



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków 21.09.2023

Prof. dr hab. Roman Puźniak

Dyrektor Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej mgr **Houri Sadat Rahimi Mosafer**

Tytuł pracy: **“Influence of transition metal content on structure and thermal expansion of $\text{Ca}_{10,5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$ (TM=Co, Ni, Cu) orthovanadates”**.

Promotor prof. **Wojciech Paszkowicz**

Ko-promotor dr **Roman Minkayev**

Praca wykonana w **Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk**

Wydział Chemii

Zgodnie z wymogami prawnymi oświadczam że posiadam kwalifikacje do przeprowadzenia recenzji. Od 2007 roku jestem profesorem chemii. W swojej pracy naukowej prowadzę badania dyfrakcyjne z wykorzystaniem laboratoryjnych i synchrotronowych źródeł promieniowania rentgenowskiego. Zajmuję się badaniami strukturalnymi materiałów polikrystalicznych i próbek monokryształów.

Oświadczam również iż recenzje wykonałem osobiście nie naruszając praw osób trzecich.

Organizacja pracy i uwagi ogólne

Praca doktorska jest napisana po angielsku. Praca ma układ klasyczny, po streszczeniach w językach polskim i angielskim mamy zestawienie dorobku naukowego autorki, spis treści, spis tabel i rysunków oraz zestawienie skrótów i symboli.

Następnie mamy trzy rozdziały wprowadzenia teoretyczno - literaturowego omawiające rodzinę związków $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, zestawienie technik badawczych, oraz omówienie szczegółów syntez i badań w warunkach niestandardowych. Kolejne rozdziały 4, 5 i 6 omawiają wyniki badan strukturalnych związków

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



$\text{Ca}_{10,5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$ w temperaturze pokojowej, w temperaturach wysokich oraz niskich. Badania podsumowują rozdziały Dyskusji ogólnej (General discussion), oraz Podsumowanie (Conclusions). Ważnym elementem pracy są trzy rozdziały Uzupełnień A, B i C będące archiwum dokumentującym całość wyników badań przedstawionych w rozdziałach 4 - 6. Dzięki temu zabiegowi czytelnik może łatwo znaleźć dane dokumentujące fakty omawiane w pracy, a i rozdziały opisujące wyniki badań zyskują na przejrzystości i nie są zbyt rozległe. Całość zamyka spis literatury zawierający 103 pozycje.

Omówienie metod i wyników

Materiały badane w pracy doktorskiej są relatywnie nowe, gdyż w literaturze opisane zostały dopiero w 1965 roku. Krystalizują w grupie symetrii $R3c$, i pomimo pozornej prostoty tworzą dość złożoną strukturę z powodu wysokiej symetrii i dużej wartości parametrów sieciowych (a , $c = 10.81$ i 38.03 \AA). Zawiera 5 różnych pozycji obsadzanych przez kationy Ca i metale TM lub RE, oraz trzy różne wielościany koordynacje atomów V, a liczba Z przyjmuje rzadką wartość 21 !. Związek jest trwały, wysokotopliwy a jego grupa przestrzenna predestynuje go do zastosowań optycznych takich jak generowanie drugiej harmonicznej, materiał do budowy laserów, podejmowano próby by używany był jako pigment. Co więcej dobrej jakości kryształy mogą być otrzymywane metodą Czochralskiego.

W pracy zaplanowano badania strukturalne na bazie danych proszkowych, badania współczynników rozszerzalności cieplnej w zakresie niskich i wysokich temperatur, szacowanie temperatury Debye.

W rozdziale 2 znajdziemy ciekawy opis podstaw dyfrakcji promieni X, opis wytwarzania promieni X z użyciem lamp rentgenowskich oraz synchrotronów. W dalszej kolejności znajdziemy opis eksperymentów z użyciem preparatów polikrystalicznych, w tym geometrii Bragg-Brentano (z monochromatorem Johanssona) oraz geometrii Debye-Scherera (ważną z uwagi na eksperymenty wykonywane w ESRF w Grenoble). Z uwagi na znaczenie badań strukturalnych dość szeroko omówiono w pracy podstawy metody Rietvelda. Pod koniec rozdziału omówiono podstawy teoretyczne i sposoby wyznaczania współczynników rozszerzalności cieplnej i temperatury Debye.

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Krotki rozdział 3 przedstawia szczegółowe informacje metod otrzymywania preparatów, obok metody Czochralskiego stosowano metody oparte na reakcjach składników w fazie stałej dla szerokiego spektrum składów. Następnie możemy zapoznać się ze szczegółami technicznymi sposobu przygotowań próbek do eksperymentów dyfrakcyjnych. Takie informacje, często pomijane, bywają nieocenione przy próbie odtworzenia wyników badań.

W rozdziale 4 opisano badania strukturalne preparatów w temperaturze pokojowej. Niektóre próbki okazały się dwu lub trójfazowe. Metoda Rietvelda jest w stanie dostarczyć dobrych informacji w takich przypadkach, co więcej szacując udział procentowy faz. Dla 3 rodzin związków, z kationami Co, Ni i Cu w zadanych ilościach, przeprowadzono pracochłonne i wymagające drobiazgowej uwagi i staranności obliczenia. Uzyskane wyniki przeanalizowano pod kątem składu fazowego, typu pozycji wybieranej przez atom TM, zmian parametrów sieciowych, oraz wielkości średniej wielkości M-O dla 5 pozycji atomów Ca. Wyniki wykazują ciekawe, logiczne zależności które można powiązać ze składem pierwiastkowym, a ściślej z promieniami atomowymi Ca, Co, Ni i Cu. Z uznaniem dla staranności i profesjonalizmu badaczy stwierdzam że nie mam zastrzeżeń dla prezentowanych wyników.

Rozdział 5 to badania związków TCV-TM w funkcji temperatury. Zastosowana metodologia jest w pełni uzasadniona. Zaobserwowano ciekawe zależności a, c i V w funkcji składu i temperatury. Zmiany te można skorelować ze zmianami współczynników rozszerzalności cieplnej. Zaobserwowano ciekawą anomalię w okolicy temp. ok. 800C i nieco zależną od składu. Dla jej wyjaśnienia przeprowadzono badania z użyciem promieniowania synchrotronowego. Porównano badania z użyciem laboratoryjnych i synchrotronowych danych dyfrakcyjnych, porównanie wskazuje na dużą lepszą jakość danych synchrotronowych w badaniach strukturalnych. Jednakże dane laboratoryjne okazują się całkowicie wystarczające dla większości zastosowań fizykochemicznych. Badania wykazały zmniejszenie obsadzenia atomów TM w pozycji M5. Jednakże gdzie się przemieszczają nie udało się ustalić.

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Rozdział 6. Dla trzech próbek $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ca}_{10}\text{Ni}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$ i $\text{Ca}_{10}\text{Cu}_{0.5}(\text{VO}_4)_7$, wykonano pomiary niskotemperaturowe w zakresie od 4K do 290K w ośrodku synchrotronowym ESRF Grenoble. Pomiary poddano obróbce obliczeniowej przy użyciu metody Rietvela. Preparaty okazały się stabilne w tym zakresie temperatur, a wnikliwa analiza pozwoliła na znalezienie ciekawej anomalii w postaci początkowego spadku wartości stosunku c/a dla wszystkich próbek w zakresie 4K do 30 (lub 50K), po czym następuje ponowny wzrost. Przeanalizowano średnie wartości $M - O$, jednakże wyraźnych trendów nie zaobserwowano. Wykresy dla poszczególnych wartości M_i-O_j są przedstawione w Uzupełnieniu C, jednakże po kilkunastu próbach zgadzam się z konkluzją autorki! Przedstawiono zmiany temperaturowe współczynników rozszerzalności cieplnej oraz wyznaczono temperatury Debye dla badanych materiałów.

Komentarze i ocena pracy

Rysunki są bardzo dobrej jakości, praca napisana jest bardzo dobrym językiem angielskim, ma przejrzysty, logiczny układ i czyta się ją bardzo dobrze. Praca zawiera bardzo wiele ciekawych wyników. Są one logicznie zestawione, łatwe do odnalezienia. Praca jak i publikacje oparte na jej bazie można traktować jako wysoce rzetelne przepisy jak uzyskać zaplanowaną wartość własności fizycznej dla materiałów typu $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{VO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{VO}_4)_7$ i $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Cu}_x(\text{VO}_4)_7$.

Pani H.S. Rahimi Mosafer ma bardzo dobry dorobek naukowy liczący 3 pozycje. Należy zauważyć iż czasopisma Dalton Transaction i CrystEngComm należą do czołowych czasopism z dziedziny chemii i chemii materiałów.

Cel pracy został jasno nakreślony i zrealizowany. W pracy stosowano nowoczesne metody badawcze, w tym z użyciem najlepszych synchrotronowych źródeł promieniowania rentgenowskiego jakimi dysponuje ESRF Grenoble.

Pytania i niejasności.

Str. 40, Tabela 4.7

Jak wytłumaczyć można dużą wartość x_{EDX} dla Cu przy $x_{\text{nom}}=1$?

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Ta sama strona, w poniższym zdaniu doszło do zamiany Cu na Ca: At higher concentrations, the M3 and M2 sites start to host Ca ions after achieving almost full occupancy of the M5 site [8]. Podobnie na stronie 62 wskazanie rysunków 6.3-c, 6.4-c i 6.5-c dotyczy rysunków 6.3-b, 6.4-b i 6.5-b.

Na rysunkach 4.9-11 mamy podane szacowane błędy: dla $x=0.16$ $\Delta\langle M-O \rangle$ oraz $x=0.78$ Δx . Czy dużą trudnością byłoby podanie błędów dla wszystkich wartości x , oraz jak wyznaczono Δx ? Wartości M4-O również wykazują wyraźną zmianę w funkcji x , czy da się ją jakoś wytłumaczyć?

Wydział Chemii

Podsumowanie i ocena końcowa

Drobne niejasności czy nieliczne niedoskonałości edytorskie nie umniejszają bardzo dobrego wrażenia i nie umniejszają bardzo dobrej oceny pracy.

W moim przekonaniu praca doktorska Pani mgr **Houri Sadat Rahimi Mosafer** spełnia wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim zawarte w przepisach ustawowych (Artykuł 187 ustawy z dnia 20.07.2018. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (dziennik Ustaw z 2022 r, pozycja 574 ze zmianami)).

Wnoszę zatem o dopuszczenie Pani mgr **Houri Sadat Rahimi Mosafer** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. Wiesław Lasocha

Zespół Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej
Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Wydział Chemii UJ

oraz
Jerzy Haber Institute of Catalysis
and Surface Chemistry
Polish Academy of Sciences
XRD and Thermoanalysis Laboratory
ul. Niezapominajek 8
30-239 Krakow, Poland
12-6395115

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl