

Wrocław, dnia 21.03. 2020

Prof. dr hab. Jan Baran
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych
im. W. Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu.

Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Widelickiej

Pt. „Własności optyczne, termiczne oraz transportowe przewodników protonowych soli kwasów dikarboksylowych o różnej wymiarowości sieci wiązań wodorowych” wykonanej w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu.

Promotor: dr hab. Andrzej Łapiński, prof. IFM. PAN.

Promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Pogorzelec-Glaser.

Przedstawiona rozprawa doktorska ma formę opracowania liczącego 146 stron, podzielonego na 7 rozdziałów zatytułowanych odpowiednio do ich treści.

Rozprawę otwierają dwustronicowe streszczenia po polsku (Streszczenie) i angielsku (Abstract), spis symboli (skrótów) stosowanych w rozprawie oraz Wstęp.

W Rozdziale 1. Zagadnienia teoretyczne, omówiono (1) zasady działania ogniw paliwowych z membraną protonową, (2) zasady działania przewodników protonowych, (3) zasady działania przewodników protonowych zawierających cząsteczki heterocykliczne i kwasy dwukarboksylowe i związaną z tym (4) wymiarowość sieci wiązań wodorowych oraz (5) teoretyczne podstawy oddziaływań (energii wiązań wodorowych) we wiązaniach wodorowych. W rozdziale 1.3.3 przedstawiono możliwe klasyfikacje wiązań wodorowych ze względu na kryteria energetyczne (silne, średnie, słabe), spektroskopowe i geometryczne (strukturalne – centrowość HB). W rozdziale 1.4 omówiono możliwe mechanizmy dyfuzji cząsteczek w różnych ośrodkach (prawo Ficka) oraz zależność przewodnictwa σ od współczynnika dyfuzji D określone równaniem Nernsta – Einsteina. Przedyskutowano także mechanizmy transportu protonów we wiązaniach wodorowych oparte o zjawiska przeskokowe i tunelowe (1.4.1). W mechanizmie nośnikowym (dyfuzji molekularnej) migracja protonu następuje wraz z translacją większych molekuł (dyfuzja molekularna). Proton dyfunduje poprzez sieć wiązań wodorowych tworzonych pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami, w wyniku zrywania i tworzenia wiązań wodorowych. Podczas transportu protonu następuje zerwanie wiązania wodorowego, reorientacja molekuly/ionu wskutek przeniesienia wraz z protonem oraz przekazanie protonu poprzez nowo utworzone wiązanie wodorowe do kolejnej molekuly. Na skutek przeniesienia protonu powstają defekty strukturalne. W mostku wodorowym mogą znajdować się albo dwa protony (defekt Bjerrum D) lub żaden (defekt Bjerrum L). Gdy na skutek przeniesienia protonu w wiązaniu wodorowym oba położenia są zajęte, aby przenieść ładunek konieczna jest zmiana orientacji molekuł (rotacja cząsteczki). Wraz z rotacją cząsteczki następuje utworzenie nowego wiązania chemicznego/wodorowego i przeniesienie protonu. Przenoszenie protonów wraz z ruchem molekuł nosi nazwę mechanizmu Grotthussa.

W Rozdziale 2. omówiono stosowane w rozprawie techniki eksperymentalne takie jak spektroskopia oscylacyjna (spektroskopia w podczerwieni (IR) i spektroskopia Ramana) i spektroskopia impedancyjna oraz metody analizy termicznej (DSC i TGA).

Szczególnie dużo uwagi poświęcono metodom spektroskopii oscylacyjnej (strony od 24 do 43). Autorka starała się przedstawić właściwości oscylacyjne wiązań wodorowych, kwasów karboksylowych oraz pięcioczłonowych (atomowych) cząsteczek aromatycznych zawierających atomy azotu (azoli = imidazolu, triazolu i pirazolu). Na rysunku 16, niepoprawnie przedstawiono drgania walencyjne (symetryczne ($\nu_s\text{COO}^-$) i asymetryczne ($\nu_a\text{COO}^-$) drgania rozciągające) grupy COO^- (zamiast grupy COO^- narysowano grupę COOH). Na stronie 29 błędnie podano częstości drgań symetrycznych ($\nu_s\text{COO}^- = 1540\text{--}1652\text{ cm}^{-1}$) i asymetrycznych ($\nu_a\text{COO}^- = 1360\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$) grupy karboksylowej. Jednak już na następnej stronie (30) przypisania są podane poprawnie.

Z przykrością muszę stwierdzić, że w prezentacji zastosowania teorii grup w spektroskopii oscylacyjnej (2.1.6 Teoria grup) występuje szereg niepoprawnych stwierdzeń, jak np. grupa przestrzenna komórki elementarnej; czy też „grupa przestrzenna określa symetrię nieskończonego kryształu, która traktuje każdy atom jak identyczny”.

Niezwykle ważnym jest zagadnienie relacji komórki elementarnej z komórką prymitywną, która nazywana jest również węzłem. W przypadku grup przestrzennych typu P, komórka prymitywna jest tożsama z komórką elementarną. W przypadku grup przestrzennych typu B, C, A, F, I i R komórka elementarna zawiera w sobie kilka równoważnych (translacyjnie) komórek prymitywnych (węzłów sieci). W komórce prymitywnej (węźle) zawarte są równoważne pozycje lokalne (z ang. sites). Oddziaływania pomiędzy równoważnymi pozycjami w komórce prymitywnej (węźle) prowadzą do rozszczepień dynamicznych noszących nazwę rozszczepień typu Davydova.

W dalszej części tego rozdziału (2.1.7 Analiza struktury oscylacyjnej, strony 34-43) prowadzona jest dyskusja dotycząca widm oscylacyjnych (IR, R) dla jednego z 6 kryształów (wodoroszczawianu pirazoliowego; 1H-pyrazol-2-ium hydrogen oxalate (PirOX) będących podmiotem rozprawy doktorskiej. Widma IR dla tego kryształu zmierzono na próbce monokrystalicznej ($E//x$, $E\perp x$). Autorka pisze, że w tym celu „niezbędne było zorientowanie kryształów przy użyciu metod dyfrakcji rentgenowskiej”. Należy dodać, że pomiary widm absorpcyjnych na próbkach monokrystalicznych, powinny być prowadzone z zastosowaniem spolaryzowanego promieniowania, którego orientacja wektora elektrycznego (polaryzacja) powinna być równoległa do głównych kierunków optycznych określonych orientacją osi głównych indyktrisy współczynnika załamania światła, które określają makroskopowe właściwości optyczne badanego kryształu. W przypadku kryształów trójskośnych, kierunki optyczne (X,Y,Z), z reguły nie są równoległe do osi krystalograficznych (a,b,c), jak to ma miejsce w przypadku pozostałych układów krystalograficznych (rombowy, tetragonalny, heksagonalny, trygonalny i jednoskośny (tylko oś b)). Wykonując pomiar tylko dla jednej próbki monokrystalicznej, z reguły nie otrzymamy informacji o wszystkich drganiach w kryształach. Dlatego nie jest zaskoczeniem, że dwa widma IR ($E//X$, $E\perp X$) zmierzone na próbce monokrystalicznej ($O11^{-}$) kryształu PirOX są tak bardzo podobne do siebie (Rysunek 20).

W celu identyfikacji pasm pochodzących od drgań, w których decydującą rolę odgrywają atomy wodoru, otrzymano deuterowane pochodne badanego kryształu, w których protony przy atomach azotu i tlenu zostały zamienione deuterami. Zmierzone widma IR i Ramana dla deuterowanych i normalnych/wodorowych próbek przedstawiono na Rysunku 21b. Wydaje mi się, że te widma zmierzono dla próbek proszkowych, a nie dla „monokryształu” jak poinformowano w podpisie do rysunku. Widma IR (Rys.21b, patrz także na rys. 80) są bardzo dobre i różnią się od widm IR pokazanych na rysunku 20 i to nie tylko skalami (transmitancja – rys. 20; absorpcja – rys. 21 i 80.)

W dalszej części tego rozdziału, prowadzona jest dyskusja właściwości oscylacyjnych w oparciu o teorię grup. Autorka stwierdza, że „jony pirazolu i jony wodoroszczawianu ulokowane są w węzłach o symetrii C_i ” (strona 37, 4 linijka). Jest to niepoprawne

stwierdzenie, ponieważ ani jon wodoropirazolu (1-H –pyrazol-2 –ium) ani wodoroszczawianu nie mogą obsadzać pozycji lokalnej o symetrii C_i , a tylko o symetrii C_1 w przypadku badanego kryształu. Nie jest zrozumiały fragment tekstu na stronie 37, linijki 4-11, i chyba jest błędny. Na stronie 38, Autorka poprawnie przyjmuje, że obydwa jony (wodoropirazyniowy i wodoroszczawianowy) obsadzają pozycje lokalne o symetrii C_1 . Niepoprawnie (niezrozumiale) Autorka sugeruje, że „jeżeli rozszczepienie pasm byłoby możliwe, to po prawej stronie wykresu korelacyjnego **rozszczepione** mody występowałyby **kilkukrotnie (???) wśród modów aktywnych w IR lub Ramanie**.”

W akapicie dotyczącym analizy drgań normalnych anionów wodoroszczawianowych, na jego końcu, jest dziwne stwierdzenie, że „podobnie jak w przypadku pirazolu nie powinno obserwować się rozszczepień pasm pochodzących od anionu kwasu szczawowego. W tabelkach korelacyjnych (Rys.22 i 23) jedno z drgań libracyjnych nazwano modem akustycznym. Modem akustycznym może być jeden z modów translacyjnych. Należy również podkreślić, że modów akustycznych kryształu powinno być 3, podczas gdy w obydwu diagramach (Rys. 22 i 23) w pracy są tylko 2 mody akustyczne.

Rozdział 3; (Techniki obliczeniowe) dotyczy podstaw teoretycznych metod obliczeniowych oraz sposobu ich wykorzystania i analizy w odniesieniu do badanych układów krystalicznych. Podano podstawy analizy powierzchni Hirshfelda w zastosowaniu do badania oddziaływań w kryształach. Omówiono podstawy zastosowań obliczeń metodą QTAiM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) w badaniu wiązań wodorowych. Podano również podstawy teoretyczne metody DFT, funkcjonału B3LYP, metody perturbacyjnej MP2 oraz możliwości wyboru baz obliczeniowych.

W Rozdziale 4 przedstawiono stosowaną aparaturę, sposoby przygotowania próbek do pomiarów eksperymentalnych przeprowadzonych w ramach rozprawy.

Pomiary widm oscylacyjnych przeprowadzono zarówno metodą w podczerwieni (Bruker FT-IR; Equinox 55, sprzężonego z mikroskopem Hyperion 2000) jak i metodą ramanowską (dyspersyjny spektrometr LBRAM HR 800 UV Horiba Jobin-Yvon). Widma IR (w zakresie średniej, bliskiej i dalekiej podczerwieni) zmierzono na próbkach monokrystalicznych lub na próbkach polikrystalicznych (proszkowych) w matrycy KBr (IR) lub w Nujolu. Widma Ramana mierzono na próbkach monokrystalicznych. Widma mierzono również w funkcji temperatury.

Pomiary DSC zmierzono za pomocą kalorymetru Neuzsch DSC 200. Doktorantka informuje, że pomiary TGA zostały wykonane na zlecenie w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii przy użyciu termograwimetru Perkin-Elmer TGA 4000.

Badania właściwości przewodzenia prądu elektrycznego przeprowadzone metodą spektroskopii impedancyjnej oraz analizę otrzymanych wyników wykonano we współpracy z dr.inż. Pawłem Ławniczakiem. Pomiary wykonano na spektrometrze „Alpha high-performance frequency analyzer firmy Novacontrol GmbH w zakresie częstości 1Hz- 10 MHz od temperatury ciekłego azotu do temperatur, w których próbki ulegały uplastycznieniu”.

Badania /pomiary dyfraktometryczne zostały zrealizowane w współpracy z prof. dr. hab. Adamem Pietraszko (INTiBS PAN we Wrocławiu) oraz z dr. hab. Andrzejem Gzellą, prof. Uniwersytetu Medycznego w Poznaniu.

Obliczenia i wizualizację powierzchni Hirshfelda zostały wykonane za pomocą programu CrystalExplorere 3.1. Obliczenia DFT i MP2 przeprowadzono korzystając z programów Gaussian 03 i GausView 4.1. Obliczenia QTAiM wykonano programem AIMAll. W obliczeniach drgań normalnych i optymalizację geometrii stosowano funkcjonał B3LYP. W obliczeniach PED zastosowano program VEDA.

W Rozdziale 5 (Materiały) przedstawiono procedury syntezy badanych kryształów oraz uzasadniono wybór takich właśnie kryształów do dalszych badań. W celu utworzenia

dynamicznej sieci wiązań wodorowych, jako kationy wybrano trzy heterocykliczne azolowe/amforteryczne czasteczki (pirazolu, 1,2,4 triazolu oraz imidazolu), które mogą pełnić rolę akceptora lub donora protonu we wiązaniach wodorowych. Na część kwasową (anionową) wybrano następujące dwa kwasy dikarboksylowe: kwas szczawiowy oraz kwas malonowy. Tak więc, otrzymano 6 związków krystalicznych „metodą wolnego odparowani roztworów nasyconych” substratów „odważonych w proporcjach molowych azolu do kwasu równych 2:1”. Substraty rozpuszczono w tym samym rozpuszczalniku (w acetonie lub w wodzie). W przypadku „wodoromalonianu triazolowego (TriMal) zastosowano również metodę krystalizacji dyfuzyjnej, która pozwoliła na uzyskanie kryształów o lepszej jakości”. Morfologię/kształt otrzymanych monokryształów zestawiono w Tabeli 12. Z tej tabeli wynika, że otrzymane kryształy miały kształt bezbarwnych płytek o wymiarach pomiędzy 10 mm i 4mm i grubości pomiędzy 2 a 0.01 mm. Otrzymano także próbki deuterowanych analogów badanych kryształów poprzez wielokrotną (4- krotną) rekrytalizację z roztworu w D₂O. Proces deuterowania przeprowadzono w współpracy z profesorem R. Pankiewiczem z UAM w Poznaniu.

W Rozdziale 6, przedstawiono eksperymentalne i teoretyczne wyniki badań otrzymanych soli kwasu szczawiowego i malonowego.

Dla każdego z otrzymanych 6 kryształów normalnych (niedeuterowanych), jako pierwsze przedstawiono wyniki badań próbek monokrystalicznych metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Dla każdego kryształu podano parametry krystalograficzne (komórki elementarnej, stałe sieciowe, grupę przestrzenną, Z). Nie podano jednak wzorów sumarycznych badanych substancji (kryształów). Podano tylko parametry geometryczne wiązań wodorowych. Dla wiązań wodorowych obliczono metodami chemii kwantowej (QTAiM) punkty krytyczne ∇^2_{BCP} (laplasjan gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązań wodorowych;), H_{BCP} (gęstość energii całkowitej w p. krytycznym HW) oraz E_{HB} (energię wiązań wodorowych). Za pomocą obliczonych powierzchni Hirshfelda przedyskutowano oddziaływania międzycząsteczkowe, w tym występujące w kryształach sieci wiązań wodorowych. Na podstawie tych rozważań zaproponowano możliwe „ścieżki przewodzenia” protonów (przewodnictwo protonowe) w badanych kryształach.

Dla każdego kryształu przeprowadzono pomiary DSC i TGA oraz pomiary widm oscylacyjnych (widma w podczerwieni i widma Ramana) i przewodnictwa protonowego w funkcji temperatury. Jak już wcześniej podano, szczegółowo przedyskutowano widma oscylacyjne PirOX (1H-1,2,4-pyrazol-1-ium hydrogen oxalate, strony 34-43).

Wszystkie (3) monokryształy soli wodoroszczawianów z azolowymi kationami różnią się strukturami. Doktorantka dzieli te struktury na dwa rodzaje: (1) o jednowymiarowej sieci wiązań wodorowych (PirOX) oraz o dwuwymiarowych sieciach wiązań wodorowych (TriOX i ImiOX). Kryształy te należą albo do układu trójskośnego o grupie przestrzennej $P\bar{1}$ (PirOX, TriOX) lub do jednoskośnego ($P2_1/n$; $Z=4$) (ImiOX).

Według Doktorantki, kryształ PirOX ($P\bar{1}$, $Z=2$) ma strukturę warstwową (str. 63, rys. 33c). Autorka pisze dalej że „Warstwy utworzone są z *powielonego* translacyjnie układu czterech molekuł (oznaczonych niebieskim kwadratem na Rysunku 33); dwóch cząsteczek pirazolu oraz dwóch cząsteczek kwasu szczawiowego połączonych wiązaniami wodorowymi N-H...O.” Autorka pisze dalej, że „układy 4 cząsteczek łączą się ze sobą wiązaniami wodorowymi O-H...O utworzonymi pomiędzy cząsteczkami kwasu szczawiowego (dimer kwasu szczawiowego- oznaczony czerwonym prostokątem na rys. 33d)”. Wiązania wodorowe w tym kryształcie przedstawiono także na rys. 35a. Z przykrością muszą stwierdzić, że oznaczenia (numeracja) atomów na tym rysunku nie odpowiadają ani tym podanym na rys. 23, ani na Figure S7 (Suplement do publikacji 3). Analizując rysunki nr 33d i 35a wydaje mi się, że bardziej prawidłowe byłoby poinformować, że aniony wodoroszczawianowe tworzą **centrosymetryczne dimery** (o konfiguracji anti-anti) poprzez dwa wiązania

wodorowe typu O-H...O. Te dimery są połączone poprzez 4 kationy w warstwy (taśmy) biegnące wzdłuż kierunków [-1-1 2]

Struktury dwóch pozostałych kryształów wodoroszczawianów (TriOX i ImiOX) charakteryzują się obecnością linowych łańcuchów anionów wodoroszczawianowych połączonych w warstwy odpowiednio kationami triazolowymi (1H-1,2,4-triazol-4-ium) w kryształach TriOX i kationami imidazolowymi (1H-imidazol-3-ium) w kryształach ImiOX. Warstwy te są płaskie w przypadku kryształów TriOX i pofałdowane w przypadku kryształów ImiOX. Co więcej, aniony wodoroszczawianowe są tak samo zorientowane w sąsiednich łańcuchach tej samej warstwy w przypadku kryształów TriOX, a przeciwnie skierowane w sąsiednich łańcuchach tej samej warstwy w przypadku kryształów ImiOX.

Doktorantka już w tytułach do podrozdziałów dotyczących pozostałych trzech otrzymanych kryształów z kwasem malonowym informuje, że są to kryształy „wodoromalonianu” o „trójwymiarowej sieci wiązań wodorowych”. Być może (na pewno ?) w tych kryształach występują trójwymiarowe sieci wiązań wodorowych, ale podawane ich chemiczne nazwy są niepoprawne. Analiza rysunków struktury kryształu o nazwie PirMAL (wodoromalonian triazolowy) pokazuje, że w strukturze tego kryształu oprócz anionów wodoromalonianu (-1), występują także obojętne molekuły kwasu i kationy pirazolowe (pirazolium). Autorka zauważa że „Cząsteczki kwasu malonowego w strukturze znajdują się w różnych otoczeniach” i rozróżnia je jako I i II, nawet na rys. 58, gdzie podane są wykresy obliczonych *fingerprints* dla tych dwóch różnych przypadków.

Nazwa drugiego kryształu z tej serii; „wodoromalonian triazoliowy” jest również niepoprawna. Jak wynika z analizy rysunków (Rys. 63, 66) przedstawiających struktury tego kryształu wyraźnie wynika, że w tym kryształach **nie ma anionów wodoromalonianowych**(-1), ale są aniony malonianowe(-2). W związku z tym kryształ powinien zawierać dwa razy więcej kationów triazoliowych niż anionów malonianowych. Stąd jego słuszna nazwa powinna być di-triazolium malonian.

Trzeci z tej grupy kryształów, nazwany jest przez Doktorantkę jako „wodoromalonian imidazoliowy (ImiMAL)”. Doktorantka wie o tym, że „w komórce znajdują się dwie cząsteczki kwasu malonowego i trzy cząsteczki imidazolu” (Rys. 72a). Struktura tego kryształu, w $T = 120\text{ K}$, została opublikowana w cytowanej publikacji [39], gdzie nadano kryształowi nazwę „tri-imidazolium di-malonate”. Ta nazwa nie oddaje w pełni poprawnie nazwę tego związku chemicznego. Zamiast „di-malonate” powinno być „hydrogen-malonate(-) – malonic acid complex”.

W **podrozdziale 6.6** przeprowadzono kompleksową analizę widm oscylacyjnych dla wszystkich badanych 6-ciu kryształów. Widma pokazano na Rysunku 80 (IR) i 81 (R), a w Tabeli 19 podano liczby falowe dla drgań ważnych / istotnych z punktu widzenia wiązań wodorowych (νOH , γOH , νNH , γNH , $\nu_s\text{COO}^-$, $\nu_{as}\text{COO}^-$, $\nu\text{C=O}$, ν_{ring}). Co najmniej dwa proponowane przez Doktorantkę przypisania pasm pochodzących od drgań $\nu\text{OH} = 1017\text{ cm}^{-1}$ i $\nu\text{NH} = 3470\text{ cm}^{-1}$, odpowiednio w widmach ImiMAL i ImiOX są problematyczne. Uwzględniając publikację [74] (Rys. 2) oraz parametry geometryczne ($d\text{N} \dots \text{O} = 2.75$ i 2.73 \AA) wiązań wodorowych N-H...O w kryształach ImiOX (patrz str.76, Tabela 15) wydaje się oczywiste, że drgania νNH tych wiązań powinny mieć liczby falowe około 2800 cm^{-1} , a nie 3470 cm^{-1} . Chciałbym delikatnie zasugerować, że to pasmo (przy 3470 cm^{-1}) może pochodzić od wody zawartej w wilgotnym KBr, który został użyty do przygotowania pastylki pomiarowej. Należy dodać, że w zakresie ok. 2800 cm^{-1} widma ImiOX są obecne pasma, których liczb falowych niestety nie podano. Bardzo istotną wadą prezentowanych widm w rozprawie jest to, że nie podano liczb falowych (i względnych intensywności) dla wszystkich pasm obecnych w prezentowanych widmach.

W przypadku pasma przy 1017 cm^{-1} w widmie kryształu ImiMAL (strona 96, rys. 75) jest informacja, że „Na podstawie analizy widm absorpcyjnych ImiMAL i ImiMALD zauważyć

można, że **intensywne**, nisko położone pasmo związane z rozciąganiem mostka wodorowego wiązania O3-H4...O4 znajduje się przy częstotliwości równej 1017 cm^{-1} ; jego przesunięcie izotopowe wynosi $(\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}) = 1.30$ (dla swobodnej cząsteczki wartość ta jest równa 1.355 [73]). Wartość przesunięcia izotopowego wskazuje, że wiązanie O3-H4...O4 jest symetryczne.” Trudno jest się zgodzić, że pasmo przy 1017 cm^{-1} jest intensywne; w widmie ImiMAL jest widoczne, ale o małej intensywności, a w przypadku ImiMALD jest widoczne przy 785 cm^{-1} , ale tylko jako przegięcie na paśmie (Rys. 75).

Interesująca jest sugestia dotycząca obecności wiązań wodorowych typu N-H...N w kryształach TriMAL w oparciu o analizę powierzchni Hirshfelda (Rys. 64). Z analizy struktury kryształu określonej metodą rentgenograficzną (str. 87, rys. 63) wynika, że „Cząsteczka triazolu oddziałuje z trzema sąsiednimi cząsteczkami triazolu oddziaływaniami N...N (rysunek 64a)”. Odległości pomiędzy nimi zawierają się w zakresie 3,25 – 3,85 Å. „Jedna z cząsteczek leży na płaszczyźnie równoległej do cząsteczki (w centrum powierzchni Hirshfelda), a dwie są względem niej skręcone. Przy wychyleniu ok. 45° (czyli obrocie tak, by płaszczyzny cząsteczek triazolu były równoległe) w najkrótszym z oddziaływań odległość pomiędzy atomami (azotu?) wynosi 2,8 Å. W rozprawie jest stwierdzenie (str.89), że „z analizy powierzchni Hirshfelda wynika, że w układzie możliwe jest również występowanie wiązań wodorowych N-H...N”. Analizując zmierzone widma IR dla tego kryształu i jego deuterowanego analogu (Rys. 67), Autorka stwierdza, że „przy liczbie falowej równej 2800 cm^{-1} (i przesunięciu izotopowym równym $\nu_{\text{NH}}/\nu_{\text{ND}} = 1.27$) obserwować można **szerokie, intensywne** pasmo związane z rozciąganiem mostka wodorowego „; chyba Autorce chodzi o drganie rozciągające (walencyjne) ν_{NH} . Rzeczywiście, „koreluje ono dobrze z wykresem przesunięcia izotopowego i położenia pasma rozciągającego ν_{NH} dla wiązań N-H...N [55, 73].” Jednak, trudno jest się zgodzić z Autorką, że w widmie IR związku TriMAL (rysunek 67 i 80) przy około 2800 cm^{-1} występuje „intensywne pasmo”. Jest coś bardzo szerokiego ale nie intensywnego. Natomiast w widmie IR deuterowanego analogu przy 2200 cm^{-1} występuje w miarę intensywne pasmo, które Autorka przypisuje drganiu ν_{ND} . Jako poparcie swojej propozycji, Autorka sugeruje, że wyraźne (dobrze wykształcone) pasmo przy 957 cm^{-1} pochodzi od drgań deformacyjnych poza-płaszczyzną (γ_{NH}) i przesuwa się do 696 cm^{-1} po deuterowaniu ($(\gamma_{\text{NH}}/\gamma_{\text{ND}}) = 1.37$), co może potwierdzać obecność wiązań wodorowych N-H...N.

Autorka analizuje zależność energii, przesunięcia izotopowego ($\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$) oraz długości wiązań wodorowych od położenia pasma drgania ν_{XH} dla wiązań wodorowych N-H...O (Rys. 82a) oraz O-H...O (Rys. 82b) dla badanych kryształów. Na stronie 103, wiersz 5, Autorka stwierdza, że „Według danych literaturowych [70, 73] (patrz Rysunek 15 w rozdziale rozprawy 2.1.3) wartość przesunięcia izotopowego w wiązaniach O-H...O maleje wraz ze wzrostem częstotliwości i osiąga minimum dla wiązań o długości ok. 2,6 Å.” Na rysunku 15c, minimum parametru $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ (ok. 1,00) występuje przy parametrze $d_{\text{O...O}}$ równym około 2,2 Å. W publikacji [73], na rysunku 11, minimum tego parametru (ca. 0,96 (2,49Å) ; 0,95 (2,512Å) występuje przy $d_{\text{O...O}}$ pomiędzy 2,512 Å (0,95) a 2,49Å (0,96).

Przypuszczalnie Autorka niepoprawnie wyskalowała poziomą oś współrzędnych na rys. 15c. Na rysunku 83 przedstawiono zależność energii wiązań (E_{HB}) od parametru $d_{\text{x...y}}$ dla wiązań wodorowych N-H...O i O-H...O. Autorka rozróżniła te dwa typy wiązań (kolor czerwony – O-H...O, kolor zielony N-H...O) ale nie podała nazw kryształów dla których one pochodzą. Autorka nie tłumaczy dlaczego wiązania wodorowe O-H...O o takich samych odległościach $d_{\text{x...y}} = \text{ca. } 2,45\text{ Å}$ charakteryzują się tak dużymi różnicami wartości energii w obydwu kryształach (26,5 kcal/mol w PirMAL, ; 60 kcal/mol dla ImiMAL).

Dla każdego z 6-ciu badanych kryształów (**podrozdział 6.9**) wyznaczono temperaturowe zależności przewodnictwa stałoprądowego (wyznaczonych z pomiarów zmiennoprądowych) przedstawiono na Rys. 86, gdzie podano również energie aktywacji (E_{A}) przewodnictwa.

Sole kwasu szczawiowego; o jedno- i dwuwymiarowych sieciach wiązań wodorowych charakteryzują się przewodnością sięgającą wartości 10^{-4} Sm^{-1} . Sole kwasu malonowego charakteryzują się trójwymiarowymi sieciami wiązań wodorowych i przewodnictwem stałoprądowym przekraczającym 10^{-4} Sm^{-1} .

Z Rys. 87 wynika, że ze wzrostem udziału oddziaływań O...H w kryształach, wzrasta energia aktywacji przewodnictwa oraz maleje przewodność układów (Rys. 87 b,c). Z rysunku 87a wynika, że silne wiązania wodorowe zarówno stabilizują jak i usztywniają strukturę. Jest to korzystne ze względu na wzrost potencjalnej temperatury pracy badanego materiału. Jednak nie jest to pożądane ze względu na wzrost energii aktywacji przewodnictwa i spadek przewodnictwa elektrycznego związku.

Na wykresach Nyquista związków PirOX, TriOX i ImiOX (rysunki 40 i 55) obserwuje się jeden półokrąg, a w przypadku PirMAL, TriMAL i ImiMAL (Rysunki 62, 71 i 77) występują dwa półokręgi. Podobne efekty podawane są w literaturze. W przypadku związków o dwuwymiarowych sieciach wiązań wodorowych, odpowiedzi impedancyjne charakteryzują się jednym półokręgiem. Natomiast związki o trójwymiarowych sieciach wiązań wodorowych charakteryzują się dobrze widocznymi dwoma półokręgami. Autorka stwierdza, że dla wyjaśnienia przyczyn obserwowanych właściwości wykresów Nyquist należałoby wykonać dodatkowe badania spektroskopii impedancyjnej w funkcji wielkości ziaren w próbkach i w zależności od zastosowanego ciśnienia prasowania w trakcie przygotowywania próbek, a także przeprowadzić badania NMR pozwalające na określenie energii aktywacji rotacji cząsteczek (strona 109).

Aby przeanalizować wpływ wymiarowości sieci wiązań wodorowych na właściwości termiczne i przewodzące zestawiono wyznaczone eksperymentalnie parametry fizyczne z wymiarowością sieci. Na rysunku 88 zestawiono maksymalne wartości przewodnictwa stałoprądowego σ_{dc} z energią aktywacji przewodnictwa (E_A). Na rysunku 89, maksymalne wartości przewodnictwa stałoprądowego σ_{dc} zestawiono z temperaturą (T), w której wykonany został pomiar. Na rysunkach tych oznaczono również wymiarowość sieci wiązań wodorowych (kolor żółty- przewodniki o jednowymiarowych sieciach HB; kolor różowy – o dwuwymiarowych; kolor niebieski – o trójwymiarowych sieciach). Związki o jednowymiarowych ścieżkach przewodzenia charakteryzują się najmniejszymi wartościami przewodności ($<10^{-7} \text{ S m}^{-1}$), związki o trójwymiarowych sieciach w.w. charakteryzują się najwyższymi wartościami przewodnictwa ($<10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$). Na tle całej grupy związków, badane w pracy przewodniki PirMAL i ImiMAL osiągają najniższe energie aktywacji przewodnictwa ($E_A < 5 \text{ eV}$).

W Podsumowaniu (Rozdział 7.) zestawiono podstawowe właściwości fizyczne w relacji do charakterystyki struktur molekularnych otrzymanych związków. Uzyskane wyniki badań pozwoliły na dokonanie uogólnień i określenie kryteriów strukturalnych, jakie powinny być spełnione, aby dany materiał wykazywał dobre właściwości przewodzące ($\sigma_{dc} \approx 10^{-1} \text{ Sm}^{-1}$) oraz wysoką temperaturę pracy ($T > 373 \text{ K}$). Autorka stwierdza, że aby to osiągnąć, należy rozważać związki krystaliczne o trójwymiarowej sieci wiązań wodorowych. Aby zapewnić wysoką temperaturę pracy takiego związku, należy zastosować substraty, których rozmiary cząsteczek, będą zbliżone.

Doktorantka przedstawiła w pracy wyniki badań eksperymentalnych i teoretycznych dla sześciu otrzymanych związków (kryształów) kwasu szczawiowego oraz malonowego (kwasu dikarboksylowe) z piraliziną, triazolem (1,2,4-triazol) oraz imidazolem.

Doktorantka informuje, które z eksperymentów przeprowadziła we współpracy (rentgenografia, spektroskopia impedancyjna) lub na zlecenie (TGA). Rozumiem, że wszystkie pozostałe eksperymenty i obliczenia zostały przeprowadzone samodzielnie przez Doktorantkę, lub z jej decydującym udziałem.

Doktorantka jest współautorką 4 publikacji, z których 3 ([1; 119]; [3], [4, 135]) dotyczą tematów pracy doktorskiej, a jedna [2] innego tematu badawczego realizowane przez Doktorantkę. Wyniki swoich badań Doktorantka prezentowała w formie 8 wystąpień ustnych na krajowych konferencjach, oraz w formie 7 wystąpień plakatowych na krajowych konferencjach oraz w formie 5 wystąpień plakatowych na konferencjach międzynarodowych. Jedno z jej plakatowych wystąpień [„Badanie przejścia porządek-nieporządek w przewodniku protonowym szczawianie pirazolu”; 59 Konwersatorium Krystalograficzne, 28-30.06.2017, Wrocław] zostało nagrodzone **dyplomem honorowym za zajęcie 2 miejsca** w konkursie o nagrodę Przewodniczącego Komitetu Krystalografii PAN za najlepszą prezentację plakatową 59 KK.

Pod względem formalnym, rozprawa nie wzbudza istotnych zastrzeżeń. Autorka prezentuje i z wielkim zapałem bardzo szczegółowo dyskutuje prawie wszystkie wyniki pomiarów. Trochę za mało precyzyjnie przedyskutowano wyznaczone metodą monokrystalicznej dyfrakcji struktury kryształów. Końcowa korekta nie była dostatecznie precyzyjna i nie udało się Doktorantce uniknąć błędów (np. dotyczących drgań walencyjnych grupy COO⁻).

Przedstawione w recenzji uwagi dyskusyjne oraz dostrzeżone uchybienia w rozprawie nie mają istotnego wpływu na moją pozytywną jej ocenę. Dostarcza ona wielu interesujących wyników i wniosków, które mogą być wykorzystane w pracach nad dalszym doskonaleniem przewodników protonowych.

W podsumowaniu stwierdzam, że pani mgr inż. Małgorzata Widelicka przedstawiła rozprawę doktorską, zawierającą elementy nowości naukowej. Spełnia ona wymagania, zarówno zwyczajowe, jak i formalne, stawiane rozprawom doktorskim i określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz.U. z 2016 poz. 822 ze zm.) oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich i habilitacyjnych oraz w postępowaniu o nadanie tytułu naukowego profesora (Dz.U. z 2018 r. poz. 261).

Na podstawie powyższego, składam wniosek do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu o dopuszczenie pani mgr Małgorzaty Widelickiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Jan Baran