

Warszawa, 12 maja 2016

Dr hab. Jerzy Pełka
Profesor nadzw. IF PAN
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. Karola Marii Dąbrowskiego
pt. "Holograficzne obrazowanie struktury atomowej przy użyciu optyki polikapilarnej"
(praca wykonana pod kierunkiem dr. hab. Pawła Koreckiego)**

Rentgenowska holografia fluorescencyjna (XPH, X-ray Fluorescence Holography) budzi od lat zainteresowanie jako metoda trójwymiarowego obrazowania lokalnej struktury wokół atomów wybranego pierwiastka w kryształach. W odróżnieniu od innych szeroko rozpowszechnionych metod badania struktury atomowej materii, jak np. dyfrakcji rentgenowskiej, w procesie rejestracji sygnału holograficznego nie jest tracona informacja o fazie fali rozproszonej w wyniku oddziaływania z obiektem. Dotychczasowy rozwój i coraz liczniejsze zastosowania metod holografii rentgenowskiej związane są z upowszechnieniem się stabilnych i silnych źródeł promieniowania synchrotronowego. Użycie laboratoryjnych źródeł promieniowania było sporadyczne, zważywszy na liczne trudności związane z wzbudzeniem i rejestracją oscylacji holograficznych o niezwykle małej amplitudzie, rzędu jedynie 10^{-3} natężenia izotropowego tła promieniowania fluorescencyjnego.

Rozprawa doktorska pana mgr. Karola Dąbrowskiego jest pracą eksperymentalną i skupia się na zagadnieniu fluorescencyjnej holografii rentgenowskiej przy wykorzystaniu klasycznych, laboratoryjnych lamp rentgenowskich (str. 13). **Głównym celem pracy** było „(...) Wykazanie możliwości rejestracji rentgenowskich hologramów fluorescencyjnych przy użyciu lampy rentgenowskiej oraz wykazanie możliwości otrzymania, na podstawie zmierzonych hologramów wysokiej jakości i rozdzielczości, trójwymiarowych obrazów struktury atomowej” (str. v.).

Do badań wybrano dwa rodzaje materiałów. Pierwszym z nich były kryształy Cu_3Au (nazwa minerału o tym składzie to auricupryd), w fazie uporządkowanej i nieuporządkowanej (określonej w tekście konsekwentnie jako faza „rozporządkowana”). Kryształy Cu_3Au stanowią od kilkadziesiąt lat modelowy materiał wykorzystywany w szeregu eksperymentów związanych ze strukturą i uporządkowaniem w stopach metali, w tym także w badaniach metodami holografii rentgenowskiej. Na ogół charakteryzują się statystycznie nieuporządkowanym rozkładem atomów. Uporządkowanie to można łatwo zmieniać stosując odpowiednio dobrany tryb wygrzewania lub chłodzenia. Z tego sposobu skorzystał Doktorant dla modyfikacji stopnia uporządkowania atomów w próbkach. Własności strukturalne próbek Cu_3Au zbadał za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej na dyfraktometrze laboratoryjnym wyposażonym w lampę z anodą miedzianą. Dodatkowo wyznaczył głębokościowy rozkład atomów metodą SIMS.

Drugi rodzaj materiałów stanowiły niecentrosymetryczne kryształy ZnSe i roztwory stałe $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ i $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Be}_y\text{Se}$ o strukturze blendy cynkowej. Otrzymane w ich przypadku mapy holograficzne posłużyły do zademonstrowania występowania linii opisanych przez rzeczywistą oraz urojoną część współczynnika struktury, F_H , odpowiednio χ^+ i χ^- , i zbadania możliwości rekonstrukcji na ich podstawie struktury krystalicznej w otoczeniu atomów każdego z pierwiastków składowych. Kryształy te nie były dotychczas przedmiotem badań metodami holografii rtg.

Dla wypełnienia sformułowanego wyżej ambitnego celu pracy, Doktorant zaprojektował i zbudował układ pomiarowy złożony z tzw. kolimacyjnej soczewki polikapilarnej, monochromatora HOPG i mikroogniskowej lampy rentgenowskiej o mocy jedynie 50 W. To istotna różnica w stosunku do opisanych w literaturze wcześniejszych badań przeprowadzanych z użyciem źródeł laboratoryjnych, przykładowo, w pracy Takahashiego z 2004 r. zastosowano do badań XFEL lampę z rotującą anodą o mocy aż 21 kW (ref. 4). Wydajność zastosowanego przez Doktoranta układu okazała się w pełni wystarczająca do efektywnej rejestracji hologramów rentgenowskich, w czasie rzędu kilku-kilkunastu dni. Opis układu opublikowano w NIMB, 2012, (ref. 5).

Rozprawa doktorska zajmuje 115 stron druku. Zamieszczono w niej 52 rysunki i 126 cytowań, z których 5 jest zdublowanych (zob. dalej). Praca składa się z siedmiu rozdziałów poprzedzonych dwujęzycznym streszczeniem (po polsku i po angielsku), spisem treści i przedmową, w której przedstawiono zwięźle główny cel pracy i jej układ.

Pierwszą część, złożoną z rozdziałów 1-3 poświęcono wprowadzeniu do przedmiotu badań. Po wstępie (Rozdz. 1), w którym skrótowo zasygnalizowano podstawowe fakty dotyczące rozwoju źródeł promieniowania rentgenowskiego i optyki rentgenowskiej, rozdział 2 mieści opis podstaw holografii rentgenowskiej oraz krótką historię rozwoju metod dyfrakcji i holografii. Rozdział 3. zawiera opis technicznych aspektów wytwarzania, rejestracji i analizy obrazu holograficznego, szczegóły aparaturowe i przyjęte sposoby postępowania.

Trzy kolejne rozdziały (4-6) stanowią zasadniczą część Rozprawy poświęconą badaniom własnym Doktoranta i krótkiej dyskusji otrzymanych rezultatów. W rozdziale 4. opisano obrazowanie struktury fazy uporządkowanej i nieuporządkowanej w Cu_3Au wraz z charakteryzacją próbek za pomocą dyfrakcji rtg. i spektroskopii jonów SIMS. Po dyskusji roli korekcji matrycowej w przypadku uzyskiwanych hologramów przedstawiono rekonstrukcję holograficzną badanej struktury metodami regresji liniowej i Helmholtza-Kirchhoffa. Rozdział 5. dotyczy holograficznego obrazowania związków ZnSe i ZnMnBeSe . Po przedstawieniu podstawowych własności strukturalnych tych materiałów szczegółowo opisano sposób analizy hologramów rentgenowskich wynikający z istnienia w ich przypadku zespolonego czynnika struktury. Rozdział ten kończy opisana na kilkunastu stronach analiza uzyskanych hologramów i dokonanych na ich podstawie rekonstrukcji gęstości elektronowej w komórkach elementarnych tych materiałów, a także krótkie podsumowanie tej części badań.

Rozdział 6 w całości poświęcono rejestracji hologramów dla polichromatycznej wiązki rentgenowskiej przeprowadzonej ponownie dla auricuprydu Cu_3Au . Po opisaniu modyfikacji poczynionych przez Doktoranta w układzie pomiarowym, dyskutuje on pojęcie widma efektywnego, aby następnie przejść do zwięzłego opisu i analizy zarejestrowanych hologramów i rekonstrukcji gęstości elektronowej.

Na ostatnią część pracy składa się rozdział 7., w którym zawarto podsumowanie pracy i wnioski, bibliografia oraz, zamieszczony po niej w dodatku A, Załącznik 1, w którym wyprowadzono jawną postać poprawki na wzbudzenie w warstwie przypowierzchniowej próbki fluorescencji przez promieniowanie fluorescencji pierwotnej powstałej w materiale substratu. Na tym Rozprawa się kończy.

Do najważniejszych rezultatów pracy należy zaliczyć:

- Zaprojektowanie i skonstruowanie na potrzeby pracy laboratoryjnego układu eksperymentalnego, który umożliwił stabilną, długoczasową rejestrację rentgenowskich hologramów fluorescencyjnych pozwalających na trójwymiarową rekonstrukcję struktury atomowej z wysoką rozdzielczością. Zastosowanie optyki polikapilarnej wraz z lampą o małej mocy (50W) i mikroogniskiem ($50\text{ }\mu\text{m}$) pozwoliło przeprowadzić pomiary będące do tej pory tylko w zasięgu źródeł synchrotronowych lub źródeł z rotującą anodą.

- Przeprowadzenie analizy efektów matrycowych i wskazanie na ich znaczenie dla rejestrowanej intensywności fluorescencji samych oscylacji holograficznych. Efekty te prowadzą do mieszania się hologramów od różnych pierwiastków i w konsekwencji obniżenia czułości chemicznej metody. W pracy pokazano, że w przypadku kryształów o symetrii inwersyjnej dyskutowana korekcja na efekty matrycowe jest dokładna. Natomiast dla kryształów niecentrosymetrycznych wymagane jest dodatkowo uwzględnienie efektów wynikających z dynamicznej teorii rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, jak ekstynkcja czy powstawanie rentgenowskich fal stojących. Zaproponowano również zastosowanie korekcji do próbek o zdegradowanej strukturalnie i chemicznie warstwie powierzchniowej.

- Dla kryształu Cu_3Au zademonstrowano pomiary tzw. „białych” hologramów, wzbudzanych za pomocą wiązki polichromatycznej i zbadano możliwość równoczesnej rejestracji sygnału od obydwu pierwiastków składowych matrycy. Dokonano rekonstrukcji struktury krystalicznej oraz porównano z rezultatami pomiarów ze źródłem monochromatycznym. Badania w tym punkcie doprowadziły do wniosku, że wyznaczona z „białego” hologramu struktura ma mniejszą czułość chemiczną od wyznaczonej z hologramu „jednobarwnego”. W dyskusji wskazano, że może być to spowodowane nieuwzględnieniem w przypadku wiązki „białej” korekcji na efekty matrycowe. Wykazano jednocześnie, że pomiary hologramów polichromatycznych wymagają znacznie lepszej statystyki zliczeń, niż pomiary dla wiązki monochromatycznej, dlatego są bardziej uzależnione od dostępu do silnych źródeł.

Uwagi krytyczne.

Praca zawiera względnie mało błędów rzeczowych. Należy do nich zaliczyć:

- W interpretacji dyfraktogramów auricuprydu nie ustrzeżono się od znamiennej pomyłki. Zarówno na rys. 4.2 (str. 57), jak i w odnoszącym się do niego tekście błędnie oznaczono refleks przy $2\theta \sim 110^\circ$ jako Cu_3Au 300. Prawidłowa pozycja tego refleksu, zgodnie z danymi z PDF-2 ICDD (International Centre for Diffraction Data) to $2\theta = 76.096^\circ$; nb. na dyfraktogramach z rys. 4.2 nie widać jego śladu. Mniej więcej w pozycji błędnie oznaczonego refleksu spodziewać się można natomiast refleksu Cu_3Au 400. Jednak przy takim wskaźnikowaniu dziwi jego stosunkowo wysokie natężenie. Zakładając liniowość skali natężeń, mamy $I_{400}/I_{200} \sim 0.15 \dots 0.25$, podczas gdy na podstawie danych ICDD oczekiwalibyśmy wartości ok. 0.07. Może być wiele przyczyn tej rozbieżności, tak eksperymentalnych, jak strukturalnych - od niedokładnego wyjustowania dyfraktometru po występowanie dodatkowych faz. Jak wiadomo, refleksy dyfrakcyjne z indeksami mieszanymi odgrywają szczególną rolę w przypadku takich układów jak Cu_3Au i staranne określenie ich natężeń w stosunku do linii o wskaźnikach niemieszanych jest podstawą do precyzyjnego określenia stopnia uporządkowania w tym materiale. Inną kwestią jest obecność w badanym układzie uporządkowania bliskiego zasięgu, którego miarą może być występowanie rozmytych refleksów dyfrakcyjnych. Niestety, Autor nie przeprowadza poważnej dyskusji w tym względzie, ani nie daje szans na wyrobienie sobie własnej opinii na ten temat. Zmierzonych linii jest zbyt mało, a sposób ich prezentacji w połączeniu z niewielką statystyką pomiaru nie daje szans na sprawdzenie przez czytelnika różnych hipotez. W szczególności brakuje informacji na temat dokładnych parametrów zmierzonych refleksów (położenia, natężenia, szerokości).

- W Rozprawie nie opisano czy i w jaki sposób scharakteryzowano drugi rodzaj próbek, kryształy ZnSe i roztwory stałe $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ i $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Be}_y\text{Se}$.

- Zabrakło choćby krótkiej wzmianki o prekursorskiej pracy Mieczysława Wolfkego, który jako pierwszy przedstawił już w 1920 r. ideę holografii rentgenowskiej, na długo przed Dennisem Gaborem.

- Na str. 4 Wstępu błąd w opisie tabeli określającej współczynniki refrakcji szkła borokrzemowego: w kolumnie oznaczonej (α), zdefiniowanej równaniem 1.1 jako dekrement współczynnika załamania, pomieszano dekrement (podany dla prom. MoK_α) z wartością całego współczynnika refrakcji (dla prom. lasera He-Ne) nadając mu jednocześnie znak minus.

Niezależnie od merytorycznej zawartości pracy, którą mimo zauważonych braków i błędów oceniam wysoko, **jej stronę redakcyjną** trudno określić jako zadowalającą. Wprawdzie zamysł konstrukcyjny wydaje się przejrzysty i logiczny, jednak dość swobodne potraktowanie języka rozprawy, a zwłaszcza nader liczne, choć w większości drobne błędy utrudniają recepcję. Niełatwo znaleźć w tekście strony wolne od literówek, błędów interpunkcyjnych, niefortunnych sformułowań. Np. (wyrywkowo) na str. 24 przy pierwszym czytaniu znalazłem 9 błędów, na 31- 6, na 34 – 10 itd. Autor nie uchronił się również przed

użyciem kolokwializmów, zwrotów żargonowych, niefortunnych sformułowań. Oto kilka przykładów:

- Wstęp, „Podstawowym elementem każdego układu pomiarowego jest źródło”. Zdanie zbyt ogólne i jako takie niekoniecznie prawdziwe (zależnie od definicji „źródła”). Nb. Roentgen miał na imię Wilhelm Konrad, i w tym przypadku warto to dodać.

- Str. 2. W części 1.1 Wstępu: Współczynnik odbicia dla promieniowania rtg. jako zależny m.in. od kąta padania wcale nie musi być mały; poniżej kąta krytycznego bywa nawet bliski jedności, jak zresztą zauważa sam autor w dalszej części wywodu.

- W tytule Rozdz. 4. jest błąd w nazwisku Kirchhoffa.

- Na str. (xi) Przedmowy „Metoda ta pozwala na równoczesną rejestrację amplitudy oraz fazy rozproszonego promieniowania, a w rezultacie do trójwymiarowego zobrazowania struktury krystalicznej z chemiczną zdolnością rozdzielczą”. Zapewne zgubiła się tu jakaś ważna część zdania. Gorzej, że z tej zbitki zdaniowej ktoś mógłby wnioskować o istnieniu detektorów fazoczułych.

- Na str. 69 Autor wprowadza pojęcie „interesowności węzła” określające „rodzaj atomu w danej pozycji”. Czy węzeł bardzo interesowny przyjmuje jedynie atomy metali szlachetnych?

- Szczególnie konsekwentnie używa Autor w swojej pracy słowa „rozporządkowany” (ok. 40 razy w całym tekście). Znane mi współczesne słowniki i korpusy języka polskiego słowa tego nie odnotowują. Odnalazłem je dopiero w wydany w 1909 r. V. tomie słownika jęz. polskiego Karłowicza z takim oto wyjaśnieniem: „**Rozporządkować** (...) - *rozmieścić porządkując*”. Przykład zastosowania zacytuję z czasów jeszcze dawniejszych: „(...) Użyję *dla rozporządkowania* wiadomych mi potworów rybich takiego (podziału), który, mém zdaniem, jest i najprostszy i najlepiej jeszcze wgląda w istotę rzeczy (...)” (J. Majer, „Przegląd potworów rybich”, artykuł w: Rocznik Wyd. Lekarskiego UJ, 1841, str. 280). A więc „rozporządkowanie” w znaczeniu „nieuporządkowania”, jeśli prawidłowo domyślałem się zamysłu Autora, jest niezbyt fortunnym i niepotrzebnym neologizmem. Równie dobrze „lampę rentgenowską” moglibyśmy nazywać np. „rozpromiennikiem”.

-**Błędy zauważone w bibliografii:** zdublowane odnośniki: [12 i 14], [22 i 38], [68 i 99], [70 i 125], [82 i 103]; Na str. 24 pracy wpisany dwukrotnie ten sam odnośnik ([29], [29]) do pracy Darwina. Praca Kossela [84], nosi w rzeczywistości niemiecki tytuł „Röntgeninterferenzen an der Einkristallantikathode”, [35]- błędne nazwiska dwóch z trzech autorów, [48] - pierwszym autorem jest Gehlhufe, a nie Eisebitt; [104] - rok wydania książki to 1996, a nie 2012, [117] podobnie: pracę wydano w r. 2000, a nie w 2007. podczas wyszukiwania są też problemy ze znalezieniem źródła pracy wg danych w bibliografii. Pomniejsze błędy i literówki zauważyłem także m.in. w: [2], [7], [13], [17].

Wniosek końcowy

Aby osiągnąć wyznaczone cele Doktorant pokonał wiele trudności zarówno natury eksperymentalnej jak i teoretycznej. W moim przekonaniu, pomimo wymienionych wyżej mankamentów, przedstawiona przez pana mgra Karola Dąbrowskiego rozprawa doktorska

wykazała, że w obrębie poruszanych w niej zagadnień poradził sobie bardzo sprawnie i osiągnął zasadniczy cel pracy.

Zademonstrowanie wykonalności rentgenowskiej fluorescencyjnej analizy holograficznej z użyciem laboratoryjnej lampy mikroogniskowej otwiera możliwość prowadzenia badań bez konieczności korzystania ze znacznie kosztowniejszych i trudniej dostępnych wiązek synchrotronowych. Chociaż promieniowanie synchrotronowe pozostanie w przewidywalnej przyszłości głównym źródłem dla metod holografii rentgenowskiej, to jej laboratoryjne odmiany z pewnością warto nadal rozwijać. Dzięki nim można znacząco usprawnić np. selekcjonowanie materiału badawczego, czy określać cele do badań za pomocą silniejszych źródeł. W dalszej perspektywie, gdy pojawią się silniejsze źródła laboratoryjne (może nawet typu „stołowego” lasera na swobodnych elektronach), holografia rentgenowska może zasilić arsenał powszechnie dostępnych rutynowych metod badań struktury. Wyrażam w tej kwestii większy optymizm od zaprezentowanego w podsumowaniu przez Doktoranta.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską autorstwa mgr. Karola Marii Dąbrowskiego uważam, że zawarty w rozprawie materiał spełnia wszystkie wymagania ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

