

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Doroty Komornickiej pt.:

„Lokalna struktura wybranych nieuporządkowanych kryształów z grupy siarczanów, selenianów i wolframianów – badania przy pomocy modelowania rozpraszania dyfuzyjnego”

Praca doktorska mgr Doroty Komornickiej pt.: „Lokalna struktura wybranych nieuporządkowanych kryształów z grupy siarczanów, selenianów i wolframianów – badania przy pomocy modelowania rozpraszania dyfuzyjnego” wykonana została w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, pod kierunkiem prof. dr hab. Marka Wołczyra.

Podstawowym celem pracy było określenie charakteru korelacji występujących w strukturach krystalicznych z uporządkowaniem bliskiego zasięgu nakładającym się na uporządkowanie dalekozasięgowe, czyli określenie jakiego typu nieporządek strukturalny odpowiada za efekty dyfuzyjne obserwowane w badanych materiałach. Autorka skoncentrowała się na zbadaniu lokalnej struktury dla trzech wybranych kryształów z grupy selenianów, siarczanów oraz wolframianów tj.:

- $\text{Rb}_2\text{Li}_4(\text{SeO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$,
- RbNbWO_6 .

Chociaż wszystkie te związki charakteryzują się nieuporządkowaniem planarnym, tj. przeważają w nich korelacje dwuwymiarowe, to posiadają one zupełnie różną naturę. Pierwszy z nich posiada nieuporządkowanie obsadzeniowe, drugi - nieuporządkowanie politypowe, natomiast trzeci posiada bardzo rzadkie i ciekawe nieuporządkowanie modowe.

Powyższa tematyka badawcza jest kontynuacją badań prowadzonych od szeregu lat przez wiodącą w tej dziedzinie grupę krystalografów z INTiBS PAN. Jest to już trzecia praca doktorska dotycząca tematyki rozpraszania dyfuzyjnego. Nieuporządkowanie modalne zaprezentowane w pracy zostało dopiero po raz drugi opisane w literaturze, tym razem w

bardzo szerokim zakresie. Podjęcie takiej tematyki badawczej uważam za trafne zarówno z czysto poznawczego, jak i aplikacyjnego punktu widzenia.

Podstawową metodą pomiarową stosowaną w pracy była rentgenowska dyfrakto**met**ria monokrystaliczna. W ramach badań uzupełniających, autorka stosowała także inne metody tj.: rentgenowską dyfraktometrię proszkową, termograwimetrię, mikroanalizę rentgenowską oraz testy generacji drugiej harmonicznej fali świetlnej.

Analiza struktury lokalnej wymaga wykorzystania, a często najpierw napisania licznych zaawansowanych procedur numerycznych. Doktorantka podczas stażu na Uniwersytecie w Zürychu brała aktywny udział w rozwoju szwajcarsko-amerykańskiego pakietu ZODS (Zurich-Oak Ridge Disorder Simulation), służącego do modelowania struktur lokalnych metodą Monte Carlo oraz metodą algorytmów genetycznych. W pracy doktorskiej prowadziła również symulacje przy pomocy programu DISCUS i tworzyła własne programy wspomagające wymienione pakiety.

Praca doktorska mgr Doroty Komornickiej liczy 133 strony i składa się z sześciu rozdziałów. Do pracy włączono obszerną, liczącą 133 pozycje, literaturę, 20 stronicowy załącznik z wynikami udokładnionych w pracy struktur oraz kopie trzech publikacji dotyczących badanych przez doktorantkę kryształów, w których jest ona pierwszym autorem. Prace te ukazały się w renomowanych czasopismach: jedna w „Crystal Growth & Design” oraz dwie w „Journal of Solid State Chemistry”.

Praca została podzielona na dwie zasadnicze części. W pierwszej części, w trzech rozdziałach, autorka przedstawiła zagadnienia teoretyczne i metodologiczne dotyczące najważniejszych zagadnień rozpraszania dyfuzyjnego, tj.: nieporządku strukturalnego, wpływu struktury lokalnej na rozpraszanie dyfuzyjne oraz modelowania nieporządku strukturalnego. W drugiej części przedstawiła własne badania lokalnej struktury dla wybranych związków z grupy selenianów, siarczanów oraz wolframianów, które poprzedziła krótkim przeglądem stanu dotychczasowych badań.

We wstępie pracy doktorskiej autorka przedstawiła w zwięzły i jasny sposób cel oraz zakres swoich badań na tle dotychczasowych osiągnięć w tej dziedzinie.

W rozdziale pierwszym przedstawiła zarys historyczny badań struktury lokalnej oraz omówiła możliwe rodzaje nieporządku jak również metody badania nieporządku strukturalnego.

W rozdziale drugim nakreśliła dwa podstawowe opisy analityczne rozpraszania dyfuzyjnego, tj. opis w przestrzeni prostej przy pomocy korelacji oraz opis w przestrzeni odwrotnej przy pomocy fal modulujących. Następnie na podstawie danych literaturowych zaprezentowała przegląd dotychczasowych badań nieporządku planarnego w różnych materiałach. Niestety ta część pracy nie jest zbyt przejrzysta.

W rozdziale trzecim autorka zreferowała modele i metody modelowania nieporządku w kryształach, tj. różne metody Monte Carlo, odwrotną metodę Monte Carlo oraz algorytmy genetyczne. Następnie opisała stosowane w pracy programy do modelowania i wizualizacji strukturalnego porządku bliskiego zasięgu, tj.: program DISCUS, DIFFEV, KUPLOT z pakietu DIFFUSE autorstwa Th. Proffena i R.B. Nadera oraz wyżej wspomniany program ZODS. Szkoda że autorka nie przeprowadziła analizy porównawczej tych dwóch systemów programów.

Druga część pracy dotyczy przeprowadzonych przez autorkę badań lokalnej struktury dla trzech wybranych kryształów z nieuporządkowaniem planarnym. Tak więc w rozdziale czwartym autorka analizuje nieporządek obsadzeniowy w selenianie $\text{Rb}_2\text{Li}_4(\text{SeO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, który ma budowę warstwową. Już w 1998 roku w INTiBS została przeanalizowana struktura średnia tego związku, jednak nie było wówczas jeszcze możliwości pomiarów ani analizy słabych efektów rentgenowskiego rozpraszania dyfuzyjnego. Autorka więc ponownie zbadała kryształy i przeprowadziła analizę termograwimetryczną tego związku. Monokrystaliczne pomiary dyfrakcyjne zostały tym razem powtórzone przy użyciu detektora CCD, co pozwoliło zarejestrować, równoległe do kierunku c^* , jednowymiarowe smugi rozpraszania dyfuzyjnego, które przecinają płaszczyznę a^*b^* dla wskaźników $h+\frac{1}{2}$, $k+\frac{1}{2}$ spełniających warunki centrowania C dla powiększonej komórki $2a \times 2b \times c$. Rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne wysoko- oraz niskotemperaturowe nie wykazały żadnych zmian w natężeniu rozpraszania dyfuzyjnego, co świadczy o tym, że efekty nieporządku w tym związku są efektami statycznymi. Wychodząc z jednoskośnej struktury średniej ($P2_1/c$) autorka wykazała, że istnieje silna korelacja w płaszczyznach ab , natomiast brak jest korelacji w kierunku c . Przy użyciu programu DISCUS oraz własnych procedur doktorantka pokazała, że najlepszą zgodność pomiędzy niebraggowskimi eksperymentalnymi natężeniami dyfuzyjnymi oraz

natężeniami obliczonymi uzyskuje się dla modelu o jednorodnej mikrodomenowej strukturze lokalnej o domenach składających się z około 1000 komórek elementarnych.

W następnym rozdziale autorka analizuje nieporządek politypowy w siarczanie α -LiNH₄SO₄, którego struktura składa się z prostopadłych do osi c odizolowanych warstw tetraedrów SO₄ oraz LiO₄ ze wspólnymi atomami tlenu. Przyległe warstwy połączone są z atomami azotu grup amonowych poprzez wiązania wodorowe, tworząc strukturę warstwową o grupie przestrzennej Pca2₁. Według pracy P. Tomaszewskiego faza α może występować w sześciu odmianach politypowych. W przeciwieństwie do fazy β -LiNH₄SO₄, która posiada szereg strukturalnych przemian fazowych, odmiana α posiada jedną metastabilną fazę, a jedyna opisana w literaturze przemiana fazowa to nieodwracalne przejście do fazy β . Z pomiarów metodą dyfrakcji proszkowej wynika, że przemiana ta następuje powyżej temperatury 443K. Przeprowadzone w pracy doktorskiej monokrystaliczne pomiary rentgenowskie pokazały, że podobnie jak w poprzednim związku rozpraszanie dyfuzyjne w fazie α -LiNH₄SO₄ nie zmienia się z temperaturą oraz występuje w postaci modulowanych smug biegnących wzdłuż kierunku c^* , które tym razem przechodzą przez refleksy braggowskie (dla nieparzystych wskaźników Millera h oraz dla wszystkich wskaźników k). Modelowanie politypowego nieporządku autorka przeprowadziła przy pomocy programu ZODS stosując metody pseudospinowe, ponieważ są one doskonałym narzędziem do generacji rozmaitych konfiguracji kryształów politypowych. Jako podstawę do modulowania metodą Monte Carlo zastosowała jedno- oraz dwuwymiarowe modele typu Isinga, tj. generowała konfiguracje kryształów dla wybranych wartości parametrów J_i minimalizując energię oddziaływań z sąsiadami. Następnie wyliczała natężenia w przestrzeni odwrotnej i porównywała je z danymi eksperymentalnymi. Symulacje wykazały że rozpraszania dyfuzyjne w kierunku c^* spowodowane są błędami w uporządkowaniu politypowym warstw. Pojedyncze warstwy złożone są z dwóch rodzajów nieskończonych pasów o szerokości $\frac{1}{2}a$, symetrycznie zależnych od siebie, dlatego brak jest rozproszenia dyfuzyjnego dla nieparzystych wskaźników h . Taki model struktury realnej dobrze zgadza się z obserwowanym rozpraszaniem dyfuzyjnym i świadczy o silnych korelacjach atomów w płaszczyźnie ab .

W rozdziale szóstym autorka analizuje nieporządek w niobo-wolframianie rubidu RbNbWO₆ wykorzystując opis modowy. Opis modowy ma tę przewagę nad opisem stosowanym w przypadku poprzednich dwóch związków, że pozwala wyjaśnić złożone reguły wygaszeń towarzyszące przemianie fazowej i wymaga mniejszej liczby parametrów do scharakteryzowania struktury krystalicznej ze złożonymi przesunięciami atomów. Na

początku doktorantka przeprowadziła wstępną analizę składu badanego związku przy pomocy mikrosondy, jak również badała spontaniczną polaryzację, zespoloną przenikalność dielektryczną, możliwość generowania drugiej harmonicznej fali świetlnej oraz temperaturowe rentgenowskie pomiary proszkowe i monokrystaliczne. Badania te potwierdziły, że w temperaturze $T_c=395\text{K}$ występuje odwracalna przemiana fazowa z fazy tetragonalnej o symetrii $I-42d$ do fazy regularnej o symetrii $Fd3m$. Przemianie tej towarzyszy pojawienie się rozpraszania dyfuzyjnego o rzadko spotykanych wygaszeniach. Rozwikłanie przez doktorantkę tej skomplikowanej struktury realnej uważam za najciekawszą i najcenniejszą część pracy doktorskiej.

Rekonstrukcja przestrzeni odwrotnej przy pomocy programu *CrysAlis* wykazała, że tylko w fazie regularnej występują smugi rozpraszania dyfuzyjnego przechodzące przez refleksy braggowskie wzdłuż symetrycznie równoważnych kierunków $\langle 111 \rangle^*$ w przestrzeni odwrotnej, przy czym obserwuje się charakterystyczne wygaszenia smug rozpraszania dyfuzyjnego na płaszczyznach $hh0$. Wskazuje to na korelacje pojawiające się w płaszczyznach $\{111\}$ oraz ich brak pomiędzy tymi płaszczyznami. Symulacje odwrotną metodą Monte Carlo nie pozwoliły odtworzyć skomplikowanego obrazu rozpraszania dyfuzyjnego, ale wskazały na występowanie nieporządku modowego. Dlatego doktorantka zastosowała analizę teorio-grupową oraz program MODY (autorstwa prof. W. Sikory z AGH) dla fazy regularnej o symetrii $Fd3m$. Pozwoliło to wyznaczyć preferowane przez symetrię korelacje pomiędzy kierunkami przesunięć atomów Nb/W, Rb i O ze swoich średnich położzeń. Uwzględnienie tej informacji pozwoliło z sukcesem odtworzyć obraz rozpraszania dyfuzyjnego przy wykorzystaniu programu DISCUS oraz odtworzyć obraz skorelowanego nieporządku tego związku w fazie regularnej. Autorka wnioskuje, że głównym źródłem rozpraszania dyfuzyjnego jest skorelowany nieporządek przesunięciowy atomów Nb/W oraz O zgodny z modem τ_3 . Stosując teorię reprezentacji autorka dodatkowo przedyskutowała mechanizm przejścia fazowego do fazy tetragonalnej.

W podsumowaniu autorka w sposób jasny i zwięzły streszcza uzyskane w pracy wyniki.

Należy podkreślić, że układ pracy jest przejrzysty mimo poruszanych zagadnień, które są trudne i nowe. Wprowadzony przez autorkę opis metod pomiarowych oraz obliczeniowych wskazuje na dobrą ich znajomość i pełne zrozumienie. Autorka wykazała, że dokładne badania niebraggowskich efektów dyfuzyjnych mogą pomóc w zrozumieniu prawdziwej natury skomplikowanych materiałów, co jest niemożliwe analizując średnią strukturę

krystaliczną. Należy jednak pamiętać, że nieodłączną cechą zastosowanej metody jest pewna niejednoznaczność przy interpretacji rentgenowskiego rozpraszania dyfuzyjnego otrzymanego z wgenerowanych konfiguracji kryształów.

W rozprawie znalazłem kilka drobnych błędów drukarskich (np. na str. 60 autorka odwołuje się do niewystępującego w pracy wzoru 5.2) oraz językowych, ale błędy te, jak i zawarte w mojej recenzji uwagi nie obniżają wysokiej oceny tej rozprawy.

Wnioski końcowe.

Wyniki rozprawy doktorskiej Pani magister Doroty Komornickiej wnoszą istotny wkład w badania lokalnej struktury materiałów i zasługują na wysokie uznanie. Z nadmiarem spełniają warunki stawiane w ustawie o stopniach naukowych. Rozprawa doktorska wskazuje na dojrzałość naukową autorki, dużą wiedzę w zakresie prowadzonych badań, jak i dobre przygotowanie w zakresie metod eksperymentalnych i obliczeniowych. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie mgr Doroty Komornickiej do dalszych etapów obrony pracy doktorskiej.

Stawiam także wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani magister Doroty Komornickiej.



Katowice, 2015.10.19

Prof. dr hab. Joachim Kusz