

Dr hab. Agnieszka Michota-Kamińska, prof. nadzw.
Instytut Chemii Fizycznej
Polska Akademia Nauk
ul. Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa

Warszawa, 23.05.2019

**Recenzja pracy doktorskiej zatytułowanej:
„Optical spectroscopy of selected divalent silver compounds”
mgr Jakuba Gawraczyńskiego**

Praca doktorska Pana mgr Jakuba Gawraczyńskiego została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Wojciecha Grochali w Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego.

Celowość podjętych badań.

Tematyka przedstawiona w rozprawie doktorskiej Pana mgr Jakuba Gawraczyńskiego wpisuje się w nurt nowatorskich badań prowadzonych w grupie badawczej prof. dr hab. Wojciecha Grochali dotyczących doświadczalnych i teoretycznych poszukiwań i analiz dwuwartościowych związków srebra jako potencjalnych prekursorów nowego typu nadprzewodników wysokotemperaturowych.

Naukowcy z grupy prof. Grochali udowodnili, że związki srebra dwuwartościowego wykazują wiele unikatowych cech, srebro w nich nie tylko staje się magnetyczne, lecz także niektóre z nich wykazują niezwykle silne oddziaływanie antyferromagnetyczne. Tematyka badań jest niezwykle istotna z punktu widzenia badań podstawowych jak i w kontekście aplikacyjnych zastosowań.

W swojej pracy doktorskiej Pan mgr Jakub Gawraczyński do analizy wybranych związków srebra wykorzystał metody spektroskopowe (spektroskopia fourierowska, spektroskopia rozproszenia ramanowskiego, nieelastycznego rozproszenia neutronów, spektroskopia odbiciowa) i pomiary dyfrakcji rentgenowskiej uzupełnione przez obliczenia teoretyczne. Głównym celem pracy było zrozumienie struktury oscylacyjnej badanych związków: fluorku srebra(II) AgF_2 , siarczanu(VI) srebra(II) AgSO_4 wraz z monohydratem, tetrafluoroboranem fluorosrebra(II) AgFBF_4 , fluorosrebrzanu(II) cezu CsAgF_3 , rubidu RbAgF_3 , oraz fluorosrebrzanu(II) potasu, KAgF_3 i natury przemian fazowych indukowanych ciśnieniem dla wybranych układów tj. AgO , AgF , AgF_2 . Jako cel swojej pracy Doktorant wyznaczył sobie również oszacowanie stałej nadwymiany magnetycznej dla dwuwymiarowego AgF_2 z użyciem spektroskopii Ramana, a dla jednowymiarowego AgFBF_4 z użyciem spektroskopii absorpcyjnej w zakresie bliskiej podczerwieni.

Wyniki badań eksperymentalnych przeprowadzonych w trakcie doktoratu zaowocowały sześcioma publikacjami w wysokiej rangi czasopismach z listy Filadelfijskiej.

Kompozycja i zawartość merytoryczna pracy.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr Jakuba Gawraczyńskiego napisana jest zgodnie z zasadami przyjętymi dla prac w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych. Praca liczy 210 stron, zawiera 150 rysunków 18 tabel i kopie publikacji będących wynikiem opisanych w doktoracie badań. W bibliografii Doktorant przytoczył 164 pozycji literaturowych, na które składają się głównie artykuły zamieszczane w fachowych czasopismach z Listy Filadelfijskiej. Struktura pracy jest logiczna i przejrzysta. Rozprawa doktorska rozpoczyna się dwustronicowym streszczeniem pracy, po którym Doktorant przedstawia główny cel i szczegółowe cele badawcze, które podjął się rozwiązać w trakcie wykonywania pracy doktorskiej. Cała praca podzielona jest na część literaturową i eksperymentalną. Część teoretyczna pracy liczy 94 strony i składa się z pięciu rozdziałów. W rozdziale pierwszym będącym wstępem do części literaturowej Doktorant opisał właściwości związków srebra dwuwartościowego, efekt Jahna-Tellera, rodzaje struktur charakterystycznych dla związków analizowanych w pracy, wpływ różnej geometrii tych struktur na ich własności magnetyczne i optyczne. W rozdziale drugim zatytułowanym: „Związki srebra i wybranych miedzianów” mgr Jakub Gawraczyński przedstawił dotychczasowy stan wiedzy na temat struktur krystalograficznych związków srebra jednowartościowego (AgF), dwuwartościowego (AgF_2 , AgFBF_4 , KAgF_3 , RbAgF_3 , CsAgF_3 , K_2AgF_4), mieszanych związków srebra walencyjnego i dwóch układów referencyjnych (Sr_2CuO_3 , La_2CuO_4). W dalszej części tego rozdziału Doktorant przedstawił aktualne doniesienia na temat wyników analiz spektroskopowych (spektroskopia Ramana i spektroskopia w podczerwieni) praktycznie wszystkich (oprócz CsAgF_4) wymienionych związków również z uwzględnieniem wpływu ciśnienia czy temperatury. W rozdziale trzecim Doktorant opisuje metody badawcze wykorzystywane do analizy badanych w pracy związków – spektroskopię Ramana, spektroskopię elektronową z zakresu światła widzialnego i ultrafioletu oraz spektroskopię fourierowską w dalekiej podczerwieni. W tym rozdziale znajduje się też ważne dla czytelnika streszczenie założenia notacji użytej w części eksperymentalnej pracy. Czytając ten rozdział, który liczy osiem stron, czuję pewien niedosyt informacji. W mojej opinii Doktorant przedstawił zbyt skrótowy i płytki opis użytych metod badawczych. Podstawowe informacje na temat własności magnetycznych materiałów, ich klasyfikacja oraz opis wybranych metod do badania magnetycznego uporządkowania materiałów tj. dyfrakcja neutronowa, nieelastyczne rozproszenie elektronów, magnetometria czy pomiary pojemności cieplnej do charakterystyki magnetycznych przejść fazowych zostały przedstawione w rozdziale czwartym pracy doktorskiej. Jako że technika nieelastycznego rozpraszania elektronów była wykorzystywana przez Doktoranta między innymi do wyznaczenia stałej nadwymiany magnetycznej dla AgF_2 czy określenia pozycji pasm dla AgFBF_4 , to jej kilkudzaniowy opis nie jest satysfakcjonujący. Ostatni rozdział wstępu teoretycznego rozpoczyna się uzasadnieniem celowości podjętych badań pod wysokim ciśnieniem, przedstawia dotychczasową wiedzę na temat właściwości badanych w pracy

doktorskiej związków w warunkach wysokiego ciśnienia z uwzględnieniem charakterystyki metod ich badania.

Część doświadczalna pracy rozpoczyna się od rozdziału przedstawiającego w zwięzły sposób charakterystykę układów eksperymentalnych wykorzystywanych w pracy doktorskiej. Zabrakło w tym rozdziale informacji na temat wykorzystywanych metod obliczeniowych, chociaż takie informacje o wykorzystaniu do obliczeń dla magnetycznych materiałów programu VASP, gdzie słusznie zastosowano poprawkę empiryczną do przybliżonych funkcjonałów (metoda DFT + U) można znaleźć w załączonych do pracy artykułach. Uzyskane przez Doktoranta wyniki badań własnych zostały przedstawione i przedyskutowane w bardzo dogłębny i metodyczny sposób w kolejnym rozdziale, który stanowi kluczową część pracy. Prezentację swoich wyników Doktorant rozpoczyna od wyników spektroskopowej identyfikacji (spektroskopia Ramana, Spektroskopia FTIR) popartej obliczeniami teoretycznymi (DFT, DFT + U) dwóch nowych przedstawicieli siarczanu(VI)srebra(II) tj. zsyntetyzowanego nową metodą elektrolizy w stężonym kwasie siarkowym (VI), (tzw. el-AgSO₄) oraz monohydratu siarczanu(VI)srebra(II) po raz pierwszy otrzymanego metodą chemiczną w 2010 roku (tzw. ch- AgSO₄). Mimo trudności eksperymentalnych (silna absorpcja światła wzbudzającego, niestabilność termiczna) Doktorant wykazał znaczne podobieństwa ich obrazów spektralnych ale jak dowodzi AgSO₄ otrzymany metodą elektrolizy posiada nowatorskie własności chemiczne. Został on zidentyfikowany jako czystszy chemicznie co miało swoje odzwierciedlenie w reaktywności z parą wodną.

Na uwagę zasługują również wyniki eksperymentalne i obliczenia teoretyczne dla produktu chemicznie zsyntetyzowanego siarczanu(VI) srebra (II) z para wodną, które pokazują obecność charakterystycznych dla wody pasm pochodzących od drgań rozciągających O-H i zginających (H-O-H) co wskazuje na obecność cząsteczek wody w strukturze tego monohydratu. Jest to przykład niezwykle osobliwego związku, który posiada silnie utleniające srebro (II) i cząsteczki wody. Związek ten został po raz pierwszy przeanalizowany spektroskopowo w szerokim zakresie od dalekiej podczerwieni do ultrafioletu i łącznie z analizą jego własności magnetycznych i opisem struktury krystalicznej jest tematem artykułu naukowego zaprezentowanego w rozprawie doktorskiej. Doktorant jest również współautorem komunikatu, w którym w 2016 roku zaprezentowana została nowatorska metoda elektrosyntezy siarczanu(VI) srebra(II) o wysokiej czystości i dużych rozmiarach kryształów, co ma również przełożenie na jego trwałość.

W dalszych rozdziałach Doktorant opisuje wyniki badań nad fluorkiem srebra (I) pod zwiększonym ciśnieniem i fluorkiem srebra (II), któremu, jak wynika z zaprezentowanych wyników i załączonych publikacji (trzy z załączonych sześciu artykułów naukowych ujmują badania nad AgF₂) poświęcił Doktorant najwięcej uwagi. Badania ramanowskie związków fluorku srebra (I), który stanowi jedno z głównych zanieczyszczeń AgF₂, zostały przeprowadzone w zakresie ciśnień od 0 do 27 GPa dla

linii wzbudzających 514 i 660 nm. Ich interpretacja nie była łatwa ze względu na jego fotochemiczną wrażliwość, możliwość obecności zanieczyszczeń i wynikającą stąd dużo większą ilość zarejestrowanych pasm w widmach Raman niż przewidywana z obliczeń teorii grup. Doktorant z problem radzi sobie dobrze używając matematycznej procedury dekonwolucji pasm.

Na podkreślenie zasługują wyniki badań AgF_2 uzyskane z pomiarów spektroskopii rozproszenia ramanowskiego i nieelastycznego rozproszenia neutronów połączone z obliczeniami teoretycznymi, które po raz pierwszy pokazały przejścia bimagnonowe i pozwoliły na wyznaczenie wartości wewnątrzwarstwowej stałej nadwymiany magnetycznej ($J = 70 \text{ meV}$) dla tego związku. Jest to niezwykle istotny wynik w perspektywie dalszych badań nad domieszkowaniem tych związków i wytworzeniem nowej klasy nadprzewodników.

Doceniam szeroko zakrojone badania dla AgFBF_4 z wykorzystaniem spektroskopii absorpcyjnej w dalekiej podczerwieni, rozpraszania ramanowskiego, nieelastycznego rozproszenia, spektroskopii odbiciowej w zakresie bliskiej podczerwieni, które pozwoliły na oszacowanie wewnątrzłańcuchowej stałej nadwymiany magnetycznej dla tego związku na około 270 meV , co przekracza najwyższą znaną do tej pory wartość zmierzoną dla Sr_2CuO_3 i sugeruje, że AgFBF_4 jest znanym obecnie najsilniej sprzężonym magnetycznie układem.

Badania ramanowskie w zakresie wysokich ciśnień nad tlenkiem srebra (I,II) i obliczenia teoretyczne na modelach wysokociśnieniowych faz AgO potwierdziły obecność dwóch wysokociśnieniowych struktur krystalicznych, na co wskazywały wcześniej opublikowane wyniki analizy proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej przez innych naukowców z zespołu.

Cała dyskusja otrzymanych wyników jest rzetelna, pokazuje dużą dojrzałość naukową Doktoranta, szeroką wiedzę w dziedzinie fizyki i chemii badanych materiałów, zdolność do wyciągania wniosków na podstawie wyników z różnych technik eksperymentalnych czy obliczeń teoretycznych.

Ostatni rozdział pracy doktorskiej podsumowuje uzyskane wyniki i prezentuje przyszłe plany badawcze Doktoranta, w które wpisuje się perspektywa syntezy nowych nadprzewodników.

Uwagi i komentarze.

Praca doktorska została napisana poprawnie w języku angielskim, zredagowana bardzo starannie a zamieszczone rysunki i tabele są czytelne i opatrzone poprawnymi opisami. Doktorant wykazał się również znajomością fachowej polskiej terminologii czego przykładem są dołączone do rozprawy doktorskiej *Streszczenie pracy*, *Cele pracy*, *Podsumowanie wyników*, *Perspektywa dalszych badań* napisane w języku polskim.

Moja uwaga odnosi się do opisu rysunków prezentujących widma ramanowskie, w których zabrakło mi informacji na temat czasu akwizycji danego widma, czy są to widma pojedyncze czy pochodzące z uśrednienia widm, normalizowane, poddawane filtracji czy redukcji szumów.

Oceniając bardzo pozytywnie recenzowaną pracę stwierdzam, że spełnia ona wszystkie formalne wymogi stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Zatem, wnoszę wniosek o dopuszczenie mgr Jakuba Gawraczyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Podsumowując, uważam przedstawioną rozprawę doktorską za bardzo dobrą, przedstawione nowatorskie wyniki znacząco poszerzają wiedzę i wnoszą szereg istotnych informacji na temat właściwości związków srebra I, II i III, wskazując również ich nowatorski potencjał aplikacyjny. Uzyskane przez Doktoranta wyniki w połączeniu z wynikami badań prowadzonymi we współpracy z wieloma światowej klasy uniwersytetami i instytutami badawczymi zostały opublikowane w sześciu bardzo dobrych czasopismach specjalistycznych z listy Filadelfijskiej. Cztery kolejne publikacje przedstawione przez doktoranta, które nie są ściśle związane z tematyką pracy doktorskiej świadczą o jego zaangażowaniu, pracowitości i dużej aktywności naukowej. Biorąc pod uwagę obszerność wykonanych badań, ich złożoność, wysoce staranną analizę danych spektroskopowych i potencjał aplikacyjny w projektowaniu i wytwarzaniu nowych materiałów wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Jakuba Gawraczyńskiego.

Dr hab. Agnieszka Michota-Kamińska, prof. nadzw.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'A. Kamińska', with a long, sweeping flourish extending from the end of the name.

Warszawa, 23 maj 2019 r.

**Uzasadnienie wyróżnienia pracy doktorskiej zatytułowanej:
„Optical spectroscopy of selected divalent silver compounds”
mgr Jakuba Gawraczyńskiego**

Praca doktorska Pana mgr Jakuba Gawraczyńskiego została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Wojciecha Grochali w Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego. Tematyka przedstawiona w rozprawie doktorskiej Pana mgr Jakuba Gawraczyńskiego wpisuje się w nurt nowatorskich badań prowadzonych w grupie badawczej prof. dr hab. Wojciecha Grochali dotyczących doświadczalnych i teoretycznych poszukiwań i analiz dwuwartościowych związków srebra jako potencjalnych prekursorów nowego typu nadprzewodników wysokotemperaturowych, które w dalszej perspektywie mogą być kluczowe w rozwoju wielu technologii przemysłowych.

Doceniam szeroko zakrojone badania wybranych związków srebra tj. fluorku srebra(II) AgF_2 , siarczanu(VI) srebra(II) wraz ze swoim monohydratem, tetrafluoroboranem fluorosrebra(II) $(\text{AgF})\text{BF}_4$, fluorosrebrzanu(II) ceszu CsAgF_3 , rubidu RbAgF_3 , oraz fluorosrebrzanu(II) potasu, HT-KAgF_3 , zrozumienie natury przemian fazowych indukowanych ciśnieniem dla wybranych układów tj. AgO , AgF , AgF_2 , AgFBF_4 z wykorzystaniem spektroskopii absorpcyjnej w dalekiej podczerwieni, rozpraszania ramanowskiego, nieelastycznego rozproszenia, spektroskopii odbiciowej w zakresie bliskiej podczerwieni. Kluczowe okazały się również obliczenia teoretyczne, w których Doktorant, ja sam podkreśla nie uczestniczył, jednakowoż świetnie wykorzystuje je w rozwiązywaniu celów eksperymentalnych swojej pracy. Lektura rozprawy doktorskiej dostarcza szereg cennych wyników.

Na podkreślenie zasługują wyniki badań as AgF_2 uzyskane z pomiarów spektroskopii rozproszenia ramanowskiego i nieelastycznego rozproszenia neutronów połączone z obliczeniami teoretycznymi, które pokazały po raz pierwszy przejścia bimagnonowe i pozwoliły na wyznaczenie wartości wewnętrzwarstwowej stałej nadwymiany magnetycznej ($J = 70 \text{ meV}$) dla tego związku. Jest to niezwykle istotny wynik w perspektywie dalszych badań nad domieszkowaniem tych związków i wytworzeniem nowej klasy nadprzewodników. Istotne są również wyniki badań dla AgFBF_4 , które pozwoliły na oszacowanie wewnętrzłańcuchowej stałej nadwymiany magnetycznej dla tego związku na około 270 meV , co przekracza najwyższą znaną do tej pory wartość zmierzoną dla Sr_2CuO_3 i sugeruje, że AgFBF_4 jest znanym obecnie najsilniej sprzężonym magnetycznie układem.

Na uwagę zasługują również wyniki eksperymentalne i obliczenia teoretyczne dla produktu chemicznie zsyntetyzowanego siarczanu(VI) srebra (II) z para wodną, które pokazujące obecność charakterystycznych dla wody pasm pochodzących od drgań rozciągających O-H i zginających (H-O-H) co wskazuje na obecność cząsteczek wody w strukturze tego monohydratu. Jest to przykład niezwykle osobliwego związku, który posiada silnie utleniające srebro (II) i cząsteczki wody. Związek ten został po raz pierwszy przeanalizowany spektroskopowo w szerokim zakresie od dalekiej podczerwieni do ultrafioletu i łącznie z analizą jego własności magnetycznych i opisem struktury krystalicznej jest tematem artykułu naukowego zaprezentowanego w rozprawie doktorskiej

Cała dyskusja otrzymanych wyników jest rzetelna, pokazuje dużą dojrzałość naukową doktoranta, szeroką wiedzę w dziedzinie technik spektroskopowych, zdolność do wyciągania wniosków na podstawie wyników z różnych technik eksperymentalnych czy obliczeń teoretycznych.

Podsumowując, uważam przedstawioną rozprawę doktorską za bardzo dobrą, przedstawione nowatorskie wyniki znacząco poszerzają wiedzę i wnoszą szereg istotnych informacji na temat właściwości związków srebra I, II i III, wskazując również ich nowatorski potencjał aplikacyjny. Uzyskane przez Doktoranta wyniki w połączeniu z wynikami badań prowadzonymi we współpracy z wieloma światowej klasy uniwersytetami i instytutami badawczymi zostały opublikowane w sześciu bardzo dobrych czasopismach specjalistycznych z listy Filadelfijskiej. Cztery kolejne publikacje przedstawione przez doktoranta, które nie są ściśle związane z tematyką pracy doktorskiej świadczą o jego zaangażowaniu, pracowitości i szerokiej aktywności naukowej. Biorąc pod uwagę obszerność wykonanych badań, ich złożoność, wysoce staranną analizę danych spektroskopowych i potencjał aplikacyjny w projektowaniu i wytwarzaniu nowych materiałów wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Jakuba Gawraczyńskiego.

Dr hab. Agnieszka Michota-Kamińska, prof. nadzw.



Warszawa, 23 maj 2019 r.