

Warszawa, 4 maja 2018 r.

Prof. dr hab. Wojciech Grochala  
Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych  
Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego  
Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa

### **Recenzja osiągnięcia naukowego oraz całokształtu dorobku naukowego pani dr inż. Anny Krztoń-Maziopy**

Według przedłożonej mi dokumentacji związanej z wnioskiem Pani dr inż. Anny Krztoń-Maziopy do Centralnej Komisji ds. Stopni i Tytułów o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego w dziedzinie nauk chemicznych, aplikantka w 2000 r. ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej i otrzymała stopień magistra. Przedmiotem Jej badań w pracy magisterskiej było elektrochemiczne wytwarzanie rodników  $\cdot\text{OH}$  i  $\cdot\text{OOH}$  w rozpuszczalnikach mieszanych. Rozprawę doktorską zatytułowaną „*Heterogeniczne ciecze elektreologiczne zawierające polimery o sprzężonym układzie wiązań podwójnych*” aplikantka napisała pod kierunkiem Prof. dr hab. Janusza Płocharskiego na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej i obroniła ją w 2006 r. z wyróżnieniem, po czym została zatrudniona tamże na stanowisku adiunkta. W okresie tym nadal zajmowała się cieczami reologicznymi. Dwuletni staż podoktorski p. dr. Krztoń-Maziopa odbyła w latach 2010–2012 w grupie prof. Kazimierza Condera w Instytucie Paula Scherrera w Szwajcarii. W tym samym instytucie aplikantka odbyła w późniejszych latach trzy krótsze, zazwyczaj jednomiesięczne staże naukowe, a współpraca z PSI jest podtrzymywana do chwili obecnej. Profesor Conder (H=42), u którego terminowała aplikantka, pracujący naukowo od 1980 r., współpracownik Noblisty prof. K. A. Müllera z ETH w Zurychu, jest uznanym specjalistą w dziedzinie chemii ciała stałego i odkrywcą m.in. gigantycznego efektu izotopowego dla temperatury przejścia



magnetycznego w magnetorezystywnym manganianie  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+y}$  (praca z 1996 r.); prof. Conder opublikował 11 prac znaczących (t.j. o liczbie cytowań większej od stu).

Taki przebieg kariery naukowej aplikantki świadczy o podjętej dwukrotnie decyzji o zmianie głównej tematyki naukowej; w 2000 r. z elektrochemii wolnych rodników na reologię a w 2010 r. na chemię ciała stałego; przedłożone mi do oceny osiągnięcie naukowe aplikantki p.t. „*Wpływ ciśnienia chemicznego na strukturę, właściwości elektryczne i magnetyczne warstwowych chalcogenków metali przejściowych*” związane jest z tą ostatnią tematyką. Baza danych Web of Knowledge (akces 3 maja 2018 r.) wymienia pięćdziesiąt sześć publikacji dr inż. Krztoń-Maziopy (H=15), z czego prac dotyczących reologii naliczyłem szesnaście, dwie dotyczą metody *Quality Function Deployment*, jedna elektrolitów do baterii litowych, zaś pozostałych trzydzieści siedem chemii ciała stałego. Z tych ostatnich trzynastu czyli ok. 1/3 zostało zgłoszonych jako powiązane z osiągnięciem naukowym. Prace z dziedziny reologii są niemal niecytowane; za to prace z dziedziny ciała stałego zostały zauważone przez społeczność międzynarodową, gromadząc łącznie ponad 800 cyt. obcych; w tym znajdujemy dwie prace znaczące (H1 z 2011 r. – 246 wszystkich cytowań oraz H3 z 2011 r. – 139 wszystkich cytowań), które wg. WoK uzyskały status „Highly Cited Paper”. Choć większość prac z dziedziny fizykochemii ciała stałego ukazała się w standardowych czasopismach branżowych typu *Solid State Commun.*, *J. Phys.*; *Cond. Matter*, *Int. J. Mod. Phys. B*, *Supercond. Sci. Techn.*, *Phys. Stat. Sol. RRL*, *J. Magnet. Magn. Mater.* czy *J. Cryst. Growth*, to część została opublikowanych w bardziej poczytnych czasopismach typu *Phys. Rev. B* oraz *Inorg. Chem.*, a dwie prace (z 2011 r. i 2013 r.) w prestiżowym *Phys. Rev. Lett.* Myślę, że aplikantka nie ma powodów by żałować decyzji z 2010 r. o zmianie tematyki badawczej.

W poniższym tekście odniosę się kolejno do niektórych aspektów naukowych osiągnięcia naukowego, kwestii nomenklatury naukowej, a następnie postaram się ocenić wkład dr inż. Krztoń-Maziopy w rzeczony osiągnięcie.



### Wybrane aspekty naukowe

Ponieważ komentarzy dotyczących meritum naukowego mam sporo, ustrukturyzowałem opis stosując numerację liczbową.

1. Badania aplikantki dotyczą głównie syntezy oraz struktury krystalicznej i wybranych cech fizykochemicznych (przede wszystkim elektrycznych i magnetycznych) związków żelaza. W badanych układach żelazo wykazuje formalny stopień utlenienia bliski +2 a lokalne otoczenie jonu Fe(II) przypomina zdeformowany tetraedr. Moment magnetyczny kationu żelaza w układach badanych przez aplikantkę waha się zazwyczaj między ok. 1,0 a 3,3  $\mu_B$ , co wskazuje raczej na konfigurację niskospinową, właściwą dla ligandów silnego pola. Anion selenkowy,  $Se^{2-}$ , dość duży (promień Paulinga 1.98 Å), miękki i polaryzowalny, może istotnie wymuszać niski spin kationów Fe(II), przy czym zapewne przejście niski/wysoki spin (multipletowość 3/5) jest nieodległe w skali energii swobodnej. Podobne cechy wykazują dobrze zbadane pniktydki żelaza, podobne strukturalnie do omawianych tu selenków.

Biorąc pod uwagę tematykę i główny cel badań aplikantki, całkowicie niezrozumiałym jest dla mnie jest abstrahowanie przez nią od klasycznej teorii pola ligandów w opisie układów przez nią badanych. *Primo*, pozwala ona zrozumieć naturę orbitali propagujących się w pasma elektronowe w ciele stałym. *Secundo*, wskazuje ona na konieczność zachodzenia efektu Jahna-Tellera (dalej EJT) zarówno dla wysoko- jaki i niskospinowego Fe(II) w otoczeniu idealnego tetraedru, co tłumaczy obserwowane w eksperymencie odkształcenia tetraedru. *Tertio*, pozwala na racjonalizację właściwości magnetycznych (zob. np. Atsushi i wsp., *Phys. Chem. Miner.* 39(2) 131–141 z 2012 r.) a nierzadko i elektrycznych związków chemicznych. Dlatego zamiast powierzchownie dyskutować empiryczny parametr  $h$  (strona 7 i nast., oraz Rys.4 z publikacji H1) mierzący separację między warstwami selenu i żelaza, należałoby powiązać go z właściwymi współzrędnymi wewnętrznymi (długością wiązania Fe–Se oraz kątem między wiązaniami Se–Fe–Se) a jeszcze lepiej ze współzrędną normalną dla oscylacji o symetrii  $e$  rządzącej odkształceniem tetraedru w EJT (zob. klasyczna praca Goodenough'a w *J.*



*Phys. Chem. Solids* 25(2): 151-160 z 1964 r.). Najbardziej typowe odkształcenie tetraedru polega na deformacji kątowej wiązań ligand-metal-ligand, lecz zazwyczaj pociąga za sobą także subtelne zmiany rzeczonoego empirycznego parametru  $h$ ; prowadzi to do rozszczepienia orbitali  $e$  na  $a$  i  $b_1$ , oraz orbitali  $t_2$  na  $e$  i  $b_2$ . Silny EJT dla kompleksów niskospinowych Fe(II) prowadzi nieuchronnie do obniżenia multipletowości z 3 na 1, co tłumaczy obserwowaną wartość momentu magnetycznego typową dla układów o licznie niesparowanych elektronów 3d między 1 a 2, przy czym wartość 1 jest średnią między 0 (niski spin, silny EJT) a 2 (niski spin, słaby lub nieobecny EJT). Jest to oczywiście opis lokalny, słuszny dla izolowanego kompleksu wyekstrahowanego na potrzeby teorii z sieci krystalicznej ciała stałego.

Równocześnie, teoria pasmowa ciała stałego (w swojej prostej postaci jako teoria orbitali molekularnych dla układów periodycznych) wyjaśnia, że w przypadku delokalizacji elektronów walencyjnych t.j. zaistnienia metalicznego przewodnictwa, wskutek zachodzenia EJT gęstość stanów elektronowych na poziomie Fermiego zostanie znacząco obniżona (wysoki spin) lub też całkowicie z poziomu Fermiego usunięta (niski spin); istotnie, dla większości badanych układów aplikantka obserwuje dla temperatury wyższej niż temperatura krytyczna nadprzewodnictwa ( $T > T_C$ ) umiarkowane i zależne od ciśnienia zewnętrznego przewodnictwo elektronowe rzędu  $1 \Omega \text{ cm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  typowe dla złych metali ( $d\sigma/dT < 0$ ) lub półprzewodników ( $d\sigma/dT > 0$ ). Zachowanie takie jest *nota bene* zgodne z regułą Pearsona dot. maksymalnej twardości elektronowej w zastosowaniu do metali (Yang i Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 82(20): 6723–6726 z 1985r.).

2. Aplikantka rozważa wpływ ciśnienia chemicznego na strukturę i właściwości fizykochemiczne badanych układów; wyrażenie „ciśnienie chemiczne” zawarty jest w tytule osiągnięcia naukowego. Ciśnienie chemiczne jest terminem wprowadzonym w celu racjonalizacji zachowania układów izostrukuralnych i izoelektronowych w których jedyne różnice wynikają z podstawienia danego pierwiastka innym, o różnym od pierwszego promieniu atomowym czy jonowym, lecz identycznej walencyjności; efekty wywołane przez



takie podstawienie mogą stanowić ekwiwalent efektów wywołanych przez ciśnienie zewnętrzne rzędu kilku a nawet kilkunastu GPa. Jednakowoż, zawarta w autoreferacie dr. inż. Krztoń-Maziopy analiza wpływu ciśnienia chemicznego na zachowanie badanych układów jest lakoniczna i zawiera przy tym błędy oraz niejasności. Przykładowo, aplikantka dyskutuje wpływ podstawień  $\text{Se} \rightarrow \text{S}$  oraz  $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$  na właściwości nadprzewodzące selenku żelaza, przywołując obserwowany wzrost wartości  $T_c$  z 8,5 K dla układu niepodstawionego do 10,5 K dla układu optymalnie podstawionego siarką, oraz 14 K dla podstawienia tellurem. Skoro jednak podstawienie siarką jest analogiem  dodatniego ciśnienia zewnętrznego (kompresja komórki elementarnej) zaś tellurem –  ujemnego  (ekspansja komórki elementarnej) to dlaczego w obu przypadkach obserwujemy  wzrost  temperatury krytycznej nadprzewodnictwa? Aplikantka nam tego nie wyjaśnia. Oczywiście, analiza wpływu ciśnienia chemicznego może być złożona (bardziej złożona niż np. klasyczna analiza w ramach teorii BCS wpływu rozmiaru kationu metalu alkalicznego w fullerydkach  $\text{A}_3\text{C}_{60}$ , czy ważnego ze względów historycznych podstawienia  $\text{La} \rightarrow \text{Y}$  w oksokupratkach, na które aplikantka się niestety nie powołuje), a w przypadku badanych układów typu  $\text{A}_x\text{Fe}_y\text{Se}_z$  gdzie A jest metalem alkalicznym lub barem komplikuje się jeszcze bardziej: wynika to z faktu, że różnym metalom A odpowiadają różne i właściwe dla nich optymalne poziomy domieszkowania, przez co zmienia się liczba elektronów (ang. *electron count*) dotowanych do warstw  $\text{Fe}_y\text{Se}_z$ ; w konsekwencji, rozważanie wpływu li tylko ciśnienia chemicznego pochodzącego od różnych rozmiarów kationów A nie ma większego sensu, gdyż ważniejszą zmienną jest gęstość stanów na poziomie Fermiego (ang. *density of states*, DOS). Kolejnym argumentem komplikującym potencjalną analizę wpływu ciśnienia chemicznego na strukturę badanych układów jest ich anizotropowość; w przypadku układów strukturalnie dwuwymiarowych, takich jak badane selenki żelaza, wpływ interkalacji może być również silnie anizotropowy a zmiany składowych tensora stresu w funkcji rodzaju domieszki i poziomu domieszkowania mogą nawet wykazywać różne znaki w zależności od tego, o których składowych tensora jest mowa. Stwierdzenie, iż spłaszczenie warstw Fe-Ch następuje wskutek „nacisku” sąsiednich



warstw (strony 21-22) nie ma żadnego racjonalnego uzasadnienia; jeżeli już doszukiwać się jakiegoś efektu, to raczej można zastanawiać się nad wpływem oddziaływań przyciągających dodatnio naładowanego interkalanta z anionami selenkowymi na wartość kąta Se–Fe–Se. Wyrażone w tym samym miejscu przekonanie, iż owo spłaszczenie warstw „może” spowodować skrócenie wartości parametru  $h$  jest również nieprecyzyjne; jeśli długości wiązań Fe–Ch są stałe, to spłaszczenie warstw musi spowodować zmniejszenie wartości  $h$ . Zważywszy na fakt, iż dla części omawianych materiałów aplikantka przeprowadziła studia wpływu ciśnienia zewnętrznego na własności nadprzewodzące (praca H8 oraz prace nr. 24, 33 i 34 w spisie publikacji po doktoracie), czuję spory niedosyt z powodu <sup>u</sup>braku jakichkolwiek prób powiązania przez aplikantkę wpływu ciśnienia zewnętrznego oraz ciśnienia chemicznego na właściwości badanych układów, w szczególności z zastosowaniem teorii pasmowej ciała stałego. Znane są przecież doskonale anizotropowe układy, w których obserwuje się spadek wartości  $T_c$  ze wzrastającą wartością ciśnienia zewnętrznego ( $MgB_2$ , niektóre oksokupraty, niektóre arsenki żelaza, etc.) a także inne, dla których  $T_c$  początkowo rośnie do pewnej optymalnej wartości ciśnienia, a potem spada (większość oksokupratów) – warto zatem opisać jak na ich tle przedstawia się przypadek tak dwuskładnikowego jak i bardziej złożonych selenków żelaza.

Muszę zauważyć również, że nie rozumiem wnioskowania aplikantki dotyczącej ciśnienia chemicznego opisanego na str.21 autoreferatu tuż przed podsumowaniem. Przywołuje Ona podstawienia  $Bi \rightarrow Sb$  oraz  $Se \rightarrow Te$  jako przykłady „*obniżenia ciśnienia chemicznego*”, a według mojej wiedzy ten pierwszy to klasyczny przykład podstawienia chemicznego odpowiadającego wzrostowi ciśnienia zewnętrznego.

W świetle powyższych uwag muszę uznać, iż zawarcie w tytule osiągnięcia naukowego zwrotu „ciśnienie chemiczne” to tylko próba znalezienia jakiegoś formalnego zwornika dla opisanych badań, bez pogłębienia zagadnienia.



3. Uwaga dr Krztoń-Maziopy (str.8), iż wprowadzenie dodatkowych nośników ładunku do układu „korzystnie wpływa na  $T_C$ ” wynika zapewne li tylko z przesłanek empirycznych dla konkretnego układu gdyż nie jest ona w ogólności słuszna. Charakter zmian  $T_C$  wynika w ramach teorii BCS m.in. z wartości DOS na poziomie Fermiego, a ta może tak rosnąć jak i maleć w zależności od charakteru dyspersji pasm elektronowych w konkretnym związku. Znane są zatem układy, w których – i to niezależnie od typu domieszki! – wartość  $T_C$  zawsze maleje z poziomem domieszkowania (np. przytoczony już  $MgB_2$ ).

4. Nie rozumiem uwagi ze str.12, iż znaczna mobilność jonów metalu alkalicznego w strukturze  $Cs_{0.83}(Fe_{0.86}Se)_2$  skutkuje zapewne częściową nieodwracalnością przemiany fazowej pierwszego rodzaju związanej z porządkowaniem wakancji żelazowych. W moim przekonaniu, natura przejścia fazowego związana jest głównie z mobilnością wakancji żelazowych a nie jonów metalu alkalicznego, i fakt, iż w temperaturze niższej niż ok. 500 K struktura uporządkowana (w rzucie na płaszczyznę *ab* wyrażająca się periodyczną nadstrukturą  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ ) ma dużo niższą energię swobodną niż struktura nieuporządkowana a z porządkowaniem związany jest znaczny efekt entalpowy, powoduje, iż metastabilnej struktury nieuporządkowanej (otrzymywanej podczas pierwotnej syntezy) nie udaje się odzyskać po tym, gdy porządkowanie wakancji raz już się wydarzy. W takiej interpretacji wartość temperatury  $T_S$  (str.15) nie ma sensu termodynamicznego, lecz jest powiązana raczej z kinetyką przejścia (odzwierciedla energię aktywacji przemiany fazowej, t.j. barierę mobilności wakancji w podsieci  $[FeSe]$ ). Można zresztą spróbować ocenić jak wysoka temperatura (rozumiana jako parametr termodynamiczny w wyrażeniu  $T\Delta S$ ) jest niezbędna do zajścia przemiany polegającej na osiągnięciu statystycznego nieporządku wakancji. Jestem nieco zdziwiony faktem, iż w badaniach kalorymetrycznych przemian fazowych nie wykonywano nigdy drugiego cyklu grzanie-chłodzenie, lecz zadowalano się jednym – z czego wynika takie niepotrzebne – a szkodliwe dla zrozumienia spraw – ograniczenie?



5. Jednym z badanych przez aplikantkę zagadnień kluczowej wagi jest separacja fazowa w badanych układach. Separacja fazowa jest doskonale znana dla wielu podrodzin nadprzewodników miedziowych i częściowo wynika, jak się wydaje, ze wzmiankowanej już reguły maksymalnej twardości Pearsona (tendencja do redukcji DOS na poziomie Fermiego i powiązany z tym spadek wartości  $T_C$ ). W przypadku badanych przez dr Krztoń–Maziopę próbek skutkuje ona pojawieniem się faz o różnym stosunku stałych krystalograficznych  $c/a$  – w fazie większościowej stosunek ten jest mniejszy niż 3,9, zaś w mniejszościowej większy niż 3,9, przy czym różnica tego parametru dla obu faz rzadko przekracza 0,1. Badania pozwoliły ustalić, iż faza mniejszościowa pojawia się poniżej temperatury ok. 500 K (bliskiej temperatury Néela tj. temperatury porządkowania magnetycznego), jest wolna od wakacji żelazowych, jej zawartość z reguły nie przekracza 10%, i to właśnie ona odpowiada za pojawienie się stanu nadprzewodzącego. Zjawisko to jest o tyle znamienne, że występuje tylko szczątkowo w zbliżonym składem fazach nie wykazujących nadprzewodnictwa (zauważam ślady niewielkich wytrąceń fazy mniejszościowej na Rys.5c na str.13). W moim rozumieniu oznacza to całkiem różny skład chemiczny obu faz, a nadprzewodnictwo bynajmniej nie musi współistnieć tu z (antyferro)magnetyzmem, jak postuluje się na str.11. Zakładam przy tym, że dopiero wyniki uzyskane z użyciem spektroskopii  $\mu$ SR były konkluzywne. Nie mogę również zrozumieć dlaczego nie spróbowano ocenić składu obu faz, większościowej i mniejszościowej, z użyciem metody EDX (ang. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) skoro przeprowadzano analizy SEM z użyciem nowoczesnych mikroskopów, z pewnością wyposażonych w taką opcję (analiza ta jest dość precyzyjna dla ciężkich pierwiastków, a tylko takie są zawarte w omawianych próbkach). Chciałbym również zrozumieć jak z pomiarów instrumentalnych można wydedukować właściwości magnetyczne fazy mniejszościowej dla  $T > T_C$ . Będę wdzięczny za możliwość uzyskania dodatkowych wyjaśnień tych istotnych kwestii w bezpośredniej rozmowie z dr Krztoń–Maziopą w czasie posiedzenia Komisji.



6. Za bardzo ciekawe i wartościowe uważam badania aplikantki związane z nadprzewodnikami hybrydowym, organiczno-nieorganicznymi, zawierającymi pirydynę. Jako inspiracje dla tych badań podaje Ona wcześniejsze syntezy układów zawierających amoniak jako ligand metalu alkalicznego, jednak pierwotna przyczyna wynika z czegoś zupełnie innego, a mianowicie chęci maksymalizacji DOS na poziomie Fermiego poprzez zwiększenie stałych sieciowych a przez to zwężenie pasm elektronowych (prosta metoda mogąca być uznana za klasyczną). Muszę przy tym zauważyć, że nie jestem przekonany co do faktu zachodzenia przejścia fazowego ciało stałe/ciało stałe o naturze *stricte* przemiany krystalicznej w czasie wyżarzania (ang. *annealing*) tego układu; analiza objętości obu komórek (przed i po *annealingu*) wskazuje na zwiększenie objętości o czynnik 7,26 raza; przy założeniu stałości składu i obniżeniu symetrii oczekiwany byłby wzrost o czynnik bliski 8. Rozbieżność 7,26 vs. 8,00 nie musi wcale oznaczać lepszego upakowania fazy uzyskanej przez wyżarzanie, lecz częściowy ubytek pirydyny ( $T_{\text{wzrzenia}} = 115 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) w temperaturze  $215 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , tym bardziej, że wyniki termogravimetryczne wskazują na ponad 1% spadek masy próbki przy osiągnięciu tej temperatury. Późniejsze wyniki aplikantki wskazują na jeszcze bardziej skomplikowane scenariusze wiążące się ze zmianą składu chemicznego a mianowicie wydzielanie się wytrąceń fazy alfa pierwiastkowego żelaza. Jeszcze bardziej skomplikowany obraz sytuacji uzyskujemy uwzględniając fakt zwiększania się stałych sieciowych  $a = b$  o czynnik ok.  $\sqrt{5}$ , podobnie jak dla niesfunkcjonalizowanych ligandami organicznymi układów. Wzrost objętości o czynnik 7,26 wynika w takiej interpretacji przyrostu stałej  $c$  o czynnik 1,45 (t.j. około  $3/2$ ), a zatem z tworzenia nadstruktury  $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 3/2$ , przy czym  $\sqrt{5}$  wiązałbym – jak to poczyniono już dla układów nieorganicznych – z porządkowaniem wakancji żelazowych w trójkątach  $2a + 1b$ . Trudno mi jednak zrozumieć czynnik  $3/2$  gdyż wiązałby się on ze zwielokrotnieniem liczby „cząsteczek” w komórce elementarnej o niecałkowity mnożnik  $5 \times 3/2 = 7,5$  (bardziej naturalny byłby po prostu czynnik 3) choć pozorna redukcja stałej  $c$  z 3 na  $3/2$  mogłaby być związana z jakimś rodzajem nieporządku strukturalnego. Nie rozumiem przy tym dwóch kwestii: (i) Dlaczego próbki wyżarzone charakteryzują się dużo większą



zawartością fazy nadprzewodzącej niż próbki niewyżarzone, skoro fazy magnetyczne wykazujące porządkowanie wakancji dla innych próbek stanowiły fazę większościową nie wykazującą nadprzewodnictwa? (ii) Dlaczego mimo upływu kilku lat od opublikowania tych wyników nie postarano się przekonująco wyjaśnić szczegółów struktury krystalicznej i faktycznego składu próbek litowych poddanych oraz niepoddanych wyżarzaniu? Przecież to ważny problem naukowy a PSI dysponuje bardzo silną wiązką promieniowania rentgenowskiego przez co synchrotronowe badania struktury byłyby proste w realizacji.

7. Pani dr Krztoń–Maziopa słusznie drobiazgowo analizuje skład zsyntezowanych przez siebie próbek (str. 16 autoreferatu); nie mogę jednak pojąć dlaczego nie przekłada tej wiedzy na oszacowanie poziomu domieszkowania, co jest typową procedurą stosowaną dla domieszkowanych substancji nadprzewodzących. Z tabelki zamieszczonej pod Rys.9 na str.16 i założwszy metodą Zintla-Klemma stopnie utlenienia  $K^{1+}$  i  $Se^{2-}$  otrzymuję, że przy składzie  $K_{0,70}(Fe_{1,69}Se)_2$  formalna wartościowość Fe to +1,95, zaś przy składzie  $K_{0,75}(Fe_{1,57}Se)_2$  formalna wartościowość Fe to +2,07. Choć mam świadomość, że liczby te wyrażają jedynie stopień utlenienia uśredniony po wszystkich fazach obecnych w próbce, nie mogę jednak nie zauważyć, że pierwsza odpowiada formalnie domieszkowaniu elektronowemu do prekursora Fe(II) ( $x_e=5\%$ ) zaś ta druga domieszkowaniu dziurowemu ( $x_h=7\%$ ). Z punktu widzenia właściwości nadprzewodzących może to być kolosalna różnica, jak wiemy z danych eksperymentalnych dla materiałów miedziowych, gdyż z reguły brak jest symetrii w zachowaniu układów domieszkowanych elektronowo i dziurowo. Tymczasem w niezbyt pogłębionym opisie aplikantki ta jakościowa różnica jest – o ile czegoś nie przeoczyłem – całkowicie pominięta. Warto by się pochylić nad tym zagadnieniem, także dlatego, iż w innym badanym układzie o stechiometrii  $BaFe_2Se_3$ , jak się wydaje nadprzewodnictwo pojawia się mimo, iż formalnie domieszkowanie nie następuje t.j. wzór chemiczny odpowiada niedomieszkowanemu układowi opartemu na Fe(II).



8. Osiągnięcie 6) wzmiankowane na stronie 22 autoreferatu a dotyczące podstawień metali takich jak Mn, Co czy Ni do układów żelazowych, jest zdawkowo tylko opisane, a szkoda, gdyż, jak zrozumiałem z lektury oryginalnej publikacji, obserwowane w funkcji poziomu domieszkowania zależności są nietypowe a przez to właśnie ciekawe.

9. Badania dr Krztoń–Maziopy nad pochodnymi typu  $\text{LaO}_{0,5}\text{F}_{0,5}\text{BiS}_2$  zasługują z pewnością na uwagę, mimo niskiej wartości  $T_c$  osiąganey w tym układzie. Brak mi jednak zawieszenia dyskusji na temat tego układu na szerszym tle literaturowym, a w szczególności poruszenia kwestii mieszanego stopnia utlenienia bizmutu (formalnie +2,5, co jest wartością rzadko spotykaną i odpowiadającym tzw. podsolom – ang. *subchlorides, subfluorides, etc.*). Warto było również pochylić się nad zagadnieniem dys- i komproporcjonacji w tym układzie oraz przywołać inny znany od lat układ nadprzewodzący, domieszkowany potasem  $\text{BaBiO}_3$ , także zawdzięczający swe unikatowe właściwości mieszanemu stopniowi utlenienia bizmutu, choć o całkiem innej wartościowości formalnej. Muszę przy tym przyznać, że nie mam przekonania do w pełni poprawnego ustalenia struktury a raczej szczegółów stechiometrii tego układu, gdyż jak pokazuje Rys.1 w publikacji H10, dyfraktogram różnicowy dalece odbiega od płaskiego, co może być oczywiście spowodowane obecnością dodatkowych nieznanych faz krystalicznych, lecz także brakiem porządnego udokładnienia struktury i składu fazy głównej (zauważam niezerowanie krzywej różnicowej dla kątów odpowiadających niektórym refleksom fazy głównej).

10. Autorka obserwuje częstokroć fazy nadprzewodzące o  $T_c$  ok. 12 K; dementuje przy tym możliwość, by odpowiedzialny za to był selenek żelaza gdyż referencyjna wartość  $T_c$  dla tego związku to 8,5 K. Tymczasem w jej własnej pracy przeglądowej H13 znajdujemy Tabelę 1, z której wynika, iż wartość  $T_c$  dla selenku żelaza bardzo silnie zależy od składu chemicznego i może przyjmować wartość 12 K dla fazy  $\text{Fe}_{1,12}\text{Se}$ .



**11.** Przedstawione wyżej uwagi mogą podsumować następująco: gdyby autorka dołożyła większej staranności w napisaniu autoreferatu i pogłębiła swe analizy miast prześlizgiwać się po powierzchni rzeczy, można by uniknąć wielu nieporozumień, niejasności i błędów, także tych podstawowych. Albowiem „*Natura oferuje nam wystarczająco wiele zagadek by jeszcze dokładać następne swym nieumiejętnym i zaciemniającym sedno spraw opisem*” (wolne tłumaczenie z Roalda Hoffmanna). Szkoda, że opis nie jest prostszy i bardziej przejrzysty, tym bardziej, że aplikantka posiada dużo szerszą wiedzę na temat badanych układów, która została zawarta w ponad dwudziestu innych publikacjach niewchodzących formalnie w skład osiągnięcia naukowego, lecz stanowiących dorobek suplementarny. Można było przecież opisać pewne sprawy szerzej i z punktu widzenia stanu wiedzy w 2018 r., nawet korygując swe pierwotne (nieprecyzyjne czy może nawet błędne) interpretacje z wcześniejszych lat.

**12.** Po lekturze opisu dorobku dr Krztoń–Maziopy mam również kilka sugestii, które mogłyby się okazać pomocne w Jej dalszej pracy.

a) Skoro należałoby dążyć do zmniejszenia parametru  $h$  do wartości poniżej 1.4 Å a zależność  $h$  od rodzaju kationu alkalicznego wydaje się wskazywać na potrzebę użycia mniejszych niż  $K^+$  kationów, to może warto rozważyć syntezę układów, które zawierałyby  $Na^+$  lub  $Ag^+$  (o rozmiarze pośrednim między  $Na^+$  i  $K^+$ ).

b) Skoro diagram fazowy układów typu  $A_xFe_ySe_z$  jest złożony i zawiera co najmniej trzy fazy (122, 245, i fazę o sieci  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  i stechiometrii podobnej do poprzednich, co wiąże się z porządkowaniem wakancji pierwiastka A) to może warto podjąć wysiłek syntezy czystej fazy referencyjnej 245 w celu uzyskania poprawnej charakterystyki jego właściwości, przez co i analiza próbek mieszanych zawierających wytrącenia 122 w matrycy 245 może stać się łatwiejszą.

c) W związku z kłopotami technicznymi polegającymi na reakcji metali alkalicznych z kwarcem, przez co trudno zapewnić przewidywalny / stechiometryczny stosunek reagentów, może warto użyć reaktorów z niereaktywnych metali przejściowych takich jak wolfram czy



ren? Były one rutynowo używane w zespole prof. Franka DiSalvo do syntezy licznych układów azotkowych i wodorkowych a ich zaletą jest również możliwość zastosowania wysokiej temperatury do syntez.

d) Skoro rozkład  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  na powietrzu prowadzi do fazy charakteryzującej się podobnymi jak wyjściowa właściwościami, to może reakcja ta polega li tylko na hydratacji? Tworzyłby się wówczas układ  $\text{Ba}(\text{OH}_2)_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$  o takiej samej podsieci anionowej  $[\text{Fe}_2\text{Se}_3]^{2-}$ . Wiele soli baru jest silnie higroskopijnych, może i triselenodżelazian(II) także?

e) Autorka posługuje się najczęściej w analizach wartością stosunku przewodnictwa elektrycznego w danej temperaturze do przewodnictwa w temperaturze 300 K. Pozwala to zaobserwować charakter zmian w funkcji temperatury i uniknąć trudnych pytań recenzentów dotyczących poprawności wyznaczenia absolutnej wartości przewodnictwa. Tymczasem, przy bardzo niewielkim dodatkowym wysiłku, można dość precyzyjnie wyznaczyć przewodnictwo właściwe (z użyciem tzw. czteropunktowej metody van der Pauw'a znanej od 60 lat (*Philips Res. Rep.* 13(1): 1-9 z 1958 r.).

f) Bardzo znaczna, czy nawet rekordowa wartość temperatury Néela zmierzonej dla niektórych z badanych układów anizotropowych (t.j. jedno- i dwuwymiarowych) sugeruje istnienie silnych oddziaływań nadwymiernych między łańcuchami czy warstwami tworzonymi przez podsieć  $\text{Fe}_y\text{Se}_z$  przez atomy metalu alkalicznego czy metalu ziem alkalicznych, czyli wzdłuż ścieżki nadwymiany  $\text{Se}\dots\text{A}\dots\text{Se}$ . Jest to bardzo nietypowe i wymaga lepszego wyjaśnienia, np. na gruncie obliczeń teoretycznych. Intuicja podpowiada mi, że warto ten temat podjąć.

#### Kwestie nomenklatury naukowej i in.

Badania aplikantki dotyczą głównie domieszkowanego metalami elektrododatnimi selenku żelaza, które można opisywać również po prostu jako selenożelaziany metali. Sądzę, że ta druga nomenklatura jest bardziej poprawna, ze względu na bardzo wysoki formalny poziom dotowania rzędu 50% i więcej. O dotowaniu mówimy z reguły dla poziomego domieszkowania



rzędu kilku do kilkunastu %. I tak np., związku chemicznego  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  w ogóle nie można uznać za domieszkowany, chyba, że jako hipotetyczny układ wyjściowy przyjmiemy (w ogóle nieznany jeszcze nauce)  $\text{Fe}_2\text{Se}_3$ ; jednak o żelazie trójwartościowym wspomina się tu rzadko.

Często wzmiankowane „najlepsze właściwości nadprzewodzące” (str.10 i in.) to slang; nie wiadomo, czy chodzi o wartość  $T_C$ , czy o dobrą homogenność próbki owocującą ostrym przejściem do stanu nadprzewodzącego, czy o wysoką wartość pola krytycznego, czy może krytycznej gęstości (nad)prądu.

Centrowanie w symbolu grupy przestrzennej standardowo zapisywane jest Italikiem, zaś symbol  $4_2$  (nie 42) symbolizuje os ńrubowę z wektorem translacji  $\frac{1}{2}$ , zatem niepoprawnie zapisany symbol grupy  $P42/n$  (str.10) winien stać raczej jako  $P4_2/n$ ,  $I4/m$  jako  $I4/m$ , etc. Ponadto, w języku polskim używamy nazwy „rombowa” a nie „ortorombowa”; to ostatnie jest kalkę z języka angielskiego.

Nie podoba mi się wyrażenie „zmiany anizotropii” (str.13 i dalsze) gdyż o zmianie mówimy zawsze w relacji do czegoś – autorka ma tu na myśli po prostu *parametr opisujący anizotropię* (stosunek stałych krystalograficznych  $c/a$ ).

Zdanie „Identyfikację...alkalicznymi [H13].” na stronie 19 autoreferatu jest niepełne i trudno zrozumieć jego sens.

Autorka używa zwrotu „charakteryzacja” choć poprawniej jest „charakterystyka”; o charakteryzacji można mówić w przypadku stosowania makijażu dla celów artystycznych.

W publikacji H4 na str.1 znajdujemy skrót *AFM* rozwinięty jako *atomic force microscope*, a chodzi z pewnością o termin *antiferromagnetic*; omyłka wynika zapewne z nieuważnej lektury tekstu szcztotki publikacji.



### Ocena wkładu dr inż. Krztoń-Maziopy w osiągnięcie naukowe

Kluczowym dla uznania niezależności naukowej aplikantki, która ma zyskać przywilej spełniania funkcji promotora rozpraw doktorskich młodych badaczy, jest przyznanie, iż miała Ona wiodący wkład w opisane osiągnięcie naukowe. Czy istotnie była Ona *spiritus movens* opisanych badań? Lektura oświadczeń podpisanych przez współautorów prac (w istocie niepełnych; szczególnie brak mi deklaracji pierwszego autora pracy H9) sugeruje, że pani dr Krztoń-Maziopa była odpowiedzialna za przeprowadzenie wszystkich syntez badanych układów, charakterystykę składu pierwiastkowego, przeprowadzenie pomiarów magnetochemicznych (podatności magnetycznej i magnetyzacji) oraz pomiarów przewodnictwa elektrycznego, a także za zaplanowanie strategii większości badań. Powstają przy tym pewne wątpliwości związane z Jej faktyczną rolą w owo planowaniem strategii, gdyż współautorem wszystkich prac jest „senior scientist” p. prof. Conder, który pełni także rolę autora korespondencyjnego w pracy przeglądowej H13; nie rozumiem, dlaczego praca H13 nie ma dwóch autorów korespondencyjnych lub nie jest nim wyłącznie dr inż. Krztoń-Maziopa. Druga moja wątpliwość dotyczy deklarowanego przez aplikantkę wyrażonego procentowo wkładu własnego: wydaje mi się przesadne by wkład dr AKM jako drugiego autora pracy H8 wynosił 50% skoro autorów jest ośmiu; podobnie, jest wątpliwe, by wynosił on 35% skoro w pracy H11 jest dziewięciu autorów, a dr AKM jest siódmym z nich, nie będąc przy tym autorem korespondencyjnym. Wskazana byłaby większa modestia przy szacowaniu wkładu własnego.

Należy również przyznać, że badaniami, które w największym stopniu ujawniły złożoność diagramów fazowych, fakt zachodzenia separacji faz i powstawania nadstruktur, oraz wykazały współistnienie magnetyzmu i nadprzewodnictwa, były studia z użyciem dyfrakcji neutronów oraz spektroskopii relaksacji rotującego spinu mionu; istotna role odegrały także w wielu przypadkach studia dyfrakcji rentgenowskiego promieniowania synchrotronowego oraz spektroskopii Mossbauera, a w innych pracach aplikantki, wykraczających poza



oceniane tu osiągnięcie, także metod RIXS, dichroizmu liniowego w spektroskopii XPS, czy obrazowania magnetycznego metodą magnetycznej AFM. Choć naturalnym jest współpracowanie ze specjalistami w tych dziedzinach (w większości fizykami pracującymi w dużych ośrodkach rządowych dysponujących silnymi źródłami promieniowania, tzw. *beam scientists*) w celu charakterystyki swoich próbek, zakładam, że aplikantka poczyniła wysiłek zrozumienia metodologii używanych w jej pracach metod i sposobu analizy danych, i będzie w stanie wytłumaczyć przekonująco wybrane aspekty omawianych badań w czasie rozmowy z Komisją.

Chciałbym podkreślić, że mój krytycyzm nie podważa jednakowoż mego ogólnego pozytywnego przekonania do istotnego wkładu dr inż. Krztoń-Maziopę w przedstawione osiągnięcie oraz do wagi wyników naukowych przez Nią uzyskanych.

Jej wkład w uzyskanie wartościowych próbek do badań jest niepodważalny; realizuje Ona tym samym podstawową misję chemii, którą jej synteza nowych związków chemicznych. Synteza owa napotykała na znaczne trudności zarówno techniczne jak i związane z inherentną naturą badanych układów; zważywszy, iż diagram fazowy jest złożony, a fazy nadprzewodzące występują tylko w anomalnie wąskim zakresie składu, dla niektórych układów odpowiadającym zmianie formalnej walencyjności Fe o 0,05-0,07. Doprawdy, trudno jest „wstrzelić się” w odpowiedni skład bez posiadania jakiejś wiedzy czy to apriorycznej czy empirycznej; a są to przecież układy całkiem nowe. Dlatego też godna podkreślenia jest pracowitość aplikantki, która zbadała wiele próbek o podobnym składzie nominalnym (Rys.7 z pracy H13); mój podziw budzi również fakt zsyntezowania olbrzymich kryształów niektórych związków chemicznych, bez czego badania neutronowe (nie tyle strukturalne, co badania modelu porządkowania spinowego) byłyby w ogóle niemożliwe. Udana synteza jest bez wątpienia pierwotnym i niezbędnym elementem następczych badań strukturalnych czy analiz instrumentalnych cech fizykochemicznych i dlatego rola dr inż.



Krztoń-Maziopy jest moim zdaniem kluczowa. Można zatem uznać, że podsumowanie „szczególnych osiągnięć” zawartych na str.22 autoreferatu jest przedstawione uczciwie, t.j. koncentruje się na opracowaniu metod syntezy i charakterystyce strukturalnej nowych związków chemicznych, a także na stwierdzeniu zachodzenia i wyjaśnieniu natury mezoskopowej separacji faz.

Należy wreszcie podkreślić fakt, iż badania aplikantki były realizowane przy bardzo silnej konkurencji międzynarodowej, szczególnie z Chin, a także, iż zostały one przeprowadzone przy bardzo szerokiej współpracy z badaczami z wielu wiodących ośrodków, gł. europejskich. Jest także ważne, iż wyniki dr inż. Krztoń-Maziopy zyskały bardzo przychylną recepcję międzynarodowego środowiska naukowego, a dwie z Jej prac zyskały status tzw. prac znaczących. Bez wątpienia, badania dr inż. Krztoń-Maziopy przyczyniły się do dużo lepszego zrozumienia cech strukturalnych, magnetycznych i elektrycznych złożonych (wieloskładnikowych) selenków żelaza, w tym także zawierających ligandy organiczne, a także innych pokrewnych układów, np. opartych o bizmut. Część z nich otworzyła nowe pola badawcze i stanowi obecnie żywożą ścieżkę badań, zauważalną w szerokim nurcie współczesnej chemii i fizyki ciała stałego. Mam zatem nadzieję, że wszystkie moje wyrażone powyżej uwagi krytyczne będą uznane za konstruktywne a nawet przydatne niż za bezpodstawne „czepianie się”.

Sadzę, że należy dopuścić aplikantkę do dalszych etapów postępowania, a zaakceptowane tu wątpliwości wyjaśnić w bezpośredniej z Nią rozmowie. Ufam, iż rozmowa ta potwierdzi spełnianie wymagań stawianych w Ustawie kandydatom na doktora habilitowanego.

