

Warszawa, 27 czerwca 2023 r.

Prof. dr hab. Radosław Przeniosło
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytetu Warszawskiego

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. Ilii Smirnova
pt. "Morphology evolution in mono- and bimetallic FCC nanoarticles"**

Rozprawa jest poświęcona opisowi struktury krystalicznej nanokryształów złota oraz nanokryształów zbudowanych ze złota i platyny. Iliia Smirnov zaproponował i przedstawił model dyfrakcji rentgenowskiej dla wielozbliźniaczonych domen (tzw. MDXRD – multidomain X-ray diffraction) i zastosował go do opisu struktury krystalicznej nanokryształów złota oraz złota i platyny w stanie as-prep, tj. zaraz po wytworzeniu. Zastosował także ten model do opisu zmian struktury krystalicznej nanokryształów Au oraz Au+Pt wywołanych przez czynniki zewnętrzne, m. in. wygrzewanie oraz oświetlanie intensywną wiązką promieni X.

Praca została napisana w języku angielskim, ma przejrzystą i poprawną konstrukcję. Składa się z trzech rozdziałów oraz zakończenia. Pierwszy rozdział zawiera informacje wstępne, drugi opisuje materiały i metody badawcze, a trzeci przedstawia zasadnicze wyniki badawcze. Na końcu pracy znajduje się syntetyczne trzy-stronicowe zakończenie i podsumowanie. Praca jest napisana poprawnym językiem, tekst dobrze się czyta. Nie ma uchybień w rysunkach ani w tabelach, a sposób przedstawienia wyników jest przyjazny dla czytelnika.

Autor przeprowadził badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej stosując zarówno dyfraktometry laboratoryjne jak i źródło promieniowania synchrotronowego, tj. beamline P62SAXSMAT w ośrodku DESY w Hamburgu gdzie wykonywał pomiary dyfrakcji (WAXS) oraz małokątowego rozpraszania promieni X (SAXS). Badania dyfrakcyjne zostały uzupełnione badaniami mikroskopii elektronowej TEM oraz spektroskopii fluorescencji XRF. Ponadto Autor prowadził modelowe obliczenia struktury oraz własności fizycznych modelowych nanokryształów z użyciem potencjału m.in. typu Suttona-Chena. Iliia Smirnov prowadził też obliczenia dynamiki molekularnej w celu scharakteryzowania struktury nanokryształów w pobliżu stanu równowagi – tj. po zrelaksowaniu naprężeń.

Rozpocznę ocenę rozprawy od tego co jest moim zdaniem najważniejszym jej wynikiem, a mianowicie od wprowadzenia modeli MDXRD (multidomain X-ray diffraction). Autor wykonał obliczenia dla zbioru wielu nanokryształów zarówno przed- i po- procesie relaksacji naprężeń. Badał zależność stosunku wysokości pików (peak height) $H(220)/H(111)$ od szerokości tych pików. Z przeprowadzonej analizy wyprowadził empiryczną formułę na

średnią liczbę domen w zależności od szerokości połówkowej piku (220) oraz stosunku $H(220)/H(111)$ (wzory 26 i 27). Następnie pokazał, że dla układu kubo-oktaedru (CUB), ikosaedru (ICO) oraz dekaedru (DEC) można zaproponować empiryczną formułę wiążącą rozmiar nanokryształu z rozmiarem wyznaczonym z przybliżonego wzoru Scherrera (wzór 28). Uzyskane formuły zostały wyprowadzone przy założeniu współlistnienia wielu domen w nanokryształach. Zaproponowana metoda została sprawdzona dla nanokryształów złota stabilizowanych różnymi substancjami $Au@SiO_2$ oraz $Au@PVP$ jak i dla układu bimetalicznego $AuPt@SiO_2$. Przeprowadzone badania wykazały skuteczność tej metody co zostało opublikowane w artykule w czasopiśmie *Nanoscale* (w którym Ilia Smirnov jest pierwszym autorem).

W dalszych częściach pracy Autor opisał zblźniaczenia wywołane przez wakansje (vacancy driven twinning). Głównym wynikiem było tu pokazanie, że dla wakansji zajmujących poniżej 13% objętości próbki brak wzrostu liczby domen, natomiast powyżej 13% liczba domen zaczyna rosnać liniowo z objętością wakansji. Autor przedstawił badania dla kilku różnych układów podlegających wygrzewaniu oraz oświetlaniu intensywną wiązką promieni X. Zaobserwowane procesy zblźniaczania oraz wzrostu liczby domen opisywane metodą MDXRD są w niezłej zgodności z wynikami obserwacji metodą TEM oraz SAXS.

Z powinności recenzenta postarałem się poszukać mankamentów i wskazać na pewne niedociągnięcia w rozprawie.

W rozdziale 1 na Rys. 2c Autor przedstawia obliczone obrazy dyfrakcyjne dla różnych kształtów nanokryształów zaznaczając linie kolorem a także symbolami. Rozmieszczenie symboli (ok. jeden na pik) sugeruje, że to oznaczenie a nie wskazanie punktu z obliczoną wartością funkcji. Autor w całej rozprawie pokazał wiele obliczonych obrazów dyfrakcyjnych ale nie podał jaki wybrał krok kątowy 2θ .

W rozdziale 1 wspomniany jest program OVITO. Widać że jest to istotne narzędzie które Autor stosował w wielu przykładach w całej rozprawie. Niestety brakuje wzmianki na czym oparte jest działanie tego programu a także jakie są jego dane wejściowe i wyjściowe?

W podrozdziale 2.2.6. na str. 28 brak informacji jaka była długość fali w pomiarach WAXS i SAXS na linii światła P62SAXSMAT. W publikacji [34] podano energię fotonu 11.555 keV ale czy to poprawna wartość?

W podrozdziale 3.2.2.1 na str. 67 podany jest rozmiar 'silica spheres' w próbce $Au@PVP@SiO_2$ jako 422.4 nm. Skąd znana jest ta wartość i jak ją wyznaczono? Skąd taka dokładność? Jak analizowano wynik SAXS dla $Au@PVP@SiO_2$? Jak udało się oddzielić w analizie sygnału SAXS wkłady nanokryształów Au od wkładów kulek SiO_2 ?

W podrozdziale 3.2.3.3 pokazane są wyniki dla 'Low X-ray beam flux' oraz '0.43-High X-ray beam flux'. Czy można prosić o wyjaśnienie jak szacowano natężenie wiązki? Skąd liczba 0.43? Jaka jest w przybliżeniu proporcja natężenia low-flux do high-flux? Jaki był zakres kątowy pomiarów WAXS? Czy wykorzystano wysoki strumień promieniowania synchrotronowego do pomiarów w szerszym zakresie ($\sin\Theta/\lambda$) tj. czy udało się rozszerzyć wyniki uzyskane przy użyciu dyfraktometru laboratoryjnego?

W podrozdziale 3.2.3.3 Autor pokazuje na wykresach m. in. liczbę domen co sugeruje że zastosował model MDXRD do danych WAXS z promieniowania synchrotronowego. W rozprawie brakuje opisu jak to zostało wykonane? Czy wystarczyło zastosować te same formuły co dla dyfraktometrów laboratoryjnych? Czy tylko dopasować nowe wartości parametrów? Czy były z tym jakieś szczególne problemy?

Lista referencji jest przygotowana niestarannie. W niektórych referencjach są tylko inicjały imienia Autorów w innych pełne imiona. Kolejność imienia i nazwiska często zmienia się po pierwszym Autorze np. [24] Kaszkur Zbigniew and Ilia Smirnov. Rok czasem w nawiasie, czasem pogrubiony.

Przedstawione powyżej uwagi krytyczne nie umniejszają mojej dobrej opinii o całości rozprawy. Moim zdaniem rozprawa Ilii Smirnova przedstawia opis badań struktury nanokryształów złota oraz złota i platyny w sposób dogłębny i szczegółowy. Autor zastosował nowoczesne narzędzia badawcze i wykonał analizy zgodnie z zasadami sztuki. Uważam, że rozprawa przedstawia badania na wysokim poziomie i spełnia wszystkie wymogi formalne więc wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Radosław Przeniosło