

prof. Gerard Śliwiński
Zakład Fotofizyki IMP PAN
tel. (58) 5225157
gerards@imp.gda.pl



INSTYTUT MASZYN PRZEPIYWOWYCH

im. Roberta Szewalskiego

POLSKIEJ AKADEMII NAUK

80-231 Gdańsk

ul. J. Fiszer 14

Tel. (centr.): 58 3460881

Fax: 58 3416144

e-mail: imp@imp.gda.pl

Gdańsk, dnia 17 maja 2019

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Darii Szewczyk
pt. "Transport ciepła w polimorficznych fazach kryształów molekularnych
z długozasięgowym uporządkowaniem"

Opiniowana rozprawa została wykonana pod promotorską opieką Pana prof. dr hab. Andrzeja Jeżowskiego, w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. W. Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu.

Materiał rozprawy o objętości 155 stron przedstawiony jest w 7 rozdziałach oraz podsumowaniu, opatrzonego streszczeniem, abstraktem angielskojęzycznym i wykazem cytowanej literatury oraz dodatkową informacją o osiągnięciach i aktywności doktorantki. Wymienione osiągnięcia to:

- 13 publikacji współautorskich w renomowanych czasopismach naukowych o międzynarodowej cyrkulacji, m. in. Phys. Review Letters, J. Physical Chemistry, Phys. Review B, Crystal Growth and Design, J. Noncrystalline Solids, Ceramics International, J. of Physics D, Intermetallics i in.; w 4 spośród tych publikacji doktorantka wymieniana jest jako pierwsza w wykazie autorów;
- autorstwo i współautorstwo 24 prezentacji na konferencjach w kraju i za granicą, w okresie 2013-2019, oraz
- uczestnictwo w 12 kursach i warsztatach naukowych,
- udział w realizacji 4 projektów badawczych - w tym 3 we współpracy z partnerami zagranicznymi.

Przedmiot, cel i treść rozprawy

Przedmiotem badań rozprawy jest zagadnienie mechanizmów wymiany ciepła w wybranych kryształach molekularnych charakteryzujących się długozasięgowym uporządkowaniem oraz wielopostaciowością faz krystalicznych (polimorfizmem). Przyjęty cel badań to określenie i wyjaśnienie wymienionych mechanizmów w zależności od formy polimorficznej.

Jako obiekt badań Doktorantka wybrała kryształy plastyczne będące pochodnymi kryształów nitrobenzenu $C_6H_5NO_2$ oraz adamantanu $C_{10}H_{16}$.

W materiale rozprawy można wyróżnić część wstępną, wprowadzającą do zagadnienia, część dotyczącą warsztatu doświadczalnego stosowanego przez Doktorantkę, oraz część zawierającą uzyskane wyniki wraz z dyskusją.

Lektura części wstępnej wskazuje, że jej intencją jest zapewnienie jednoznaczności poprzez objaśnienie pojęć takich jak: plastyczność kryształu, faza plastyczno-krystaliczna i ich powiązanie z możliwymi rodzajami przejść fazowych (ciecz-szkło, kryształ, kryształ szklisty) - rozdział 1. Dla opisu cech kryształów plastycznych, które są przedmiotem badań rozprawy, istotne jest wskazanie uporządkowania pozycyjnego (długozasięgowego) molekuł o sferycznej strukturze, przy jednoczesnym braku porządku orientacyjnego. Porządek (nieporządek) i w konsekwencji stopień plastyczności kryształu, określane są np. przy użyciu kryteriów dotyczących entropii topnienia - wg Timmermansa, lub określających stopień deformacji orientacyjnej, podanych przez Postela i Riessa dla przypadku molekuł sferycznych. Zrozumiale opisane są przemiany polimorficzne, odpowiadające im zmiany struktury i nieciągłości na krzywej grzania/chłodzenia oraz związane z nimi zjawiska wydzielania/rozpraszania energii.

W następnej kolejności, dla struktur krystalicznych, amorficznych i przejściowych, różnicowane i objaśniane są zależności temperaturowe transportu ciepła w oparciu o związki opisujące przewodnictwo cieplne z uwzględnieniem procesów dyssypacji energii fononów. Dla zależności temperaturowej ciepła właściwego, na podstawie literatury dyskutowane są opisy bazujące na modelu Debye'a, rozszerzone o uwzględnienie wkładu od tunelowania oraz również od subtelnej struktury niskoenergetycznych potencjałów cząstek zlokalizowanych, co pokazano na rys. 5 str. 28 i rys. 6, str.31 rozprawy.

Część wstępna zawiera również uzasadnienie wyboru i opis właściwości badanych kryształów molekularnych: 2-adamantanonu, 1-cyjanoadamantanu, 1-fluoroadamantanu, oraz pentachloronitrobenzenu i parachloronitrobenzenu. Wykazują one m.in. znaczący wzrost ciepła właściwego w pobliżu temperatury przejścia do stanu szklistego i są w rozprawie traktowane jako układy modelowe do badania mechanizmów nieporządku typowych dla konwencjonalnych szkielek.

Ponadto, wstęp zawiera opis zasad pomiaru zależności temperaturowych współczynnika przewodnictwa cieplnego k oraz ciepła właściwego C_p przy użyciu wybranych metod, tj. metody osiowego strumienia ciepła oraz kalorymetrycznej metody relaksacji termicznej.

Warsztat doświadczalny stosowany w badaniach rozprawy omówiony jest w rozdz. 4 - przygotowanie próbek, oraz w rozdz. 5, zawierającym opis i istotne dane stoisk pomiarowych - w tym również niedokładności pomiaru temperatury.

Główną część rozprawy zawartą w rozdziałach 6 i 7, stanowią wyniki pomiarów i ich dyskusja. Materiał tej części został w większości opublikowany w renomowanych periodykach naukowych o międzynarodowej cyrkulacji.

Doktorantka przyjęła metodykę badań opartą o jednolity, w zasadzie kanoniczny protokół postępowania obejmujący: przygotowanie i termiczną obróbkę próbek obejmującą również wytworzenie krystalicznych form polimorficznych, pomiary temperaturowych zależności przewodnictwa cieplnego i ciepła właściwego, obserwację SEM morfologii próbek oraz analizę i interpretację wyników. Podejście takie zostało konsekwentnie zastosowane do wszystkich badanych w rozprawie przypadków.

Analiza danych doświadczalnych przyjmuje za punkt wyjścia identyfikację zakresów temperatury gdzie można wyróżnić dominujący wpływ określonego mechanizmu transportu ciepła na podstawie oceny czasu relaksacji. Udział procesów z długim czasem relaksacji określany jest z zależności $k(T)$ opisanej modelem Debye'a-Peierls'a, natomiast udział procesów krótkozasięgowych typowo obserwowanych w zakresie temperatur powyżej maksimum przewodnictwa oceniany jest w oparciu o kryterium przyjęte wg modelu minimalnej przewodności Cahill'a-Pohl'a. Poprawność opisu wnioskowana jest ze zgodności z modelem: tunelowania, czy też modelem miękkich potencjałów oraz z wyliczonych

współczynników opisujących badane procesy a dodatkowo potwierdzana przez wyznaczoną temperaturę Debye'a i średnią drogę swobodną fononów.

Pomiary i analiza zależności temperaturowych odmian polimorficznych 2-adamantanonu, stabilnej (ortorombowej) i metastabilnej (jednoskośnej) o zbliżonych wartościach temperatur Debye'a (119,82 K i 117,12 K) wykazały, że ograniczenie przewodnictwa ciepła pochodzące od rozproszeń fononowych nie zależy od fazy w cyklu grzania/chłodzenia materiału. Istotna jest obserwacja, że powtarzanie cykli termicznych skutkuje jednak wzrostem ilości dyslokacji, co również ogranicza przewodnictwo, przy czym najbardziej znaczące ograniczenie przypisuje się rozpraszaniu fononów na granicach ziaren, co zgadza się z obserwacjami SEM zmian morfologii wskutek kolejnych cykli termicznych. W zależności temperaturowej ciepła właściwego obserwowalna różnica dla obu faz wystąpiła jedynie w pobliżu temperatury zeszklenia (~ 130 K).

Zbadanie temperaturowej zależności średniej drogi swobodnej fononów oraz wyznaczenie temperatur Debye'a potwierdziło wnioski o dominacji rozpraszania na granicach ziaren lub procesów typu Umklapp i rozpraszania na defektach, odpowiednio w obszarze niskich lub wysokich temperatur.

Podobnie systematyczna analiza stosowana jest w badaniach 1-cyjanoadamantanu, 1-fluoroadamantanu, oraz pochodnych nitrobenzenu: pentachlorobenzenu i parachloronitrobenzenu.

Dla 1-cyjanoadamantanu zaobserwowano - w porównaniu z 2-cyjanoadamantanem, zależność $C_p(T)$ zależną od fazy (uporządkowanej i nieuporządkowanej) co przypisano różnicy ilości domen ferroelektrycznych i wzrostowi stopnia krystaliczności próbki. 1-fluoroadamantan wykazał natomiast nieodwracalne przejście do formy nieuporządkowanej w wyniku ponownego schłodzenia próbki ogrzanej i w efekcie zależność $k(T)$ typową dla materiałów amorficznych, z przesunięciem osłabienia przejścia fazowego w kierunku niższych temperatur.

Anomalny wzrost $k(T)$ oraz w zależności $C_p(T)$ przebieg typowy dla fazy amorficznej w niskotemperaturowym stanie uporządkowanym, jak również temperatury charakterystyczne 4,8 K (pik bozonowy) i 179 K (przejście fazowe) stwierdzono dla pentachloronitrobenzenu.

W przypadku parachloronitrobenzenu, podobnie jak dla pentachloronitrobenzenu, obserwowano doświadczalnie anomalia w zależnościach $k(T)$ dla fazy uporządkowanej w zakresie wysokich temperatur, które przypisano drganiom wiązania C-Cl oraz niestabilnemu położeniu grupy nitrowej względem płaszczyzny benzenowej. W przebiegu $C_p(T)$ w zakresie wysokich temperatur stwierdzono anomalię odpowiadającą zeszkleniu (215 K) dla fazy nieuporządkowanej orientacyjnie oraz również różny niż w fazie ortorombowej, liniowy charakter tego przebiegu w zakresie niskich temperatur a wnioski o głównym mechanizmie ograniczającym transport ciepła - rozpraszaniu fononowym, uzasadniono obliczeniami modelowymi. W interpretacji przebiegu $C_p(T)$ obu pochodnych nitrobenzenu dobry rezultat dało zastosowanie modelu SPM (miękkich potencjałów).

Uwagi

Doktorantka słusznie podkreśla we wstępnej części rozprawy, że diskutowane i zastosowane w rozprawie modele transportu ciepła oparte na równaniu Boltzmanna oraz wynikające stałe czasowe procesów rozpraszania fononów rzędu nanosekund determinują makroskopowy charakter opisu. Prowokuje to pytanie: jakie pomiary i jakie modele są nam potrzebne do opisu mechanizmów na poziomie mikroskopowym czy też molekularnym? Proszę Doktorantkę o komentarz do tego zagadnienia - np. podczas publicznej obrony.

W oszacowaniu wpływu preparacji próbek (prasowanie) na rozpraszanie fononów na dyslokacjach opartym o dane literaturowe (poz. [89]) mowa jest o liczbie dyslokacji na jednostkę powierzchni, podanej następnie jako N_d na centymetr sześcienny?

W opisie członów równania 6.6, str. 62, w zależności $\tau_{dis}^{-1} = D_d \omega$, stosownym wydaje się oznaczenie parametru dyslokacji jako D_{dis} , konsekwentnie użytym w opisie i tabelach 5 oraz 6.

str 63; "...drgania... można uznać jako tzw. *rigid body*" - chodzi tu o drgania odpowiadające drganiom *rigid body*?

Zastanawia potwierdzony pomiarem fakt, że uporządkowana faza ortorombowa 2-adamantanonu wykazuje na podstawie obliczeń o rząd wielkości większy wsp. rozpraszania D_{dis} na dyslokacjach, ale również - dla tego samego materiału wyjściowego - większy wsp. rozpraszania na domieszkach. Proszę Doktorantkę o wyjaśnienie tego efektu - np. podczas publicznej obrony.

zwrot na str. 13 - "...odmiany polimorficzne, które udało się uzyskać..." może wskazywać na incydent/niską samoocenę wyników, a wiemy, że wynik naukowy z założenia powtarzalny, nie jest przecież dziełem przypadku.

str 127: dosłowne tłumaczenie z angielskiego - "charakteryzacja ~~własności~~ - właściwości cieplnych...", w jęz. polskim nie oznacza określania cech charakterystycznych.

W logicznym w przeważającej części opisie stanu badań i znanych modeli fenomenologicznych znajduje się stwierdzenie - str 31: " Korzystanie z wymienionych modeli... pozwala na potwierdzenie większości wyników eksperymentalnych...". Można się zgodzić, że pozwala na "interpretację", natomiast "potwierdzenie" budzi sprzeciw, ponieważ to właśnie słuszność hipotez i poprawność modeli zjawisk/mechanizmów potwierdzana jest wynikami doświadczalnymi a nie odwrotnie.

Tytuł rozdz. 4.1 wydaje się mylący, bowiem jego treść dotyczy procedury wytwarzania próbek.

Zwraca uwagę staranność redakcji rozprawy. Układ treści jest przejrzysty, wywody klarowne a język poprawny. Sprzyja to recepcji materiału i zasługuje na podkreślenie. Niezręczności językowe w tekście są rzadkie, np.:

konsekwentnie, acz z wyjątkami, nazwiska obcojęzyczne wymieniane w rozprawie w dopełniaczu, pisane są w formie z apostrofem, co niekiedy stwarza problem, np. str. 29: Fermi'ego - Dirac'a; do wyjątków należy pisownia nazwisk np. Philipsa - na tej samej stronie, oraz Lorentza - str. 22, występują też dwie formy: Boltzmanna - str. 25 i Boltzmann'a str. 24.

We wstępnej części rozprawy, podawanie osobno numerów z szeregu kolejnych cytowanych prac ze spisu literatury (od 1 do 4; 5 do 8; 9 do 14, i następnych) odbiega od przyjętej konwencji: [1-4]; [5-8]; [9-14].

Nader nieliczne są "literówki": str. 36: DCS (DSC); str.55: "...po wolnym chłodzeniu..."

Str. 36: istotny brak przecinka po fragmencie zdania: "Podobnie jak poprzedni materiał, ..."

Str. 51: Rys. 20, kopia z publikacji [132] - jest nieczytelny; natomiast dla zrozumienia części wymiarowanej Rys. 18, przydatne byłoby jej powiększenie i ew. wskazanie elementów stempla i matrycy do prasowania próbek.

Powyższe uwagi podane z obowiązku, nie mają istotnego wpływu na jednoznacznie pozytywną ocenę merytoryczną i ogólną rozprawy.

Wnioski

Wyniki badania osobliwości w charakterystykach temperaturowych przewodnictwa cieplnego i ciepła właściwego w reprezentatywnej grupie kryształów z długozasięgowym uporządkowaniem, zbadane w ramach dysertacji doktorskiej P. mgr inż. Darii Szewczyk, mają solidne oparcie w oryginalnym materiale doświadczalnym.

Doktorantka uzyskała wartościowy zbiór danych doświadczalnych, do analizy których wybrała adekwatne modele obliczeniowe a rezultaty analiz przedyskutowała krytycznie i wyczerpująco, w świetle aktualnego stanu badań.

Rozprawa wyróżnia się wynikami stanowiącymi zauważalny przyczynek do literatury światowej. Główne wyniki zestawione na str.138 rozprawy, są rzetelnie udokumentowane oraz opracowane. Fakt opublikowania ich znacznej części w wymienionych na wstępie czasopismach naukowych o międzynarodowej renomie, stanowi powszechnie akceptowaną rękojmię naukowej wartości rozprawy.

Analiza i interpretacja wyników wykazują wiedzę teoretyczną Doktorantki, rozeznanie w aktualnym stanie badań na świecie, oraz potwierdzają jej dociekliwość i opanowanie naukowego rzemiosła. Bez wątpienia, przedłożona rozprawa potwierdza umiejętności, opanowanie warsztatu naukowego oraz predyspozycje do samodzielnej pracy badawczej.

Stwierdzam zatem z przekonaniem, że rozprawa doktorska mgr inż. Darii Szewczyk spełnia z nawiązką wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (art.13 ustawy z dn. 14/03/2003, Dz.U. 2017, poz. 1789) oraz wymogi przepisów wykonawczych (rozporządzenie MNiSW z dn. 30/01/2018, Dz. U. 2018, poz. 261). Wobec powyższego, przedstawiam wniosek o dopuszczenie mgr inż. Darii Szewczyk do kolejnych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

