

***Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Marcina Klepki***

p.t.: Wyznaczenie składu pierwiastkowego oraz wiązań chemicznych materiałów o dużym nieporządku strukturalnym metodami spektroskopowymi

Rozprawa doktorska mgr Marcina Klepki poświęcona jest badaniom spektroskopowym dwóch naturalnych materiałów: ilmenitów – naturalnych minerałów i chitozanów – pochodnych naturalnego polimeru chityny. Autor wybrał te substancje jako materiały o dużym nieporządku strukturalnym i postawił sobie za cel poszukanie wiarygodnych metod określania ich składu pierwiastkowego i występujących w nich wiązań chemicznych. Metod tych szukał przede wszystkim wśród technik spektroskopowych, skupiając uwagę na rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej, elektronowej mikroanalizie rentgenowskiej, lecz w miarę potrzeby sięgnął także do dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.

Zadanie nie było łatwe ze względu na złożoną strukturę i skład badanych układów. Uzyskanie godnych zaufania danych doświadczalnych wymagało od autora dogłębnego zrozumienia zastosowanych metod badawczych i uwzględnienia natury zjawisk fizycznych, na których zostały one oparte. Ponadto, w przypadku chitozanów, mgr Marcin Klepka zwrócił uwagę na ważny i ciekawy problem sposobu wiązania w nich żelaza, pogłębiając swoje badania w stosunku do ogólnego celu zadeklarowanego we Wstępie do rozprawy i osiągając nietrywialnie wyniki.

Rozprawa składa się ze wstępu, trzech rozdziałów, w których przedstawiono badane materiały, zastosowane metody badawcze oraz uzyskane rezultaty, podsumowania, bibliografii i spisu publikacji autora.

We wstępie autor przekonująco uzasadnia podjęcie badań obu grup materiałów, zwracając uwagę, że wiarygodne badanie ich składu i lokalnej struktury na poziomie atomowym, sam w sobie istotny problem naukowy, ma duże znaczenie dla zastosowań praktycznych tych substancji.

Rozdział 2. to szczegółowa charakterystyka badanych materiałów, a w rozdziale 3 autor opisał zastosowane metody doświadczalne. Podrozdział 3.1 *Oddziaływanie promieniowania i elektronów z materią* jest napisany bardzo skrótowo i, niestety, miejscami niejasno lub nieściśle. Na przykład, trudno się zgodzić ze stwierdzeniem, że podstawowa różnica w oddziaływaniach fotonów i elektronów z materią tkwi w posiadaniu przez elektrony ładunku elektrycznego. Ponadto, w pierwszym zdaniu dwuzdaniowego opisu promieniowania hamowania autor wiąże je z hamowaniem cząstek naładowanych w polu jądra atomowego. W drugim stwierdza, że zginają one swój tor ruchu i stycznie do niego emitują promieniowanie rentgenowskie. Nie mam żadnych wątpliwości, że mgr Marcin Klepka doskonale wie jaki jest mechanizm emisji tego promieniowania, od lat pracując z promieniowaniem synchrotronowym. Tym bardziej jednak można wymagać od niego ścisłego i jasnego opisanie tego mechanizmu. Wreszcie dwa ostatnie zdania tego podrozdziału są zapewne przestawione, co czyni ostatni akapit (o odbiciu fali elektromagnetycznej) niezrozumiałym. Pozostała część rozdziału 3. jest napisana jasno i kompetentnie.

W rozdziale 4. autor przedstawia zebrane wyniki eksperymentalne i dokonuje ich analizy. Najciekawszą część pracy stanowi bez wątpienia podrozdział dotyczący badań chitozanów. Autor jasno sformułował problem do rozwiązania – zweryfikowanie, który z dwóch istniejących modeli lepiej opisuje wiązanie żelaza w chitozanie, zaplanował i starannie przeprowadził pomiary metodami XANES i EXAFS a następnie konsekwentnie je przeanalizował, uzyskując nowe argumenty przemawiające za przyjęciem modelu „mostkowego” wiązania żelaza w tych polimerach. Widma XANES interpretowano porównując ich kształt i położenie energetyczne krawędzi z widmami materiałów wzorcowych: FeO, Fe₃O₄ i Fe₂O₃. W wyniku tej analizy autor stwierdził, że widma chitozanów są najbliższe widmu Fe₂O₃ z czego wyciągnięto wniosek, że żelazo w chitozanie jest w stanie Fe³⁺. O ile procedura ta nie budzi wątpliwości dla FeO i Fe₂O₃, to dla Fe₃O₄ mechaniczne porównanie widm bez żadnego komentarza jest, moim zdaniem, zbyt daleko idącym uproszczeniem. W Fe₃O₄ mamy do czynienia z niejednakowymi ilościami jonów Fe²⁺ i Fe³⁺ w otoczeniach o różnej symetrii, ponadto uporządkowanie i transfer ładunku między różnymi jonami w położeniach o symetrii oktaedrycznej jest wciąż przedmiotem kontrowersji i intensywnych badań. Trudno więc opisać ten układ i jego widmo XANES jedynie uogólniającym określeniem „mieszany stopień utlenienia”. Szczególnie staranna jest analiza widm EXAFS za pomocą programów z pakietu analitycznego IFEFFIT. Autor przywiązuje dużą wagę do fizycznego sensu parametrów modelu, krytycznie analizując otrzymywane ich wartości. Wyprowadzone wnioski o sposobie wiązania żelaza w dwu rodzajach chitozanu są przekonujące i wyraźnie wspierają model „mostkowy”.

W części dotyczącej badań ilmenitów nie ma tak wyraźnego elementu o charakterze badań podstawowych. Autor podkreśla znaczenie drobiazgowej analizy składu ilmenitów o różnym pochodzeniu dla ich zastosowań praktycznych i konsekwentnie realizuje założony cel pracy – wykazanie przydatności zastosowanych metod badawczych do analizy chemicznej tych minerałów. Analiza prowadzona była trzema metodami: rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (XANES), elektronowej mikroanalizy rentgenowskiej oraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Analizy widm XANES dokonano przez porównanie z kombinacjami widm materiałów wzorcowych i, podobnie jak w przypadku chitozanów, na tej podstawie wnioskowano o stanie ładunkowym obserwowanych jonów. Pomiary dla badanych próbek i dla materiałów wzorcowych prowadzono metodami dostosowanymi do rodzaju próbki i koncentracji badanego pierwiastka – głównie transmisyjną dla materiałów wzorcowych i pierwiastków o dużej koncentracji w ilmenitach oraz fluorescencyjną dla pierwiastków mniejszościowych. Analiza wykazała istnienie istotnych różnic w składzie ilmenitu pochodzącego z różnych źródeł, z wyraźnie obniżoną zawartością podstawowego składnika - FeTiO₃ w ilmenicie australijskim.

Badania metodą elektronowej mikroanalizy rentgenowskiej, przede wszystkim na pojedynczych cząstkach, potwierdziły ten ogólny wniosek, dając ponadto oszacowanie zawartości poszczególnych związków w badanych minerałach. Autor podjął tu jednak próbę wyjścia poza czystą analizę składu ilmenitów starając się powiązać zaobserwowane różnice w ich składzie z procesami wietrzenia minerałów w różnych warunkach klimatycznych.

Wnioski z mikroanalizy i pomiarów absorpcyjnych stanowiły punkt wyjścia do interpretacji danych otrzymanych z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej. Ta metoda dała wyraźnie wyższe zawartości FeTiO₃. Fazy mniejszościowe są z reguły słabo widoczne. Tym razem ilmenit norweski ma zauważalnie niższą zawartość FeTiO₃. Autor analizuje prawdopodobne przyczyny tych rozbieżności biorąc pod uwagę właściwości zastosowanych metod badawczych i strukturę badanych układów (zdefektowanie lub amorficzność niektórych faz).

Zauważając i krytycznie analizując rozbieżności pomiędzy wynikami otrzymanymi za pomocą różnych metod badawczych autor zbyt mało krytycznie podchodzi do szczegółowych

wyników każdego z eksperymentów. Włącza do analizy pierwiastki występujące w znikomych ilościach, także te o bardzo małych koncentracjach wyznaczonych z niepewnością przekraczającą ich wartość (n.p. Cr, V, Mn w tabeli 4.11). Być może właśnie spojrzenie na zgromadzone wyniki z większym dystansem pomogłoby stworzyć spójny obraz badanych minerałów.

Podsumowanie zawiera wyliczenie przeprowadzony badań, najważniejszych wyników i wyprowadzonych wniosków. Trochę szkoda, że autor nie wyodrębnił silniej najważniejszych wniosków pracy co uwypukliłoby jego istotne osiągnięcia.

Praca napisana jest jasno (z zastrzeżeniem dotyczącym podrozdziału 3.1), materiał ułożony jest konsekwentnie, jednak to dobre wrażenie nieco zakłóca pewna liczba błędów o charakterze technicznym. Niektóre z nich utrudniają czytanie pracy, na przykład:

- na str. 106 odesłano czytelnika do tabeli 4.13 zamiast 4.16, na str. 117 – do rysunku 2.5 na str. 14 zamiast, najprawdopodobniej, do rys. 2.4,
- pod rys. 3.12 (str. 33) zamieniono podpisy części a i b,
- rozdział 3 w spisie treści ma tytuł „Zastosowane metody eksperymentalne” a w tekście, na str. 22, „Zastosowane metody spektroskopowe”,
- str. 23: jeśli podano 511 keV jako energię równoważną masie spoczynkowej elektronu to energię progową na tworzenie par należało określić jako 1.022 MeV,
- str. 93: symbolem jednostki ciśnienia jest „bar” a nie „Bar”, ponadto nie ma powodu by w kontekście techniki próżniowej zastępować jednostkę układu SI barem,
- tworzenie liczby mnogiej nazw pierwiastków („tleny”, „azoty”) i zastępowanie tymi wyrazami określeń „atomy tlenu”, „atomy azotu” (n.p. na str. 105, 112, 117, 118) pasuje raczej do potocznego języka laboratoryjnego niż pisanego tekstu rozprawy doktorskiej.

Reasumując uważam, że mgr Marcin Klepka podjął w swojej rozprawie trudny problem naukowy, zgromadził bardzo szeroki zbiór danych właściwie dobierając i stosując kilka różnych metod badawczych. Wyciągnięte w pracy wnioski mają oparcie w zebranych danych i ich analizie. Przedstawione powyżej uwagi i komentarze merytoryczne nie zmieniają mojej ogólnie pozytywnej oceny rozprawy. Autor wykazał się biegłością w trudnych badaniach niejednorodnych materiałów o złożonym składzie chemicznym i strukturze, zaburzonej przez nieporządek. Zmierzył się z problemami badawczymi z pogranicza fizyki fazy skondensowanej, chemii związków istotnych w badaniach biologicznych czy mineralogii, uzyskując oryginalne rezultaty poszerzające naszą wiedzę o badanych systemach.

Część wyników przedstawionych w pracy została włączona do kilku publikacji, których współautorem jest mgr Marcin Klepka. Fakt, że większość opisanych w pracy eksperymentów została wykonana w zagranicznych laboratoriach, głównie synchrotronowych, świadczy, że autor nabył, cenną w pracy naukowej, umiejętność skutecznego działania w międzynarodowym środowisku.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Marcina Klepki p.t. „*Wyznaczenie składu pierwiastkowego oraz wiązań chemicznych materiałów o dużym nieporządku strukturalnym metodami spektroskopowymi*” spełnia wszystkie wymagania ustawowe stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

