

### **Recenzja rozprawy doktorskiej**

pt. „Wyznaczenie składu pierwiastkowego oraz wiązań chemicznych materiałów o dużym nieporządku strukturalnym metodami spektroskopowymi”  
autorstwa Pana mgr Marcina Klepki

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pt. „Wyznaczenie składu pierwiastkowego oraz wiązań chemicznych materiałów o dużym nieporządku strukturalnym metodami spektroskopowymi” wykonana została przez Pana mgr Marcina Klepkę w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, pod kierunkiem prof. dr hab. Krystyny Jabłońskiej.

Można przyjąć, iż odkrycie promieniowania X w 1895 roku przez Wilhelma Roentgena zapoczątkowało specyficzny rozwój spektroskopowych metod analitycznych. Rozkwit tych metod nastąpił z chwilą powstania detektorów półprzewodnikowych oraz odkrycia promieniowania synchrotronowego. Poznanie własności i zalet promieniowania synchrotronowego umożliwiło opracowanie nowych technik analitycznych takich jak XANES/EXAFS (X-ray Absorption Near Edge Structure/Extended X-ray Absorption Fine Structure) pozwalających na swoiste badanie składu fazowego – strukturalnego materii fazy skondensowanej. Poznanie zjawiska fluorescencji rentgenowskiej oraz własności promieniowania charakterystycznego X, które mogą stanowić istotne podstawy jego zastosowań w analityce jest przedmiotem wielu prac naukowych z uwagi na znaczenie aplikacji jaką stanowi analiza spektroskopowa. Przesunięcie granic poznania otaczającego nas świata do mikro- a nawet i do nano-obszarów stawia nowe wyzwania dla świata nauki.

Pan mgr Marcin Klepka postawił sobie zadanie dokonania analizy składu pierwiastkowego oraz wiązań chemicznych materiałów o dużym nieporządku strukturalnym. W tym celu, Pan Klepka postanowił zastosować techniki spektroskopowe i określić, które z nich dostarczają wiarygodnych informacji. Swoje badania przeprowadził wykorzystując dwa rodzaje materiałów: (i) ilmenity – naturalne minerały oraz (ii) chitozan będącym liniowym polimerem pochodnym chityny.

Recenzowana rozprawa zawiera się na 134 stronach, posiada wstęp, opis badanych materiałów, opis metod eksperymentalnych, wyniki analizy danych eksperymentalnych, podsumowanie, bibliografię zawierającą 118 pozycji, jak również spis publikacji i wystąpień konferencyjnych autora. Tekst ilustrowany jest kolorowymi rysunkami, wykresami, tabelami oraz zdjęciami. Każdy rozdział podzielony jest na podrozdziały.

Po krótkim wstępie stanowiącym uzasadnienie wyboru materiału badawczego i zawierającego opis celu pracy, autor przechodzi do rozdziału, w którym szczegółowo opisuje badane materiały. Podaje ich genezę i zastosowania. Rozdział ten napisany jest w przystępny sposób, jednakże bez zachowania szczególnej dbałości o precyzję naukową. Już na samym początku autor nie zadbał o poprawność nazewnictwa chemicznego (str. 11), obowiązującego w Polsce od ponad piętnastu lat. Dawne nazwy

takie jak dwutlenek tytanu, kwas siarkowy czy siarczan żelazawy wciąż są zrozumiałe, jednakże z naukowego punktu widzenia nie są poprawne. Obowiązujące dzisiaj nazewnictwo każe nam odpowiednio napisać: tlenek tytanu (IV), kwas siarkowy (VI), siarczan (VI) żelaza (II). Niezbyt fortunnym jest dla mnie określenie (str. 12): „pierwiastki główne i dodatkowe”. Rozumiem, że autorowi chodzi o pierwiastki matrycowe i śladowe występujące w badanym materiale. Podobne zastrzeżenie można mieć do polskich nazw metod *Infrared spectroscopy*” czy „*Nuclear Magnetic Resonance*”.

Rozdział 3 dotyczy zastosowanych metod spektroskopowych. W rozdziale tym autor dokonał opisu oddziaływania promieniowania rentgenowskiego i elektronów z materią, krótkiej charakterystyki metod badawczych wraz podstawami fizycznymi zjawisk, które stanowią podstawy tych metod. W opisie zjawiska fluorescencji rentgenowskiej zabrakło wzmianki o zjawisku Costera-Croniga, natomiast jest krótka wzmianka o odbiciu fal elektromagnetycznych interpretowanych po chwili jako odbicie światła i wzmianka o zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia. Zupełnie nie rozumiem powodu pojawienia się w pracy (str. 24) tej krótkiej wzmianki.

Na uwagę zasługuje najobszerniejszy, 4 rozdział recenzowanej rozprawy przedstawiający wyniki z przeprowadzonych eksperymentów. Zawarte w nim wyniki z analiz bardzo wielu pomiarów świadczą o czasochłonności i ogromie pracy eksperymentalnej jaki został włożony przez autora. Zastosowanie szeregu dopasowań, analiz, oraz obliczeń jak i wizualizacja wyników przekonują o dojrzałości eksperymentalnej autora.

Przedstawione wyniki analiz XANES, elektronowej mikroanalizy rentgenowskiej, mikroanalizy na mikrocząsteczkach, oraz dyfrakcji rentgenowskiej pozwoliły na ustalenie składu, procentowego udziału różnorodnych związków (faz) badanych materiałów. Autor pokazał możliwości analityczne na jakie pozwalają zastosowane metody do analiz ilmenitów a dodatkowo w przypadku analiz chitozanu pokazał szeroki wachlarz możliwości metody EXAFS.

Analizy XANES dla ilmenitów przeprowadzono dla krawędzi absorpcji szeregu różnych atomów. Prawie wszystkie dopasowania kombinacji liniowych znormalizowanych widm substancji chemicznych użytych jako standardy, pozwoliły na określenie składu fazowego na podstawie dość dobrych zgodności widm eksperymentalnych z widmami będącymi dopasowaniami matematycznymi. Nie mniej jednak, mimo dość dobrych zgodności znormalizowanych widm, autor nie podejmuje próby dopasowania widm XANES jakie otrzymuje się przy pomiarze związków, w których atom centralny nie zmienia stopnia utlenienia a jedynie różni się spinowością. Co można zaobserwować np. dla widm różnych związków żelaza. W analizie tej zabrakło mi przeprowadzenia kalibracji zależności położenia krawędzi absorpcji od stopnia utlenienia. Pomiar taki pozwoliłby na dokonanie głębszej analizy składu fazowego badanych materiałów. Tak więc, trudno jest ocenić jednoznaczność dopasowania krzywych krawędzi absorpcji. Z pewnym niepokojem odczytuje się dane zawarte w tabelach otrzymanych wyników stężeń (zawartości procentowej) pierwiastków (strony 80 – 83), w których niepewności pomiarowe wynoszą 100%. Brak jakiegokolwiek komentarza w tej sprawie budzi szereg zapewne zbytecznych zastrzeżeń.

Dokonując analizy EXAFS dla próbek chitozanów, autorowi udało się otrzymać bardzo dobre dopasowania przyjętych modeli dla poszczególnych stref koordynacyjnych. Ta część pracy wydaje się być wykonana bardzo starannie z należytą analizą otrzymanych wyników.

Podsumowanie pracy zawiera wnioski odnoszące się do zamieszczonych we wstępie rozprawy celów. Przeprowadzone badania dostarczyły dodatkowych informacji na temat składu pierwiastkowego i fazowego naturalnych minerałów jakimi są badane ilmenity. Natomiast na uwagę zasługuje niewątpliwe osiągnięcie autora, który potwierdził model „mostkowy” wiązania metali w chitozanie i wykluczył model „wisiorowy”. Szkoda, że autor powołując się na badania magnetyczne nie wyjaśnia jakiej techniki użyto i co należy rozumieć przez badania magnetyczne.

Z obowiązku recenzenta muszę jeszcze zwrócić również uwagę na drobne błędy edytorskie, które nie umniejszają wartości rozprawy lecz mogą wprowadzić czytelnika w błąd. I tak:

- str. 16 – oznaczenie jednostki masy cząsteczki powinno zostać zapisane jako kDa,
- str. 21 – brak jest tej strony w składzie rozprawy,
- str. 23 – brak wyjaśnienia i oznaczenia kąta  $\theta_0$  – rys. 3.3; w zdaniu pod rysunkiem 3.3 niezrozumiałym jest słowo *jej*,
- str. 33 – rysunek 3.12 nie odpowiada opisowi,
- str. 57 – rysunek 4.16 nie odpowiada opisowi,
- str. 62 – opisy pod rysunkami 4.25 i 4.46 nie są zrozumiałe w świetle przedstawionych rysunków,
- str. 65 – niegramatyczny opis pod rysunkiem 4.30,
- str. 92 – określenie niskiej koncentracji atomów żelaza do wartości 118 mg/g wydaje się być bezpodstawna,
- str. 118 – niezrozumiałe zdanie „*Kolejne atomy żelaza zostały odnalezione dopiero w trzeciej strefie koordynacyjnej i tylko w co trzecim atomie żelaza.*”

Z punktu widzenia czystej fizyki przedstawione w rozprawie wyniki nie wnoszą nowego pierwiastka do badań podstawowych z zakresu fizyki natomiast są przykładem bardzo dobrego zastosowania metod fizycznych do badań interdyscyplinarnych a w szczególności do badań układów o dużym nieporządku strukturalnym.

Podsumowując, wydaje mi się, że wyniki z przeprowadzonych badań mogą mieć istotny wpływ na wzbogacenie naszej wiedzy dotyczącej składu układów o dużym nieporządku strukturalnym. Dlatego też, biorąc pod uwagę ogrom pracy, jaki został włożony przez Pana mgr Marcina Klepkę w przeprowadzenie eksperymentów, opracowanie otrzymanych wyników pomiarowych oraz ich interpretację **wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr Marcina Klepkę do dalszych etapów przewodu doktorskiego.** Jednocześnie stwierdzam, że niniejsza rozprawa mimo drobnych usterek edytorskich i kilku uwag **może być przedmiotem publicznej obrony.**

