



Prof. dr hab. Krzysztof W. Wojciechowski

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

kwk@ifmpan.poznan.pl

ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej, którą przedstawił Pan mgr Dung Nguyen Trong i zatytułował po polsku **Symulacje numeryczne właściwości strukturalnych, mechanicznych i magnetycznych niektórych nanoukładów**,

po angielsku *Numerical Simulations on structural, mechanical and magnetic properties of some Nano systems*,

a którą zaakceptował jej Promotor, Pan Prof. UZ dr hab. Van Cao Long

Napisana po angielsku rozprawa, którą przedstawił Pan mgr Dung Nguyen Trong dotyczy symulacji komputerowych kilku bardzo uproszczonych, choć nietrywialnych modeli fizycznych dwu- i trójwymiarowych. Praca liczy 181 stron. Po stronie tytułowej znajdujemy stronę z podziękowaniami. Są one warte osobnego komentarza, ale o tym później. Dalej następują:

- o dwustronicowy spis treści (bez numerów stron w wersji wydrukowanej!) i pusta strona zatytułowana „References”,
- o pięciostronicowy spis rysunków – jest ich razem 60,
- o jedna strona ze spisem tabel – jest ich razem 22,
- o preambuła na trzech stronach,
- o cztery rozdziały – od strony piętnastej do strony numer 157,
- o jednostronicowy spis prac wchodzących w skład rozprawy – jest ich 9,
- o dwustronicowy spis innych prac Doktoranta – jest ich 12 i nie jest jasne, czy są to wszystkie prace autora rozprawy,
- o a na końcu odnośniki (str.161-181) – nie więcej niż 249, choć ostatni ma numer 252.

Zanim przejdę do omówienia samej pracy chciałbym wspomnieć o kilku sprawach, które mnie bardzo niemile zaskoczyły. Po pierwsze, tekst jest tak trudno zrozumieć, że jego czytanie zajmuje wprost niewiarygodną ilość czasu. Odnoszę wrażenie, że – poza nielicznymi fragmentami – język pracy nie został przez nikogo sprawdzony. Po drugie, muszę podkreślić, że praca jest napisana bardzo niedbale. W wielu miejscach brakuje spacji, przecinki są wstawiane niezgodnie z regułami, a w b. wielu wzorach są błędy. Po trzecie, odnośniki zostały przygotowane bardzo niestarannie. Mamy, między innymi, do czynienia z różnymi stylami cytatów. Nie uniknięto też ich powtórzeń, czego przykładem są odnośniki [238] i [247]. Co niezwykle, w pracy znaleźć można nawet odnośniki „puste” – przykładem są odnośniki [158] i [159]. Stąd właśnie wynika, że numer ostatniego odnośnika jest większy niż liczba rzeczywiście zacytowanych prac. Autor nie sprawdził także poprawności pisowni nazwisk – już w pierwszym odnośniku zamiast laureata nagrody Nobla, Roberta A. Millikana, wymieniony jest jakiś R. A. Milikian. Po czwarte, rysunki i tabele są często nieczytelne, a ich opisy nie są wyczerpujące. Po piąte, w pracy nie znalazłem spisu oznaczeń. Po szóste, nie znalazłem też życiorysu naukowego lub spisu wystąpień konferencyjnych Autora, co jest istotne dla oceny dorobku.

Jeśli chodzi o miłe zaskoczenie, to z załączonego w pracy doktorskiej spisu publikacji wynika, że Doktorant jest współautorem przynajmniej 21 prac opublikowanych w okresie ostatnich czterech lat w czasopismach z tzw. Listy Filadelfijskiej. Jest to wynik imponujący!

Cel, metody, zakres i układ rozprawy doktorskiej naszkicowano w preambule. Celem pracy jest poznanie mikrostruktury, właściwości mechanicznych i magnetycznych niektórych nanoukładów metodami symulacji komputerowych, a mianowicie:

- zbadanie właściwości mikrostrukturalnych, przemian fazowych i krystalizacji miedzi Cu, stopów typu NiAu, CuAu, FeNiCo, nanocząstek CuNi oraz tlenków typu SiO₂ i Fe₂O₃,
- zbadanie właściwości mechanicznych cienkich warstw epoksydowych i właściwości magnetycznych cienkich warstw Fe₂O₃.

Choć nie są to cele, które mogą „porazić” czytelnika swoją oryginalnością lub znaczeniem, to – moim zdaniem – ich właściwa realizacja powinna wystarczyć do uzyskania stopnia doktora.

Na wspomniane wyżej „metody symulacyjne” – zdaniem Doktoranta – składać się mają:

- symulacje za pomocą modeli fizycznych o takich samych cechach jak odpowiadający im rzeczywisty materiał,
- badania cech mikrostrukturalnych metodą dynamiki molekularnej (MD) – analizowane są tutaj: radialna funkcja rozkładu, energia, rozmiary układu, liczba koordynacyjna (dla materiałów tlenkowych) i sąsiedztwo (w celu określenia liczby jednostek strukturalnych w materiałach metalicznych, materiałach nanocząsteczkowych i materiałach stopowych),
- badanie właściwości mechanicznych (odkształcenia i naprężenia) cienkiej warstwy epoksydowej i właściwości magnetycznych (wypada tu wytknąć, że Doktorant pisze o „*magnetic properties such as entropy*”) oraz temperatury Néela przejścia fazowego w cienkiej warstwie Fe₂O₃ za pomocą metody Monte Carlo, choć Doktorant pisze o „*Mote Carlo method*” (str.13).

Muszę tutaj podkreślić, że nie jest dla mnie jasne, czy dla którejkolwiek metody stosowanej w pracy program symulacyjny został napisany przez Doktoranta samodzielnie lub prawie samodzielnie. Mam wrażenie, że Doktorant korzystał wyłącznie z gotowego oprogramowania i jego praca sprowadzała się głównie do opracowywania rezultatów tak przeprowadzonych symulacji.

Doktorant pisze też o:

- porównywaniu wyników modeli z wcześniejszymi eksperymentami i wynikami symulacji, aby potwierdzić, że wyniki są odpowiednie – domyślam się, że chodzi o ich poprawność, a jako swoje podejście w procesie badawczym Doktorant proponuje:
- rozsądne wykorzystanie rzeczywistych wyników eksperymentów, symulacji opublikowanych wcześniej przez innych autorów w celu optymalizacji modelu oraz analizy i oceny wyników.

Doktorant wspomina również znaczenie naukowe swojej pracy, która:

- ma być pracą pół-empiryczną dotyczącą technologii wytwarzania materiałów kompozytowych umożliwiających pogłębioną analizę właściwości materiałów i możliwości ich zastosowania.

Doktorant pisze także (choć - ze względu na bardzo nieprecyzyjny lub niepoprawny język - bardzo trudno „się tego doczytać”), że:

- praca ma zarówno wartość z punktu widzenia badań podstawowych, jak i wartość implementacyjną – możliwość zastosowania wyników w praktyce,
- tematyka badawcza w tej pracy dotyczy zastosowania nanokompozytów magnetycznych w urządzeniach chłodniczych i zastosowaniach biomedycznych,
- a wyniki badań ujawniają istotny wpływ rozmiaru układu na temperaturę przejścia fazowego Néela.

Jeśli chodzi o układ rozprawy doktorskiej, to – jak wspomniałem wcześniej – jest ona podzielona na 4 rozdziały:

- rozdział I przedstawia symulacje numeryczne jako nowy kierunek we współczesnej nauce,

- rozdział II dotyczy badanych struktur trójwymiarowych,
- rozdział III dotyczy badanych dwuwymiarowych nanostruktur – cienkich warstw lub b. cienkich warstw (filmów),
- rozdział IV zawiera wnioski końcowe i sugestie dalszych badań.

Na zakończenie Doktorant wymienia 9 prac stanowiących podstawę recenzowanej rozprawy doktorskiej, w których jego wkład jest niezaprzeczalnie wiodący, a które opublikowano w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym o dość wysokim IF. Prezentuje też zestawienie 12 innych prac, w przynajmniej części których – jak można sprawdzić – wkład Doktoranta jest również istotny.

Przejdę teraz do zwięzłego omówienia zawartości poszczególnych rozdziałów, a przy okazji będę wskazywał (w sposób b. skrótowy) różne niedoskonałości pracy. Swoje uwagi, pytania i komentarze będę zaznaczał symbolem ● na początku linii. Dla szczególnie ważnych spraw symbol ten będzie miał kolor czerwony ●.

Rozdział pierwszy stanowi wstęp do tematyki rozprawy. Widać w nim wyraźnie, że Doktorant uważa symulacje komputerowe za nowy kierunek we współczesnej nauce i tak je opisuje. Muszę tu zauważyć, że podobny punkt widzenia popularny był w Polsce ponad 30 lat temu, kiedy powstawały u nas centra superkomputerowe. (Na marginesie dodam, że w krajach Europy Zachodniej i USA taki punkt widzenia był popularny około dekadę lub półtorej dekady wcześniej.) Od tamtych czasów powszechnie uważa się u nas, że symulacje komputerowe stanowią trzeci, oprócz doświadczenia i teorii, sposób badania otaczającego nas świata, co dla Doktoranta wydawało się prawdopodobnie czymś nieoczywistym. Doktorant szkicuje w tym rozdziale stosowane przez siebie w publikacjach metody obliczeniowe: *ab initio*, dynamikę molekularną (MD) i metodę Monte Carlo (MC). Próbuje też, choć – moim zdaniem – niezbyt skutecznie, naszkicować niektóre pojęcia i techniki, jakie stosuje w pracy. W szczególności szkicuje metodę Verleta i metodę *predictor-corrector* rozwiązywania równań ruchu, wspomina o sposobach charakteryzacji struktur lokalnych, szkicuje radialną funkcję dystrybucyjną, Píše też o temperaturze, ciśnieniu, równowadze, temperaturze Néela, potencjale Lennarda-Jonesa (LJ), polach siłowych, warunkach brzegowych, lokalizacji przejść fazowych, krystalizacji itd. Niestety, dla nieorientowanego w dziedzinie czytelnika, wspomniane w tym rozdziale pojęcia pozostają równie (nie)zrozumiałe zarówno przed i po jego przeczytaniu. Zmuszony jestem też zauważyć, że nie jest dla mnie oczywiste, czy jest to tylko wina fatalnego języka pracy! Autor rozprawy doktorskiej nawiązuje także do prac Millikana, Landaua i Feynmanna, ale nawiązania te, w kontekście dość elementarnych modeli badanych przez Doktoranta, są dla mnie zupełnie niezrozumiałe. Zaakcentować tu muszę, że w przypadku MC Doktorant nie wie, że

- warunek równowagi mikroskopowej (równanie 1.9 na stronie 23) nie jest warunkiem koniecznym, lecz warunkiem dostatecznym jej działania! Stawia to pod znakiem zapytania zrozumienie tej metody przez Doktoranta.

Wiele równań jest niepoprawnych – tylko niektóre przykłady, to:

- 1.10 (nie jest to prawda),
- 1.35 („*specific heat capacity C*” to ciepło właściwe na jednostkę masy, ale we wzorze tym brak masy),
- 1.48 (jest prawdą tylko przy pewnych założeniach na temat oddziaływań),
- 1.49 (drugi człon rozwinięcia to prędkość, a nie położenie),
- 1.95 (implikuje, że $S(k)=I$).

Wiele formuł jest niejasnych – tylko niektóre przykłady, to:

- 1.5 (o co tu chodzi?),
- 1.12 (o co tu chodzi?),

- 1.31 (o co tu chodzi?),
- 1.33 (nie podano, co oznacza H i co to jest za układ z takimi wartościami energii),
- 1.45 (dlaczego $\mu=0.34$?),
- 1.47 (czym jest „strain stress”?).

Niepoprawne lub niezrozumiałe są też niektóre stwierdzenia, rysunki lub schematy blokowe stosowanych metod. W szczególności:

- niejasne są relacje między metodami na rys. 1.1,
- błędny jest algorytm Metropolis na rys.1.3,
- nie wiadomo po co jest rys.1.5,
- w tabeli 1.2 zamiast „atomic number” powinno być „number of atoms”,
- rysunki 1.11, 1.13, 1.19 są niezrozumiałe,
- a wyjaśnienia dotyczące rys.1.17 stawiają pod znakiem zapytania rozumienie przez Doktoranta metod charakteryzowania mikrostruktur („microstructural units”) w badanych układach.
- Podobne wątpliwości można mieć do rysunku 1.18 i dyskusji tamże.
- Schemat blokowy MD w Tabeli 1.4 nie jest poprawny.
- Gdyby nie fakt, że mamy do czynienia z rozprawą doktorską, to więcej niż ... zabawne byłoby zdanie (str.33) „*One must be very careful when analyzing the results, often mistakenly thinking that an important phenomenon has been discovered, but in fact, it is only for calculation error.*”
- W algorytmie Verleta nie występuje „Leaf-frog” (str.35), lecz „leapfrog”.
- Jest dla mnie zupełnie niezrozumiałe, po co Doktorant próbuje opisać metody „predictor-corrector” skoro nie pisze o tym, co jest dla takich metod kluczowe (str. 36).
- Szkoda, że Doktorant nie podał, dla jakiej wartości odległości potencjał LJ ma minimum.
- Nie jest prawdą (str.39, linia 2 pod wzorami 1.65), że „*i is atomic density*”.
- Zdecydowanie niezrozumiałe i niepoważnie brzmi fragment tekstu (str.41) „*Boundary conditioning is a simulation technique used to induce periodic repeatability in the surface layer to give the microstructure of a material periodicity, and is used to suppress surface effects (e.g., surface effects). size effect, surface effect) caused. So the question arises why nanomaterials have to eliminate surface effects or size effects, but what about bulk materials?*”.
- Szokująco brzmią pierwsze zdania w paragrafach dotyczących ciśnienia i układów termodynamicznych na str.45.
- Jest b. wiele literówek: „materail”, „differentce”, „metan material Cu”, „oxit materials”, „with mass mi and momentum pi”,

Są też w pracy miejsca, które trudno określić inaczej jak, po prostu ... słodkie. Przykładami są rysunki 1.8 i 1.9, na których widzimy, odpowiednio, jeden pusty sześciąt i osiem pustych sześciątów. Kiedy czytałem to po raz pierwszy, to (znając poczucie humoru Promotora pracy) zastanawiałem się, czy to wszystko na pewno jest ... na serio.

Rozdział drugi dotyczy modeli układów trójwymiarowych (3D). Umieszczenie takich modeli przed modelami dwuwymiarowymi (2D), które zdecydowanie łatwiej obrazować i którym poświęcono rozdział następny (trzeci), może się wydać trochę zaskakujące, ale czytelnika, który przebrnął już przez rozdział pierwszy recenzowanej pracy, trudno cokolwiek zaskoczyć. Na marginesie pozwolę sobie tu zauważyć, że ponieważ znam szeroką wiedzę Promotora recenzowanej pracy, w pierwszej chwili przyszło mi do głowy, iż dyskusja układów 2D jest poprzedzona dyskusją układów 3D z tego powodu, że Autor rozprawy zdaje sobie sprawę z komplikacji wynikających z (braku) dalekozasięgowego porządku w układach

2D, co wiąże się z fundamentalnymi pracami, których autorami byli Berezinskii, Kosterlitz, Thoules, Nelson, Halperin, Young i inni. Choć świadczyłoby to bardzo dobrze o rozległości wiedzy Doktoranta, to w recenzowanej pracy doktorskiej nie znalazłem, niestety, żadnych informacji na rzecz potwierdzenia takiego przypuszczenia. Rozdział ten zaczyna się od uwag ogólnych na temat badanych w nim za pomocą MD metali (Cu), stopów (NiAu, CuAu, FeNiCo) i tlenków (SiO_2 i Fe_2O_3). Wspomniane badania dotyczą materiałów w formie objętościowej (*bulk*). Jednak Doktorant badał też materiały w formie nanocząstek (CuNi). Do charakteryzowania badanych struktur Doktorant używał głównie radialnej funkcji dystrybucyjnej. Wspomina także o analizie struktur lokalnych w poszukiwaniu lokalnych struktur kubicznych powierzchniowo centrowanych (FCC), heksagonalnych (HCP), przestrzennie centrowanych (BCC) i „amorficznych” (AMOR). Wypada mi tu zauważyć, że w pracy nie znalazłem (w postaci jawnej) informacji o tym w jaki sposób te lokalne struktury wyznaczano. Doktorant badał też długości „wiązań” i kąty pomiędzy nimi. Badał też energię i jej zależność temperaturową dla symulowanych układów, a na podstawie tych zależności temperaturowych próbował lokalizować temperatury topnienia i zeszklenia tych układów. Doktorant badał również wpływ ciśnienia na symulowane modele. Należy dodać, że w tlenkach SiO_2 i Fe_2O_3 badane były liczby jednostek strukturalnych, odpowiednio, SiO_4 , SiO_5 i SiO_6 oraz FeO_4 , FeO_5 i FeO_6 , a także (i) zależność ich liczby, (ii) długości wiązań oraz (iii) kątów między wiązaniami w symulowanych układach od temperatury i ciśnienia. Badania te mają – moim zdaniem – charakter podobny do dawnych badań prowadzonych w botanice. Wniosek ten wyciągam z faktu, że nie znalazłem w pracy ani głębszego wyjaśnienia celu tych badań, ani interpretacji otrzymanych wyników.

Uwagi do rozdziału drugiego mam następujące:

- Co doktorant chciał przekazać czytelnikowi pisząc na str. 67: *“When the structure of the material changes from metal, alloy, or oxide materials to nanomaterials, their microstructural properties are almost unchanged, but their properties have a big change, for example the shape from a cube to a sphere.”* ?
- Doktorant pisze (str.68) *“the oxide material is made of 01 Si metal element”*, choć krzem jest półmetalem (*“metalloid”*). Można tu, przy okazji, zapytać o to, co Doktorant miał na myśli pisząc zdanie: *“Three-dimensional (3D) structural materials have the form of a cube, called metal materials if they contains 01 metal such as Cu, whereas alloy materials are materials made of 02 or more metals such as NiAu, CuAu, FeNiCo, the oxide material is made of 01 Si metal element (or 01 Fe metal component) with 01 O component for creating SiO_2 and Fe_2O_3 oxide materials, and nanomaterials are made up of 02 metals as CuNi.”*
- Czy Doktorant może wyjaśnić dlaczego na rys.2.2 widzimy, że tylko 183 atomy Cu mają otoczenie FCC w układzie 2916 atomów tejże miedzi symulowanych w temperaturze 300K? Przecież: (i) miedź topnieje w temperaturze ponad 1000K, (ii) struktura krystalograficzna miedzi to FCC, a (iii) symulacje prowadzono w pudle kubicznym odpowiadającym $9 \times 9 \times 9$ komórkom elementarnym struktury FCC! Jakie były warunki początkowe w symulacjach? Jak przebiegała analiza dochodzenia do stanu równowagi? Czy otrzymany „wynik” nie zastanowił Doktoranta ?
- Dlaczego na rys.2.3a na osi poziomej jest odwrotność pierwiastka trzeciego stopnia z liczby cząstek, a nie tenże pierwiastek? Przecież liczba cząstek jest proporcjonalna do objętości, a ta ostatnia jest proporcjonalna do trzeciej potęgi rozmiarów liniowych układu!
- Błędne są niektóre asymptotyki, między innymi w zdaniu poniższym (str.76) nie powinno być minusów w wykładnikach.
relationship between size, total energy, and N. These relation follows the respective ratios $l \sim N^{-1/3}$, $E_{\text{tot}} \sim N^{-1}$. When the temperature is increased, the glass temperature $T_g = 652 \text{ K}$ appears,
- Na stronie 86 czytamy *“Nanomaterials are spherical materials.”* – czyżby?!

- Jak Doktorant interpretuje rys.2.7b ?
- Jaka jest różnica między T_m i T_g ?
- Jeśli chodzi o rys.2.9b, to jego interpretację dotyczącą lokalizacji przejścia fazowego, opartą na analizie pięciu (!) punktów, można uznać za więcej niż ... śmiałą. Na marginesie dodam, że nie jest to jedyny bardzo „śmiały” wykres zależności energii od temperatury w tej pracy.
- Nawiązując do rys.2.13, czego można spodziewać się przy większych głębokościach? A czego przy większych ciśnieniach, jeśli temperatura nie będzie rosła?
- Na str.96 czytamy „*The temperature of liquefied gas is negative such as helium 4.22 K (-268.780C), nitrogen 70 K (-203 0C), argon 83.8058 K (-189.1942 0C), oxygen 90K (-183 0C), carbon 194.5 K (-78.5 0C).*”. Domyślam się, że w zdaniu brakuje „s” po “i” oraz “dioxide” po “carbon”.
- W drugiej części tabeli 2.9 (str.110) podano, że kąt O-Si-O jest równy 105 stopni dla wszystkich badanych jednostek strukturalnych typu SiO_x (gdzie $x=4,5,6$) i dla wszystkich podanych ciśnień. Jest to wynik na tyle zdumiewający, że skłania do pytania, czy Doktorant się nad nim zastanowił. Na marginesie zapytam, czy Doktorant wie ile wynosi kąt W-SM-W w czworoscianie foremnym, gdzie W to wierzchołek, a SM to środek masy tej bryły?
- Tabela 2.12 nie jest dobrze opisana.
- Na wykresach pokazano wiele wyników, których większość uzyskano w dość elementarny sposób, ale nie przedstawiono interpretacji tych wyników.
- Ponieważ określenie „*crystalline*” kojarzy się z uporządkowaniem (periodycznym lub kwaziperiodycznym), więc domyślam się, że (na str.122) zamiast “... *transition from liquid to crystalline (amorphous) state ...*” Doktorant chciał napisać “... *transition from liquid to solid (amorphous) state ...*”. Czy tak jest?
- Ostatnie zdanie rozdziału drugiego (str.123), mówiąc najdelikatniej, nie jest zaskakujące.

Rozdział trzeci dotyczy badań układów dwuwymiarowych. W niezbyt klarownym wprowadzeniu (patrz początkowe uwagi do rozdziału trzeciego – poniżej) do problematyki cienkich warstw (błon) Doktorant wspomina zarówno szereg prac z dziedziny jak i otrzymany od prof. Mirosława Dudka program obliczeniowy, który wykorzystywał w swoich badaniach opisanych w tym rozdziale.

Pierwsza część rozdziału dotyczy właściwości mechanicznych cienkich warstw epoksydowych. Z przedstawionego na stronach 129-139 opisu i dyskusji przeprowadzonych symulacji wynika, że warstwy te modelowano za pomocą dwóch rodzajów sieci – trójkątnej i kwadratowej, które zawierały odpowiednio 90 i 100 węzłów. Nie stosowano periodycznych warunków brzegowych, a deformacje były spowodowane przyłożonymi do przeciwległych krawędzi prostokątnych „próbek” odpowiednich sił. Wzór 3.1 definiuje oddziaływania w obu modelowych sieciach, które były *harmoniczne*. Oznacza to, że siły *liniowo* zależą od odległości. W tym kontekście jest zupełnie niezrozumiałe (!) skąd bierze się nieliniowość w przedstawionej na rys.3.2d zależności naprężenia od odkształcenia. To samo pytanie dotyczy rys.3.4b. Badano też zależności własności mechanicznych od rozmiaru (liczby węzłów) w próbce. Prezentowane na rys.3.4 wyniki sugerują, że przeprowadzone symulacje wykazują bardzo silną zależność od rozmiaru próbki. Wyniki te wymagają ponownej bardzo starannej analizy, bo jeśli otrzymane zależności są poprawne, to symulowane próbki są zbyt małe, żeby pozwolić na wyznaczenie własności układów rzeczywistych.

Druga część rozdziału trzeciego dotyczy właściwości magnetycznych b. cienkich warstw (filmów) zawierających Fe_2O_3 . Doktorant pisze (str.139, linie 3 i 2 od końca), że filmy takie mają zdolność zwiększania odkształceń mechanicznych. Pisze też, że swoje symulacje MC koncentruje na badaniach roli takich czynników jak rozmiar cienkiej warstwy, kierunek i

natężenie pola magnetycznego, a także temperatura Néela. Rozważane układy są symulowane przy użyciu planarnego modelu rotujących kwadratów, w których środkach umieszczono spiny imitujące (magnetyczne) nanocząstki Fe_2O_3 . Definicja tego modelu jest, mówiąc b. ogólnie, mało precyzyjna i model może być trudny do zrozumienia dla czytelnika, który nie zna odnośnika [247]. Doktorant powinien uważnie przeczytać przygotowany przez siebie tekst dotyczący zarówno definicji modelu, jak i lokalizacji przejść fazowych, oraz zrozumiałe przedstawić prezentowane na stronach 139-153 zagadnienia – łącznie z prezentacją wyprowadzeń odpowiednich wzorów, szczególnie jeśli chodzi o warunki dotyczące lokalizacji przejść fazowych pokazanych na rysunkach 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 – podczas dalszych etapów postępowania doktorskiego, jeśli do nich dojdzie.

Uwagi do rozdziału trzeciego mam następujące:

- Co Doktorant miał na myśli pisząc (str.124) „*Xia et al. [194] have successfully demonstrated that the RVE method satisfies the periodic conditions for any force acting on the shaft.*” ?
- Co oznacza AHP (str.124) ?
- Co Doktorant miał na myśli pisząc (str.125) „*Meanwhile, there are other scientists who believe that good dispersion will improve the mechanical strength of polymer nanocomposites [198].*” ?
- Co Doktorant miał na myśli pisząc (str.127) „*On the other hand, **Truong et al. [226]** also determined successfully **determined** the Néel phase transition temperature of Fe_2O_3 ...*” ? W odnośniku [226] nie tylko nie ma takiego autora, ale dotyczy on innego materiału – CuFe_2O_4 .
- Symulacje mechanicznych właściwości warstw epoksydowych nie są dobrze opisane. W szczególności nie jest jasne, co oznacza „**MC step**”. (Czy to jest ruch wszystkich elementów układu, czyli „*cykl*”, czy tylko jednego, czyli „*krok*”). Konieczne jest przygotowanie przez Doktoranta schematu blokowego symulacji warstw epoksydowych.
- Model warstw epoksydowych zdefiniowano za pomocą oddziaływań **harmonicznych**:

$$E_e = \frac{1}{2} k (1 - l_0)^2, \quad k = E_m \frac{a}{l_0}. \quad (3.1)$$

Czy Doktorant może wyjaśnić skąd, w tym kontekście, biorą się nieliniowości w przedstawionych na rysunkach 3.2d i 3.2e zależnościach naprężenia od odkształcenia.

- Zupełnie niezrozumiałe są dla czytelnika rozprawy wzory: $\epsilon = \epsilon_{xx} - \mu \epsilon_{yy}, \quad \sigma = -\frac{\epsilon_{yy}}{\epsilon_{xx}}, \quad (3.5)$.
- Czy σ we wzorze (3.5) to nie współczynnik Poissona?
- Czym jest μ we wzorze (3.5) ?
- Dlaczego moduł Younga maleje przy wzroście rozmiarów symulowanych próbek?
- Skąd Doktorant wie (str. 139, linia 3 i 2 od dołu), że “*these thin films have great applicability with the ability for increase of mechanical deformation*” ?
- Po pierwszym znaku równości we wzorze (3.7) brak tego samego symbolu, który występuje po drugim znaku równości w tym wzorze.
- Doktorant powinien przemyśleć komentarz przy wzorze (3.8).
- Dlaczego Autor rozprawy nazywa sumę spinów we wzorze (3.10) entropią układu?
- Czy Doktorant może uzasadnić konstrukcje geometryczne przedstawione na rys.3.7-3.11 ? Mam tu na myśli przedstawienie wyprowadzenia wzorów, na których oparto te konstrukcje.
- Gdzie podział się wzór (3.11) ?
- W jakiej relacji pozostaje T_N ze wzoru (3.12) do temperatur przejść fazowych wyznaczanych z symulacji?

- Co oznacza „*Boltzmann's constant*” (str. 143)
- Co oznacza $T_N = 68.68.68.71.73$ K na stronie 146 (linia 3 od góry) ?

Zasadnicze osiągnięcia rozprawy, jakie wymienia Doktorant, wypunktowuję poniżej, po pewnych modyfikacjach językowych, jakie są niezbędne do ich zrozumienia.

- W pracy z powodzeniem zbadano metodą dynamiki molekularnej (MD) wpływ czynników takich jak liczba atomowa, temperatura, ciśnienie, szybkość nagrzewania itp. na charakterystykę mikrostrukturalną materiałów 3D, takich jak materiał metaliczny (Cu), stopy (CuAu i FeNiCo), materiały tlenkowe (SiO_2 , Fe_2O_3) i nanomateriał (CuNi).
- W przypadku materiałów cienkowarstwowych skupiono się na rozważaniu właściwości mechanicznych cienkich warstw epoksydowych oraz na badaniu właściwości magnetycznych materiałów zawierających Fe_2O_3 .
 - W szczególności badano właściwości mechaniczne żywic epoksydowych przy zmianie kształtu i wymiarów elementów warstw wykonanych z materiałów epoksydowych. Uzyskane wyniki pokazały, że w przypadku zmiany kształtu struktury osnowy z trójkąta równobocznego na kwadrat, naprężenia maleją, a wzrastają odkształcenia, natomiast sytuacja odwrotna ma miejsce przy wzroście rozmiarów.
 - Dla cienkich warstw z nanoinkluzjami magnetycznymi Fe_2O_3 w „osnowie” o symetrii kwadratowej wykazano, że wielkość osnowy i kierunek pola magnetycznego mają niewielki wpływ na charakterystyczne wielkości magnetyczne i temperaturę przejścia fazowego Néela (T_N). Natomiast, gdy wzrasta zewnętrzne pole magnetyczne i zmienia się wielkość nanocząstek Fe_2O_3 , temperatura przejścia fazowego Néela może ulegać istotnej zmianie.

Podsumowując, należy stwierdzić, że choć schemat pracy jest dość logiczny, to praca jest napisana bardzo niedbale i ma bardzo wiele różnego rodzaju usterek, poczynając od drobnych, a kończąc na bardzo istotnych, zaznaczonych czerwonymi symbolami •. Nie można tu pominąć wspomnianego już okropnego poziomu języka „angielskiego”, mnóstwa literówek oraz niepoprawnych i niezrozumiałych sformułowań, a także innych błędów. Większości z nich, ze względu na ich liczbę, nie wypunktowałem, aby nie doprowadzać recenzji do przesadnych rozmiarów. Błędy te utrudniały czytanie i zrozumienie pracy w sposób niewyobrażalny dla kogoś, kto nie był zmuszony do jej przeczytania. Przez to nie potrafię uwierzyć, że Promotor lub ktokolwiek inny przeczytał dostarczoną mi do oceny wersję pracy. Dlatego uważam, że część podziękowań jest „na wyrost”.

Powyższe uwagi sytuują przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską na dość niskim poziomie. W sposób naturalny pojawia się więc pytanie, czy można dopuścić jej Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Konieczność udzielenia odpowiedzi na to kluczowe pytanie zmusza recenzenta do wnikliwego rozważenia nie tylko samej rozprawy, ale również całokształtu osiągnięć Doktoranta, o którym – ze względu na brak życiorysu naukowego lub choćby pełnego spisu publikacji i wystąpień konferencyjnych – nie jest wiadomo zbyt wiele. W tym kontekście, jak sądzę, nie można jednak pominąć (wspomnianego wcześniej) imponującego dorobku publikacyjnego Doktoranta z ostatnich lat, który skłaniać powinien do pozytywnej odpowiedzi na tak postawione pytanie, choć z pewnym warunkiem, który wymieniony jest w dalszym ciągu recenzji. **W sukurs przychodzą bowiem Doktorantowi wymienione w rozprawie publikacje** – zarówno te, na których recenzowana praca jest oparta, jak i pozostałe publikacje, których jest on współautorem. **To one nie pozwalają mi odrzucić rozprawy na tym etapie i zmuszają mnie do wniosku o dopuszczenie Doktoranta**

do dalszych etapów postępowania doktorskiego. Na marginesie dodam, że gdyby zamiast pisanie tradycyjnej rozprawy, Doktorant przygotował tzw. „spinkę”, czyli do opublikowanych prac dołączył krótki, ale dobrze sprawdzony pod względem językowym przewodnik po tychże pracach, to zapewne nie byłbym zmuszony do poświęcenia niniejszej recenzji tak olbrzymiej ilości czasu.

Chciałbym jednak zaznaczyć, że podczas kolejnych etapów przewodu, które – mam nadzieję – dojdą do skutku, Doktorant powinien spełnić pewien warunek, o którym wspomniałem formułując wniosek o jego dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Mianowicie, Autor recenzowanej rozprawy powinien:

- ❖ udokumentować, że rozumie różnicę pomiędzy odwracalnością mikroskopową jako warunkiem dostatecznym w Monte Carlo, a warunkiem koniecznym w tej metodzie i pokazać, jaki jest ten warunek konieczny,
- ❖ wyjaśnić szczegółowo (!) w jaki sposób przypisywał dane atomy do struktur fcc, bcc, hcp i amorficznych, przy czym proszę tu zwrócić uwagę na atomy brzegowe niektórych z badanych układów oraz na możliwość występowania (lokalnie) fazy ikozaedrycznej, która nie jest dopuszczalna przez tradycyjną krystalografię (zajmującą się sieciami periodycznymi)
- ❖ przedstawić poprawny schemat blokowy MD,
- ❖ przedstawić poprawną definicję $S(k)$ we wzorze (1.95),
- ❖ wyjaśnić różnicę między T_m i T_g ,
- ❖ omówić i wyjaśnić moje wątpliwości dotyczące modelu warstw epoksydowych,
- ❖ wyjaśnić konstrukcje geometryczne przedstawione na rysunkach 3.7-3.11 i przedstawić wyprowadzenia dotyczących zastosowanych do nich wzorów,
- ❖ odnieść się do pozostałych uwag – szczególnie ważne są te zaznaczone na czerwono,
- ❖ odczytać – w sposób zrozumiały dla członków Komisji Doktorskiej – tezy pracy doktorskiej oraz odpowiedzi Doktoranta na moje uwagi.

Na zakończenie dodam, że – opcjonalnie, bo zdaję sobie sprawę z ograniczeń czasowych i koniecznego wysiłku oraz obecnych możliwości językowych Doktoranta – byłoby mi bardzo miło, gdybym mógł kiedyś zobaczyć poprawioną wersję tej rozprawy.


Prof. dr hab. K. W. Wojciechowski