktorantka w tej części pracy skorzystała głównie z wkładu pracy dra Bolesława Barszcza, w stosunku do którego podziękowanie, oprócz standardowo zamieszczonego na stronie drugiej, Autorka umieszcza dodatkowo na stronie 72, a na stronie 81 pojawia się wręcz stwierdzenie, że „Wszystkie te obliczenia przeprowadził dr Bolesław Barszcz”. Nic więc dziwnego, że Autorka nie do końca zapanowała nad tą częścią tekstu. Pojawia się tu podwójna niezgodność tytułów zamieszczonych w „Spisie treści” oraz w tekście. Niezgodności dotyczą tytułu całego rozdziału piątego („Spis treści” podaje: „5. Metody obliczeniowe”, tekst natomiast: „5. Metody chemii kwantowej stosowane do wyznaczenia własności układów molekularnych”) oraz podrozdziału 5.6 - „Spis treści” podaje: „5.6. Optymalizacja geometrii”, tekst natomiast: „5.6. Optymalizacja energii” – przy czym w podrozdziale tym optymalizacja energii nie jest dyskutowana.

Najważniejszym rozdziałem omawianej dysertacji jest rozdział szósty przedstawiający wyniki eksperymentów oraz ich interpretację. Ta część pracy jest skomponowana systematycznie a materiał w niej zawarty przedyskutowano obszernie i kompetentnie. W pierwszym podrozdziale (6.1) zebrano materiał opisujący własności spektralne diad i molekuł referencyjnych – zmodyfikowanych chromoforów organicznych tetratriafulwalenu (TTF), tiofenu, perylenu i porfiryryny. Modyfikacje chemiczne chromoforów prowadzono pod kątem wydajnego transferu wzbudzeń akceptorowo-donorowych. Przebadanie diad oraz molekuł referencyjnych daje możliwość przedyskutowania zmian jakie zachodzą w strukturze elektronowej i oscylacyjnej diad przed i po ich uformowaniu. Wybrane diady przebadano również jako warstwy Langmuira-Blodgett (LB) aby zbadać zmiany w układzie wygenerowane kontaktem tych układów z podłożem – tym zagadnieniom poświęcony jest drugi z podrozdziałów (6.2). Cenne informacje o geometrii i strukturze elektronowej diad uzyskano z obliczeń *ab initio*. Pozwoliły one na przykład zaobserwować dla układu C_{60} -TTF deformację cząsteczki C_{60} (Rys. 23 i 24) co powoduje utratę jej wysokiej symetrii. Przekłada się to na wynik eksperymentu przeprowadzonego w podczerwieni dla tego układu gdzie złamanie symetrii C_{60} umożliwia pojawienie się tzw. modów uśpionych (Rys.29). Obliczenia *ab initio* pozwoliły również na uzyskanie rozkładu gęstości elektronowej na

omawianej tu przykładowo diadzie C_{60} -TTF. Zaprezentowano to obrazowo na rysunku 25 gdzie dla stanu LUMO gęstość ta zlokalizowana jest na molekułce C_{60} , natomiast dla stanu HOMO ładunek zlokalizowany jest na cząsteczce TTF. Pozwoliło to na wyznaczenie momentu dipolowego i odpowiednich przerw energetycznych dla tej diady. Ciekawy wydaje się również przykład rozkładu gęstości elektronowej przedstawiony na Rys. 37 gdzie tylko jeden z przedstawionych sześciu rozkładów daje lokalizację ładunku poza molekułą C_{60} . Wy tłumaczono to obniżoną wartością przerwy energetycznej dla układu 3T- C_{60} . Omówione przykłady wskazują na silną stronę pracy, którą jest połączenie obliczeń teoretycznych z wynikami eksperymentów. Wartą podkreślenia obserwacją zawartą w drugim z podrozdziałów omawianego rozdziału jest fakt, że między układem tworzącym warstwę LB a podłożem, dochodzi również do transferu elektronów. W tym przypadku są to: molekuła referencyjna PDI (Autorka nie podaje jednak pełnej nazwy tego związku) oraz diady PDI-TTF oraz PDI- C_{60} . Informacja ta to ważna uwaga dla ewentualnych zastosowań i praktycznych realizacji warstw światłoczułych.

Opracowanie i szczegółowe omówienie obszernego materiału zebranego w rozdziale szóstym wyraźnie chyba jednak zmęczyło Autorkę, bowiem w końcowych fragmentach tego rozdziału pojawia się zjawisko rzadko spotykane na poziomie dysertacji doktorskiej – ośmielam się zaproponować tu określenie „autokopia” (żeby uniknąć silniejszego „autoplagiat”). W rozdziale szóstym zaistniały więc miejsca, na które można by nie zwrócić uwagi, np. krótkie fragmenty na stronach 147 (ostatnie zdanie) i 148 (początek zdania w linii 11) oraz nieco dłuższe na stronach 136 (cały akapit wstępny podrozdziału 6.2) i 139 (pierwszy akapit pod rysunkiem 56), gdyby nie poważne już kopie fragmentów tekstu ze zmienionymi jedynie nazwami omawianych związków lub numerami rysunków. Są to fragmenty na stronach 141 do 144 (początek – drugi akapit podrozdziału 6.2.2.1; koniec jest końcem podrozdziału 6.2.2.1) i, z niewielkimi zmianami, fragmenty na stronach 148-150. W tych obszarach pojawiają się też dwie różne tabele o tych samych numerach – 9. Jeśli więc wyniki uzyskane dla dwóch sytuacji eksperymentalnych nie wymagają zmiany opisu i kończą się dodatkowo tym samym zdaniem podsumowującym („Analogia ta sugeruje, że większość oscylacyjnych momentów przejść jest zorientowana prawie prostopadle do powierzchni podłoża.”; strony 143 i 150)

to warto zastanowić się czy rzeczywiście konieczne było dublowanie dwóch sytuacji w sensie zarówno eksperymentalnym jak i redakcyjnym?

W dobrze opracowanym tekście nie powinny mieć również miejsca takie przeoczenia jak np.: na rysunku 9 brak opisu osi rzędnych, opis na osi rzędnych rysunku 10 pozbawiono indeksu „v”, na str. 86 (trzecia linia od góry) całkowita energia układu podana jest w jednostkach „a.u.”, dla warstw Langmuira-Blodgett akronim ”LB” pojawia się na stronie 9 w niewłaściwym miejscu (linia 11. od dołu), powinien bowiem zostać bezpośrednio skojarzony z nazwą po raz pierwszy pojawiającą się na tej stronie w linii 8. Zapis akronimu tej warstwy wykorzystywany jest również w dwóch mylących wersjach: ”LB” (str. 9 i inne) oraz ”L-B” (np. str. 51 lub 153) i inne temu podobne niedoskonałości redakcyjne.

Na szczęście w „Podsumowaniu” Autorka wraca do poprawnej formy i wnioski prezentujące najważniejsze osiągnięcia omawianej pracy przedstawione są już na właściwym dla tego typu opracowań poziomie. Tak więc ostatnie zdanie w „Podsumowaniu” warto lekko przekierować podkreślając, że wybór przedmiotu zainteresowań Autorki nie tylko ”wydaje się” ale i jest trafny.

Konkludując stwierdzam, że przedłożona do oceny dysertacja jest dziełem obszernym i wielowątkowym, więc uniknięcie usterek byłoby tu osiągnięciem wyjątkowym. Mimo więc niedociągnięć i wymienionych wyżej niedoskonałości obniżających wartość omawianej rozprawy, moja jej końcowa ocena jako całości jest pozytywna. Stwierdzam też, że przedłożona do recenzji dysertacja mgr Barbary Laskowskiej spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej autorki do publicznej obrony tez w niej zawartych.

/podpisał: prof. dr hab. Wojciech Kempański/