

Recenzja Pracy Doktorskiej
mgr inż. Radosława Strzałki pt.
Zastosowanie metod statystycznych do opisu struktury kwazikryształów
ikozaedrycznych.

Ocena ogólna

Praca doktorska pana mgr inż. Radosława Strzałki pt. „Zastosowanie metod statystycznych do opisu struktury kwazikryształów ikozaedrycznych” wykonana została na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie pod kierunkiem prof. dr hab. Janusza Wolnego. W tytule rozprawy jest podstawowy cel pracy: zastosowanie metod statystycznych do opisu struktury w układach aperiodycznych, a w szczególności wykorzystanie tych metod do oznaczenia struktury krystalicznej kwazikryształów ikozaedrycznych. Cel postawiony przez autora rozprawy leży w podstawowym nurcie badań prowadzonych przez zespół prof. dr hab. J. Wolnego. Wyniki rozprawy doktorskiej mgr inż. R. Strzałki są kolejnym krokiem na drodze oznaczenia struktury krystalicznej kwazikryształów ikozaedrycznych

Znanym faktem jest, że obrazy dyfrakcyjne kwazikryształów mają tak samo ostre piki dyfrakcyjne jak obrazy periodycznych kryształów posiadających symetrię translacyjną. Kwazikryształy mogą być aperiodyczne w trzech wymiarach jak to ma miejsce w przypadku kwazikryształów o symetrii ikosaedru lub mogą być aperiodyczne tylko w warstwach, które są ułożone periodycznie. Ten ostatni przypadek obejmuje kwazikryształy aksjalne o symetrii dekalgonalnej. Odzyskanie informacji o specyficznym uporządkowaniu atomów zawartej w obrazie dyfrakcyjnym kwazikryształów jest samo w sobie ambitnym zadaniem.

Aperiodyczność prowadzi w przypadku kwazikryształów do załamania klasycznego podejścia do oznaczenia struktury atomowej, w tym także pojęcia komórki elementarnej. Ze względu na brak periodyczności w trzech wymiarach nie jest możliwy tradycyjny sposób opisu struktury kwazikryształów. Struktura atomowa w tym opisie jest modelowana za pomocą powierzchni atomowych i otrzymywana poprzez rzutowanie z wielu wymiarów.

Rozprawa doktorska składa się z dwóch części. Pierwsza część (58 stron) podzielona została na 4 rozdziały: pierwszy rozdział zawiera wprowadzenie, drugi rozdział dotyczy metody statystycznej zastosowanej do oznaczenia struktury atomowej kwazikryształów, trzeci rozdział poświęcony został omówieniu wyników związanych z oznaczeniem czynnika struktury kwazikryształów, czwarty rozdział zawiera wyniki oznaczeń struktury kwazikryształów ikozeadrycznych. Pierwsza część zawiera w zakończeniu bibliografię liczącą 138 pozycje literaturowe oraz dodatek zawierający opis dorobku naukowego mgr inż. Radosława Strzałki. Dorobek naukowy obejmuje 11 publikacji i 33 wystąpienia konferencyjne (formie posterów, wystąpień ustnych i zaproszonych wykładów).

Mgr inż. Radosław Strzałka brał udział w realizacji 3 projektów badawczych:

_ Grant MNiSW, nr 3264/B/H03/2011/40,

_ Grant NCaN w ramach konkursu OPUS, nr UMO-2013/11/B/ST3/03787,

_ Grant NCN w ramach konkursu PRELUDIUM, nr UMO-2014/13/N/ST3/03776:

Odbył także staże zagraniczne:

- na Uniwersytecie Hokkaido w Sapporo, Japonia - 07.01.- 20.03.2014;

- w Słowackiej Akademii Nauk w Bratysławie, Słowacja - 01.02.-31.05.2015;

Druga część rozprawy obejmuje 7 publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym w języku angielskim i będących podstawą rozprawy doktorskiej.

A.1. J. Wolny, B. Kozakowski, P. Kuczera, L. Pytlik, R. Strzałka, What periodicities can be found in diffraction patterns of quasicrystals?, *Acta Crystallographica A* 70 (2014) 181-185.

A.2. J. Wolny, P. Kuczera, R. Strzałka, Periodically distributed objects with quasicrystalline diffraction pattern, *Applied Physics Letters* 106 (2015) 131905.

A.3. J. Wolny, I. Bugański, R. Strzałka, Diffraction pattern of modulated structures described by Bessel functions, manuskrypt przygotowany do publikacji.

A.4. J. Wolny, B. Kozakowski, P. Kuczera, R. Strzałka, A. Wnuk, Real space structure factor for different quasicrystals, *Israel Journal of Chemistry* 51 (2011) 1275-1291.

A.5. R. Strzałka, J. Wolny, P. Kuczera, The choice of vector basis for Ammann Tiling in a context of the Average Unit Cell, *Aperiodic Crystals*, edited by S. Schmid, R.L. Withers & R. Lifshitz, pp. 203-210. Dordrecht, Heidelberg: Springer Science&Business Media 2013.

A.6. R. Strzałka, J. Wolny, Structure model for icosahedral quasicrystal based on Ammann tiling, *Acta Physica Polonica A* 126 (2014) 585-588.

A.7. R. Strzałka, I. Bugański, J. Wolny, Structure factor for an icosahedral quasicrystal within a statistical approach, *Acta Crystallographica A* 71 (2015) 279-290.

W trzech publikacjach autor rozprawy jest pierwszym autorem .

Ocena rozprawy

Zasadniczym celem analizy strukturalnej kwazikryształów jest stworzenie modelu, który można udokładnić w oparciu o dane eksperymentalne. Dane eksperymentalne mogą

być zebrane w pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej, neutronowej lub elektronowej. Schemat udokładniania struktury kwazikryształów jest taki sam jak w przypadku struktur periodycznych, niestety w strukturze atomowej kwazikryształów nie da się wyróżnić komórki elementarnej.

Najczęściej stosowanym podejściem w modelowaniu kwazikryształów jest opis wielowymiarowy. Zakłada on przywrócenie periodyczności struktury poprzez zwiększenie wymiaru przestrzeni. Opis taki, znany wcześniej dla struktur niewspółmiernie modulowanych (przestrzeń $D+3$ wymiarowe), został przeniesiony na grunt kwazikryształów. Kwazikryształy ikozaedryczne odzyskują periodyczność w sześciu wymiarach. Model wielowymiarowy zakłada sześciowymiarową komórkę elementarną sieci regularnej

Rozwiązania struktury przy użyciu modeli wielowymiarowych nie są w pełni rzeczywiste i mało przydatne z punktu widzenia zastosowań. Trudności oznaczenia gęstości atomowej w przestrzeni fizycznej sprawia, że nie mamy pełnej informacji o strukturze.

W rozprawie autor pracy zaproponował alternatywny sposób opisu kwazikryształów ikozaedrycznych, oparty na metodzie statystycznej z wykorzystaniem średniej komórki elementarnej. Autor szczegółowo przedstawia wszelkie aspekty podejścia statystycznego do kwazikryształów ikozaedrycznych modelowanych za pomocą pokrycia Ammanna (prostego pokrycia ikozaedrycznego). Średnią komórkę elementarną definiuje się jako statystyczny rozkład rzutów pozycji atomowych rzeczywistej struktury względem węzłów pewnej periodycznej sieci referencyjnej.

W pracy przedyskutowano matematyczne właściwości średniej komórki elementarnej dla modelowego kwazikryształu ikozaedrycznego. Dużym osiągnięciem jest wyprowadzenie formuły na czynnik strukturalny dla dowolnej dekoracji atomowej jednostek strukturalnych w pokryciu Ammanna i potwierdzenie jego poprawności.

Podstawowym celem pracy było stworzenie modelu kwazikryształów ikozaedrycznych oraz uogólnienie metody statystycznej na inne typy struktur jak periodyczne aproksymanty, struktury modulowane aż do kwazikryształów.

W pracy A1 autorzy prezentują analizę pików dyfrakcyjnych w przestrzeni odwrotnej kwazikryształów, których obrazy dyfrakcyjne składają się wyłącznie z serii pików periodycznie położonych w przestrzeni wektora falowego. Z kolei natężenia pików dyfrakcyjnych definiują funkcję obwiedni, wspólną dla wszystkich pików. Transformata Fouriera tej obwiedni daje średnią komórkę elementarną określoną w sposób statystyczny (czyli odtworzenie średniej komórki wprost z obrazu dyfrakcyjnego).

Najważniejszym wynikiem pracy A2 jest pokazanie, że dwumodalna transformata Fouriera może być stosowana dla komórek średnich w kwazikryształach, w strukturach niewspółmiernie modulowanych, aż do periodycznych aproksymant.

Ważnym wynikiem pracy A3 jest między innymi pokazanie podobieństw pomiędzy strukturami harmonicznie modulowanymi i kwazikryształami.

Publikacja A4 jest częścią monografii „Aperiodic Crystals” i jest przeglądową pracą dotyczącą właściwości średniej komórki i niedekorowanego pokrycia Ammanna. Kolejne publikacje A5, A6 i A7 zawierają rozważania i obliczenia dotyczące czynnika struktury dla kwazikryształów w przestrzeni fizycznej. Zwłaszcza w publikacji A6 autor prezentuje pełniejszą postać czynnika struktury dla niedekorowanej sieci Ammanna. W tej pracy prze dyskutowano po raz pierwszy sposób uogólnienia modelu na dowolną dekorację atomową.

Publikacja A7 jest rozwinięciem prac nad czynnikiem struktury dla modelowej struktury kwazikrystalicznej typu ikosaedru. Autor wyprowadził finalny wzór na czynnik struktury dekorowanej (formuła 3.2).

W kolejnym części tego rozdziału autor prezentuje nieopublikowane wyniki dotyczące zastosowania formuły na czynnik struktury (3.2) dla schematu prostej dekoracji. Rozpatrzono czysto modelowe dekoracje atomowe dla dwu układów:

i. dekoracja trójatomowa (typu Al-Pd-Mn lub Al-Cu-{Fe,Li}): atomy ciężkie (Pd/Cu) w wierzchołkach, atomy lekkie (Al) na krawędziach, atomy pośrednie (Mn/Fe) lub atomy Li na przekątnej wydłużonego romboedru;

ii. dekoracja dwuatomowa (typu Cd-Yb): atomy lżejsze (Cd) w wierzchołkach i na krawędziach, atomy ciężkie (Yb) na długiej przekątnej.

W oparciu o analityczną postać czynnika struktury obliczono obrazy dyfrakcyjne dla pięciu przypadków dekoracji. Wyprowadzony czynnik struktury daje realistyczne obrazy dyfrakcyjne.

Ostatni rozdział rozpraw zawiera wyniki otrzymane przez autora w trakcie pobytu na Uniwersytecie Hokkaido oraz w Instytucie Fizyki Słowackiej Akademii Nauk w Bratysławie. Wyniki z Hokkaido dotyczą badań lokalnego otoczenia centrów klastrów w modelu kwazikryształu Cd-Yb [106]. W modelu tym klastry atomowe są centrowane w węzłach sieci 12-krotnej zaproponowanej przez Henleya. Sieć ta jest generowana przez powierzchnie atomowe o kształcie wielościanu typu T_{12} . Wyniki z Bratysławy zawierają analizę modelu Katza-Gratiasa dla serii aproksymant wygenerowanych na bazie struktur ikozaedrycznych poddanych naprężeniu fazonowym. W rozprawie jedyna wzmianka dotycząca fazonowego

czynnika Debye'a-Wallera podana jest w rozdziale 1.2. W formule na czynnik struktury (wzór 3.2) autor nie uwzględnia tego czynnika.

Podsumowanie

Najważniejszym osiągnięciem rozprawy jest stworzenie modelu struktury ikozaedrycznej w przestrzeni fizycznej jako alternatywy dla powszechnie używanych modeli wielowymiarowych. Jest to pierwsze tak obszerne i pełne opracowanie dotyczące zastosowania metody statystycznej do opisu kwazikryształów ikozaedrycznych.

Nowatorskim podejściem do modelowania struktur aperiodycznych jest metoda statystyczna z wykorzystaniem koncepcji średniej komórki elementarnej. Średnia komórka elementarna tworzy się jako statystyczny rozkład rzutów pozycji atomowych rzeczywistej struktury względem węzłów wybranej periodycznej sieci referencyjnej. Modelowanie struktury atomowej w podejściu statystycznym ogranicza się do modelowania tego rozkładu w przestrzeni fizycznej.

Metoda średniej komórki elementarnej w ujęciu statystycznym posłużyła do wyprowadzenia przez autora analitycznej formuły na czynnik struktury kwazikryształu ikozaedrycznego modelowanego przy pomocy pokrycia Ammanna. Wyprowadzony czynnik struktury uwzględnia możliwość dowolnej dekoracji atomowej kwazisieci.

Recenzowana rozprawa doktorska zawiera nowe wyniki dotyczące udokładnienia specyficznego uporządkowania atomów w strukturze kwazikryształów ikozaedrycznych. Materiał ten został przejrzysto przedstawiony, a otrzymane oryginalne i bardzo wartościowe wyniki zostały opublikowane w 7 publikacjach. Wyniki te były także przedstawiane na konferencjach specjalistycznych. Z tego względu oceniam rozprawę bardzo wysoko i proponuję jej wyróżnienie. Doktorant prezentuje w niej bardzo dobry warsztat badawczy oraz krytyczną analizę własnych wyników.

Część I rozprawy omawiająca otrzymane wyniki napisana została mimo bardzo trudnej problematyki jasno i przejrzysto. Publikacje przedstawione w II części rozprawy są zwarte tematycznie i w pełni prezentują wyniki dotyczące zastosowania metod statystycznych do opisu struktur kwazikryształów ikozaedrycznych.

Wniosek końcowy

Praca doktorska pana mgr inż. Radosława Strzałki pt. „Zastosowanie metod statystycznych do opisu struktury kwazikryształów ikozaedrycznych” zawiera oryginalne oraz cenne wyniki naukowe, które zostały zaprezentowane w 7 publikacjach w czasopismach o biegu międzynarodowym. Stwierdzam, że spełnia ona całkowicie warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie pana mgr inż. Radosława Strzałki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Proponuję także wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Radosława Strzałki.

Wrocław 2015.09.15



Prof. dr hab. Adam Pietraszko.

Uzasadnienie wyróżnienia.

Rozprawa doktorska mgr inż. Radosława Strzałki zawiera nowe wyniki dotyczące zastosowania metod statystycznych do opisu struktur kwazikryształów ikozaedrycznych. Autor rozprawy zastosował nowatorskie podejście oparte na średniej komórce i sieciach referencyjnych do oznaczenia struktur układów aperiodycznych.

Dorobek naukowy autora w tym 11 publikacji, 33 wystąpienia konferencyjne, udział w 3 projektach badawczych oraz wyniki uzyskane na 2 stażach zagranicznych oceniam bardzo wysoko.

W związku z powyższym występuję o wyróżnienie rozprawy mgr inż. R. Strzałki.

Wrocław 2015.09.15



Prof. dr hab. Adam Pietraszko.