



Prof. dr hab. inż. Maria Gazda
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Sylwii Zięby

Pt. „Własności optyczne, termiczne i transportowe przewodników protonowych z dynamiczną, helikoidalną siecią wiązań wodorowych utworzoną przez sole imidazoliowe aromatycznych kwasów karboksylowych”

1. Informacje ogólne

Mgr inż. Sylwia Zięba przygotowała rozprawę doktorską „Własności optyczne, termiczne i transportowe przewodników protonowych z dynamiczną, helikoidalną siecią wiązań wodorowych utworzoną przez sole imidazoliowe aromatycznych kwasów karboksylowych” pod opieką promotora, dr. hab. Andrzeja Łapińskiego, prof. IMPPAN. Praca została przygotowana w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu na podstawie badań przeprowadzonych w ramach dwóch projektów: diamentowy grantu pt. „Analiza właściwości fizykochemicznych nowych przewodników protonowych pochodnych kwasów dikarboksylowych” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Preludium 18 „Wpływ temperatury i ciśnienia na helikalną sieć wiązań wodorowych nowych elektrolitów stałych” finansowanego przez NCN.

Rozprawa doktorska mgr inż. Sylwii Zięby jest poświęcona zbadaniu nowej grupy związków otrzymanych na bazie cząsteczek heterocyklicznych oraz aromatycznych kwasów karboksylowych, których cechą jest wspólny element strukturalny, tzn. helikoidalna sieć utworzona przez aniony i kationy połączone wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O$. Praca jest bardzo obszerna i poza opisem syntezy chemicznej, zawiera opis oraz analizę i dyskusję struktury cząsteczkowej i krystalicznej otrzymanych związków, ich właściwości termiczne, przewodność elektryczną oraz tzw. właściwości spektroskopowe, oraz spektroskopowe badanej grupy związków. Ponadto, ramach przygotowania pracy doktorskiej zostało przygotowane stanowisko do pomiaru widm oscylacyjnych w funkcji ciśnienia.

2. Ocena układu pracy, informacja o jej poszczególnych częściach

Praca ma typowy układ i składa się z 13-tu rozdziałów i bibliografią poprzedzonych streszczeniami, spisem symboli oraz wprowadzeniem. Praca jest uzupełniona o spisy rysunków i tabel oraz 3 dodatki. Pierwszy rozdział przedstawia przegląd literaturowy dotyczący struktury i właściwości badanych materiałów, natomiast drugi opisuje strukturę helikalną, zjawisko rozszerzalności temperaturowej, wiązania wodorowe oraz właściwości fizyczne soli imidazoliowych i pirazoliowych kwasów karboksylowych. W trzecim rozdziale przedstawiono metodykę badań, w czwartym - syntezę soli aromatycznych kwasów karboksylowych. Rozdział 4 rozpoczyna prezentację wyników badań Autorki. Rozdziały 5 i 6 zawierają opis wyznaczonej struktury cząsteczkowej i krystalicznej a 7, 8 i 9 przedstawiają odpowiednio właściwości termiczne oraz transportowe, właściwości spektroskopowe i opis helikalnej sieci wiązań. W rozdziałach 10-12 przedstawiono analizę właściwości termicznych, transportowych oraz spektroskopowych badanych soli imidazoliowych, a rozdział 13-ty jest podsumowaniem całej pracy.

3. Ocena zawartości merytorycznej pracy

3.1 Ocena zastosowanego piśmiennictwa

Przegląd literaturowy opracowany przez Sylwię Ziębę obejmuje zagadnienia dotyczące materiałów będących przedmiotem pracy, czyli związków organicznych w których występuje struktura helikalna, ich struktury, właściwości fizycznych i zjawisk transportu. Przegląd obejmuje również opis metod eksperymentalnych i teoretycznych wykorzystanych w rozprawie. Literatura jest bardzo obszerna (268 pozycji) została wybrana prawidłowo, jest wyczerpująca i zawiera pozycje pochodzące z okresu od 1958 do 2022 roku. Tutaj podkreślę, że S. Zięba jest współautorką pięciu cytowanych pozycji.

3.2 Cel pracy

Jako główny cel pracy doktorskiej Autorka przyjęła znalezienie korelacji pomiędzy budową helikoidalnej sieci wiązań wodorowych, w otrzymanych związkach, a własnościami fizycznymi (termicznymi, transportowymi oraz spektroskopowymi) materiałów. Dodatkowym celem pracy było wyjaśnienie natury przemian fizycznych indukowanych temperaturą w badanej grupie soli imidazoliowych.

3.3 Zastosowane metody badawcze

Warto podkreślić, że w celu realizacji celów pracy Autorka przeprowadziła syntezę chemiczną soli aromatycznych kwasów karboksylowych. Tę część pracy prowadziła pod opieką dr hab. A. Dubis w Uniwersytecie w Białymstoku. W celu charakteryzacji materiałów zastosowane następujące metody badawcze:

- 1) Dyfraktometria rentgenowska, która pozwoliła wyznaczyć i zcharakteryzować strukturę krystaliczną.
- 2) Spektroskopia w podczerwieni FTIR i spektroskopia Ramana, które służyły zarówno potwierdzeniu wyniku syntezy jak i badaniom właściwości vibracyjnych wiązań.
- 3) Analiza termiczna (DSC/TG), która umożliwiła przeanalizowanie procesów i stabilności termicznej.
- 4) Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego w fazie stałej metodą MAS
- 5) Spektroskopia impedancyjna, która pozwoliła na zbadanie właściwości elektrycznych badanych materiałów.
- 6) Metody teoretyczne z wykorzystaniem teorii QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules, tzn. Kwantowa Teoria Atomów w Cząsteczkach) pozwalające na analizę rozkładu gęstości elektronowej.

Stwierdzam, że metody badawcze zastosowane do realizacji celów pracy doktorskiej Sylwii Zięby są bardzo różnorodne, zostały wybrane i zastosowane prawidłowo a wyniki dzięki nim otrzymane pozwoliły na realizację celów pracy.

3.3 Omówienie i ocena wyników badań

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Sylwii Zięby zawiera bardzo wiele bardzo ciekawych i nowych wyników, które zostały osiągnięte w efekcie bardzo zaawansowanych, systematycznych, samodzielnych badań przeprowadzonych w sposób profesjonalny. Za bardzo ważne uważam połączenie metod doświadczalnych i teoretycznych. Poniżej wymieniam osiągnięcia i wyniki pracy, które uważam za najważniejsze:

1. Wytworzenie sześciu nowych soli na bazie cząsteczek heterocyklicznych oraz aromatycznych kwasów karboksylowych (ortoftalan, tereftalan, salicylan i benzoesan imidazoliowy oraz uwodnione hemimelitan imidazoliowy i hemimelitan pirazoliowy) oraz opisanie ich struktur krystalicznych. Trzy nowe struktury krystaliczne zostały umieszczone w międzynarodowej bazie krystalograficznej.
2. Opisanie struktury helikalnej sieci anionów i kationów połączonych wiązaniami wodorowymi $N^+-H\cdots O^-$ we wszystkich badanych solach.
3. Znalezienie korelacji pomiędzy udziałem wiązań wodorowych a temperaturą topnienia.
4. Zaproponowanie mechanizmu ujemnej rozszerzalności termicznej w badanych solach imidazoliowych jako związanej ze składaniem lub rozkładaniem łańcucha wiązań, co z kolei, jest związane z rotacją wiązań. Za bardzo ciekawą uważam obserwację, że ujemna rozszerzalność termiczna występuje w kierunku występowania wiązań wodorowych $N^+-H\cdots O^-$ natomiast nie występuje w kierunku $C-H\cdots O^-$.
5. Powiązanie parametrów helisy, liczby wiązań wodorowych i związanych z nimi możliwości obrotu jonów z przewodnością elektryczną badanych związków.
6. Obliczenie, metodami chemii kwantowej, energii związanych z przeskokiem protonu wzdłuż wiązania wodorowego oraz z obrotem kationów i anionów wokół własnych osi a także powiązanie otrzymanych wyników z doświadczalnie wyznaczonymi energiami aktywacji przewodnictwa. Duża zgodność wyników doświadczalnych z obliczeniami pośrednio wskazuje na występowanie mechanizmu Grotthusa przewodnictwa, mimo, że wyniki NMR tego bezpośrednio nie potwierdziły.

Praca jest bardzo obszerna, w związku z tym Autorka nie ustrzegła się też pewnych nieścisłości. Poniżej wymieniam niektóre z nich.

3.4 Komentarze i pytania

Str. 25: Zdanie „Ponadto zwrócono uwagę na anizotropię przewodności elektrycznej w zależności od kierunku występowania wiązań wodorowych.” jest trochę niejasne. Anizotropia to jest zależność właściwości od kierunku.

Str. 31: „Zmiany izotropowe obserwujemy w kryształach regularnych [91]. Zachodzi zależność $\alpha_V = 3\alpha_L$ [91].” Ponieważ $(a + \alpha\alpha_L)^3 \approx a^3 + 3a^3\alpha_L$ powinno być raczej napisane „zachodzi przybliżona zależność..”

Str. 31: „Podczas ogrzewania ciała stałego energia drgań zwiększa się. Z powodu asymetrii krzywej energii potencjalnej, która jest typowa dla większości silnych wiązań, ...” Asymetria krzywej energii potencjalnej jest typowa dla wszystkich wiązań a dla wiązań silnych jest mniejsza niż dla słabszych.

Str. 32: „drgania podłużne i poprzeczne fononów” – fonony nie drgają.

Str. 34: „Na podstawie spektroskopii w podczerwieni możemy określić, czy drgania wiązań w badanym kryształcie są harmoniczne czy anharmoniczne” – każde drganie jest częściowo harmoniczne i częściowo anharmoniczne.

Str. 83: Co, z punktu widzenia krystalografii oznacza „połączone translacyjnie” („są utworzone poprzez translacyjnie połączone kationy i aniony”).?

Str. 111: We fragmencie „W zakresie temperatur od 363 do 393 K zmniejsza się nieznacznie jej wartość (do wartości $\sigma_{DC} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) i następnie nieznacznie zależy od temperatury (rysunek 84).” Słowo „nieznacznie” wydaje mi się nieco nieprecyzyjne. Np. nie jestem przekonana, że spadek o jakieś pół rzędu wielkości jest spadkiem nieznacznym.

Str. 118, Opis rysunku 91 informuje, że pomiar był robiony poniżej 423 K a rysunek pokazuje ostatni punkt dla 430 K. Rysunek 89 pokazuje, że w tej temperaturze próbka traci już kilka % masy. Czy próbka zmieniła się wskutek pomiaru?

Str. 121 i 122, Kilka podanych temperatur jest błędnych: „Pomiar impedancji przeprowadzono w zakresie temperatur od 273 do 393 K (rysunek 95)” – chyba nie, gdyż z innych danych wiadomo, że próbka się topi znacznie poniżej 393 K. „Dopasowanie w 373 K przedstawiono na rysunku 95.” Powinno być 353 K, a przynajmniej tak mówi podpis pod rysunkiem; „Wynosi ona 1,50 eV (dopasowanie modelu do punktów eksperymentalnych wykonano w zakresie temperatur od 323 do 380 K) (rysunek 96).” Próbka w 368 K się zaczęła topić i gdyby tak zrobiono dopasowanie wynik byłby zły. Nawiasem mówiąc skala a raczej opis skali na wszystkich rysunkach TGA jest nieprawidłowy. Chyba, że pomiar był prowadzony bez próbki, gdyż wszystkie wykresy zaczynają się od 100-procentowej utraty masy.

Str. 135: w jakim celu został pokazany rys. 109 d? Trochę zabawnie to wygląda.

Str. 147: Skąd wynika nieciągłość zależności temperaturowej a_h w temperaturze około 140 K w TerImi? (rys. 123).

Niektóre sformułowania stosowane do opisu wiązań wydają się nieco nieodpowiednie. Np.: (str. 23) „W sieci z silnej mocy wiązaniami wodorowymi..” Pojęcie „moc” jest ściśle zdefiniowana w fizyce i na pewno nie jest ono tożsame z energią. Na str. 41 „...możemy określić siłę wiązania wodorowego” Siła też w fizyce ma ścisłą definicję. Na str. 45 „... zazwyczaj z wiązań wodorowych o silniejszej mocy..” – jeszcze dziwniej brzmi. We wszystkich przypadkach jest prawdopodobnie mowa o energii wiązania a słowa siła i moc powinny być użyte w formie przymiotnikowej (ale nie silniejsza moc).

W spisie symboli nie zostały opisane symbole X1, X2 i X3 i wprawdzie można się domyślić, co one oznaczają, ale ani razu nie jest to precyzyjnie powiedziane. Pierwsza wzmianka pojawia się na str. 30 i tutaj powinien być umieszczony opis definiujący: „W pierwszym przypadku mówimy o zmianie objętości w funkcji temperatury, a w drugim długości (w przypadku kryształu w kierunku osi głównych X1, X2 i/lub X3) [23]”. Nawiasem mówiąc, cytowany odnośnik [23] posługuje się osiami krystalograficznymi \vec{a} , \vec{b} i \vec{c} .

Dlaczego w podsumowaniu w dwóch miejscach, oddzielonych od siebie dwoma akapitami, omawiana jest ujemna rozszerzalność termiczna? Naturą podsumowania powinna być synteza tzn. wyniki otrzymane różnymi metodami ale wyjaśniające tę samą właściwość powinny być podsumowane wspólnie.

Powyższa lista uwag może wydawać się długa, ale wymienione niedociągnięcia mają w większości charakter formalny i nie zmniejszają wartości naukowej wyników osiągniętych i opisanych w rozprawie. Pracę uważam za bardzo dobrą.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska pani mgr inż. Sylwii Zięby stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego należącego do dyscypliny Nauki Fizyczne. Praca przedstawia ciekawe, nowe wyniki a cel sformułowany przez autorkę został osiągnięty. Sylwia Zięba wykazała się samodzielnością w prowadzeniu pracy naukowej, wiedzą i systematycznością w rozwiązywaniu problemów naukowych i technicznych. Praca z nadmiarem spełnia ustawowe wymagania (Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce, Ustawa z dnia 20 lipca 2018, Dz.U. 2018 poz. 1668 a póź. zm.) stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszego toku przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, uważam że rozprawa doktorska przedstawiona przez mgr inż. Sylwię Ziębę zdecydowanie wykracza poza typowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim, jest w pełni profesjonalna i jest przy tym bardzo dobrze napisana. Warto również podkreślić, że większość wyników zawartych w pracy jest już obecnie przez autorkę opublikowana w czterech pracach, w których S. Zięba jest pierwszą autorką, a prace te są opublikowane w czasopismach o sumarycznym współczynniku oddziaływania 20.18. Co więcej, Autorka wykazała się umiejętnością podejmowania i prowadzenia współpracy naukowej, co pozwoliło jej na skorzystanie z metod badawczych dostępnych w innych niż rodzima jednostkach badawczych. Biorąc to pod uwagę stawiam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej pani mgr inż. Sylwii Zięby.



Maria Gazda