

Dr hab. Marek Boczar

Kraków, 20.04.2017

Wydział Chemii

Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

ul. Ingardena 3

30-060 Kraków



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Recenzja rozprawy doktorskiej **mgr Anny Doroty Polasz** „*Temperaturowo zależne efekty dichroizmu liniowego w widmach w podczerwieni kryształów molekularnych, zawierających w sieciach krystalicznych łańcuchy wodorowo związanej molekuł*” przygotowanej pod opieką prof. dra hab. Henryka Teodora Flakusa na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego.

Wydział Chemii

Oceniana rozprawa przedstawia wyniki badań temperaturowo zależnych efektów dichroizmu liniowego w widmach IR w wybranych kryształach molekularnych. Kształt pasm IR wiązań wodorowych jest przedmiotem wielu badań, tak więc zaproponowana tematyka jest jak najbardziej aktualna. Kształt pasm wiązań wodorowych zależy od bardzo wielu czynników, zatem próby wyjaśnienia pewnych obserwowanych nietypowych efektów są jak najbardziej potrzebne. Problem zaproponowania modelu, który łączyłby w sobie w jedną spójną całość dotychczas stosowane modele i proponował nowe podejście do zagadnienia, jest zadaniem skomplikowanym i trudnym w realizacji. Wynika to z samej wielkości opisywanego układu i wielości oddziaływań występujących w kryształach, determinowanych przez chociażby sposób upakowania cząsteczek w komórce elementarnej. Wymaga to wyjścia poza standardowe metody stosowane dotychczas.

W przedstawionej rozprawie skupiono się na aspektach związanych z opisem oddziaływań pomiędzy drganiami rozciągającymi X-H w obrębie nieskończonego łańcucha wiązań wodorowych i oddziaływań pomiędzy drganiami rozciągającymi wiązania X-H z sąsiadujących nieskończonych łańcuchów wiązań wodorowych, obecnych w kryształach. Dla obydwu typów oddziaływań Autorka zaproponowała i przedstawiła rozwiązania, które są najważniejszymi wynikami niniejszej rozprawy.

Zaproponowana teoria ekscytonowa przewiduje, że dla łańcuchowych układów wiązań wodorowych na kształt obserwowanego pasma drgań

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

rozciągających wiązanie X-H wpływają najsilniejsze oddziaływania ekscytonowe (elektron - fonon) w stanach wzbudzonych drgania rozciągającego X-H, które obejmuje wszystkie nierównocenne translacyjnie wiązania wodorowe w komórce elementarnej. Autorka zaproponowała istnienie dwóch typów specyficznych, konkurujących oddziaływań, nazywanych „bok-do-boku” i „ogon-do głowy”, skrótowo oznaczanych odpowiednio SS i TH. Za mechanizm typu SS odpowiadają oddziaływania pomiędzy częściowo niezależnymi parami wiązań wodorowych. Każda z takich par jest złożona z dwóch mostków należących do sąsiadujących ze sobą łańcuchów. Autorka postuluje, że tego typu oddziaływania odgrywają znaczącą rolę w interpretacji widm IR dla wyższych temperatur. Natomiast za mechanizm typu TH odpowiadają oddziaływania propagowane przez labilne elektrony z orbitali π pomiędzy sąsiadującymi w łańcuchu wiązaniami wodorowymi. Występowanie tego efektu jest możliwe jedynie pod warunkiem, że drgania rozciągające X-H w sąsiadujących łańcuchach są symetryczne. W konsekwencji generowany jest prąd elektronowy oscylujący wzdłuż każdego z łańcuchów. Sprzężenie tego typu obserwowane jest wyłącznie w niskich temperaturach, gdyż wzrost amplitudy drgań jąder anihiluje prąd elektronowy. Zaproponowana zmiana mechanizmu oddziaływania wywołana temperaturą tłumaczy wzrost intensywności długofalowej części pasma wiązania wodorowego obserwowanego w niskich temperaturach i występowanie silnych efektów dichroizmu liniowego. Natomiast jeżeli cząsteczki tworzące łańcuchowe wiązanie wodorowe nie dysponują labilnymi elektronami wtedy wraz z obniżeniem temperatury obserwuje się jedynie wyostrenie i zwężenie pasma. Autorka zaproponowała zastosowanie wyżej wymienionych mechanizmów do wyjaśnienia temperaturowej zależności kształtu spolaryzowanych liniowo pasm IR w obszarze drgań X-H. W pracy przedstawiono interpretację widm: 2-fenylimidazolu i 4-fenylimidazolu, diamidów kwasu tereftalowego, 1,2,4-triazolu, 3-metylo-2-oksindolu, 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu, kwasu 3,4-dimetoksyfenylooctowego, estru metylowego bistereftaloilo-bis-glicyny, estru metylowego bistereftaloilo-bis- β -alaniny, estru metylowego kwasu tereftaloilo-bis-4-aminobutanowego i estru metylowego kwasu tereftaloilo-bis-6-aminoheksanowego. Dla niektórych związków wykonano obliczenia teoretycznych konturów pasm dla indywidualnych oddziaływań ekscytonowych.

Rozprawa doktorska mgr Anny Doroty Polasz liczy ponad 180 stron, składa się z 10 rozdziałów. Wyraźnie wydzielony został wstęp (Rozdziały I i II), zawierający podstawowe informacje o właściwościach układów z wiązaniami wodorowymi, opis metod badań układów z wiązaniami wodorowymi oraz modele teoretyczne opisu wiązań wodorowych. W Rozdziale III, Autorka przedstawiła cel pracy doktorskiej i zastosowane metody badawcze. W sposób przekonujący i przemyślany pokazany został wybór układów modelowych do badań spektroskopowych. Kolejne rozdziały przedstawiają wyniki badań kolejno: kryształów 1,2,4-

triazolu i 3-metylo-2-oksindolu (Rozdział IV), 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu i kwasu 3,4-dimetoksy-fenylooctowego (Rozdział V), 2-fenyloimidazolu i 4-fenyloimidazolu (Rozdział VI), pirazolu i chinolin-2(1H)-onu (Rozdział VII), 4-tiopirydonu (Rozdział VIII), diamidów kwasu tereftalowego (Rozdział IX). Rozdział dziesiąty, błędnie opisany jeszcze raz jako dziewiąty, zawiera modelowanie kształtu pasm IR wiązań wodorowych badanych związków z wykorzystaniem zaproponowanych modeli oddziaływań SS i TH oraz omówienie uzyskanych wyników i podsumowanie pozwalające całościowo spojrzeć na najważniejsze dokonania i wyniki pracy doktorskiej. Bibliografia liczy ponad 200 pozycji i jest dobrze dobrana do tematyki pracy.

Dwa pierwsze rozdziały zawierają omówienie klasyfikacji wiązań wodorowych ze względu na ich geometrię, charakterystykę własności wiązań wodorowych ze względu na ich moc oraz wpływ obecności wiązań wodorowych na własności fizykochemiczne układów. W rozdziale drugim, omówione zostały metody badania wiązań wodorowych stosowane w badaniach wykonane przez Autorkę. Omówione zostały metody badania z wykorzystaniem spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni, spektroskopii rozproszenia ramanowskiego oraz rentgenowska analiza strukturalna. W rozdziale tym, omówione zostały również teorie jakościowe i ilościowe kształtu pasma IR drgań rozciągających X-H w układach z wiązaniami wodorowymi. W szczególności omówiono klasyczną teorię Witkowskiego-Maréchała rozszerzoną o analizę wpływu rezonansu Fermiego i sprzężenia Davydowa. Omówiona została również krótko teoria relaksacji fazowej Robertsona i Yarwood'a. Opisana została również teoria relaksacyjna Henri-Rousseau i Blaise'a, która jest rozwinięciem klasycznego modelu Witkowskiego i Maréchała. W sposób dość dokładny została omówiona ekscytonowa teoria kształtu pasma IR wiązania wodorowego w zastosowaniu do interpretacji spolaryzowanych widm IR kryształów z wiązaniami wodorowymi. Następnie Autorka omawia oryginalną teorię kształtu pasma IR wiązań wodorowych zaproponowaną przez H. Flakusa. Podstawą tej teorii, pierwotnie zastosowaną do interpretacji widm w podczerwieni układów z dimerami cyklicznymi, jest łamanie oscylacyjnych reguł wyboru. Rozwinięciem tego modelu jest uwzględnienie oddziaływań ekscytonowych pomiędzy wiązaniami wodorowymi w stanie wzbudzonego protonowego drgań rozciągających. Zaproponowane dwa konkurujące ze sobą typy oddziaływań, nazwane przez Autorów jako bok-do-boku i ogon-do-głowy mają tłumaczyć temperaturowe efekty obserwowane w spolaryzowanych widmach IR układów z wiązaniami wodorowymi. Omówiono również zaproponowane zjawisko samoorganizacji izotopowej H/D.

Kolejne rozdziały opisujące uzyskane wyniki doświadczalne charakteryzują się przejrzystym układem prezentacji wyników. Dla wszystkich badanych związków pokazana została struktura kryształów molekularnych, która pochodzi z bazy danych CCDC lub została

rozwiązana przy współudziale Autorki. Dla każdego z przedstawionych związków prezentowanych w rozdziałach IV do IX przeanalizowane zostały efekty temperaturowe obserwowane w widmach IR polikrystalicznych próbek i efekty temperaturowe w spolaryzowanych widmach monokryształów. Przeprowadzona została dyskusja obserwowanych efektów temperaturowych i efektów dichroizmu liniowego w spolaryzowanych widmach IR badanych kryształów molekularnych. W wybranych rozdziałach, Autorka przedstawiła interpretację innych efektów, np. sprzężenia Davydowa w Rozdziale V.

Od strony technicznej i językowej praca napisana jest starannie. W ocenianej pracy napotkałem pewną ilość błędów językowych, stylistycznych i edytorskich, które pomijam w recenzji, chociaż błędna numeracja rozdziałów pozostawia pewien niedosyt. Mam natomiast kilka uwag merytorycznych: w Rozdziale I pracy można zauważyć pewne sprzeczności: na stronie 27 Autorka pisze „podwyższenie temperatury topnienia zwykle nie jest tak wyraźne jak podwyższenie temperatury wrzenia”. Zdanie to pozostaje w sprzeczności z danymi przedstawionymi w Tabeli 1.6.1 i 1.6.2. Ponadto użycie na stronie 27 określenia „temperatura parowania” chyba nie jest najszcześniejsze. Co oznacza stwierdzenie znajdujące się na str. 36: „Drgania normalne są najważniejszym rodzajem drgań układów związanych wodorowo, gdyż to dzięki nim powstają charakterystyczne pasma w widmach w podczerwieni”. Określenie „drgania normalne” obowiązuje jedynie w przypadku przybliżenia harmonicznego. Czy zatem drgania anharmoniczne nie są odpowiedzialne za powstawanie w widmach pasm absorpcyjnych? Na stronie 39 można przeczytać: „Foton $h\nu_0$ nie pasuje do różnicy energii pomiędzy dwoma stanami i molekula po oddziaływaniu z promieniowaniem powraca na ten sam poziom oscylacyjny”. O ile mi wiadomo, rozproszenie ramanowskie i rayleighowskie jest efektem procesu dwufotonowego: absorpcji i natychmiastowej emisji promieniowania.

Powyższe wybrane technicznie i merytorycznie uwagi nie mają większego znaczenia dla mojej pozytywnej całościowej oceny pracy, otrzymanych wyników i ich prezentacji. Chciałbym jednak otrzymać odpowiedzi na kilka niewyjaśnionych w pracy zagadnień.

- 1) Na str. 65 można przeczytać: „Co ciekawe stężenie dimerów „HD” jest tak małe, że obecności tego typu połączeń nie można wykryć wykorzystując metody spektroskopowe”. Czy aby na pewno?
- 2) W zaproponowanym mechanizmie SS brane są pod uwagę oddziaływania pomiędzy wiązaniami X-H znajdującymi się w sąsiednich łańcuchach mostków wodorowych. Jaka jest odległość pomiędzy tymi wiązaniami? Czy brany był pod uwagę kierunkowy charakter oddziaływania?

- 3) W najciekawszym rozdziale 10.2 przedstawiono wyniki modelowania kształtu konturów pasm IR drgań rozciągających X-H. Zaproponowany model uwzględnia konkurencyjny charakter oddziaływań SS i TH, czy w modelu parametry sprzężeń szacowane były w jednym zagadnieniu równocześnie czy też rozłącznie?
- 4) Na jakiej podstawie przyjęto za każdym razem taką samą wartość częstości drgań mostka wodorowego? Czy wykonane zostały widma w dalekiej podczerwieni lub czy do określenia częstości tego drgania wykorzystano widmo Ramana w zakresie niskich częstości?

W podsumowaniu chcę stwierdzić, iż recenzowaną rozprawę doktorską mgr Anny Doroty Polasz oceniam pozytywnie. Podjęty przez doktorantkę program badawczy dotyczy tematyki o podstawowym znaczeniu dla zrozumienia mechanizmu powstawania charakterystycznych pasm absorpcyjnych w widmie IR układów związanych wodorowo. Na podkreślenie zasługuje duża ilość pracy włożonej w część eksperymentalną niniejszej rozprawy.

Mgr Anna Dorota Polasz wykazała się dużą wiedzą ogólną oraz biegłością w wykorzystaniu spektroskopii w podczerwieni w badaniach układów zawierających wiązania wodorowe oraz przeprowadzania wnikliwej analizy i opracowania otrzymanych wyników. Świadczy to o dobrym przygotowaniu doktorantki do efektywnego prowadzenia pracy naukowej. Wyniki przedstawione w pracy zostały jakiś czas temu opublikowane w postaci pięciu artykułów w *Acta Crystallographica*, *Spectrochimica Acta* i *Chemical Physics Letters*.

W mojej ocenie ilość i jakość otrzymanych wyników w zupełności spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Nie mam więc wątpliwości, że rozprawa mgr Anny Doroty Polasz spełnia warunki określone w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie autorki do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.


Marek Boczar