

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224, Warszawa

Ocena osiągnięcia habilitacyjnego, aktywności naukowej oraz dorobku naukowo-dydaktycznego Pani dr Karoliny Jurkiewicz w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauk fizycznych.

Formalne wymogi do nadania stopnia doktora habilitowanego podaje ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce". Dodatkowo, Rada Doskonałości Naukowej opracowuje poradniki dla recenzentów sugerujące istotne elementy oceny, które dotyczą zwyczajowych wymogów. Ustawa wymaga aby pozytywnie oceniany/oceniana kandydat/kandydatka wniósł/wniosła "znaczný wkład w rozwój określonej dyscypliny, w tym co najmniej:

1 cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych lub w recenzowanych materiałach z konferencji międzynarodowych, które w roku opublikowania artykułu w ostatecznej formie były ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. b,

- wykazuje się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej".

Przez znaczny wkład w rozwój dyscypliny uprawianej przez habilitantkę rozumiem zaproponowanie nowego podejścia do badań, analizy lub propozycje nowych wniosków strukturalnych w oparciu o systematyczne przebadanie pewnej klasy materiałów. Przedstawiony zestaw publikacji ogniskuje się na zastosowaniu dyfrakcyjnej metody funkcji rozkładu radialnego odległości międzyatomowych (ang. Pair Distribution Function - PDF) do szeregu materiałów niemal amorficznych bądź nanokrystalicznych, ale również obejmuje materiałowe badania ciekawych materiałów węglowych i cieczy.. Sugerowanym motywem racjonalizującym to podejście jest sugestia, że weryfikacja modelu strukturalnego za pomocą dyfrakcji jest pełniejsza, jeśli przeprowadzona zarówno w przestrzeni odległości jak i dyfrakcyjnej przestrzeni wektora rozpraszania (przestrzeni odwrotnej). To przekonanie było motywem przewodnim popularyzowania metody PDF w ciągu ponad 30 ostatnich lat i jej implementacji na większości źródeł synchrotronowych i neutronowych na świecie (ogromna rola zespołów amerykańskich, S.Billinge, T.Proffen). O ile interpretacja dyfraktogramów rozważanych materiałów metodą Rietvelde napotyka na poważne trudności, o tyle dobra zgodność modelu z dyfraktogramem w szerokim zakresie wektora rozpraszania raczej narzuca taką zgodność również PDF, gdyż pozostają one w relacji opisywanej przez transformatę Fouriera. Niektóre założenia modelowe są znacznie efektywniej wizualizowane na mierzonych wprost dyfraktogramach niż na wymagających złożonej obróbki numerycznej (korekcje, normowanie itp.) krzywych PDF, inne efekty mogą być lepiej interpretowane w oparciu o krzywe PDF. Jednak metoda PDF wymaga doświadczenia i wielkiej ostrożności w stosowaniu gdyż nawet niewielkie niedokładności w oszacowaniu korekcji doświadczalnych, absorpcji, tła pomiarowego, czynników atomowych, comptonowskich itp. mogą prowadzić do widocznych błędów PDF.

Wspólnym motywem cyklu przedstawionych prac jest dyfrakcyjna analiza strukturalna. Zakładam, że w pracach H3,H5 wkładem habilitantki była głównie analiza dyfrakcyjna. Dane dyfrakcyjne uzupełniają tu wyniki szeregu technik (spektroskopia dielektryczna (również wysokociśnieniowa), pomiary reologiczne (lepkość, witrifikacja)), które były badane w uprzednich pracach współautorów (Journal of Molecular Liquids 305 (2020) 112863). Dyskusja analogicznych wyników powtarza się w pracach H3 i H5 uzupełniana o dane dyfrakcyjne.

Przedstawione prace przekonują, że habilitantka dobrze opanowała techniki dyfrakcyjne i PDF w oparciu o uznane standardy międzynarodowe (program PDFgui i oprogramowanie rozwijane w

zespole). Jej zespół na Uniwersytecie Śląskim jest jednym z nielicznych w Polsce, wykonującym pomiary PDF. Technika ta była rozwijana przez lata w grupie prof. Andrzeja Buriana i jest z powodzeniem kontynuowana przez habilitantkę. Podejścia do pomiarów i analizy najczęściej nie są nowe ale implementacje dawnych pomysłów (np. parakrystaliczność) do dobrej jakości współczesnych danych dyfrakcyjnych mogą wypromować pewne standardy interpretacyjne. W interpretacji danych dyfrakcyjnych bardzo pomocne są techniki symulacji atomistycznych i przedstawione prace pozwalają wierzyć, że habilitantka osiągnęła pewną biegłość w stosowaniu publicznie dostępnych technik (program LAMMPS) jak i implementacji własnych ramowych pomysłów strukturalnych.

Moja generalna ocena poziomu naukowego dokumentowanego w cyklu przedstawionych publikacji jest dość wysoka choć mam szereg zastrzeżeń do dyskusji i trafności przedstawianych wniosków, które sumuję poniżej.

Praca H1. Autorzy stosują model parakrystaliczny nie zauważając, że proporcje pików 111/200 są systematycznie większe niż teoretyczne a między 111 i 200 pojawia się dodatkowe, rozmyte natężenie, co wynika z błędów ułożenia (stacking faults) płaszczyzn 111 (str. 413) (opisanych już przez Warrena (X-ray Diffraction, (1969) Addison-Wesley, Reading, MA), dyskusja: Nanoscale, 2023, 15, 8633), których różne sekwencje charakteryzują się niewielkimi różnicami energii. Model lokalnych zbliżniaczeń struktury jest istotnym rzeczywistym, fizycznym źródłem statystycznie rosnącej liczby defektów z odległością (opisywanej przez model parakrystaliczny). Szkoda, że analiza PDF pokazuje jedynie szybkość zaniku i poszerzenia pików PDF w dużym zakresie odległości a nie daje lepszego wglądu w lokalne ($r < 5\text{\AA}$) odległości, które mogłyby ujawnić błędy ułożenia, choć obraz dyfrakcyjny ujawnia je w widoczny sposób.

Praca H2 jest bardzo dobrą pracą przeglądową choć autorzy poskąpili krytycznego spojrzenia na niektóre historyczne wyniki. Np. sugestie Heidenreich'a i in. [J.Appl.Crystal.(1968)1,1] dotyczące utleniania czerni węglowych - jako procesu selektywnie szybszego we wnętrzu sferycznych zlepków czerni, wydają się nieuzasadnione a obrazy TEM w 'czarnym polu' prawdopodobnie dotyczą lepszego porządkowania warstw grafenowych na eksponowanej do wysokiej temperatury powierzchni zlepków, podczas gdy przewodnictwo cieplne w poprzek warstw jest znacznie mniejsze. Różnice między odległościami międzypłaszczyznowymi $d(002)$ wyznaczanymi z PXRD i TEM mogą również pochodzić z, często nieuświadomianego faktu, że, przy bezpośrednim pomiarze położenia pików, obraz PXRD musi być poprawiony o czynnik polaryzacyjny Lorentza i podzielony przez czynnik atomowy (co jest rutynowo stosowane w metodzie Rietvelde)- czynniki silnie zmienne z kątem dyfrakcji, powodujące duże przesunięcia szerokich maksimów. Mogą być również związane z uprzywilejowaną orientacją warstw. Dlatego pierwsze prace stosowały często analizę fourierowską profili. Rosalind Franklin w swoich pracach (np. Acta Cryst. (1950), 3,107) analizuje dyfraktogramy zlepione z pomiarów przy dwóch długościach fali- promieniowania Cu i Mo. Zlepienie wymaga stosowanej poprawki kątowej na stan polaryzacji promieniowania ale również, co nie jest sygnalizowane w jej pracy, poprawki na czynnik Lorentza (różnej dla obu przeskalowanych pomiarów). Omawiane historyczne prace tworzyły podstawy wiedzy o strukturze węgla ale nie ustrzegły się wielu błędów. Praca H2 powstała w 2018 roku kiedy znane już były inne formy alotropowe węgla, jak nanorożki, nanopączki, czy formy powstające przy laserowej ablacji amorficznego węgla (węgiel C8 (Nano Letters (2008)8(8),2570)) oraz politypy podstawowych struktur. Szkoda, że autorzy nic o tym nie wspomnieli, choć praca, i bez tego, jest bardzo obszerna. Jest to niewątpliwie, w zakresie struktur węgla, bardzo dobra praca referencyjna i habilitantka wydaje się mieć wiodącą rolę w jej powstaniu.

W pracy H3 autorzy nie wykorzystują potencjału metody PDF dla cieczy i analizują jakościowo jedynie obraz dyfrakcyjny szeregu alkoholi w stosunkowo małym zakresie wektora rozpraszania oraz jego zmianę z temperaturą. Jest to zakres obejmujący odległości międzymolekularne, istotne z punktu widzenia zmian stałej dielektrycznej z temperaturą w pobliżu temperatury szklenia. Praca opiera się głównie o dane szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej a wnioski strukturalne mogą mieć jedynie bardzo jakościowy charakter ze względu na złożoność zagadnienia.

W pracy H4 habilitantka nie uzyskała statusu autora korespondencyjnego choć z oświadczeń współautorów wynika jej duży wkład merytoryczny zarówno w koncepcję, jak i w wykonanie pracy. Deklaracja z podsumowania osiągnięć sugeruje autorstwo korespondencyjne w konflikcie z danymi wydawnictwa. Praca zawiera kilka błędów i nieścisłości. Preparatykę nanoszlota opisuje się jako opartą na pracy Stober-a i in. (J. Colloid Interface Sci. (1968) 26,2), choć praca ta wydaje się dotyczyć metod syntezy mikrosfer krzemowych. W sekcji 3 podano, że do obliczeń modelowych przyjęto strukturę złota ze stałą sieci 4.07 Å. Modelowanie średniej struktury po trajektorii dynamiki molekularnej powinno odtwarzać rozszerzalność temperaturową, a więc do obliczeń powinno się przyjąć stałą sieci w temperaturze bliskiej bezwzględnemu zera, a więc ok. 4.06-4.065 Å, co spowoduje niewielkie zmniejszenie odległości międzyatomowych. Również zastosowanie zespołu kanonicznego z termostatem nie wydaje się realistyczne, gdyż nanocząstki metalu z reguły podlegają bardzo silnym (rosnącym z malejącym rozmiarem) fluktuacjom temperatury przekraczającym 1% dla cząstek mniejszych niż 5nm, a wymiana ciepła przez zderzenia z powierzchnią atomów otaczającego medium (gaz, ciecz) jest istotnie wolniejsza niż transmisja przez fonony sieci. Dlatego wydaje się, że zespół mikrokanoniczny byłby bardziej szczęśliwym wyborem.

Wzór (3) definiujący funkcję PDF jest błędny. Całka od zera do $Q_{\max}$ obejmuje również niemierzalne w praktyce rozpraszanie zerowego rzędu (na które nakłada się wiązka pierwotna) i, gdyby dała się obliczyć, prowadziła do funkcji $4\pi r^2 \rho(r)$, bez gęstości ρ_0 . To właśnie pominięcie w pomiarze części niskokątowej jest źródłem 'tła' PDF - gęstości ρ_0 , która w istocie jest również wolnozmienną funkcją r . Szczegółowe wyjaśnienie można znaleźć w appendix 1 pracy Kaszukur, J. Appl. Cryst. (1990). 23, 180-185. Dlatego w praktyce istotnym jest podanie dolnej granicy zakresu pomiarowego $Q_{\min}$, czego w pracy nie ma. Ma to mniejsze znaczenie przy porównywaniu PDF z modelem jeśli transformatę obrazu dyfrakcyjnego modelowego liczy się w tych samych granicach co obrazu mierzonego a więc do porównania obliczonego PDF z doświadczalnym trzeba stosować to samo $Q_{\min}$ a nie zero.

Rys.3 i 4 pokazuje zmierzony, unormowany obraz dyfrakcyjny badanego preparatu złota. Rysunek nie jest bardzo czytelny ale można zauważyć wyraźne podniesienie tła między refleksami 111 i 200. Przesunięcia refleksów nie są dobrze widoczne ale ich obecność (111 w kierunku większych Q , 200 w kierunku mniejszych) oraz zwiększony stosunek natężeń $I(111)/I(200)$, potwierdzałyby prawdopodobny efekt wielokrotnych lokalnych zbliżeń w modelowych klasterach, opisywany przez B.E.Warrena i diskutowany przy pracy H1. Efekt ten jest prawdopodobnie źródłem różnic między mierzonym obrazem dyfrakcyjnym a prostym modelem i poprawianie zgodności przez wprowadzenie do modelu niewielkiej liczby wakacji nie dotyka istoty różnic strukturalnych. Prawdopodobnie wprowadzenie do modelu wakacji na poziomie kilkunastu- dwudziestu procent i jego relaksacja energetyczna prowadziłyby do znacznie lepszej zgodności z doświadczeniem odtwarzając powszechnie występujące w nanocząstkach metali kros-zbliżenia. Dowodzą tego nasze prace w Nanoscale, <https://doi.org/10.1039/d3nr00456b> oraz <https://doi.org/10.1039/D5NR04865F>.

W pracy H5 badania dynamiki (relaksacji elektrodynamicznej) pochodnych etylowych kilku alkoholi badanych w H3 zostały uzupełnione o badania szeregu pochodnych fenyłowych a dane szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (również wysokociśnieniowej) i spektroskopii w podczerwieni, o dane dyfrakcyjne wykorzystujące potencjał metody PDF. Ponownie, jak i w dalszych pracach, autorzy ignorują znaczenie niskokątowej granicy pomiarowej i $Q_{\min}$. Uzyskane krzywe PDF nie wnoszą jednak jasnych informacji o różnicach strukturalnych ani nie wyjaśniają znaczenia małego maksimum ($\sim 0.6 \text{ \AA}^{-1}$) pojawiającego się przed pierwszym pikiem strukturalnym, które powinno dotyczyć cech strukturalnych na odległościach rzędu 15 Å. Obie prace (H3 i H5) odbiegają charakterem od większości pozostałych prac strukturalnych.

Praca H6 skupia się na zrozumieniu i modelowaniu struktury lewoglukosanu (LG), który, w zależności od temperatury, może przyjmować stan plastycznego kryształu (PC), ciekły (LQ), stałego szkła orientacyjnego (OTG) i zwykłego szkła (OG). Modelowanie struktury, opisujące zarówno obraz dyfrakcyjny jak i PDF wszystkich badanych stanów, udało się z sukcesem przeprowadzić

zarówno przez założenie molekuł LG niezorientowanych względem siebie jak i przez założenie porządku dalekiego zasięgu w postaci prostych układów ciasnego upakowania (FCC i HCP). Złożone elementy nieporządku są (podobnie jak w innych pracach) opisywane zmodyfikowanym przez autorów statystycznym modelem parakrystalicznym Hosemanna, który jest zawsze 'wytrychem' modelowym uśredniającym wiele fizycznych zjawisk i szczególnych defektów. Interesującą nowością było zastosowanie metody Reverse Monte Carlo, która również zbiega do struktur ciasnego upakowania molekuł ale już bez założenia braku orientacji molekuł, potwierdzając stosowalność prostych modeli.

W pracy H7 autorzy ponownie starają się opisać strukturę nanometalu - tym razem srebra za pomocą symulacji atomistycznych (dynamika molekularna MD - sieciowy program LAMMPS). W pełni popieram argumentację autorów, że w opisie takich struktur trzeba stosować wzór Debye'a a nie podejście krystalograficzne (np. metodę Rietvela). W symulacjach autorzy stosują zespół kanoniczny z termostatem, co recenzentowi nie wydaje się szczęśliwym wyborem (patrz komentarz do pracy H4). Ponownie (jak w pracy H4) autorzy stosują procedurę MD dla metalu opisanego stałą sieci w temperaturze pokojowej. Ponieważ MD powinno odtwarzać rozszerzalność cieplną więc właściwym wyborem byłaby stała sieci niskotemperaturowa. Zastosowany potencjał oddziaływania, n-ciałowy EAM jest przykładem modelu ciasnego wiązania (TB) więc jego zestawienie z potencjałami TB jest chybione (l.10 str.6). Różne potencjały tej grupy odtwarzają różne właściwości nanokryształów (elastyczne, energie kohezji, defektów, temperaturę topnienia) lepiej bądź gorzej.

Ponownie we wzorze (4) funkcja $G(r)$ jest definiowana przez całkę od zera, choć do porównania modelu z doświadczeniem trzeba zastosować doświadczalną granicę niskokątową Q_{min} . Badane nanokryształy Ag zostały uzyskane metodą Stober'a, która wydaje się odwoływać do syntezy mikrosfer krzemowych - niestety recenzent nie miał dostępu do pełnego tekstu tej pracy. Co ciekawe, uzyskane nanokryształy wydają się nie mieć wielokrotnie zbliżonej struktury, typowej dla większości nanokryształów metali.

Praca H8 proponuje i analizuje nowy, silnie katalitycznie zgrafityzowany materiał węglowy na bazie sacharozy do zastosowania w akumulatorach litowo-jonowych. Analiza strukturalna obejmuje dyfrakcję rtg., spektroskopię Ramana, transmisyjną mikroskopię elektronową wysokiej rozdzielczości (HRTEM), niskokątową dyfrakcję rtg. (USAXS-SAXS) a materiał testowany jest w praktycznych układach elektrochemicznych. W odróżnieniu od dużej części pozostałych prac, jest to przykład ciekawej pracy materiałowej stosującej szereg standardowych technik analitycznych bez nacisku na nowe podejścia metodyczne i ich rozwój.

Przykładem takiej pracy jest również **praca H9** analizująca materiał uzyskany z grafityzacji węgla szklistego oraz katalitycznej grafityzacji tego węgla prowadzącej do pojawienia się mniej typowych grafitowych struktur włóknistych. Materiał jest charakteryzowany wieloma standardowymi technikami (SEM, XRD, spektroskopia ramanowska, TEM, USAXS i SAXS, piknometria, XPS) wskazującymi na lokalną strukturę uprządkowanego grafitu przy zachowaniu dużej powierzchni właściwej i np. struktury włókien grafitowych o warstwach 002 prostopadłych do osi włókna. Praca rzuca pewne światło na mechanizm katalitycznej grafityzacji z użyciem Si.

Z załączonych prac można wywnioskować, że habilitantka wykazuje inicjatywę i potencjał do łączenia techniki, w której się specjalizuje z wieloma innymi w pracach interdyscyplinarnych co może być źródłem nowej wiedzy o materiałach. Spora część zgłoszonych prac dotyczy struktury różnych węgla i jej ewolucji w procesie grafityzacji. Te zagadnienia wydają się być jedną ze specjalizacji autorki i wykazuje ona głęboką znajomość literatury i zrozumienie problematyki. Drugą ze specjalności wydaje się opanowanie złożonej metodologii dyfrakcji na materiałach niemal amorficznych i technik analizy ich struktury, włączając w to złożone procedury numeryczne. Techniki te nie są bardzo popularne w środowisku krystalografów i w Polsce nie zajmuje się nimi wiele osób. W tej części autorka jest kontynuatorką technik zapoczątkowanych i rozwijanych przez prof. Andrzeja Buriana. Obie te specjalności habilitantka skutecznie wykorzystuje w rozwiązywaniu praktycznych zagadnień materiałowych w różnych obszarach fizyki i chemii, aranżując współpracę

interdyscyplinarną i wykazując inicjatywę badawczą. Oprócz własnego, dyfrakcyjnego zaplecza aparaturowego, efektywnie wykorzystuje również techniki synchrotronowe. Niezależnie od podanych powyżej uwag metodycznych do przedłożonych prac, które możnaby adresować do wielu artykułów naukowych publikowanych na świecie, reprezentują one wysoki poziom naukowy i są dobrze zakorzenione w światowej literaturze. Zastosowane podejścia metodyczne nie są nowe choć obejmują pewne nowe modyfikacje znanych procedur. Niektóre wnioski strukturalne dostarczają jednak nowych danych np. o strukturze specjalnie preparowanych grafityzowanych węgla czy nowych plastycznych kryształów, szkielek, cieczy itp. Wydaje się więc, że habilitantka wniosła znaczny wkład w rozwój swojej dyscypliny badawczej obejmującej obie sygnalizowane powyżej specjalności. Za warunek nadania stopnia doktora habilitowanego Rada Doskonałości Naukowej uznaje również: 'wykazywanie się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej'. Warunek ten jest z pewnością spełniony przez kilka staży zagranicznych wymienionych w wykazie osiągnięć habilitantki, skutkujących publikacjami naukowymi. Oprócz wymogów ustawowych do nadania stopnia doktora habilitowanego istnieją również rekomendacje Rady Doskonałości Naukowej dotyczące wymogów zwyczajowych. Wydaje się, że habilitantka spełnia je w nadmiarze. Wykaz osiągnięć naukowych będący częścią wniosku habilitacyjnego opisuje jej dużą aktywność publikacyjną (100 publikacji wg. Web of Science), konferencyjną, w działalności dydaktycznej, opiece nad studentami, zdobywaniu środków na badania (granty, również pomiarowe na synchrotronach), współautorstwie patentów, współpracy z instytucjami zewnętrznymi i podmiotami gospodarczymi, popularyzacji nauki, działalności organizacyjnej itp.. Formą uznania międzynarodowego jest pełnienie przez dr Jurkiewicz funkcji współedytora czasopisma Journal of Applied Crystallography. Uważam, że rolą recenzenta jest ocena merytoryczna a nie formalna dorobku naukowego, dlatego nie podaję w recenzji danych bibliometrycznych publikacji habilitantki, choć są one ponadprzeciętne w przypadku habilitacji. W swojej ocenie nie wymieniam również elementów aktywności naukowej i dorobku, o których można przeczytać w wykazie osiągnięć załączonym do dokumentacji, a jedynie dokonuję ich oceny. Zwyczajowo, stopień doktora habilitowanego świadczy o osiągnięciu samodzielności naukowej. W praktyce często oznacza to opiekę nad doktorantami, kierowanie projektami naukowymi i zespołem badawczym. Jest to warunek zwyczajowy zapewniający ciągłość instytucjom choć niekoniecznie związany z mistrzostwem naukowym. Dlatego w szczególnych przypadkach za zasadne uważam nadanie tego stopnia wybitnym naukowcom nie spełniającym tych warunków. Jednak dr Karolina Jurkiewicz bez wątpienia osiągnęła samodzielność naukową i spełnia te warunki. Uważam, że zaprezentowany dorobek jest dobry i dobrze spełnia zarówno ustawowe jak i zwyczajowe wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora habilitowanego. Wniosuję więc do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego o nadanie dr Karolinie Jurkiewicz stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauk fizycznych.

Prof. dr hab. Zbigniew Kaszkur