

M. Drozdowski
Instytut Fizyki
Wydział Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
60-965 Poznań
ul. Piotrowo 3

Poznań, 19. 12. 2016 r

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Damiana Dudzic „Badania strukturalne i spektroskopowe kryształów wybranych kompleksów iminomocznika”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, której promotorem jest dr hab. Marek Drozd wykonana została w Oddziale Badań Strukturalnych Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN im. W. Trzebiatowskiego we Wrocławiu .

Rozprawa doktorska liczy 227 stron. W początkowej - teoretycznej części rozprawy doktorskiej, autor przedstawił między innymi takie zagadnienia jak wiadomości podstawowe z zakresu spektroskopii oscylacyjnej, różnicowej kalorymetrii skaningowej, inżynierii kryształów molekularnych, wiązań wodorowych, informacje dotyczące metod obliczeniowych i pomiarów spektroskopowych w ciałach stałych oraz dwójłomności kryształów, a zakończona podsumowaniem, wykazem prac własnych doktoranta , które wykorzystał w redagowanej rozprawie doktorskiej oraz listę publikacji. Stanowi ona zbiór 144 prac.

Głównym celem rozprawy było poszukiwanie i wszechstronna charakterystyka metodami spektroskopowymi, kalorymetrycznymi oraz teoretycznymi nowych kompleksów molekularnych mogących znaleźć praktyczne zastosowanie w optyce nieliniowej jako generatory drugiej harmonicznej światła.

W ostatnich latach poszukuje się nowych materiałów molekularnych o ściśle zadanych, programowanych właściwościach. Materiały te znajdują zastosowanie w elektronice, optyce oraz informatyce. Z nowych materiałów funkcjonalnych budowane są min. nowego typu pamięci komputerowe oraz lasery wykorzystujące optyczne efekty nieliniowe. Otrzymane drogą syntezy materiały powinny spełniać także inne określone warunki: być stosunkowo łatwe w otrzymaniu, trwałe, ekologicznie jak najmniej uciążliwe

dla środowiska oraz tanie w masowej produkcji. Dlatego też poszukiwane są materiały oparte na bazie prostych związków organicznych, m. in. aminokwasów i amin. Jednak same materiały organiczne, pomimo niekiedy bardzo dobrych własności nieliniowych, są zazwyczaj mało trwałe i nieodporne na warunki zewnętrzne. Dlatego też właściwe wydaje się poszukiwanie nowych kryształów w obrębie kompleksów składających się z części organicznej, odpowiedzialnej za generację efektów nieliniowych oraz części nieorganicznej, charakteryzującej się odpornością mechaniczną i termiczną. Takie właśnie podejście zostało zastosowane w omawianej pracy doktorskiej.

Nadrzędnym wymogiem, dla związków mogących być generatorami drugiej harmonicznej światła, jest krystalizacja w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej, pozwalająca na zaistnienie w kryształach zjawiska niezerowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu. Dopiero w drugiej kolejności zwraca się uwagę na jej wartość oraz inne właściwości kompleksu: trwałość mechaniczną i termiczną, łatwość syntezy oraz zawartość nieprzyjaznych dla środowiska komponentów. Dlatego też w pracy doktorskiej zastosowano połączenie różnych komplementarnych metod badawczych. W pierwszej kolejności weryfikowano przy pomocy metod krystalograficznych, czy dany związek krystalizuje w układzie bez środka symetrii. Jednak czasami wyniki badań krystalograficznych są w tej kwestii niejednoznaczne. Dlatego też wyniki badań krystalograficznych zostały uzupełnione szczegółowymi badaniami spektroskopowymi z użyciem metod spektroskopii w podczerwieni i ramanowskiej.

Drugim celem rozprawy doktorskiej była w miarę pełna charakterystyka fizykochemiczna nowo otrzymanych kryształów. W tym celu, wykorzystano zaawansowane metody spektroskopii oscylacyjnej (m.in. spektroskopie IR w świetle spolaryzowanym). Wartym podkreślenia jest fakt wykorzystania w pracy samodzielnie uzyskanych przez doktoranta widm nieelastycznego rozpraszania neutronów (INS). Jest to technika bardzo rzadko wykorzystywana w pracach doświadczalnych (ze względu na ograniczony dostęp do reaktorów pomiarowych), a ze względu na brak ograniczeń reguł wyboru, występujących w spektroskopii IR i Ramana może uważana jest za technikę uzupełniającą wymienione metody spektroskopowe. Pomiar tych widm dla wybranych kompleksów pozwolił na głębszą analizę zachowania się protonu w analizowanych szczegółowo w pracy wiązaniach wodorowych. Wyniki takich badań należy uznać za unikatowe w skali światowej.

Wiele z badanych związków wykazuje także niskotemperaturowe przemiany fazowe. Wykrycie takich przemian wraz z badaniem ich mechanizmu z wykorzystaniem kalorymetrii DSC oraz niskotemperaturowych widm IR i Ramana było także jednym z celów pracy.

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, nie tylko wykorzystania w pracy doktorskiej metod obliczeniowych chemii kwantowej, ale szczególnie porównania wyników uzyskanych tymi metodami z danymi eksperymentalnymi. Autor podaje w pracy wiele przykładów, w których nawet obliczenia wykonywane dla pojedynczych molekuł, mogą być porównywane z wynikami eksperymentalnymi, uzyskanymi dla faz krystalicznych badanych związków. Z drugiej strony, autor nie unika w swojej pracy porównywania wyników teoretycznych i eksperymentalnych dla których obserwuje się większe rozbieżności. W każdym przypadku potrafi je jednak szczegółowo wyjaśnić i znaleźć fizyczne podstawy obserwowanych nieścisłości.

Na uwagę zasługuje też fakt wykonania obliczeń teoretycznych hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu w ujęciu tzw. dynamicznym (z uwzględnieniem częstości promieniowania wzbudzającego). Jest to podejście stosunkowo rzadko spotykane w pracach teoretycznych, w których znacznie częściej stosuje się obliczenia oparte na modelu statycznym, dającym rezultaty mniej zgodne z danymi eksperymentalnymi.

W ramach pracy doktorskiej otrzymano ponad 30 całkowicie nowych związków guanidyny (iminomocznika) z wybranymi kwasami organicznymi i nieorganicznymi. Powstanie nowych kompleksów było dokumentowane z wykorzystaniem metod spektroskopowych (IR i Raman), metodami krystalograficznymi (X-ray). Dla wszystkich nowych kompleksów przeprowadzono badania kalorymetryczne z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej. Na podstawie wstępnych badań do późniejszych szczegółowych badań eksperymentalnych wybrano cztery związki: maleinian guanidyny, nadchloran guanidyny, akrylan guanidyny oraz benzoesan guanidyny. Za najważniejsze wyniki zamieszczone w pracy doktorskiej w moim przekonaniu zaliczyć należy :

1. Trzy przebadane szczegółowo związki: maleinian guanidyny, nadchloran guanidyny akrylan guanidyny zostały zakwalifikowane po raz pierwszy jako potencjalne generatory drugiej harmonicznej światła.
2. Zsyntezowanie nowego kompleksu molekularnego: akrylanu guanidyny. W związku tym odkryto niskotemperaturową przemianę fazową z układu rombowego do jednoskośnego. Metodami kalorymetrycznymi i spektroskopowymi określono dokładnie temperaturę, charakter oraz mechanizm przemiany fazowej.

3. Potwierdzenie, na podstawie analizy widm w podczerwieni mierzonych w funkcji temperatury, postulowanego w literaturze mechanizmu przemiany fazowej w nadchloranie guanidyny.
4. Szczegółową analizę właściwości wiązań wodorowych w benzoesanie guanidyny, przeprowadzoną na podstawie analizy widm oscylacyjnych, mierzonych z użyciem światła spolaryzowanego.

Przedstawioną mi do recenzji rozprawę doktorską – zarówno w aspekcie merytorycznym jak i formy jej prezentacji- oceniam wysoko.

Widać, że doktorant biegle porusza się w dziedzinie badań własności fizycznych materiałów – w tym również kryształów posiadających optyczne właściwości nieliniowe, zarówno metodami spektroskopowymi jak i krystalograficznymi, ukierunkowanymi na ich wykorzystanie w praktyce (m. in. w elektronice, łączności, optyce). Jest to praca wartościowa, poszerzająca znacznie dotychczasową wiedzę, dotyczącą właściwości fizycznych nowych związków o optycznych właściwościach nieliniowych. Prezentowane w pracy wyniki badań stanowić mogą bardzo przydatny materiał do dalszych badań doświadczalnych i teoretycznych wyżej wymienionych struktur.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska: „Badania strukturalne i spektroskopowe kryształów wybranych kompleksów iminomocznika” spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65/03, poz. 595 z późn. zm.) oraz rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15.01.2004 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym, a także w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. nr 5/04, poz. 128 z późn. zm.), który wynika z art. 33 pkt. 1 ustawy z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz. U. nr 84, poz. 455).

Mając na uwadze powyższy fakt, wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu wniosek o dopuszczenie mgr. inż. Damiana Dudzica do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami szacunku,

.....
Prof. dr hab. Mirosław Drozdowski