



Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
we Wrocławiu

Adres Instytutu: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław
Tel. 71 3435021
REGON: 0326109

Adres pocztowy: P.Nr 1410, 50-950 Wrocław 2
Fax: 71 3441029
Konto: BGK 74 1130 1033 0018 8183 0720 0002

E-mail: intibs@int.pan.wroc.pl
Website: <http://www.int.pan.wroc.pl>
NIP: 896-00-07-258

Prof. dr hab. Marek Wołczyr
Oddział Badań Strukturalnych
INTiBS PAN
Wrocław

Wrocław, 24 września 2018 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Macieja Chodynia
pt. „Uogólniony zbiór Penrose’a w analizie strukturalnej
kwazikryształów dekalgonalnych”**

Walter Steurer w swojej publikacji z końca 2017 r. (*Acta Cryst.* A74, 2018, 1–11) pisze, że choć od momentu ukazania się pierwszej publikacji o kwazikryształach – w roku 1984 – minęły 34 lata, i jesteśmy bogatsi o ok. 11 000 prac poświęconych tym materiałom, to liczba struktur rozwiązanych w sposób zadowalający wynosi ok. 20, co stanowi mniej niż połowę liczby wszystkich znanych stabilnych kwazikryształów (ok. 50). Jedną z trudności w ilościowym udokładnieniu struktur kwazikryształów jest określenie uporządkowania dalekiego zasięgu, a więc wybór konkretnego *tilingu* opisującego analizowany kwazikryształ.

Mgr inż. Maciej Chodyń przedstawił do recenzji rozprawę doktorską poświęconą próbie uzyskania nowych możliwości obliczeniowych pomocnych w udokładnieniu struktur kwazikryształów dekalgonalnych. Za cel pracy postawił sobie wykorzystanie tzw. uogólnionego zbioru Penrose’a do opisu *tilingu*, wyprowadzenie wzoru na czynnik struktury dowolnie dekorowanego uogólnionego zbioru Penrose’a, i wreszcie zastosowanie go w udokładnieniu struktury konkretnego kwazikryścia. Cel ten w dużym stopniu z sukcesem zrealizował.

Rozprawa została przygotowana w postaci maszynopisu i opiera się na przynajmniej dwóch publikacjach Doktoranta z jego dorobku publikacyjnego liczącego ogółem 5 pozycji. Rozprawa składa się (zgodnie z numeracją rozdziałów zastosowaną w maszynopisie):

0. ze wstępu zawierającego bardzo krótkie wprowadzenie do problematyki kwazikryształów i ich opisu przy pomocy zbioru Penrose'a, a także prezentującą motywację Doktoranta i cel pracy (4 strony),
1. z rozdziału omawiającego podejście do konstrukcji i opisu teoretycznego kwazikryształu jednowymiarowego zbudowanego w oparciu o ciąg Fibonacciego, w tym opis przy pomocy komórki średniej (11 stron),
2. z rozdziału opisującego *tiling* przy pomocy rombów zbioru Penrose'a, konstrukcję zbioru metodą *cut-and-project* poprzez rzutowanie 5-wymiarowej sieci regularnej na dwuwymiarową przestrzeń fizyczną oraz wyprowadzenie formuły na czynnik struktury nieudekorowanego zbioru Penrose'a (20 stron),
3. z rozdziału wprowadzającego uogólniony zbiór Penrose'a (8 stron)
4. z rozdziału opisującego sposób wyprowadzenia wzoru na czynnik struktury dowolnie dekorowanego uogólnionego zbioru Penrose'a i weryfikującego numerycznie poprawność uzyskanej formuły (10 stron),
5. z krótkiego rozdziału opisującego konieczne modyfikacje wzoru uzyskanego w rozdziale 4, by stał się użyteczny w procedurze udokładnienia struktury (3 strony),
6. z przeglądu literaturowego dotychczasowych wyników udokładnienia struktur kwazikryształów dekalgonalnych zawierającego krótkie informacje o 6 ważnych pracach z tej dziedziny (3 strony),
7. z rozdziału opisującego udokładnienie struktury kwazikryształu $Al_{62}Cu_{18}Rh_{20}$, z zastosowaniem procedury zaproponowanej przez Doktoranta (11 stron),
8. z 2-stronicowego podsumowania pracy,
9. z listy cytowanych prac zawierającej 31 pozycji z lat 1974 – 2015.

Duża część rozprawy to tradycyjny „wstęp teoretyczny”. Należą do niego rozdziały 1, 2, 3 oraz 6. Część ta stanowi dobre wprowadzenie do problematyki kwazikryształów dekalgonalnych; oparta jest na wiedzy zaczerpniętej z literatury, choć Doktorant prezentuje tutaj także wyniki obliczeń przeprowadzonych napisanymi przez siebie programami komputerowymi i przygotowuje grunt do rozwinięcia opisu teoretycznego na uogólniony zbiór Penrose'a. Wyniki prac własnych opisane są w rozdziałach 4, 5 i 7.

Rozprawa jest napisana w sposób zwięzły, dość poprawnym językiem, który jednak pogarsza się w miarę wzrostu numeru strony, osiągając w rozdziałach 6 i 7 poziom upoważniający recenzenta do wyrażenia swojego krytycyzmu. O kilku dostrzeżonych przeze mnie uchybieniach w tym względzie napiszę wyliczając błędy szczegółowe. Można natomiast pochwalić pracę za liczne, dobrze dobrane i efektowne ilustracje.

Niewątpliwie, istotą prezentowanej dysertacji jest przedstawiona w rozdziałach 3, 4 i 5 ścieżka prowadząca od opisu właściwości uogólnionego zbioru Penrose'a do wzoru na czynnik struktury dla dowolnej jego dekoracji. Jest to oryginalne osiągnięcie Doktoranta, opublikowane po raz pierwszy w jego pracy z 2015 r. poprzedzonej pracą dotyczącą zbioru nieudekorowanego z 2014 r. Uogólniony zbiór Penrose'a jest w istocie nieskończonym zbiorem możliwych *tilingów* dekadagonalnych, dla których charakter uporządkowania dalekiego zasięgu zmienia się w zależności od parametru s przyjmującego wartości z przedziału $[0, 1)$. Zastosowanie tego formalizmu w procesie udokładnienia struktury może pomóc pokonać jeden z poważnych problemów w analizie strukturalnej kwazikryształów: trudności z wyborem właściwego *tilingu* definiującego dalekozasięgowy porządek kwazikryształu.

Doktorant wykazał się niewątpliwą sprawnością matematyczną wyprowadzając złożone wzory na czynnik struktury uogólnionego zbioru Penrose'a w formalizmie średniej komórki elementarnej, i przystosowując go zastosowania w udokładnieniu struktur. Ostatecznym testem na jego poprawność jest efektywność procesu udokładnienia opisana w rozdziale 7. Doktorant pokusił się jednak o wstępne sprawdzenie poprawności otrzymanego wzoru. Uczynił to na dwa sposoby: (i) porównał natężenia pików dyfrakcyjnych obliczonych metodą średniej komórki elementarnej dla różnych wartości s z wartościami otrzymanymi metodą wielowymiarową, dla rombów dekorowanych w wierzchołkach, uzyskując zgodność wyników; (ii) porównał intensywności obliczone dla nieudekorowanego zbioru Penrose'a i zbioru uogólnionego otrzymując identyczne wartości intensywności dla $s = 0$. Przy okazji sprawdził jak zmieniają się intensywności refleksów ze zmianą parametru s , obserwując niewielkie, lecz dostrzegalne ich zmiany, prowadzące do obniżenia symetrii klasy Lauego z $10/mmm$ do $10/m$.

Jak napisałem powyżej kluczową częścią dysertacji jest udokładnienie struktury kwazikryształu $Al_{62}Cu_{18}Rh_{20}$. Mam pretensje do Doktoranta, że dość pobieżnie opisał cały proces. Nie dowiadujemy się bowiem, czy analizowany kryształ, to ten sam egzemplarz, który zmierzony i opisany został w pracy Kuczery, Wolnego i Steurera z 2012 r. Czy Doktorant zmierzył go ponownie, czy użył zbioru danych z tamtej publikacji? Brakuje mi w tym rozdziale (lub w dodatku do dysertacji) tabeli zawierającej komplet danych dotyczących eksperymentu i udokładnienia, analogicznej do tabeli 1 z wyżej cytowanej pracy.

Autor używa w procesie udokładnienia *interior-point-algorithm*, podając co prawda odnośniki literaturowe do niego, lecz nie informując nieobebranego czytelnika, choćby pobieżnie, o jego istocie i sposobie implementacji.

Proces udokładnienia jest prowadzony w 5 krokach. Nie wszystkie z nich są jednakowo wyczerpująco opisane, co utrudnia ocenę uzyskanych wyników. Przyjrzyjmy się im kolejno.

- (i) Jako modelu wyjściowego używa Doktorant danych strukturalnych opublikowanych w pracy Kuczery, Wolnego i Steurera z 2012 r. otrzymanych przy zastosowaniu rombowego zbioru Penrose'a. Pierwszym krokiem obliczeniowym jest udokładnienie parametru s przy zablokowanych pozostałych parametrach strukturalnych. Czynniki rozbieżności obniża się z 6.88% do 6.64%.
- (ii) Drugim krokiem obliczeniowym było uwolnienie pozycyjnych parametrów atomowych. Czynniki rozbieżności obniżył się do 6.37%, lecz rozkład atomów na nowej powierzchni atomowej (pojawiającej się w uogólnionym zbiorze Penrose'a) okazał się нефизyczny.
- (iii) Krok trzeci, zablokowanie położenia atomów na powierzchniach poza „nową” powierzchnią, również nie poprawił sytuacji.
- (iv) W kroku czwartym Doktorant próbował lepiej dobrać parametry algorytmu udokładniającego, ale i to nie doprowadziło do usunięcia zjawiska grupowania się atomów na „nowej” powierzchni atomowej.
- (v) W konsekwencji, Doktorant zdecydował się na jedną wspólną dekorację dla wszystkich rombów, która następnie została zastosowana do udokładnienia struktury do wartości czynnika rozbieżności wynoszącej 6.52%.

Już na podstawie powyższego pobieżnego opisu widać, jak trudną procedurą jest proces udokładnienia struktury kwazikryształu, który w przypadku klasycznych monokryształów jest procedurą przebiegającą zazwyczaj gładko. Doktorant zdaje sobie sprawę z przyczyn napotkanych trudności. Wymienia wśród nich:

- (i) „zbytnie uproszczenie parametru dopasowania”. Czy Doktorant ma na myśli czynniki rozbieżności R zdefiniowany w wyrażeniu (81)? Jeśli tak, to ma częściowo rację, choć chodzi tu zapewne o funkcję minimalizowaną, determinującą zbieżność udokładnienia, która w pracy Kuczery, Wolnego i Steurera (2012) realizuje ideę optymalizacji Pareto (wielokryterialnej) zawierając oprócz ważonego czynnika R , również dodatkowe dwa parametry zapewniające fizykalność rozwiązań. I tu pytanie do Doktoranta: dlaczego nie zastosował takiej właśnie funkcji?
- (ii) „brak więzów na odległości międzyatomowe i na współczynniki obsadzenia zapewniające poprawną stechiometrię kryształu”. Problem ten może zostać rozwiązany w sposób opisany powyżej, ale można też wprowadzić więzy w sposób arbitralny. Jak widzi Doktorant implementację takich więzów w zastosowanym algorytmie? Który ze sposobów wydaje Mu się lepszy?

Analizując otrzymaną strukturę udokładnionego kwazikryształu Doktorant zwraca uwagę, że spełnione są reguły przylegania rombów, za wyjątkiem tych z „nowej” powierzchni atomowej. Żeby doprowadzić do ich poprawnego łączenia się, należy zaprojektować dla nich nową dekorację, przynajmniej na krawędziach łączących je z resztą struktury. Czy Doktorant ma pomysł na taką dekorację?

Na zakończenie kilka rozmaitych, mniej istotnych uwag i spostrzeżeń poczynionych przeze mnie podczas lektury rozprawy, w tym wykaz niektórych zauważonych przeze mnie błędów językowych, które nie powinny pojawić się w tekście rozprawy doktorskiej. Wykaz przedstawię w bardzo skrótovej, telegraficznej formie:

- na stronie 9 Doktorant pisze: „współczesne mikroskopy elektronowe są pomocne, jednak nawet najwyższej jakości zdjęcia przedstawiają jedynie mały fragment struktury, nie pozwalając na jednoznaczne określenie całej struktury”. Uważam to stwierdzenie za niezbyt trafne, bo cóż szkodziłoby operatorowi mikroskopu przesunąć próbkę i uzyskać wtedy obraz dowolnie dużego obszaru kwazikryształu. Może powody są jednak inne?
- w bogato ilustrowanym rozdziale 7, opisującym przebieg udokładnienia, Doktorant zamieszcza rysunki 7.11 i 7.12, ale nie komentuje ich w tekście;
- Autor używa słowa ikozaedr pisanego przez z, podczas gdy Słownik Języka Polskiego PWN zaleca pisownie z literą s – ikosaedr;
- zgodnie z zasadami polskiej pisowni piszemy: wyżejwymiarowy, a nie wyżej wymiarowy; niefizyczny, zamiast nie fizyczny; na skutek zamiast na wskutek; międzyatomowy zamiast między atomowy;
- w kilku miejscach błędnie użyty jest rzeczownik ilość, zamiast liczba, kiedy chodzi o liczbę policzalnych obiektów;
- Autor popełnia sporo błędów terminologicznych. Powinno być: parametr sieci zamiast stała sieci, regularny zamiast kubiczny, nadstruktura zamiast superstruktura, monokryształ zamiast pojedynczy kryształ; czynnik R zamiast współczynnik R -factor; rozszczerzone pozycje z obsadzeniem ułamkowym zamiast split positions; skład zamiast kompozycja; klasa Lauego zamiast symetria Lauego;
- całość się zazwyczaj oblicza, a nie wykonuje; natomiast wzoru się nie oblicza, a wyprowadza.

Metody analizy strukturalnej kwazikryształów są wciąż dalekie od rutyny, co zasadniczo różni tę dyscyplinę od konwencjonalnej analizy strukturalnej monokryształów, zwłaszcza monokryształów nieorganicznych lub małowcząsteczkowych. Dlatego, dostrzegając te trudności, sądzę że do oceny wyników analizy strukturalnej kwazikryształów należy przykładać nieco inną miarę. Prace nad badaniami kwazikryształów wymagają znacznej wiedzy krystalograficznej, zdolności matematycznych i sprawności numerycznej, a przede wszystkim wyobraźni. Doktorant wykazał się wszystkimi wymienionymi cechami, i choć praca pozostawia pewien niedosyt – nie dostajemy w pełni dopracowanej i opublikowanej struktury udokładnianego kwazikryształu – to w perspektywie dalszej pracy naukowej Doktoranta można się spodziewać domknięcia podjętego przez Niego problemu.

Reasumując: rozprawa doktorska mgr. inż. Macieja Chodynia jest solidnie wykonaną pracą teoretyczną z dziedziny analizy strukturalnej kwazikryształów, dostarczającą i testującą rozszerzone podejście do opisu kwazikryształów dekalonalnych. Prace Doktoranta zostały opublikowane w bardzo dobrych lub dobrych czasopismach fizycznych bądź krystalograficznych. Nie ulega więc dla mnie wątpliwości, że Autor wypełnił wymagania merytoryczne stawiane rozprawom doktorskim. Dostrzeżone i opisane przeze mnie uchybienia i niedoskonałości dysertacji w niewielkim stopniu ważą na ogólnie pozytywnej jej ocenie.

Mogę zatem stwierdzić, że przedłożona mi do recenzji praca spełnia warunki określone w art. 13 ustawy z dnia 14 III 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003, nr 65, poz. 595 z późn. zm.) oraz w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 I 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261). Zgodnie więc z przyjętym trybem postępowania wynikającym z art. 33 pkt. 1 ustawy z dnia 18 III 2011 r. o zmianie ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym*, ustawy o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw (Dz. U. 2011, nr 84, poz. 455) **pozytywnie oceniam rozprawę doktorską mgr. inż. Macieja Chodynia i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Prof. dr hab. Marek Wołczyr