



Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

tel. 61 8695 231, kom. 604 755 712

www.ifmpan.poznan.pl

idzi@ifmpan.poznan.pl

Prof. dr hab. Bogdan Idzikowski

Recenzja „Rozprawy doktorskiej”

mgr. inż. Przemysław Dzięgielewski

„Szkła metaliczne Zr-Cu w warunkach wysokiego ciśnienia”

Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej dotyczy metalicznych układów amorficznych badanych od lat w grupie dr. hab. inż. Jerzego Antonowicza (prof. PW), który posiada znaczące doświadczenie w tym zakresie. Doktorat mgr. inż. Przemysław Dzięgielewski, jest w pewnym sensie kontynuacją i rozszerzeniem tematyki podjętej wcześniej przez Niego w pracy magisterskiej, która również powstała pod opieką obecnego Promotora doktoratu.

Praca magisterska Doktoranta zawiera opis zmian struktury atomowej amorficznych stopów Ce-Al poddanych wysokim ciśnieniom, wykorzystując między innymi wyniki pomiarów EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). Zaowocowało to w roku 2018 publikacją w bardzo dobrym, specjalistycznym czasopiśmie *Journal of Alloys and Compounds*. Odniosę się jeszcze do tej pracy, ponieważ Autor przytacza z niej rysunek w swojej rozprawie doktorskiej (Rysunek 1.9, str. 28) wraz z interpretacją powodów niedopasowania promieni atomowych Ce i Al w funkcji ciśnienia.

Złożoność zmian w strukturze atomowej, które są konsekwencją wpływu zewnętrznego ciśnienia izotropowego, powoduje zmiany w odległościach między atomami, kompresję atomów, zmiany parametrów pola krystalicznego, a tym samym modyfikacje struktury elektronowej. Zmiany te można śledzić metodami zaawansowanych obliczeń *ab initio* i symulacji przy użyciu metod dynamiki molekularnej (MD), potencjałów oddziaływania, teorii funkcjonału gęstości elektronowej (DFT), czy symulacji widm absorpcji promieni X.

Niewątpliwie wykorzystanie detali takich obliczeń w celu interpretacji danych doświadczalnych jest godne wysokiej oceny. Mgr inż. Przemysław Dzięgielewski skutecznie zajął się teoretycznym i doświadczalnym badaniem gęstości stanów elektronowych metodami przykrawędziowej absorpcji rentgenowskiej, stosując techniki spektroskopowe (m.in. EXAFS), z wykorzystaniem źródeł promieniowania rentgenowskiego. Poza tym zastosował

inne techniki pomiarowe takie jak dyfrakcja promieni X (XRD) i jej powierzchniową odmianę SXRD (*Surface X-ray Diffraction*).

Stopy na bazie Zr i Cu są doskonałym układem do badania wpływu wysokich ciśnień na właściwości strukturalne i elektronowe. Obserwuje się wzrost zainteresowania tego typu składami zarówno ze względów poznawczych jak również aplikacyjnych. Wzrasta też liczba niezależnych danych pomiarowych, które można porównać z rezultatami obliczeń. Tak więc dostęp do danych eksperymentalnych i możliwość bezpośredniego skonfrontowania z nimi rezultatów symulacji były powodem powstania pracy doktorskiej, która wpisuje się w dynamicznie rozwijającą się gałąź badań amorficznej struktury stopów metali w warunkach wysokiego ciśnienia.

Rozprawa doktorska „Szkła metaliczne Zr-Cu w warunkach wysokiego ciśnienia” opisuje zmiany strukturalne, a co za tym idzie również zmiany innych właściwości amorficznych układów o stechiometriach $Zr_{67}Cu_{33}$, $Zr_{50}Cu_{50}$ i $Zr_{33}Cu_{67}$, poddanych działaniu hydrostatycznego ciśnienia w zakresie od zera do 100 GPa.

Objętość pracy to 170 stron, zawierających stronę tytułową, podziękowania, streszczenia w języku polskim i angielskim, spis treści. Rozdział pierwszy poprzedzony jest "Wstępem". Najważniejsza część doktoratu została podzielona na trzy części, które w kolejności omówię, podając jednocześnie moje ewentualne uwagi i zastrzeżenia.

Rozdziały pierwszy i drugi stanowią wystarczająco precyzyjny opis właściwości dotyczących struktury atomowej i elektronowej szkieletów metalicznych oraz danych literaturowych na temat wpływu działania wysokich ciśnień na metale nieuporządkowane strukturalnie (podrozdział 1.4). W tym właśnie podrozdziale pojawia się określenie "objętość swobodna". Nie jest jasne czy Autor rozumie ją jako tzw. *free volumes*, czy też wynika ona z dużej różnicy średnic atomowych pierwiastków tworzących stop. Czy te „objętości swobodne” są rozłożone w stopie w miarę jednorodnie? Jaki związek ma ten fakt z "pustkami" Shenga i Bernala, o których Autor wspomina w Rozdziale 1.3 oraz na stronie 132?

Fizyczne rozważania merytoryczne stymuluje Rysunek 1.9. zaczerpnięty z [72] autorstwa P. Dziegielewskiego *et al.*, Pressure-induced transformations in Ce-Al metallic glasses: The role of stiffness of interatomic pairs, *Journal of Alloys and Compounds*, 757:484–488, **2018**, która powstała jako pokłosie pracy magisterskiej (wg WoS ma obecnie dwa niezależne cytowania). Natomiast w krótkim Rozdziale 2, a konkretnie w podrozdziale 2.3, na uwagę zasługuje Rysunek 2.2 i dyskusja na przykładzie Zr o skokowych (gwałtownych) zmianach elektryczności, zmianach wymiarów atomu oraz stanów spinowych elektronów poddanych działaniu wysokich ciśnień.

W krótkim Rozdziale 3 (niespełna sześć stron) klarownie przedstawione są najważniejsze dane literaturowe o właściwościach stopów Zr-Cu, uzasadnienie wyboru stechiometrii (2:1, 1:1, 1:2), jak również sformułowane są najważniejsze hipotezy badawcze.

Rozdziały czwarty (zbyt obszerny, bardzo podręcznikowy) i piąty (krótki, też niespełna sześć stron), zawierają opisy wykorzystanych metod obliczeniowych w oparciu o dynamikę molekularną, teorię funkcjonału gęstości oraz technik analizy danych, jak również podstawowe informacje na temat rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej.

W Rozdziale szóstym, najważniejszym, znajdujemy wyniki badań i analizę rezultatów przeprowadzonych symulacji oraz porównanie z wynikami pomiarów, w tym również rentgenowskiej spektroskopii. Konstrukcja tego rozdziału nie jest optymalna (uzasadnienie w dalszej części recenzji).

W podrozdziale 6.1 zamieszczono porównanie wyników symulacji dynamiki molekularnej z eksperymentem opisanym w pracy Promotora i współautorów [57], bez współautorstwa Doktoranta (J. Antonowicz *et al.*, Atomic-level mechanism of elastic deformation in the Zr-Cu metallic glass, *Physical Review B*, 93(14):144115, 2016) oraz wyników z pracy [40] P. Dziegielewskiego *et al.*, High pressure atomic structure of Zr-Cu metallic glass *via* EXAFS spectroscopy and molecular dynamics simulations, *High Pressure Research*, 40:54–64, 2020 (wg WoS ma obecnie już dwa cytowania). Publikacja [40], w której Doktorant jest pierwszym autorem, poszerza interpretację wyników z pracy [57] w oparciu o wyniki symulacji dynamiki molekularnej.

Dwuskładnikowy związek międzymetaliczny Zr_2Cu , opisany w obu tych pracach, krystalizuje w strukturze tetragonalnej (minimum energii swobodnej). Zmierzone widma EXAFS (krawędź Cu-K) dla stopu o składzie $Zr_{67}Cu_{33}$ (stechiometria 2:1) oraz dla teoretycznego modelu klastra o symetrii ikosaedru są zgodne, w przeciwieństwie do wysymulowanego widma EXAFS dla struktury tetragonalnej. Obserwacja ta jest kluczowa i tłumaczy dlaczego stopy Zr-Cu w szerokim zakresie składów łatwo ulegają zeszkleniu, bez konieczności stosowania takich pierwiastków jak B czy Si (*glass formers*) w celu zapewnienia amorfizacji stopów z dużą zawartością metali przejściowych (np. $Fe_{80}B_{20}$).

Kolejny podrozdział 6.2 zawiera wyniki badań struktur atomowych (opis dla trzech składów: $Zr_{67}Cu_{33}$, $Zr_{50}Cu_{50}$ i $Zr_{33}Cu_{67}$) i następnie ich struktur elektronowych (w tej samej kolejności). Przejrzyściej dla Czytelnika byłoby gdyby dla każdego składu najpierw opisać uporządkowanie atomowe i następnie wpływ zmian tego uporządkowania pod wpływem ciśnienia na gęstości elektronowe oraz na inne właściwości fizyczne.

Podrozdział 6.3 to porównywanie właściwości i dyskusja wyników. Ta część pracy dowodzi, że zarówno dobór składów jak również metod pomiarowych i obliczeniowych była właściwa i pozwala mi w końcowej części recenzji bez trudu wymienić najważniejsze osiągnięcia Doktoranta.

I jest jeszcze dwustronicowy Rozdział siódmy zawierający podsumowanie. Dysertacja kończy się wykazem skrótów i symboli, spisem grantów obliczeniowych, niezbędnych do wykonania obliczeń, oraz "Bibliografią", zawierającą 207 pozycji.

Wyniki własne z ich dyskusją i podsumowaniem opisane są na 63 stronach. Wg mnie, aby zachować właściwe proporcje objętości rozprawy, całość nie powinna przekraczać 126 stron (proporcje 1:1, lub więcej na korzyść wyników własnych). Szczegółowe opisy niektórych metod teoretycznych mogą być użyte w skrypcie dla studentów (do weryfikacji pod tym kątem Rozdział 4).

Za najważniejsze rezultaty dysertacji uważam: (i) zaobserwowano, że amorficznych stopach Zr-Cu ciśnienie powoduje porządkowanie się atomów w ikosaedryczne klastry, (ii) od około 50 GPa zaczyna uwidaczniać się skracanie par Zr-Zr, a liczba takich par wraz z ciśnieniem wzrasta (prawdopodobna przyczyna to zmiana elektroujemności Zr), (iii) pod wpływem rosnącego ciśnienia wiązania metaliczne zmieniają się w wiązania o charakterze kowalencyjnym (podobieństwo do efektów powodowanych zwiększaniem zawartości Cu w stopie). Stwierdzam, że uzyskano bardzo dużą zgodność wyników opartych o stosowane teorii z danymi doświadczalnymi, między innymi dlatego, że konfiguracje atomowe z dynamiki molekularnej używano do określenia DOS.

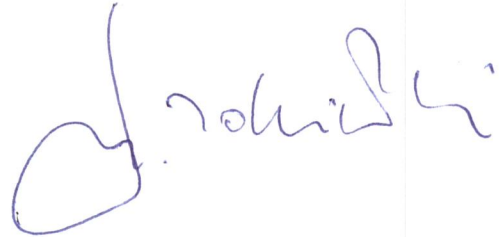
Praca napisana jest poprawną polszczyzną, przedstawiane wnioski są logicznie i dobrze udokumentowane. Autor nie ustrzegł się jednak pewnych pomyłek i nieścisłości, których nie będę wymieniał, bo nie mają znaczenia dla wartości całości opracowania.

Podsumowując stwierdzam, że rezultaty badań Doktoranta przyczyniają się do zrozumienia mikroskopowych mechanizmów zachodzących podczas modyfikacji struktury atomowej szkieletów metalicznych pod wpływem wysokich ciśnień oraz ścisłego związku tych zmian ze zmianami struktury elektronowej.

Doktorant posiadał umiejętność stosowania różnych modeli zarówno czysto teoretycznych, jak również empirycznych (nie tylko dotyczących struktury atomowej, ale również struktury elektronowej) dla pogłębionej interpretacji danych doświadczalnych.

Przedstawiona mi do oceny dysertacja doktorska mgr. inż. Przemysława Dziegielewskiego spełnia wymagania Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z 14 marca 2003 roku (z późniejszymi modyfikacjami), jak również inne o rozporządzenia ministerialne, dotyczące awansów naukowych. Wnoszę zatem o kontynuację kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań, dnia 06.10.2021

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'D. Dziegielewski', is written over the date. The signature is stylized and cursive.