



Kraków, 19 maja 2019

Recenzja pracy doktorskiej

Optical spectroscopy of selected divalent silver compounds

wykonanej przez Pana Jakuba Gawraczyńskiego
pod kierunkiem Prof. dr hab. Wojciecha Grochali

Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych,
Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Wrocławski

Jak ogólnie wiadomo, spektroskopia oscylacyjna jest metodą badania struktury cząsteczek, ich konformacji i symetrii, we wszystkich stanach skupienia. Z jednej strony więc pozwala na badania fizykochemii układów, złożonych lub bardzo prostych, ale też dostarcza informacji ułatwiających ich identyfikację.

W recenzowanej pracy spektroskopia molekularna jest kluczowym narzędziem w określaniu fundamentalnych właściwości badanych materiałów. Naczelne miejsce zajmuje spektroskopia ramanowska, a dodatkowe badania prowadzone są m.in. z użyciem spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni i spektroskopii rozpraszania neutronów.

Związki srebra dwuwartościowego z kolei to potencjalne prekursorzy nadprzewodników wysokotemperaturowych. Ich badania prowadzone są na Uniwersytecie Warszawskich od wielu lat, a grupa Prof. Wojciecha Grochali ma tu znaczący wkład. Dobrym wprowadzeniem do tej tematyki może być praca przeglądowa profesorów Grochali i Hoffmanna z 2001, opublikowana w *Angewandte*, gdzie przewidziano nowe klasy nadprzewodzących materiałów *Real and Hypothetical Intermediate-Valence AgII/AgIII and AgII/AgIFluoride Systems as Potential Superconductor*. Recenzowana praca doktorska Pana Jakuba Gawraczyńskiego wpisuje się w ten nurt badań.

OGÓLNA OCENA ROZPRAWY

Praca napisana jest w języku angielskim. Jej układ jest klasyczny, składa się z części literaturowej i eksperymentalnej, spisu literatury oraz spisu publikacji Autora pracy.

Pracę otwiera *Streszczenie* oraz *Cele pracy*. Jak Autor podaje, jest to fragment rozleglejszego studium związków srebra dwuwartościowego jako potencjalnych prekursorów nadprzewodników wysokotemperaturowych. Podano motywację badań, ogólną oraz dla poszczególnych związków, opisano problemy badawcze, zabrakło mi tu jednak doprecyzowania celu badań.

Wstęp teoretyczny (A) otwiera przegląd literaturowy opisujący właściwości związków srebra dwuwartościowego, wpływ temperatury i ciśnienia na strukturę tych układów, właściwości spektroskopowe, podstawy fizyczne użytych metod badawczych, magnetyczne uporządkowanie materiałów i wreszcie, właściwości i metody badania substancji pod wysokim ciśnieniem.

Część eksperymentalna (B) to opis systemów pomiarowych stosowanych w czasie badań, po czym następuje opis badań własnych.

Spektroskopowe badania siarczanu(VI) srebra(II) zsyntezowanego metodą elektrolizy w porównaniu do analogicznego związku uzyskiwanego drogą syntezy chemicznej pokazały podobieństwo między obu produktami. Zaobserwowano światłoczułość zależną od długości fali zastosowanego lasera.

Badania monohydratu siarczanu(VI) srebra(II) potwierdziły obecność cząsteczek wody w strukturze krystalicznej, pozwoliły też na wyznaczenie parametrów rozszczepienie orbitalnego.

Fotoczulość zaobserwowano też dla fluorku srebra(II). Wydaje się, że rozkład fotochemiczny prowadzi do pochodnej $\text{Ag(I)}_2\text{Ag(II)F}_4$, która jest pierwszym znanym fluorkiem srebra o mieszanej wartościowości $\text{Ag(I)}, \text{Ag(II)}$.

Spektroskopia ramanowska oraz nieelastycznego rozpraszania neutronów umożliwiły identyfikację przejścia bimagnonowego w dwuwymiarowym antyferromagnetyku, AgF_2 . Związek ten wykazuje prawdopodobnie silną nadwymianę magnetyczną J w dwóch wymiarach.

Jeszcze większą wartość stałej J stwierdzono dla fluoroboranu fluorosrebra(II) i jest to najwyższa dotychczas wyznaczona stała nadwymiany magnetycznej (270 meV).

Pomiary tlenku srebra(I,III) w wysokich ciśnieniach wykazały istnienie dwóch strukturalnych przejść fazowych w przedziale 0-74 GPa.

Pracę kończy opis badań spektroskopowych fluorosrebrzanów(II) wybranych metali alkalicznych.

Część eksperymentalną zamyka podsumowanie i perspektywa dalszych badań.

Prezentacja wyników jest przejrzysta, towarzyszą jej liczne rysunki starannie przygotowane i pomocne w lekturze pracy. Pojawiają się drobne błędy edytorskie, ale nie przeszkadzają w lekturze czy zrozumieniu treści.

UWAGI SZEGÓŁOWE

Praca napisana jest w większości w formie bezosobowej, ale czasem pojawiają się zdania sformułowane w 1 osobie. Nie zawsze w kontekście tego by podkreślić samodzielny udział w badaniach, czasem ma się wrażenie pomieszania stylów (np. streszczenie pracy w j. polskim, strona 2).

Szkoda, że w spisie literatury nie podano wszystkich autorów publikacji a tylko pierwszego. Łatwiej byłoby się zorientować z jakich grup badawczych pochodzą cytowane prace.

Niektóre z prezentowanych widm nie mają podpisanych pasm, np. na rys 72, 94, 117.

Kilka pytań, które nasunęły się podczas lektury pracy:

1/ W części eksperymentalnej nie podano skąd pochodziły badane związki, jak je otrzymano?

2/ Na str. 103 spektroskopia ramanowska została zaliczona do *single crystal based methods*. Odniesienie do pojedynczego kryształu jest chyba za dalekie, raczej powiedziałabym, że metoda nadaje się do pomiarów próbek krystalicznych.

3/ Na str. 104 i dalszych dyskutowane jest podobieństwo widm uzyskanych przy wzbudzeniu 676nm i 1064nm, nie podano jednak z jaką rozdzielczością wykonano te pomiary. Nie znalazłam też tej informacji na początku części eksperymentalnej gdzie opisano metodykę pomiarową.

4/ Kolejne pytanie nasuwa się, dlaczego dyskutując porównanie el-AgSO₄ i ch-AgSO₄ pokazano widma tych związków uzyskane przy wzbudzeniu różnymi liniami (676 nm vs. 1064nm, rys.62 i 63)?

5/ W pracy często pojawia się przypisanie pasm do O-S-O def, np. na str. 105 jest to pasmo przy 416 cm^{-1} zaś na str. 116 pasma w zakresie $482\text{-}660\text{ cm}^{-1}$. Zaskakuje mnie tak duża rozpiętość położenia tego/tych pasm.

Powyższe komentarze czy drobne uwagi oczywiście nie zmniejszają mojej wysokiej oceny pracy.

PODSUMOWANIE

Przedstawiona rozprawa Pana Jakuba Gawraczyńskiego w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim. Opisano w niej szczegółowo profil spektralny związków srebra dwuwartościowego. Wyniki i ich analiza opiera się na kompleksowych i komplementarnych pomiarach, wspomaganych obliczeniami, i pokazują bogaty warsztat metodyczny Doktoranta. Na podkreślenie zasługuje dogłębna analiza badanych układów i ich przejrzysty opis. Nie mam wątpliwości, że Autor prezentuje wysoki poziom naukowy, zdobył niezbędne doświadczenie i może podjąć samodzielnie dalsze badania.

Doktorant jest współautorem 6 publikacji związanych z tematyką pracy doktorskiej (*Proc. Natl. Acad. Sci.*, *Inorg. Chem.* 2x, *Dalton Trans.*, *Chem. Eur. J.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*). Pan Gawraczyński w 5 z tych prac jest pierwszym autorem lub ma równy udział z pierwszym autorem. Ponadto opublikował 4 inne publikacje spoza tematyki pracy doktorskiej. To imponujący dorobek naukowy.

Podsumowując, uważam, że złożona rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w *Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* oraz w *Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora* i wnioskuje o dopuszczenie Pana Jakuba Gawraczyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych badań, kompleksowa i dogłębna interpretacje prowadząca do poszerzenia wiedzy na temat struktury dwuwartościowych związków srebra, i już opublikowane liczne prace, wnoszę o wyróżnienie pracy.

M. Barański



Kraków, 19 maja 2019

Wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej

Poziom naukowy rozprawy oceniam jako ponadprzeciętny ze względu na wagę uzyskanych wyników i ich publikację w postaci 6 artykułów (*Proc. Natl. Acad. Sci.*, *Inorg. Chem.* 2x, *Dalton Trans.*, *Chem. Eur. J.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*). Ponadto Doktorant opublikował 4 inne publikacje spoza tematyki pracy doktorskiej. To imponujący dorobek naukowy.

W szczególności na podkreślenie zasługują poniższe osiągnięcia naukowe:

Doktorant uzyskał związek, monohydrat siarczanu(VI)srebra(II), który stanowi pierwszy i jedyny znany do tej pory przykład związku zawierającego w swej strukturze jednocześnie cząsteczki wody i silnie utleniające srebro(II). Wyniki eksperymentalne i teoretyczne jednoznacznie potwierdziły obecność w strukturze monohydratu cząsteczek wody.

Prowadząc fotochemiczny rozkład fluorku srebra(II) uzyskał pochodną $\text{Ag(I)}_2\text{Ag(II)F}_4$, która jest pierwszym znanym fluorkiem srebra o mieszanej wartościowości $\text{Ag(I)}, \text{Ag(II)}$.

Wykazał, że fluoroboran fluorosrebra(II) charakteryzuje się wewnątrzłańcuchową stałą nadwymiany magnetycznej około 270 meV, co jest najwyższą dotychczas wyznaczoną wartością dla tej stałej.

Biorąc pod uwagę zakres przeprowadzonych badań, kompleksową i dogłębną interpretację prowadzącą do poszerzenia wiedzy na temat struktury dwuwartościowych związków srebra, i już opublikowane liczne prace, wnoszę o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana Jakuba Gawraczyńskiego.

M. Barańska