



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Prof. dr hab. M. Tkacz

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 3224
+(48 22) 343 20 00
Fax +(48 22) 343 33 33
+(48 22) 632 52 76
E-mail: ichf@ichf.edu.pl

Warszawa, 12.03.2014

Recenzja pracy doktorskiej mgr Damiana Paliwody - „**Oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach pod wysokim ciśnieniem**” wykonanej w Zakładzie Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Tematyka pracy mgr Damiana Paliwody plasuje się w głównym nurcie badań grupy badawczej prof. dr. hab. Andrzeja Katrusiaka dotyczącym wpływu ciśnienia hydrostatycznego na własności wiązań chemicznych oraz efektów tych oddziaływań na możliwe zmiany budowy krystalograficznej kryształów molekularnych. Zjawisko polimorfizmu będącego odzwierciedleniem tych zmian jest obiektem intensywnych badań wielu grup badawczych na świecie wśród których grupa badawcza prof. dr. hab. Katrusiaka zajmuje bardzo znaczące miejsce. Badania takie pozwalają nie tylko na charakterystykę indukowanych ciśnieniem nowych faz krystalograficznych ale także modyfikowanie własności fizykochemicznych badanych materiałów i służą poznawaniu mechanizmów procesów zachodzących w różnego rodzaju kryształach. Są źródłem wielu informacji pozwalających między innymi na weryfikację obliczeń teoretycznych oraz przewidywania możliwości zastosowań praktycznych badanych materiałów jako że odmiany polimorficzne charakteryzują się różnymi właściwościami fizycznym i chemicznymi. Wiedza z zakresu polimorfizmu ogranicza się zwykle do identyfikacji odmian polimorficznych oraz warunków ich powstawania. Mało natomiast wiadomo w kwestii mechanizmów oraz kinetyki przemian. Prace badawcze prowadzone pod kierunkiem prof. dr. hab. Katrusiaka wychodzą znacznie poza ten schemat dostarczając unikatowych informacji o naturze przemian fazowych wywoływanych wysokim ciśnieniem. W badaniach takich niezmiernie istotny jest także

warsztat badawczy pozwalający na otrzymywanie „*in situ*” kryształów w różnych warunkach i ich badanie nowoczesnymi metodami analizy strukturalnej w warunkach wysokich ciśnień. Właśnie baza techniczna i wiedza z zakresu własności materiałów pod wysokim ciśnieniem to były te elementy, które miały decydujący wpływ na powodzenie nowatorskich i ambitnych projektów badawczych zrealizowanych przez mgr Damiana Paliwodę w niniejszej pracy doktorskiej. Celem pracy doktorskiej, co stwierdza Autor w streszczeniu, było otrzymanie oraz charakterystyka strukturalna nowych materiałów na bazie kryształów molekularnych, w aspekcie ich przemian strukturalnych związanych z transformacjami oddziaływań międzycząsteczkowych oraz agregacją molekuł w sieci krystalicznej. Praca składa się z trzech na pozór odrębnych zadań badawczych, które łączy wspólny motyw oddziaływań międzycząsteczkowych w badanych związkach.

W badaniach imidazolu, opublikowanych w *Crystal Growth & Design*, tymi oddziaływaniami były wiązania wodorowe typu $\text{NH}\cdots\text{N}$, które determinują własności wielu materiałów w tym ferroelektryków, obiecujących w zastosowaniach optoelektronicznych. Imidazol w warunkach normalnych krystalizuje w strukturze nie dającej nadziei na zastosowania jako ferroelektryk. Zastosowana metoda krystalizacji w warunkach wysokiego ciśnienia, powyżej 1.2 GPa, doprowadziła do powstania nowej fazy posiadającej strukturę rombowa o pożądanym własnościach polarnych. Faza ta jest stabilna w ciśnieniach powyżej 1.2 GPa, chociaż była obserwowana także przy niższym ciśnieniu podczas dekompresji. W ten sposób udało się otrzymać po raz polarną formę imidazolu. Wykonano obliczenia teoretyczne możliwości transferu protonu w łańcuchu wiązań wodorowych w β -fazie imidazolu i wykazano, że bariera energetyczna procesu zmniejsza się ze wzrostem ciśnienia. Przeprowadzono pomiary ściśliwości obu faz zarówno klasyczną metodą w aparaturze tłok cylinder jak i w kowadłach diamentowych przy czym tylko α faza była mierzona klasycznie. Ściśliwości obu faz początkowo różne, stają się podobne dla wyższych ciśnień. Stosunkowo niewielka zmiana objętości, ok. 2% towarzyszy przejściu fazowemu od α do β -fazy pomimo znacznych zmian struktury. Z uwagi na zarówno zmianę objętości wskutek transformacji fazowej jak i szerokiego zakresu występowania obu faz, tego rodzaju przejście należy sklasyfikować jako przemianę fazowa pierwszego rodzaju.

W oparciu o obliczenia teoretyczne i dane doświadczalne przeprowadzono szczegółową analizę zależności długości wiązań wodorowych od ciśnienia. Jako niewątpliwy sukces tej części pracy należy uznać otrzymanie nowej fazy o charakterze polarnym imidazolu i jej szczegółową charakterystykę krystalograficzną i fizykochemiczną. Należy też podkreślić

bardzo dobre opanowanie trudnej techniki krystalizacji w warunkach wysokich ciśnień w kowadłach diamentowych.

Druga część pracy dotyczy wysokociśnieniowych badań ferrocenu, materiału bardzo popularnego jako przykład związku metaloorganicznego, szeroko badanego ze względu na jego zastosowania w syntezie chemicznej, medycynie i elektronice. Ferrocen pod normalnym ciśnieniem wykazuje trzy odmiany polimorficzne w zależności od temperatury jednakże badania wysokociśnieniowe są nieliczne. Struktura przestrzenna cząsteczki ferrocenu wydaje się być bardzo prosta. Dwa płaskie pięciocłonowe pierścienie cyklopentadienu tworzą z dwuwartościowym jonem żelaza rodzaj kanapki. Pierścienie te mogą być względem siebie symetryczne lub nie dając dwie podstawowe konformacje. Badania rentgenowskie i neutronograficzne sugerowały istnienie różnych modeli struktury ferrocenu. Pomiar ścisłości w kowadłach diamentowych ferrocenu do ciśnienia 11.6 GPa nie wykazały żadnej anomalii. Niespodziankę sprawił natomiast wynik szczegółowej analizy parametrów komórki jako funkcja ciśnienia. Okazało się, że parametr b w strukturze jednoskośnej zachowuje w sposób niezwykle ze wzrostem ciśnienia. Początkowo maleje aby pod ciśnieniem większym od 2 GPa wzrastać do ciśnienia 3.2 GPa i ponownie maleć wskutek dalszego wzrostu ciśnienia. Jednocześnie obserwowano silny spadek wartości parametru c ze wzrostem ciśnienia i nieciągłość zmiany kąta β . Takie niezwykle zjawisko w ferrocenie, rzadko obserwowane dla innych związków, interpretowano jako indukowane ciśnieniem przejście izostrukturnalne w ramach tej samej symetrii kryształu. Interpretowano to przejście wzrastającą kompresją międzycząsteczkowych oddziaływań eliminujących nieporządek w fazie I ferrocenu czego przejawem jest ewolucja widma Raman w obszarze oscylacji węgiel-wodór. Przejście to klasyfikowano jako przejście pierwszego rodzaju wg Ehrenfesta chociaż brak jest zmiany objętości molowej związku, obszaru współistnienia obu faz i raczej trudne byłoby stwierdzenie o istnieniu ciepła przemiany jako klasycznych parametrów dla takiej klasyfikacji. Często tego rodzaju przejścia klasyfikowane są jako fluktuacje ponadkrytyczne lub przejścia fazowe ponad potrójnym punktem krytycznym. Zestawienie się wodoru w temperaturze pokojowej przy ciśnieniu ok. 5.5 GPa czy przejście $\alpha \rightarrow \beta$ w wodorku palladu ponad punktem krytycznym są przykładami takich przejść.

Podsumowując osiągnięcia tej części pracy, opublikowanej w „The Journal of Physical Chemistry Letters” pragnę przede podkreślić trafność wyboru badanego obiektu wskazującego na wyjątkową intuicję naukową Promotora. To, że tak popularny związek organiczny o bardzo szerokim zastosowaniu analitycznym i praktycznym właściwie dotąd nie był badany w warunkach wysokich ciśnień jest zaskakujący. Jak już pisałem wnikliwość

badawcza grupy prof. dr. hab. A. Katrusiaka i dążenie do opisu mechanizmów badanych skomplikowanych procesów fizykochemicznych i strukturalnych indukowanych wysokim ciśnieniem znalazła pełne potwierdzenie w niniejszej pracy. Badania zostały perfekcyjnie wykonane przy bardzo zaawansowanym warsztacie badawczym a analiza wyników wskazuje na dogłębne zrozumienie badanych procesów poparte obliczeniami kwantomechanicznymi. Trzecia część pracy dotyczy syntezy i badań wysokociśnieniowych hybrydowego związku: dwuetylodwutiokarbaminianu złota. Takie związki ze słabymi oddziaływaniami pomiędzy atomami metalu, wykazują interesujące własności optyczne i są stosowane jako sensory fotochemiczne. Siła takich wiązań jest często porównywana z wiązaniami wodorowymi a te od lat są obiektem zainteresowań badawczych grupy prof. dr. hab. Andrzeja Katrusiaka. Nie dziwi więc wybór obiektu badań. Znane są dwie odmiany polimorficzne; tetragonalna α i rombowa β . Obie fazy zbudowane są dwucząsteczkowych monomerów dwuetylodwutiokarbaminianu złota związanych oddziaływaniami między atomami złota. Stwierdzono, że otrzymywanie tych faz można kontrolować poprzez dobór rozpuszczalnika i krystalizację. Badania wysokociśnieniowe wykazały przejście fazowe przy stosunkowo niskim ciśnieniu z fazy tetragonalnej do rombowej przy czym niesolwatowana faza rombowa nie powraca do fazy tetragonalnej po obniżeniu ciśnienia. Stwierdzono, że oddziaływania między sąsiednimi quasi jednowymiarowymi łańcuchami związku powodują modulację spiralną powstałej struktury.

Pod względem edytorskim praca przypomina raczej typowe prace habilitacyjne, których wstęp poprzedza kilka prac oryginalnych. Jest to dla mnie pewne novum, które przyjmuję pozytywnie. Ułatwia to recenzję w tym sensie, że opublikowane w bardzo dobrych czasopiśmie prace przechodzą dość gruntowną i krytyczną ocenę zarówno donośnie wagi badań jak i prezentacji wyników. Wstęp spinający prace daje pogląd na całokształt zagadnień podjętych w pracy doktorskiej. Było by dobrze aby podobnie jak w przypadku prac habilitacyjnych podawać udziały poszczególnych Autorów w prezentowanych pracach. Dotyczy to zwłaszcza badań wykonanych w ośrodkach zagranicznych. Oczywiście bardzo często taka współpraca jest niezbędna i w znacznym stopniu podnosi walory publikacji ale nie pozwala na jednoznaczną ocenę zaangażowania Doktoranta w te badania czy pomiary. Jest to uwaga o charakterze ogólnym i nie zmienia mojej wysokiej oceny przedstawionej mi do recenzji pracy.

Pod względem redakcyjnym praca jest napisana bardzo dobrze z bardzo nielicznymi literówkami, poprawionymi zresztą przez Autora. Wstęp z literaturą obejmującą 58 pozycji liczy 45 stron.

Moje uwagi polemiczne dotyczą klasyfikacji przejścia fazowego w ferrocenie. Jak pisałem wcześniej klasyfikacja ta zależy od podejścia i bardziej w tym przypadku przemawia do mnie przejście z jednej fazy do drugiej ponad punktem krytycznym przy braku nieciągłości objętości, braku obszaru dwufazowego i ciepła przemiany. Są to raczej dyskusje filozoficzne niż merytoryczne a fakt przejścia został ewidentnie udokumentowany odpowiednimi pomiarami.

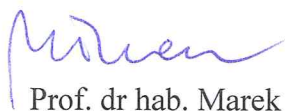
Wydaje mi się, że ewolucja widma Ramana ferrocenu, w zakresie modów C-H, ze zwiększeniem ciśnienia wymaga szerszego komentarza. Struktura widma między ciśnieniem 5.4 GPa 11.9 zmienia się dość znacznie i to ze względu zarówno na przesunięcie jak i liczbę pików. Czy w obszarze widmowym poniżej modów C-H także występują jakieś anomalie? Ponadto wydaje się, że tytuł pracy: „Oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach pod wysokim ciśnieniem” jest stanowczo zbyt obszerny. Pod takim tytułem można zmieścić bardzo obszerną monografię.

Te nieliczne uwagi nie obniżają mojej wysokiej oceny pracy doktorskiej mgr Damiana Paliwody, który wykazał się znakomitymi umiejętnościami nie tylko w sferze technik pomiarowych ale także w interpretacji i wyjaśnianiu skomplikowanych mechanizmów indukowanych ciśnieniem przejść fazowych w wybranych materiałach.

Ponadto, zważywszy na wysoki poziom pracy, naukową wagę przedstawionych wyników, opublikowanych w czasopiśmie o najwyższej renomie, uważam, że praca ta ze wszech miar zasługuje na wyróżnienie.

Stwierdzam, że praca doktorska mgr Damiana Paliwody-„**Oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach pod wysokim ciśnieniem**” spełnia kryteria określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr, 65/2003 poz. 595).

Stawiam, więc wniosek o jej przyjęcie i dopuszczenie jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Marek Tkacz