

dr hab. Maria Połomska, prof. IFM PAN
Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk
ul. M.Smoluchowskiego 17
60-179 Poznań

Poznań, 25.09.2014 r.

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Beaty Staśkiewicz
pod tytułem:

„Badanie przemian fazowych w kryształach hybrydowych halogenków kadmu z kationami organicznymi”,

wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Zbigniewa Czapli
w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Fizyki i Astronomii Uniwersytetu
Wrocławskiego

Celem rozprawy doktorskiej mgr inż. Beaty Staśkiewicz było zbadanie własności fizycznych trzech interesujących związków hybrydowych o strukturze perowskitu, w których organiczną część stanowiły kationy izopropylaminowy i diaminopropanowy, a część nieorganiczną aniony chlorokadmowy i bromokadmowy.

Hybrydowe związki nieorganiczno-organiczne stanowią ważną klasę materiałów, które w ostatnich latach cieszą się wielkim zainteresowaniem. Jedną z przyczyn są ciekawe własności tych materiałów, m.in. ferroiczne (magnetyczne, ferroelektryczne, ferroelastyczne) nieliniowe własności optyczne czy elektronowe, mogące stanowić o ich zastosowaniu w technice. Stąd też w wielu ośrodkach naukowych poszukuje się nowych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych. Jednym z zespołów w którym wymyślono i wyhodowano wiele nowych, charakteryzujących się własnościami ferroicznymi a także hybrydowych organiczno-nieorganicznych kryształów jest grupa profesora Zbigniewa Czapli.

Związki halogenków metali z kationami organicznymi tworzą niezwykle struktury, w których, w zależności od wielkości jonu organicznego i siły wiązań wodorowych pomiędzy grupami aminowymi kationu i atomami halogenowymi, mogą się organizować różne podstruktury anionowe, jak np. izolowane oktaedry, warstwy oktaedrów, tetraedry, jednowymiarowe łańcuchy itp. Taka możliwa różnorodność samoorganizacji grup organicznych i nieorganicznych w związkach hybrydowych może prowadzić do pojawiania się, w zależności od temperatury, strukturalnych przejść fazowych. Dlatego materiały te cieszą dużym zainteresowaniem naukowców.

Mgr inż. Beata Staśkiewicz w swojej pracy doktorskiej zajęła się badaniem następujących związków hybrydowych o strukturze perowskitu: $[(\text{NH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ (IPACdCl), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3\text{CdCl}_4$ (DAPCdCl) i $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3\text{CdBr}_4$ (DAPCdBr).

Rozprawa doktorska mgr inż. Beaty Staśkiewicz składa się ze 170 stron maszynopisu, zawiera 5 ponumerowanych części, Wprowadzenie i Podsumowanie oraz 2 Dodatki. W pracy znajduje się 86 rysunków, 5 tabel w tekście podstawowym i 24 w Dodatkach. W dysertacji jest również streszczenie w języku polskim i jego angielskie tłumaczenie. Niestety ta część pracy zawiera tylko ogólniki a nie jest streszczeniem rozprawy doktorskiej.

Wyniki przedstawione w pracy zostały opublikowane w czterech artykułach:

1. B.Staśkiewicz, S.Dacko, Z.Czapla, *Successive phase transitions in tetra(isopropylamine)decachlorotricadmate (II) $[(\text{NH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ crystal-Dielectric and dilatometric studies.* Current Applied Physics 12 (2012) 413-417.
2. B.Staśkiewicz, J.Baran, Z.Czapla, *Detailed infrared spectroscopic study of thermal transitions in new hybrid $[(\text{NH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ crystal.* J.Phys.Chem.Sol. 74(2013)1848-1858.
3. B.Staśkiewicz, O.Czupiński, Z.Czapla, *On some spectroscopic properties of a layered 1,3-diammoniumpropylene tetrabromocadmiate hybrid crystal.* J.Mol.Str. 1074(2014)723-731.
4. B.Staśkiewicz, I.Turowska-Tyrk, J.Baran, Cz.Górecki, Z.Czapla, *Structural characterization, thermal, vibrational properties and molecular motions in perovskite-type diaminopropanetetraclorocadmiate $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3\text{CdCl}_4$ crystal.* J.Phys.Chem.Sol. 75(2014)1305-1317.

W recenzji chciałabym teraz przeanalizować kolejne części rozprawy. W rozdziale 1 część 1.3 Autorka w sposób chaotyczny i niejasny przedstawiła cele swojej pracy. Przede wszystkim nie wymieniła konkretnych kryształów hybrydowych, którymi się zajmowała. Również zadania, jakie zamierzała realizować są omówione w sposób bardzo ogólnikowy.

Resztę pracy Autorka podzieliła na dwie części: literaturową i eksperymentalną.

W pierwszej z nich znajdujemy klasyfikację hybryd organiczno-nieorganicznych, metody otrzymywania tych związków oraz charakterystykę perowskitowych hybryd organiczno-nieorganicznych. Sądzę, że jest to potrzebne, interesujące i dostarcza ważnych informacji o materiałach, którymi zajmuje się Doktorantka. Zupełnie zbyteczna natomiast jest część 2.5 pt. *Halogenki kadmu jako część nieorganiczna badanych perowskitów hybrydowych*, w której Autorka na 10 stronach omawia kadm i jego odmiany oraz chlor i brom a nie badane halogenki kadmu.

Część druga, eksperymentalna, składa się z dwóch rozdziałów. Rozdział 3 zawiera część zatytułowaną „*Preparatyka kryształów*” w której Doktorantka nie opisuje jednak szczegółowo sposobu, w jaki otrzymywano wszystkie badane kryształy. Chociaż na str.113 pisze, że: „Przyłożono tym samym ogromną wagę do chemicznej syntezy,.....”

W części 3.2 przedstawiono opis technik pomiarowych, jakie były wykorzystywane do badań, wybranych przez Doktorantkę kryształów. Do scharakteryzowania własności

otrzymanych materiałów Autorka wykorzystwała różne badania: strukturalne, cieplne, badania rozszerzalności termicznej, przenikalności elektrycznej jak i niezwykle ważne badania metodą spektroskopii IR i Ramana. Część pomiarów i poszczególne badania Autorka wykonywała we współpracy z autorami wspólnych publikacji.

Zbytecznym wydaje się zamieszczenie w pracy opisu technik pomiarowych stosowanych w badaniach, w których Doktorantka nie brała udziału są to: kalorymetria ac, pomiary dwójłomności, dwójłomności pod ciśnieniem hydrostatycznym, elipsometria spektroskopowa i obliczenia teoretyczne.

W rozdziale 4 Autorka przedstawia wyniki oraz ich interpretację dla każdego z trzech kryształów. Jednakże muszę zwrócić uwagę na to, że w rozdziale tym punkty 4.1.1, 4.1.6-4.1.9 to tłumaczenia prac dotyczących badań monokryształu IPACdCl innych autorów. Nie będę zajmować się wynikami zawartych w tych punktach, jednakże w uwagach końcowych przedstawię przykłady błędów i niejasności jakie tam znalazłam, spowodowane niewłaściwym a często błędnym tłumaczeniem Doktorantki.

Pierwszym omawianym przez Autorkę kryształem jest IPACdCl. Trzeba tutaj zauważyć, że kryształ ten został po raz pierwszy otrzymany przez Prof. Z.Czapłę.

Kryształ IPACdCl doznaje kolejnych przemian fazowych w temperaturze T_1 z fazy rombowej Cmce do następnej fazy rombowej Pbca, w T_2 z fazy rombowej Pbca do fazy o symetrii $P2_12_12_1$ i w temperaturze T_3 do fazy jednoskośnej $P12_1/a$.

Punkty 4.1.4 *Badania dielektryczne*, 4.1.5 *Badania dylatometryczne*, 4.1.10 *Spektroskopia podczerwieni (IR), dalekiej podczerwieni (FIR) i Ramana* dotyczą prac własnych Autorki i w punkcie 4.1.11 znajduje się podsumowanie wyników badań kryształu IPACdCl. Autorka pokazała, że temperaturowe zależności przenikalności dielektrycznej, rozszerzalności liniowej a także temperaturowe zależności parametrów pasm w widmie IR wykazują anomalie w temperaturach przemian fazowych. Z charakteru tych anomalii Autorka wnioskuje o charakterze przemiany fazowej. Przemiana w $T_1=353K$ jest 1-go rodzaju, typu przesunięciowego, przemiana w $T_2=294K$ jest przemianą 2-go rodzaju, typu porządek-nieporządek i w $T_3=259K$ 1-go rodzaju również typu porządek-nieporządek. Dyskusyjną wydaje się temperaturowa zależność przenikalności dielektrycznej w T_3 , ze względu na to, że kryształ, jak wspomina Autorka, ulega popękaniu i nie stanowi już litego materiału.

Interesujące wyniki uzyskano z badań metodą spektroskopii IR. Temperaturowe badania widm IR w szerokim zakresie temperatur wykazały, że anomalie parametrów pasm (położenie, intensywność, szerokość połówkowa (FWHM)), przyporządkowanych drganiom różnych grup molekularnych stanowiących składowe kationu $[(CH_3)_2CHNH_2]^+$ pojawiają się

w temperaturach T_1, T_2, T_3 , które odpowiadają wcześniej badanym przemianom fazowym. Dodatkowo analiza temperaturowych zmian w widmie IR ujawniła istnienie nowej przemiany fazowej w $T_4=120\text{K}$. Badania w podczerwieni wykazały, że dynamika kationów $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2]^+$ i jej zmiany odgrywają zasadniczą rolę w mechanizmie przemian fazowych typu porządek-nieporządek w IPACdCl . Interesującym byłoby pokazanie także, jak, w temperaturach przemian fazowych, zachowują się drgania oktaedrów CdCl_6 .

W części 4.2 znajdujemy wyniki badań cieplnych, strukturalnych oraz metodą spektroskopii IR dla kryształu $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3\text{CdCl}_4$ (DAPCdCl). Wykazuje on jedną strukturalną przemianę fazową z niskotemperaturowej fazy o znanej wcześniej strukturze rombowej Pnma do wysokotemperaturowej fazy o strukturze Imm . Badania metodą spektroskopii w podczerwieni, wykazały podobnie jak w przypadku kryształu IPACdCl , że znaczącą rolę w przemianie fazowej odgrywają grupy molekularne (np. NH_3) związane z kationem organicznym. Nie mogę się zgodzić ze stwierdzeniem w podsumowaniu wyników badań tej części, że bardzo szerokie linie w widmie IR w fazie wysokotemperaturowej wskazują na uporządkowanie tej fazy. Na rys.4.53d, na którym przedstawiono zależność FWHM od temperatury dla pasma przy częstotliwości 1589 cm^{-1} przyporządkowanemu drganiom deformacyjnym grupy NH_3 , możemy zauważyć znaczący wzrost szerokości połówkowej w okolicy temperatury przemiany fazowej. Takie zachowanie FWHM, moim zdaniem, świadczy o znacznym wzroście nieporządku strukturalnego przy przemianie do fazy wysokotemperaturowej a nie o wzroście porządku.

Trzecim badanym kryształem był DACdBr , wykazujący dwie przemiany fazowe w $T_1=330\text{K}$ i $T_2=368\text{K}$. Badania DSC ujawniły dwie przemiany fazowe, podczas gdy we wcześniejszych artykułach informowano o trzech przemianach fazowych. Zależności $\varepsilon(T)$ jak i wyniki badań metodą spektroskopii IR ujawniły również tylko dwie przemiany fazowe. W tym kryształach, podobnie jak w dwóch poprzednich Autorka pokazała że, dynamika grup molekularnych wchodzących w skład kationu organicznego odgrywa znaczącą rolę w mechanizmie przemian fazowych.

Za najważniejsze wyniki otrzymane przez Doktorantkę uważam:

- scharakteryzowanie przemian fazowych w nowym kryształach IPACdCl ,
- metodą spektroskopii IR pokazano, że decydującą rolę w mechanizmie przemian fazowych, w trzech badanych kryształach, odgrywają molekuly kationów organicznych, a istnienie sekwencji kolejnych przemian fazowych w badanych kryształach hybrydowych to skutek zmieniającej się, w zależności od temperatury, organizacji wiązań wodorowych pomiędzy częścią organiczną i nieorganiczną,

- odkrycie nowego, kolejnego przejścia fazowego dla IPACdCl w $T_4=120\text{K}$.

Ocena pracy doktorskiej mgr Beaty Stańkiewicz.

Praca dotyczy badania własności fizycznych trzech kryształów hybrydowych IPACdCl, DAPCdCl i DAPCdBr o strukturze perowskitu. Głównym celem doktorantki było zbadanie i scharakteryzowanie strukturalnych przemian fazowych występujących w tych kryształach i próba wyjaśnienia ich mechanizmu. Dlatego Autorka zastosowała różne techniki pomiarowe, dzięki którym, badając zależności temperaturowe, uzyskała informacje dotyczące struktury kryształów w różnych fazach (DAPCdCl i DAPCdBr), własności cieplnych (IPACdCl, DAPCdCl, DAPCdBr) zachowania przenikalności dielektrycznej (IPACdCl, DAPCdBr), rozszerzalności liniowej i objętościowej (IPACdCl). Aby zbadać rolę dynamiki grup molekularnych (organicznych i nieorganicznych składowych kryształów) w mechanizmie przemian fazowych Doktorantka wybrała użyteczne narzędzie pomiarowe, którym jest spektroskopia IR i Ramana.

Badania te potwierdziły istnienie w IPACdCl sekwencji czterech (badania IR) strukturalnych przemian fazowych, jednej przemiany fazowej w DAPCdCl oraz dwóch przemian fazowych w DAPCdBr. Analiza temperaturowych zmian położenia i parametrów pasm (intensywności, FWHM) w widmie IR, związanych z drganiami charakterystycznymi dla grup organicznych dostarczyła istotnych informacji dotyczących roli dynamiki grup molekularnych w mechanizmie przemian fazowych.

Jak już wyżej wspomniałam, wyniki przedstawionych badań zostały opublikowane w czterech pracach w cenionych czasopismach międzynarodowych. Doktorantka jest pierwszym autorem tych publikacji. Przeczytałam je z dużym zainteresowaniem i mogę stwierdzić, że są ciekawe i oryginalne. Niestety nie mogę tego powiedzieć o rozprawie doktorskiej mgr Beaty Stańkiewicz. Przede wszystkim jest niestarannie zredagowana: niepoprawna polszczyzna; część tytułów jest niejasna i z błędami (np. tytuł części 4 i inne). Wykresy i równania, które są skopiowane z opublikowanych prac, często są mało czytelne. Podpisy pod rysunkami w większości nie zawierają nazwy kryształów. Zawartości części pt. *Streszczenie* i *Podsumowanie* nie są zgodne z formą zawartą w tytule. Sposób przedstawienia wyników (praktycznie jest to tłumaczenie opublikowanych prac) trudno zaakceptować ze względu na liczne niewłaściwe i błędne określenia wielkości i znaczeń fizycznych oraz bardzo częste błędy językowe różnego typu, utrudniające wręcz zrozumienie sensu wypowiedzi.

Z uwagi na ilość błędów podaję tylko ich przykłady :

- Autorka w swojej dysertacji używa pojęcia „komponent” na określenie badanych przez nią związków (np. str. 4 „Wiele komponentów tego rodzaju, jak $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3\text{CdCl}_4\dots\dots$ ”),
- str.48: „Atomy kadmu wraz z atomami chloru zlokalizowane są po dwóch stronach (2/m.. oraz m..) współrzędnych oktaedru” co to znaczy?
- str.50 i inne: „...dwa niezależne atomy kadmu Cd nadal umiejscowione są po dwóch stronach współrzędnych oktaedru...”
- Autorka używa pojęcia „prototypowa faza” dla struktur krystalicznych wszystkich omawianych faz i kryształów (części 4.1.2 i 4.2.2). Nazwa faza prototypowa w teorii przemian fazowych jest ściśle określona: symetria jednej fazy (po przemianie fazowej) jest właściwą podgrupą symetrii fazy wyższej zwanej prototypową (ang. parent, prototype),
- str.48,49,52, 79 i inne: „Powierzchniowo centrowane, zniekształcone oktaedry....” Powinno być powierzchniowo dzielone, współdzielone powierzchnie (ang. face-sharing),
- Autorka często używa wyrażenia „zaburzenie” zamiast „nieporządek”,
- str.52: „...a także wysoka wartość parametru przekształcenia..” zamiast parametru odkształcenia
- „komponenty tensorowe” zamiast składowe tensora,
- Str.42: „złożona przenikalność dielektryczna” zamiast zespolona przenikalność dielektryczna,
- „...drgań grup nożycowych...” „... drgań grup rozciągających...” w wielu miejscach,
- str.104: „Przypisanie drgań wywoływanych przez mody z grup $\text{NH}_3\dots\dots$ ”
- str.105: „...drgań wibracyjnych grup symetrycznych deformacyjnych.....drgań grup wachlarzowych...”,
- Bibliografia: pozycja [32] i [45] ta sama praca; niepoprawne strony w [32],[44],[45]; w [154] jest 76 zamiast 74.

Reasumując, wyniki przedstawione w pracy doktorskiej są oryginalne i wnoszą istotny wkład do lepszego poznania tej bardzo ciekawej grupy hybrydowych kryształów organiczno nieorganicznych o symetrii perowskitu.

Niestety praca zawiera bardzo liczne błędy i nieścisłości w opisie wyników badań a także wiele błędów językowych różnego typu, niejednokrotnie utrudniających zrozumienie sensu wypowiedzi.

Ze względu na wskazane wyżej błędy uważam, że praca wymaga ponownej, rzetelnej i wnikliwej korekty, dzięki której tekst uzyskałby jasność wypowiedzi i merytoryczną poprawność.

Janusz Potemny