

Warszawa, 30 stycznia 2026 r.

Prof. dr hab. Radosław Przeniosło
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Pasteura 5, 02-093 Warszawa

Recenzja osiągnięcia naukowego
pt. „Struktura materiałów o różnym stopniu nieporządku – badania z wykorzystaniem
metod rozpraszania promieni X i komplementarnych”
dr. inż. Karoliny Jurkiewicz z Instytutu Fizyki im. Augusta Chęłkowskiego na
Uniwersytecie Śląskim w Katowicach

Przedstawiona do recenzji rozprawa habilitacyjna jest oparta o zestaw dziewięciu wieloautorskich artykułów opublikowanych w latach 2018–2025 w czasopismach z listy filadelfijskiej. Do zbioru prac dołączone jest trzydziestosześciostronicowe omówienie. Prace dotyczą trzech głównych zagadnień. W części pierwszej przemian strukturalnych w węglach szklistych poddanych wygrzewaniu, w szczególności w kontekście procesu grafityzacji. W części drugiej struktury nanocząstek metali szlachetnych: Au, Ag, Pd, Pt. W części trzeciej opisano badania struktury i relaksacji dielektrycznej związków molekularnych tworzących wiązania wodorowe i formujących stan szklisty. Wspólnym czynnikiem łączącym te trzy wątki badawcze jest zastosowanie metody dyfrakcji promieniowania X. Z punktu widzenia metod dyfrakcyjnych, trzecia grupa badań związków z wiązaniami wodorowymi, jest znacząco bardziej skomplikowana w porównaniu z pozostałymi badaniami, ponieważ dla jednoatomowych materiałów węglowych i metali szlachetnych, można nieco uprościć analizę dzięki normalizacji przez tę samą wspólną funkcję atomowego czynnika struktury.

W ośmiu z dziewięciu prac dr inż. Karolina Jurkiewicz jest pierwszym Autorem, co świadczy o znaczącej roli w ich wykonaniu. W poszczególnych pracach stosowany był też bogaty zestaw komplementarnych metod badawczych, m.in. małokątowego rozpraszania promieni X (SAXS), mikroskopii TEM i SEM, spektroskopii EDS, rozpraszania ramanowskiego oraz spektroskopii dielektrycznej. Do badania niektórych materiałów wykonywane były także obliczenia dynamiki molekularnej. Większość prac przedstawionych w niniejszej rozprawie opublikowano w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej, wysoko ocenianych w środowisku fizyki materii skondensowanej, chemii fizycznej oraz badaniach materiałowych.

Część 1, grafityzacja węgla szklistych z użyciem Si jako katalizatora – prace [H2,H8,H9]

Przedstawione prace [H2,H8,H9] stanowią kontynuację badań opisanych w pracy doktorskiej dr inż. Karoliny Jurkiewicz, złożonej pod koniec 2017 i obronionej (z wyróżnieniem) w początku 2018. Miałem możliwość zapoznania się z treścią pracy doktorskiej, ponieważ byłem jednym z jej recenzentów. Praca [H2] jest pracą przeglądową która zawiera wprowadzenie do metodyki badania struktury materiałów węglowych przy pomocy metody TEM oraz dyfrakcji rentgenowskiej. Przedstawiono w niej badania wielu materiałów, m. in. sadzy, grafenu, nanorurek, nanocebul i nanodiamentów. Praca [H2] nie przedstawia nowych wyników dotyczących materiałów węglowych opisanych w pracach [H8,H9] oraz z przewodniku do rozprawy, zawiera za to odniesienia do wcześniejszych badań z doktoratu opublikowanych m. in. w pracy [K. Jurkiewicz, S. Duber, H.E. Fischer and A. Burian, J. Appl.Cryst. 50, 36-48 (2017)]. Zasadnicze nowe wyniki zawarte w pracach [H8] oraz [H9] dotyczą wpływu Si jako katalizatora procesu grafityzacji węgla szklistych. Prace te były wykonane we współpracy z zespołami z Instytutu Chemii UŚ oraz Politechniki Śląskiej, a pomiary rozpraszania promieniowania synchrotronowego USAXS, przeprowadzono w Argonne National Laboratory (USA). Przeprowadzono wygrzewanie w $T=3000^{\circ}\text{C}$ trzech materiałów: czystej sacharozy (s-3000C), sacharozy z 10% w/w zawartością Si (sSi-3000C) oraz koksu węglowego (c-3000C), tj. łatwo grafityzującego materiału odniesienia. Badania metodą dyfrakcji promieni X, rozpraszania małokątowego (USAXS) oraz spektroskopii ramanowskiej zgodnie pokazały, że Si jest skutecznym katalizatorem i pozwala uzyskać z sacharozy znacznych rozmiarów krystalicytów grafitu o budowie warstwowej i kształcie zbliżonym do wielościągów. Według opisu rys. 3 w pracy [H8] ich rozmiary są rzędu 50 nm, podczas gdy w przewodniku (str. 10 linia 1) napisano: rzędu 500 nm. Proszę o wyjaśnienie tej rozbieżności. W pracy [H8] pokazano także, że Si jest też skutecznym katalizatorem w niższych temperaturach, m. in. 1400°C oraz 1750°C . W pracy [H9] zbadano materiał uzyskany z żywicy alkoholu furfurylowego w procesie pirolizy w temp. 950°C +mielenia+wygrzewania w 3000°C . Badania wykonano dla materiału czystego oraz z dodatkiem 10% w/w Si. Dyfrakcja promieni X pokazała, że materiał syntetyzowany z udziałem Si wykazywał większość głównych pików dyfrakcyjnych charakterystycznych dla krystalicznego grafitu, tj. zarówno (002) i (004) oraz (100) jak i (101), (102) oraz (103). Tymczasem materiał syntetyzowany bez Si wykazywał jedynie silnie asymetryczne poszerzone maksima, co wskazuje na brak wykształconego porządku warstwowego grafitu. Wyniki te zostały potwierdzone przez badania spektroskopią ramanowską, która pokazała stosunkowo mały udział proporcji pasma D/G w materiale syntetyzowanym z katalizatorem Si. Badania roli

Si jako katalizatora grafityzacji węgla szklanego przedstawione w pracach [H8,H9] oceniam zdecydowanie pozytywnie.

Podsumowując tę część rozprawy, można powiedzieć, że obecne badania mają inne cele w porównaniu z badaniami materiałów węglowych przedstawionych w doktoracie. Badania z doktoratu były skupione na ilościowych modelach nanoobjektów w badanym materiale, podczas gdy obecne badania są skierowane na optymalizację procesu grafityzacji. Obydwa podejścia są interesujące i obydwie oceniam pozytywnie. Charakter prac w rozprawie habilitacyjnej jest skierowany na zastosowania i patenty tak więc, prawdopodobnie, nie wszystkie wartościowe wyniki mogły być opublikowane.

Część 2, struktura nanocząstek metali szlachetnych: Au, Ag, Pd, Pt – prace [H1,H4,H7]

W pracy [H1] przedstawiono badania nanocząstek czterech metali szlachetnych: Au, Ag, Pd oraz Pt. Wykonano pomiary dyfrakcji promieniowania X i pokazano, że obraz dyfrakcyjny tych materiałów jest podobny do obrazu jaki daje sieć regularna centrowana na ścianach (z ang. – fcc), jednak proste dopasowanie modelu takiej struktury nie daje zadowalającej zgodności. Aby uzyskać lepszą zgodność opracowany został pewien wariant modelu parakrystalicznego, który opiera się na zaproponowaniu przestrzennej zależności statystycznego rozrzutu odległości międzyatomowej z odległością od środka nanocząstki. Autorzy pracy [H1] zaproponowali kombinację wkładu drgań termicznych, o charakterze podobnym do czynnika Debye-a Wallera, z wkładem od statycznego nieporządku. Aby uzyskać dobrą zgodność modelu z danymi doświadczalnymi zaproponowali cztery fazy parakrystaliczne dla nanocząstek Au oraz trzy fazy parakrystaliczne dla nanocząstek Ag, Pd oraz Pt [H1], co dało zadowalającą zgodność. Chciałbym zapytać o pewne szczegóły dot. Wyników z pracy [H1] ponieważ wg wstępnej analizy metodą Williamson-Halla (praca [H1] Table 2 oraz Fig. 1) średnie rozmiary krystalitów D są dość podobne do siebie, za to odkształcenia wewnętrzne (lattice strains) różnią się znacznie od siebie, np. $\epsilon=0.8\%$ dla Au oraz $\epsilon=0.1\%$ dla Ag. Takiej dużej różnicy nie widać w parametrach faz parakrystalicznych zaprezentowanych w [H1]. Czy ta różnica wynika z innych warunków syntezy próbek Au i Ag? Czy różnice w wynikach zależały bardziej od morfologii przygotowanej próbki, czy też są raczej specyficzne dla Ag i Au? Czy można obejrzeć wykresy typu Williamsona-Halla dla Au, Ag, Pd i Pt (z danych z Fig. 1 w [H1]) na jednym panelu w tym samym układzie współrzędnych?

W dalszych pracach przedstawiono interpretację danych dyfrakcyjnych dla nanocząstek złota [H4] oraz srebra [H7] przy pomocy modelowania dynamiki molekularnej. Zastosowano tzw. embedded atom method (EAM) oraz modified embedded atom method (MEAM). Pokazano, że zastosowanie obliczeń dynamiki molekularnej pozwala na ilościową interpretację wkładu drgań termicznych zarówno dla złota jak i srebra. W modelowaniu obrazu

dyfrakcyjnego Ag założono sferyczny kształt nanocząstek o średnicy 5.5 nm zawierających 3% wakansji [H7] natomiast dla Au założono dwa rodzaje nanocząstek o średnicach 4.5 nm oraz 16 nm zawierających 5% wakansji [H4]. Modele z zastosowaniem dynamiki molekularnej dają taką samą jakość dopasowania jak wcześniejsze modele parakrystaliczne [H1]. Jak napisali sami autorzy [H7, strona 10]: „Therefore the MD model containing point defects may be treated as physical realisation of the theoretically predicted paracrystalline structure of metal nanoparticles”. Tą część badań oceniam pozytywnie – nowe modele z prac [H4 i H7] stanowią istotne rozszerzenie w stosunku do efektywnego modelu parakrystalicznego [H1]. Na koniec, z obowiązku recenzenta zapytam, czy skoro w pracy [H1] zmierzono dyfrakcję promieni X dla nanocząstek Au, Ag, Pd, Pt, a badania z dynamiką molekularną wykonano z sukcesem dla Au i Ag, to czy nie była to dobra okazja, aby mając już dane dla Pd i Pt stosunkowo mniejszym wysiłkiem wykonać też obliczenia dynamiki molekularnej dla Pd i Pt?

Część 3, struktura supramolekularna związków tworzących wiązania wodorowe i formujących stan szklisty – prace [H3,H5,H6]

W pracy [H3] badano alkohole monohydroksylowe oraz ich pochodne, w których grupa –OH jest zastąpiona przez grupę –NH₂, –SH lub grupę fenylową. Były to konkretnie: 2-etylo-1-heksanol (2E1HOH), 2-etylo-1-heksyloamina (2E1HNNH₂), 2-etylo-1-heksanotiol (2E1HSH) oraz fenyłowa pochodna czyli 1-fenyl-2-butanol (1PH2BOH). Dla tych związków wykonano badania dyfrakcji promieni X oraz zmierzono widma strat dielektrycznych i spektroskopii w podczerwieni. Badania objęły obszar od temperatury pokojowej, w pobliżu temperatury zeszklenia T_g (ok. 160-200K w zależności od związku), a także poniżej aż do 130-140 K. Badania dyfrakcyjne pokazały, że spośród wymienionych czterech związków tylko dwa: 2E1HOH oraz 2E1HNNH₂ mają tzw. pre-pik – czyli niewielkie, ale wyraźnie oddzielone, maksimum dyfrakcyjne w małych wartościach wektora rozpraszania Q, tuż przed pierwszym szerokim maksimum, określanym jako tzw. halo-amorficzne. Pokazano też, że jedynie te dwa związki wykazują dwie relaksacje, jedną typu Debye’a oraz drugą relaksację strukturalną, tzw. proces-alfa, podczas gdy pozostałe dwa: 2E1HSH oraz 1PH2BOH tylko relaksację strukturalną. W przypadku pierwszych dwóch związków obydwie relaksacje odpowiadają różnym zakresom częstości, co upraszcza interpretację obserwacji. Dla związku 2E1HOH pre-pik ma podobny kształt i wielkość zarówno w 293K jak i w 173K podczas gdy dla 2E1HNNH₂ pre-pik w 293K jest znacznie szerszy i niższy niż w 173K. Świadczy to o większej stabilności struktury opartej o wiązania wodorowe w 2E1HOH oraz o nieco mniejszej sile wiązań w 2E1HNNH₂.

W kręgu podobnej tematyki przeprowadzono w pracy [H5] badania alkoholi monohydroksylowych i ich pochodnych: 1-fenyl-2-butanol (1Ph2B), 4-fenyl-2-butanol (4Ph2B) oraz 4-fenyl-1-butanol (4Ph1B), które różnią się położeniem grupy OH w łańcuchu cząsteczki. Podobnie jak w poprzedniej pracy [H3], przeprowadzono badania dyfrakcji

promieni X oraz zmierzono widma strat dielektrycznych i spektroskopii w podczerwieni między temperaturą pokojową a temperaturą przejścia szklistego ok. 170K. Tym razem w żadnym z w/w związków nie zaobserwowano tzw. pre-piku, jedynie w 1Ph2B było słabe maksimum w małych Q i jego amplituda rosła przy obniżaniu temperatury. Z kolei widma strat dielektrycznych wskazywały na istnienie procesu relaksacji. Po szczegółowej analizie okazało się, że występują dwa procesy relaksacji – tj. relaksacja strukturalna i relaksacja Debye’a, ale obydwie w podobnych częstościach, co komplikuje ich interpretację. Z drugiej strony obserwowano znaczną zmianę czynnika Kirkwooda między temperaturą pokojową a temperaturą przejścia szklistego. Taki wzrost czynnika Kirkwooda przy obniżaniu temperatury sugeruje znaczną reorganizację struktury w niższych temperaturach, co może oznaczać np. wzrost długości łańcuchów lub wzrost upakowania przestrzennego, co z kolei powinno prowadzić do pre-piku w obrazie dyfrakcyjnym (czego jednak nie obserwowano). Ostatecznie dzięki badaniom widma strat dielektrycznych w warunkach izotermicznych w podwyższonym ciśnieniu wyjaśniono, że mamy do czynienia z relaksacją Debye’a, ale organizacja przestrzenna molekuł ze specyficznymi korelacjami par atomów C-O prowadzi do wygaszenia pre-piku. Tego rodzaju sytuacja jest rzadko spotykaną nowością która istotnie rozszerza wiedzę w dziedzinie związków z wiązaniami wodorowymi wykazujących przejścia szkliste. Warto podkreślić, że wnioski z pracy [H5] zostały uzyskane dzięki zastosowaniu wielu metod badawczych, ze szczególnym uwzględnieniem izotermicznej spektroskopii dielektrycznej w wysokich ciśnieniach, rozwiniętej w zespole prof. Palucha. Warto jednak podkreślić, że pomiary dyfrakcji rentgenowskiej wykonane i interpretowane przez Kandydatkę dostarczyły kluczowych informacji.

Ostatnia część badania struktury lewoglukozy, tj. związku molekularnego o wzorze $C_6H_{10}O_5$. W zależności od temperatury oraz od historii przemian termodynamicznych, związek ten może występować w kilku postaciach: jako ciecz (LQ), plastyczny kryształ (PC) zwykle szkło (OG) lub orientacyjnie nieuporządkowane szkło (OTG). W pracy [H6] wykonano badania dyfrakcji promieni X i wykazano, że wszystkie cztery fazy: LQ, PC, OG i OTG dają bardzo podobne sygnały $S(Q)$ dla zakresu $3\text{\AA}^{-1} < Q < 20\text{\AA}^{-1}$, co świadczy o ich identycznej strukturze wewnątrzcząsteczkowej. Fazy LQ i OG jedno rozmyte halo amorficzne koło $Q=1.2\text{\AA}^{-1}$, podczas gdy fazy OTG oraz PC pokazały kilka wyraźnych pików w pobliżu $Q \approx 1.0\text{-}1.2\text{\AA}^{-1}$. Przedstawiono modele struktury wszystkich czterech form lewoglukozy korzystając m. in. z metody reverse Monte-Carlo, opracowano modele z nieporządkiem orientacyjnym i nieporządkiem parakrystalicznym molekuł. Wyniki pracy [H6] oceniam pozytywnie – jest tam wiele interesujących modeli struktury lewoglukozy.

Prace przedstawione w niniejszej rozprawie habilitacyjnej opisują strukturę i zjawiska zachodzące w trzech różnych kategoriach materiałów – przy czym każda z tych kategorii ma zdecydowanie istotne znaczenie naukowe i technologiczne. Każdą z trzech części oceniam

pozytywnie. Brakuje jednak większej liczby wspólnych wniosków, podobieństw lub analogii, które by mocniej spajały części rozprawy. Wiodący wkład dr inż. Karoliny Jurkiewicz został jednoznacznie potwierdzony przez współautorów. Stwierdzam, że przedstawione prace mogą być pozytywnie ocenione jako podstawa rozprawy habilitacyjnej.

Niezależnie od dziewięciu prac wchodzących w skład habilitacji dr inż. Karolina Jurkiewicz opublikowała jeszcze 21 prac przed doktoratem oraz 72 prac po doktoracie, tak więc jej dorobek naukowy poza pracami z habilitacji jest znaczący. Najwięcej z tych prac dotyczy związków molekularnych i organicznych a także związków o znaczeniu farmaceutycznym, i większość została wykonana we współpracy z grupą prof. Palucha. Prace te zostały opublikowane w czasopismach z listy filadelfijskiej o uznanej międzynarodowej renomie. Nieco na niekorzyść Kandydatki przemawia fakt, że wśród 72 prac po doktoracie w żadnej nie była pierwszym Autorem. Jednak z drugiej podejmowanie różnorodnej tematyki badawczej świadczy o dojrzałości naukowej Kandydatki. Pozytywnie oceniam też sukcesy w zdobywaniu funduszy na badania oraz uzyskane patenty.

Stwierdzam, że dr inż. Karolina Jurkiewicz spełnia ustawowe i zwyczajowe warunki stawiane kandydatom do habilitacji i dlatego wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



Prof. Radosław Przeniosło