

**Recenzja pracy doktorskiej Pani magister Aleksandry Garbacz zatytułowanej
„Efekty temperaturowe i zjawisko ”samoorganizacji izotopowej” H/D w widmach
wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni kryształków molekularnych
zawierających cykliczne trimery lub cykliczne tetrametry w sieci krystalicznej”**

Praca doktorska Pani Aleksandry Garbacz poświęcona jest badaniom widm podczerwonych kryształów ośmiu wybranych związków organicznych, których molekuły tworzą cykliczne trimery lub tetramery związane wiązaniami wodorowymi. Na podstawie analizy temperaturowych zmian widm i zmian wynikających z podstawienia protonów deuterami w mostkach wodorowych Autorka uzyskała szereg istotnych wniosków, które służą wyjaśnieniu złożonej struktury widm związków z wiązaniami wodorowymi. Ważne miejsce w prowadzonych rozważaniach poświęciła przy tym wpływowi struktury elektronowej, a szczególnie struktur z elektronami π , na charakter oddziaływania wodorowego. Podjęła również problem tzw. samoorganizacji izotopowej H/D prowadzącej do nielosowego grupowania się protonów i deuterów w mostkach wodorowych sieci krystalicznej. Analizę porównawczą widm, w zakresie pasm związanych z drganiami rozciągającymi wiązań OH i OD, oparła na bogatym materiale eksperymentalnym obejmującym badania monokryształów, a także polikryształów w matrycy KBr. Badania prowadziła w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu, przy czym widma monokryształów rejestrowała w świetle spolaryzowanym (dla dwóch wzajemnie prostopadłych polaryzacji światła). Dodatkowo zmierzyła widma roztworów w czterochlorku węgla. Wszystkie obserwacje wsparła silną podbudową teoretyczną opartą o model silnego sprzężenia anharmonicznego, poprawnie odtwarzający obserwowane relacje intensywności pasm rozciągających drgań OH i OD, w ich zakresach długo- i krótkofalowych.

Badania własności układów molekularnych z wiązaniami wodorowymi i samej natury wiązań wodorowych, oraz próby teoretycznego opisu tych oddziaływań trwają od ponad stu lat. Wynika to z faktu, iż oddziaływania te mają fundamentalne znaczenie dla układów biologicznych, ale również determinują własności wielu substancji nieorganicznych. Stąd szerokie zainteresowanie oddziaływaniami wodorowymi ze strony zarówno fizyków, chemików, jak i biologów. Temat podjęty przez Panią Garbacz jest więc jak najbardziej aktualny i istotny z punktu widzenia wielu dziedzin nauk przyrodniczych. Ciągłe bowiem brak jest w pełni zadowalającego modelu tych oddziaływań i kompleksowego opisu struktur i dynamiki układów molekularnych, w których odgrywają one istotną rolę. Szczególne duże

problemy napotyka wyjaśnienie złożonej struktury widm molekularnych fazy stałej, której to fazie Doktorantka poświęca główną uwagę.

Przedstawiona do recenzji praca jest wynikiem kontynuacji niezwykle owocnych i cenionych w świecie badań eksperymentalnych i teoretycznych układów z wiązaniami wodorowymi prowadzonych w grupie Profesora Henryka Falkusa. Pani Aleksandra Garbacz umiejętnie korzysta z dotychczasowego dorobku zespołu i wnosi cenny wkład w jego osiągnięcia.

Praca doktorska jest obszerna - 196 stron tekstu, ilustrowanego wieloma wykresami widm wibracyjnych (podczerwonych i ramanowskich), wzorami molekuł i rysunkami struktur krystalicznych oraz zawierającego liczne odnośniki literaturowe (172 pozycji). Całość podzielona jest na 13 rozdziałów (w tym spis literatury) i rozpoczyna się wstępem zawierającym ogólną charakterystykę wiązań wodorowych, ich klasyfikację i przykłady układów molekularnych, w których odgrywają one istotną rolę. Następnie Autorka krótko przedstawia stosowane przez siebie eksperymentalne metody badawcze (spektroskopia podczerwieni i Ramana oraz dyfrakcja rentgenowska). W kolejnym rozdziale dość skrótowo omawia modele teoretyczne próbujące wyjaśnić strukturę widm wibracyjnych układów z wiązaniem wodorowym (w tym model silnego sprzężenia, z którego korzysta przy analizie teoretycznej danych doświadczalnych) oraz opisuje zjawiska i procesy znajdujące odzwierciedlenie w strukturze widm podczerwonych kryształów molekularnych (sprzężenie Davydowa, rezonans Fermiego, a także efekty wynikające z podstawienia protonów deuterami). Szczegółowszego uzupełnienia tych informacji dokonuje w trakcie analizy danych eksperymentalnych, w dalszej części pracy.

Rozdział 3 pracy zawiera zdefiniowanie celów poznawczych, jakie Pani Aleksandra postawiła sobie rozpoczynając i rozwijając badania nad układami z cyklicznymi trimerami i tetramerami, powiązanymi oddziaływaniem wodorowym. Autorka wskazuje w nim na zaobserwowane wyraźne różnice kształtów widm w obszarze pasm drań ν_{X-H} i ν_{X-D} związków, w których występują duże układy π -elektronowe bezpośrednio związane z mostkiem wodorowym i tych, które posiadają niewielkie grupy π -elektronowe. Przejawy takiego znaczącego wpływu struktury elektronowej całej molekuly na jej oddziaływania wodorowe z sąsiednimi molekułami grupa Prof. Falkusa wykazała już wcześniej w przypadku cyklicznych dimerów kwasów karboksylowych. Pod koniec rozdziału Doktorantka sformułowała szereg pytań, związanych z tym problemem, ale również z procesem samoorganizacji izotopowej H/D obserwowanej w fazie krystalicznej badanych substancji. I chociaż zapewne niektóre z tych pytań pojawiły się w trakcie rozwoju badań, to ich sprecyzowanie pozwoliło zmodyfikować wybór związków do badań i wyznaczyło ostateczną koncepcję pracy.

To część pracy zawiera również zwięzłe wprowadzenie do tematyki wiązań wodorowych i spektroskopii wibracyjnej, stosowanej jako narzędzie ich badań. Zarówno treść, jak i sposób omówienia poszczególnych zagadnień nie budzą zastrzeżeń, chociaż kilka sformułowań wymaga komentarza. I tak:

- zamieszczone na str. 19 zdanie: „Zaistniała konieczność wprowadzenia w życie nowej idei, opartej na sprzężeniu położonych i nakładających się orbitalni π molekuł, a nie sprzężonych przez przestrzeń, jak we wcześniej omówionych przypadkach”, jest niezrozumiałe;
- rozdział 1.6, dotyczący ciężkiej wody, jest ciekawy, ale nie jest bezpośrednio związany z prowadzonymi badaniami;
- rozdział 1.7 („Energia wiązania wodorowego”) zawiera informacje, które w dalszej części pracy nie są nigdzie wykorzystywane;
- również rozdział 1.9, w którym Autorka wymienia metody eksperymentalne używane w badaniach wiązań wodorowych, jest moim zdaniem zbędny;
- zamieszczone na str. 31 zdanie: „Drugim warunkiem absorpcji jest zmiana momentu dipolowego molekuly podczas określonego drgania normalnego”, zawiera niepoprawne stwierdzenie;
- ostatni akapit na str. 31 niesie w sobie również nie do końca poprawną treść;
- zamieszczone na stronie 33 zdania, zaczynające się od słów: „Obecności pasm absorpcyjnych...” i „Natomiast różnego rodzaju wiązania podwójne ...”, są zbyt kategoryczne i przez to nie w pełni prawdziwe;
- w następnym zdaniu na stronie 33 używa Autorka niefortunnego określenia „widma rzeczywiste”;
- stwierdzenie zawarte w pierwszym zdaniu na stronie 34 („W fazie stałej...”), a dotyczące izomerów, jest w ogólności błędne;
- pierwsze zdanie, w trzecim akapicie str. 34: „Te pozornie niewielkie różnice niosą za sobą znaczące konsekwencje widoczne w strukturze pasm oscylacyjnych w podczerwieni” – nie wiadomo, do jakich zmian się odnosi;
- ostatni akapit na str. 37 i następny na str. 38 zawierają ogólne stwierdzenia dotyczące intensywności pasm ramanowskich i podczerwonych, które nie są przez Autorkę wykorzystywane w analizie danych eksperymentalnych, a zatem są nieistotne dla treści pracy, dodatkowo w pierwszym zdaniu tego tekstu odwrócona jest relacja przyczyna-skutek (zmiana polarności wiązania skutkuje zmianą intensywności pasm, a nie odwrotnie);
- na str. 38 przedostatnie zdanie: „Obrazy dyfrakcyjne powstają w wyniku niezwykle subtelnego oddziaływania promieni X z chmurami elektronowymi atomów, ...”, brzmi strasznie, bowiem nie ma w przyrodzie „niezwykle subtelnych oddziaływań”;
- na str. 39 w ostatnim akapicie zawarte jest określenie „drastyczne obniżenie temperatury”, które sugeruje konieczność nagłego obniżenia temperatury substancji w celu uzyskania dokładniejszych informacji o strukturze kryształu;
- znajdujące się na str. 40 określenie „separacja Borna-Oppenheimera” odnosi się zapewne do przybliżenia Borna-Oppenheimera;
- str. 44 zawiera w ostatnim akapicie zdanie, które jest całkowicie zbędne: „Najbardziej powszechnym zjawiskiem, jakie ma miejsce w całej przyrodzie ożywionej, jest zjawisko oddziaływania międzymolekularnego.”;

Wymienione uwagi czynię z racji obowiązku recenzenta, podkreślając, że zauważone nieścisłości i sformułowania nie mają istotnego wpływu na poprawność informacji naukowych zawartych w tzw. wstępie teoretycznym pracy.

Najobszerniejszą część pracy stanowią rozdziały 5-6. Zawierają one szczegółową analizę porównawczą kształtu widm podczerwonych przeprowadzoną dla zakresów drgań rozciągających ν_{X-H} i ν_{X-D} . Poprzedza je krótki rozdział 4, w którym Autorka podaje wymogi, jakie stały u podstaw doboru związków oraz zamieszcza zwięzły opis metodyki pomiarów widm transmisyjnych w podczerwieni. Omówienie każdej badanej substancji rozpoczyna się krótką charakterystyką jej budowy krystalicznej (dokonaną w oparciu o dane literaturowe). Następnie Autorka szczegółowo omawia obserwowane zmiany kształtu zarejestrowanych przez siebie widm podczerwonych, przy czym odbywa się to według tego samego schematu: (1) opis wstępnych badań spektroskopowych, obejmujących analizę widm roztworów i próbek polikrystalicznych zmierzonych techniką pastylek KBr w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu, (2) charakterystyka widm temperaturowych (temp. pokojowa i ciekłego azotu) monokryształów zmierzonych w świetle spolaryzowanym (dla dwóch wzajemnie prostopadłych polaryzacji), (3) omówienie wpływu rozcieńczenia izotopowego (zastąpienia protonów deuterami w mostkach wodorowych) na kształt widm spolaryzowanych, zmierzonych w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu. Zamieszczone wykresy proszkowych widm IR uzupełniają widma ramanowskie zmierzone dla zakresu drgań rozciągających C-H.

Ta część pracy dostarcza najistotniejszych informacji o badanych substancjach i z tego powodu nie dziwi skrupulatność, z jaką Autorka omawia poszczególne widma. Na bieżąco, analizując kształt widm i porównując je między sobą, wyciąga wnioski odnośnie mechanizmów wpływających na strukturę kryształów i oddziaływań wodorowych. Wnioski są dobrze umotywowane i klarownie sformułowane. Znajdują one silną podbudowę w przeprowadzonej przez Panią Garbacz analizie teoretycznej kształtów pasm, przeprowadzonej przy użyciu modelu silnego sprzężenia i przy uwzględnieniu mechanizmów oddziaływania typu TH i SS (rozdział 9). Pragnę poczynić kilka uwag ogólnych i zadać kilka pytań odnoszących się do zagadnień poruszonych w wyżej wymienionych rozdziałach, a mianowicie:

- 1) Omawiając poszczególne widma badanych związków Autorka używa terminu „gałęzi spektralne”, wiążąc je z pasmami, których ewolucja temperaturowa przebiega w różny sposób i których obecność i intensywność na widmach wynika z odmiennych reguł wyboru. Niestety nie określiła Ona w przejrzysty sposób, jakie są kryteria definiujące podawane granice spektralne poszczególnych „gałęzi”.
- 2) Autorka porównuje intensywności pasm „gałęzi”, lecz nie wiadomo czy pisze o intensywnościach w maksimum, czy integralnych. Z kontekstu wynika, że nie dokonuje porównań wartości liczbowych, lecz ocenia zmiany intensywności raczej jakościowo, a nie ilościowo. Dlaczego jednak wyznaczając granice „gałęzi”, nie oblicza intensywności integralnych? Zaproponowane przez Nią podejście sprawia bowiem, że trudno jednoznacznie ocenić stwierdzenia typu „nasuwa się przypuszczenie o znaczącym

wpływie temperatury na strukturę i charakter widm”, które kilkakrotnie pojawia się w tekście (np. str. 91).

- 3) Wiele widm przedstawionych na rysunkach wykazuje ujemne wartości absorbancji w pewnych zakresach. Czym to jest spowodowane?
- 4) Zamieszczone na wykresach widma Ramana, w myśl uwag poczynionych w tekście, mają umożliwić wskazanie pasm pochodzących od drgań rozciągających drgania C-H, na które pasma pochodzące od drgań OH asocjatów zachodzą. Niestety Autorka nigdzie nie komentuje tych widm i nie do końca wiadomo, w jaki sposób znajomość widm Ramana pomogła Jej w analizie widm podczerwonych.
- 5) Porównując analizowane widma różnych związków, Pani Aleksandra Garbacz wielokrotnie używa sformułowania, iż mają się one do siebie jak lustrzane odbicia, co sugeruje duże podobieństwo ich kształtu, podczas gdy chodzi jedynie o odwrócenie proporcji intensywności gałęzi długo- i krótkofalowej. Termin ten może być używany, tylko powinien być wcześniej dobrze zdefiniowany.
- 6) Brak w pracy informacji o grubości badanych próbek krystalicznych, a przecież efekty oddziaływań powierzchniowych mogą mieć wpływ na strukturę. Czy badając różne kryształy tej samej substancji obserwowała różnice wynikające ze sposobu przygotowania próbki?
- 7) Czy Autorka starała się uzyskać informacje o orientacji badanych kryształów względem płaszczyzny okienek? Pozwoliłoby to na wyznaczenie orientacji kierunku wektora polaryzacji światła względem osi krystalograficznych.

Zauważyłem poza tym kilka drobnych uchybień, które z obowiązku wymieniam:

- zamieszczony na str 65 rysunek kriostatu jest zupełnie zbędny;
- na str. 68, w końcu pierwszego akapitu Autorka podaje wniosek dotyczący 3,5-Ph₂Pz, a mówiący o powstawaniu trimerów w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika, który w mojej ocenie jest słabo umotywowany;
- na str. 72, w ostatnim zdaniu, mowa jest o braku zmian w kształcie widm w zakresie rozciągających drgań protonowych i deuterowych zachodzących ze wzrostem rozcieńczenia H/D, ale Autorka nie przedstawia widm mierzonych w funkcji rozcieńczenia i nie precyzuje, o jakim stopniu rozcieńczenia próbki badała;
- na stronie 80, analizując widma 4-metylo-1,2,4-triazol-3-tionu Autorka stwierdza, że w niepolarnych rozpuszczalnikach molekuly związku formują centrosymetryczne dimery, ale nie popiera tego argumentami, ani nie odwołuje się do literatury;
- nie jest jasne, co Autorka rozumie pod pojęciem „efekty polaryzacyjne pierwszego rodzaju”, które to określenie znalazło się w podrozdziale 5.4.2.3 na str. 107;
- sądzę, że zamieszczone na str. 115 stwierdzenie: „Świadczy to o występowaniu cyklicznych trimerów wiązań wodorowych tego związku, zarówno w roztworze niepolarnego rozpuszczalnika, jaki w fazie krystalicznej”, jest zbyt kategoryczne, wobec poprzedzających je argumentów;

- znajdujące się na str. 118 zdanie: „, Dodatkowo, na podstawie otrzymanych wyników badań, w dalszym ciągu obserwuje się w widmach efekty wibracyjnych oddziaływań ekscytonowych pomiędzy sąsiednimi wiązaniami wodorowymi”, jest niezrozumiałe;
- zamieszczone na str. 120 widma spolaryzowane próbki polikrystalicznej wydają się zbędne, gdyż nie jest jasny cel, w jakim je zmierzono.

Rozdział 8 pracy stanowi podsumowanie badań eksperymentalnych, które to podsumowanie opiera się na szczegółowych wnioskach poczynionych w trakcie omawiania poszczególnych substancji, ale, co cenne, zawiera również bardziej ogólne wnioski dotyczące oddziaływań wodorowych w cyklicznych układach trimerów i tetramerów. Podsumowanie części eksperymentalnej jest zwarte, ale Autorka umiejętnie uwypukla najistotniejsze rezultaty badań. Wskazuje na rolę mechanizmów „tail-to-head” (TH) i „side-to-side” (SS) w kształtowaniu widm poszczególnych kryształów, szczególną uwagę zwracając na zmiany ich udziałów spowodowane obniżaniem temperatury. Wiąże to przekonująco z cechami budowy elektronowej molekuł, a szczególnie z obecnością, rozmiarami i pozycją grup π -elektronowych w ich strukturze. Szczególną uwagę zwraca na oksym cykloheksanonu, który stanowi przykład związku, w którym ujawniają się cechy mechanizmów sprzężeń ekscytonowych między wiązaniami wodorowymi, charakterystycznych dla związków posiadających duże i małe ugrupowania π -elektronowe.

Dopełnieniem badań eksperymentalnych są rozważania teoretyczne zawarte w rozdziałach 9-11. Oparte są one o rozwijany w grupie Profesora Henryka Flakusa model silnego sprzężenia, w którym sprzężenia ekscytonowe w wibracyjnym stanie wzbudzonym zachodzą za pośrednictwem mechanizmu TH lub SS. Model ten uwzględnia wpływ temperatury na układ poprzez uzależnienie wag statystycznych każdego z procesów od czynnika Boltzmanna. Odpowiedni dobór parametrów modelu umożliwił Doktorantce uzyskanie teoretycznych widm, których kształt i zmiany temperaturowe odpowiadają obserwowanym zachowaniom widm eksperymentalnych badanych związków. Podejście takie, mimo że nie prowadzi do bezpośredniego dopasowania widm teoretycznych do widm doświadczalnych, umożliwia wskazanie, który z mechanizmów oddziaływań ekscytonowych odgrywa decydującą rolę w określeniu kształtu widm i jak relacje między mechanizmami zmieniają się z temperaturą. Obliczenia modelowe prowadzone były zarówno dla pasm ν_{X-H} , jak i ν_{X-D} i dostarczyły dodatkowych argumentów na poparcie wniosków poczynionych z analizy danych doświadczalnych.

Zawarte w rozdziale 11 wykresy widm uzyskanych z modelu zostały porównane z wykresami widm eksperymentalnych, ale niestety rysunki pozbawione są jakiegokolwiek komentarza, w którym zawarta byłaby analiza najistotniejszych podobieństw i różnic między modelem a eksperymentem. Dodatkowo brak w tekście uzasadnienia wartości przyjętych parametrów modelu, a co gorsza również opisu ich fizycznego znaczenia (wcześniej Autorka podała jedynie interpretacje parametru b_H). Czytelnikowi pozostaje sięgnięcie do literatury i wiara, że są to najlepsze z możliwych parametrów upodabniające widma teoretyczne do doświadczalnych. Z drugiej strony należy podkreślić, że kształt widm teoretycznych uzyskany

dla poszczególnych związków dobrze odzwierciedla cechy widm eksperymentalnych, co świadczy o bardzo dobrej „jakości” i „elastyczności” modelu.

Rozdział 12 pracy zawiera podsumowanie ze zwięźle sformułowanymi wnioskami, które odnoszą się do wymienionych we wstępie problemów badawczych i wysuniętych tez. Bardzo przekonująco Pani Joanna Garbacz, na podstawie szczegółowej i poprawnej analizy widm, określa wpływ mechanizmów TH i SS na kształt widm cyklicznych trimerów i tetramerów związanych wiązaniem wodorowym. Wykazuje na istotne różnice w temperaturowym zachowaniu związków zawierających w swojej strukturze duże i małe układy π -elektronowe połączone bezpośrednio z mostkiem wodorowym. Równie sprawnie przeprowadza charakterystykę zjawiska samoorganizacji izotopowej H/D i wykazuje, że cykliczny trimer jest układem granicznym dla obsadzenia cyklu jednakowymi izotopami. Udowadnia również, że obsadzenie mostków wodorowych w układach cyklicznych tetramerów i wyższych merów uzależnione jest w istotny sposób od obecności w strukturze molekuł fragmentów z elektronami π . Na końcu rozdziału Autorka zamieszcza wypunktowane zdania, które, poza ostatnim są raczej opisem wykonanych badań, niż osiągniętych celów poznawczych.

Wnioski dotyczące samoorganizacji izotopowej w cyklicznych trimerach i tetramerach uważam za najistotniejsze osiągnięcie pracy doktorskiej Pani Aleksandry Garbacz. Autorka dobrze poradziła sobie obszernym materiałem eksperymentalnym i przeprowadziła staranną analizę danych. Klarownie przedstawiła argumenty przemawiające za postawionymi tezami oraz zwięźle sformułowała poprawne wnioski. Na podkreślenie zasługuje również dobrze sformułowana koncepcja pracy i odpowiedni, stosowny do tez, dobór związków poddanych badaniom.

Pod względem redakcyjnym praca jest wykonana starannie i zawiera jedynie nieliczne błędy stylistyczne. Kolejność rozdziałów jest prawidłowa i podporządkowana potrzebom analizy danych eksperymentalnych. Jedynym mankamentem są niektóre, niemal identyczne sformułowania powtarzane w trakcie analizy kolejno przedstawianych danych doświadczalnych. Wykresy widm są czytelne, ale mogłyby być wykonane w większej rozdzielczości. Pewne zastrzeżenia budzą natomiast rysunki struktur krystalicznych badanych związków – w niektórych przypadkach przedstawione projekcje są zbyt małe, co utrudnia ich percepcję. Mankamenty te nie wpływają jednak na moją wysoką ocenę całości pracy.

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny praca odpowiada w pełni wymogom stawianym pracom naukowym na stopień doktora, dlatego przedkładam Radzie Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach wniosek o dopuszczenie Pani mgr Aleksandry Garbacz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

