



# Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Warszawa 28.10.2015

dr hab. Zbigniew Kaszukur prof.nadzw.IChF

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty Komornickiej  
„Lokalna struktura wybranych nieuporządkowanych kryształów z grupy siarczanów,  
selenianów i wolframianów – badania przy pomocy modelowania rozpraszania dyfuzyjnego”

Rozprawa doktorska mgr inż. Doroty Komornickiej powstała pod opieką prof.dr hab. Marka Wołczyra w Oddziale Badań Strukturalnych Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Doktorantka przeprowadziła i przedstawiła w rozprawie wyniki badania rozpraszania dyfuzyjnego wybranych kryształów z grupy selenianów, siarczanów i wolframianów. Uzyskane z rentgenowskiej dyfraktometrii monokrystalicznej obrazy dyfrakcyjne umożliwiały wyznaczenie struktury krystalicznej lecz poza cechami tej 'średniej' struktury, wskazywały na elementy lokalnego nieporządku wykazującego korelacje między elementami tego nieporządku. Obserwowane smugi dyfuzyjne są niesłychanie trudne do opisu analitycznego. Wybraną w pracy metodą opisu lokalnego nieporządku było wielkoskalowe modelowanie lokalnego nieporządku z minimalizacją różnic między obliczonym i mierzonym doświadczalnie rozpraszaniem dyfuzyjnym, metodami Monte Carlo lub algorytmu genetycznego.

Zespół INTiBS, w którym powstała rozprawa zajmuje się modelowaniem rozpraszania dyfuzyjnego od kilkunastu lat a recenzowana rozprawa jest trzecią pracą dokorską poświęconą tej tematyce. Autorka recenzowanej pracy czerpie z doświadczeń zespołu ale niewątpliwie dodaje do nich wiele nowych, ciekawych elementów. Zasadniczymi osiągnięciami recenzowanej pracy jest opis lokalnego nieporządku w trzech krystalicznych materiałach mających już długą historię badań w innych ośrodkach. Należą one do klasy materiałów wykazujących interesujące właściwości ferroelektryczne i ferroelastyczne. Wszystkie one wykazują lokalny nieporządek skorelowany planarnie ale każdy z nich wymagał innego opisu i rozwinięcia innego złożonego formalizmu modelowego, który może mieć zastosowanie w analizie podobnego rodzaju nieporządku lokalnego.

Wybranymi do badań kryształami były: z grupy selenianów kryształ dwuwodnego selenianu litowo-rubidowego ( $\text{Rb}_2\text{Li}_4(\text{SeO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (a), z grupy siarczanów kryształ siarczanu amonowo-litowego ( $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ ) (b) i z grupy wolframianów kryształ wysokotemperaturowej fazy pirochloru  $\text{RbNbWO}_6$  (c). W przypadku (a) nieporządek dotyczył tetraedrów  $\text{SeO}_4$  zajmujących w sieci dwa różne położenia na obsadzanych przez siebie płaszczyznach a różne sekwencje tych położenia mogą tworzyć domeny. Brak jest korelacji między płaszczyznami a z wielu generowanych losowo modeli rozkładu domen, ich liczby i rozmiarów, obliczano obrazy rozpraszania dyfuzyjnego porównywane z doświadczalnymi. Siarczan amonowo-litowy został zbadany w szerokim zakresie temperatur, w którym opisano strukturę kryształu (b) aż do nieodwracalnego przejścia fazowego fazy  $\alpha$  do polimorficznej odmiany  $\beta$ . Zarówno struktura krystaliczna (b), niewielkie efekty nadstruktury jak i cechy rozprożeń dyfuzyjnych sugerują lokalny nieporządek typu politypowego z różnymi sekwencjami warstw prostopadłych do osi c. Rozpraszanie dyfuzyjne kryształu (b) modelowano więc metodą Monte Carlo (oraz stosując algorytm genetyczny) minimalizując energię opisaną prostym jedno- bądź dwu-wymiarowym modelem Isinga. Porównanie obliczonych natężeń rozproszonych dyfuzyjnie z doświadczalnie mierzonymi wskazuje na występowanie w tej metastabilnej strukturze politypów o różnych średnich okresowościach (2c, 4c, 6c ...) i złożony obraz lokalnego uporządkowania.

W przypadku kryształu (c) przejście od wysokotemperaturowej fazy układu regularnego do fazy układu tetragonalnego dało się opisać językiem teorii reprezentacji grup symetrii przez



znalezienie schematu przesunięć atomów odpowiadającego jednej z nieredukowalnych reprezentacji. To samo podejście umożliwiło generowanie najbardziej prawdopodobnych przesunięć atomów na płaszczyznach prostopadłych do kierunku [111] i tworzenie modeli nieporządku odpowiedzialnego za obraz rozpraszania dyfuzyjnego. Uzyskano w ten sposób model nieporządku świetnie zgodny z wynikami pomiaru. Okazało się, że głównym źródłem skorelowanego nieporządku są przesunięcia ze średnich miejsc sieciowych atomów niobu i wolframu a w znacznie mniejszym stopniu tlenu. Przesunięcia atomów rubidu, choć duże, są przypadkowe i nieskorelowane. Taki wynik ma istotny wpływ na interpretację pomiarów dielektrycznych. Zaproponowana metoda wydaje się oferować dość ogólne podejście do interpretacji obrazów rozpraszania dyfuzyjnego.

Istotną częścią rozprawy jest zastosowanie złożonych metod numerycznych. Autorka uzyskała niewątpliwie biegłość w zastosowaniu szeregu programów numerycznych opracowanych w czołowych światowych ośrodkach badawczych, uczestniczyła w rozwoju takiego pakietu programowego tworzonego we współpracy szwajcarsko-amerykańskiej i napisała wiele własnych procedur wspomagających te programy. Poza klasycznymi metodami dyfraktometrii monokrystalicznej autorka stosowała wiele innych technik doświadczalnych jak dyfraktometria proszkowa, termograwimetria, mikroanaliza rtg., pomiary elektryczne i testy generacji drugiej harmonicznej fali świetlnej, wspomagających korelowanie właściwości strukturalnych i fizycznych. Ostatnie z wymienionych metod dały wyniki przy współpracy z kilkoma specjalistami w związanych z nimi dziedzinach.

Praca jest napisana w dość przejrzystym układzie i składa się z części teoretycznej i metodologicznej oraz opisu wyników badań trzech typów nieporządku w trzech wybranych kryształach. Część pierwsza zawiera zwięzłe wprowadzenie w problematykę skorelowanego nieporządku w kryształach, opisuje techniki doświadczalne mogące mieć zastosowanie w jego badaniu, podaje ramowy formalizm jego opisu oraz przykłady literaturowe. Temat jest niewątpliwie trudny do prostego wyłożenia na kilku stronach tekstu i wydaje się, że autorka odniosła tu tylko częściowy sukces. Wprowadza co prawda elementy formalizmu matematycznego, które nie są wykorzystywane w dalszych częściach pracy, ale w sposób niezbyt spójny i wartość edukacyjna tej części nie jest duża. Poszczególne wzory są ze sobą mało związane a formuły pochodzące z różnych źródeł literaturowych operują np. innymi definicjami wektora falowego. Jest to źródłem pojawiających się we wzorach 2.8 – 2.10 czynników  $2\pi$ . Być może lepszym rozwiązaniem byłoby potraktowanie tej problematyki wyłącznie opisowo.

Kolejna część rozprawy (rozdział 3) opisuje metody numerycznego modelowania nieporządku w kryształach. Jest to zwięzły przegląd i systematyka modeli z wybranymi wynikami w postaci wzorów analitycznych. Ze względu na skrótowość opisu np. modeli wzrostowych przydałyby się tu odsyłacze do literatury, gdzie czytelnik mógłby znaleźć rozwinięcie opisywanej tematyki. Przy opisie modelowania przez minimalizację funkcji celu autorka wprowadza algorytm metody Monte Carlo (tabela 3.1 i podrozdział "Metoda Monte Carlo") opisując w istocie algorytm w wersji Metropolis opracowany przez S. Ulama i J. von Neumanna w trakcie projektu Manhattan. Nicholas Metropolis był pierwszym autorem pierwszej oficjalnej publikacji wykorzystującej tę metodę (praca cytowana w rozprawie jako [65]). Ogólna metoda Monte Carlo jest stosowana znacznie szerzej i obejmuje wszystkie algorytmy związane z przypadkowym próbkowaniem pewnej przestrzeni konfiguracyjnej za pomocą generatorów liczb pseudolosowych.

W dalszej części autorka wprowadza ogólny schemat odwrotnej metody Monte Carlo oraz algorytmów genetycznych do minimalizacji funkcji celu. Narzędzia te mają za zadanie próbkowanie przestrzeni konfiguracyjnej tak aby, nie zbiegać do lokalnych minimów funkcji celu lecz efektywniej poszukiwać globalnego minimum. Przy opisie odwrotnej metody Monte Carlo pojawia się kilka komentarzy, które łatwo zrozumieć opatrnie. N.p. zastosowanie opisu kinematycznego w teorii dyfrakcji nie ma związku z oddziaływaniami dwuatomowymi, jak sugeruje autorka (str.36 na dole). Nie ma związku z żadnymi oddziaływaniami między atomami a opisuje jedynie efekty rozpraszania fali elektromagnetycznej na zbiorze centrów, których rozkład geometryczny wynika z wzajemnych oddziaływań. Autorce chodzi tu prawdopodobnie o to, że w praktycznych



zastosowaniach tej metody energię układu definiuje się często w uproszczony sposób jako sumę oddziaływań binarnych. Omawiany rozdział kończy się zwięzłym opisem wykorzystywanych w pracy pakietów programowych umożliwiających modelowanie rozpraszania dyfuzyjnego. Są to pakiety DIFFUSE oraz ZODS. Przy ich omówieniu autorka nie ustrzegła się drobnych błędów stylistycznych i użycia skrótowych, żargonowych określeń takich jak „płaszczyzna odwrotna” (drugi akapit str.41) zamiast „płaszczyzna sieci odwrotnej”..

Główne wyniki omówione zostały w rozdziałach 4-6. Wśród drobnych błędów zauważonych przez Recenzenta w rozdziale 5 można wymienić błędne górne granice sum we wzorze (5.1), które powinny być równe  $n-1$  i  $n-2$  odpowiednio, przesunięcie płaszczyzn A oraz B powinno być o  $a/2$  a nie o  $1/2a$  (str.69 na dole), ponownie błędna górna granica sumy we wzorze (5.2), która powinna zmieniać się dla każdej z sum od  $n-1$ , poprzez  $n-2$  do  $n-4$ , pasy  $S+$  oraz  $S-$  ... szerokości  $a/2$  ( a nie  $1/2a$ ), czy znów górne granice sum we wzorze (5.3), które powinny być równe  $m-1$  i  $n-1$  odpowiednio. W opisie ostatniego wzoru (5.3) parametr oddziaływania w kierunku  $c$  powinien być  $J_1^c$  a nie  $J_1^a$ , jak błędnie podano. Należałoby również unikać określeń żargonowych takich jak „różnicowe piki Fouriera” na rzecz np. „maksymalna różnicowej mapy fourierowskiej”.

Również w rozdziale 6 wydaje się, że „wygenerowanie pętli ferroelektrycznej” (str.91, 3 akapit i drobne błędy stylistyczne poniżej) nie jest szczęśliwym określeniem i lepiej pisać o „pomiarze histerezy ferroelektrycznej”. Podobnie na str.116, 4 akapit. W pierwszej linii str.94 mowa o „komórce wewnętrznie centrowanej” - Słownik Terminów Krystalograficznych 2003 ([http://ptkryst.org.pl/ptk\\_files/ptk\\_files/stk.pdf](http://ptkryst.org.pl/ptk_files/ptk_files/stk.pdf)) sugeruje raczej polski termin „komórka przestrzennie centrowana”. W podrozdziale 6.4 punkt (i) mowa o „sześciu symetrycznie równoważnych płaszczyznach 000”. Wydaje się, że chodzi o „sześć symetrycznie równoważnych płaszczyzn prostopadłych do kierunków  $\langle 110 \rangle$  przechodzących przez (000)”. W podpisie pod rysunkiem 6.11 lub na samym rysunku zamieniono stronę prawą z lewą. Drobne błędy stylistyczne związane prawdopodobnie z nałożeniem zdań w wersji pierwotnej i poprawionej pojawiają się sporadycznie w całym tekście. Nie zmienia to ogólnej oceny, że praca napisana jest dość poprawnym językiem ze stosunkowo niewielką liczbą błędów. Podane w pracy opisy wyników badań doświadczalnych zawarte są w trzech publikacjach (dwie w J.Solid State Chemistry, jedna w Crystal Growth & Design), których pierwszym autorem jest autorka rozprawy. Recenzent zakłada, że udział Doktorantki w tych pracach jest znaczący i wykonała ona większość analiz strukturalnych oraz obliczenia modelowe. Przeprowadzone obliczenia i selekcja modeli strukturalnych stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego opisu skorelowanego nieporządku w kryształach przejawiającego się formą rozpraszania dyfuzyjnego. Tekst rozprawy wskazuje na to, że Doktorantka wykazuje dużą wiedzę i dobrą orientację zarówno w stosowanych technikach, jak i w analizie różnych postaci rozpraszania dyfuzyjnego. Przedstawione metody modelowania rozpraszania dyfuzyjnego są dostatecznie ogólne aby znaleźć zastosowanie do opisu skorelowanego nieporządku w przypadku wielu innych niż analizowane w rozprawie materiałów krystalicznych. Szczególnie ostatnia z omawianych metod modelowania skorelowanego nieporządku w kryształach ma wysoki stopień ogólności. Mody fononowe, które mogą przy skorelowanym ruchu atomów prowadzić do położenia odpowiadających innej fazie krystalograficznej są bardzo prawdopodobną bazą do modelowania skorelowanego nieporządku w pierwotnej fazie.

Stwierdzam, że oceniana rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim przez *Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003r (Dz.U. Nr 65/2003 poz.595 z późniejszymi zmianami) oraz przez rozporządzenie Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dn. 15.01.2004 w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. nr 15/04, poz.128 z późn.zm). Zwracam się z wnioskiem do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o dopuszczenie mgr inż. Doroty Komornickiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

