

Prof. dr hab. Andrzej Katrusiak

Poznań, 31.08.2018 r.

Zakład Chemii Materiałów

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Umultowska 89b

61-614 Poznań

e-mail: katran@amu.edu.pl

URL: hpc.amu.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgra Adama Grzelaka,

doktoranta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Mgr Adam Grzelak w 2013 roku ukończył studia chemiczne anglojęzyczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Pracę magisterską zatytułowaną "X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy of selected silver (I) and (II) compounds" przygotował pod kierunkiem prof. Wojciecha Grochali. W następnym roku podjął studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W trakcie tych studiów odbył krótkie staże naukowo-badawcze w Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington (2 razy) i w Advanced Light Source a Argonne pod Chicago; przedstawił w czasie studiów doktoranckich 3 komunikaty, dwa plakatowe i jeden ustny, na konferencjach międzynarodowych.

Pod kierunkiem prof. Wojciecha Grochali w Pracowni Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych Wydziału Chemii UW przygotował mgr Adam Grzelak rozprawę doktorską pod tytułem: "*Crystal structure and selected physical properties of AgO, AgF₂ and AgCl_x phases under high pressure*". Napisanie rozprawy po angielsku zasługuje na pochwałę. Nawet jeśli w tekście znajdują się pewne błędy i "niezręczności" językowe, to doceniam wysiłek doktoranta w dążeniu do światowego standardu pisania po angielsku doktoratów w naukach ścisłych i technicznych. Z drugiej strony ważna jest również znajomość i tworzenie polskiej fachowej terminologii – dlatego do pisanych w języku angielskim doktoratów dołączane są polskie streszczenia. Mgr Adam Grzelak wykazał niezwykłą dbałość w tej sprawie, zamieszczając nie tylko polskie wersje kończących rozprawę *Podsumowania* i *Perspektyw dalszych badań*, ale również rozpoczynających rozprawę *Abstraktu*,

Wprowadzenia i Celu pracy. Polski tytuł rozprawy mógłby brzmieć: "*Wysokociśnieniowe struktury oraz wybrane fizyczne właściwości kryształów AgO, AgF₂ i AgCl_x*".

Innym zagadnieniem formalnym jest tryb przeprowadzenia doktoratu. Doktorant opublikował część swojego doktoratu w 4-ch z 6-miu artykułów składających się na jego dorobek publikacyjny. Jest to znaczący dorobek, wzięwszy pod uwagę zaledwie kilka lat pracy na początku kariery naukowej oraz wysoką rangę czasopism. Pozwoliłoby to mgr. Grzelakowi przeprowadzić postępowanie doktorskie nowym trybem, spinając te 4 artykuły z komentarzem. Ale wybrany został tradycyjny typ doktoratu, omawiający w rozprawie całość badań i wyników. Być może powodem tej decyzji była liczebność składu współautorskiego czterech artykułów: 7-mio (*Inorg. Chem.*), 10-cio (*Dalton Trans.*), 12-to (*Inorg. Chem.*) i 7-mio (*ChemComm*) autorskich? Mgr Adam Grzelak jest pierwszym autorem trzech prac i czwartym autorem pracy czwartej. Artykuły te zostały opublikowane w najlepszych czasopismach specjalistycznych z dziedziny chemii nieorganicznej i materiałowej. Pierwsze miejsce wśród autorów może wskazywać na wiodący udział doktoranta w tych trzech publikacjach. W swojej rozprawie mgr Adam Grzelak jasno określa wkład innych autorów w przeprowadzonych badaniach, na przykład dr Mariany Derzsi w obliczeniach kwantowo-mechanicznych. Z kolei tradycyjna rozprawa, choć wymaga większego wysiłku doktoranta, posiada te zaletę, że pozwala doktorantowi obszernie omówić swoje dokonania, szczególnie gdy są one częścią osiągnięć większego zespołu.

Zgodnie z tytułem, rozprawa mgra Grzelaka dotyczy otrzymywania nowych wysokociśnieniowych odmian tlenku, fluorku i chlorku srebra. Jest to niezwykle ciekawa tematyka aktualnie ważnych badań dotycząca wymuszonych zmian walencyjności atomów metalu. Znaczenie takich zmian jest trudno przecenić w związku z ogólnością tych zjawisk, dotyczących wielu powszechnych czystych i domieszkowanych związków chemicznych i minerałów oraz ich właściwości, w tym tak ważnych jak nadprzewodnictwo czy ferromagnetyzm.

Rozprawę rozpoczynają, po wstępnych stronach (i-iv), dwu-stronicowe *Abstrakt*, *Wstęp* i *Cel pracy*, w anglo- i polsko-języcznych wersjach (str. 1-12). Przedstawią one pokrótce tematykę, założenia, cele badawcze, metodykę badawczą i układ rozprawy. Następnie obszerny *Przegląd literaturowy* (str. 13-83) w sześciu podrozdziałach szerzej omawia (rozdział 1) wybrane zagadnienia fizyki ciała stałego; (2) podstawowe informacje o historii i badaniach i zjawiskach wysokociśnieniowych; (3) chemię i fizykochemie srebra i jego związków; (4) przegląd wysokociśnieniowych struktur tlenków, fluorków i innych soli metali przejściowych i analogicznych o mieszanej walencyjności; (5) przegląd zastosowanych metod

badan: kowadeł diamentowych, dyfrakcji rentgenowskiej i pomiaru przewodnictwa elektrycznego w komorze diamentowej. Następnie rozprawa zawiera *Wyniki eksperymentalne* (strony 87-140), na które składają się rozdziały 6-8 poświęcone konkretnym badaniom i wynikom otrzymanym dla poszczególnych związków chemicznych: (rozdział 6) tlenku srebra (I,III), badaniom wysokociśnieniowym AgO, jego przemianom fazowym zaobserwowanym i przewidzianym teoretycznie; (rozdział 7) fluorku srebra (II), badaniom wysokociśnieniowym AgF₂, formom polimorficznym i ich właściwościom; (rozdział 8) wyższym chlorkom srebra AgCl_x, na podstawie wstępnych wysokociśnieniowych badań spektrometrią ramanowską. Zasadniczą rozprawę wieńczą dwustronicowe *Podsumowanie i Perspektywy dalszych badań* (wersje angielska i polska); *Dodatki* A (o kalibracji ciśnienia przy badaniach AgO), B (eksperymentalnym i teoretycznym równaniom stanu faz AgO), C (eksperymentalnym i teoretycznym równaniom stanu faz AgF₂) i D (wysokociśnieniowym pomiarom oporności kryształów AgF₂); dalej załączone są cztery artykuły publikujące osiągnięcia doktoratu i spis *Piśmiennictwo* cytowane w rozprawie. Doktorant dołączył również do rozprawy kopie czterech artykułów publikujących wyniki omówione w rozprawie doktorskiej.

Na podkreślenie zasługuje złożoność przeprowadzonych w rozprawie badań. Doktorant podkreśla, że nie uczestniczył w obliczeniach teoretycznych, jednak zastosowanie badań wysokociśnieniowych już samo w sobie stanowi poważne wyzwanie. Można wymienić kilka znaczących osiągnięć doktoratu Adama Grzelaka. Według mojej oceny najistotniejsze jest otrzymanie i wyznaczenie struktury krystalicznej dwóch wysokociśnieniowych odmian AgO. Sól ta w warunkach normalnych tworzy kryształy fazy LP o symetrii grupy przestrzennej $P2_1/c$, o komórce elementarnej zawierającej 4 jednostki formuły chemicznej; powyżej ciśnienia około 17 GPa następuje przemiana do fazy HP1 o podwojonej komórce elementarnej; a powyżej 40 GPa następuje przemiana do rombowej fazy HP2 o grupie przestrzennej $Imma$. Obecnie potwierdzenie mieszanej walencyjności kationów w strukturze AgO uzyskano do 80 GPa. Bardzo interesujące są wyniki dotyczące przemian fazowych fluorku srebra AgF₂: z fazy niskociśnieniowej o centrosymetrycznej grupie przestrzennej $Pbca$, w 9 GPa do fazy HP1 o polarnej grupie przestrzennej $Pca2_1$, i w około 15 GPa do fazy HP2 o podwojonej komórce elementarnej i symetrii $Pbcn$. Wysokociśnieniowe struktury HP1 i HP2 są unikatowe pod względem struktury. Spektakularnym wynikiem jest odkrycie wysokociśnieniowej nanorurkowej fazy AgF₂. Bardzo ciekawym elementem rozprawy jest omówienie perspektyw dalszych badań, świadczące o dużym znaczeniu otrzymanych wyników i zainicjowaniu dzięki nim dalszych badań zmierzających do lepszego poznania właściwości i przekształceń związków srebra.

Do tekstu rozprawy zakradła się pewna liczba nieścisłości i błędów, z których kilka z obowiązku recenzenta wymieniam. Na przykład, na stronie 61 określenie typu przemiany (jako 2-go rodzaju) dokonano na podstawie braku skokowej zmiany objętości kryształu, a nie na podstawie "braku znacznego skoku objętości". Wręcz brak skoku objętości często trzeba konfrontować (ponieważ ten skok, jeśli istnieje, może być niższy niż niepewność pomiarowa) z innymi charakterystykami przemiany, na przykład zmianą symetrii. Na stronie 77: wzór (5.3) dotyczy jedynie symetrii układów ortogonalnych (regularny, tetragonalny i rombowy), czyli nieprawdziwe jest poprzedzające stwierdzenie "In general...". Dalej na tej stronie, oczywiście samo równanie Braggów (5.4) i kąty θ nie wystarczają do wyznaczenia położenia atomów. Opis dyfrakcji monokrystalicznej na str. 78 "rotated around the axis perpendicular to the beam" nie może być podawany w sposób ogólny, gdyż jest najprymitywniejszą metodą zastosowaną przez Braggów w 1912 roku, choć nadal stosowaną w niektórych stacjach synchrotronowych. Natomiast obecnie dyfraktometry monokrystaliczne mogą umieścić kryształ w dowolnym (lub prawie dowolnym) położeniu, nie mówiąc o znacznej nadmiarowości obrotów nawet komercyjnych dyfraktometrów (czterokołowych – nadmiarowość jednej osi obrotu, sześciokołowych – nadmiarowość 3-ch osi). W podpisie rys. 5.4 pomyłono "left" z "right". Na str. 79, oczywiście synchrotrony produkują promieniowanie o rozmaitej długości fali, niekoniecznie krótszej od promieniowania charakterystycznego lamp rentgenowskich (zależy to od pędu cząsteczek naładowanych w synchrotronie i od pola magnetycznego urządzenia zginającego); dalej pomyłono katodę z anodą (lub antykatodą wg. tradycyjnej polskiej terminologii konstrukcji lamp rentgenowskich). Na str. 80 niejasne jest stwierdzenie "In a DAC, such a rotation is impossible..." – chodzi o obrót próbki – oczywiście jest on niemal zawsze możliwy, natomiast dalej "zalecane" oscylacje komory DAC wokół wiązki ("parallel to the beam") mogą być na niektórych liniach synchrotronowych utrudnione lub niemożliwe. Na str. 81 zdanie "Once the intensities of all reflections are known, the exact space group and positions of atoms in the unit cell can be determined." jest bardzo nieprecyzyjne: Co oznaczają "wszystkie refleksy"? Nawet gdy jest refleksów bardzo dużo, to tylko czasami pozwalają wyznaczyć grupę przestrzenną, a w ogólności jedynie klasę dyfrakcyjną. A do pozycji atomów trzeba znać fazy refleksów - niestety istnieją jeszcze struktury nierozwiązane, pomimo wielu pomiarów. Inne drobne uwagi zaznaczyłem w tekście. Niemniej chcę pokreślić, że pomimo wymienionych i zaznaczonych przeze mnie zastrzeżeń rozprawa doktorska mgr. Adama Grzelaka została przygotowana bardzo starannie, przejrzysto zredagowana i opatrzona jasnymi rysunkami

ułatwiający zrozumienie przedstawianego materiału. Co najważniejsze, rozprawa ta przedstawia oryginalne i ciekawe wyniki badań.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana przeze mnie rozprawa stanowi znaczący wkład w poznanie struktury kryształów soli srebra AgO , AgF_2 oraz AgCl_x , ich przemian fazowych oraz wysokociśnieniowych zależności wybranych właściwości. Rozprawa ta powstała na pograniczu chemii i fizyki, co wymagało od doktoranta szerokiej wiedzy oraz umiejętności powiązania wiedzy teoretycznej z planowaniem i przeprowadzaniem złożonych eksperymentów. Bardzo wysoko oceniam wartość merytoryczną przedstawionych w rozprawie badań i wyników oraz sposób ich prezentacji, i wnioskuję o dopuszczenie mgra Adama Grzelaka do obrony też jego doktoratu. Ponadto, ze względu na złożoność, wielowątkowość i obszerność badań oraz ich znaczny wkład w rozwój podjętego tematu, wnoszę o wyróżnienie tej rozprawy doktorskiej.

