



Instytut Fizyki

Polska Akademia Nauk

Institute of Physics

Polish Academy of Sciences

Warszawa, 7.09.2021

dr hab. inż. Anna Wolska
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32/46
PL-02-668 Warszawa

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Przemysława Dzięgielewskiego
pt. *Szklą metaliczne Zr-Cu w warunkach wysokiego ciśnienia*

Rozprawa doktorska mgr. inż. Przemysława Dzięgielewskiego pt. "Szklą metaliczne Zr-Cu w warunkach wysokiego ciśnienia" została przygotowana na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Jerzego Antonowicza. Praca poświęcona jest zagadnieniom związanym ze zmianami struktury szkieł metalicznych w warunkach wysokiego ciśnienia.

Rozprawa doktorska liczy 170 stron. Składa się z krótkiego wstępu, siedmiu właściwych rozdziałów, wykazu skrótów i symboli, spisu grantów obliczeniowych wykorzystanych w badaniach oraz bibliografii. Praca poprzedzona jest streszczeniem w języku polskim i angielskim.

Rozdział pierwszy zawiera podstawowe informacje o szklach metalicznych. Autor opisuje tu termodynamiczne i kinetyczne przyczyny powstawania szkieł oraz ich podstawowe właściwości. Omawia również modele strukturalne, które mogą być stosowane do opisu szkieł metalicznych. Opisuje na podstawie literatury, oraz własnych wcześniejszych badań innych związków, efekty wpływu wysokiego ciśnienia na strukturę szkieł metalicznych.

Rozdział drugi zawiera podstawowe informacje na temat struktury elektronowej, wiązań chemicznych w szklach metalicznych, jak również omawia wpływ ciśnienia na strukturę elektronową.

W rozdziale trzecim autor przedstawił wybrane właściwości stopów Zr-Cu, na podstawie literatury z ostatnich 50 lat. Podsumował wyniki dotychczasowych prac dotyczących badanych związków. Nakreślił także hipotezę badawczą, której weryfikacja następuje w dalszej części pracy.

Rozdziały czwarty i piąty zawierają opis metod badawczych. W rozdziale czwartym autor krótko odniósł się do kilku metod eksperymentalnych, które nie były wykorzystane w pracy. Skupił się natomiast na absorpcji promieniowania rentgenowskiego. Opisał podstawy fizyczne oraz krótko przybliżył sposób pomiaru widm absorpcyjnych w warunkach wysokiego ciśnienia. Większą część rozdziału autor poświęcił opisowi metod obliczeniowych wykorzystanych w pracy oraz metodom opisu struktury atomowej i elektronowej. Wprowadził pojęcia, które zostały wykorzystane w dalszej analizie. W rozdziale piątym autor opisał sposób konstrukcji modelu wykorzystanego w symulacjach, jak również przyjęte założenia i parametry.

W rozdziale szóstym autor przedstawił wyniki uzyskane dla poszczególnych stopów oraz dyskusję tych wyników. Doktorant wykonał symulacje widm EXAFS dla stopu $Zr_{67}Cu_{33}$ w zakresie ciśnień odpowiadającym wynikom eksperymentalnym, czyli od 0 do 38 GPa. Porównanie danych eksperymentalnych i wyników symulacji pozwoliło na wybór odpowiednich parametrów symulacji. Następnie autor wykorzystał te informacje do wykonania symulacji dla stopów o różnej zawartości procentowej badanych pierwiastków: $Zr_{67}Cu_{33}$, $Zr_{50}Cu_{50}$ i $Zr_{33}Cu_{67}$ w zakresie ciśnień od 0 do 100 GPa

W rozdziale siódmym znajduje się podsumowanie rezultatów badań opisanych w rozdziale szóstym.

Doktorant dokładnie zapoznał się z literaturą dotyczącą przedmiotu prowadzonych przez niego badań. Spis literatury zawiera 207 pozycji. Najstarsze cytowane prace pochodzą z połowy ubiegłego wieku, najnowsze zaś są z bieżącego roku.

Zgodnie z Web of Science doktorant jest autorem 2 prac opublikowanych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej. Jedna praca pochodzi z 2018 roku i ma 3 cytowania, druga (z 2020 roku) była cytowana 2 razy.

P. Dziegielewski, J. Antonowicz, A. Pietnoczka, O. Mathon, S. Pascarelli, I. Kantor, T. Shinmei, T. Irifune, "Pressure-induced transformations in Ce-Al metallic glasses: The role of stiffness of interatomic pairs" *Journal of Alloys and Compounds* 757 (2018) 484

P. Dziegielewski, O. Mathon, I. Kantor, S. Pascarelli, T. Shinmei, T. Irifune, J. Antonowicz, "High pressure atomic structure of Zr–Cu metallic glass via EXAFS spectroscopy and molecular dynamics simulations" High Pressure Research 40 (2020) 54

Praca w High Pressure Research dotyczy bezpośrednio wyników badań wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej. Doktorant uzyskał również granty obliczeniowe umożliwiające wykorzystanie zasobów klastrów obliczeniowych do wykonywania symulacji.

W swojej rozprawie doktorant wysunął hipotezę, że nie tylko zmiana położenia atomów, ale także zmiana struktury elektronowej stopu spowodowana wysokim ciśnieniem jest odpowiedzialna za obserwowane (czy też przewidywane teoretycznie) zmiany strukturalne. W celu sprawdzenia tej hipotezy doktorant wykorzystał odpowiednie metody badawcze, eksperymentalne i teoretyczne. Punktem wyjścia były dane z pomiarów absorpcji promieniowania synchrotronowego dla zakresu ciśnień od 0 do 38 GPa dla szkła o składzie $Zr_{67}Cu_{33}$. Umożliwiły one sprawdzenie poprawności wykorzystanych metod obliczeniowych i wybór właściwych parametrów symulacji. Natomiast pozostała część wyników, dla trzech rozważanych stopów i zakresu ciśnień od 0 do 100 GPa, pochodzi z symulacji dynamiki molekularnej i obliczeń *ab initio*.

Doktorant bardzo dokładnie przeanalizował zmiany struktury atomowej szkieletu metalicznych Zr-Cu spowodowane wpływem wysokiego ciśnienia dla stopów o trzech różnych składach: $Zr_{67}Cu_{33}$, $Zr_{50}Cu_{50}$ oraz $Zr_{33}Cu_{67}$. W ciśnieniu 50 GPa dla wszystkich stopów doktorant zaobserwował zmianę w lokalnej strukturze atomowej, czego efektem jest powstawanie par Zr-Zr o znacząco skróconej odległości, których liczba rośnie w przybliżeniu liniowo z dalszym wzrostem ciśnienia. Zaobserwował, że lokalna struktura atomowa ulega porządkowaniu wokół atomów Cu w struktury o symetrii ikosaedru, podczas gdy uporządkowanie wokół atomów Zr maleje. Doktorant przeanalizował również zmiany struktury elektronowej pod wpływem ciśnienia. Podobnie jak w przypadku struktury atomowej, wyraźnie różnice pojawiają się w ciśnieniu 50 GPa, co koresponduje ze zmianą stanu ładunkowego atomów Zr. Analiza wyników symulacji pozwoliła także na powiązanie zmian w strukturze elektronowej z mechaniczną sztywnością stopów.

Pewien niedosyt budzi fakt, że dane eksperymentalne wykorzystane są w tak niewielkim zakresie, tzn. tylko dla jednego stopu i dla ograniczonego zakresu ciśnień. Ciekawym byłoby poznanie opinii doktoranta na temat możliwości przeprowadzenia eksperymentów w zakresie ciśnień, w którym następuje zmiana struktury i obserwuje się powstawanie skróconych par Zr-Zr. Przyszłą, że z ogromnym zainteresowaniem powitałabym pracę doświadczalną potwierdzającą przewidziane teoretycznie efekty.

Cennym wynikiem są obliczenia gęstości stanów. Obliczenia populacji ładunków przypadające na poszczególne stany dają ważną informację o transferze ładunku w danym ciśnieniu. Transfer

ładunku do stanów d Zr w wysokich ciśnieniach wydaje się niewątpliwy, jednakże czytelnik miałby może lepsze wyobrażenie o stopniu niedoskonałości metody obliczeniowej, gdyby przy wartościach podane był zakresy niepewności.

Doktorant wykazał się dużą starannością przy przygotowywaniu pracy. Tekst jest napisany ładnym poprawnym językiem, praktycznie nie zdarzają się literówki. Mam jednak zastrzeżenia do rys. 6.6 na stronie 94. Grubość linii na wykresach jest niewystarczająca. W obecnej postaci wykresy są prawie nieczytelne. Biorąc pod uwagę, że na kolejnych tego typu wykresach grubość linii jest odpowiednia, przyjmuję, że jest to przeoczenie edytorskie.

Na stronie 116 autor analizuje wpływ wysokiego ciśnienia na kształt funkcji rozkładu par dla $Zr_{33}Cu_{67}$ w obszarze drugiego maksimum. Odnosi się przy tym także do pozostałych dwóch stopów, twierdząc że opisywany efekt jest najbardziej wyraźny w tym przypadku. Czytelnikowi jednak trudno to ocenić na zamieszczonym zestawie wykresów, zwłaszcza umieszczonych na różnych stronach. Warto by było dodać tutaj jeszcze jeden wykres, gdzie bezpośrednio porównane byłyby rozkłady np. dla skrajnych wartości ciśnienia dla wszystkich trzech stopów.

Powyższe uwagi nie umniejszają wartości naukowej pracy. Doktorant wykazał się ogólną wiedzą teoretyczną w zakresie prowadzonych badań. Pokazał, że potrafi metodycznie podejść do zagadnienia i samodzielnie rozwiązać oryginalny problem naukowy. Potrafi też w logiczny sposób opisać swoje badania. Co ważne, zdaje sobie sprawę z ograniczeń symulacji teoretycznych i w miarę możliwości stara się skonfrontować je z wynikami eksperymentalnymi.

Stwierdzam, że przedstawiona praca doktorska mgr. inż. Przemysława Dziegielewskiego spełnia ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim (Ustawa z dnia 14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, wraz z późniejszymi zmianami) i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr. inż. Przemysława Dziegielewskiego do dalszych etapów procedury doktorskiej.

Anna Wolska

dr hab. inż. Anna Wolska