

Prof. dr hab. Janusz Lipkowski  
Uniwersytet Kardynała St. Wyszyńskiego w Warszawie  
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Szkoła  
Nauk Ścisłych

### Recenzja rozprawy doktorskiej pani Magdaleny Sikory

Pani Magdalena Sikora przedłożyła Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu pracę doktorską zatytułowaną „przekształcenia wiązań wodorowych NH...N i OH...O w kryształach molekularnych”, wykonaną pod kierunkiem promotora, prof. Andrzeja Katrusiaka. Promotorem pomocniczym była pani dr Anna Olejniczak.

Materiały przesłane mi do oceny składają się z wydruku rozprawy oraz dyskiety CD ją zawierającej oraz, dodatkowo, t.zw. 'supplementary data' dla trzech publikacji składających się na rozprawę.

Tematyka pracy jest nadzwyczaj aktualna i potrzebna, wiedza o właściwościach wiązań wodorowych w kryształach molekularnych ma, oprócz oczywistego aspektu podstawowej wiedzy w tej tematyce, także potencjalne znaczenie w projektowaniu nowych materiałów. Autorka o tym wyraźnie wspomina, słusznie podkreślając wagę właściwości ferroelektrycznych.

Badania polegały na preparatyce i określeniu struktury nowych materiałów molekularnych zawierających wiązania wodorowe, jak wspomniano w tytule rozprawy. Podstawową część prac Autorki stanowiły badania pod wysokimi ciśnieniami, nazywanych w tekście rozprawy 'warunkami ekstremalnymi'. Praca jest kolejnym osiągnięciem zespołu naukowego kierowanego przez prof. Andrzeja Katrusiaka, uznanego w świecie nauki eksperta w dziedzinie krystalochemii, ze szczególnym akcentem na badania pod bardzo wysokimi ciśnieniami statycznymi.

Tekst rozprawy sformułowano lakonicznie, na ok. 35 stronach maszynopisu<sup>1</sup>, po czym załączono kopie trzech prac opublikowanych ze współautorstwem Doktorantki w *Journal of Physical Chemistry*, a więc w czasopiśmie naukowym o wysokiej randze światowej. Rozprawa nie zawiera wyodrębnionej części literaturowej, o opanowaniu przez Autorkę literatury przedmiotu może

---

<sup>1</sup> Nie uważam tego za wadę, z zadowoleniem witam zwięzłość zasadniczego tekstu pracy. Zastrzeżenie zgłaszam tylko do nadmiernej lakoniczności sformułowania celu pracy. Rolą recenzenta jest m.in. ocena tego, w jakim stopniu cel postawiony przed Kandydatką został przez Nią samodzielnie zrealizowany. Brak rozwiniętego uzasadnienia nie ułatwia tego zadania recenzentowi.

świadczyć lista 56 pozycji cytowanych w rozprawie i zamieszczonych w końcowej części pracy.

Trochę mi brakuje w tekście pracy rozwiniętego opisu celu przeprowadzonych badań. W sensie ogólnym nie mam tu najmniejszych zastrzeżeń, ale chętnie dowiedziałbym się więcej na ten temat: czym podyktowany był wybór substancji do badań i dlaczego te właśnie były najbardziej interesujące. Nie zgłaszam zastrzeżeń do tego wyboru, byłoby jednak sensowne uzyskanie obszerniejszego uzasadnienia. Odpowiedzi na te pytania można się bez trudu domyśleć studiując dalsze części rozprawy. Nie mam tylko pewności, czy te domysły są w pełni zgodne ze stawianymi przed pracą pytaniami.

Rozprawę rozpoczyna półtorastronicowy tekst zatytułowany „wiązania wodorowe NH...N i OH...O w materiałach funkcyjnych”. Tytuł zapowiada o wiele więcej niż znajdujemy w tekście, będącym raczej czymś w rodzaju rozwiniętego abstraktu a nie wprowadzeniem w tematykę pracy, jakkolwiek cytowane w nim prace literaturowe pozwalają z grubsza zrozumieć logikę przeprowadzonego w dalszej części wyboru obiektów do badań.

Rozdział 2, zatytułowany „metodyka badań” jest także sformułowany bardzo lakonicznie, co jednak w tym przypadku uważam za zaletę pracy. Wszystkie istotne informacje zostały podane w kompetentny sposób i, moim zdaniem, wystarczająco.

Główna część rozprawy to rozdział 3, zatytułowany „badane kryształy”. Znajdujemy tu opis przeprowadzonych badań oraz interpretację wyników dla pięciu związków: pirazolu, 3,5-dimetylopirazolu, 4-bromo-3,5-dimetylopirazolu, 2-fenylimidazolu oraz kwasu krokonowego. W pirazolu i jego pochodnych oraz 2-fenylimidazolu badano wiązania NH...N, zaś w kwasie krokonowym wiązania OH...O. Tekst jest ładnie i dokładnie ilustrowany, fotografie obrazujące wzrost monokryształów pod wysokimi ciśnieniami robią znakomite wrażenie. Uważam tę część badań za sukces godny podkreślenia. Tym bardziej, że włączono do nich badania zależności temperaturowych i porównano je z ciśnieniowymi, co bardzo podwyższa rangę uzyskanych wyników.

Ciekaw jestem, czy z temperaturowych zależności stopni nieuporządkowania atomów wodoru (nie 'protonów'<sup>2</sup>) próbowano wyznaczyć względne energie dla obu pozycji? I na tej podstawie określić warunki, w jakich można 'sterować' tym elementem struktury?

Ważnym elementem badań pani Sikory było określenie pozycji atomów wodoru w mostkach NH...N i OH...O, a zwłaszcza stwierdzenie, w których ze zbadanych przypadków dochodzi do nieuporządkowania protonów w osi wiązania. Podkreślam to jako zagadnienie wymagające dużej precyzji analizy

---

<sup>2</sup> Nie wątpię, że Autorka i jej współpracownicy doskonale wiedzą, że rentgenograficznie pozycji protonów się nie wyznacza. Dlatego trochę razi, w paru miejscach tekstu, użycie takiego żargonu.

strukturalnej i, skoro zostało doprowadzone do jednoznacznych wniosków, to mamy dowód na osiągnięcie przez Doktorantkę wysokiego poziomu umiejętności w tym zakresie <sup>3</sup>. Z załączonych wykresów (rozprawa i publikacje) wynika, że osiągnięta przez nią precyzja wyznaczenia stopnia obsadzenia pozycji przez atomy wodoru to +/- 5%. Chętnie dowiem się, w jaki sposób uzyskano tak wysoką precyzję oznaczeń.

Niektóre ze zbadanych przez panią Sikorę substancji ulegają przemianom fazowym pod wysokim ciśnieniem, w pozostałych zaobserwowano monotoniczną kompresję. Autorka podaje, w każdym ze zbadanych przypadków, swoją interpretację uzyskanych wyników. Jednym z podstawowych przyjętych przez Nią kryteriów jest długość wiązania wodorowego i ta część jest dokładnie uzasadniana. Natomiast nie są dla mnie równie zrozumiałe stwierdzenia o 'domenach z dysproporcjonowanymi cząsteczkami kationami i jonami', czy ogólnie uwagi Autorki na temat struktur blokowych. W jaki sposób to badano? Czy jest to raczej kwestia pewnych spekulacji na ten temat? <sup>4</sup> Ponadto, chętnie usłyszałbym rozwinięcie tezy, że 'struktura ...uniemożliwia sprzężenie przemieszczeń atomów wodoru z drganiami sieciowymi kryształu' (idzie o kwas krokonowy).

Pytania postawione wyżej nie mają na celu kwestionowania przedstawionych interpretacji wyników badań, idzie mi o informację uzupełniającą bardzo lakoniczne teksty i o zaspokojenie ciekawości rozbudzonej przedstawionymi w rozprawie wynikami badań. Pracę uważam za bardzo wartościową, wnoszącą istotne nowości naukowe i dającą szansę na skuteczne ich wykorzystanie w projektowaniu nowych materiałów ferroelektrycznych. Oceniam ją pozytywnie i wnoszę o dopuszczenie Autorki do dalszych etapów procesu doktoryzowania. Ponadto proponuję Komisji rozważenie możliwości wyróżnienia tej pracy. Wyniki są wysokiej klasy, musiało to kosztować Autorkę wiele własnej inicjatywy i wyjątkowej precyzji w rozwiązywaniu zagadnień, jak już wspominałem wyżej, o wysokim stopniu trudności. Sukces w tym zakresie zasługuje, moim zdaniem, na szczególne podkreślenie poprzez uznanie pracy za wyróżniającą się.

Z obowiązku recenzenta dodaję kilka drobnych uwag krytycznych, do wykorzystania:

- Proponuję unikać określenia 'nieuporządkowany proton',
- W podpisie do rys. 3.1.6 niesłusznie użyto określenia 'anomalia',

---

<sup>3</sup> Dokładne wyznaczenie pozycji atomów wodoru jest znanym w rentgenografii problemem. Myślę, że dodatkowe utrudnienie, jakim bez wątpienia jest komora wysokociśnieniowa, podwyższa poziom trudności. Zatem należy pogratulować uzyskanej precyzji, a przy okazji chętnie się dowiem szczegółów na ten temat.

<sup>4</sup> Jest przyjęte w analizie struktur z częściowym nieuporządkowaniem rozważanie kwestii, czy ma ono charakter statystyczny, czy np. blokowy. Jest zatem właściwe stosowanie przez Autorkę tej terminologii. Nasuwa się jednak pytanie, czy w rozprawie ograniczono się do spekulatywnych rozważań na ten temat, czy też dysponowano niezależnymi danymi doświadczalnymi.

- Nieprecyzyjny jest termin 'protony...częściowo nieuporządkowane'.

Tych parę drobnych uwag nie ma żadnego wpływu na pozytywną ocenę rozprawy.

Konkludując: uważam pracę za bardzo dobrą i stawiam wniosek o jej przyjęcie i uznanie za wyróżniającą się.

Jacek Kipiec