

Prof. zw. dr hab. inż. Grzegorz Karwasz
Instytut Fizyki
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marka Gorgola

„Badanie procesów fizykochemicznych w materiałach porowatych techniką spektroskopii czasów życia pozytonów”

Praca została wykonana w Zakładzie Metod Jądrowych UMCS pod kierunkiem dr hab. Bożeny Jasińskiej, prof. nadzw. UMCS i dr hab. Radosława Zaleskiego.

Mgr Marek Gorgol ukończył pięcioletnie studia magisterskie na kierunku „Fizyka”, specjalność „Fizyka doświadczalna” na Wydziale Matematyki, Fizyki i Informatyki UMCS. Pracę magisterską na temat: „Wpływ modyfikacji powierzchni na strukturę stopów żelaza, tytanu i glinu wykorzystywanych jako materiały konstrukcyjne” wykonywał pod kierunkiem dr hab. Bożeny Jasińskiej. Ukończył studia doktoranckie na UMCS.

Praca doktorska mgr Marka Gorgola liczy 95 stron i spis literatury liczący 117 pozycji. Praca została przygotowana bardzo starannie.

Zasadniczą treścią pracy są badania anihilacji pozytonów w objętości porowatych szkielec borowo-krzemianowych, uzyskanych metodami selektywnego trawienia chemicznego. Spośród kilku dostępnych metod badania anihilacji pozytonów doktorant zastosował pomiary czasu życia pozytonów implantowanych do próbki bezpośrednio ze źródła radioaktywnego ^{22}Na . Wadą metody jest szeroki rozkład energii implantacji natomiast niewątpliwą zaletą wysoka czułość i selektywność tej metody na tak na defekty typu *open-volume* (wakansy w metalach i półprzewodnikach) jak nanopory i mezopory, np. w polimerach i szklach.

We wstępie doktorant określił cele pracy. Rozdziały 2-4 stanowią przegląd ogólnej tematyki zastosowania technik pozytonowych w badaniach materiałowych. Rozdział 2 opisuje historię odkrycia pozytonu, ale wychodzi poza opisy standardowe, odtwarzając pełną ścieżkę historyczną prowadzącą do współczesnych zastosowań, od badań materiałowych po możliwe poszukiwania ciemnej materii (doktorant szczegółowo wyjaśnił koncepcję Diraca).

W opisie na stronie 10 doktorant nie uniknął pewnej nieścisłości – wartość przekroju czynnego na proces anihilacji jest o 5 rzędów wielkości mniejsza od przekroju czynnego na jonizację, ale należy zaznaczyć „dla typowych energii kinetycznych pozytonów emitowanych ze źródeł radioaktywnych”. Przekroje na różne procesy zależą silnie od energii cząstek – to stanowi o ich definicji. Na stronie 16 znajdujemy natomiast ciekawe i dobrze wyjaśnione odwołanie do sprzężeń spin-orbita atomu pozytonu i wodoru.

Przy omawianiu teorii powstawania pozytonu w materii doktorant ograniczył się zasadniczo do modelu przedziału energetycznego *Ore* (ang. *gap*). Jest to model bardzo uproszczony – warto go było porównać z jakimikolwiek współczesnymi wynikami pomiarowymi tworzenia się pozytonu, choćby w gazach szlachetnych. Podobnie dość stare (1974) i mocno uproszczone, wzorowane zapewne na rysunkach z komór mgławych, są modele Mogensena i Byakova. Współczesna znajomość przekrojów na poszczególne procesy parcjalne pozwala na pogłębienie analizy (odwołujemy np. do prac nt. implantacji elektronów grupy z Madrytu,

Garcia i współpracownicy). Warto, w przyszłości, odnieść terminologię „gniazdo” i „kleks” do rzetelnych symulacji Monte Carlo, podobnie jak rozwinąć (również w kontekście osiągnięć grupy lubelskiej) model studni z prac Dauwe’a (str. 20). Na str. 22 (linia 5) przy omawianiu czasów życia pozytu w próżni winno się znaleźć określenie „Średni czas życia uzyskany w *doświadczeniach* ...” i ew. odnośnik to nowszych prac, co pozwoliłoby również na porównanie z cytowanymi w tym samym miejscu danymi teoretycznymi.

Podrozdział 3.3 dotyczy anihilacji pozytu – doktorant, w innowacyjny sposób wychodzi poza model Tao-Eldrupa, omawiając rozszerzenie autorstwa Goworka i współpracowników, str. 30-33 (nawiasem mówiąc, warto było podać dokładniejsze cytowania, np. źródło obliczeń na rys. 15 – przypuszczalnie wynik własny doktoranta).

Rozdział 4 omawia techniki pomiarowe anihilacji pozytonów. Jest on napisany w sposób kompetentny i jasny. Bardzo dobrze są opisane źródła możliwych błędów, np. nieliniowość alokacji kanał konwertera do przedziału czasu (str. 45-46). Rozdział 5 opisuje zastosowaną przez doktoranta aparaturę do pomiarów czasów życia pozytonów. Opis jest szczegółowy i świadczy o dużej kompetencji autora. Recenzentowi zabrakło jedynie wymiarów scyntylatorów i ich producenta, co pośrednio dostarcza informacji o możliwej do uzyskania rozdzielczości czasowej.

Rozdział 6.1 opisuje metodologię wytwarzania próbek mezoporowatego szkła borowo-krzemowego; rozdział 6.2 - badania czasów życia pozytonów w wyjściowej matrycy szklanej. Autor szczegółowo dyskutuje wyniki oraz ich niepewności interpretacyjne (nawiasem mówiąc, autor nie podał składowych anihilacji w źródle radioaktywnym – może to właśnie niewyjaśniona składowa 1,6 ns?).

Rozdział 6.3 opisuje badania pozytonowe i komplementarne (SAXS, SEM, absorpcji ciekłego azotu) szkła porowatego z wypełniaczem – barwnikiem perylimidowym i z nanocząstkami srebra. Wyniki różnych badań są spójne i wskazują na efekty „zaklejania” porów. Wyniki pomiarów czasów życia pozytonów wskazują na zmiany objętości nano-porów (istotna zmiana wartości czasu życia składowej około 12-18 ns, rys. 39) dla szkieł z wypełniaczami. Ponownie, analiza przeprowadzona przez doktoranta jest obiektywna, krytyczna i wyczerpująca.

Rozdział 7 przedstawia badania stabilności termicznej i czasowej szkieł porowatych. Dodatkowym celem była ocena stosowalności różnych modyfikacji modelu Tao-Eldrupa wyznaczania objętości swobodnych. Pomiary były trudne, z uwagi na konieczność zapewnienia dostatecznej stabilności temperatury a jednocześnie uzyskanie odpowiedniej statystyki zliczeń koincydencyjnych. Doktorant wypracował w tym celu własne protokoły pomiarowe. Ciekawym efektem jest histereza temperaturowa, być może związana z adsorpcją gazów na powierzchniach wewnętrznych porów. Tym bardziej, że efekty histerezy silnie zależą od obecności wypełniacza (rys. 43 i 44). Bardzo intrygująca (i o możliwych istotnych reperkusjach praktycznych) jest zaobserwowana niestabilność czasowa nanostrukturalnego wypełniacza srebrnego (rozdział 7.3). Doktorant sugeruje efekt oddziaływania z tlenem atmosferycznym, przy istotnej roli efektów (katalitycznych?) ścian porów.

Rozdział 8 opisuje badania pozytonowe szkieł uzyskanych metodą sol-żel. Istotne różnice w stosunku do szkieł uzyskiwanych metodą trawienia pod-fazy zaobserwowano dla materiałów z wypełniaczem srebrnym. Interesującą hipotezą wysuniętą przez doktoranta jest obecność plazmonów w nanostrukturach srebra.

Rozdział 9 jest w dużej mierze komplementarny do badań z rozdziałów 6-8 i ma na celu zbadanie adsorpcji gazów w strukturach krzemionkowych. Ponownie, analiza wyników pozytonowych jest szczegółowa i wyczerpująca – autor nie unika odważnych hipotez roboczych i je kolejno dyskutuje. Bez wątpienia, również ta część pracy jest istotnym wkładem w zrozumienie dynamiki i efektów chemicznych w strukturach porowatej krzemionki.

W podsumowaniu autor zawarł ważne wnioski, pozwalające wyjaśnić niektóre z kontrowersyjnych wyników uzyskanych przez innych autorów (i innymi technikami). Przykładowo, absorpcja ciekłego azotu w szklach z barwnikiem daje niepoprawną ocenę wielkości porów: ulegają one zaklejeniu jedynie na wlotach. Szczegółowych wniosków jest sporo - całość tego rozdziału świadczy o dojrzałości naukowej autora.

Praca w wyczerpujący sposób realizuje postawione cele badawcze: analizę dynamiki nanoporów i mezoporów szklach borowo-krzemiankowych. Doktorant pokazał duże możliwości diagnostyczne techniki anihilacji pozytonów, ale znaczenie pracy przekracza metodologie szczegółowe i stanowi istotny wkład w zrozumienie fizyki (a we wnioskach również chemii) ośrodków porowatych.

Aspekty formalne

Prace jest przygotowana z dużą starannością, błędy drukarskie są bardzo nieliczne (*e* zamiast *ę*, brak przecinka, podwójna kropka itp.).

Bardzo dobrze jest cytowana literatura. Przykładowo, powszechnie kopiowany rysunek rozkładu energii pozytonów ze źródła radioaktywnego (str. 10) ma w pracy mgr Gorgola rzetelny, pełny opis źródła.

Za pewnego rodzaju żargon należy uznać wyłączone posługiwanie się nazwą handlową szkła Corning Inc. Kilka innych określeń, jak „stermalizowany”, „neutronodeficytowy”, budzi protest automatycznych korektorów ortografii języka polskiego. Warto również, dla internacjonalizacji pracy, przywoływać oryginały określeń obcojęzycznych, szczególnie dla słów, które w języku polskim (i również w angielskim) mają zwyczajowe inne znaczenia, jak np. „gaszenie” (ang. *quenching*). Przy podawaniu wzorów warto przypominać znaczenie symboli – np. *l* we wzorze (39), podobnie jak starać się wymóc na edytorze matematycznym poprawny zapis (np. *dr*). W paru miejscach miałem trudności w zrozumieniu zapisów numerycznych, np. rozdzielczość ACAR (strona 33) „rzędu $(0,3 \pm 0,5)$ mrad” lub promień 12,1(4) nm (str. 66 linia 10 od dołu i inne na tej stronie). W tabeli 3, str. 53 razi podanie 6 cyfr znaczących dla czasów życia ok. 122 ns.

Warto było rozbić niektóre dyskusje na mniejsze fragmenty – np. str. 66 jest jednym paragrafem.

Ocena całości pracy

Przedstawiona praca mimo, że jest kontynuacją tradycyjnej tematyki naukowej Zakładu Metod Jądrowych UMCS, stanowi istotny, nowy wkład w zagadnienia fizyki i chemii materiałów porowatych. Doktorant bardzo dobrze określił cel pracy – poszukiwania oddziaływania matrycy porowatej z dwoma rodzajami wypełniaczy – nanostrukturalnym

srebrem i skomplikowanym w strukturze barwnikiem organicznym. Wyniki, trudne w analizie, wskazują na duże potencjalnie możliwości technik pozytonowych w *Material Science*. Szeroki zakres przeprowadzonych analiz świadczy o właściwie wypracowanym warsztacie naukowym doktoranta.

Bardzo istotnym wkładem w rozwój dziedziny jest dodatkowy, a nieco ukryty motyw przewodni pracy – określenie limitów stosowalności uproszczonych modeli, sprzed czasów współczesnej, „komputerowej” mechaniki kwantowej, jak np. model Tao-Eldrupa. Wykazana przez doktoranta ograniczona stosowalność tego rodzaju modeli w przedstawionym zagadnieniu doświadczalnym a odpowiednio przedstawiona na interdyscyplinarnych kongresach naukowych i seminariach, winna pobudzić prace teoretyczne uwzględniające np. „gaszenie” chemiczne, zjawiska wychwyty pozytonu na granicach studni potencjału (*pick-off*), szczegółowa geometria nano-studni kwantowych itd.

Reasumując, przedstawiona praca jest rzetelnym opracowaniem samodzielnych wyników doktoranta, bardzo ważnych dla zastosowań praktycznych i rozwoju teorii ciała stałego (i fizyki atomowej). Problematyka dla pracy doktorskiej została bardzo dobrze wybrana – dostatecznie szeroka, jednakże bez zamierzeń monograficznych. Badania i analiza zostały wykonane różnymi, komplementarnymi metodami, co ma istotne znaczenie dydaktyczne w rozwoju naukowym kandydata. Z prezentacji na kongresach naukowych dedukuję, że mgr Gorgol dobrze orientuje się w różnorodności zagadnień anihilacji pozytonów oraz badań materiałowych (*Material Science*). W myśl tego ostatniego stwierdzenia, warto (dla całego „środowiska pozytonowego”), aby swoje wyniki przedstawiał na interdyscyplinarnych kongresach krajowych i międzynarodowych, jak choćby jesiennych Material Research Symposia.

Praca i osiągnięcia naukowe doktoranta w pełni odpowiadają wymogom odpowiednich obowiązujących aktów prawnych oraz zwyczajowym standardom światowym w zakresie nadawania stopnia naukowego doktora nauk fizycznych. Wniosuję o dopuszczenie pracy do obrony.

Z uwagi na sporą ilość wysokiej jakości pracy doświadczalnej i interpretacyjnej zawartej w przedstawionej pracy, oraz oceniając całość dorobku naukowego doktoranta, wniosuję o wyróżnienie pracy.

Grzegorz Karwasz



Sopot, 26.08.2016