



Warszawa, 28 sierpnia 2018 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Adama Grzelaka zatytułowanej
"Crystal structure and selected physical properties of AgO, AgF₂ and AgCl_x phases
under high pressure"

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Adama Grzelaka została wykonana w Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Wojciecha Grochali. Celem rozprawy była eksperymentalna weryfikacja teoretycznych przewidywań dotyczących budowy i właściwości fizycznych wybranych prostych połączeń srebra na wyższych stopniach utlenienia z tlenem i fluorem w warunkach wysokiego ciśnienia oraz możliwości przeprowadzenia wysokociśnieniowej syntezy nowych związków tego metalu z chlorem. Niewątpliwie jedną z przesłanek podjęcia tych badań są intensywne poszukiwania nowych nadprzewodników wysokotemperaturowych, a związki fluorowe srebra(II) ze względu na podobieństwa do tlenowych połączeń miedzi(II) ciągle są potencjalnymi prekursorami do syntezy materiałów nadprzewodzących. Toteż rozprawa mgr Adama Grzelaka ma nie tylko cel poznawczy istotny dla strukturalnej chemii nieorganicznej, w szczególności chemii srebra, ale również w dalszej perspektywie cel praktyczny. Problematyka podjęta w rozprawie jest bardzo trudna do realizacji eksperymentalnej. Dotyczy bowiem niezwykle reaktywnych związków srebra, a badania wysokociśnieniowe, jak dotychczas, przeprowadzone zostały dla niewielu tak aktywnych chemicznie połączeń. Wybór tematyki należy więc uznać za bardzo ambitną i potrzebną inicjatywę badawczą.

Rozprawa została napisana w języku angielskim. Ponadto streszczenie pracy oraz wybrane, nienumerowane rozdziały zatytułowane „Wprowadzenie”, „Cele pracy”, „Podsumowanie uzyskanych wyników” oraz „Perspektywy dalszych badań” zredagowane zostały również w wersji polskojęzycznej. Właściwa część rozprawy składa się z 8 rozdziałów zawierających przegląd literatury i wstęp teoretyczny (rozd. 1 – 5) oraz opis wyników badań własnych Doktoranta (rozd. 6 – 8), gdzie poszczególne rozdziały

poświęcone zostały kolejnym badanym związkom. I tak, rozdział 6 dotyczy tlenku srebra AgO, rozdział 7 zawiera opis badań nad fluorkiem srebra(II), zaś w rozdziale 8 przedstawione zostały wyniki eksperymentów wysokociśnieniowych przeprowadzonych w celu otrzymania nowych chlorków srebra (AgCl_x). Ta część rozprawy kończy się krótkim podsumowaniem wyników oraz rozdziałem wskazującym proponowane kierunki dalszych badań. Dalej znajdujemy 4 załączniki mające stanowić uzupełnienie opisu części eksperymentalnej pracy oraz niezwykle obszerną bibliografię liczącą 392 pozycje. Na końcu pracy zamieszczono kopie czterech artykułów naukowych zawierających m.in. rezultaty badań przedstawionych w rozprawie. Publikacje te są nie tylko wymiernym efektem rozprawy doktorskiej, ale świadczą także o bardzo wysokim poziomie zrealizowanych badań. Ukazały się bowiem w czołowych, o wysokich współczynnikach wpływu (IF), międzynarodowych czasopismach z dziedziny chemii nieorganicznej - dwie spośród nich zostały opublikowane w *Inorganic Chemistry* (2017 IF 4,7) a trzecia w *Dalton Transactions* (2017 IF 4,1). Czwarty artykuł, zawierający przewidywania teoretyczne budowy elektronowej i właściwości magnetycznych wysokociśnieniowych faz AgF₂ oparte na wynikach badań strukturalnych opisanych w rozprawie, został w przyjęty do druku w czasopiśmie *Chemical Communications* (IF = 6,3). Warto podkreślić, że w trzech pierwszych publikacjach Doktorant jest pierwszym autorem.

Wstęp do pracy (Introduction) zawiera krótkie wprowadzenie w tematykę badawczą związaną z chemią srebra na wyższych stopniach utlenienia oraz uzasadnienie wyboru AgF₂ i AgO jako głównych obiektów przeprowadzonych badań wysokociśnieniowych. W następnym rozdziale w jasny, klarowny sposób sformułowane zostały szczegółowe, cząstkowe cele pracy. W rozdziale 1 przeglądu literaturowego Autor zawarł krótki, ale tym samym bardzo uproszczony opis wybranych zjawisk fizycznych takich jak uporządkowanie magnetyczne w fazie stałej czy też efekt Jahn-Tellera. W następnym rozdziale przedstawił krótki rys historyczny rozwoju badań nad właściwościami materii pod wysokim ciśnieniem, zilustrował na wybranych przykładach wpływ ciśnienia na właściwości fizykochemiczne pierwiastków i kierunki przemian polimorficznych kryształów jonowych, a na przykładzie związków Mn(III) i Cu(II) istotną rolę efektu Jahn-Tellera w ciśnieniowych przemianach strukturalnych. Rozdział 3 poświęcony został chemicznej charakterystyce srebra i jego związków, ze szczególnym uwzględnieniem połączeń tego pierwiastka na +2 stopniu utlenienia, w tym właściwości i budowy związków fluorowych. W rozdziale tym znalazł się również zwięzły przegląd dotyczący właściwości znanych tlenków srebra oraz teoretycznie przewidywanych połączeń Ag(II) z chlorem. W rozdziale 4 Autor przedstawił aktualny stan badań nad ciśnieniowymi przemianami strukturalnymi wybranych klas związków, ważnych z punktu

widzenia interpretacji wyników przedstawionych w części eksperymentalnej. W pierwszej części (rozdział 4.1) Doktorant zestawiał i porównał typy strukturalne charakterystyczne dla prostych monotlenków metali przejściowych (a właściwie pierwiastków bloku *d*) o wzorze MO, wskazując na duże zróżnicowanie w zachowaniu się tych związków pod wysokim ciśnieniem. W kolejnych częściach Autor omówił znane rezultaty badań ciśnieniowych związków o mieszanej walencyjności (4.2), difluorków pierwiastków bloku *d* (4.3) i na koniec nieliczne opublikowane dane dotyczące związków srebra (4.4). Niewątpliwie ten rozdział przeglądu literaturowego zasługuje na wyróżnienie i dowodzi dobrego przygotowania Doktoranta w zakresie podjętej tematyki badawczej. Rozdział 5, kończący część literaturową zawiera opis metod eksperymentalnych wykorzystywanych w pracy. Autor omówił w nim konstrukcję miniaturowych komór diamentowych stosowanych powszechnie do wysokociśnieniowych badań dyfrakcyjnych, podał dwa wybrane równania stanu, przybliżył technikę pomiaru przewodnictwa elektrycznego materiałów w komorze diamentowej oraz podjął próbę syntetycznego opisu podstaw proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. W tym ostatnim przypadku siłą rzeczy wprowadził szereg uproszczeń i skrótów, a co za tym idzie nie ustrzegł się błędów. Nie jest bowiem prawdą, że w ogólnym przypadku płaszczyzny sieciowe (*hkl*) są ortogonalne do wektorów sieciowych [*h k l*]. Podany w równaniu 5.3 wzór na odległości międzypłaszczyznowe obowiązuje zaś jedynie w przypadku układów: rombowego, tetragonalnego i regularnego. Nie mogę się też zgodzić ze stwierdzeniem (str. 77), że na podstawie wzoru Bragga i zmierzonych kątów dyfrakcji można uzyskać informacje o ułożeniu atomów w komórce elementarnej, bowiem te informacje zawarte są w intensywnościach refleksów. Opis sposobów rejestrowania obrazów dyfrakcyjnych na str. 79 też pozostawia wiele do życzenia. Teorię dyfrakcji i metody badań dyfrakcyjnych znaleźć można w wielu powszechnie dostępnych podręcznikach, stąd zamieszczanie takich uproszczonych opisów w rozprawie wydaje mi się zbędne.

W kolejnych rozdziałach Doktorant omówił wyniki własnych badań strukturalnych związków srebra poddanych działaniu wysokiego ciśnienia w komorach diamentowych. Przemiany strukturalne badał wykorzystując dyfraktogramy proszkowe zarejestrowane z użyciem promieniowania synchrotronowego oraz przewidywane teoretycznie modele struktur obliczone metodami DFT przez dr hab. Marianę Derzsi. Dyfraktogramy proszkowe analizował metodą Rietvelda wykorzystując w procedurze dopasowania teoretyczne modele struktur. W rozdziale 6 przedstawił wyniki badań dotyczące tlenku srebra AgO, zawierającego w swojej strukturze srebro na dwóch różnych stopniach utlenienia, +1 i +3. Analiza obrazów dyfrakcyjnych (raczej niskiej jakości) zarejestrowanych w zakresie ciśnień

do 56 GPa pozwoliła na zidentyfikowanie dwóch przemian fazowych. Doktorant wykazał, że faza niskociśnieniowa (LP-AgO o symetrii grupy przestrzennej $P2_1/c$) jest trwała do około 16 GPa. Powyżej tego ciśnienia ulega przemianie fazowej pierwszego rodzaju w jednoskośną odmianę wysokociśnieniową HP1-AgO (grupa przestrzenna $P2_1/c$), w której obserwuje się istotną zmianę w budowie sfery koordynacyjnej jonów Ag^+ to jest zwiększenie liczby koordynacyjnej do ośmiu przy zachowaniu warstwowej struktury podsieci anionowej $[AgO_2^-]$. Drugie przejście fazowe, tym razem drugiego rodzaju, następuje przy ciśnieniu około 40 GPa i powiązane jest ze wzrostem symetrii sieci do układu rombowego (grupa $Imma$). Jednym z ważniejszych wniosków wynikających z tych badań jest stwierdzenie, że AgO zachowuje do ciśnień rzędu 60 GPa mieszaną walencyjność, tym samym wykazując dużą odporność na proces komproporcjonacji. Nie rozumiem natomiast dlaczego interesujące porównanie równań stanu AgO wyznaczonych z eksperymentu i obliczeń zostało przez Autora wyodrębnione w postaci załącznika B. W pracy umieszczone zostały bardzo dobrej jakości rysunki struktur poszczególnych odmian polimorficznych, a pomimo to prześledzenie dyskusji strukturalnej jest znacznie utrudnione, gdyż Doktorant nie załączył do pracy pełnych danych krystalograficznych uzyskanych na drodze udokładniania struktur metodą Rietvelda. W tabelach 6.2 i 6.4 zamieścił jedynie wyznaczone tą metodą parametry komórek elementarnych. Musiałem się więc posiłkować danymi zdeponowanymi w bazie danych strukturalnych ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) i informacjami podanymi w publikacji (*Inorg. Chem.* 2017, **56**, 5804). W tym miejscu muszę zwrócić uwagę na wymagający korekty błąd występujący w Tab. 3 tej publikacji oraz w ICSD – w obu przypadkach wartości parametrów b i c komórki elementarnej dla formy HP2-AgO zostały zamienione. Druga kwestia dotyczy symetrii obserwowanej w modelu struktury odmiany HP1-AgO. Położenia atomów srebra i tlenu wskazują na obecność w strukturze dodatkowych elementów symetrii i centrowania typu I . Stąd wydaje się, że właściwą grupą przestrzenną (przy zachowaniu osi krystalograficznych) jest grupa $I2/a$ (nr 15) z kationem $Ag(I)$ zlokalizowanym w pozycji szczególnej na osi dwukrotnej (pozycja Wyckoffa $4e$), $Ag(III)$ na środku symetrii ($4a$) i atomem tlenu w pozycji ogólnej ($8f$). Proszę o skomentowanie tej kwestii przez Doktoranta.

Rozdział 7 zawiera opis badań przekształceń strukturalnych fluorku srebra(II) poddanego działaniu wysokiego ciśnienia do około 35 GPa. Prezentowane w nim wyniki zasługują na szczególne docenienie ze względu na znaczne trudności w prowadzeniu eksperymentów wynikające z ekstremalnie dużej reaktywności chemicznej tego związku. Muszę podkreślić, że Doktorant wywiązał się z tego ambitnego zadania znakomicie. Pomimo

częściowego rozkładu AgF_2 do AgF potrafił w oparciu o wyniki analizy obrazów dyfrakcyjnych oraz teoretyczne modele struktur ustalić, że niskociśnieniowa rombowa odmiana LP- AgF_2 ulega dwóm przemianom fazowym. Wykazał, iż powyżej ciśnienia 9 GPa powstaje nowa, niecentrosymetryczna odmiana polimorficzna (HP1- AgF_2) o warstwowej strukturze i przewidywanych multiferroicznych właściwościach. Szczególnie interesujący od strony strukturalnej jest polimorf HP2- AgF_2 tworzący się powyżej 15 GPa, w którym warstwy ulegają przekształceniu w formę swoistych jednowymiarowych struktur, nazywanych przez Autora nanorurkami. Z dużym zainteresowaniem przeczytałem zamieszczoną w tej części pracy obszerną dyskusję dotyczącą mechanizmu przejść fazowych pod wpływem wysokiego ciśnienia jak i relacji strukturalnych pomiędzy polimorfami AgF_2 a znanymi typami strukturalnymi MX_2 . Podobnie jak to miało miejsce dla AgO , Autor nie zamieścił w pracy kompletu danych krystalograficznych, w szczególności współrzędnych krystalograficznych atomów. Z kolei dane załączone do publikacji w *Inorganic Chemistry* (2017, **56**, 14651) pod numerami CCDC 1576172-1576179 wskazują, że w analizowanych modelach poszczególnych struktur współrzędne krystalograficzne są takie same niezależnie od ciśnienia, a zmianie ulegają jedynie parametry komórki elementarnej. Chętnie usłyszałbym wyjaśnienie na ile takie uproszczenie jest uzasadnione, szczególnie w kontekście dyskusji o zmianach długości wiązań Ag–F (str. 131) i czy nie należałoby wziąć do tych rozważań modeli teoretycznych zoptymalizowanych przy różnych ciśnieniach. Niepowodzeniem zakończyły się próby wyznaczenia zmian przewodności AgF_2 w funkcji ciśnienia opisane w załączniku D, chociaż sędzę, że ich wartość i tak byłaby wątpliwa ze względu na obecność w badanych próbkach znacznych ilości innych faz - produktów reakcji AgF_2 .

Ostatni rozdział części eksperymentalnej zawiera wstępne wyniki eksperymentów mających na celu otrzymanie w warunkach wysokiego ciśnienia nowych chlorków srebra AgCl_x na drodze reakcji srebra metalicznego lub chlorku srebra(I) z chlorem. próbki ogrzewane były przy użyciu lasera podczerwieni. Analiza widm Ramana produktów pozwoliła stwierdzić, że w tych warunkach reakcja zachodzi, jednak nie dała odpowiedzi na pytanie jakie związki powstają. Można się zapewne zgodzić z hipotezą postawioną przez Autora, że są to najprawdopodobniej polichlorki srebra, ale badania te mają zdecydowanie jedynie rozpoznawczy, sondażowy charakter.

Z obowiązku recenzenta muszę stwierdzić, że rozprawa została zredagowana bardzo starannie, poprawnie językowo, z rysunkami i wykresami bardzo dobrej jakości odpowiednio dobranymi do klarownie prowadzonych wywodów. Bardzo obszerna bibliografia (392 pozycje) zawiera wszystkie najważniejsze i aktualne pozycje literaturowe odnoszące się do

opisywanych i badanych układów, co świadczy o wnikliwym przeanalizowaniu przez Doktoranta istniejącego stanu wiedzy w zakresie problematyki podjętej w pracy. Pewnym mankamentem utrudniającym korzystanie z tej bogatej bibliografii jest brak w części przypisów literaturowych odnoszących się do publikacji w *Phys. Rev. Lett.* oraz *Phys. Rev. B*, charakterystycznego dla tych czasopism sześciocyfrowego numeru artykułu (np. pozycje 8, 53, 54, 55, 57, 208, 218, itd.).

Reasumując, moja ocena pracy doktorskiej mgr Adama Grzelaka jest pozytywna. Stwierdzam, iż rozprawa zawiera istotne elementy nowości naukowej, poszerzające wiedzę w obszarze chemii strukturalnej związków srebra na wyższych stopniach utlenienia i dające możliwość lepszego zrozumienia procesów zachodzących w warunkach wysokiego ciśnienia. Doktorant wykazał się umiejętnością właściwego postawienia problemu badawczego, dobrą znajomością warsztatu badawczego w zakresie chemii strukturalnej i krystalografii, włączając w to wysokociśnieniowe badania dyfrakcyjne oraz przedstawił dojrzałą analizę uzyskanych wyników.

Stwierdzam zatem, że przedłożona rozprawa spełnia wymogi Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i wnoszę o dopuszczenie Pana mgr Adama Grzelaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej dyskusji nad rozprawą.

