

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Magdalena Rok

Zespół Ferroików i Półprzewodników

ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

e-mail: magdalena.rok@uwr.edu.pl

Wrocław, 21 sierpnia 2023r.

RECENZJA**rozprawy doktorskiej mgra Jana Alberta Zienkiewicza**

pt.: „Wpływ alkilowych pochodnych hydrazyny na właściwości fizykochemiczne i mechanizmy przemian fazowych w wybranych hybrydowych kryształach organiczno-nieorganicznych perowskitów oraz perowskitoidów”

wykonanej pod opieką naukową dra hab. Macieja Ptaka

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu w Oddziale Spektroskopii Optycznej. Dysertacja ma postać zbioru pięciu artykułów oryginalnych [D1-D5], w których przedstawiono właściwości spektroskopowe, termiczne, elektryczne i strukturalne hybryd organiczno-nieorganicznych. W wybranych układach podsięci anionowe zbudowane są z halogenkowych pochodnych metali przejściowych oraz ołowiu, dołączono również kryształ, gdzie ligandem jest anion mrówczanowy. Część organiczna składa się z metylowych pochodnych kationów hydrazyniowych. Głównym celem badań było zbadanie korelacji między stopniem metylowania kationu hydrazyniowego a właściwościami fizykochemicznymi oraz mechanizmami przemian fazowych w ciele stałym kryształów o strukturze zbliżonej do perowskitów. Wybrany problem badawczy dobrze wpisuje się w trend poszukiwań nowych efektywnych materiałów funkcjonalnych, które wykazują właściwości ferroelektryczne, ferroelastyczne, magnetyczne lub optyczne. Poszukiwane są materiały, które mogą stanowić alternatywę dla halogenkowych pochodnych perowskitów na bazie ołowiu, które są niestabilne oraz toksyczne, co ogranicza ich zastosowanie mimo ogromnych zalet związanych z konwersją energii świetlnej na elektryczną. Wśród przyjaznych dla środowiska hybryd, związki na bazie Mn(II), Cu(II) czy Co(II) wydają się być dobrym wyborem. Natomiast problem

**WYDZIAŁ CHEMII**

dr hab. Magdalena Rok

Zespół Ferroików i Półprzewodników

ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

e-mail: magdalena.rok@uwr.edu.pl

toksyczności w dalszym ciągu dotyczy układów na bazie Ni(II), a przede wszystkim Cd(II).

Pierwszy omawiany kryształ o wzorze ogólnym $[DMHy]Mn(HCOO)_3$ posiada strukturę najbardziej zbliżoną do struktury perowskitu. Wyniki przedstawione dla tego kryształu zostały zawarte w dwóch pracach, D1 i D2. Kryształ ulega jednej izostrukturnej przemianie fazowej w ciele stałym z mechanizmem typu porządek-nieporządek. Zmiana dynamiki zarówno części organicznej, jak i nieorganicznej znacząco wpływa na odpowiedź dielektryczną. W pobliżu przemiany obserwowany jest dość duży inkrement rzeczywistej części zespolonej przenikalności elektrycznej dla częstotliwości 0,7 MHz, który jest równy około 16 jednostek dla zorientowanego krytalograficznie kryształu. Zmiana parametrów elektrycznych związana jest z porządkowaniem się kationu w fazie niskotemperaturowej, jak również ze zamianą deformacji trójwymiarowej podsieci anionowej. Dodatkowo w pracy D1 udowodniono, że kryształ wykazuje słabe porządkowanie ferromagnetyczne poniżej 8,4 K oraz, że wykazuje właściwości emisyjne. Rezultaty prezentowane w pracy D1 zostały rozszerzone o dane spektroskopowe zawarte w pracy D2. Wyniki te stanowią ważny element w określeniu mechanizmów przemian fazowych, ponieważ badania te pozwalają obserwować jednocześnie zmiany w podsieci anionowej, jak i kationowej. W pracy tej udowodniono, że rejestracja widm spektroskopii oscylacyjnej w funkcji temperatury jest bardzo dobrym narzędziem do obserwacji zmian strukturalnych w przejściach fazowych. Dodatkowo w pracy D1 przedstawiono analizę korelacji między stopniem metylowania kationu hydrazyniowego a stabilnością struktury typu perowskitu. Kryształ $[DMHy]Mn(HCOO)_3$, który został omówiony w dwóch publikacjach D1 i D2, należy do grupy polimerów koordynacyjnych. Zarówno w rozprawie, jak i w manuskrypcie D1, Autor klasyfikuje układ ten do podgrupy typu MOF (Metal-Organic Framework), co uważam za błąd. Zgodnie z istniejącą definicją dany układ może być zaklasyfikowany do tej podgrupy po spełnieniu pewnych warunków. W związkach typu MOF, węzłami sieci koordynacyjnych nie są pojedyncze jony metali a wysokosymetryczne klastry

dr hab. Magdalena Rok

Zespół Ferroików i Półprzewodników

ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

e-mail: magdalena.rok@uwr.edu.pl

wielordzeniowe, nazywane jednostkami budulcowymi drugiej generacji SBU (Secondary Building Units). Symetria SBU decyduje o kierunkach propagacji szkieletu koordynacyjnego z łącznikami dwu, trój-karboksyłowymi lub innymi. Szkielet koordynacyjny jest zazwyczaj trwały i sztywny oraz ma charakter porowaty, tworząc odpowiednio duże powierzchnie absorpcji, które wykorzystywane są do selektywnej adsorpcji i desorpcji mieszanin gazów. Efektywna średnica klatki jest w granicach od 1,86 do 3 nm. W przypadku badanego mrówczanu średnica w fazie wysokotemperaturowej mieści się w granicach 1,01-1,1 nm, natomiast w fazie niskotemperaturowej od 0,9 do 1,4 nm. Analiza danych strukturalnych, jak i spektroskopowych, dowodzi dużej labilności szkieletu nieorganicznego, którego rozmiar jest silnie uzależniony od dynamiki kationu organicznego. Biorąc pod uwagę te dane oraz brak informacji na temat właściwości sorpcyjnych badanego związku, zaliczyłabym ten układ jedynie do trójwymiarowych organiczno-nieorganicznych sieci hybrydowych.

W pracy D3 i D4 omówiono łącznie pięć nowych kryształów na bazie chlorków metali przejściowych. Wszystkie układy krystalizowały w stechiometrii $ABCl_3$, gdzie w pozycji A wbudowany był kation metylohydrazyniowy, natomiast w pozycji B kationy takie jak: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Cd(II). W przypadku czterech kryształów (Mn, Co, Ni i Cu) podsieć anionowa zbudowana jest z łańcuchów oktaedrów połączonych ze sobą krawędziami tworząc jednowymiarową strukturę. Kation organiczny połączony jest w pierwszej sferze koordynacyjnej z kationem metalu. Dla kryształów z Mn, Ni i Co zaobserwowano jedną przemianę strukturalną o charakterze drugiego rodzaju. W przypadku Cd(II) podsieć anionowa jest zbudowana z podwójnych oktaedrycznie skoordynowanych łańcuchów, natomiast kationy uporządkowane są pomiędzy warstwami anionowymi. Ten układ oraz z Cu(II), nie ulega przemianie fazowej w cieple stałym. Brak przemian fazowych został wytłumaczony wpływem wiązań wodorowych na stabilność struktury. Szczególnym przykładem z tej grupy jest kryształ z kadmem, gdzie zaobserwowano silne wiązania wodorowe pomiędzy dwoma kationami organicznymi. Wyniki te zostały potwierdzone temperaturowymi

dr hab. Magdalena Rok

Zespół Ferroików i Półprzewodników

ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

e-mail: magdalena.rok@uwr.edu.pl

pomiarami spektroskopii oscylacyjnej (IR i Ramana). Żaden z omawianych kryształów nie wykazuje pożądaných przez Autora właściwości, takich jak ferroelektryczność, piezoelektryczność czy też przełączenie stałej dielektrycznej pomiędzy dwoma znacząco różniącymi się stanami, wysoko i nisko dielektrycznymi. Pomimo braku wspomnianych właściwości prezentowane wyniki rzucają nowe światło na właściwości strukturalne oraz na rolę wiązania wodorowego w dynamice molekularnej. Dodatkowo w pracach przedstawiono właściwości emisyjne kryształu z Mn(II) i Ni(II) oraz potwierdzono właściwości antyferromagnetyczne w niskich temperaturach. W dołączonej do pracy D3 części uzupełniającej (Supporting Information) znajduje się parę błędów edytorskich (załącznik poniżej). Pytanie, jakie nasuwa się w tej części przewodnika, dotyczy motywacji Autora do badań tak szerokiej grupy metali przejściowych. W pracy D3 na stronie 94 Autor jedynie wspomina, że podczas konstruowania stabilnej trójwymiarowej struktury regularnej, która jest typowa dla perowskitów, należy tak dobrać rozmiar kationu A i B oraz anizotropię anionu X, aby wartości współczynnika tolerancji t były w okolicach 1. Czy dla wybranych układów wykonywane były wstępne obliczenia zarówno dla chlorków, jak i innych halogenków? Niezależnie od motywacji Autora wyniki te są bardzo wartościowe dla społeczności naukowej zajmującej się właściwościami materiałowymi hybryd organiczno-nieorganicznych.

Ostatni badany kryształ posiada stechiometrię ABX_3 , gdzie w pozycji A wbudowano kation 1,1,1-trimetylohydrazyniowy, natomiast w pozycji B kation ołowiu Pb(II), a ligandem był jodek. Kryształ, podobnie jak te opisane w pracach D3 i D4, pomimo odpowiedniej stechiometrii wykazuje całkowicie odmienną strukturę od typowego perowskitu. Struktura tego związku została zaklasyfikowana do grupy perowskitoidów, w której nieorganiczne oktaedry łącząc się ścianami tworzą jednowymiarowe łańcuchy wzdłuż osi c . Kationy organiczne wbudowane są w lukach między łańcuchami. Kryształ ulega dwóm przemianom fazowym w ciele stałym o różnej naturze. Pierwsze przejście z fazy wysokotemperaturowej (I) do pośredniej (II), ma charakter drugiego rodzaju, następne przejście jest już pierwszego rodzaju.

dr hab. Magdalena Rok

Zespół Ferroików i Półprzewodników

ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

e-mail: magdalena.rok@uwr.edu.pl

W fazie wysokotemperaturowej (I) jak pośredniej (II) kryształ krystalizuje w układzie heksagonalnym, a przejście fazowe powoduje „delikatne” zmiany strukturalne poprzez obniżenie symetrii z grupy $P6_3/mmc$ do $P6_3/m$. Dane te zostały otrzymane z pomiarów XRD na monokryształach. W wyniku problemów pomiarowych związanych z pękaniem kryształu, struktura w fazie niskotemperaturowej (III) została wymodelowana w oparciu o pomiary proszkowe. W fazie niskotemperaturowej mamy zmianę układu krystalograficznego z heksagonalnego do rombowego z grupą przestrzenną $Pbca$. Temperaturowa zależność zespolonej przenikalności elektrycznej wskazuje, że przejście z fazy I do pośredniej nie jest aktywnie dielektrycznie. Efekt ten związany jest z niewielką zmianą dynamiki układu w pierwszym przejściu fazowym lub/i z ogromnym wkładem przewodnictwa zmiennoprądowego (ac), który może być rezultatem sposobu przygotowania próbki w postaci sproszkowanej pastylki. W okolicy drugiego przejścia fazowego obserwowany jest skok przenikalności o małym inkremencie ($\Delta\epsilon=3$ dla $f=0,05$ MHz). Pomiary wykonane prostopadle do osi sześciokrotnej mogłyby wpłynąć znacząco na zmianę przenikalności, zwłaszcza, że wartości przenikalności elektrycznej części rzeczywistej są dość duże (prawie 31 w fazie II dla $f=0,05$ MHz) jak na uśrednioną wartość dla pastylki. Mechanizmy przemian zostały opisane w oparciu o temperaturowe zależności widm oscylacyjnych, jak również o analizę strukturalną w fazie I i II, z których wynika, że przejście I→II wpływa subtelnie na dynamikę kationu organicznego, natomiast następna przemiana najprawdopodobniej ma mechanizm typu porządek-nieporządek. W fazie niskotemperaturowej następuje uporządkowanie kationu oraz zniekształcenie łańcuchów oktaedrów. Zastanawia mnie to, czy w fazie III kationy są w pełni uporządkowane, ponieważ przenikalność w fazie niskotemperaturowej jest dość duża i ma wartość około 26,5 jednostek. Omawiany materiał byłby bardzo dobry do badań kwasi-elastycznego rozpraszania neutronów (QENS), ponieważ jest to doskonałe narzędzie do obserwacji zmiany dynamiki części organicznej w hybrydach. Z kształtu QENS, gdzie mamy zależność wymiany energii oraz momentu pędu od energii zimnych neutronów, możemy wyciągnąć trzy główne wnioski. Pierwszy to, czy zmiana dynamiki części organicznej

dr hab. Magdalena Rok

Zespół Ferroików i Półprzewodników

ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

e-mail: magdalena.rok@uwr.edu.pl

jest przyczyną przejścia fazowego. Drugi rezultat to czas relaksacji całej cząsteczki i/lub grupy funkcyjnej, który wyznaczamy z wymodelowanej szerokości połówkowej. Ostatni wniosek dotyczy geometrii ruchu, który może być zaproponowany w oparciu o modele zależności elastycznego niespójnego czynnika kształtu EISF (*elastic incoherent structure factor*) od wymiany pędu między neutronem a protonem. Minusem tej techniki jest niestety nietatwy dostęp do reaktora jądrowego, który nie jest jednak niemożliwy. W przewodniku Autor wspomina, że dodatkowo wykonane zostały pomiary ciśnieniowe widm Ramana w zakresie drgań sieciowych od 50 do 200 cm^{-1} . Zgodnie z tym, co jest zawarte w Tabeli S9 i S10 (strony 191 i 192) obserwowane pasma odpowiadają drganiom związanym z deformacją wiązania Pb-I oraz wibracją oktaedru PbI_6 . Nie rozumiem, w jaki sposób w oparciu o te dane został zaproponowany model ruchów cząsteczki organicznej w poszczególnych fazach generowanych ciśnieniem. Niezależnie od powyższych wątpliwości, które Kandydat zapewne zechce rozwiązać podczas obrony, wyniki prezentowane w pracy D5 są bardzo wartościowe i stanowią inspirację do dalszych badań podobnych układów. Dodatkowo należy podkreślić, że badany związek wykazuje szeroko-pasmową czerwoną luminescencję, co zwiększa funkcjonalność badanego związku, ponieważ może stanowić alternatywę dla związków z metalami ziem rzadkich.

Podsumowując, osiągnięcia naukowe Kandydata zostały przedstawione w pięciu pracach, trzy z nich opublikowano w prestiżowych czasopismach z obszaru chemii ogólnej, jak również z chemii materiałów (*J. Mater. Chem. C, J. Phys. Chem. C, Inorg. Chem*). Wysoka ranga czasopism gwarantuje rzetelność procesu recenzenckiego, jak również potwierdza duże znaczenie naukowe badań Kandydata. Wniosek ten poparty jest również cenną i dogłębną analizą materiałów uzupełniających publikacje (Supporting Information). Dbłość o szczegóły oraz ilość przedstawianych wyników potwierdza, że Kandydat posiada zaawansowany warsztat eksperymentalny, jak również doświadczenie redakcyjne. Zgodnie z tym, co deklaruje mgr Zienkiewicz w omawianym przewodniku, jego udział był wiodący praktycznie w każdej publikacji, zarówno na etapie tworzenia hipotezy badawczej, prowadzenia



WYDZIAŁ CHEMII

dr hab. Magdalena Rok

Zespół Ferroików i Półprzewodników

ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

e-mail: magdalena.rok@uwr.edu.pl

i koordynowania badań naukowych, jak również przygotowania manuskryptów. Należy podkreślić, że we wszystkich pracach Kandydat posiada status pierwszego i korespondencyjnego autora. Efektem badań pana Zienkiewicza jest dziewięć oryginalnych manuskryptów opublikowanych w międzynarodowych czasopismach. Obecnie jest kierownikiem grantu NCN Preludium, brał udział w wielu konferencjach krajowych, jak i międzynarodowych, dodatkowo zaangażowany był w pracach organizacyjnych promujących instytut, jak również popularyzujących naukę.

Na podstawie powyższej oceny, stwierdzam, że przedstawione osiągnięcia naukowe Kandydata stanowią znaczący wkład w rozwój dyscypliny nauk chemicznych i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr Jana Zienkiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Rada Naukowa Instytutu może również rozważyć wyróżnienie rozprawy, zgodnie ze swoimi zasadami.

Załącznik do recenzji: uwagi redakcyjne

Strona	Jest	Komentarz
11	. w związku	Brak dużej litery
13	Godschmidta	Powinno być Goldschmidta
36	[D1]-[D6]	Powinno być [D1]-[D5]
43	gównie	Literówka
122 Apendix 5 pracy D3	Figure S243a, Figure S24a, S24b oraz S24c,d Figure S25a, S25b i c	Tekst odnosi się do rysunków S25 i S26
Referencje Strona 200, ref 18 Strona 202, ref 33 Strona 202, ref 41 Strona 206, ref 106 Strona 207, ref 110	Maczka, Deren, Dalt. Trans powtarzają się nazwiska spacje między literami za dużo kropek za dużo spacji	Błędy te wynikają z ułomności programów typu Mendeley lub innych, dane czasopism w bazie należy niestety często ręcznie edytować

Magdalena Rok