

Kraków 2018.04.23

Prof. dr hab. Janusz Szklarzewicz
Zakład Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

Ocena osiągnięcia naukowego
**„Wpływ ciśnienia chemicznego na strukturę, właściwości
elektryczne i magnetyczne warstwowych chalcogenków
metali przejściowych”**

oraz całokształtu dorobku naukowego dr inż. Anny Krztoń-Maziopy

Pani dr inż. Anna Krztoń-Maziopa studia magisterskie ukończyła w 2000 r na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej broniąc pracę o elektrochemicznej generacji rodników OH i OOH w mieszaninach rozpuszczalników. Stopień doktora uzyskała w 2006 roku na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej za pracę o tytule „Heterogeniczne ciecze elektoreologiczne zawierające polimery o sprzężonym układzie wiązań podwójnych”. Od 2006 roku jest adiunktem w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego PW.

Dorobek naukowy Pani dr inż. Anny Krztoń-Maziopa składa się obecnie z 54 publikacji. Do osiągnięcia naukowego będącego przedmiotem recenzji przedstawiono 13 publikacji opisujących tematycznie zbliżone problemy badawcze, jakimi są synteza i określenie właściwości fizykochemicznych nowych materiałów wykazujących nadprzewodnictwo, przy czym jedna z prac, H2, składa się z publikacji właściwej i krótkiego sprostowania błędu popełnionego we właściwej publikacji H2. Praca H13 to praca przeglądowa. Wszystkie prace są wieloautorskie, od 3 do 11 współautorów, przy czym udział Autorki w 5-ciu pracach, według jej oświadczenia, jest równy lub większy niż 50%. W 2 pracach jest autorem do korespondencji (i jednocześnie pierwszym autorem) a dodatkowo w 4 pierwszym autorem. Sumaryczny IF wynosi 40.453 (dla publikacji stanowiących przedmiot habilitacji), liczba cytowań wszystkich publikacji to 1009 (wg. bazy Scopus na dzień 09.04.2018), indeks H wynosi 15, całkowity IF to 117,2. Tutaj mam kilka uwag dotyczących przedstawionego spisu publikacji. Brakuje mi wykazania w dorobku publikacji z Inorg. Chem., 2011, nr. 50, str. 10703-10708, do której Autorka wielokrotnie się odnosi,

natomiast Autorka popełniła kilka błędów w odnośnikach do stron publikacji, np. w pub. nr 32 jest 10501 a ma być 100501, nr 34, jest 110506 a powinno być 180506 oraz w poz. 46 jest 28276001 a powinno być 276001. Świadczyć to może o pewnej niestaranności w przygotowaniu autoreferatu. Zgłaszane przez współautorów ich udziały w publikacjach głównie dotyczyły wykonywania pomiarów, ich opracowywania jak i współudziału w opracowaniu publikacji. Brakuje mi tutaj wielu oświadczeń (odpowiednio w H1, H7 i H9 po 2-óch, w H2 i H6 po jednym, w H3 4-rech, w H8 i H10 po trzech, w sumie 18-stu oświadczeń). Nie znalazłem oświadczenia ogólnego od Autorki czy osoby te były studentami czy też były niedostępne i nie odpisały na prośbę o określenie swojego współudziału? Istotny udział Autorki to siła sprawcza prowadzenia badań, synteza związków, decyzje jakie badania należy ewentualnie wykonać i jaki powinien być układ publikacji oraz udział w jej opracowaniu. Jednak trudno ocenić udział Autorki w niektórych publikacjach, np. praca przeglądowa według oświadczenia współautorów była w dużej mierze prowadzoną przez Habilitantkę, nie ona jednak jest autorem do korespondencji co budzi zdziwienie. W publikacjach z dominującym udziałem opisu syntez i analiz składu preparatu Habilitantka ma dominujący udział (50 lub więcej %), natomiast w publikacjach z dominacją pomiarów fizykochemicznych udział ten jest mniejszy. Moją wątpliwość budzi tutaj praca H10, gdzie udział współautorów wynosi 30%, przy 9-ciu innych współautorach. Niewątpliwie Autorka odpowiedzialna była głównie za syntezy, natomiast na podstawie oświadczeń współautorów trudno recenzentowi ocenić jaki jest jej realny udział w pomiarach fizykochemicznych, ich opracowaniu i interpretacji wyników. Prosiłbym tutaj Przewodniczącego komisji o zaproszenie Habilitantki i wyjaśnienie tych wątpliwości w dyskusji.

Badane przez habilitantkę materiały to głównie dotowane selenki żelaza, w jednym przypadku to selenek bizmutu. Od odkrycia nadprzewodnictwa w dotowanym tlenoarsenku żelazowo-lantanowym około 2008 roku, badania nad mniej toksycznymi selenkami żelaza wkroczyły w nową fazę. Synteza od samego początku prowadzona była przez dotowanie arsenku żelaza (a potem selenku) domieszkami z wykorzystaniem wielogodzinnego ogrzewania w zatopionych ampułach kwarcowych do wysokich temperatur (nawet ponad 1200°C) w atmosferze beztlenowej. Dopiero dużo później wprowadzanie domieszek następowało na drodze chemicznej redukcji zawiesiny arsenku/selenku metalem alkalicznym rozpuszczonym w bezwodnych aminach lub amoniaku, również tą metodą Habilitantka wykorzystwała w swoich pracach. Właściwości nadprzewodzące przypisywane są warstwom arsenku/selenku żelaza, których separacja następowała przez wprowadzanie par metali alkalicznych lub baru w warunkach beztlenowych.

Tutaj badania prowadzone przez Panią Krztoń-Maziopa wpisują się w intensywne badania prowadzone dzisiaj głównie w Chinach (Pekin) choć nie tylko, w szczególności dotyczących modyfikacji struktury poprzez wprowadzanie domieszek pomiędzy warstwy selenku żelaza. Wprowadzana tym sposobem zmiana odległości międzywarstwowych określana jest z ostatnią modą jako „ciśnienie chemiczne”, niemierzalne bezwzględnie z samej definicji tego dziwnego pojęcia, posiadające wartość ujemną lub dodatnią zależną od przyjętego wzorca i posiadające zawsze wartość bezwzględną (w odniesieniu do definicji ciśnienia) równą zero. Niewątpliwie, pomimo prowadzenia syntez znanymi metodami, Autorka dopracowała w szczególności procedurę oziębienia preparatów oraz osiągnęła możliwość syntezy kryształów o rozmiarach ograniczonych tylko rozmiarami reaktora.

Przedstawione do recenzji opracowanie zawiera, dla recenzenta najważniejszą, część zwaną autoreferatem, który odbiega od typowego pojęcia tego słowa. Skład się bowiem z CV, spisu publikacji będących podstawą pracy, omówienia wyników (właściwy autoreferat) oraz innych osiągnięć (np. współpraca z innymi ośrodkami). Omówienie wyników zawiera wprowadzenie w tematykę badawczą, bazującą nie na literaturze (2 pozycje) ile na własnych uwagach do tematu oraz zebranie i omówienie wyników z publikacji w jedną spójną całość, nie jest więc zbiorem abstraktów prac, co uważam za wartościowy element pracy.

Do osiągnięć zaliczyć należy:

- dopracowanie wysokotemperaturowych metod syntez (zwłaszcza sposobu stopniowego chłodzenia stopów) selenków metali (głównie żelaza), w tym uzyskanie selenku żelazowo-barowego i selenku żelaza dotowanego cezem o wzorze $Cs_{0.8}(FeSe_{0.98})_2$. Na uwagę zasługuje tu uzyskanie kryształów (monokryształów?) wielkością ograniczonych tylko rozmiarami naczynia reakcyjnego.

- uzyskanie nowych warstwowych nadprzewodników żelazowo-selenowych dotowanych metalami alkalicznymi w warunkach temperatury pokojowej, z wykorzystaniem jako reagentów selenku żelaza i metalu alkalicznego rozpuszczonego w bezwodnej pirydynie.

- wykazanie, że pirydyna wchodzi w skład nadprzewodników warstwowych, w przypadku soli litu koordynując do tego metalu. W pracy H6 omówiono zawartość pirydyny w preparatach na bazie danych TG, ale w mojej ocenie są one obarczone zawsze dużym błędem, w części prac w ogóle nie podano stosunku Li:Fe.

Pani dr inż. Anna Krztoń-Maziopa zbadła też wpływ interkalantu i właściwości magnetycznych na temperaturę przejścia w stan nadprzewodzący. Moim zdaniem Autorka ograniczyła się tutaj niepotrzebnie wyłącznie do odległości międzywarstwowej, zdecydowanie mniej uwagi przykładając do rodzaju separatora warstw, jego polaryzowalności, potencjału redoksowego, łatwości deformacji czy zmian faz krystalograficznych ze zmianą temperatury. Zastanawiający, z punktu widzenia chemika, jest różny stopień redukcji żelaza dla rubidu i potasu, wyższy dla rubidu pomimo dokładnie takiego samego potencjału redoksowego. Czy wartość ta jest powtarzalna i czy nie jest oczywistym wynikiem różnicy w oddziaływaniu potasu i rubidu z kwarcem reaktora? Ważnym etapem badań było wykazanie istnienia różnych faz w układzie interkalowanym cezem i rubidem w bardzo wysokich ciśnieniach oraz, w mojej opinii przejście faza krystaliczna-układ amorficzny (zanik refleksów) w podwyższonej temperaturze z częściowym odtwarzaniem fazy krystalicznej przy chłodzeniu układu. Z nieznanego mi powodu publikacja ta jednak nie znalazła się w dorobku Habilitatki, pomimo cytowania w autoreferacie wyników z tej pracy. Wydaje mi się, że odnoszenie się tutaj tylko do pracy przeglądowej (H13) nie jest właściwe bez odniesienia do pracy oryginalnej. Dotyczy to też rysunku 4, który został przywołany z pozycji H13, tymczasem w pracy H13 tego rysunku w ogóle nie ma, jest to rysunek z pracy właśnie w Inorg. Chem. (abstract publikacji). Podobnie w pracy H13 nie ma odpowiednika rysunków 5 i 6 (a odwołanie się dotyczy bezpośrednio pozycji H13), jedynie na rys. 29b z publikacji H13 można znaleźć częściowo rysunek 5b, natomiast pełne rysunki 5 i 6 zostały zaprezentowane w publikacji 30 z *Supercond. Sci Technol.*, 25 (2012) 084023, która nie weszła w dorobek habilitacyjny i do której nie ma odwołania w podpisie pod rysunkiem.

Co do wymienionych w pracy osiągnięć, to uważam, że Autorka nie powinna umieszczać tam elementów, które nie pojawiły się w zestawie prac będących podstawą osiągnięcia naukowego. I tak w publikacjach nie ma żadnej syntezy z analogami siarkowymi lub tellurowymi, omawiane są takie struktury w pracy przeglądowej, ale praca ta nie jest pracą doświadczalną i odwołuje się w tym zakresie do publikacji nie wchodzących w skład osiągnięcia. Podobnie nie znalazłem w zestawieniu prac niczego dotyczącego syntez w obecności innych amin niż pirydyna (wspomniane w osiągnięciach pochodne pirydyny czy nawet amoniak). Wydaje się, że Habilitantka potraktowała pracę przeglądową jako klucz do odwoływania się do całego swojego dorobku naukowego. Jeśli odwołanie to miałoby wyłącznie charakter odniesienia się do innych wyników, a nie potraktowane jako osiągnięcie, to jest to dopuszczalne. Jeśli jednak jako osiągnięcie przywoływane są wyniki z

publikacji nie wchodzących w skład tego osiągnięcia to jest to niewłaściwe podejście. Recenzent, nie mając oświadczeń współautorów, jaki był ich udział w tych publikacjach, nie ma możliwości oceny dorobku Autorki w tym zakresie.

Co do uwag czysto chemicznych, zastanawiają mnie różne wzory selenków, w zależności od stosunku Fe:Se, Jest to generalnie Fe_aSe_b , ale definiowany w pracach np. Fe_2Se_x albo Fe_xSe_2 . Czy zależało Autorce, żeby a lub b nigdy nie było większe niż 2, a jeśli tak wychodziło to przyjmowano 2 a drugą wartość wyliczano jako < 2 ? Ale w takim razie dlaczego sól barową zapisano jako $BaFe_2Se_3$ a nie $Ba_{0.67}Fe_{1.33}Se_2$? Czy w przypadku gdy stosunek Se:Fe był > 1 przyjmowano występowanie w sieci Fe(III)? Czy wiadomo co działo się z nadmiarem reagentów w syntezach? Np. w syntezie $Rb_{0.8}Fe_{1.9}Se_2$ gdzie substratem był $Fe_2Se_{0.98}$ (H8). Ponieważ w produkcji selenu było więcej niż żelaza, to czy stwierdzano wytrącanie się metalicznego żelaza? Ewentualnie skąd brał się nadmiarowy selen? Dodawano do reagentów? Tak duże ilości uwalnianych wolnych pierwiastków (ponad 0,2 g Fe na próbkę) powinny być łatwo widoczne, być może powinny stworzyć własną warstwę (fazę) w rurce. Ale wtedy nie można byłoby twierdzić, że otrzymywano monokryształ. Pytanie to jest bardziej ogólne i dotyczy stopni utlenienia pierwiastków w badanych związkach. O ile w $BaFe_2Se_3$ nie mam wątpliwości, że żelazo jest na +2 stopniu utlenienia, to w soli litowej, $LiFe_2Se_2$ żelazo jest na +1 i +2 stopniu utlenienia? Jeśli tak, to czy można porównywać właściwości nadprzewodzące tak zdecydowanie różnych związków? W mojej ocenie widać w pracach podejście typowe dla chemii ciała stałego lub nawet podejścia wykazywanego przez fizyków, generalnie naukowców nie odwołujących się do wartościowości chemicznej i chemicznej intuicji.

Ocena osiągnięć naukowych, dydaktycznych i organizacyjnych

Osiągnięcia naukowe Pani dr inż. A. Krztoń-Maziopy są wynikiem dobrze zorganizowanej współpracy naukowej z wieloma jednostkami naukowymi w tym zagranicznymi w Szwajcarii, Francji czy Wielkiej Brytanii jak w krajowych. Habilitantka aktywnie pozyskuje i uczestniczy w projektach krajowych i międzynarodowych, w tym czterokrotnie była kierownikiem projektu i również czterokrotnie wykonawcą. Trzykrotnie brała udział w programach wymiany studentów i kooperacji dydaktycznej (SCIEX, Indo-Swiss i MESIC). Dane scjentometryczne wymienione były wcześniej, warto wspomnieć, że liczba publikacji ukazujących się corocznie jest bardzo wysoka. Należy z uznaniem wymienić również ogromną liczbę cytowań prac jak i bardzo wysoki indeks Hirscha. Habilitantka bardzo aktywnie uczestniczy w prezentacji swoich wyników na

konferencjach krajowych i zagranicznych (w sumie 47 wystąpień po doktoracie, w tym pięć wykładów na zaproszenie organizatorów). Dostała również wyróżnienia prezentowanych wyników jak i publikacji (latach 2011, -12, -14 i -15). Dorobek ten wskazuje na rozpoznawanie autorki na forum krajowym i międzynarodowym. W ramach dydaktyki Pani dr inż. A. Krztoń-Maziopa przygotowała i prowadzi 2 wykłady dla studentów II stopnia studiów magisterskich, przygotowała szereg ćwiczeń laboratoryjnych (7-em, jak rozumiem skryptów lub przepisów do ćwiczeń), prowadziła zajęcia w ramach wolontariatu, jest promotorką 12 prac magisterskich i 4 prac inżynierskich, jest też promotorem pomocniczym jednej pracy doktorskiej. Odbyła 4 staże naukowe w Szwajcarii w Instytucie Paula Scherrera. Brała i bierze udział jako ekspert w programach krajowych (Horizn2020, NCBR), uczestniczy w recenzowaniu publikacji i projektów NCBiR.

Uważam, że przedłożony zbiorczo cały dorobek naukowy Pani dr inż. A. Krztoń-Maziopy jest znaczący. Świadczy o tym liczba publikacji o wysokiej jakości, ogromna liczba cytowań prac, bardzo wysoki indeks Hirscha, liczny udział w życiu naukowym, duża aktywność dydaktyczna i organizacyjna. Wobec dużej liczby współautorów, oraz mając na uwadze przedłożone oświadczenia, bardzo trudno ocenić jednak czy rola Habilitantki była wiodąca i jak bardzo jej udział wykraczał poza syntezę związków. Uważam, że niektóre kwestie wspomniane powyżej, wymagają pewnych wyjaśnień ze strony Habilitantki tak, aby można było z całą odpowiedzialnością stwierdzić spełnianie wymogów Ustawy i nadać stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych.

