

Ocena pracy doktorskiej mgr inż. Pauliny Peksy

Praca doktorska mgr inż. Pauliny Peksy pt.: „Właściwości fizyczne oraz mechanizmy strukturalnych przemian fazowych metalo-mrówczanów z wybranymi kationami amoniowymi” została wykonana pod kierunkiem dra hab. Adama Sieradzkiego profesora Politechniki Wrocławskiej w Katedrze Fizyki Doświadczalnej Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej.

Praca zawiera krótkie wprowadzenie a następnie 14 części, których tytuły ilustrują zawartość rozprawy doktorskiej.

Wprowadzenie dotyczy wykazania zainteresowania badaczy hybrydowymi związkami metalo-organicznymi, oznaczanymi skrótem MOF od angielskiej nazwy metal-organic framework. Materiały te są ciągu ostatnich około 20 lat przedmiotem wzrastającej liczby publikacji, która w roku 2020 przekroczyła liczbę 10000 (dziesięć tysięcy).

W pierwszej części Autorka formułuje cel pracy i wybór związków metalo-mrówczanowych. Głównym celem badań w przedstawionej pracy doktorskiej jest „wyznaczenie” mechanizmów i opis przemian fazowych w badanych materiałach.

W części drugiej (II) Autorka podaje nazewnictwo związków metaloorganicznych i uzasadnia zastosowanie do badanych związków nazewnictwa hybrydowe związki metalo-organiczne typu MOF, co jest powszechnie przyjęte we wcześniejszych pracach dotyczących tego typu kryształów.

Część trzecia (III) dotyczy krótkiej historii syntezy i badań takich związków i pokazuje przegląd danych dotyczących sześciu znanych rodzin związków typu MOF, w których znajdują się materiały wykazujące interesujące właściwości fizyczne i chemiczne oraz przemiany fazowe, właściwości ferroiczne i multiferroiczne związane ze zróżnicowaniem składników organicznych i nieorganicznych. Autorka wskazuje również, że właściwości tych związków stwarzają możliwości ich wykorzystania jako materiałów technologicznych. W części tej istotne jest omówienie związków metalo-mrówczanowych o ogólnym wzorze $[A]M(HCOO)_3$, gdzie A to kation organiczny, np.: NH_4^+ , $(CH_3)_2NH_2^+$ a M to metal (kation) dwuwartościowy. Autorka opisuje podstawowe struktury związków zawierających kationy $(CH_3)_2NH_2^+$, NH_4^+ i $CH_3NH_2NH_2^+$. Wśród tych kryształów wyróżnia się kryształy o strukturze perowskitowej w przypadku kationów $(CH_3)_2NH_2^+$ i $CH_3NH_2NH_2^+$ oraz kryształy o strukturze chiralnej przypadku kationu NH_4^+ . Kryształy zawierające kationy $(CH_3)_2NH_2^+$ i $CH_3NH_2NH_2^+$ w fazie nieuporządkowanej posiadają symetrię $R\bar{3}c$ i w zależności od kationów metalu dwuwartościowego wykazują strukturalne przemiany fazowe związane z porządkiem kationów $(CH_3)_2NH_2^+$ i $CH_3NH_2NH_2^+$ prowadzących do pojawienia się struktur polarnych i ferroelektryczności a niskich temperaturach do przemian ferromagnetycznych lub antyferromagnetycznych. Kryształy zawierające niewielki jon NH_4^+ posiadają symetrię $P6_322$ a uporządkowanie tych jonów daje w wyniku przemiany fazowe prowadzące do fazy ferroelektrycznej w przypadku kryształu $NH_4[Zn(HCOO)_3]$ czy antyferroelektrycznej w kryształach $NH_4[Cu(HCOO)_3]$. Kryształy tego typu wykazują również przemiany fazowe związane z uporządkowaniem magnetycznym.

Część czwarta pracy zawiera podręcznikowe opisy klasyfikacji przemian fazowych i opis przemian fazowych na podstawie teorii Landau'a. Jest to oczywiście wskazane dla badacza wchodzącego w dziedzinę badań materiałów ferroicznych.

Część piąta (V) pracy zawiera opis ferroicznych przemian fazowych i wzajemne związki pomiędzy odpowiednimi rodzajami pól zewnętrznych i opowiadającymi im właściwościami ferroicznymi. Autorka przedstawia tu również w skrócie ogólne cechy materiałów ferroelektrycznych oraz właściwości ferroelektryczne, ferroelastyczne i antyferroelektryczne wybranych związków metalo-mrówczanowych. Autorka wskazuje tu również na pewne trudności dotyczące badań jak i interpretacji wyników eksperymentalnych.

W części szóstej (VI) Autorka opisuje zjawiska dyspersji przenikalności elektrycznej i prezentuje tu modele relaksacji dielektrycznej przydatne później w opisach badanych materiałów. Dla związków metalo-mrówczanowych Autorka pokazuje w Tabeli 3 zestawienie temperatur przemian fazowych oraz energie aktywacji procesów relaksacyjnych dla wielu badanych dotychczas materiałów. Tabela pokazuje, że w tych materiałach można w pewnym stopniu doszukiwać się jedynie podobieństw w przypadku tego samego kationu organicznego. W krótkiej siódmej (VII) części Autorka prezentuje 32 klasy krystalograficzne i związek symetrii z właściwościami fizycznymi, takimi jak piezoelektryczność, piroelektryczność i ferroelektryczność. Myślę, że informacje tu zawarte a zwłaszcza dodatek o rodzajach struktur metalo-mrówczanowych powinny znajdować się części trzeciej (punkt 3.1).

W części ósmej (VIII) Doktorantka przedstawia krótko metody syntezy związków typu MOF w tym także metodę dyfuzji reagentów na granicy faz.

W części dziewiątej (IX) Autorka opisuje w zarysie techniki stosowane w badaniach wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej. W badaniach zakresie niniejszej pracy Autorka wykorzystwała skaningową kalorymetrię różnicową, spektroskopię w podczerwieni i spektroskopię ramanowską oraz szerokopasmową spektroskopię dielektryczną.

Część dziesiąta (X) zawiera wyniki badań ich opracowanie i interpretację. Badania wykonano dla kryształów DMAZn, DMAZn, domieszkowanych jonami miedzi, DMAZnD, DMAZn hodowanego w polu elektrycznym, mrówczanu miedzi z kationem amonowym i mrówczanu manganu z kationem dipropelenotriamonowym. Dla kryształu DMAZn wykonane pomiary DSC potwierdzają znaną już wcześniej przemianę I-ego rodzaju. Jednakże porównanie zmiany entropii wskazują na znaczną różnicę w porównaniu do wyników wcześniejszych. Autorka wyjaśnia różnicę spowodowaną wyborem linii odcięcia. Jest to jednak wg mnie niewystarczające wyjaśnienie. Wyniki pomiarów dielektrycznych dla kryształów DMAZn wskazują, że dyspersja jeśli chodzi o zakres częstotliwościowy jest w zgodzie z wynikami opublikowanymi wcześniej (Šimenas i inni). Wyniki pomiarów są dobrze dopasowane przy wykorzystaniu funkcji Havriliaka-Negami a obraz dyspersji i energia aktywacji są zgodne z wcześniej opublikowanymi (Šimenasa i inni). Prezentowane przez Autorkę wyniki są jednak trochę niepokojące. We wcześniejszej pracy (Šimenas i inni) maksymalna wartość przenikalności wynosi około 50 w temperaturze przemiany fazowej (156 K) a w temperaturze wyższej (270 K) około 30 oraz $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ wynosi około 40 w temperaturze przemiany fazowej (156 K) i około 20 w temperaturze wyższej (270 K). Wysokoczęstotliwościowa przenikalność ϵ_∞ wynosi około 10. Jest to dosyć typowa wartość związana ogólnie z wkładem sieci krystalicznej. Wyniki badań przedstawione przez Autorkę pokazują, że przenikalność w temperaturze przemiany (rys.35 a) wynosi około 190 a w temperaturze 270 K około 170 a $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ wynosi około 40 w przemianie fazowej i około 20 w temperaturze 270 K. Zmiany temperaturowe są zbliżone do zmian obserwowanych wcześniej (Šimenas i inni). Problem pojawia się w przypadku wysokoczęstotliwościowej przenikalności ϵ_∞ wynoszącej w tej pracy około 150. Tu należałoby wyjaśnić co jest źródłem tak wysokiej wartości (!) i różnicy w stosunku do wcześniejszych pomiarów (Šimenas i inni). Podobna wartość wysokoczęstotliwościowej przenikalności ϵ_∞ wynosząca około 7 została wyznaczona dla kryształu DMACoF i jego analogu deuterowanego, które wykazują bardzo zbliżone właściwości do kryształu DMAZn. Aby znaleźć inne informacje o przemianie fazowej zostały wykonane badania w podczerwieni. Porównanie widm kationu $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ze swobodną cząsteczką

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ wskazują na wytworzenie wiązań wodorowych, które biorą udział w uporządkowaniu kationów poniżej temperatury przemiany fazowej.

Oprócz badań kryształów czystego DMAZn Doktorantka zbadała właściwości kryształów DMAZn domieszkowanych jonami miedzi w ilości 1% i 3% w celu pokazania wpływu tych jonów na charakter przemiany fazowej. Pomiar DSC wykazały rozmycie i obniżenie temperatury przemiany a w przypadku kryształu zawierającego około 3% jonów miedziowych wyraźne zmniejszenie entropii przemiany. Autorka wiąże obserwowane efekty z faktem, iż dla czystego kryształu z miedzią nie obserwuje się przemiany fazowej. Wyjaśnienie tego efektu wiąże się ze zniekształceniem Jahna-Tellera i wynikającymi stąd zmianami oddziaływań poprzez wiązania wodorowe. Wykonane dla tych kryształów badania w podczerwieni nie wykazały istotnych zmian w zakresie drgań co pokazuje, że domieszki w stosunkowo niewielkiej ilości nie wpływają na strukturę kryształu. Istotne informacje uzyskane zostały na podstawie pomiarów dielektrycznych kryształów domieszkowanych. Badania te potwierdzają przemianę fazową i procesy relaksacyjne, które Autorka interpretuje w ramach modelu Havriliaka-Negami. Zaobserwowała też wyraźne zmniejszenie przenikalności a zwłaszcza $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ co prowadzi wg Autorki do zmniejszenia energii aktywacji i jest spowodowane odkształceniem szkieletu anionowego. Wartości energii aktywacji jednak są w rzeczywistości porównywalne.

Kolejne badania dotyczyły otrzymanego przez Autorkę kryształu, w którym anion mrówczanowy zawierał deuter związany z atomem węgla (DCOO^-). Badania DSC pokazały bardzo zbliżony charakter przemiany fazowej a temperatura przemiany jest wyższa o kilka stopni w porównaniu do kryształu niedeuterowanego. Świadczy to o nieznacznym wpływie zmiany anionu na mechanizm przemiany fazowej. Aby zbadać rolę deuterowanego anionu mrówczanowego wykonano badania widm w podczerwieni i widm Ramana w zakresie drgań anionów HCOO^- i DCOO^- . Deuterowanie powoduje pewne zmiany widm pochodzących od anionu co może powodować zmiany długości wiązań wodorowych $\text{N}\cdots\text{O}$ i w rezultacie daje pewne przesunięcia pasm dotyczących grupy NH_2 . Zależności temperaturowe wybranych modów pokazują skokowe zmiany częstości związane z przemianą fazową. Badania dielektryczne pokazują zaskakujący efekt. Przenikalność elektryczna nie przekracza 10 a wartość $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ wynosi tu około 0,5-0,6 w porównaniu do związku niedeuterowanego, gdzie przenikalność ma wartość np. 190 a $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ około 40. Jak można to wyjaśnić? Czy może była to inna orientacja kryształu? Mimo tego czasy relaksacji i energia aktywacji są takie same. Tu można podać ponownie przykład kryształów DMACoF i jego analogu deuterowanego w pełni, gdzie wartości przenikalności są stosunkowo bliskie.

Wykonane badania kryształu DMAZn hodowanego w zewnętrznym polu elektrycznym wskazują na wystąpienie przemiany fazowej praktycznie w tej samej temperaturze jak w przypadku kryształu hodowanego bez pola elektrycznego. Również zmiana entropii jest w zasadzie taka sama. Własności dielektryczne są podobne ale także różne. Wartości przenikalności są zbliżone do tych, które były obserwowane w pracy Šimenasa. Dobrze byłoby pokazać jak wielkie było pole elektryczne i jak działa na poszczególne rosnące kryształy i czy powoduje zdefektowanie. W ogólności kryształ wykazuje bardziej złożony charakter procesów relaksacyjnych występujących przed temperaturą przemiany fazowej i w fazie niskotemperaturowej. Dyskusja tych wyników jest dość ogólna ale trudno tu wyciągać jednoznaczne wnioski.

W badaniach kryształu mrówczanu miedzi z kationem amonowym potwierdzono przemianę fazową w temperaturze 355 K a ponadto stwierdzono rozmytą anomalię strumienia ciepła, którą Autorka interpretuje jako ciągłą przemianę fazową. Obydwie przemiany są widoczne w badaniach strukturalnych i badaniach dielektrycznych a także i w badaniach widm Ramana. Tu należy podkreślić, że wyniki badań dielektrycznych dotyczą ustalonego kierunku badań [011]. Opis relaksacji z uwzględnieniem przewodnictwa pozwolił na otrzymanie energii

aktywacji procesu relaksacyjnego w zakresie 250-360 K wynoszącej około 0,76 eV. Wartość ta jest wyższa niż w przypadku związków z magnezem i cynkiem co tłumaczy się silniejszymi oddziaływaniami kationu amonowego.

Nowe wyniki uzyskano dla mrówczanu manganu z kationem dipropylenotriamoniowym. Kryształ wykazuje strukturalną przemianę fazową w temperaturze 347 K przy ogrzewaniu i 337 K. Zmiana entropii wynosi w tym przypadku około 9 co świadczy o przemianie porządek nieporządek. Zmiana symetrii w temperaturze przemiany powinna dać w wyniku przemianę typu ferroelastycznego. Czy była przeprowadzone obserwacje mikroskopowe? Czy była możliwość wykonanie pomiarów DSC w zakresie 150-250 K gdzie zaobserwowano niewielkie ale wyraźne zmiany przenikalności elektrycznej. Wykonane badania dielektryczne wskazują na zmniejszanie się przenikalności przy chłodzeniu od 375 K do około 260 K i braku anomalii ϵ' w temperaturze przemiany fazowej. Powstaje pytanie jak wygląda zależność ϵ'' w tym zakresie temperatur. Obserwowana dyspersja mogłaby być również opisana. Przy dalszym chłodzeniu obserwuje się nieznaczne zmniejszenie przenikalności a następnie wyraźny ciągły spadek przenikalności poniżej 200 K a w przedziale 130-180 K obserwuje się proces relaksacyjny. Proces opisany zależnością Havriliaka-Negami jest związany z reorientacją grupy aminowej kationu. Wyznaczona energia aktywacji wynosi około 0,3 eV i dotyczy rotacji wokół wiązania C5B-C6B.

Praca mgr inż. Pauliny Peksy zawiera dużo wyników doświadczalnych i jest napisana dobrze pod względem merytorycznym. Zawiera dużo rysunków dobrze ilustrujących wyniki badań. Duża liczba cytowanych pozycji literaturowych (160) świadczy o tym, że Autorka zapoznała się dobrze z badaniami prowadzonymi w tym zakresie przez innych badaczy. Zarówno interpretacja i dyskusja wyników są poprawne. Wyniki badań zostały przedstawione w pięciu publikacjach, w których doktorantka jest pierwszym współautorem. Publikacje ukazały się w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i wysoko punktowanych.

Praca jest napisana poprawnym i płynnym językiem. Są jednakże są w pracy pewne braki i pewne sformułowania brzmiące niewłaściwie oraz błędy korektorskie.

Moja główna uwaga dotyczy przygotowania i orientacji badanych próbek. Autorka tylko w jednym przypadku podaje kierunek krystalograficzny, w którym były wykonane pomiary dielektryczne. W pozostałych przypadkach nie jest podana orientacja próbek. W badaniach kryształów w zasadzie konieczne jest podanie kierunków krystalograficznych dla których wykonane były pomiary. Różna orientacja próbek może prowadzić do nieporównywalnych wyników pomiarów. Istotne jest w tym przypadku również podanie sposobu przygotowania próbek i ich wymiary. Należało także zasygnalizować swój udział w hodowli kryształów. Inne uwagi wymieniam poniżej:

str. 23 - nazwa kwas mrówczanowy - używamy nazwy kwas mrówkowy lub metanowy

str. 23 - zdanie: „...przełączanie polaryzacji pętli histerezy elektrycznej, świadczące o właściwej ferroelektryczności”... nie jest poprawne - przełączamy polaryzację a nie pętlę; obserwacja pętli histerezy świadczy o ferroelektryczności;

str. 23 i 59 - co to jest właściwa ferroelektryczność i co to jest prawidłowe zachowanie ferroelektryczne ?

Str. 52 - we wzorze $HF = dQ/dt - dt$ nie oznacza pochodnej po czasie;

Str. 54 - w opisie równania należało postarać się aby symbol oznaczający częstotliwość był taki sam jak we wzorze;

Str. 56 - Z^* - oznacza impedancję zespoloną; nie używamy określenia „impedancja złożona”;

Str. 60 - w tekście $\Delta S = 4,25 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ a z rys. 29 wynika, że $\Delta S = 4,25 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a $\Delta C_p = 800 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$; na rys. 33 ilustrującym te wielkości oznaczenia są już należyte !

Str. 95 - we wzorze $\Delta\epsilon$ zdefiniowano jako „wytrzymałość dielektryczna” - skąd taka nazwa ?
- nazwa używana to inkrement dielektryczny.

Moje uwagi nie podważają wartości merytorycznej pracy doktorskiej mgr inż. Pauliny Peksy. Tematyka Jej pracy jest aktualna a uzyskane wyniki dostarczyły nowych informacji dotyczących badanych kryształów.

Należy również pozytywnie ocenić opanowanie i stosowanie różnych technik pomiarowych oraz wykorzystywanie uzyskiwanych informacji do opisu właściwości fizycznych i charakterystyki przemian fazowych kryształów. Doktorantka rozwiązała postawione przed sobą problemy, wykazała się ogólną wiedzą z fizyki ciała stałego oraz umiejętnością prowadzenia badań naukowych, opracowania wyników wg modeli fizycznych i interpretacji uzyskanych w doświadczeniach wyników.

Reasumując uważam, iż przedłożona do oceny praca doktorska mgr inż. Pauliny Peksy pt.: „Właściwości fizyczne oraz mechanizmy strukturalnych przemian fazowych metalo-mrówczanów z wybranymi kationami amoniowymi” odpowiada warunkom określonym w Ustawie z dnia 14.03.2003 roku o stopniach i tytule naukowym i dlatego wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Pauliny Peksy do publicznej obrony.

Opole, 10.05.2022

Zbigniew Czapla

