



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków 02.06.2019

Uniwersytet Warszawski

Wydział Chemii

Recenzja dorobku naukowego, organizacyjnego i dydaktycznego przygotowana w procesie o nadanie stopnia doktora habilitowanego pana dr Wojciecha Andrzeja Sławińskiego,

Tytuł osiągnięcia: **Modelowanie struktur krystalicznych o istotnym stopniu nieporządku.**

Wydział Chemii

Charakterystyka dorobku naukowego.

Pan dr Wojciech Sławiński zajmuje się dyfraktometrią proszkową materiałów ważnych w nauce i aplikacjach przemysłowych. Swoje badania prowadzi w obszarze granicznym dla typowych badań strukturalnych dyfraktometrii proszkowej. Zazwyczaj stwierdzamy anizotropowe poszerzenie linii dyfrakcyjnych, bądź występowanie nieuporządkowania pomiędzy kolejnymi warstwami materiałów ilastych. Tego typu efekty nie tylko osłabiają wiarygodność czynników rozbieżności uzyskiwanych w badaniach strukturalnych, ale też wpływają na uzyskiwany model struktury. Jednakże udaje się zazwyczaj ustalić jakąś wiarygodną, wypadkową komórkę elementarną. Taka komórka elementarna zazwyczaj wystarcza do interpretacji własności fizycznych. Dla niektórych celów odwołujemy się do struktur lokalnych, defektów, efektów powierzchni, itp. Tego typu zagadnienia z powodzeniem bada dr W. Sławiński. Pokróćce omówię główne aspekty naukowe jego dociekań będące podstawą naukową osiągnięcia.

Pierwsze dwie prace osiągnięcia (H1 i H2) dotyczą badań nanokrystalitów kobaltu. Nanometryczny kobalt może być katalizatorem, np. w reakcji Fischera-Tropscha, nośnikiem informacji, itp. W różnych warunkach może być budowany z heksagonalnych warstw najgęstsze upakowania zgodnie z sekwencją ABCABC, ABAB, jak i na bazie sekwencji losowych. Autor oblicza obrazy dyfrakcyjne w każdym z omawianych przypadków. Jednakże

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



nie zawsze musimy mieć w pełni wykształcone stany graniczne. Obok struktur ccp i hcp możemy mieć szereg struktur pośrednich. Jak wiemy anizotropowa wielkość kryształitów przekłada się na anizotropowy kształt linii dyfrakcyjnej (właściwie na zależność FWHM od hkl). Dodatkowo, w nanometrycznych agregatach możemy mieć różne sekwencje warstw. Autor zestawia obliczone obrazy dyfrakcyjne z danymi pomiarowymi. Pomiarów były wykonywane zarówno w kontrolowanych atmosferach (He, CO, H₂), w szerokim zakresie temperatur oraz w modzie tomograficznym, umożliwiającym mapowanie przestrzennego rozłożenia określonego typu struktury krystalicznej. Uzyskane wyniki są ciekawe, oraz na tyle ważne, iż stały się przedmiotem publikacji w czasopiśmie Science Advances (**H2**, IF=11.51).

Podobne badania przeprowadzono dla nanometrycznych aglomeratów MoO₃. Tlenek molibdenu, jak i wiele polioksomolibdenianów chętnie występuje w postaci materiałów warstwowych, polimerycznych, tworząc nanometryczne pręty, wstęgi, taśmy, itp. Nanomateriały, w tym przypadku nanometryczny MoO₃, wykazują często różnice własności fizycznych w porównaniu z tzw. objętościowymi ('bulk material') odpowiednikami. W pracy **H5**, badając MoO₃ objętościowy, jak i w postaci 'nanobelts', zauważono subtelne różnice obrazów dyfrakcyjnych. Były to niewielka asymetria i pojawianie się lub zanik niektórych słabych linii. Dla większości aplikacji zmiany takie są zaniechane (ze zrozumieniem czytelników) z powodu małego wpływu na 'rdzeń struktury'. Autorzy zbadali wpływ prostopadłościennego kształtu ziaren, okazał się on niewystarczający do opisu uzyskanych obrazów dyfrakcyjnych. Dopiero uwzględnienie nieuporządkowania warstw pozwoliło odtworzyć obserwowany obraz dyfrakcyjny. Zaowocowało to opisaniem nowej formy polimorficznej tlenku molibdenu γ -MoO₃ (**H5**).

Praktyczne zastosowanie modelowania struktur częściowo nieuporządkowanych w ramach osiągnięcia to również wykorzystanie posiadanego aparatu matematycznego do opisu mechanizmu assembly–disassembly–organization–reassembly (ADOR) w przypadku syntezy zeolitu ICP-6 (**H3** – Nature Chemistry). Opracowanie modeli struktur krystalicznych na każdym etapie syntezy, z uwzględnieniem błędów w ułożeniu warstw, było istotne dla poprawnego opisu całego procesu.



Ostatnią grupą zagadnień podjętych w ramach 'osiągnięcia' były badania faz LDH, czyli hydrotalkitów (H4). Są to związki utworzone z prostych chemicznie, podwójnych warstw wodorotlenowych oddzielonych przestrzeniami wypełnionymi przez obojętne molekuly, wodę, i aniony. Ponieważ warstwy są w dużej odległości od siebie, oddziałują ze sobą słabo. Skutkuje to olbrzymią różnorodnością struktur, jak i zmiennością w zależności od warunków obróbki (historii) materiału. Przez swoją warstwową i modyfikowalną budowę, hydrotalkity znajdują olbrzymią liczbę zastosowań, w katalizie, sorpcji, a nawet medycynie. Łatwo też ulegają modyfikacjom chemicznym.

Oczywiście, sztywne warstwy mogą tworzyć odmiany politypowe poprzez modyfikację sposobu ułożenia warstw. Podobnie jak w przypadku poprzednich materiałów, występują uporządkowane oraz nieuporządkowane sekwencje warstw. Autor bada poszczególne przypadki, oblicza obrazy dyfrakcyjne dla poszczególnych scenariuszy, by umożliwić właściwą diagnozę. Warto sięgnąć po metody stosowane przez autora i poszerzyć znajomość swojego materiału, o ile podobne fazy badamy. Na koniec autor poszerza zakres swoich badań na wydawało by się beznadziejne przypadki. Bada materiały dla których rejestrowane są tylko nieliczne, rozmyte pasma w obrazie dyfrakcyjnym. Z pomocą przychodzi tu analiza PDF (pair distribution function). Za jej pomocą możemy obliczyć mapę wektorów międzyatomowych i wnioskować o porządku w prawie amorficznych materiałach. Dla jednego z materiałów typu LDH poddanego obróbce termicznej w temp. 150°C, stwierdzono, iż w 89% jest utworzony z dwuwymiarowych krystalicznych warstw, nie tworzących trójwymiarowej struktury, oraz w 11% ze struktury trójwymiarowej typu losowo przesuniętych warstw.

Uważam, że takie podejście może być ogromnie pomocne w przypadku bardzo wielu ważnych materiałów.

Charakterystyka osiągnięć dydaktycznych i organizacyjnych.

Pan dr Sławiński wybiera dobre czasopisma, o wysokim IF, oświadczenia współautorów nie budzą wątpliwości o roli autora osiągnięcia.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Bada ciekawe materiały, takie jak nanometryczne ziarna metaliczne, nowe typy zeolitów, tlenek molibdenu i materiały hydrotalkitowe. Podejmuje w swoich badaniach ważne typy zagadnień np. reakcja Fischera-Tropscha, dobór materiału baterii litowo-jonowych, itp. Badania strukturalne mają ważny aspekt metodyczny.

Dr Sławiński ma za sobą długotrwałe staże zagraniczne (dwa staże 3 letnie, inne kilku miesięczne). Autor ma również doświadczenia z pomiarami i uzyskiwaniem czasu pomiarowego w ośrodkach synchrotronowych: ESRF we Francji, czy w Wielkiej Brytanii.

Pracował naukowo zarówno z promieniowaniem rentgenowskim jak i neutronowym, ma również spore doświadczenie w zakresie tworzenia oprogramowania.

Był recenzentem ok. 20 prac naukowych w bardzo dobrych czasopismach takich jak Dalton, Microporous and Mesoporous Materials', etc.

Wyniki swoich badań prezentował na 24 międzynarodowych konferencjach naukowych, w połowie przypadków były to prezentacje ustne.

W bazie danych struktur krystalicznych CSD jest autorem jednego rekordu, w bazie struktur nieorganicznych jest autorem 13 zdeponowanych struktur, w bazie danych proszkowych PDF-4+ znajdziemy 19 obrazów dyfrakcyjnych opracowanych przez dr. Sławińskiego.

Prace osiągnięcia budzą zainteresowanie środowiska naukowego, dla przykładu prace H2 i H3 opublikowane w roku 2017 mają już 23 i 12 cytowań (wg. bazy WoS).

Pan dr Sławiński był wykonawcą, bądź głównym wykonawcą, wielu projektów badawczych w kraju jak i zagranicą. Był też kierownikiem grantu „Juventus Plus” Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego uzyskanego w roku 2010.

Z uwagi na liczne wyjazdy i staże jego działalność dydaktyczna adresowana była dla studentów w Szwecji czy Norwegii. Dla przykładu prowadził min. warsztaty z analizy danych typu Pair Distribution Function przy użyciu programu RMCProfile, (Goteborg, 2018). Warto, aby podobne warsztaty poprowadził dla młodych krystalografów w Polsce, np. w ramach corocznego



Konwersatorium Krystalograficznego we Wrocławiu. Ma też liczne zajęcia dydaktyczne i popularyzatorskie, w tym dla uczniów szkół średnich z dyfrakcji proszkowej, na macierzystej uczelni.

Oprócz pozytywnych aspektów, jako recenzent, muszę też wskazać parę uchybień w materiałach dokumentujących osiągnięcie. W zestawieniu dorobku autora znajdziemy drugi tytuł dla cyklu prac osiągnięcia, jest to: *Modelowanie struktur krystalicznych częściowo nieuporządkowanych*. Jednakże można się domyśleć iż chodzi o ten sam cykl prac.

Opis algorytmu ewolucyjnego na str. 15 autoreferatu jest trochę zagmatwany i nie bardzo wiadomo czy autorowi chodzi o algorytm genetyczny, czy o jakąś inną wersję algorytmu Monte Carlo. Strona 25 zadziwia 'istotnymi różnicami', a na str. 34 dowiadujemy się iż 'SAPO-18/34 można przedstawić jako mieszkania trzech faz krystalicznych'. Strona 40 to 'przekształcanie zmierzonego obrazu dyfrakcyjnego (natężenie w funkcji długości wektora rozparzania Q) do czynnika struktury F(Q)'. Omawiając swe wczesne prace naukowe autor podaje niepoprawny wzór chemiczny badanego związku; CaMnO_{12} .

Innym, mimowolnym uchybieniem, jest umieszczanie rysunków w miejscach nieco odległych od fragmentów tekstu, w których są dyskutowane.

Pomimo tych uchybień, autoreferat czyta się z zainteresowaniem. Autor pisze ciekawie, zna podstawy opisywanych zagadnień. Po niewielkim rozszerzeniu zagadnień podstawowych tekst można by polecać badaczom z tej dziedziny jako klarowne wprowadzenie jak i przewodnik.

Pan dr Sławiński przyznaje, iż nie jest autorem i twórcą stosowanych przez siebie metod badań. Zwrócił jednak uwagę na rolę nieporządku w wielu ważnych materiałach (nanomateriały, katalizatory). Zastosował odpowiednie procedury obliczeniowe, które potwierdziły występowanie efektów strukturalnych, szeroko określanych jako nieporządek. Przeprowadzone obliczenia pozwoliły wyjaśnić występowanie pewnych własności lub dokładniej opisać badany materiał.

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Podsumowując. Pan dr Wojciech Andrzej Sławiński opanował, częściowo rozbudował warsztat obliczeniowy, wykazał jego użyteczność, uzyskał szereg ciekawych wyników. Podejście, które zasugerował jest jak najbardziej perspektywiczne. Jesteśmy na początku drogi głębszego poznania materiałów na bazie ich proszkowych obrazów dyfrakcyjnych.

Pan dr Sławiński ma znaczący dorobek naukowy, jest wiodącym autorem licznych publikacji naukowych, prezentował wyniki swoich badań na licznych krajowych i zagranicznych konferencjach. Był kierownikiem grantu badawczego. Nawiązał współpracę naukową z kilkoma silnymi grupami badawczymi z zagranicy. Aktywnie udziela się w życiu naukowym swego wydziału, uczelni i środowiska.

Z pełnym przekonaniem uważam, iż pan dr **Wojciech Andrzej Sławiński** spełnia wymogi ustawowe dotyczące uzyskania stopnia naukowego dr habilitowanego. Są to przepisy zawarte w **'art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)'**.

Niniejszym zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie dr **Wojciecha Andrzeja Sławińskiego** do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Prof. dr hab. Wiesław Łasocha

Zespół Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej
Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl