

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Klaudii Nowakowskiej pt.: "Otrzymywanie i charakterystyka strukturalna nowych wieloskładnikowych materiałów krystalicznych opartych na komponentach organicznych o wysokiej symetrii."

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Klaudii Nowakowskiej dotyczy projektowania, syntezy i analizy struktury kryształów molekularnych zbudowanych z komponentów organicznych o wysokiej symetrii. Praca została wykonana w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej Zakładu Krystalochemii i Krystalofizyki Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem promotora prof.dr hab. Wiesława Łasochy i promotora pomocniczego Marcina Koziela.

Temat jest motywowany możliwością kontroli symetrii syntezowanych kryształów i ich elektrycznych, magnetycznych i optycznych właściwości. Celem pracy było otrzymanie i charakterystyka strukturalna nowych, wieloskładnikowych materiałów funkcjonalnych, opartych na wysokosymetrycznych komponentach organicznych. W ramach pracy wykonano syntezy 9 materiałów i scharakteryzowano ich struktury. O ile w charakteryzacji brak jest informacji o pełnieniu przez te materiały innych funkcji niż konstrukcyjne, czego zwykle wymaga się od materiałów funkcjonalnych, to w opisie motywacji wymienia się dwa związki zawierające melaminę w strukturze, które są rezultatem wcześniejszych badań (praca dyplomowa autorki), i które wykazują właściwości magnetyczne.

Praca dotyczy zagadnień leżących na pograniczu chemii i fizyki a operuje metodologią szeroko pojętej krystalografii obejmując takie zagadnienia jak rozwiązywanie złożonych struktur molekularnych zarówno z obrazów monokrystalicznych jak i proszkowych. Interpretacja krystalograficzna struktur obejmuje stosunkowo nowe zagadnienia jak analiza powierzchni Hirshfelda czy analiza topologiczna w terminologii teorii grafów. Dyskusję prowadzono w odniesieniu do pokrewnych struktur obecnych w Cambridge Structural Database (CSD). Praca obejmuje 132 strony tekstu uzupełnione spisem skrótów i symboli, wykazem rysunków (75) i tabel (24) oraz spisem literatury (124 pozycje) i opisem dorobku naukowego autorki. Pierwsze 55 stron zajmuje opis podstaw teoretycznych i metodycznych opisywanych zagadnień i stosowanych technik. Następnie autorka wyjawia swoją motywację do podjęcia omawianych zagadnień oraz cel pracy. Kolejne 60 stron pracy prezentuje część doświadczalną oraz wyniki wraz z ich dyskusją.

Niewątpliwie obszar poruszanych zagadnień jest szeroki i wymagał od doktorantki nauczania się szeregu metod z wielu obszarów nauki, wykraczających poza podstawową

chemię. Doktorantka wydaje się poruszać po tych obszarach dość swobodnie jednak w tekście nie ustrzegła się długiego szeregu niejasności, błędów formalnych, językowych czy niekonsekwencji. Z obowiązku recenzenta listuję je poniżej:

- Str.2, l.3 od dołu: oddziaływania elektrostatyczne są oddziaływaniami przyciągającymi (?) ...
- Str.3, l.6: kąt pomiędzy dipolem a ładunkiem punktowym (?)... źle zdefiniowany aby anergia przy wiązaniu była ujemna.
- Str.3 dół: Oddziaływania typu 1 (jak na rysunku) odpowiadają kątowi=90 st. i energia jest dodatnia - brak wiązania ! W przypadku typu 2, kąt jest równy 180 st i energia jest ujemna - wiązanie !
- Str.5, rozdz.1.2.5: oddz. jądro- spolaryzowana chmura elektronowa to oddziaływanie jon-dipol z energią zależną od r jak $1/r^2$, podczas gdy oddziaływanie Van der Waalsa (część izotropowa) jest zwykle przybliżane modelem potencjałów Lennarda-Jonesa i przyjmuje się, że zależy od r jak $1/r^6$. Przyjmuje się, że jest sumą oddziaływań dyspersyjnych Londona, oddziaływań między dipolami (lub multipolami) i dipol-dipol indukowany.
- Str.9, Tabela 2: 222 powinno odpowiadać $2\|x,2\|y,2\|z$, podobnie jak $mm2$ odpowiadać dodatkowo płaszczyźnie odbiciowej m prostopadłej do osi z . Grupa punktowa 422 powinna odpowiadać $4\|z,2\|x$ i osi dwukrotnej 2 wokół kierunku $[110]$. Analogicznych uzupełnień wymaga grupa $4mm, -42m$ i $4/mmm$. Grupa 622 odpowiada dodatkowo osi dwukrotnej 2 wokół kierunku $[1-10]$. Analogicznych uzupełnień wymagają grupy $6mm, -6m2, 6/mmm$. Zamiast grupy $m3$ przyjmuje się grupę $m-3$ (sieć układu regularnego). W grupach 432, $43m, m-3m$ (nie $m3m$) brak opisu trzeciego elementu symetrii związanego z kierunkiem $[110]$. Poza tym kierunki są błędnie oznaczane nawiasami $\langle \rangle$, podczas gdy konwencjonalnie oznacza się je nawiasami kwadratowymi $[]$.
- Str.11, l.11: "zjawisko piroelektryczne obserwuje się w kryształach należących do dwóch grup granicznych inf i $inf m$." - we wszystkich grupach granicznych jest inf -krotna oś obrotu - symetria, która nie może być symetrią kryształu bo nie przeprowadza żadnej kom.elementarnej na samą siebie. Właściwość piroelektryczności może mieć taką symetrię ale nie kryształ.
- Str.13, l.4: --> Efekt piezoelektryczny może mieć symetrie opisywane przez 20 grup punktowych i 3 grupy Curie...
- Str.13, l.8 od dołu: "Długości promieni tego eliptycznego przekroju..." - nie istnieje pojęcie promieni elipsy, chodzi tu raczej o półoś małą i wielką.
- Str.14, l.4 od dołu: 'z występowanie'm. L.2 od dołu:"indykatorysa ma postać elipsoidy trójosiowej, opartej na trzech wektorach o różnej długości, prostopadłych do siebie, co przedstawia Rys.6" - Elipsoida oparta na wektorach nie odpowiada, żadnej formalnej definicji. Chodzi tu raczej o długości trzech półosi. Jednak tylko w przypadku układu rombowego te półosie są prostopadłe do siebie i odpowiadają Rys.6. W omawianych układach trójoskośnym i jednoskośnym nie wszystkie są prostopadłe i nie odpowiadają Rys.6. Tu osie symetrii elipsoidy nie pokrywają się z osiami kartezjańskiego układu współrzędnych.
- Str.15, l.3 od dołu: Przemieszczenia atomów są związane z natężeniem lokalnego pola elektrycznego a więc liniowa zależność jest bardziej związana z lokalnym polem niż z dielektrykiem. Dla izotropowych kryształów można zapisać wzór str.16, l.1, natomiast w ogólności liniowa podatność el. (χ) jest tensorem. Opisując wkład do polaryzacji od lokalnych dipoli, fizycznie bardziej zrozumiałe jest opisanie wektora P jako odpowiedź dielektryka na wielkość lokalnego pola elektrycznego a nie na wielkość przyłożonego, zewnętrznego pola. Prowadzi to do opisu indukowanego momentu dipolowego przez wielkość lokalnego pola z współczynnikiem liniowym- polaryzowalnością cząsteczki lub, przy silniejszych polach (np. wiązki lasera), z dodanym współczynnikiem kwadratowym-hiperpolaryzowalnością.

W przypadku słabych pól zależność między polaryzowalnością a stałą dielektryczną wyraża się zwykle przez równanie Clausiusa-Mossotiego, a w przypadku uwzględnienia obecności stałych dipoli w dielektryku - przez zależne od temperatury równanie Debye.

Jednak formalnie można rozwinąć polaryzację elektryczną w zależności od zewnętrznego pola w szereg potęgowy i współczynnik kwadratowy związany z hiperpolaryzowalnością opisuje takie efekty nieliniowe jak efekt Pockelsa czy generowanie drugiej harmonicznej.

- Str.18, l.10 od dołu: "pojedyncze magnesy molekularne" wydaje się być niepotrzebnie dosłownym tłumaczeniem anglojęzycznego terminu. Tym bardziej, że 'pojedynczość' ma się tu odnosić do molekuly a nie magnezu. Lepszym tłumaczeniem są już prostsze "magnesy molekularne".
- Str.34, l.2 od dołu: 'kąć' a nie 'kąty'.
- Str.35, l.7 od dołu: podana transformacja wzoru gubi długość fali λ a więc definiuje wektor S jako $\vec{S} = \frac{1}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0)$. Symbole są więc wybierane niekonsekwentnie bo $n_x = h$. Co więcej wektor S nie opisuje różnic żadnych dróg. Dopiero jego rzut na wektor translacji jest proporcjonalny do różnicy dróg podzielonej przez długość fali. W podpisie pod rys.21 jest błąd gramatyczny.
- Str.36, l.5 od dołu: słowo 'spektrum' rezerwowane jest do zależności w funkcji energii (długości fali).
- Str.38 i rys.22: l.12: d^*_{hkl} definiowane jest jako wektor (bez strzałki) natomiast we wzorze w linii 15, po lewej stronie równości są wektory a po prawej symbole stałych sieci odwrotnej niekonsekwentnie pisane bez strzałek. Definicja d^*_{hkl} pojawia się dopiero w linii 14, podczas gdy symbol jest dyskutowany wcześniej (i na rys.22).
- Str.38, linia 17 od dołu: \rightarrow długości fali λ .
- Str.38 na dole: Interpretacja konstrukcji Ewalda nie wymaga redefinicji wektorów \vec{s}_i \vec{s} zdefiniowanych na str.35. Zmiana niepotrzebnie konfunduje czytelnika i ma raczej ujemny walor dydaktyczny.
- Str.42, l.10 : dyfraktogram fazy amorficznej nie jest związany z niekoherentnym rozpraszaniem promieniowania – nadal fale rozproszone mają stałą różnicę faz względem fali padającej (jak zdefiniowano na str.34). W innym przypadku nie byłoby możliwe stosowanie np. metody PDF (Pair Distribution Function), dzięki której można określić strukturę bliskiego zasięgu fazy amorficznej. Obserwacja fazy amorficznej świadczy nie o braku uporządkowania struktury a jedynie o braku uporządkowania dalekiego zasięgu.
- Str.43, l.12 : Geometrię Bragga-Brentano definiuje nie tylko płaska powierzchnia ale również wiązka rozbieżna. Natomiast do geometrii Debye'a-Scherrera zalecana jest wiązka równoległa, o czym jest dalej w tekście. Obie geometrie pisane są bez cudzysłowów.
- Str.44, l.11: podana argumentacja przewagi geometrii transmisyjnej jest dość dyskusyjna.
- Str.45, l.12 od dołu: warto ujednotlić oznaczenia i nie nazywać stałych sieci raz a_0, b_0, c_0 (str.41) a innym razem a, b, c .
- Str.45, l.5 od dołu: zwyczajowo mówi się o kącie θ jako o kącie Bragga, podczas gdy 2θ jest nazywany kątem rozproszenia.
- Str.46 na dole oraz rys.25: po definicjach na str.38, niekonsekwentne oznaczenia idą dalej d^* pojawia się już ze strzałką (l.8 od dołu), wprowadza się wektor \vec{d} bez definicji, a samo d^* (uprzednio traktowane jako wektor) jest obecnie skalarem w relacji $d^* = 1/d$. Nie ma potrzeby wprowadzania nowego parametru H_{hkl} we wzorze na dole strony jeśli nie jest on używany w dalszym tekście. We wzorze tym wprowadzono trzy nowe parametry kątów $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ bez definicji. Celem indeksowania jest przypisanie każdemu refleksowi z wybranego zbioru (małych) wartości indeksów hkl oraz takich samych parametrów komórki elementarnej. Dlatego równania typu wypisanego na dole str.46 trzeba rozwiązywać nie znając parametrów komórki elementarnej (l. 5 od dołu) a więc indeksowanie jest z reguły *ab initio*. Jeśli znamy parametry komórki elementarnej to nie musimy niczego rozwiązywać. Wystarczy wygenerować położenia wszystkich refleksów i porównać z doświadczeniem.

- Str.47, l.15: z wygaszeń systematycznych wynikają nie tylko centrowania sieci ale również obecność symetrii obejmujących translację np. osi śrubowych lub płaszczyzn poślizgu.
- Str.47, l.19: rejestrowany dyfraktogram nie jest sumą fal lecz zbiorem natężeń.
- Str.47, l.25: obraz dyfrakcyjny (to co mierzymy) nie jest transformatą Fouriera struktury krystalicznej. Próba skrótowego opisu zamiata pod dywan cały problem fazowy krystalografii.
- Str.48, l.5 i dalej: pojawiają się niejasne pojęcia takie jak klatka dyfraktogramu, zliczenia detektora w punkcie komórki (?).
- Str.48, l.9 od dołu: trudno współczynnik polaryzacji obciążać odpowiedzialnością za polaryzację ugiętej fali, on ją raczej opisuje. Podobnie ze współczynnikiem ekstynkcji (l.5 od dołu).
- Str.49, l.4: próba zwrócenia uwagi na problem fazowy wymagałaby zdefiniowania kąta fazowego co pomogłoby we wprowadzeniu do metod bezpośrednich.
- Str.49, l.14 od dołu: po wyindeksowaniu dyfraktogramu proszkowego znany jest układ krystalograficzny ale symetria sieci nie jest wcześniej ustalona (również l.9 od dołu). Klasy Lauego zgodne z ustalonym układem krystalograficznym opisują punktowe grupy symetrii, które nie generują żadnych wygaszeń systematycznych, w związku z czym nie pomagają w rozkładzie dyfraktogramu na pojedyncze intensywności. Normalizacja intensywności opisana jest na str.50 (sekcja "Normalizacja czynników struktury") więc tu niezdefiniowana.
- Str.51: w opisie fazowania w p. a) ... albo przypisania faz dla wybranych najsilniejszych refleksów.
- Str.52, l.8-9 od dołu: we wzorach definiujących R_{wp} i R_{exp} , Y_i^{obs} powinno być zastąpione przez $Y_i^{obs} - b_i$, a więc przez natężenia obserwowane po odjęciu tła (Hill, Fischer, J.Appl.Cryst.(1990) 23, 462).
- Str.52, l.6 od dołu: chodzi o globalne minimum funkcji celu (a nie minimum hiperpowierzchni) np. funkcji S^2 z dodanymi więzami. Zbiór n parametrów tej funkcji w trakcie jej minimalizacji może wyznaczać hiperpowierzchnię w przestrzeni n wymiarowej ale minimum przyjmuje funkcja celu. Nie służy ona do "oceny skuteczności analizy hiperpowierzchni". Tekst wprowadza bez definicji funkcję celu χ^2 i 'figure of merit'.
- Str.53, l.6: przyjęte jest mówić raczej o metodzie Monte Carlo (tu - odwrotnej) a nie o podejściu, tym bardziej, że jest to wariant standardowego algorytmu Metropolis, w którym prawdopodobieństwo akceptacji nowej, gorszej konfiguracji zależy od czynnika "termodynamicznego" z temperaturą.
- Str.54, l.7: oznaczenie funkcji S jest niekonsekwentne, na str.52 ta sama funkcja była oznaczana jako S^2 .

Opis zjawisk dyfrakcji i dyfraktometrii rtg. jest nieco chaotyczny i raczej nie stanowi dobrego dydaktycznego wprowadzenia w temat dla osób niezorientowanych.

- Str.57, l.8 od dołu: Rezultatem wcześniej prowadzonych badań ..., z powodzeniem uzyskano ...(błąd składniowy).
- Str.58, l.3 od dołu: mowa jest o układzie trygonalnym (romboedrycznym) a podane stałe sieci dotyczą układu heksagonalnego.
- Str.58, l.2 od dołu: parametru R_1 nigdzie wcześniej nie zdefiniowano.
- Str.61, l.3 od dołu: obliczenia zależności temperaturowej χT są nie do prześledzenia. Istotą pracy doktorskiej jest podanie wszelkich szczegółów warsztatowo/obliczeniowych umożliwiających powtórzenie eksperymentów i obliczeń. Podany Hamiltonian dla kobaltu i część parametrów nie zostały szczegółowo opisane choć jest odsyłacz do książki Carlina. Może warto było również powołać się na równanie Van Vleck-a. Ewidentnie rozwiązanie jest wynikiem programu, który nie został podany. Stała sprzężenia spin-orbita λ ma wymiar cm^{-1} (nie mc^{-1}). Skąd na rys.32 w opisie pojawia się czynnik g_{Ce} ?

- Str.63, rysunek 34: pokazując i interpretując obraz konoskopowy należałoby najpierw opisać zasadę działania konoskopu.
- Str.67: w opisie syntez, aby umożliwić ich powtórzenie należałoby dodać opis reaktora mikrofalowego.
- Str.71 i 78: po dość szczegółowym wprowadzeniu podstaw krystalografii w pierwszych rozdziałach autorka gwałtownie rezygnuje z dydaktycznego podejścia i pokazuje powierzchnie Hirshfelda oraz wykresy d_e-d_i (odcisk palca) bez ich definicji czy choćby omówienia (są odsyłacze literaturowe). Dyskusja na str.78 dotyczy jednak wyłącznie procentowego udziału różnych oddziaływań międzyatomowych bez wyjaśnienia, że chodzi o ich procentowy udział w międzycząsteczkowej powierzchni Hirshfelda.
- Str.96, 99: szczegółowe dane dotyczące rozwiązania struktury z dyfraktogramu proszkowego (układ U3, 12-propCO₂, 13-propCO₂) byłyby w pracy szczególnie interesujące. Niestety autorka pomija szczegóły, jak choćby geometria pomiaru (U3), forma (grubość, rozmiar) preparatu, rodzaj poprawki absorpcyjnej itp. Nie zamieszczono również porównania Y^{obs} do Y^{calc} w końcowej fazie procedury udokładniania struktury.
- Podawana w tabelach (4, 13, 14, 24) wartość parametru S sugeruje, że odpowiada on nie parametrowi S zdefiniowanemu na str.54 (lub inaczej na str.52) lecz stosunkowi R_{wp}/R_{exp} lub jego kwadratowi odpowiadającemu parametrowi g.o.f. ze str.52 (goodness-of-fit).
- Str.110 i tabela 21: czy grupa przestrzenna 12-propCO₂ układu jednoskośnego opisana jako Ia to grupa P2₁ w notacji Hermann-Mauguin (autorka wyjątkowo użyła notacji Fedorova) ?
- Str.110, 111: opis motywów pierścieni obejmujących wiązania wodorowe za pomocą teorii grafów jest interesującą formą systematyki topologii sieci molekularnych i wart jest popularyzacji. Niestety, nie jest nigdzie wyjaśniony i nie podano nawet odsyłaczy do stosownej literatury (np. do prac M.Etter). W strukturze 12-propCO₂, 13-propCO₂ i 13-pentCO₂ stosowne rysunki motywów wiązań wodorowych byłyby łatwiej wiązane z symbolami motywów, gdyby opisać wierzchołki grafu symbolami uwzględniającymi symetrię sieci, czy nadać kierunkowość (donor-akceptor) wiązaniom wodorowym.
- Str.119: w opisie charakterystyki kokryształu barbitalu i tyraminy autorka używa symbolu C1, który nie pojawia się na liście syntez (str.69). Jego struktura jest porównywana do badanego przez innych autorów związku (II), dla którego szczegóły eksperymentalne zostały podane w tabeli 24. Dlaczego nie podano takich szczegółów dla przebadanego związku C1 ? (w komentarzu dodano: dane nie zostały udostępnione ?)

Przedstawiona do recenzji praca doktorska obejmuje syntezę 9 materiałów, z których dla 6 udało się uzyskać monokryształy o odpowiedniej wielkości. Pozostałe materiały były analizowane metodami dyfrakcji proszkowej. Rozwiązania struktury monokryształów nie były prowadzone przez autorkę lecz przeprowadzone w zespole Wydziału Chemii UJ specjalizującym się w takich badaniach. Autorka nie wspomina czy nowootrymane struktury były zgłaszane lub zostały zdeponowane w bazie CSD. Autorka przeanalizowała szczegółowo strukturę i topologię sieci krystalicznej wszystkich związków. Analiza obejmowała topologię układu wiązań wodorowych tworzących razem z wiązaniami kowalencyjnymi molekuł, układ pierścieni, które można analizować w języku teorii grafów. Główna część wniosków opiera się o analizę powierzchni Hirshfelda (4 przypadki) i ocenę udziału jej części odpowiedzialnych za poszczególne typy wiązań międzyatomowych. Pozwala to na stwierdzenie, które z wiązań stanowią główny czynnik stabilizujący strukturę krystaliczną. Są to zwykle oddziaływania H-H

lub H-O w wiązaniach wodorowych. W przypadku otrzymanego układu U2, były to również oddziaływania halogenowe.

Powyższe uwagi nie zmieniają ogólnej pozytywnej opinii o pracy, która we wstępnej części rysuje bardzo ambitny program "inżynierii molekularnej", niewątpliwie trudny do realizacji w najbliższej przyszłości. Doktorantka wykazała się sprawnością w zastosowaniu technik strukturalnych i w analizie wyników. Cel pracy zdefiniowany w rozdziale "Motywacja i cel" został osiągnięty choć funkcjonalność uzyskanych materiałów powinna być przedmiotem dalszych badań. Na podkreślenie zasługuje szeroki zakres metodyczny pracy i jej trudność.

Oceniając pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam, że spełnia ona wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U.z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) oraz zwyczajowe. Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemii UJ o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Pani mgr Klaudii Nowakowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Zbigniew Kaszukur