

Recenzja

**dorobku naukowego dr. Waldemara Bednarskiego i rozprawy habilitacyjnej
“WPŁYW DOMIESZKOWANIA NA PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE
I WŁASNOŚCI FERROICZNE WYBRANYCH ZWIĄZKÓW $\text{Me}_3\text{X}(\text{SO}_4)_2$ ”**

1. Dane ogólne

Dr Waldemar Bednarski ukończył Wydział Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Adama Mickiewicza w roku 1995. W tymże roku rozpoczął prace w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN - początkowo na stanowisku asystenta, a od roku 2000 - na stanowisku adiunkta. Stopień doktora nauk fizycznych został mu nadany w r. 1999 przez Radę Naukową Instytutu Fizyki Molekularnej PAN na podstawie pracy "*Molekularny mechanizm przejścia fazowego w monokryształach DMAAS badany metodą EPR jonów Cu^{2+} , Cr^{3+} i rodnika $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^+$* ". Promotorem pracy był prof. dr hab. Stefan Wapłak.

2. Dorobek naukowy

Dr Bednarski jest współautorem 52 prac. Na dorobek ten składają się:

- 34 prace ogłoszone w czasopismach międzynarodowych z listy filadelfijskiej (w tym 9 prac opublikowanych przed doktoratem),
- 7 prac w czasopiśmie krajowym z listy filadelfijskiej (1 przed doktoratem),
- 4 prace w czasopiśmie spoza listy filadelfijskiej (1 przed doktoratem).
- 4 prace opublikowane w wydawnictwach lokalnych.

Dr Bednarski jest ponadto współautorem 9 referatów i 33 komunikatów konferencyjnych przedstawionych na międzynarodowych i krajowych konferencjach różnej rangi. W przypadku 2 referatów był on autorem prezentującym.

Łączny współczynnik oddziaływania (IF) prac wynosi 71,634; były one cytowane 118 razy. Prace, których współautorem był dr Bednarski, ukazały się w 22 różnych czasopismach. Zwracam na to uwagę, bowiem jest to miarą różnorodności tematyki w tych pracach zawartej. Przy całej różnorodności tematyki opisywanej w pracach tu omawianych, mają one jeden punkt wspólny: wyniki, których autorem był Habilitant, zostały uzyskane w całości lub w części przy wykorzystaniu techniki elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Prace ogłoszone przed doktoratem dotyczyły przede wszystkim badania przemian fazowych w kryształach ferroicznych, temu też zagadnieniu poświęcona była praca doktorska. Podobna tematyka pojawia się również w publikacjach ogłoszonych w okresie bezpośrednio po doktoracie, ale już w roku 2000 pojawiają się również prace, w których technika EPR wykorzystana jest w badaniach przewodników superjonowych. Tematyka ta weszła również do publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej.

Należy zwrócić uwagę na te prace Habilitanta, w których jego doświadczenie w pomiarach EPR i interpretacji uzyskanych wyników wykorzystane jest w badaniach polimerów i kompozytów polimerowych. Dwie prace, opisujące polimeryzację aniliny w roztworze zawierającym kwas kamforosulfonowy, oraz w zawieszynie zawierającej nanocząstki węgla krzemu (n.b.: nie krzemianu węgla, jak to podał Habilitant w autoreferacie!), a także właściwości tak otrzymanych kompozytów zostały ogłoszone w dwóch seriach *Journal of Physical Chemistry*. Jak podaje Autor, publikacje te powstały w wyniku rocznego stażu w Uniwersytecie w Le Mans; tematyka ta nie znalazła jednak kontynuacji po zakończeniu stażu.

Podobnie odczytuję rolę Habilitanta w badaniach opisanych w dwóch pracach ogłoszonych w czasopiśmie *Polymer*, w których technika EPR została wykorzystana w badaniach ruchów molekularnych w membranach poliuretanowych, oraz w pracy ogłoszonej w *Acta Physica Polonica A*, poświęconej badaniu anizotropii tensora g w kompleksie molekularnym chloranil-TMPD.

Istotną część dorobku dr. Bednarskiego stanowi cykl 7 publikacji będących rezultatem współpracy z biologami z poznańskich uczelni: Uniwersytetu Adama Mickiewicza i Uniwersytetu Przyrodniczego [A21, A25-A28, A37, A40, A42]. Ocena wartości tych prac i roli Habilitanta w ich powstaniu wykraczają poza obszar mojej kompetencji naukowej, nie mogę jednak nie zauważyć, że dwie spośród wymienionych tu prac są najczęściej cytowanymi pracami Habilitanta.

3. Rozprawa habilitacyjna

Przedstawiona mi do oceny rozprawa habilitacyjna dr. Waldemara Bednarskiego została przygotowana w oparciu o materiał zawarty w 7 pracach opublikowanych w latach 2003-2010 (wg "*Wykazu opublikowanych prac naukowych w czasopismach*" są to prace [A20, A31, A35, A41, A43, A45, A48], co odpowiada [H7-H1] w "*Spisie prac stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej*"). Wszystkie one zostały opublikowane w czasopismach z listy filadelfijskiej. Łączny współczynnik oddziaływania prac wchodzących w skład rozprawy wynosi 12,018. Wszystkie publikacje wchodzące w skład rozprawy są pracami współautorskimi; współautorem sześciu (w tym pierwszym autorem dwóch z nich) jest prof. Stefan Wapłak, współautorem sześciu jest również dr Adam Ostrowski. W dostarczonej mi dokumentacji znalazłem oświadczenia współautorów wskazujące na wiodącą rolę Habilitanta w powstaniu większości z nich.

W pracach w skład rozprawy zawarte zostały wyniki pomiarów dokonanych na próbkach $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, oraz $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SO}_4)_2$ (w dalszym ciągu tej recenzji na oznaczenie tych materiałów będę używał skrótów odpowiednio AHS, KHS, RHS i RDS). Związki te są przewodnikami jonowymi, w wyższych temperaturach wykazującymi przemiany do faz superjonowych. Przystępując do omówienia i skomentowania wyników zawartych w pracach wchodzących w skład rozprawy pragnę stwierdzić, że obszar mojej kompetencji naukowej jedynie w części pokrywa się z tematyką badań Habilitanta. W mojej recenzji skupię się więc na pomiarach elektrycznych, opisanych w czterech pracach.

W pracy [H2] Habilitant przedstawił wyniki pomiarów przewodności zmiennoprądowej kryształach i polikrystalicznych próbkach RHS, czystych i domieszkowanych jonami Mn^{2+} , w zakresie temperatur 295 - 510 K. Przedstawione wyniki (niestety, nie znalazłem częstości dla jakiej zostały one podane) wskazują, że przejście do fazy wysokotemperaturowej wiąże się (zgodnie z oczekiwaniami) ze wzrostem przewodności. Anomalia związana z przemianą jest wykrywana przez pomiary elektryczne z ogromną (ok. 50 K) histerezą. Wpływ domieszkowania, niewielki w pomiarach prowadzonych przy wzroście temperatury, jest wyraźny jedynie w pomiarach prowadzonych na monokryształach przy obniżaniu temperatury.

W pracy [H3] przedstawione zostały wyniki badań wpływu domieszkowania jonami Mn^{2+} i wpływu wilgotności atmosfery na przewodność AHS. Z opisu procedury eksperymentalnej wynika, że wykonano pomiary przewodności zmiennoprądowej, w pracy nie znalazłem jednak wzmianki, przy jakiej częstości pomiary te wykonano.

W pracy [H5] przedstawione zostały wyniki pomiarów stało- i zmiennoprądowych w KHS. Pomiary stałoprądowe wykazały, że oporność próbki wzrasta w czasie pomiaru, a wzrost oporności układu w pomiarach stałoprądowych da się przybliżyć równaniem, który

został nazwany „prawem wykładniczym” (*exponential law*). Na wzrost oporności nałożony jest szum, który przypisany został wybudowywaniu się fal gęstości ładunku w próbce. Pomiary zmiennoprądowe wykazały, że w wyższych temperaturach odpowiedź próbki zawiera wyższe składowe harmoniczne, których obecność Autorzy pracy również wiąże z falami gęstości ładunków, zmieniającymi się wraz ze spulapkowaniem i uwolnieniem nośników ładunku.

Praca [H6] zawiera wyniki pomiarów stało- i zmiennoprądowych w KHS niedomieszkowanym, oraz zawierającym domieszki jonów CrO_4^{2-} , Mn^{2+} i Cu^{2+} . Również i tutaj w pomiarach stałoprądowych zaobserwowano występowanie szumu nałożonego na rejestrowaną zależność napięcia od czasu.

W pracach składających się na przedstawioną mi do oceny rozprawę habilitacyjną (a przynajmniej w tych jej fragmentach, które mogę ocenić) zabrakło mi pogłębionej i krytycznej oceny uzyskanych wyników.

W pracy [H2] pokazano ogromną histerezę wyników przewodności elektrycznej w próbkach RHS i RHS:Mn^{2+} , zarówno w obszarze przemiany fazowej, jak i w temperaturach niższych: ok. 420 K różnica między przewodnościami zmierzonymi przy obniżaniu temperatury i wzroście temperatury sięga dwóch rzędów wielkości, w pracy nie znalazłem jednak informacji o pomiarach w drugim cyklu pomiarowym, ani informacji o wynikach otrzymanych na większej liczbie próbek.

W pracy [H3] przedstawione zostały wyniki badań wpływu domieszkowania jonami Mn^{2+} na przewodność AHS. Pomiary EPR wykazały, że w pewnym zakresie stężeń $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w roztworach użytych do hodowli (między 1,36% a 4% wag.) koncentracja jonów Mn^{2+} w wyhodowanych kryształach rośnie 42-krotnie przy trzykrotnym wzroście stężenia soli w roztworze. Co więcej, z danych przytoczonych w Tabeli 1 wynika, że w próbce

(próbek?) wyhodowanej z roztworu o stężeniu 4% 1 jon Mn^{2+} przypada na 4 cząsteczki AHS, zaś w próbce wyhodowanej z roztworu o stężeniu 8% - na 3 cząsteczki. Wynik ten rodzi pytania o sytuację fazową tak otrzymanych próbek – tym bardziej, że wszystkie podane w pracy wyniki świadczą o jakościowej zmianie właściwości $\text{AHS}:\text{Mn}^{2+}$. Żałować należy, że nie zostały przeprowadzone eksperymenty na próbkach wyhodowanych z roztworów o koncentracjach $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pośrednich między 1,36% a 4% wag.

W pracy [H5] przedstawione zostały wyniki pomiarów stało- i zmiennoprądowych w KHS. Pomiarzy zostały wykonane przy użyciu elektrod z pasty srebrnej. Stosowanie metalicznych elektrod w pomiarach stałoprądowych wykonywanych na przewodnikach jonowych musi prowadzić do polaryzacji elektrod w wyniku nieodwracalnych reakcji elektrodowych (n.b., Habilitant zdaje sobie z tego sprawę - por. str. 7 "Przewodnika po rozprawie habilitacyjnej"). Proces taki jest dobrze znany w elektrochemii, wiadomo też, że w ogólnym przypadku kinetyka reakcji elektrodowych, dyfuzja produktów i ewent. postępująca dezaktywacja elektrod są procesami skomplikowanymi i niewątpliwie niedającymi się opisać analitycznymi zależnościami wynikającymi z prostego modelu. Nie dziwi mnie więc, że w rozprawie dyskusja została ograniczona do dopasowania empirycznej funkcji do zmian oporności wyznaczonych w eksperymencie, jednak wydaje mi się, że przypisywanie zaproponowanemu równaniu znaczenia fizycznego jest nieuzasadnione. Nazwę "prawo wykładnicze" uważam za mylącą, podobnie jak określenie występującej w równaniu stałej τ mianem „czasu relaksacji”. Opisywany proces jest procesem kinetycznym; w procesach takich użycie obu terminów sugeruje funkcję postaci $\exp(-t/\tau)$, nie zaś $\exp(-\tau/t)$ użytą w pracy.

Komentarza wymaga również interpretacja szumu, zaobserwowanego w pomiarach stałoprądowych. W pracach [H5] i [H6] obecność krótkich impulsów prądowych wiązana jest

- pomijając terminologię - z lokalizacją i uwalnianiem ładunków. W pracach tych nie przedstawiono ilościowych ocen, jaka liczba nośników jest wymagana, aby (przy przewodności rzędu $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) pułapkowanie i/lub uwalnianie ładunku skutkowało impulsem napięcia o wielkości obserwowanej w pomiarach przedstawionych w omawianych tu pracach. Nie znalazłem również informacji, jaka była liczba analizowanych próbek i do jakiego stopnia przedstawione wyniki są reprezentatywne. Otrzymane przez Habilitanta wyniki można byłoby również poddać obróbce przy użyciu metod używanych w analizie szumów, co nie zostało zrobione

W pracy [H5] przedstawiona została dyskusja udziału defektów jonowych i wiążących (*ionic and bonding defects*), w oparciu o model teoretyczny Zolotaryuka i wsp. (*Phys. Rev. Lett.* 67(1991)707). Dyskusja taka, bez znajomości reakcji elektrodowych i opisu zachowania powstałych produktów, wydaje mi się pozbawiona uzasadnienia.

4. Aktywność dydaktyczna, współpraca z grupami naukowymi w kraju i za granicą

W latach 2006-2006 Habilitant odbył roczny staż naukowy w Uniwersytecie Maine w Le Mans (Francja). Jak już wspomniałem, wynikiem stażu były dwie publikacje, staż ten jednak nie przekształcił się w trwalsze kontakty naukowe. Trwałe i owocne kontakty zostały nawiązane z dr hab. I. Morkunas z Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu i dr hab. M. Garnczarską z Uniwersytetu Adama Mickiewicza; o ich rezultatach wspominałem we wcześniejszej części tej recenzji. W dokumentacji wspomniana jest również współpraca naukowa z prof. L. Kirpicznikową z Inst. Krystalografii Rosyjskiej Akademii Nauk, oraz dr hab. A. Wolińską-Grabczyk z Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, jednak rezultaty tej współpracy nie są znaczne.

Będąc zatrudniony w jednostce Polskiej Akademii Nauk, dr Bednarski siłą rzeczy miał ograniczoną możliwość pracy dydaktycznej. W dostarczonej mi dokumentacji znalazłem jednak wzmianki o prowadzeniu zajęć laboratoryjnych dla studentów Politechniki Poznańskiej, opiece nad magistrantem w czasie pobytu w Le Mans, oraz opiece nad praktyką wakacyjną studentki spoza Poznania.

5. Wniosek końcowy

Mam trudności w sformułowaniu oceny ogólnej dorobku dr. Krzysztofa Bednarskiego i jego rozprawy habilitacyjnej. Jak już wspomniałem, mogę kompetentnie ocenić jedynie część materiału, wchodzącego w skład rozprawy. Jak pokazałem, niektóre przedstawione wyniki wzbudziły moje zastrzeżenia; dotyczy to szczególnie wyników pomiarów właściwości elektrycznych. Z drugiej strony, elementem, który waży na mojej ocenie, jest okazały dorobek publikacyjny Habilitanta, oraz aktywność konferencyjna.

Formułując moje zastrzeżenia, zdaję sobie sprawę, że dotyczą one jedynie części rozprawy, toteż wnioskuję o dopuszczenie dr. Waldemara Bednarskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego, a ostateczną ocenę uzależniam od opinii pozostałych recenzentów i przebiegu kolokwium habilitacyjnego.

Wrocław, 9 sierpnia 2011 r.


Juliusz Sworakowski