

R e c e n z j a

pracy doktorskiej mgr inż. Łukasza Lindnera pt. „Wpływ ciśnienia na mechanizm transportu elektrycznego w selenianach amonowych o różnych stechiometriach”.

Praca została wykonana w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem doc. dr hab. Marii Zdanowskiej-Frączek, prof. IFM PAN.

Praca poświęcona jest badaniu dwóch kryształów kwasów stałych z grupy selenianów amonowych o ogólnym wzorze $M_xH_y(AO_4)_{(x+y)/2}$ będących przewodnikami protonowymi.

Przewodniki protonowe wzbudzają zainteresowanie badaczy od wielu lat i to zarówno z powodów czysto poznawczych jak i aplikacyjnych, jako układy stosowane w ogniwach paliwowych.

Dominującą techniką badawczą w recenzowanej pracy była spektroskopia impedancyjna pod wysokim ciśnieniem hydrostatycznym.

W kryształach jonowo-molekularnych, w których występują oddziaływania kulombowskie, van der Waalsa oraz wiązania wodorowe, nawet niewielkie zmiany ciśnienia powodują istotne modyfikacje tych oddziaływań. Prowadzić to może do zmiany dynamiki jonów, a nawet przekształceń strukturalnych. Badania wpływu ciśnienia na oddziaływania międzymolekularne to nie jest procedura standardowa i dlatego wykonywane są one w nielicznych laboratoriach. Wymagają wyrafinowanej aparatury badawczej, wykwalifikowanego zespołu i bywają niebezpieczne. Jednak wyniki, których takie badania dostarczają są bardzo ciekawe i unikalne.

Tak jest i w rozpatrywanej pracy. Liczy ona 135 stron, 124 pozycje cytowanej literatury i podzielona została na pięć części: wstęp, zagadnienia teoretyczne, metody pomiarowe, wyniki własne oraz podsumowanie i wnioski. Pracę kończy spis dorobku publikacyjnego Autora (pięć pozycji) oraz bardzo licznych wystąpień konferencyjnych (25 pozycji).

We wstępie Autor przedstawił krótko motywacje oraz cel podjętych badań.

W rozdziale drugim scharakteryzował przewodniki jonowe, protonowe i kwasy stałe oraz ich zastosowania. Szczegółowo opisał wiązania wodorowe i sieci wiązań wodorowych oraz mechanizmy przewodnictwa.

W podrozdziale 2.3 zatytułowanym „Mechanizmy przewodnictwa” zabrakło moim zdaniem opisu teorii polaronowej, która posłużyła do interpretacji otrzymanych wyników objętości aktywacji dla kryształu $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Bardzo zwięzły opis tej teorii znajduje się dopiero na stronie 80 w rozdziale czwartym (w punkcie 4.1.7).

Oczekiwałem też w tym miejscu pracy opisu jak na przewodnictwo protonowe wpływa czy też może wpływać przyłożenie wysokiego ciśnienia, zdefiniowania takiego pojęcia jak objętość aktywacji oraz przeglądu wyników badań ciśnieniowych uzyskanych dotychczas przez innych autorów dla tej grupy związków.

W rozdziale czwartym Autor przedstawił stosowane metody pomiarowe, czyli spektroskopię impedancyjną w tym pod wysokim ciśnieniem hydrostatycznym oraz spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (a w zasadzie metodę pomiaru linii magnetycznego rezonansu jądrowego metodą fali ciągłej).

Uważam, że w tym rozdziale powinien znajdować się (choć krótki) opis podstaw metody Kinetycznego Monte Carlo. Próba takiego opisu znajduje się w punkcie 4.1.9 zatytułowanym „Symulacja komputerowa modelu przewodnictwa protonowego”. Jednak moim zdaniem jest to jedynie przedstawienie założeń modelu, podanie parametrów stosowanych w symulacji oraz oczywiście wyników. Autor jednak wcale nie wspomina o podstawach na których ta metoda się opiera.

Uważam, że dokonanie takich przesunięć i uzupełnień uczyniłoby pracę bardziej przejrzystą, a przez to łatwiejszą w odbiorze.

Moim zdaniem najciekawszy i jednocześnie najważniejszy jest rozdział czwarty zatytułowany „Wyniki własne”. Tradycyjnie Autor rozpoczyna ten rozdział od prezentacji na pierwszych sześciu jego stronach (od strony 49 do 54) wyników badań kryształu $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ otrzymanych przez innych autorów. Na stronie 52 znajdują się dwa niejasne zdania: „W miarę obniżania temperatury grupy SeO_4 w dimerze ulegają ciągłemu obrotowi. W temperaturze przemiany fazowej jego długość osiąga wartość krytyczną, a bariera potencjału między położeniami protonu staje się na tyle wysoka, że proton zostaje zlokalizowany w jednej jamie potencjału przy grupie SeO_4 .”

W tekście (strona 53) Autor podaje, że kryształ $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ w fazie V ma grupę przestrzenną Cc , natomiast na rysunku 4.4 znajduje się grupa Aa . Na tym rysunku zamieniona jest kolejność faz superprotonowych.

Dalej opisuje szczegółowo sposób otrzymywania kryształów $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ oraz ich przygotowanie do badań i wskazuje na możliwość transportu protonu wzdłuż osi krystalograficznej c (na podstawie badań wykonanych przez innych autorów).

Na stronie 56 pojawia się w pracy skrót TAHSe, nigdzie wcześniej nie wyjaśniony. Mogę się tylko domyślać, że pochodzi on do angielskiego Triammonium hydrogen selenate. Nie rozumiem co oznacza: „, ...że grupy NH_4 ulegają jednowymiarowej reorientacji wokół osi Z ...”.

Autor wykonał pomiary przewodnictwa elektrycznego kryształu $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ zorientowanego wzdłuż osi c w zakresie temperatur od 77 K do 350 K i częstotliwości do 200 Hz do 1 MHz. Z zależności przewodnictwa stałoprądowego od odwrotności temperatury wyznaczył energie aktywacji dla wszystkich faz. Na stronie 64 podaje, że wartość E_a dla fazy III wynosi 0,76 eV, a na rysunku 4.13 zaznaczona jest wartość 0,78 eV. Wyznaczone energie aktywacji zgadzają się z otrzymanymi przez innych autorów (oprócz wyników Chena i innych dla faz superprotonowych).

Przenikalność dielektryczna w fazie III wykazuje silną dyspersję, którą Autor zinterpretował jako pojawienie się dodatkowego mechanizmu przewodnictwa. Otrzymane wyniki stały się punktem wyjściowym do badań ciśnieniowych.

Pomiary przewodnictwa elektrycznego Autor wykonał dla ciśnień do 400 MPa i w zakresie temperatur od 260 K do 350 K. Na podstawie tych badań sporządził diagram fazowy p - T , w którym trzy granice fazowe (I-II, II-III, II-IV) ze wzrostem ciśnienia przesuwają się w stronę niskich temperatur, a granica fazowa III-IV zachowuje się odwrotnie. Przedział temperaturowy dla którego występuje faza III zwięża się ze wzrostem ciśnienia i dla ciśnienia 116 MPa w temperaturze 287 K występuje punkt trójkrytyczny. Uważam, że na diagramie fazowym p - T Kandydat powinien koniecznie zaznaczyć wyniki Gesiego.

Wpływ ciśnienia na zachowanie się granic fazowych w $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ jest podobny jak stopnia deuteracji tego kryształu (wyniki Fukamiego i Chena). Zatem otrzymany diagram fazowy p - T jest bardzo podobny do diagramu temperatura przemiany fazowej-stopień deuteracji. Autor tłumaczy ten efekt zmianą długości i kształtu wiązań wodorowych.

Znalazłem w tym fragmencie kilka niejasnych sformułowań jak: „...wzrost libracji grup SeO_4 ...”, czy „...Wzmoczona dynamika ciężkich grup SeO_4 ...”, albo „W kryształach zbudowanych z molekuł tetraedrycznych występują puste miejsca w strukturze wynikające z równowagi energetycznej.”

Niepotrzebnie albo co najmniej w złym miejscu Kandydat użył sformułowania „Dlatego efekt deuteracji nazywany jest czasem „ujemnym ciśnieniem”.”, ponieważ już na następnej stronie

wyniki pokazane na rysunku 4.20 temu zaprzeczają. Może to Czytelnika słabo obeznanego w tej tematyce zdezorientować. Takie stwierdzenie jest czy może być prawdziwe dla prostych struktur, a w omawianym przypadku mamy do czynienia ze złożonym silnie anizotropowym układem.

Następnie Autor wyznaczył objętości aktywacji dla wszystkich faz z zależności przewodnictwa do ciśnienia. Objętości aktywacji dla wszystkich faz są ujemne co skłania Kandydata do stwierdzenia, że zasadniczym mechanizmem przewodzenia jest formowanie się polaronów.

Dalej analizuje wyniki pomiarów zależności przewodnictwa od ciśnienia dla kilku temperatur (270 K, 280 K, 285 K) próbując wyciągać z nich wnioski na temat mechanizmów przewodnictwa. Jednak rozważania te mają charakter prawie wyłącznie spekulacyjny co może być zrozumiałe biorąc pod uwagę złożoność badanego układu.

Uważam, że Autor powinien w tym miejscu odwołać się do wyników badań ciśnieniowych przewodnictwa dla kryształu $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (V.V. Sinitsyn, A.I. Baranov, E.G. Ponyatovsky, L.A. Shuvalov, Solid State Ionics, 77 (1995) 118) i porównać je z otrzymanym przez siebie. Kryształy te są izostrukтурalne, a omawiając wyniki badań ciśnieniowych dla kryształu $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ Kandydat często odwołuje się do badań strukturalnych pod wysokim ciśnieniem dla kryształu $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Analiza przewodnictwa wykazała, że potęgowy współczynnik Jonschera zależy zarówno od temperatury i od ciśnienia. Co więcej ze wzrostem ciśnienia współczynnik ten zaczyna maleć już w fazie IV (poczynając od temperatury 270 K). Autor interpretuje ten efekt nieuporządkowaniem fazy IV.

Opis wyników badań kryształu $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ kończą symulacje przewodnictwa w funkcji temperatury i ciśnienia wykonane metodą KMC. Wykonane zostały przy założeniu, że transport protonów zachodzi wyłącznie wzdłuż osi krystalograficznej c. Otrzymał dobrą zgodność wyników symulacji z wynikami eksperymentalnymi w przedziale temperatur, w którym zachodzą nieliniowe zmiany przewodnictwa. Ten obszar zinterpretował Autor jako mieszaninę faz III i II.

Drugim badanym przez Autora kryształem był $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$, który nie posiada odpowiednika siarkowego. Dla tego układu wykonał badania przewodnictwa zarówno w funkcji temperatury (od 240 K do 400K) jak i ciśnienia (do 500 MPa). Na podstawie tych wyników utworzył diagram fazowy p-T, z którego wynika, że ze wzrostem ciśnienia temperatura przemiany fazowej z fazy niskotemperaturowej do fazy superprotonowej maleje. Wyznaczył również objętości aktywacji, jednak nie interpretuje w żaden sposób tego wyniku.

Nie podaje również jak były otrzymywane kryształy, które badał. Wyznaczona przez niego temperatura przemiany fazowej przy ciśnieniu atmosferycznym wynosi 368 K i jest o 10 stopni niższa od literaturowej (strona 105).

Wyniki pomiarów przewodnictwa w funkcji temperatury (dla ciśnienia atmosferycznego) skorelował ze zmianami szerokości połówkowej modu νHSeO_4 w widmie Ramana otrzymanymi wcześniej w pracy Połomskiej i Wolaka. Nie wyjaśnia jednak dlaczego wybrał do porównania właśnie to pasmo.

Z pomiarów linii ^1H MRJ wykonanych w szerokim przedziale temperatur wyznaczył wartości drugiego momentu M_2 . Na podstawie zmian M_2 w funkcji temperatury wnioskował o reorientacji grup NH_4 oraz o jej dyfuzji w fazie superprotonowej. Dyfuzja tych grup oznacza topnienie podsieci i może być przyczyną obserwowanej polikrystalizacji próbki przy przemianie fazowej.

Wykonał również badania kinetyki przemiany fazowej, którą opisał modelem Avramiego.

Dalej znajduje się zwięzłe podsumowanie, w którym Autor zawarł najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań.

Pracę kończy spis literatury liczący 124 pozycje przygotowany wyjątkowo niestarannie. W 11 z nich znalazłem błędy polegające na barku nazwy czasopisma, braku numerów stron czy błędnym podaniu nazwisk autorów. Nazwiska autorów z pozycji 63 sprawiają nawet wrażenie częściowo zaszyfrowanych.

Zauważyłem w pracy usterki, z których wymienię najważniejsze:

- str.22 wiersz 3 od dołu, zamiast różnej powinno być różnej,
- str.25 wiersz 2 od dołu zamiast Tabela powinno być Tabeli,
- str.29 wiersz 5 od dołu zamiast rzędy powinno być rzędów,
- str.41 wiersz 2 od dołu zamiast stała powinno być stałą,
- str.52 wiersz 14 od dołu zamiast 302 K powinno być 275 K,
- str.56 wiersz 2 do góry zamiast 5 powinno być 4,
- str.65 wiersz 1 od góry zamiast Tabela powinno być Tabeli,
- str.66 wiersz 1 od góry zamiast 6 powinno być 4,
- str.70 wiersz 2 od góry zamiast 6 powinno być 4,
- str.70 wiersz 1 od dołu zamiast Tabela powinno być Tabeli,
- str. 74 wiersz 4 od dołu zamiast ferroelastyczna powinno być ferroelastycznej,
- str. 74 wiersz 1 od dołu zamiast wyjaśnienie powinno być wyjaśnię,
- str. 75 wiersz 10 od góry zamiast Tabela powinno być Tabeli,
- str. 90 wiersz 14 od dołu zamiast jest powinno być co,

str. 94 wiersz 2 od góry zamiast 4.33W powinno być 4.33. W.

Znalazłem też w pracy wyrażenia żargonowe jak na przykład: we współrzędnych Arrheniusa (str. 63), Punkty pomiarowe w obie strony powyżej $T=368$ K pokrywają się. (str. 107), nie przedstawiają jednoznacznych półokręgów. (str. 108).

Reasumując otrzymane w recenzowanej pracy wyniki badań wpływu ciśnienia hydrostatycznego na przewodnictwo w kryształach $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ i $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ dostarczyły interesujących informacji na temat sytuacji fazowej tych układów oraz występujących w nich ścieżek transportu ładunków.

Pomimo wskazanych usterek uważam pracę doktorską mgr inż. Łukasza Lindnera za interesującą i wartościową.

Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wszelkie wymagania stawiane przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Łukasza Lindnera do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jan Wąciński