

Prof. dr. hab. Bogdan Kuchta
Aix-Marseille University i
Politechnika Wrocławska

Recenzja Pracy Doktorskiej pod tytułem:

Transport ciepła w polimorficznych fazach kryształów
molekularnych z długozasięgowym uporządkowaniem

Autor:
mgr inż. Daria Szewczyk

Rozprawa doktorska pod kierunkiem
prof. dr hab. Andrzeja Jeżowskiego

Głównym celem recenzowanej pracy było zbadanie czy oraz w jakim zakresie występują osobliwości w zależnościach temperaturowych własności cieplnych kryształów molekularnych, oraz określenie mechanizmów mikroskopowych odpowiedzialnych za te właściwości. Przedmiotem badań niniejszej rozprawy są kryształy molekularne zwane kryształami plastycznymi. Do badań eksperymentalnych wybrano dwie grupy materiałów: pochodne kryształów adamantanu oraz nitrobenzenu.

Uzasadnieniem wyboru tych kryształów jest fakt, iż niektóre kryształy molekularne (kryształy plastyczne) można traktować jako modele ciał szklistych. Ich specyficzne właściwości pozwalają uzyskać stany metastabilne i badać je w stanie tzw. kryształu szklistego czyli przechłodzonej fazy kryształu plastycznego. Dodatkowo, wybrane kryształy istnieją w kilku odmianach polimorficznych i nie zostały jeszcze w pełni przebadane pod względem ich transportu ciepła oraz obserwowanych przemian strukturalnych.

Cechą odróżniającą te układy od konwencjonalnych szkieł jest fakt, że rotacyjne stopnie swobody molekuł ulegają zamrożeniu, podczas gdy centra mas pozostają w położeniu pierwotnej sieci krystalicznej. Systemy te wykazują właściwości typu szkła i stanowią modele do badania zjawisk towarzyszących stanom nieuporządkowanym charakterystycznym dla tradycyjnych szkieł. Dlatego celem prezentowanej analizy jest również zrozumienie oraz teoretyczne wyjaśnienie obserwowanych właściwości stanu amorficznego i zaproponowanie wkładu w

ewentualnym opracowaniu uniwersalnej teorii opisującej stan amorficzny, a także ustalenie diagramu fazowego badanych kryształów.

Wybór badanych kryształów jest dobrze uzasadniony i daje interesujące możliwości obserwacji zmian fazowych oraz ewolucji związanych z nimi właściwości cieplnych badanych układów.

Praca doktorska składa się z trzech części dotyczących tematyki pracy badawczej. Część pierwsza obejmuje wprowadzenie zagadnień teoretycznych: definicje poszczególnych odmian polimorficznych, rodzaje nieporządku w ciałach stałych, opis teoretyczny zależności temperaturowych transportu energii cieplnej. W rozdziale tym prezentowany jest przegląd literaturowy wybranych do badań materiałów z rodziny adamantanu i nitrobenzenu oraz opis stosowanych metod pomiarowych do wyznaczenia przewodnictwa cieplnego i ciepła właściwego. Część druga opisuje podstawy eksperymentalne, przedstawia sposób przygotowania próbek do pomiaru własności cieplnych oraz opisuje stosowane stanowiska pomiarowe. Część trzecia prezentuje szczegółowo rezultaty badań oraz dyskusję uzyskanych wyników pomiarowych.

Struktura pracy jest przejrzysta i pozwala łatwo śledzić logikę badań i interpretacji uzyskanych wyników. Na koniec dyskusji prezentowana jest lista głównych rezultatów badań, co pozwala na końcową refleksję i pełne docenienie wartości wyników przedstawionych w rozprawie doktorskiej.

Lista referencji (179 pozycji) wydaje się być dobrze przemyślana i kompletna, i dająca możliwości dotarcia do informacji, które są wspomniane w treści pracy, ale nie zawsze dyskutowane dogłębnie. Na koniec, czytelnik pracy znajduje informacje dodatkowe przedstawiające działalność naukową doktorantki. Pozwala to na pełne docenienie rozwoju naukowego mgr inż. Darii Szewczyk (współautorstwo 13 publikacji międzynarodowych, współautorstwo w ponad 20 wystąpieniach konferencyjnych, w tym 15 prezentowanych osobiście oraz współudział w 4 projektach badawczych). Całość dorobku oceniam wysoko, jest on imponujący i bardzo dobrze świadczy o aktywności i zaangażowaniu doktoranta w czasie całego okresu prac nad tematem pracy doktorskiej.

Część trzecia pracy zatytułowana „Wyniki i dyskusja” przedstawia wyniki pomiarów przewodnictwa cieplnego:

1. Przeanalizowano zakres występowania odmian polimorficznych oraz zdefiniowano ich charakter na podstawie zależności temperaturowych przewodnictwa cieplnego.
2. Wprowadzono nowe elementy w metodykę przebiegu eksperymentu, w celu otrzymanie żądanych odmian polimorficznych.
3. Przedstawiono analizę i interpretację uzyskanych rezultatów, wykorzystując modele teoretyczne omówione w pierwszej części pracy.

Interpretacja wyników jest procesem dość złożonym, ze względu na uśredniony charakter informacji z pomiarów cieplnych. Podstawowym pomiarem jest wyznaczenie współczynnika przewodności cieplnej. W celu potwierdzenia interpretacji mechanizmu przewodnictwa cieplnego, opartej na dopasowaniu danych eksperymentalnych do funkcji teoretycznych, wykonano dodatkowe pomiary: ciepła właściwego (w celu określenia temperatur zmian strukturalnych), strukturalne wykorzystując skaningowa mikroskopie elektronowa (w celu uwzględnienia zmian morfologii próbek i wpływu granic ziaren). Na tej podstawie obliczono także średnie drogi swobodne fononów w funkcji temperatury. Pełna analiza danych eksperymentalnych pozwala nie tylko na zaproponowanie mechanizmu przewodności cieplnej, ale także na weryfikację i potwierdzenie sformułowanych hipotez. Taka metodologia interpretacji wyników pomiarowych pozwala na przedstawienie dobrze uzasadnionych wniosków, lub wskazuje na możliwe niespójności, które mogą być wynikiem niedoskonałego eksperymentu lub mogą sugerować na nowe mechanizmy mikroskopowe nie posiadające dotychczas interpretacji teoretycznej.

Mechanizm przewodnictwa cieplnego został określony na podstawie pomiarów współczynnika przewodności cieplnej i jego interpretacji poprzez dopasowanie do zależności teoretycznych. Na przykład, dla 2 – adamantanonu i jego fazy jednoskośnej nie jest możliwe przypisanie przewodności do jednego konkretnego mechanizmu. Natomiast w fazie kubicznej kluczowym mechanizmem ograniczającym transport ciepła są rozpraszania na defektach struktury. W fazie ortorombowej zależności są typowe dla ciał amorficznych. Jednocześnie, niezależnie od fazy, w jakiej znajduje się badany związek, wkład rozprożeń fononów na fononach jest jednakowy. Badania morfologii próbek wskazują iż głównym mechanizmem blokującym przepływ ciepła w zakresie najniższych temperatur są procesy rozpraszania na granicach ziaren. Tego typu dokładna interpretacja została wykonana dla wszystkich badanych kryształów. Autorka pracy potrafiła doskonale rozróżnić różne mechanizmy i ich interpretacje, w zależności od temperatury, struktury fazy, jej symetrii, rodzaju nieporządku oraz wpływu wielkości domen. W przypadku pochodnych

nitrobenzenu zaobserwowano anomalny wzrost przewodnictwa cieplnego ze wzrostem temperatury. Zaproponowano interpretacje tego zjawiska poprzez wkład od drgań wewnątrz molekularnych. Jednocześnie analiza wkładu fononowego do przewodnictwa wykazała, iż głównym mechanizmem ograniczającym transport w materiale są procesy rozpraszania na dyslokacjach oraz procesy typu Umklapp (fonon-fonon). Sposób analizy i interpretacji wyników wskazuje na dużą dojrzałość naukowa doktorantki. Potrafi ona swobodnie operować wszelkimi znanymi mechanizmami przewodności cieplnej i w sposób uzasadniony wykorzystywać te wiedze do interpretacji wyników eksperymentalnych.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że cele naukowe pracy zostały w pełni zrealizowane, a rozprawa doktorska zawiera wymagane elementy nowości naukowej. Praca doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003r. o stopniach o tytule naukowym oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. W sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim. W związku z tym, przedkładam wniosek o dopuszczenie kandydatki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. W moim przekonaniu, praca doktorska pani mgr inż. Darii Szewczyk zasługuje na wyróżnienie gdyż wzbogaca w znaczny sposób wiedze w zakresie fizykochemii materiałów nieuporządkowanych i szklistych. Wyróżnienie pracy uzasadnia w szczególności dorobek naukowy pani mgr inż. Darii Szewczyk, moim zdaniem znacznie przekraczający wymogi stawiane zwyczajowo pracom doktorskim oraz dojrzała naukowa interpretacja wyników prezentowanych w pracy.

Wniosek, 30.05.2018



Bogdan Kuchta