

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

magistra Mateusza Wojciecha Paczwy

Rozprawa doktorska mgra Mateusza Wojciecha Paczwy, zatytułowana „Badanie struktury i dynamiki natrolitu metodami magnetycznego rezonansu jądrowego”, została wykonana w Instytucie Fizyki (Zakład Fizyki Ciała Stałego) Uniwersytetu Szczecińskiego pod kierownictwem promotora, prof. zw. dr hab. Mykoly Serheieva i promotora pomocniczego, dr inż. Marcina Olszewskiego.

Rękopis pracy doktorskiej mgra Mateusza Wojciecha Paczwy zawiera 111 stron i składa się ze Wstępu, czterech ponumerowanych Rozdziałów, Podsumowania, Spisu rysunków, Spisu tabeli i Literatury. Struktura pracy jest logiczna i przejrzysta, a proporcje pomiędzy różnymi częściami pracy na ogół są właściwe. Podsumowania przeprowadzonych eksperymentów i otrzymane wyniki Autor umieścił na końcu każdego z odpowiednich Rozdziałów pracy. Bardziej szczegółową analize treści pracy doktorskiej i krytyczne uwagi do opisu i interpretacji otrzymanych wyników, przedstawiam poniżej.

We **Wstępie** rozprawy doktorskiej przedstawione uzasadnienia podjętych badań nad zeolitami, do których należą naturalne i syntetyczne glinokrzemiany z regularną krystaliczną strukturą przestrzenną, uformowaną wewnętrznym układem kanałów i komór. W szczególności, Autor pracy przedstawia klasyfikacje, osobliwości struktury i powiązane ze strukturą atrakcyjne właściwości materiałów porowatych, w tym zeolitów, które reprezentują jedną z najważniejszych grup materiałów porowatych i szeroko stosowane we współczesnej technologii chemicznej i technice. Coraz nowsze dziedziny zastosowań materiałów porowatych stymulują poszukiwania nowych materiałów porowatych, w tym zeolitów oraz intensywne badania naukowe już znanych naturalnych i syntetycznych zeolitów różnymi współczesnymi metodami eksperymentalnymi. Podstawowymi materiałami, badanymi w pracy doktorskiej, były próbki naturalnego minerału natrolitu ($\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$) o grupie przestrzennej Fdd2, który należy do klasy zeolitów o charakterystycznych wąskich kanałach. Badane próbki naturalnego natrolitu były przekazane z Katedry Fizyki

Ciała Stałego Uniwersytetu Symferopolskiego (Republika Krym, Ukraina) w ramach współpracy naukowej. Natrolit zawiera system kanałów, który przecina wnętrze kryształu tworząc regularną sieć. Na podstawie analizy opublikowanych prac, Autor doktoratu podkreśla, że większość właściwości fizycznych i chemicznych natrolitu, jest bezpośrednio związana z jego strukturą oraz z dynamiką molekuł wody i kationów sodu (Na^+) wewnątrz karkasu. Analizując dostępne publikacje Autor stawia przed sobą kilka aktualnych dość ambitnych zadań, dotyczących dyfuzji i reorientacji molekuł wody oraz mechanizmów oddziaływania molekuł wody z kationami sodu i atomami struktury karkasu natrolitu, które dotychczas do końca nie rozwiązane. Osobliwości dynamiki molekuł wody i kationów metali w zeolitach nie pozwalają efektywnie wykorzystać klasyczne dyfrakcyjne metody badań strukturalnych, bo te metody rejestrują uśredniony obraz struktury krystalicznej zeolitów, nie ujawniając efektów nieuporządkowania, spowodowanych dynamiczną niejednorodnością. W związku z tym Autor doktoratu wybiera dla badań natrolitu metody spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (MRJ, ang. NMR – Nuclear Magnetic Resonance), które pozwalają rejestrować powolne ruchy molekuł wody i kationów w sieci wąskich kanałów natrolitu i spowodowane nimi efekty nieuporządkowania. We **Wstępie** wymienione wykorzystane w pracy metody i techniki współczesnej spektroskopii NMR (metody MAS NMR, spinowego rozprężania i bez spinowego rozprężania oraz metody z „ujarzmianiem” spinowym, solid-echo, podwójnego rezonansu). Wszystkie badania NMR zostały wykonane w Laboratorium Radiospektroskopii Uniwersytetu Szczecińskiego na spektrometrze NMR Avance III 400 MHz (Bruker) w zakresie temperatur 180 ÷ 400 K. Moim zdaniem **Wstęp** bardzo dobrze określa dziedzinę badań, przeprowadzonych w doktoracie i pokazuje ich znaczenie dla współczesnej nauki i technologii, a także uzasadnia wybór obiektu badań, cele i sposoby ich osiągnięcia za pomocą różnych nowoczesnych metod i technik spektroskopii NMR.

W **Rozdziale 1**, który faktycznie jest wprowadzeniem do podjętych badań, dość dokładnie opisane sposoby klasyfikacji, osobliwości struktury i fizyko-chemiczne właściwości zeolitów (wymiana jonowa, kataliza, adsorpcja i sorpcja) oraz ich zastosowania w technologii chemicznej i technice współczesnej. Wskazano, że

zeolity są materiałami krystalicznymi z rodziny glinokrzemianów o regularnej strukturze mikroporowatej, którą tworzy karkas zbudowany z tetraedrów krzemowych i glinowych z występującymi wewnątrz komorami i kanałami, w których mogą znajdować się cząsteczki wody i kationy. Szczegółowo opisane i przeanalizowane dane literaturowe, dotyczące osobliwości struktury krystalicznej i parametry komórki elementarnej badanych kryształów natrolitu ortorombowego (przestrzenna grupa $Fdd2$) oraz modyfikowanego natrolitu ortorombowego (paranatrolit) i natrolitu tetragonalnego (tetranatrolit, przestrzenna grupa $I4_1/amd$). W **Rozdziale 1** też wystarczająco dobrze opisane dane literaturowe, dotyczące dynamiki molekuł wody i kationów sodu w ortorombowym natrolicie, tetranatrolicie i paranatrolicie, otrzymane różnymi technikami spektroskopii NMR. Na końcu **Rozdziału 1** wyczerpująco opisane procesy dehydratacja i rehydratacja natrolitu na podstawie przeglądu opublikowanych dotychczas artykułów innych autorów.

Rozdział 2 poświęcony opisaniu właściwości fizyko-chemicznych i wyników badań metodami NMR polikrystalicznej próbki naturalnego natrolitu z gór Chibiny na półwyspie Kolskim (Rosja) o składzie zbliżonym do składu natrolitów z niską zawartością domieszek kationów. Najpierw Autor prezentuje literaturowe dane o badaniach widm NMR jąder ^{27}Al metodą fali ciągłej w monokryształach i polikryształach naturalnego natrolitu. Potem Autor prezentuje swoje wyniki badań jąder ^{27}Al w natrolicie, otrzymane impulsowymi technikami NMR (metody ze spinowym rozprężaniem i bez rozprężania, MAS NMR, relaksacja spin - sieć) i analizuje ich porównując z literaturowymi danymi. Uważam, że najważniejszymi wynikami Autora, opisanymi w **Rozdziale 2** jest: 1) ustalenie głównego wkładu w kształt linii NMR przejścia ($+1/2 \leftrightarrow -1/2$) jąder ^{27}Al w przedziale temperatur $250 \div 400$ K, który wnoszą kwadrupolowe oddziaływania tych jąder z gradientem pola elektrycznego w miejscu ich lokalizacji; 2) wyznaczenie stałej oddziaływania kwadrupolowego (C_{QF}) i parametra asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego (η) w pozycjach jąder ^{27}Al karkasu natrolitu; 3) ustalenie mechanizmów relaksacji spin - sieć jąder ^{27}Al w natrolicie, które związane z termicznymi ruchami molekuł wody w zakresie temperatur $250 \div 350$ K i z oddziaływaniem magnetycznych momentów

jąder ^{27}Al z momentami magnetycznymi domieszek paramagnetycznych przy $T < 250$ K; 4) analiza doświadczalnego widma MAS NMR jąder ^{29}Si w natrolicie, która potwierdziła dobrze uporządkowaną strukturę badanego natrolitu ze stosunkiem $\text{Si}:\text{Al} = 3:2$ i istnienie w strukturze natrolitu dwóch kompleksów $\text{Si}(3\text{Al})$ i $\text{Si}(2\text{Al})$ ze stosunkiem 2:1.

W **Rozdziale 3** opisane wyniki badań próbek natrolitu metodami NMR jąder kationów sodu ($^{23}\text{Na}^+$), które w odróżnieniu od atomów glinu i krzemu, znajdują się w kanałach natrolitu i związane bezpośrednio z molekułami wody. Na początku Autor prezentuje i analizuje prace innych autorów w których były zbadane widma NMR jąder ^{23}Na metodą fali ciągłej w monokrystalicznych próbkach natrolitu w temperaturze pokojowej i w zakresie temperatur $300 \div 600$ K w wyniku których były otrzymane stała oddziaływania kwadrupolowego jąder ^{23}Na (C_{QF}) i parametr asymetrii tensora gradientu pola elektrycznego (η) w pozycjach jąder sodu oraz ich temperaturowe zależności. Dalej w **Rozdziale 3** opisane oryginalne wyniki Autora, otrzymane impulsowymi metodami NMR (NMR ze spinowym rozprzęgnięciem i bez rozprzęgnięcia, MAS NMR i relaksacja spin - sieć) dla jąder ^{23}Na w polikrystalicznej próbce natrolitu oraz ich interpretacja. Na podstawie analizy otrzymanych wyników Autorem było ustalono, że główny wkład w kształt linii NMR przejścia centralnego ($+1/2 \leftrightarrow -1/2$) jąder ^{23}Na w zakresie temperatur $250 \div 400$ K wnoszą kwadrupolowe oddziaływania tych jąder z gradientem pola elektrycznego w ich pozycjach, ale metoda NMR nie rejestruje dyfuzji kationów sodu ($^{23}\text{Na}^+$) wzdłuż kanałów natrolitu w temperaturowym przedziale $250 \div 400$ K. Oprócz tego, do głównych wyników **Rozdziału 3** warto odnieść wyznaczenie z symulacji widm MAS NMR jąder ^{23}Na stałych C_{QF} i η , które dobrze zgadzają się z wielkościami doświadczalnymi, otrzymanymi wcześniej metodą fali ciągłej, a także analiza relaksacji spin - sieć jąder ^{23}Na w natrolicie, którą Autor powiązuje z ruchami termicznymi molecul wody (dyfuzją w ograniczonym obszarze natrolitu) w wysokich temperaturach ($250 \div 350$ K) i z oddziaływaniem momentów magnetycznych badanych jąder ^{23}Na z momentami magnetycznymi domieszek paramagnetycznych w niskich temperaturach ($T < 250$ K).

W **Rozdziale 4** szczegółowo przedstawione wyniki badań NMR jąder ^1H w próbkach natrolitu metodą fali ciągłej i metodami impulsowymi, w tym wyniki badań Autora temperaturowych zależności czasów relaksacji spin - sieć T_1 (w laboratoryjnym układzie odniesienia), T_{1p} (w wirującym układzie odniesienia) i T_{1D} (dypolowy czas relaksacji) jąder ^1H w natrolicie. Na początku Autor na podstawie analizy danych literaturowych o badaniach lokalizacji molekuł wody w natrolicie metodą NMR ^1H fali ciągłej oraz dyfrakcji neutronowej i rentgenowskiej uzasadnia potrzebę kontynuacji tych badań metodami impulsowymi NMR. Na podstawie analizy otrzymanych wyników w **Rozdziale 4** zaproponowane modele dyfuzji molekuł wody w natrolicie. W szczególności było potwierdzone, że przy $T > 300\text{ K}$ zwężenie widma NMR jąder ^1H , składającego się z wąskiego dubletu i wąskiej centralnej linii, jest związane z dyfuzją molekuł wody w kanałach natrolitu oraz udowodniono, że przy $T = 380\text{ K}$ niema wymiany protonów pomiędzy molekułami wody i grupami hydroksylowymi. Ustalono, że w temperaturach $T > 286\text{ K}$ głównym mechanizmem odpowiedzialnym za relaksację spin - sieć T_1 jąder ^1H w natrolicie jest dyfuzja molekuł wody w kanałach równoległych do osi c z energią aktywacji $\sim 28\text{ kJ/mol}$, wtedy jak przy $T < 286\text{ K}$ podstawowym mechanizmem relaksacji spin - sieć są dipolowe oddziaływania z domieszkami paramagnetycznymi w natrolicie. Ustalono też, że przy $T > 250\text{ K}$ relaksacja spin - sieć jąder ^1H w natrolicie z czasem T_{1p} jest związana z reorientacją o 180° molekuł wody wokół swoich osi symetrii 2-go rzędu z energią aktywacji $\sim 37,8\text{ kJ/mol}$, wtedy jak przy $T < 250\text{ K}$ w relaksacji spin - sieć T_{1p} jąder ^1H w natrolicie zaczynają dominować dipolowe oddziaływania z domieszkami paramagnetycznymi. Stwierdzono, że przy $T > 200\text{ K}$ relaksacja spin - sieć T_{1D} jąder ^1H w natrolicie jest związana z reorientacją molekuł wody o 180° dookoła swoich osi 2-go rzędu z energią aktywacji $\sim 40\text{ kJ/mol}$, wtedy jak przy $T < 250\text{ K}$ dipolowe oddziaływania z domieszkami paramagnetycznymi zaczynają dominować w tej relaksacji. Analiza wyników w Rozdziale 4 potwierdza model procesu dyfuzji molekuł wody w natrolicie, zaproponowany w pracach dr A.V. Sapigi, zgodnie z którym w przedziale $320 \div 426\text{ K}$ zaczyna się dyfuzja molekuł wody, zlokalizowanych poblizu kationów Na^+ bez przeskoków między sąsiednimi

kanalami wzdłuż osi c , a przy $T > 426$ K następują przeskoki molekuł wody między podłużnymi kanałami przez kanały poprzeczne.

W **Podsumowaniu**, umieszczonym pod koniec pracy doktorskiej, Autor krótko przedstawia najważniejsze swoje wyniki, które opisane w oryginalnych Rozdziałach 2, 3, 4 i przeanalizowane powyżej. W **Podsumowaniu** Autor odznacza, że współczesna spektroskopia NMR jest metodą komplementarną, która może być efektywnie wykorzystana dla badań struktury zeolitów na poziomie molekularnym, w tym dynamiki molekuł wody i kationów w kanałach zeolitowych. Autor też odznacza, że problemy, jakie zostały postawione przed nim w pracy doktorskiej nie jest całkowicie rozwiązane. W związku z tym, w **Podsumowaniu** określony dość obszerny plan Autora kontynuowania badań natrolitów metodami współczesnej spektroskopii i relaksometrii NMR, które mają jeszcze wiele potencjalnych, niewykorzystanych możliwości.

Rękopis pracy doktorskiej kończy spis **Literatury**, który obejmuje 127 pozycje bibliograficzne i stanowi wybór dobrze reprezentujący opublikowane prace z tematyki rozprawy.

Poniżej wymieniam najważniejsze uwagi merytoryczne do pracy doktorskiej:

- 1) **Wstęp**, str. 10. Nie zgadzam się ze zdaniem: „Materiały porowate w odróżnieniu od innych materiałów posiadają uporządkowany i jednorodny rozkład porów”, bo to zdanie dotyczy tylko uporządkowanych (krystalicznych) materiałów porowatych, wtedy jak istnieją też naturalne i syntetyczne nieuporządkowane materiały porowate, na przykład szkła porowate i inne.
- 2) **Rozdział 1**. Ogólna uwaga do Rozdziału 1 polega na tym, że po prezentacji danych literaturowych Autor powinien był krótko sformułować konkretne główne cele swoich badań, wyniki których przedstawione w Rozdziałach 2, 3 i 4.
- 3) **Rozdział 2**, str. 45. Autor pisze o obserwowanej niezmienniczości kształtu widm MAS NMR jąder ^{27}Al w natrolicie zarejestrowanych w temperaturach $T = 300$ K i $T = 370$ K i częstości rotacji próbki $\Omega_{\text{rot}} = 5$ kHz. A jednak, według mnie, obserwuje się

słaba różnica w kształcie widm MAS NMR jąder ^{27}Al w natrolicie, zarejestrowanych w temperaturach $T = 300\text{ K}$ i $T = 370\text{ K}$ (patrz rys. 2.4).

4) **Rozdział 3**, str. 68 – 71. Wzory (3.1), (3.3), (3.7) i (3.9) nie potrzebno było jeszcze raz pisać, bo te wzory identyczne do wzorów (2.1), (2.3), (2.7) i (2.9) (str. 49 – 53). W Rozdziale 3 wystarczyło tylko zrobić powołania na odpowiedni wzory z Rozdziału 2.

5) **Rodziały 2, 3 i 4**. Moja główna uwaga do wszystkich tych Rozdziałów dotyczy przypuszczenia Autora o obecności w strukturze badanych próbek natrolitu domieszek paramagnetycznych, które nie były zarejestrowane i identyfikowane, na przykład metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). W końcu Rozdziału 3 Autor nawet napisał, że paramagnetycznymi domieszkami w badanych próbkach natrolitu jest jony Fe^{3+} , ale nie udowodnił obecności tych jonów metodami doświadczalnymi.

Nie mogę pominąć też problemu błędów językowych, choć ich wpływ na merytoryczną ocenę pracy nie jest duży. Poniżej zamieszczam listę różnego typu błędów, głównie językowych, które zauważyłem w trakcie czytania pracy doktorskiej.

Abstract, str. 9. Użyte wyrażenie „in the paper” lepiej zamienić na „in the PhD work”.

Wstęp, str. 11. W wyrażeniu „charakteryzują się wysoką powierzchnią sorpcyjną” lepiej byłoby użyć słowo „dużą” zamiast użytego słowa „wysoką”.

Rozdział 1, str. 17. W zdaniu: „W przypadku krzemowego tetraedru kąt wiązania O - T - O zawiera się w przedziale $140 - 165^\circ$ ” jest błąd, bo tu powinno być napisano „kąt wiązania T - O - T”.

Rozdział 1, str. 20. W wyrażeniu „tak zwane. komory” nie potrzebna kropka.

Rozdział 1, str. 32. Nieudane wyrażenie: „widmo NMR składa się z szerokiego widma i wąskiej linii w środku widma”, które spotyka się też na innych stronach rękopisu pracy, na przykład na str. 33. Takie wyrażenia lepiej byłoby pisać tak: „widmo NMR składa się z szerokiego pasma i wąskiej linii w środku”.

Rozdział 2, str. 40. Neudane wyrażenie „molekularny ruch molekuł wody”.

Rozdział 3, str. 57. W wyrażeniu „bezpośrednio są związane bezpośrednio z molekułami wody” dwa razy użyte słowo „bezpośrednio”.

Rozdział 3, str. 66. Pomyłka w wyrażeniu „obserwowane małe zmiany kształtu widma NMR, przedstawione na rys. 3.8, świadczą o tym, że przy $T = 380 \text{ K}$ ”, bo na rys. 3.8 pokazane widma NMR otrzymane przy $T = 300 \text{ K}$ i $T = 390 \text{ K}$.

Rozdział 3, str. 70. W zdaniu: „Z danych z Tabeli 3.1 wynika że w zakresie temperatur $300 \div 400 \text{ K}$ czas korelacji $\nu_c = 1/\tau_c$ zmienia się od 129,3 MHz do 2156 MHz” jest błąd, bo zamiast wyrażenia „czas korelacji” powinno być wyrażenie „częstość korelacji”.

Rozdział 4, str. 75. Bardzo długie i niezrozumiałe (sprzeczne) następujące zdanie: „Zaobserwowana temperaturowa anizotropia początkowego zwężenia widm NMR jest związana, zgodnie z [16], z anizotropią dyfuzji molekuł w natrolicie, ponieważ z analizy temperaturowych zmian widm NMR jąder ^1H w monokryształ natrolitu wynikało, że molekuły wody dyfundują wzdłuż krystalograficznej osi c [16]”.

Podsumowując, niezależnie od wymienionych powyżej uwag merytorycznych i mało istotnych błędów językowych, rozprawę doktorską magistra Mateusza Wojciecha Paczwy oceniam dobrze. Recenzowana praca doktorska jest bardzo szczegółowym raportem z badań obejmujących wiele eksperymentów, realizowanych z wykorzystaniem szeregu współczesnych metod i technik spektroskopii NMR, które uzupełniają i wnoszą istotny wkład do dziedziny fizyki zeolitów, w szczególności do dynamiki molekuł wody i kationów w kanałach natrolitów. Wkład Autora polegał na otrzymaniu, opracowaniu i analizie doświadczalnych danych spektroskopii NMR, otrzymanych przy wykonaniu pracy doktorskiej. Na dobrym poziomie była zrobiona analiza wyników doświadczalnych z wykorzystaniem jak klasycznych tak i współczesnych modeli. Większość obliczeń, przedstawionych w doktoracie, Autor zrobił osobiście. Otrzymane i przedstawione w doktoracie wyniki są oryginalne i wcześniej nie były opublikowane. O wysokim poziomie otrzymanych w doktoracie wyników świadczą 4 artykuły, opublikowane w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej i 2 artykuły, opublikowane w czasopiśmie recenzowanych spoza Listy Filadelfijskiej.

konferencjach międzynarodowych. O wysokiej naukowej kwalifikacji Autora doktoratu świadczy też jego udział w badaniach metodami NMR innych zeolitów, w szczególności mordenitu, wyniki których zostały opublikowane w 2 artykułach.

Na podstawie przedstawionej recenzji uważam, że rozprawa doktorska magistra Mateusza Wojciecha Paczwy spełnia wymagania obowiązującej ustawy o stopniach naukowych. W związku z tym z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie magistra Mateusza Wojciecha Paczwy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Zielona Góra, dnia 12 października 2017 r.



Dr hab. Bohdan Padlyak,
prof. nadzw. Uniwersytetu
Zielonogórskiego