

Wrocław, 23 marca 2020 roku

Prof. Grażyna Bator
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski
F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław
e-mail: grazyna.bator@chem.uni.wroc.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej
Mgr inż. Małgorzaty Widelickiej
pt. Własności optyczne, termiczne oraz transportowe przewodników
protonowych
soli kwasów dikarboksylowych o różnej wymiarowości sieci wiązań wodorowych**

Przedstawiona do recenzji rozprawa składa się z siedmiu (7) rozdziałów, stu trzydziestu (130) stron maszynopisu, osiemdziesięciu dziewięciu (89) rysunków, dwudziestu dwóch (22) tabel i stu trzydziestu sześciu (136) pozycji literaturowych.

W ramach omawianej rozprawy Autorka otrzymała sześć (6) kompleksów molekularnych, kwas-zasada, o różnej stechiometrii i różnej strukturze wiązań wodorowych. Wiązania wodorowe są głównie typu $\text{O-H}\cdots\text{O}$, $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{O}^-$. Zaobserwowano tworzenie się również wiązań wodorowych niekonwencjonalnych. Mam pewne zastrzeżenia, co do tytułu rozprawy, opiszę to w dalszej części recenzji.

We Wstępie Autorka stwierdza (str. 7), że istnieje potrzeba zastosowania ekologicznych źródeł energii np. do napędzania pojazdów mechanicznych, nie generujących zanieczyszczeń. Oczywiście widzę potrzebę stosowania nowych źródeł energii bardziej przyjaznych środowisku. Jednak Doktorantka nie uwzględniła faktu, że produkcja tego typu ogniw również w znacznym stopniu zanieczyszcza środowisko, z powodu konieczności chociażby wytworzenia membran, a więc związków organicznych o niejednokrotnie skomplikowanej budowie, oraz wyprodukowania zbiorników wodoru.

W swojej pracy Doktorantka przebadła następujące połączenia

- wodoroszczawian pirazoliowy
- wodoroszczawian triazoliowy
- wodoroszczawian imidazoliowy
- wodoromalonian imidazoliowy
- wodoromalonian triazoliowy
- wodoromalonian pirazoliowy

W pracy Autorka użyła następujących metod pomiarowych do charakteryzacji uzyskanych połączeń:

- rentgenografia strukturalna
- spektroskopia oscylacyjno-rotacyjna w podczerwieni i ramanowska
- metody termiczne, różnicowa kalorymetria skanningowa (DSC), analiza termograwimetryczna (TGA) i różnicowa analiza termiczna (DTA)
- spektroskopia impedancyjna
- obliczenia teoretyczne

Rentgenografia strukturalna została użyta do określenia struktury krystalicznej uzyskanych połączeń. Od razu stwierdzam, że struktury krystaliczne prezentowanych kompleksów molekularnych nie są dobrze opisane. Nie podano temperatury, w których wykonano pomiary rentgenograficzne, nie podano stechiometrii ani wzorów sumarycznych, nie podano, czy pojawiają się oddziaływania z ustawianiem się cząsteczek w stosy (stacking). Rysunki wykonano nie uwzględniając elipsoid termicznych, które mogłyby dać pewne wyobrażenie o możliwej dynamice cząsteczek. W tego typu układach cząsteczki mogą wykonywać libracje szeroko-kątowe, przeskoki między dwoma lub więcej położeniami lub tzw. wobbling, wychylenie się cząsteczki poza swoją płaszczyznę. W moim przekonaniu nniej prawdopodobny jest obrót wokół osi dwukrotnej (imidazol, pirazol) lub pseudo-dwukrotnej (triazol).

Wszystkie układy krystalizują (przypuszczam, że w temperaturze pokojowej lub w 100 K) w układach krystalograficznych o niskiej symetrii, jednoskośnej lub trójskośnej, w grupach niecentrosymetrycznych (P-1, $P2_1/n$ lub $P2_1/c$). Na str. 60 podano stechiometrię, z której wynika, że mamy do czynienia z układami kwas:zasada 2:1. Nie zgadza się to z rysunkami krystalograficznymi. Nasuwa się pytanie, jak sprawdzany był skład kryształów?

We wszystkich związkach mamy przeniesienie protonu z cząsteczki kwasu do cząsteczki zasady, a więc tworzy się para jonowa z wiązaniem wodorowym. Za wyjątkiem

wodoromalonianu imidazoliowego, ponieważ tutaj nie wiadomo. Doktorantka pisze, że w komórce elementarnej są dwie cząsteczki kwasu i trzy cząsteczki zasady (str 93). Niestety nie wiadomo, co ma na myśli. Czy to jest część niesymetryczna (asymetryczna) w strukturze krystalograficznej, czy coś innego, wskazującego na przykład na inną stechiometrię? Proszę o wyjaśnienie na obronie.

W strukturach kompleksów pojawiają się tetrametry składające się z dwóch cząsteczek kwasu i dwóch zasady. W jednym z nich (wodoromalonian imidazoliowy) dwie cząsteczki kwasu połączone są wiązaniami wodorowymi $O-H\cdots O$. Po obu stronach dimeru kwasu dołączają się dwie cząsteczki zasady. W innym (wodoroszczawian pirazoliowy) cząsteczki kwasu naprzemiennie połączone są z cząsteczkami zasady wiązaniami wodorowymi typu $N^+-H\cdots O^-$ tworząc tetrametry, dodatkowo połączone przez cząsteczkę kwasu.

W innych z kolei połączeniach mamy do czynienia z łańcuchami naprzemiennie połączonych cząsteczek kwasu i zasady (wodoroszczawian triazoliowy i wodoromalonian triazoliowy). Cząsteczki połączone są wiązaniami wodorowymi typu $N-H\cdots O$ i $N^+-H\cdots O^-$ z przeniesieniem protonu. Bardzo skomplikowana sytuacja, jeśli chodzi o wiązania wodorowe i dynamikę cząsteczek zachodzi w wodoroszczawianie imidazoliowym. Dwie cząsteczki kwasu tworzą dimer otwarty, który otoczony jest przez trzy cząsteczki zasady. Dwie cząsteczki są uporządkowane, a jedna wykazuje nieporządek i obsadza dwie pozycje, ze współczynnikiem obsadzenia 0,5. Oczywiście w badaniach rentgenowskich nie wiadomo, czy mamy do czynienia z nieporządkiem statystycznym czy dynamicznym. Doktorantka nie zaproponowała żadnej metody w celu sprawdzenia tych dwóch możliwości.

W kryształach molekularnych z wiązaniem wodorowym, takimi jak kompleksy molekularne kwas-zasada, występują dwa konkurencyjne oddziaływania: (i) dążące do minimalizowania energii kryształu poprzez gęste upakowanie cząsteczek; (ii) tworzenie się wiązań wodorowych między atomami donorów i akceptorów protonu. Nic dziwnego zatem, że tam, gdzie tworzy się sieć wiązań wodorowych, upakowanie może być mniejsze. Wiązania wodorowe utworzone między cząsteczkami kwasu i zasady w prezentowanych połączeniach wykazują dużą różnorodność, są jednowymiarowe (0D), dwuwymiarowe (2D) lub trójwymiarowe (3D).

Spektroskopia oscylacyjno-rotacyjna pozwoliła na prześledzenie charakterystycznych drgań wewnętrznych cząsteczek, jak i drgań związanych z utworzonymi wiązaniami wodorowymi, a także siły wiązania wodorowego. Wykonano również pomiary

spektroskopowe w szerokim zakresie temperatur, od 5 K do temperatury topnienia lub rozkładu (str. 54). Sprawdzono też efekt izotopowy, podstawienie wodoru przez deuter w wiązaniu wodorowym.

Widma oscylacyjne są ważne ponieważ określają charakter wiązań wodorowych. W zwykłych wiązaniach wodorowych występują spektakularne efekty obejmujące drastyczny spadek częstości drgań rozciągających $\nu(\text{X-H})$, wzrost intensywności integralnej i szerokości pasma. Wiązanie wodorowe często opisane jest charakterystycznym kształtem potencjału dla protonu z podwójnym minimum.

Metody termiczne (DSC, DTA i DTG) posłużyły głównie do określenia stabilności związków, tzn. do wyznaczenia ich ewentualnych temperatur topnienia i/lub rozkładu. Szkoda, że nie wykorzystano metody DSC do określenia sytuacji faowej w fazie stałej, tzn. do znalezienia potencjalnych strukturalnych przemian fazowych. Skąd na przykład wiadomo, że w wodoromaleinianiu imidazoliowym nieporządek kationów imidazoliowych ma miejsce nawet w 120 K? Rysunek 30 na str. 55 pokazuje, że analiza pików DSC i opis na rysunku 30 po przyjrzeniu (bardzo małe literki na rysunku) pokazała, że były liczone efekty cieplne, nie podano ich.

W końcu **spektroskopia impedancyjna** miała przynieść informacje o tym, czy Autorka rzeczywiście ma do czynienia z przewodnikami protonowymi. Poszukiwania przewodników protonowych mają szczególne znaczenie dla ich zastosowań w ogniwach paliwowych, jako membran przepuszczających protony. W membranach protony, tzn. jony wodorowe H^+ , powinny przez nią przenikać, aby po jej drugiej stronie mogła zajść z ich udziałem reakcja chemiczna utworzenia wody w połączeniu z cząsteczkami/jonami tlenu. We współcześnie konstruowanych ogniwach stosuje się jako membrany prefluorowany polimer zawierający silnie kwasowe grupy sulfonowe, np. nafion. Membrana jest pokryta porowatą platyną, działającą jako katalizator. Określenie „silnie kwasowe” oznacza, że możliwe jest odszczepienie protonu (kationu H^+), który następnie przemieszcza się w kierunku elektrody ujemnej. Według Autorki zatem spektroskopia impedancyjna miała pozwolić jej określić, czy dana substancja ma zdolność przewodzenia jonów wodoru, H^+ .

Oprócz technik eksperymentalnych Autorka podjęła się wykonania **obliczeń**, po pierwsze związanych ze strukturą krystaliczną i możliwych oddziaływań między cząsteczkami opisanych za pomocą powierzchni Hirshfelda i tzw. „fingerprint”, czyli „odcisku palca” określonych grup funkcyjnych uwikłanych w wiązanie wodorowe w

cząsteczce, np. Rys. 64 dla cząsteczki triazolu lub Rys 58 dla pirazolu i kwasu malonowego. Zastosowała również kwantową teorię atomów w molekułach do analizy gęstości elektronowej i określania tzw. punktów krytycznych. Obliczenia chemii kwantowej wykonała głównie z użyciem teorii funkcjonału gęstości (dft) dla różnych baz obliczeniowych.

Warto wspomnieć o własnościach dielektrycznych układów z wiązaniem wodorowym. Przede wszystkim utworzenie normalnego wiązania wodorowego prowadzi do wielu przypadkach do spektakularnego wzrostu momentu dipolowego zlokalizowanego w mostku $X-H\cdots Y$. Mostkom wodorowym przypisuje się niezwykłą polaryzowalność wynikającą między innymi z powstania krzywej potencjału z podwójnym minimum. Proton może obsadzać jedno z tych minimów oraz przeskakiwać ponad barierą. Te przeskoki ujawniają się w pomiarach dielektrycznych i elektrycznych, w tym pomiarach przewodnictwa. Niestety Doktorantka nie wykorzystała pomiarów dielektrycznych do charakteryzowania swoich układów.

Silne, konwencjonalne wiązania wodorowe są odpowiedzialne za tworzenie kryształów z grupy ferroelektrycznych. Właśnie dynamika protonów jest odpowiedzialna za polaryzację spontaniczną. Obecne w takich kryształach słabe niekonwencjonalne wiązania wodorowe mają w wielu przypadkach rolę czynnika upakowującego. Również w wielu innych przypadkach niekonwencjonalne wiązania wodorowe mogą odgrywać istotne znaczenie w upakowaniu kryształów i przejściach fazowych w układach skondensowanych.

Podsumowując należy podkreślić, że wyniki uzyskane w trakcie realizacji pracy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Widelickiej zostały opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym.

W opisie wyników Doktorantka niestety nie ustrzegła się błędów i nieścisłości. Moje główne uwagi krytyczne są następujące:

1. Zacznę od tytułu. Własności optyczne kryształów (wymienione w tytule) to nie to samo, co na przykład własności spektroskopowe, które związane są z właściwościami mikroskopowymi. Chyba właśnie te właściwości miała na myśli Doktorantka. Właściwościami optycznymi określa się wielkości makroskopowe związane na przykład z obserwacjami pod mikroskopem polaryzacyjnym (obserwacja domen

- ferroelastycznych), pomiarami dwójłomności, czy generacją drugiej harmonicznej (z angielskiego second harmonic generation, SHG).
2. Autorka nie podaje temperatur, w których zostały wyznaczone struktury krystaliczne oraz tego, czy zostały wyznaczone po raz pierwszy. Nie ma też podanych numerów CCDC, co umożliwiłoby ewentualne ich sprawdzenie.
 3. Pomiary spektroskopii impedancyjnej. Autorka nie podaje parametrów dopasowania (R_1 , R_2 , C_1 , C_2) w obwodzie zastępczym zaproponowanym na stronie 46. Wzór (13) na stronie 46 nie ma sensu, jeśli brać pod uwagę obwód z Rys. 46. Prawdopodobnie wynika to z pomylenia wzoru na obwód zastępczy z wzorem Cole'a-Cole'a. Wzór Cole'a-Cole'a dotyczy zespolonej wartości przenikalności elektrycznej, $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$. We wzorze tym α odpowiada pewnemu rozkładowi statystycznemu czasów relaksacji dielektrycznej. W obwodzie zastępczym dla Z^* α odpowiadałoby szeregowemu połączeniu wielu obwodów równoległych o różnych stałych czasowych $R_i C_i$.
 4. Doktorantka nie odróżnia drgań mostka wodorowego, np. O-H...O, które zwykle występują w widmie IR przy niskich częstościach ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) od drgań rozciągających N-H, a już w ogóle nie uwzględnia drgań $\text{N}^+\text{-H}$, pojawiających się w związku z przeniesieniem protonu (z angielskiego proton transfer, PT) w wiązaniu wodorowym.
 5. Wydaje mi się, że na Rys. 63 brakuje protonów w cząsteczkach kwasu przy grupach OH. Jeżeli mamy stechiometrię kwas-zasada 1:1 i następuje PT jednego protonu z cząsteczki kwasu na cząsteczkę zasady, to drugi proton powinien pozostać w cząsteczce kwasu. Tymczasem na żadnym tlenie w tej cząsteczce nie widać protonu.
 6. Przeanalizowano sześć (6) połączeń kwasów z zasadami (2 kwasy i 3 zasady), jednak nie znalazłam analizy możliwych oddziaływań cząsteczek zasad ustawiających się w stosy (stacking). Autorka podaje, co prawda, odległości między łańcuchami/warstwami cząsteczek, ale nie podaje, jak były liczone. Nie podano odległości „centroid to centroid”. W przypadku stosów cząsteczek, oddziaływania π - π mają silne znaczenie w stabilizacji struktury krystalicznej.
 7. Obliczenia teoretyczne były wykonywane dla izolowanych cząsteczek, jak rozumiem nie uwzględniających przeniesienia protonu ani oddziaływań z otoczeniem w kryształach. Dla wielu kryształów molekularnych to działa, jednak przy omawianiu wyników obliczeń i porównywaniu z eksperymentem (IR i raman) powinno to być

przynajmniej skomentowane. Czy struktura molekularna była optymalizowana? Na str. 37 i 38 podano co prawda diagramy korelacyjne wskazujące na rozszczepienie drgań cząsteczki związanych z symetrią otoczenia w kryształach, ale nigdzie tego nie wykorzystano. Str. 34, Autorka wspomina o rozszczepieniu drgań cząsteczki przy przejściu od molekuly izolowanej do fazy stałej. Następuje ono wtedy, gdy cząsteczka zajmuje pozycję szczególną w sieci krystalicznej. Jeśli znajduje się w pozycji ogólnej rozszczepienie nie musi nastąpić.

8. Dlaczego nie przedstawiono wyników analizy DTA i wyników pomiarów dielektrycznych, chociaż przedstawione są w opisie metod eksperymentalnych?
9. Znalazłam niezgodność w streszczeniu polskim i angielskim: W polskim czytamy „Najwyższe wartości przewodności i energii aktywacji uzyskano dla materiałów...”, podczas gdy w angielskim: „The highest values of conductivity and the smallest values of activation energy were obtained for crystals....”.
10. Autorka utrzymuje w streszczeniu, że „Podczas transportu protonu następuje zerwanie wiązania wodorowego, reorientacja molekuly wraz z protonem oraz przekazanie protonu poprzez utworzone wiązanie wodorowe do kolejnej molekuly.” Niestety w całej pracy nie znalazłam żadnego przekonującego dowodu na taki mechanizm przewodzenia. Przeciwnie, mamy tylko spekulacje. Wielkość energii obliczona dla rotacji molekuly (w przypadku kationu imidazoliowego - obrót wokół osi dwukrotnej) i jej zgodność z energią aktywacji wyznaczoną z pomiarów przewodnictwa nie jest dowodem. Aby cząsteczka się przeorientowała, zgodnie z modelem opisanym w pracy Doktorantki, konieczne jest zerwanie wiązania wodorowego, obrót cząsteczki i pokonanie przeszkód sterycznych. Nakład energetyczny byłby w takim razie znacznie większy od obliczonego tylko dla rotacji. A energia aktywacji wyznaczona z pomiarów przewodnictwa może dotyczyć przerwy energetycznej dla przewodnictwa elektronowego lub barierę dla przeskoków protonu w wiązaniu wodorowym.
11. W większości znanych mi związków imidazoliowych, jak i w prezentowanym w pracy wodoromalonianie imidazoliowym, nieporządek kationów w kryształach dotyczy przeskoków kationu wokół osi prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki (lub może jest to nieporządek statystyczny, bo nie mamy dowodu na dynamikę cząsteczek?). Trzeba by tu zastosować jakąś metodę czułą na dynamikę cząsteczek, na przykład relaksację dielektryczną lub drugi moment w ^1H NMR w funkcji temperatury. W podrozdziale

2.3.1 (Rozdział 2 Techniki eksperymentalne) Autorka opisuje modele relaksacji dielektrycznej, ale nigdzie tego później nie wykorzystuje. Wracając do możliwości przewodzenia protonu (tak jak w membranach ogniw paliwowych) to jest ona moim zdaniem niemożliwa. Myślę, że przewodzenie w obserwowanych związkach dotyczy przeskoków protonu w wiązaniu wodorowym (przewodnictwo zmiennoprądowe), natomiast nie ma mowy o transporcie protonów z jednej strony kryształu na drugą. Oznaczałoby to oderwanie protonu od kationu, co jest raczej niemożliwe. Transport jonów jest możliwy w roztworach wodnych elektrolitów, ale tam mamy do czynienia ze zdysocjowanymi cząsteczkami elektrolitu.

12. Na Rysunku 37 opis prawej osi na dolnym wykresie jest następujący „Pochodna utraty masy”, a w tekście Autorka pisze „ Na termogramach wyróżnić można trzy piki endotermiczne.....”. Czy Autorka nie pomyliła czasem pochodnej utraty masy z wynikami z różnicowej analizy termicznej (DTA)? Dlaczego nie sprawdziła, czy te piki są widoczne na przebiegach DSC? Oczywiście trzeba by mocno rozszerzyć skalę. Ponadto strumień ciepła (opis lewej osi na rysunku górnym) mierzy się zwykle w watach lub miliwatach (W lub mW) czasem na gram próbki, a nie w V/g, a efekt cieplny w dżulach na gram [J/g] lub w dżulach na mol [J/mol].
13. W opisie wiązań wodorowych często użyto określeń „donor” i „akceptor”. Rozumiem, że odnosi się to do akceptorów i donorów protonu. Możemy też używać pojęcia akceptora i donora elektronu, przy czym akceptor protonu jest jednocześnie donorem elektronu. Trzeba zawsze na początku zaznaczyć, co się ma na myśli.
14. Na stronie 25 Autorka wspomina o modelu Carabatos-Nedeleca. Warto pamiętać, że model ten stosuje się tylko do ciągłych przemian fazowych w fazie stałej, typu porządek-nieporządek.
15. Przynajmniej raz w pracy powinny być podane chemiczne nazwy związków/kompleksów i ich wzory sumaryczne, np. kwas malonowy, kwas propanodiowy, $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.
16. Najważniejsze moje uwagi krytyczne odnoszą się jednak do pomiarów elektrycznych.

Aby zmierzyć przewodnictwo zmiennoprądowe, σ_{ac} , należy założyć, że mamy do czynienia z układem zastępczym równoległym, $Y^* = G_p + i\omega C_p$, gdzie G_p i C_p są przewodnictwem i pojemnością kondensatora połączonych równolegle. Z kolei w przypadku, gdy wykonuje się pomiary impedancji zakłada się obwód szeregowy,

$Z^* = R_s - i(1/\omega C_s)$, czyli szeregowo połączenie pojemności, C_s , i rezystancji R_s (oczywiście $R_s \neq R_p$ i $C_s \neq C_p$). Należy podkreślić, że obojętne jest, czy mierzy się admitancję, czy impedancję. Ważne jest, aby uzyskać jak najwięcej informacji z pomiarów przewodnictwa, co ma miejsce w przypadku pomiarów admitancyjnych. Do recenzji dołączyłam opis, jak należałoby zrobić analizę przewodnictwa materiału.

17. Z danych impedancji wynika, że w niektórych układach uzyskano jedno, w innych - dwa półkola na wykresie Nyquista. Skąd wiadomo w przypadku wystąpienia tylko jednego półkola, czy dotyczy ono przewodnictwa objętościowego, czy tego na granicy ziaren? Przewodnictwo stałoprądowe można też zmierzyć, biorąc pod uwagę obwód do pomiaru dużej wartości oporu i przyrząd mierzący małe prądy (np. elektrometr, w naszym laboratorium mierzymy duże opory używając elektrometru firmy Keithley).

Uwagi końcowe

Praca przygotowana jest dość starannie, choć rysunki mogłyby być bardziej czytelne. Autorka opracowała liczne korelacje dotyczące wiązań wodorowych i ich przejawach w widmach podczerwonych i ramanowskich, np. Rysunki 14, 15, 17. Wykonała sporo pracy przy obliczeniach i pomiarach. Porównała uzyskane wyniki.

Jeśli oceniać język rozprawy, to jest kilka miejsc, gdzie Autorka nie uniknęła pewnych błędów gramatycznych i tzw. literówek. Wymienię tylko niektóre. Chodzi o określenia typu:

Str. 26, „W spektroskopii oscylacyjnej widma absorpcji przedstawia się w jednostkach liczb falowych...” chodzi o przedstawianie absorpcji promieniowania w funkcji liczb falowych, czyli po prostu widma.

Str. 33, „Aby stwierdzić ilość i rodzaj drgań....” powinno być oczywiście „liczba i rodzaj drgań..”

Str. 59, „Do badań wybrano cząsteczki amfoteryczne o różnej ilości oraz pozycji podstawienia atomu azotu w pierścieniu” chodzi oczywiście o liczbę atomów azotu.

Str. 43, Autorka pisze „Ze względu na fakt, że nie wszystkie przemiany można obserwować metodą DSC, wykonano również pomiary metodą termogravimetrii”. Po pierwsze metoda DSC służy do rejestracji wymiany ciepła z otoczeniem przez próbkę, które towarzyszy przemianie (nie do obserwacji przemiany), ponadto tak naprawdę to w praktyce rejestruje się efekty cieplne tylko dla przemian nieciągłych. W przemianach ciągłych mamy

do czynienie ze skokową zmianą tła w przebiegach DSC, więc nie zawsze daje się to uchwycić w aparaturze pomiarowej. Metoda termogravimetrii służy do czegoś innego.

Str. 56, wydaje mi się, że następujące zdanie jest niedokończone: „Pozycje atomów wodoru związanych z atomami azotu i tlenu uzyskano z różnicowych map Fouriera i analizowano.”?

Str. 57, w zdaniu „Otrzymano zależność energii w funkcji odległości protonu od donora lub zmiany kąta molekuly od płaszczyzny początkowej.” – wydaje mi się, że płaszczyzna i kąt powinny być zdefiniowane. Proszę o wyjaśnienie na obronie.

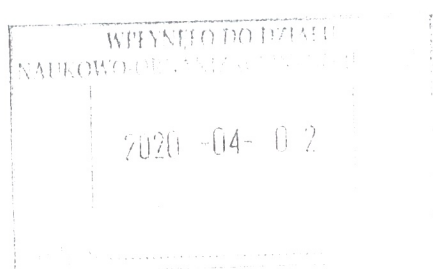
Str. 90, Autorka pisze „Przy liczbie falowej równej 2500 cm^{-1} obserwować można drganie związane z ...” oczywiście chodzi o obserwowane pasmo absorpcyjne odpowiadające (lub przypisane) drganiu związanemu...” (dalej nie cytuję, bo przypisanie jest błędne). Pomyłono drgania mostka z drganiem rozciągającym N-H lub $\text{N}^+\text{-H}$.

Str 80, na stronie jest takie zdanie: „W ImiOX, podczas obrotu imidazolu, obserwować można dwa maksima energetyczne w 0 i 135° .”, a ja na rysunku widzę minima przy tych wartościach kątów.

Rysunek 46 na str. 72 dotyczy chyba wodoroszczawianu triazoliowego, a w podpisie mamy, „niebieskim kołem oznaczono pirazol”.

Podsumowanie

Biorąc pod uwagę tematykę badawczą i jakość uzyskanych wyników oraz fakt opublikowania wyników dotyczących szczawianów w liczących się czasopismach międzynarodowych, stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Widelickiej pt.: „Własności optyczne, termiczne oraz transportowe przewodników protonowych soli kwasów dikarboksylowych o różnej wymiarowości sieci wiązań wodorowych” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim zawarte art. 13 Ustawy z 14 marca 2003 roku „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dz. U. 2003 nr 65 poz.595, z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie Autorki do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.



A handwritten signature in blue ink, consisting of a stylized 'G' followed by a horizontal line and a vertical line extending downwards.

Opis pomiarów przewodnictwa zmiennoprądowego.

Należy sobie zdawać sprawę, że w przypadku pomiarów impedancji milcząco zakłada się, że G_p i C_p są wartościami stałymi (liczbami) i że są niezależne od częstotliwości. To ostatnie założenie nie jest prawie nigdy spełnione.

Zależność impedancji od parametrów obwodu równoległego, $R_p (=1/G_p)$ i C_p , wyraża się wzorem

$$Z = \frac{1/R_p}{(1/R_p)^2 + (\omega C_p)^2} - i \frac{\omega C_p}{(1/R_p)^2 + (\omega C_p)^2} \quad (1)$$

Przyjrzenie się temu wzorowi pokazuje, że na płaszczyźnie $-Z''$ vs. Z' dostajemy półokrąg, który przecina oś Z' w punkcie R_p i 0. Z tym, że wartość R_p możemy mierzyć bezpośrednio, zmieniając tylko nastawy w przyrządzie (np. na G_p i C_p lub C_p i D , gdzie D – tangens delta, lub wyliczyć w programie wartości przenikalności elektrycznej $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ i wyliczyć $\sigma_{ac}(T, \omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon''(T, \omega)$, gdzie ϵ_0 jest przenikalnością w próżni, a $\omega = 2\pi f$ (f [Hz]) odpowiada częstotliwości. Oczywiście analizator Novocontrol pozwala na to bez problemu.

Przewodnictwo z pomiarów dla prądu zmiennego jest złożoną wielkością określoną wzorem Jonschera [A.K. Jonscher, Nature 267 (1977) 673], czyli w modelu uniwersalnego prawa potęgowego. Zgodnie z tym modelem, całkowite przewodnictwo σ_{ac} może być opisane jako:

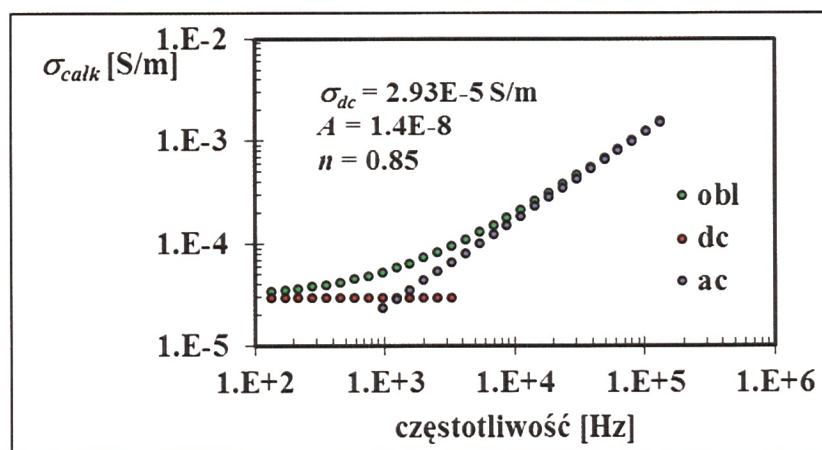
$$\sigma_{ac}(T, \omega) = \sigma_{dc}(T) + A\omega^n + \epsilon_0 \omega \epsilon''(T, \omega) \quad (2)$$

gdzie σ_{dc} jest przewodnictwem właściwym stałoprądowym, $A\omega^n$ opisuje częstotliwościową zależność przewodnictwa ac , w którym A jest stałą zależną od temperatury, a n wykładnikiem potęgowym mieszczący się w przedziale $(0,1)$. W przedstawionym wyżej modelu trzeci składnik jest związany z wkładem pochodzącym od relaksacji dielektrycznej. Zależność przewodnictwa (z uwzględnieniem dwóch pierwszych składników) od częstotliwości pokazana jest na Rys.1.

W modelu tym drugi składnik we wzorze (2) jest związany z transportem ładunku, tzn. przeskokami pomiędzy zlokalizowanymi stanami ponad ich barierą lub mechanizmem hoppingowym w półprzewodnikach. Taki model można opisywać przewodnictwo elektronowe w materiałach nieuporządkowanych lub w przewodnikach jonowych.

W celu ustalenia mechanizmu przewodnictwa w materiałach, należy przeanalizować zmiany wykładnika n w funkcji temperatury i częstotliwość. Zmiany te można opisać następującą teorią [A. Ghosh, Phys. Rev. B 42 (1990) 1388.]:

- (i) Model kwantowego tunelowania mechanicznego (QMT): wartość wykładnika wykładniczego n wynosi 0,8 i nieznacznie wzrasta z temperaturą. Zatem w przypadku modelu QMT przewodnictwo jest liniowe i zależy od temperatury, podczas gdy wykładnik n jest zależny od temperatury, ale niezależny od częstotliwości.
- (ii) Model pokrywającego się tunelowania dużych lub małych polaronów (OLPT): n powinny być zależne zarówno od temperatury, jak i częstotliwości, oraz n silnie maleje od jedności wraz ze wzrostem temperatura.
- (iii) Model skorelowanego przeskoku barierowego (CBH): ładunek przenosi się między zlokalizowanymi stanami w związku z przeskokami nad barierą (lub hopping elektronów) i spadek wartości n wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 1. Wartość przewodnictwa obliczonego na podstawie wzoru (2) w funkcji częstotliwości.

G. Bal