

Warszawa, 1.06.2025

Prof.dr hab. Zbigniew Kaszukur  
Instytut Chemii Fizycznej PAN  
Warszawa, 01-224  
ul.Kasprzaka 44/52

**Ocena osiągnięcia habilitacyjnego, aktywności naukowej oraz dorobku naukowo-dydaktycznego  
Pana dr Pawła Tomaszewskiego w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora  
habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.**

**Przebieg kariery naukowej habilitanta**

Pan dr Paweł Tomaszewski ukończył studia na Uniwersytecie Wrocławskim i od 15 grudnia 1975 r. związał się z Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN (INTiBS). Z kilkoma przerwami na staże zagraniczne pracuje tu do dziś. Jego aktywność w dziedzinie krystalografii nie ograniczała się do prac dotyczących strukturalnych przemian fazowych: temperaturowych, ciśnieniowych i rozmiarowych, ale również pod wpływem pól, elektrycznego i magnetycznego. Imponująca jest Jego znajomość literatury przedmiotu skutkująca krytyczną analizą wielu setek prac, umożliwiającą opracowanie bazy danych takich przemian dla monokryształów (która w 2002 r. została włączona do Inorganic Crystal Structure Database ), oraz klasyfikacji i bazy danych takich przemian dla nanokryształów. Warta podkreślenia jest rzadko spotykana praca u podstaw- krytyczna analiza publikowanych prac, i w przypadku prac zawierających istotne błędy warsztatu krystalograficznego, pisanie komentarzy do redakcji czasopisma. Prac takich, habilitant wysłał ponad 180, z czego niewiele ponad 40 zostało przyjętych do druku przez redakcje, zwykle bardzo niechętne podważaniu kompetencji edytorów i recenzentów.

Niezależnym przedmiotem aktywności habilitanta stała się historia, w tym historia INTiBS. Jest członkiem Komisji Historii Nauki Polskiej Akademii Umiejętności a większość czasu swojej aktywności zawodowej poświęcał równolegle badaniom historycznym rehabilitacji i popularyzacji postaci prof. Jana Czochralskiego, którego, z czasem, stał się głównym biografem. Wynikiem tych prac było 17 artykułów w czasopismach naukowych lub rozdziałów w książkach, 4 książki i wiele artykułów w polskich czasopismach nienaukowych. Dochodzi do tego wiele referatów, kilka filmów, audycji, wystaw itp.

Zgodnie z zaleceniami Rady Doskonałości Naukowej “dane naukometryczne nie mogą stanowić kryterium oceny dorobku naukowego Kandydata dla podmiotów doktoryzujących, habilitujących oraz samej Rady Doskonałości Naukowej”. Dlatego nie będę analizował jakichkolwiek “czynników wpływu” w przekonaniu, że w świecie nauki wartość powinna być wyznaczana przez ocenę merytoryczną. Może ona być subiektywna ale oceniający bierze za nią odpowiedzialność.

'Obiektywizowanie' ocen za pomocą argumentów socjalnych takich jak wskaźniki bibliometryczne jest ucieczką od tej odpowiedzialności i nie powinno być tolerowane. Jednak dorobek habilitanta w postaci 136 prac z zakresu fizyki, prac konferencyjnych i kilku baz danych z pewnością nie jest niczym wstydlwym.

**Ocena osiągnięcia naukowego habilitanta, będącego podstawą postępowania habilitacyjnego.**

Ocenianym osiągnięciem jest monografia dr Pawła Tomaszewskiego “Rozmiarowe przemiany fazowe. Badania rentgenowskie i klasyfikacja” (Wrocław 2024). Została wydana przez Oficynę Wydawniczą ATUT- Wrocławskie Wydawnictwo Oświatowe, ujętą w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. ustawy “Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”.

Monografia liczy 347 stron i składa się z 8 rozdziałów, bibliografii i podsumowania. Jej układ jest szczególny. Pierwsze trzy rozdziały są historycznym przeglądem literaturowym dyfrakcyjnych metod wyznaczania rozmiaru krystalitów bazujących na wzorze Scherrera. Służy on konkluzji autora, że wyznaczenie rozmiaru krystalitu za pomocą wzoru Scherrera nie jest możliwe, rozszerzanej do stwierdzenia, że nie jest to możliwe metodami dyfrakcyjnymi. Natępnie autor omawia klasyfikację przejść fazowych i bazę danych, w której rozmiar krystalitów wyznaczany z wzoru Scherrera jest głównym parametrem. Autor systematycznie krytykuje użycie wzoru Scherrera pisząc, że nie da się go stosować w praktyce doświadczalnej (str.110), a "korzystanie z tego wzoru nie jest wcale takim trywialnym zagadnieniem" - a więc jednak można go stosować ! Z pewnością trzeba być świadomym złożoności problemu ale sam wzór jest podstawową referencją opisującą wyidealizowany efekt fizyczny i podstawą rozumienia zjawisk dyfrakcji. Duża część obiekcji autora bierze się z niewłaściwej interpretacji wielkości  $D$  opisywanej wzorem Scherrera. Współcześnie wielkość tę określa się jako długość koherencji w kierunku krystalograficznym opisanym indeksami profilu. Wielkość ta to średnia długość periodycznych rzędów atomów w danym kierunku. Obejmuje zarówno efekt skończonego rozmiaru krystalitów jak i zaniku periodyczności (koherencji) przy zmianie odległości międzypłaszczyznowych (mikronapężenia). Oczywiście obecność szerokiego rozkładu rozmiarów istotnie komplikuje zagadnienie.

Istnieją sytuacje, kiedy wzór Scherrera można zastosować w sposób ścisły. Przykładem jest praca Gelisio, L. & Scardi, P. (2016). Acta Cryst. A72, 608–620, która opisuje przypadek dyfrakcji na proszku niemal idealnych sześciątów fcc. Pik 200 ma wyraźne boczne maksima wskazujące na fourierowski efekt związany z tym, że wszystkie kolumny atomów w kierunku [200] mają niemal jednakową długość. Ich obecność (świetnie ilustrująca teorię) dowodzi tego, że źródłem poszerzenia jest wyłącznie rozmiar krystalitów i daje się go precyzyjnie wyznaczyć. Zwykle obserwowany kształt profili dyfrakcyjnych jest nałożeniem wielu takich 'funkcji okna' prowadzącym do różnych krzywych dzwonowych z wyśrednieniem i rozmyciem bocznych maksimów (side bands).

Poniżej podaję szereg uwag do tekstu, w którym częste są nieścisłości a czasem nieprawdziwe stwierdzenia, pewnie trudne do uniknięcia w tak rozbudowanym wielowątkowym tekście.

## Rozdział 1

Wstęp jest napisany z 'nerwem pisarskim' ale nie bez elementów chaosu. Do końca z tekstu nie wiadomo, co to jest "diagram proszkowy charakterystyczny dla nanokrystalitów" i charakterystyczny dla substancji amorficznej. Autor rozumie nanokrystalit jako mały kawałek sieci krystalicznej wykazujący przestrzenną periodyczność bo, pomimo podania definicji Unii Krystalograficznej, pomija kwazikrystalit. W tym ujęciu "diagram proszkowy charakterystyczny dla nanokrystalitów" powinien wskazywać szereg pików, których położenia (po korekcji dyfraktogramu na czynnik Lorentza, czynniki atomowe itp.) powinny odpowiadać pikom braggowskim pewnego układu krystalograficznego przy pewnej grupie symetrii. Również obliczona radialna funkcja dystrybucyjna (PDF) powinna wskazywać na szereg maksimów odpowiadających odległościom międzyatomowym pewnej idealnej sieci. Idealny nanokrystalit powinien wykazywać również przewidywalne (przez czynnik strukturalny i krotność) stosunki natężeń pików. Duże rozbieżności od teorii mogą wskazywać np. na zbliżniaczenia (Smirnov i in., Nanoscale, (2023), 15, 8633).

Tak więc podział na klastry i nanokrystalit niekoniecznie jest podziałem rozmiarowym i jest jednak mało konsekwentny. Poza wspomnianym przez autora płynnym przejściem między tymi kategoriami, to niektóre materiały mogą, w zależności od warunków (np. środowiska gazowego i chemisorpcji) występować raz jako klastr a innym razem jako nanokrystalit. Poza tym, być może, tak zdefiniowanych idealnych nanokrystalitów nie ma. Powszechnie jest występowanie defektów, błędów ułożenia, dyslokacji itp., nawet wtedy gdy mierzymy diagram proszkowy polikrystaliczny. Również omawiane monokrystalit, nawet jeśli pozbawione zbliżniaczeń, wykazują zwykle elementy

nieporządku związane np. z koordynowanym rozpuszczalnikiem. Ze względu na to, że minimalizacja energii obiektów w skali nano często prowadzi do zaniku symetrii translacyjnej, diagramy fazowe (np. metali o strukturach ciasnego upakowania) często uwzględniają w skali rozmiaru preferencje do przyjmowania morfologii ikozaedru, dekaedru itp. (n.p. Barnard i in., ACSNano (2009), 3(6), 1431), co stanowi ciekawe rozszerzenie diagramów fazowych. Wyborem autora jest ograniczenie się do przemian między dobrze zdefiniowanymi strukturami krystalograficznymi o tym samym składzie atomowym. Tekst jednak zawiera wiele uproszczeń.

Nie jest prawdą, że informacje zawarte w dyfraktogramie pochodzą od krystalitów a nie od ziaren (str.30). Traktując zbliżniaczenia jako złożenie krystalitów (bliźniaków), jak to czyni autor, od ziaren zawierających bliźniaki obserwujemy charakterystyczne cechy dyfraktogramu dyskutowane już przez Warrena (B. E. Warren, X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, 1969) i później (A. Longo and A. Martorana, J. Appl. Crystallogr., 2008, 41, 446–455; Smirnov, Kaszkur, Hoell, Nanoscale, 2023, 15, 8633). Sugestia, że analiza dyfraktogramu dotyczy tylko idealnych małych kryształów ignoruje cały obszar nauki o materiałach i krystalografię fizyczną skupiającą się na defektach kryształów, relaksacji/rekonstrukcji powierzchni, politypii itp. Przez lata krystalografowie analizowali wpływ na dyfraktogram mikronapreżeń, wakancji, dyslokacji zdając sobie sprawę, że nie ma idealnych krystalitów - stwierdzenie tym bardziej istotne im mniejsze krystality rozważamy.

Unikałbym również stwierdzeń o "płaszczyznach odbijających promieniowanie" (str.31). Wprowadzenie do krystalografii indeksowania pików oraz samego słowa refleks (reflection) wprowadziło wiele nieporozumień. W rzeczywistości wszystkie atomy struktury rozpraszają promieniowanie a, zgodnie z równaniami Lauego, wzmocnienia pojawiają się tylko w kierunkach wyglądających jak odbicia zwierciadlane od płaszczyzn krystalograficznych. Same płaszczyzny są tworem teoretycznym i nie muszą na nich leżeć żadne atomy więc nie mogą niczego odbijać. Podobnie nieszczęśliwą jest definicja szerokości całkowitej (str.35, l.3) jako średniej objętości krystalitów mierzonej prostopadłe do płaszczyzny odbijającej. Poza tym, że objętość mierzona nie zależy od kierunku to jest to przyrównanie wielkości jednowymiarowej (szerokości) i trójwymiarowej (objętości). To zdecydowanie źle opisana ważona objętościowo średnia długość kolumn atomów. Autor bardzo zdawkowo wspomina (str.35 dół) o tym, że dyfrakcja niesie również informację o naprężeniach sieci, a wzmianka o poszerzeniu deformacyjnym pojawia się dopiero na str.74, przy czym zastrzega się, że swoje rozważania ogranicza do poszerzenia rozmiarowego. Tymczasem w przypadku nanokryształów, ocena wagi wpływu deformacji sieci na poszerzenie linii jest kluczowa i, nawet jakościowa, ocena wykresu Williamsona-Halla dostarcza istotnej informacji umożliwiając oszacowanie poszerzenia rozmiarowego.

Powinniśmy unikać nazywania obrazu dyfrakcyjnego "widmem dyfrakcyjnym" (str.36, l.16) - terminem przypisanym zależności od energii.

Dyfrakcja prom. rtg. zachodzi na całej próbce a nie na jej części (str.43, dół) i cała próbka daje wkład do obrazu dyfrakcyjnego. Nie zmienia to faktu, że wkład od ziaren amorficznych może zostać pominięty przy analizie pików dyfrakcyjnego.

## Rozdział 2

Chcąc uzyskać dużą precyzję w wyprowadzeniu wzoru Scherrer'a nie powinno się korzystać z wzoru Lauego opisującego natężenie linii (str. 55). Dotyczy on dyfrakcji na pojedynczym kryształku, podczas gdy w dyfrakcji proszkowej mamy do czynienia z uśrednieniem takiego natężenia po wszystkich orientacjach kryształu. Dlatego wzór ten jest przybliżony już w samym założeniu i natężenia są poprawnie opisane wzorem sumacyjnym Debye'a. Prowadzi to do powszechnie niezauważanego faktu, że piki dyfraktogramu proszkowego powinno się analizować dopiero po podzieleniu dyfraktogramu przez czynnik polaryzacyjny i Lorentza oraz czynniki atomowe. Szczególnie istotny jest tu czynnik Lorentza wykazujący dużą zmienność z kątem i wprowadzający asymetrię i przesunięcie

nanokrystalicznych pików. Większość prac teoretycznych analizujących rozpraszanie na proszkach przy pomocy wzoru sumacyjnego Debye (np. prace grupy B.Pałosza, moje czy grupy C.Noyana) zapomniała, że czynnik Lorentza jest już zawarty we wzorze Debye'a ! Prowadzi on do przesunięć nanokrystalicznych pików, które nie mają związku z odbieganiem struktury krystalicznej od idealnej a są jedynie wynikiem przemnożenia profili przez mocno nachylone funkcje. Ma to znaczenie w badaniach nanokryształów mniejszych niż 10nm lecz nie powinno mieć wpływu na wyniki autora. Przedstawienie profili dyfrakcyjnych jako trójkątów (rys.12) jest niefortunne gdyż dla trójkąta szerokość połówkowa jest równa całkowitej.

Autor wielokrotnie podkreśla, że mnogość podejść teoretycznych do problemu poszerzenia aparaturowego prowadzi do mnogości różnych wyników. W rzeczywistości większość z nich prowadzi do różnych lecz bardzo bliskich wyników a różnice są porównywalne z dokładnością pomiarową. Na str.78 cytowanych jest wiele opinii o granicach stosowalności wzoru Scherrera bez opodania kontekstu doświadczalnego. Niektóre z nich podają granicę rozmiarów prowadzącą do poszerzeń pików mniejszych niż wynikająca z szerokości widmowej linii Ka (np.miedzi 2.15 eV). W oczywisty sposób błąd wyznaczenia rozmiaru z wzoru Scherrera rośnie wraz ze zbliżaniem się do tej granicy i nie ma na to rady. Opinia H.Nattera dotycząca 'ziaren' mniejszych niż 5nm nie jest uzasadniona. Przede wszystkim mowa to o 'ziarnach' zamiast konsekwentnie o kryształach. Analiza rozmiarów klasycznymi metodami (wzór Scherrera, wykres Williamsona-Halla) nadal jest wiarygodna a kwestie prowadzenia tła można łatwo testować w oparciu o symulacje atomistyczne.

W tabeli 5: czy kolumna 'FWHM dla 20 st' powinna być opisana jako 'FWHM wzorca dla 20 st.'?

Na str.79 pod tabelą 5 opis jest niekonsekwentny. Jeśli szerokość połówkowa linii dyfrakcyjnej, FWHM, jest równa szerokości aparaturowej (wzorcowej) to krystality (nie ziarna) mają nieskończone rozmiary nie poszerzające rozmyć aparaturowych.

Str.80, l.5: Wzór Scherrera dotyczy kryształu idealnego i skończonego ! Rys.16 pokazuje zgodnie z oczekiwaniami, że teoria dynamiczna daje wyniki różne od wzoru Scherrera dopiero dla bardzo dużych kryształów odwrotnie niż podaje tekst (l.7).

Rys.17, opis: nie w 'widmie dyfrakcyjnym' a 'w obrazie dyfrakcyjnym' lub 'w dyfraktogramie'.

Str.83, l.23: "założenie o stałości szerokości połówkowej wszystkich linii dyfrakcyjnych (zależnej tylko od kąta dyfrakcji)" - jeśli jest zależna to nie jest stała !

Str.85. Opis metod rozplatania jest bardzo nieprecyzyjny a odwołuje się do prac sprzed więcej niż 50-ciu lat, kiedy metody komputerowe dopiero raczkowały.

Str.86, l.6: chyba nie jest to właściwa odmiana Grenoble. L.20 - krzywa stopnia 3 odnosi się do wielomianu, co to ma wspólnego z funkcją Cauchy ? L.21 - Breita-Wignera.

Str.90, l.17: chyba "odciętą mierzoną od maksimum profilu"?

### Rozdział 3

Str.108: w opisie wzoru Seljakowa brak jest wyjaśnienia symboli  $a_1$ ,  $M$ ,  $a$ ,  $N$ .

Kolejny wzór (str.109) ma nikły walor edukacyjny- sugerujwe, że szerokość pików jest odwrotnie proporcjonalna do długości fali, co chyba nie było intencją Laue'go. Być może błąd leży w niedbałym zapisie wzoru, w którym mianownik (po znaku dzielenia) powinien być wzięty w nawias (wzór Murdock'a).

Wariancja jest średnim po rozkładzie natężenia kwadratem rozrzutu kątów dyfrakcji względem średniej, a więc kwadratem odchylenia standardowego. Raczej niezrozumiały jest więc opis (str.110, l.6) parametru  $s$  jako standardowego odchylenia wariancji czystego profilu dyfrakcyjnego a więc standardowego odchylenia kwadratu standardowego odchylenia ...

Str.111, l.2 od dołu- powinno być  $p \cdot \beta^{(-1)}$ .

Str.132, wzór 3 l od dołu: wzór ten pojawia się już w cytowanej pracy Hall'a (ref.294).

Str.140, l.2: sigma jest tu nie "rozkładem rozmiarów ziaren" ale jego dyspersją.

Str.140, l.14: "dla dowolnej wartości wysokości" czego ? Rozkładu ? Zdanie niezrozumiałe.

Str.140, l.15: wzór nie zawiera zamknięcia nawiasu i nie opisuje wielkości maksimum rozkładu wykładniczo-potegowego w funkcji średniej wielkości ziaren, jak napisano.

Str.143, l.6 rozdziału 3.2.1 : to nie czynnik proporcjonalności między wariancją a szerokością obciętego refleksu, jest odwrotnie proporcjonalny do średniego rozmiaru krystalitów, ale odchylenie standardowe czyli pierwiastek z wariancji.

Str.143, l.8 od dołu: wielkość  $2\sigma \cdot \cos(\theta)$  jest ewidentnie zależna od kąta  $\theta$  jak na to wskazuje wzór 5 linii poniżej.

Str.144, l.4 od dołu: wykres powinien być względem zmiennej  $4\sin(\theta)\tan(\theta)/(\lambda \cdot \Delta)$  (a nie  $\tan(2\theta)$ ). We wzorze  $(\lambda \cdot \Delta)$  powinno być w nawiasie.

Str 146, l.6: mianownik we wzorze powinien obejmować wszystkie składniki do końca linii a więc powinien być wzięty w nawias.

Str.158,l.5: chyba chodzi o transformatę Fouriera a nie funkcję.

Str.162, l.14: co to znaczy, że metoda zachowuje obie średnie długości kolumn ?

Str.163, l.5 od dołu: funkcja Voigta jest analityczna podobnie jak wszystkie inne profile stosowane w analizie ale jej forma nie jest analityczna w tym sensie, że nie wyraża się przez proste znane funkcje ułatwiające obliczenia. Jednak w ciągu ostatnich 50 lat opracowano wielomianowe dokładne przybliżenia umożliwiające szybkie numeryczne dopasowanie. Korzyść z zastosowania funkcji Voigta polega na tym, że jej transformata Fouriera wyraża się przez proste funkcje a więc ma formę analityczną i umożliwia wprost jej interpretację strukturalną.

Str.169, l.3: -> bez wcześniejszego założenia o analitycznej formie funkcji opisującej kształt rozkładu. Dokonany przez autora przegląd źródeł rozbieżności wyników wzoru Scherrera nie jest zwykle bardzo zniechęcający. W większości przypadków rozbieżności dotyczą różnych rozmiarów w różnych kierunkach przy różnych kształtach, co nie jest wadą wzoru lecz raczej pokazaniem jego rozszerzonych możliwości przy analizie kształtu krystalitu. W przypadku pracy Nobuyuki Minami (str.111) rozbieżności wyników dla tego samego kształtu i tych samych kierunków krystalograficznych sięgają kilku procent co wydaje się wielkością do zaakceptowania. (jak była liczona szerokość  $\beta$  i rozmiar ?) W dużej części przeglądu wartości stałej Scherrera autor nie podaje jak w oryginalnej pracy definiowano rozmiar (np. tabela 6). Niewątpliwie dla niektórych indeksów profili i kształtów krystalitów nie da się uzyskać dobrego dopasowania znanych funkcji dzwonowych do profilu dyfrakcyjnego ze względu na skrajnie asymetryczny rozkład długości kolumn atomów w danym kierunku krystalograficznym. Problem ten dyskutuje praca J. Appl. Cryst. (2017). 50, 585–593, na przykładzie kształtu kubo-ośmiokąta.

W podsumowaniu pierwszych trzech rozdziałów trzeba przyznać, że autor dokonuje imponującego przeglądu literatury oraz aspektów analizy dyfraktogramów co ma wskazywać na świadomość ograniczeń metod i możliwych błędów. Jednak przegląd ten nie jest zbyt krytyczny a część dawnych opinii straciła aktualność. W przekonaniu recenzenta można przeprowadzić czytelnika przez chaos metod w bezpieczny sposób i istnieją kryteria poprawności. Różne podejścia analizy często prowadzą do niewiele różnych wyników a ich rozrzut może być miarą 'naturalnego' błędu analizy. Autor sugeruje nierozwiązywalność zagadnienia rozmiaru krystalitów i stosowalność analizy poszerzenia linii dyfrakcyjnych jedynie porównawczo, przy analizie ewolucji jednego preparatu. Jednak zawsze jest możliwa choćby ocena jakościowa, np. czy mikronaprężenia mają istotny wpływ na ocenę rozmiarów krystalitów. Poza tym masa opracowań teoretycznych wskazuje na różne aspekty poszerzenia linii związane z różnymi źródłami strukturalnymi. Przyczyny strukturalne można często identyfikować w oparciu o inne cechy dyfraktogramu lub np. przebieg ewolucji temperaturowej. Wyniki uwiarygodniają wybór metody analizy. Niewątpliwie analiza poszerzeń linii dyfrakcyjnych jest bardzo złożonym zagadnieniem i bezmyślne stosowanie wzoru Scherrera jest błędem. Jednak pogłębiona analiza, w dobrych rękach, może dostarczyć głębokie i wiarygodne dane o strukturze. Historia dotychczasowych

opracowań sugeruje, że wzór Scherrera okazał się bardzo płodnym i rozwojowym wątkiem analiz dyfrakcyjnych. W zakresie małych rozmiarów krystalitów ( $<10\text{-}20\text{ nm}$ ), opracowania teoretyczne mogą być obecnie testowane wprost, w oparciu o symulacje atomistyczne i wzór sumacyjny Debye'a. Dokładność szacowania średniego rozmiaru krystalitów gwałtownie spada dla większych krystalitów i, z reguły, wymaga bardziej wyrafinowanej aparatury.

Wszystkie te uwagi do tekstu wydają się być dobrze znane autorowi jednak przyjął on dość dziwaczne podejście metodyczne. W kolejnych rozdziałach powraca do krytyki wzoru Scherrera analizując coraz to nowe podejścia rozwijające ten wzór z uwzględnieniem różnych źródeł poszerzeń linii. O ile praca stanowi cenne zestawienie historycznej literatury przedmiotu to nie mam przekonania do dydaktycznej wartości tej krytyki. Opisana historia badań i metod umożliwia detektywistyczne śledztwo struktury nanokrystalicznego preparatu, na bazie wzoru Scherrera. Może ukierunkować dodatkowe pomiary, które finalnie mogą ustalić rozkład rozmiarów i inne właściwości preparatu. Jak z większością pomiarów w fizyce, wielkości fizyczne możemy wyznaczyć z ograniczoną dokładnością ale nie znaczy to, że nie możemy ich wyznaczyć wogóle.

Podstawowe pojęcia, podejścia i klasyfikację rozmiarowych przemian fazowych podaje rozdział 4. Rozdział ten podaje praktyczną metodę klasyfikacji przemian i opis różnorodnych wyników doświadczalnych (wygrzewanie, mielenie itp.).

Tworzenie diagramów fazowych w układach nanokrystalicznych jest eksperymentalnie bardzo trudne. Sam wpływ temperatury przeważnie prowadzi do wzrostu krystalitów, więc parametry diagramu rozmiar-temperatura stają się dla tego samego preparatu skorelowane. Nanokryształy podlegają dużym fluktuacjom temperatury więc przejście jest rozmyte. Dlatego też już dawno środowisko termodynamików zwróciło się do metod teoretycznych. Oprócz stosowania metod ab initio do metali i stopów (np. biblioteka stworzona przez S.Curtarolo, Duke University, <http://materials.duke.edu/apool.html>), próbowano przewidywać właściwości trudnych, wieloskładnikowych materiałów, często ważnych technologicznie. Już w latach 70-tych XX wieku w tym celu zorganizowano grupę CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) i w 1977 r. powstało czasopismo Calphad skupiające specjalistów tworzących bazy i metody przewidywania diagramów fazowych. Środowisko to wypromowało kilka programów do przewidywania faz materiałów (np. Thermo-Calc) działających w oparciu o parametryzację formuły opisującej energię swobodną Gibbsa, z uwzględnieniem dostępnych danych doświadczalnych, energii mieszania (roztwory idealne z modelem podsieci) i jej minimalizację z optymalizacją parametrów. Dla układów nanokrystalicznych dołączono do energii Gibbsa człon zależny od napięcia powierzchniowego i energię segregacji. Programy te działają w oparciu o dość uproszczone podejście, rozwijane więc są bardziej złożone metody ab initio (np. uwzględniająca entropię wibracyjną, ATAT, Alloy Theoretic Automated Toolkit). Część grających rolę efektów nie daje się jednak łatwo dodać do tego schematu. Metody CALPHAD odniosły wiele sukcesów w przewidywaniu właściwości materiałów w większej objętości. W przypadku nanokryształów sukcesów jest mniej ale presja na rozwój takich metod pokazuje ich dużą rolę technologiczną. Ich rozwój w dużej części ograniczany jest przez brak dostępnych danych eksperymentalnych. W tym kontekście tym bardziej widać wagę tworzenia baz danych, takich jak skompilowana przez autora monografii.

## Rozdział 5

Autor nie podaje metody wyznaczania rozmiaru krystalitów również dla materiałów badanych przez siebie.

## Rozdział 6

Str.255, l.4 od dołu : zachodzi przemiana fazowa ale temperaturowa a nie rozmiarowa.

Rozważanie rozmiarowych przejść fazowych jest ściśle związane z innymi parametrami np. temperaturą. Preferencja do zmiany struktury przy określonym rozmiarze jest związana z możliwością osiągnięcia niższej energii przy restrukturyzacji możliwej dzięki zmianie udziału atomów powierzchniowych. Jednak taka restrukturyzacja wymaga przypadkowych termicznych ruchów atomów umożliwiających przeskok przez barierę energetyczną. Co więcej, takie przeskoki muszą być skoordynowane dla wielu atomów a więc istnieje spora bariera entropowa. Nic więc dziwnego, że w obszarze przejścia fazowego często dominują stany metastabilne a więc nie będące w równowadze termodynamicznej. Tymczasem, teoretycznie, diagram fazowy dotyczy faz stabilnych termodynamicznie. Opis trudności podania diagramu fazowego przy wygrzewaniu dotyczy chyba właśnie takiej sytuacji i rozważania na temat różnic między wygrzewaniem a ogrzewaniem oraz między temperaturą wygrzewania a 'zwykłą' temperaturą są dość niejasne i nie mają dużego waloru dydaktycznego. Nie zmienia to faktu, że proponowany 'diagram wyspowy' może stanowić jakiś opis konkretnych eksperymentów, nawet jeśli w istocie nie jest diagramem fazowym. Wyznaczenie temperatur granicznych w takich 'diagramach wyspowych' jest rzeczywiście trudnym zagadnieniem praktycznym również z powodu nieprecyzyjnej definicji temperatury dla nanokryształów, dla których wykazuje ona duże fluktuacje (praktycznie brak przejść fazowych pierwszego rodzaju).

## Rozdział 7

Opisany przez autora model przemiany fazowej w próbce nanokrystalicznej, prowadzący do pozornej ujemnej objętościowej ściśliwości, jest możliwy i, przy precyzyjnym monitorowaniu obrazu dyfrakcji, powinien być związany ze zmniejszeniem szerokości obserwowanych linii dyfrakcyjnych i pozornym zmniejszeniem mikronaprężeń. Szkoda, że autor poza jakościowym opisem modelu nie zilustrował go symulacją np. dla  $\text{CeO}_2$ .

## Rozdział 8

W przeglądzie prac własnych związanych z tematem krystalografii, autor również nie poddaje głębszej analizie mierzonych szerokości refleksów a ogranicza się do zastosowania krytykowanego przez siebie wzoru Scherrera do kilku linii. Pomocą byłoby podanie indeksów mierzonych linii. Pomimo całej krytyki wzoru Scherrera, udział mikronaprężeń w poszerzeniu linii jest dość oczywisty i byłby wskazany pomiar kilku (nawet dwóch) rzędów linii dotyczących tego samego kierunku krystalograficznego.

Powyższa dyskusja i uwagi krytyczne nie zmienia użyteczności praktycznej podanej klasyfikacji i skompilowanej bazy danych czy użyteczności diagramów wyspowych. Również opisany model przemiany fazowej prowadzący do pozornej ujemnej objętościowej ściśliwości, jest prawdopodobnie dobrym wyjaśnieniem obserwacji doświadczalnych, choć jest bardzo ramowy i z pewnością zyskałby na możliwej przykładowej symulacji efektów dyfrakcyjnych przemiany. Wielkim walorem monografii, również w obszarze krytyki wzoru Scherrera, jest imponujący przegląd literatury przedmiotu, który z pewnością ułatwi zapaleńcom dalsze prace metodyczne w tym temacie. W opinii recenzenta monografia stanowi istotny wkład w rozwój dyscypliny - analizy fazowej i przejść fazowych związanych z rozmiarem nanokryształów.

Formalnym obowiązkiem recenzenta jest analiza spełnienia ustawowych wymagań odnoszących się do dorobku habilitanta określonych w Art. 219, ustęp 1 punkt 2 Ustawy 'Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce' z dnia 20 lipca 2018 (z późniejszymi zmianami).

1- warunek przedstawienia przez Habilitanta osiągnięć naukowych stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny, w tym co najmniej kilku powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych lub jedną monografią naukową wydaną

przez wydawnictwo, które w roku opublikowania monografii w ostatecznej formie było ujęte w wykazie sporządzonym zgodnie z przepisami wydanymi na podstawie art. 267 ust. 2 pkt 2 lit. a, 2- warunek wykazania się kandydata do stopnia doktora habilitowanego istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Warunek 1 jest realizowany przez załączoną monografię "Rozmiarowe przemiany fazowe. Badania rentgenowskie i klasyfikacja" a więc do zadań recenzenta należy recenzja tej monografii i ocena, czy wnosi ona znaczny wkład w rozwój dyscypliny naukowej- w tym przypadku analizy fazowej i przejść fazowych związanych z rozmiarem nanokryształów. Zgodnie z przedstawioną powyżej opinią ocena recenzenta jest pozytywna.

Warunek 2:

Kandydat wykazał się istotną aktywnością naukową poprzez:

- własne badania krystalograficzne oraz krytyczną analizę literatury prowadzącą do opracowania klasyfikacji i bazy rozmiarowych przejść fazowych w nanokryształach (563 przemian w 398 kryształach), metod opisu ewolucji fazowej w warunkach nierównowagowych (diagramy wyspowe) oraz klasyfikacji i bazy rozmiarowych przejść pod ciśnieniem (203 przemian w 124 kryształach). Do istotnej aktywności należy również zaliczyć działalność dydaktyczną (zajęcia z krystalografii), komentowanie w czasopismach naukowych licznych prac ze swojej dyscypliny i szeroką działalność popularyzacyjną, dostrzegalną medialnie głównie za sprawą dociekań historycznych oraz popularyzacji postaci prof. Jana Czochralskiego, którego dr Tomaszewski stał się głównym biografem. Realizowana zagranicą aktywność naukowa była związana:
- ze stażem na Uniwersytecie Naukowo-Medycznym w Grenoble (1982-1983): opublikowanie pracy "Phase transitions in LiKSO<sub>4</sub> at low temperature", April 1984, Ferroelectrics 53(1):337-340, razem z prof. Pierre Bastie i Jean Bornarel,
- ze stażem na Uniwersytecie Paris-Nord (XIII) w Paryżu Villetaneouse: praca "Brillouin scattering investigation of the low temperature phase transition in K<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> and Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>", July 1990, Ferroelectrics 107(1):121-126,
- ze stażem w Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux, Meudon-Bellevue (CNRS) (K.Paryża, 1991-1992,1993): praca "Pressure Induced Structural Phase Transitions in Zirconia under High Pressure" (July 1993, Physical review. B, Condensed matter 47(21):14075-14083) oraz "Pressure-induced phase transitions and volume changes in HfO<sub>2</sub> up to 50 GPa" (August 1993, Physical review. B, Condensed matter 48(1):93-98) i "Phase transitions in several metal dioxides as studied by angle dispersive X-ray diffraction up to 50 GPa" (AIP Conf. Proc. 309, 363–366 (1994)).

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiony dorobek naukowy Habilitanta spełnia ustawowe i merytoryczne kryteria stawiane kandydatom ubiegającym się o stopień doktora habilitowanego. Wnioskuję zatem do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych o nadanie dr Pawłowi Tomaszewskiemu stopnia naukowego doktora habilitowanego w dyscyplinie nauki fizyczne.

Prof.dr hab. Zbigniew Kaszukur