



Prof. dr hab. Marek Szafrński
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Fizyki
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań
e-mail: masza@amu.edu.pl

2022-12-29

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Sylwii Zięby p.t.

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

Praca doktorska mgr inż. Sylwii Zięby została wykonana w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem dr. hab. Andrzeja Łapińskiego. W rozprawie podjęto badania nowej grupy soli aromatycznych kwasów karboksylowych, w skład której wchodzi następujące związki:

ortoftalan imidazoliowy (**OrtImi**),
tereftalan imidazoliowy (**TerImi**),
salicylan imidazoliowy (**Sallmi**),
benzoesan imidazoliowy (**BenImi**),
uwodniony hemimelitan imidazoliowy (**ImiHem·H₂O**),
uwodniony hemimelitan pirazoliowy (**PyrHem·H₂O**).

Akronimy podane w nawiasach są zgodne z tymi, które zdefiniowano w pracy, chociaż brakuje w nich jednorodności, a Autorka w pracy nie jest w tym zakresie konsekwentna, używając różnych skrótów na oznaczenie tego samego związku, np. **ImiHem·H₂O** lub **HemImi·H₂O** na stronie 141. Na liście badanych związków mamy 5 soli imidazoliowych i jedną pirazoliową, co nieco kłóci się z tytułem rozprawy. Podobne wątpliwości nasuwają się odnośnie tytułowych „własności optycznych”, których w pracy trudno się doszukać.

Materiały do badań zostały otrzymane na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Białymstoku przy współpracy z dr hab. Aliną Dubis. Do charakterystyki zsyntetyzowanych substancji zastosowano szereg metod eksperymentalnych: dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego na monokryształach, kalorymetrię skaningową, analizę termogravimetryczną, spektroskopię impedancyjną, spektroskopię

magnetycznego rezonansu jądrowego, absorpcję w podczerwieni i rozpraszanie Ramana. Metody eksperymentalne wsparte zostały obliczeniami kwantowo-mechanicznymi. Szerokie spektrum metod badawczych oraz liczba badanych materiałów skutkują dużą objętością pracy, która wraz z dodatkami liczy aż 238 stron. Została ona podzielona na 13 rozdziałów i liczne podrozdziały. Rozdział 1 poświęcony został przeglądowi literatury, a rozdział 2 formalnie zagadnieniom teoretycznym. W rzeczywistości w rozdziale 2 umieszczono wiele zagadnień, które powinny znaleźć się w rozdziale 1 (np. cały podrozdział **2.5 Właściwości fizyczne soli imidazoliowych i pirazoliowych kwasów karboksylowych**, który jest opracowany na podstawie danych literaturowych). Z kolei opis zastosowanych metod obliczeniowych bardziej pasuje do rozdziału 3 pt. **Metody badań**. Zaburza to strukturę rozprawy i wprowadza niepotrzebny chaos. Zasadnicze wyniki uzyskane w pracy przedstawiono w rozdziałach 4 – 12, a rozdział 13 stanowi podsumowanie. Głównym celem rozprawy doktorskiej mgr. inż. Sylwii Zięby było poszukiwanie korelacji pomiędzy helikoidalną strukturą wiązań wodorowych i własnościami fizycznymi badanych związków. Jako cele dodatkowe określono wyjaśnienie natury przemian fizycznych indukowanych temperaturą w badanych solach imidazoliowych oraz zbudowanie układu pomiarowego do badania widm Ramana w funkcji ciśnienia. W kontekście całej pracy ten ostatni cel wydaje się być sztucznie doklejonym do pozostałych.

Przeglądając spis treści napotykamy na podrozdziały z błędnymi nazwami związków hemimelitan imidazoliowy i hemimelitan pirazoliowy, a przecież badano ich formy uwodnione. Czytając dwa pierwsze rozdziały bazujące na informacjach literaturowych trudno jest oprzeć się wrażeniu, że zostały one przygotowane niestarannie. Oprócz licznych błędów stylistyczno-językowych, interpunkcyjnych i gramatycznych mamy takie stwierdzenia, których sens trudno odgadnąć. Dla przykładu na str. 21 czytamy „Stabilność termiczną kwasów karboksylowych zbadano w temperaturze pokojowej w funkcji ciśnienia...”, na str. 22 „Wyjątkiem jest struktura krystaliczna jonu 3,4-dinitrobenzoesu imidazoliowego, w której nie obserwujemy połączonych ze sobą anionów.”, na str. 45 „Struktura krystaliczna soli złożona jest zazwyczaj z wiązań wodorowych o silniejszej mocy niż w kokryształach...”, na str. 46 „W konsekwencji, w większości soli kwasów dikarboksylowych obserwujemy wysoką stabilność termiczną powyżej 423 K [70,85]” – czy z tego ma wynikać, że poniżej tej temperatury sole nie są stabilne? Na str. 47 Autorka pisze „W przypadku wystąpienia NTE bardzo często obserwuje się również ujemną rozszerzalność ciśnieniową (NPE) [16].” – co to jest rozszerzalność ciśnieniowa? Przecież przykładając ciśnienie badamy ściśliwość materiału, a nie rozszerzalność. Poza tym cytowanie pracy [16] jest tutaj niewłaściwe. W tekście często używany jest żargon (np. „dopowany” zamiast domieszkowany, „długość kwasu dikarboksylowego”, czy „przeskok protonu z donora na akceptor”) oraz liczne terminy angielskie bez polskich odpowiedników. Zamieszczone schematy, np. te na rys. 10, 13 i 30 są niejasne. Nie wystarczy skopiować rysunków, ale trzeba je skomentować w tekście, aby spełniły swoją rolę. Na rys. 21 pokazano kształt energii

potencjalnej w wiązaniu wodorowym. Dlaczego pominięto przypadek podwójnej studni z głębszym minimum przy akceptorze? Z kolei w Tabeli 1, w której zestawiono parametry charakteryzujące wiązania wodorowe, roi się od absurdalnych błędów, bo za takie należy uznać odległość D-H = 0.02 Å, czy odległość H...A > 3.2 Å. Z kolei na str. 32 znajduje się błędne odwołanie do rys. 17 w kontekście drgań fononów, ponieważ rysunek ten z fononami nie ma nic wspólnego.

W rozdziale 3 scharakteryzowane zostały zastosowane metody pomiarowe. Na str. 59 Autorka pisze o „uzgodnieniu struktur” zamiast o ich udokładnieniu. Opisując badania NMR podaje, że „Zastosowane pole miało wartość 100 kHz i zapewniało efektywne odsprężanie.” Na str. 62 mamy informację o badaniach w funkcji temperatury „od pokojowej do bliskiej topnieniu próbki”, natomiast kilka linii poniżej, dla trzech substancji zakres temperaturowy zaczyna się w 273 K – trochę niska ta temperatura jak na pokojową. Błędów i uchybień w tych fragmentach pracy jest więcej i niepotrzebnie psują one niewątpliwie duży włożony nakład pracy. Niestety w dalszych rozdziałach pracy jest podobnie.

Wyniki prezentowane w rozprawie zajmują w sumie ponad 120 stron. Szczegółowo opisano strukturę krystaliczną i cząsteczkową badanych związków. Wyniki badań strukturalnych przeplatają się z wynikami spektroskopowymi, a także z obliczeniami i wynikami badań dylatometrycznych. Nie wpływa to korzystnie na przejrzystość narracji. Większość danych krystalograficznych zarówno w tekście jak i na rysunkach podana została bez odchyień standardowych, co jest poważnym zaniedbaniem. Brakuje również standardowych tabel ze wskaźnikami udokładnienia struktur i podstawowymi informacjami strukturalnymi. Autorka podaje w tekście od 7 do 11 parametrów komórki elementarnej dla poszczególnych kryształów, co jest całkowitym nieporozumieniem, bo przecież parametry komórki elementarnej są trzy (a , b , c) i trudno do takowych zaliczyć współczynnik absorpcji, gęstość lub kąty pomiędzy osiami krystalograficznymi. Problemy terminologiczne widoczne są w całym tekście dotyczącym badań strukturalnych. Przykładem są: „Długości wiązań oraz kąty odczytane z dyfrakcji rentgenowskiej” lub „odczytane ze struktury”, „wiązania słabej mocy”, „wiązania silnej mocy”, czy „pierścienie fenyłowe zachodzące na siebie”. Irytujące są fragmenty tekstu powtarzające się dla kolejnych materiałów, z identycznymi zdaniem i konkluzjami typu: „Analiza odległości świadczy o występowaniu słabych oddziaływań elektrostatycznych.” – na podstawie jakiego kryterium formułowany jest ten wniosek Autorka jednak nie precyzuje.

Bardzo interesujące wyniki dały badania rozszerzalności termicznej. Na szczególną uwagę zasługuje poszukiwanie mikroskopowych mechanizmów zaobserwowanej ujemnej liniowej rozszerzalności w kryształach TerImi, Sallmi i BenImi. Niestety badania zostały wykonane tylko dla tych trzech wymienionych kryształów, co wydaje się zupełnie niezrozumiałe. Podobnie jak niezrozumiałą jest ograniczony zakres pomiarowy od 100 do 300 K i wykonanie pomiarów tylko dla pięciu temperatur. Na rys. 60, gdzie przedstawiono wyniki dla Sallmi widać ewidentną potrzebę wykonania pomiarów powyżej 300 K i zagęszczenie punktów pomiarowych. Niewykluczone, że w kierunku b następuje

zmiana rozszerzalności z ujemnej na dodatnią, tak jak to ma miejsce dla kierunku a w pobliżu 180 K. Zmiana zależności temperaturowej parametru a jest bardzo wyraźna i tym bardziej dziwi interpretacja przedstawiona na rys. 124, gdzie obserwowane zmiany zakwalifikowano jako dodatnią rozszerzalność temperaturową (PTE) uśredniając punkty linią prostą, a w tekście na str. 151 Autorka snuje dywagacje o kompensacji bliżej nie sprecyzowanych wkładów dodatniej i ujemnej rozszerzalności temperaturowej. Anomalię również można podejrzewać dla TerImi (rys. 52a) w pobliżu 120 K i w tym przypadku też logiczne byłoby zagęszczenie punktów. Oddzielnym zagadnieniem, o którym już wspominałem wcześniej jest brak na rysunkach niepewności pomiarowych. Na rysunkach 121b, 124b i 128b przedstawiono indykatory rozszerzalności temperaturowej kryształów TerImi, Sallmi i BenImi, a podpisy informują o wartościach współczynników wzdłuż osi X1, X2 i X3. Z kolei w tekście podane są wartości współczynników liniowej i objętościowej rozszerzalności temperaturowej, ale bez uwzględnienia temperatury ich wyznaczenia są to informacje niekompletne, ponieważ zgodnie z wzorami (5) i (6) współczynniki te w ogólności są funkcją temperatury. Analizując wyniki badań spektroskopowych w funkcji temperatury Autorka na str. 165 pisze m.in. „Wartość parametru tłumienia **zmniejsza się wraz ze zwiększaniem temperatury**, a intensywność pasma zmniejsza. Podsumowując, **wraz ze zwiększaniem temperatury** obserwujemy **zwiększenie** współczynnika anharmoniczności oraz **parametru tłumienia** oraz zmniejszanie intensywności pasma.” – czyli w dwóch sąsiednich zdaniach mamy sprzeczne informacje. Nie jest jasne co kryje się pod terminem „efekt rotacji wiązania”, którego Autorka używa próbując wyjaśnić anomalną rozszerzalność temperaturową „na poziomie atomowym”. Ten mechanizm powinien zostać opisany w rozdziale 2.2, w którym są dyskutowane mikroskopowe przyczyny powstawania ujemnej rozszerzalności termicznej.

Badania kalorymetryczne oraz termograwimetryczne są prezentowane tylko dla czterech spośród sześciu badanych substancji. W przypadku PyrHem·H₂O wyniki zostały opublikowane w pracy [237], ale nie wykorzystano ich w rozprawie. Zupełnie jest niezrozumiałe, dlaczego pomiary DSC ograniczono wyłącznie do zakresu wysokotemperaturowego, podczas gdy wyniki badań uzyskane innymi metodami wyraźnie wskazują na potrzebę wykonania pomiarów również w zakresie niskotemperaturowym. Niejasne jest dla mnie stosowanie trzech prędkości pomiarowych w różnych cyklach DSC oraz w jaki sposób wyznaczono temperatury topnienia badanych substancji. Dla Ortlmi wyniki TGA i DSC są rozbieżne, ponieważ utrata masy zaczyna się przy 330 K, a anomalia cieplna w temperaturze wyższej o około 20 K. W pracy rozbieżność tą pozostawiono bez żadnego wyjaśnienia, natomiast fakt utraty masy przypisano powstawaniu bezwodnika kwasu ortoftalowego, wysuwając ten wniosek na podstawie widm IR zarejestrowanych w funkcji temperatury. Jest to przemiana chemiczna, a nie fizyczna jak pisze Autorka, której towarzyszy uwalnianie wody. Jaki jest więc sens pomiaru przewodnictwa elektrycznego dla takiej substancji w pierwszym cyklu grzania i wyznaczania parametrów aktywacyjnych? Równie dobrze można by wykonać pomiary dla gąbki nasączonej wodą.

O jakim protonowym przewodnictwie można mówić w tym przypadku? W rezultacie zmiany składu chemicznego sól Ortlmi powinna przemienić się w kokryształ. Czy w takim razie w drugim i trzecim cyklu pomiarowym badany był inny związek o innej strukturze krystalicznej i symetrii niż Ortlmi? Jeśli tak, to przedstawiona interpretacja wyników bazująca na danych strukturalnych uzyskanych dla Ortlmi nie ma żadnego uzasadnienia. Jeśli nie, to należałoby zweryfikować tezę o przekształceniu kwasu w bezwodnik. Oddzielnym zagadnieniem jest metodologia zastosowana przy analizie wyników. Autorka stwierdza, że przewodność elektryczną właściwą σ_{DC} wyznaczała korzystając z zależności (16), a jest to przecież równanie Arrheniusa opisujące zależność $\sigma_{DC}(T)$, a nie służące do wyznaczania przewodności. Błąd ten jest powielany przy opisie wyników dla wszystkich badanych substancji i jest to niewątpliwie rezultat kopiowania tego samego tekstu w różnych fragmentach rozprawy. Autorka twierdzi, że dopasowała dwa półokręgi odpowiadające dwóm wkładom do przewodnictwa dla Ortlmi w 353 K. Okręgi te pokazuje na rys. 82b, ale w żaden sposób nie opisują one danych eksperymentalnych. Nie opisują chociażby z tego względu, że suma dwóch zer jest też zerem. Podobną sytuację mamy na rys. 90 dla Terlmi. Z kolei dopasowania pokazane na rys. 84 zostały narysowane najprawdopodobniej odręcznie. Nie ma również mowy o jakichkolwiek wskaźnikach świadczących o jakości wykonanych fitowań, czy niepewnościach uzyskanych parametrów. Nie tak powinna wyglądać rzetelnie wykonana praca naukowa, zwłaszcza, że badania własności transportowych stanowią bardzo istotną część tej rozprawy. Wyniki dla Terlmi, Sallmi i Benlmi prezentowane są tylko dla jednego cyklu pomiarowego, co utrudnia ocenę ich wiarygodności. W szczególności, dla Terlmi wyznaczono dwie istotnie różne energie aktywacji (1.0 i 1.7 eV), których interpretacja nie wydaje się przekonująca. Badania eksperymentalne przewodnictwa elektrycznego wsparte zostały obliczeniami wykonanymi metodami chemii kwantowej. Jest to jak najbardziej godne pochwały i tylko szkoda, że nie dowiadujemy się dla jakich fragmentów strukturalnych/klastrów je wykonano. Obliczenia energii potencjalnej wiązań wodorowych budzą spore kontrowersje, gdyż uzyskane wyniki trudno pogodzić z danymi krystalograficznymi prezentowanymi w pracy. Szczególnie jest to ewidentne dla Terlmi i Sallmi, gdzie w wiązeniach N-H...O głębsza studnia potencjału znajduje się w pobliżu atomu tlenu oraz dla Benlmi, gdzie z obliczeń otrzymano jedną studnię energii potencjalnej usytuowaną przy atomie tlenu. Jak to się ma do danych eksperymentalnych, które pokazują, że proton jest zlokalizowany w pobliżu atomu azotu. Z braku jakiegokolwiek komentarza wnioskuję, że Autorce zupełnie to nie przeszkadza. Na podstawie jakich danych strukturalnych zmodelowana została bariera energetyczna dla obrotu jonu imidazoliowego w otoczeniu cząsteczek bezwodnika kwasu ftalowego? Czy z tego należy wnioskować, że po przemianie kwasu w bezwodnik powstaje substancja naładowana dodatnio, skoro w strukturze obecne są obojętne cząsteczki bezwodnika kwasowego i jony imidazoliowe?

W końcowej części rozprawy na stronach 171-172 pojawia się struktura ImiHem·H₂O określona w 300 K, co kłóci się z informacją ze str. 60 mówiącej, że pomiar dla tego kryształu wykonany został

tylko w 130 K. Na rys. 143a brakuje oznaczeń osi krystalograficznych, a prezentowany rzut struktury został prawdopodobnie zdeformowany poprzez rozciągnięcie rysunku w jednym kierunku. Nie podano ani symetrii, ani parametrów komórki elementarnej, a przecież jest to niewątpliwie inna faza kryształu ImiHem-H₂O niż ta w 130 K. Czy można coś takiego przeoczyć? Pewnie można, skoro Autorka o przemianie fazowej nie wspomina, nie mówiąc o wykonaniu chociażby dodatkowych badań DSC.

Wyniki prezentowane w rozprawie doktorskiej mgr inż. Sylwii Zięby w znacznej części zostały już opublikowane. Publikacje te powstały w zespołach liczących od 4 do 8 autorów. Rodzi się zatem pytanie na jakiej podstawie wyniki te zostały w całości włączone do rozprawy i jaki jest rzeczywisty wkład Doktorantki. Ustawa 2.0 dopuszcza możliwość, aby rozprawa doktorska stanowiła część pracy wieloautorskiej, ale zgodnie z artykułem 187, pkt. 3, powinna to być „**samodzielna i wyodrębniona część pracy zbiorowej**”. Nie powinno się zatem z wieloautorskiej publikacji wyodrębnić wszystkiego i włączyć do rozprawy, niezależnie od wykonanych zabiegów formalnych.

Podsumowując muszę stwierdzić, że moja opinia o rozprawie doktorskiej mgr inż. Sylwii Zięby jest mocno krytyczna, chociaż prawdę mówiąc omówiłem w niej tylko część znalezionych usterek i uchybień. Praca została zredagowana niestarannie i niestety zawiera również wyjątkowo dużą liczbę błędów merytorycznych. Niektóre eksperymenty zostały źle zaplanowane lub wykonane w sposób budzący wątpliwości, a interpretacja wyników pozostawia wiele do życzenia. Z drugiej strony praca zawiera szereg rezultatów poszerzających wiedzę o strukturze, rozszerzalności cieplnej i własnościach transportowych soli imidazoliowych aromatycznych kwasów karboksylowych. Przypuszczam, że wkład Doktorantki w te badania był istotny i dlatego uważam, że powinna mieć szansę ustosunkowania się do zarzutów. Skłania mnie to do wnioskowania o dopuszczenie mgr inż. Sylwii Zięby do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Marek Szafrąński

