

**Ocena**  
**rozprawy habilitacyjnej i dorobku naukowego**  
**dr. inż. Konstantina Tretiakowa**

Rozprawa habilitacyjna dr. inż. Konstantina Tretiakowa jest opatrzonym lakonicznym, z mojego punktu widzenia - zbyt lakonicznym, omówieniem zbioru jego 9 publikacji. Z wyjątkiem jednej, są to publikacje współautorskie. W sześciu z nich (jedynym) współautorem jest prof. K. W. Wojciechowski, promotor rozprawy doktorskiej kandydata. Podkreślimy jednak, iż dr. Tretiakow jest w tych publikacjach zawsze pierwszym autorem, a z dołączonego do rozprawy autoreferatu oświadczenia prof. Wojciechowskiego wynika, iż jego udział w pracy nad tymi publikacjami sprowadzał się do dyskusji nad interpretacją otrzymanych wyników. Prof. Wojciechowski oświadcza dodatkowo, iż w dwu wieloautorskich publikacjach wchodzących w skład rozprawy to wprowadził on sam był pomysłodawcą ich tematów, ale całość pracy tzn. przeprowadzenie symulacji i opracowanie ich wyników są autorstwa dr. Tretiakowa. Oświadczenia złożone przez pozostałych współautorów tych dwu prac potwierdzają to oświadczenie. Z mojego punktu widzenia, autorstwo wyników opisanych w rozprawie nie podlega więc dyskusji.

Wybrane z jego dorobku naukowego publikacje dr. Tretiakowa łączy wspólny temat: własności sprężyste modelowych układów wielu ciał. To temat czysto teoretyczny. Bez wątplenia wielu nastawionym na zastosowania fizykom temat ten wyda się nieciekawym, jednak dla fizyka, który dąży nie do praktycznego wykorzystania wyników swej pracy, ale do wbudowania ich w układaną od wielu lat i ciągle uzupełnianą mozaikę teorii ciała stałego, jest to temat fascynujący. Rozumienie zjawisk fizycznych, to przede wszystkim rozumienie, czym charakteryzują się układy fizyczne, w których zjawiska te występują, i jakie są minimalistyczne modele, w których się one pojawiają. Sztandarowym, podręcznikowym przykładem takiego modelu jest dwuwymiarowy model Isinga. To model, bez którego poznania i rozumienia nie można twierdzić, iż rozumie się zjawisko ferromagnetyzmu. Jego odpowiednikiem w dziedzinie teorii własności sprężystych ciał stałych jest układ twardych dysków. Niestety, do dziś, jak to wspomina autor rozprawy, nie mamy pewności, jaki charakter ma w nim przejście ciało stałe – płyn. Nie mamy pewności, bo w badaniu nad teorią tego przejścia nie pojawił się jeszcze odpowiednik Onsagera. Jeśli się jednak pojawi, wyniki uzyskane przez autora rozprawy będą dla niego bardzo cenne, bo pozwolą mu na zweryfikowanie opracowywanej przez siebie teorii.

Układ twardych dysków to dwuwymiarowy odpowiednik układu twardych kul. Ten ostatni zaś, to najprostszy układ wielu ciał, w którym można badać własności sprężyste ciała stałego i jego topnienie. Rezygnacja z jednego wymiaru, a więc przejście z trójwymiarowego układu twardych kul do dwuwymiarowego układu twardych dysków, to wielkie ułatwienie. W pracy nad programem symulacyjnym wszystko staje prostsze, co jednak nie oznacza, że trywialnie proste. Wiemy, że w zakresie dużych gęstości pojawia się w nim faza stała. W przeciwieństwie do teorii układu twardych kul, gdzie przez wiele lat mordowano się z rozstrzygnięciem, czy krystalizuje on w strukturę fcc, czy też w hcp, tu nie ma wątpliwości: ciało stałe układu twardych dysków, to kryształ o trójkątnej sieci: każdy dysk ma w niej sześciu sąsiadów. Sąsiedzi ci pilnują, by trzymał się on swego węzła sieci. Średni rozmiar klatki, w której go zamykają, i w której się on swobodnie porusza, jest w miarę łatwy do oszacowania, a stąd już prosta droga do tzw. teorii objętości swobodnej. Gdy przy danej temperaturze, pudło, w którym zamknięto twarde dyski, zacznie się kurczyć, ciśnienie wzrośnie uciekając do nieskończoności, gdy jego rozmiar osiąga granicę gęstego upakowania. Po jej osiągnięciu dyski, stykając się ze swymi sąsiadami, tracą możliwość ruchu – układ zamiera; kryształ twardych dysków staje się w pełni nieściśliwy. Pojawia się fascynujące pytanie, jak zachowują się własności sprężyste tego układu, gdy zmierza on do tej granicy, w szczególności, co dzieje się z jego współczynnikiem Poissona? Udzielenie odpowiedzi na to pytanie jest głównym celem pierwszej pracy wchodzącej w skład rozprawy habilitacyjnej dr. Tretiakowa.

Zainteresowanie współczynnikiem Poissona gwałtownie wzrosło w ostatnich latach. Czynnikiem, który zainicjował ten wzrost zainteresowania, było odkrycie modelowych układów wielu ciał, w których współczynnik ten ma wartości ujemne, a to implikuje ciekawe, niestandardowe zastosowania techniczne. Podkreślimy tu, iż jeden z pierwszych układów tego typu został odkryty w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN przez prof. Wojciechowskiego. W przeciwieństwie od innych pionierskich modeli auksetyków, model Wojciechowskiego to nie model statyczny, którego auksetyczność wynika z prostych własności mechanicznych osobliwej, konstruowanej w celu wywołania auksetyczności, struktury, ale model termodynamiczny, w którym pojawienie się ujemnych wartości współczynnika Poissona nie jest bynajmniej oczekiwane. Grupa prof. Wojciechowskiego, której dr Tretiakow jest prominentnym, mającym swe własne osiągnięcia członkiem, jest, jak mi się wydaje, najlepszą na świecie grupą badającą metodami teoretycznymi i komputerowymi zjawisko auksetyczności.

Powróćmy jednak do omówienia pierwszej, wchodzącej w skład rozprawy habilitacyjnej, publikacji dr. Tretiakowa. To jedna z dwu prac, której pomysłodawcą był prof. Wojciechowski, ale głównym wykonawcą dr Tretiakow. Jej celem było zbadanie własności sprężystych układu twardych dysków, w szczególności zbadanie, co się z nimi dzieje, gdy układ zbliża się do granicy gęstego upakowania. Wyznaczenie własności sprężystych metodą symulacji komputerowej nie jest proste. Wymaga pomysłowości. By mieć pewność, iż uzyskane wyniki są poprawne, dr Tretiakow wykorzystał dwie różne metody: analizę fluktuacji składowych macierzy pudła periodyczności w zespole  $NPT$ , a więc, w układzie, w którym ciśnienie jest ustalone, a pudło, w którym zamknięte są twarde dyski fluktuuje, oraz różniczkowanie energii swobodnej względem składowych tensora odkształceń w zespole  $NVT$ , w więc w układzie, w którym objętość ta jest ustalona. Oczywiście „objętość” trzeba tu rozumieć w jej dwuwymiarowym sensie. Zgodność wyników otrzymanych tymi dwiema drogami przekonała dr. Tretiakowa, iż symulacje, które wykonał i metody obliczeniowe, którymi się posłużył, by wyznaczyć ciśnienie, moduł objętościowy i moduł ścinania, są poprawne. Przy okazji dr Tretiakow wykazał, iż teoria objętości swobodnej doskonale opisuje równanie stanu układu twardych dysków w pobliżu granicy gęstego upakowania. Znajac moduł objętościowy i moduł ścinania dr Tretiakow wyznaczył współczynnik Poissona w granicy gęstego upakowania. Rysunek 3 zamieszczony w pracy nr 1 przedstawia wykres wyznaczonej przez autora rozprawy zależności współczynnika Poissona kryształu twardych dysków od znormalizowanej objętości pudła, w którym ten kryształ jest zamknięty. Wielkość ta osiąga swa minimalną wartość równą 1 w granicy gęstego upakowania. Jak to doskonale widać, gdy kurczące się pudło wywołuje wzrost gęstości kryształu twardych dysków, współczynnik Poissona maleje liniowo dążąc do dobrze określonej wartości granicznej. Wartość ta, jak to autor wyznaczył z wykorzystaniem regresji liniowej wynosi 0.130. Nieco dokładniejszy wynik można otrzymać korzystając z teorii objętości swobodnej. Otóż, jak to autor wyjaśnia, jeśli przyjąć, że działa ona poprawnie, a tak właśnie jest, to zależność zredukowanego modułu objętościowego od zredukowanej objętości powinna być dana prostą funkcją. Patrz równanie 18. i rysunek 2b. Można założyć, że i zależność zredukowanego modułu ścinania od zredukowanej objętości opisana jest podobną funkcją, choć tu występująca w jej liczniku stała nie jest znana. Patrz równanie 19. Jeśli stałą tę wyznaczyć z wyników symulacji, zależność zredukowanego modułu ścinania od zredukowanej objętości stanie się znana. Rysunek 2c przekonuje, że jest to dobre założenie. Przyjmując więc, że założenie jest prawdziwe, możemy wyznaczyć wartość współczynnika Poissona w obszarze bliskim punktowi gęstego upakowania. Wartość ta wynosi 0.130. To piękny wynik. Można

widzieć go jako stałą, która być może zostanie kiedyś dokładnie wyznaczona na drodze obliczeń analitycznych. W każdym razie Onsager układu twardych dysków, jeśli się taki pojawi, na pewno ją zacytuje, bo będzie weryfikowała poprawność jego rachunku. Zauważmy przy okazji, iż przed dr. Tretiakowem próby wyznaczenia wartości współczynnika Poissona układu twardych dysków podejmowali i inni badacze, na przykład Bates i Frenkel. Z rysunku 3 jasno widać, że uzyskane przez nich wyniki, choć jakościowo zgodne z wynikami uzyskanymi przez autora rozprawy, obciążone są znacznie większym błędem. Widać też, że wyniki uzyskane przez Senguptę były po prostu błędne.

Wartość 0.130 jest ciekawa i z innego względu. Otóż, zamiast układu twardych dysków, można badać całą rodzinę układów, w których dyski odpychają się miękko, poprzez potencjał potęgowy; członkowie tej rodziny są indeksowani naturalnymi wartościami wykładnika potęgowego  $n$ . Autor przeprowadza takie badanie w pracy nr 3. W granicy wykładnika  $n$  dążącego do nieskończoności przechodzi on w potencjał oddziaływania pomiędzy dyskami twardymi o występującej w potencjale oddziaływania średnicy  $\sigma$ . Układy miękkich dysków nie muszą być zanurzone w termostacie, by wykazywać sprężystość. W temperaturze zerowej nadal są sprężyste, bowiem siły oddziaływania pomiędzy nimi są zawsze obecne, bez względu na odległość. W  $T=0$  układ odpowiedniej liczby miękko odpychających się dysków, zamknięty w pudle o odpowiednich rozmiarach tworzy w nim idealną sieć trójkątną o stałej sieci równej  $\sigma$ . Sieć ta ulega deformacji, gdy zwiększyć nacisk na jedną parę ścianek. Skracając się w tym kierunku, kryształ nieco wydłuża się w drugim. Zależność pomiędzy naprężeniami i odkształceniami daje się wyznaczyć analitycznie, patrz równania 5 i 6, a stąd już prosta droga do wyznaczenia współczynnika Poissona. Współczynnik ten, nazwany współczynnikiem Poissona modelu statycznego, zależny będzie od jedynie od wykładnika potęgowego  $n$  potencjału oddziaływania; patrz równanie 7. Jaką osiąga on wartość, gdy wykładnik ten dąży do nieskończoności, a więc, gdy statyczny układ miękkich dysków staje się statycznym układem twardych dysków? Odpowiedź, którą łatwo uzyskamy obliczając granicę wyrażenia 7, jest zaskakująca: znajdujemy  $1/3$ , a  $1/3$  to nie jest przecież 0.103, którą autor wyznaczył w pracy nr 1 badając w granicy gęstego upakowania fluktuujący termicznie układ twardych dysków. Interpretacja tej rozbieżności, jaką prezentuje w swej rozprawie habilitacyjnej dr Tretiakow, jest jednak moim zdaniem kontrowersyjna. W swym omówieniu, str. 7, pisze on tak: „*W pracy H1 wyznaczono WP w gęstym upakowaniu twardych dysków, który wynosi 0.1308(22). To oznacza, że ruchy termiczne obniżają WP o około 60% w porównaniu do wartości WP w przypadku statycznym przy zerowej temperaturze, gdzie WP wynosi 1/3*”. Pogląd ten znajdujemy również w pracy H1, gdzie dr

Tretiakov stwierdza: *"This value (1/3 przyp. recenzenta) is much higher than that obtained (by simulations above) for the dynamical model, i.e. at nonzero temperature, which means that the thermal motions of the disks substantially reduce the Poissona ratio of the system near close packing."* Jeśli by przyjąć, jak to wynika ze sformułowania autora, że wartość współczynnika Poissona statycznego układu miękkich dysków obliczona w granicy  $n \rightarrow \infty$  jest identyczna z wartością współczynnika Poissona układu twardych dysków w granicy  $T=0$ , to mielibyśmy do czynienia istotnie z czymś bardzo ciekawym: infinitezymalne odejście od granicy  $T=0$ , wywoływałoby, jak twierdzi autor, skok współczynnika Poissona. Myślę tu jednak, iż przyjęcie założenia, że wartość współczynnika Poissona statycznego układu miękkich, oddziałujących przez potencjał potęgowy dysków, obliczona w granicy  $n \rightarrow \infty$  powinna być identyczna z wartością współczynnika Poissona układu twardych dysków w granicy jego gęstego upakowania, a więc wartością, do której dążymy wykonując doświadczenia nad tym układem przy stałym ciśnieniu i malejącej do zera temperaturze, jest błędne. Wartość  $1/3$  współczynnika Poissona nie charakteryzuje układu twardych dysków w  $T=0$ , ale jest wartością charakteryzującą statyczny układ miękkich dysków oddziałujących poprzez potencjał potęgowy w granicy  $n=\infty$ . To prawda, że przy  $n$  dążącym do nieskończoności potencjał potęgowy przechodzi w potencjał twardego oddziaływania, ale przecież istnieją inne rodziny potencjałów, które mają tę samą cechę, tzn. w odpowiedniej granicy indeksującego ich parametru przechodzą w potencjał oddziaływania twardego, ale których statyczne własności elastyczne w tej granicy, w szczególności wartość współczynnika Poissona, są inne. By nie być gołosłownym, proponuję, by dr Tretiakov zbadał statyczne wartości elastyczne układu cząstek oddziałujących poprzez rodzinę potencjałów zdefiniowaną wzorem:

$$u(r) = \begin{cases} \left[ \sqrt{a}(r - \sigma) - 1 \right]^2 & \text{dla } r < \sigma + \frac{1}{\sqrt{a}} \\ 0 & \text{dla } r \geq \sigma + \frac{1}{\sqrt{a}} \end{cases}$$

Potencjały te, indeksowane wartościami parametru  $a$ , są zbieżne w granicy  $a \rightarrow \infty$  do potencjału twardych dysków o średnicy  $\sigma$ , jednak, jak sądzę, wartość graniczna współczynnika Poissona jest dla statycznego układu cząstek oddziałujących przez ten potencjał różna od  $1/3$ . Oczywiście sformułowane wyżej hipoteza i propozycja nie są zbyt dobrze przemyślane, więc nie mam pewności, czy mam tu rację.

Z dala od granicy gęstego upakowania, próbka zanurzonego w termostacie kryształu twardych dysków jest elastyczna, mimo, iż cząstki, które ją tworzą, są twarde. Tak jest, gdyż

cząstki te są w ciągłym ruchu zderzając się z sobą i ze ścianami pudła, w którym próbka została zamknięta. Obniżenie temperatury do zera powoduje, że ruch termiczny ustaje, więc próbka taka zupełnie traci elastyczność. Mówiąc nieco dokładniej, jeśli doświadczenie myślowe, w którym wyznaczamy własności sprężyste prowadzimy przy stałym ciśnieniu, obniżenie temperatury do zera powoduje, iż gęstość układu twardych dysków osiąga swą wartość graniczną, tzn. staje się on gęsto upakowany, a więc w ogóle nie poddaje się żadnym deformacjom. Próbkę układu twardych dysków wykazującą w niezerowej temperaturze określone własności elastyczne można, jak sądzę, zastąpić próbką o zerowej temperaturze, ale **identycznych** własnościach elastycznych, zawierającą cząstki odpychające się zgodnie z pewnym, odpowiednio dobranym potencjałem o skończonym, nieco przekraczającym stałą sieci zasięgu oddziaływania. Mówiąc o identycznych własnościach elastycznych mam na myśli i wartość ciśnienia, które obie próbki wywierają na ścianki pudła, i lokalną zależność tego ciśnienia od rozmiaru pudła. Zreprodukowanie wartości ciśnienia wymaga, by pierwsza pochodna potencjału po odległości w punkcie, w którym odległość ta jest równa stałej sieci, miała tu odpowiednią wartość, a zreprodukowanie lokalnej zależności tego ciśnienia od rozmiarów naczynia, by i druga jego pochodna była w tym samym punkcie odpowiednia. Powstaje pytanie: jak wygląda ten efektywny potencjał, którym trzeba zastąpić potencjał oddziaływania twardych dysków, by jego statyczne własności elastyczne były identyczne z własnościami elastycznymi układu twardych dysków przy danej gęstości i temperaturze. Wydaje mi się, że rozumowanie prowadzące tą drogą mogłoby rozjaśnić nieco tajemnicę różnicy pomiędzy wartościami granicznymi, jakie autor znalazł badając zależność współczynnika Poissona od temperatury, przy stałym ciśnieniu, dla układu twardych dysków i statycznych układów cząstek odpychających się poprzez potencjał potęgowy. Być może nie ma tu żadnej tajemnicy, a mamy po prostu do czynienia z nieuzasadnionym przypuszczeniem, że granice te powinny być identyczne.

W pracy nr 2 autor rozprawy zajął się własnościami sprężystymi kryształu twardych kul metodą Monte Carlo w zespole *NPT* oraz w zespole *NVT*. Wykorzystując dane uzyskane z tych symulacji autor wyznaczył ciśnienie, moduł objętościowy i stałe sprężystości, a z nich współczynnik Poissona. Zauważmy tu, iż kryształy o symetrii kubicznej (sieci regularne, w tym sieć regularna powierzchniowo-centrowana) nie są izotropowe i ich współczynnik Poissona zależy od kierunku. Jeśli jednak jednoosiowe naprężenie działa w kierunku jednej z osi krystalograficznych, współczynnik Poissona jest niezależny od kierunku poprzecznego i daje się obliczyć ze stałych sprężystych i ciśnienia przy pomocy prostego wzoru. Patrz równanie 18. Zależność współczynnika Poissona od objętości widzimy na jednym z dwu

wykresów prezentowanych na rysunku 2b. Widać, że zależność ta jest liniowa, i że wartość współczynnika Poissona maleje w miarę zbliżania się do granicy gęstego upakowania dążąc do pewnej, dobrze zdefiniowanej wartości, której przybliżoną wartość, 0.194, autor podaje w tabeli II. Jak widać, znaleziona przez niego wartość jest różna od wartości 0.169 wyznaczonej 5 lat wcześniej przez Farago i Cantora. W podobny sposób, jak to uczynił w przypadku układu twardych dysków, autor porównuje własności sprężyste układu twardych kul z własnościami sprężystymi statycznego układu trójwymiarowych cząstek oddziałujących ze swymi najbliższymi sąsiadami poprzez potencjał potęgowy. Problemy interpretacyjne, które się tu pojawiają, są analogiczne do tych, które opisałem dyskutując prace na temat układu twardych dysków, nie będę więc ich tu rozważał, tym bardziej, że autor sam to czyni w pracy nr 4, w której bada własności elastyczne układów miękkich kul oddziałujących poprzez potencjały potęgowe o kilku różnych wartościach wykładnika potęgowego  $n$  od 12 do 768 kończąc na wyznaczeniu wartości ich współczynnika Poissona mierzonego w 4 różnych kierunkach. Jak to wyraźnie widać na rysunku 5, gdy temperatura maleje, współczynniki te dążą do wartości różnych od wartości, do której dążą współczynniki Poissona układu twardych kul. Warto zauważyć, iż wartości współczynnika mierzonego w kierunku  $[110]\perp$  okazują się ujemne, a więc w tym kierunku układy te są auksetykami. Jeśli przyjrzymy się temperaturowym zależnościom współczynników Poissona układu miękkich kul z najwyższym z badanych przez dr Tretiakowa wykładnikami potęgowym  $n=768$ , zauważymy, o czym on sam pisze pod koniec sekcji III.C, że zależności te w zakresie wyższych temperatur niemal pokrywają się z odpowiednimi zależnościami wyznaczonymi dla układu twardych kul, jednak, gdy temperatura zbliża się do zera, uciekają od nich, by w granicy  $T=0$  wylądować w wartościach,  $1/3$ ,  $1/5$ ,  $1/2$  i  $0$ , które są charakterystyczne dla układu statycznego. Jeśli się dobrze zastanowić, to w gruncie rzeczy tego właśnie należałoby oczekiwać, bowiem przy  $T$  dążącym do zera termiczne ruchy cząstek wokół ich węzłów sieci stają się zaniedbywane małe i własności sprężyste kryształu są tu zdeterminowane przez kształt potencjału oddziaływania między cząstkami. Dla znacznie większego, dążącego do nieskończoności  $n$ , zobaczylibyśmy więc przy malejącej temperaturze wykresy dokładnie pokrywające się z wykresami układu twardych kul, i uciekające od nich dopiero w swych ostatnich bliskich  $T=0$  punktach. Te nagłą ucieczkę interpretowalibyśmy jako skok. Podkreślmy jednak, że to zachowanie nie jest cechą układu twardych kul, ale kul miękkich o bardzo wysokiej wartości wykładnika potęgowego i jest to zachowanie, którego powinniśmy oczekiwać, a więc nie jest paradoksalną niespodzianką. Własności sprężyste kul twardych nie skaczą w  $T=0$  – one są

tam nieokreślone, bo kryształ twardych kul jest w tej granicy gęsto upakowany i nie poddaje się żadnym deformacjom.

Praca nr 5 poświęcona jest wpływowi polidispersji na własności sprężyste układu miękkich dysków. Najciekawszym wynikiem opisanym w tej pracy jest wykazanie, iż zwiększenie polidispersji prowadzi do zwiększenia wartości współczynnika Poissona.

Prace od 6 do 9 poświęcone są własnościom elastycznym układów dwuwymiarowych twardych polimerów, a więc układów modelowych molekuł składających się ze sklejonych z sobą dwóch, trzech, itd. twardych dysków. Warto tu podkreślić, iż pionierem badań takich układów jest Arkadiusz Brańka, który w latach osiemdziesiątych wykonał laboratoryjne doświadczenia nad ich mechanicznymi realizacjami. Przeniesienie tych badań z laboratorium w wirtualny świat symulacji komputerowych pozwoliło na wyznaczenie również tych ich własności, których pomiar w realnym doświadczeniu był zbyt trudny, by można było kusić się o jego wykonanie. Do takich własności należą właśnie własności sprężyste.

Badania układu najprostszych twardych polimerów, a więc twardych dimerów, opisane są pracy nr 6. Twardy, dwuwymiarowy dimer, to skleione z sobą dwa twarde dyski. W przeciwieństwie do problemu gęstego upakowania twardych monomerów, który jest trywialny, bowiem twarde monomery pakują się zawsze w sieć trójkątną, problem gęstego upakowania twardych dimerów jest niezwykle interesujący, mamy tu bowiem do czynienia i z kryształami, a więc strukturami wykazującymi translacyjną niezmienniczość, jak i z strukturami aperiodycznymi. Przykłady obu struktur widzimy na rysunku 1. Zwróćmy tu od razu uwagę na fakt, że mówiąc o translacyjnej niezmienniczości musimy brać pod uwagę nie tylko położenia środków mas dimerowych molekuł, ale również ich orientację. Jeśli miejsca, w którym monomery zostały z sobą skleione, tworząc dimerowe molekuly nie są niczym wyróżnione, gęsto upakowana struktura aperiodyczna twardych dimerów jest nie do odróżnienia od struktury gęsto upakowanych twardych monomerów. Różnica staje się jednak widoczna natychmiast po odejściu od granicy gęstego upakowania, bowiem w układzie twardych dysków zobaczymy, że każdy z nich porusza się wokół swego węzła sieci, a w układzie twardych dimerów poruszają się one w ciasno związanych parach. Podkreślmy od razu, iż nieskończony układ twardych dimerów może krzepnąć w nieskończenie wiele struktur aperiodycznych. Ciało stałe twardych dimerów jest więc substancją, która jest strukturalnie nieskończenie zdegenerowana. (Nazywa się ją często *kryształem zdegenerowanym*.) To właśnie z tego powodu w całym zakresie gęstości, w którym obserwujemy fazę stałą, struktura aperiodyczna okazuje się termodynamicznie stabilna.



Wykazali to w opublikowanej w *Physical Review Letters* pracy Wojciechowski, Brańka i Frenkel w 1991 roku. Autor rozprawy postanowił zająć się jej własnościami sprężystymi.

Pojawia się podstawowe, nietrywialne pytanie. Czy aperiodyczny kryształ twardych dimerów jest substancją izotropową, podobnie jak ułożony w sieć trójkątną kryształ twardych monomerów? Proste rozumowanie zawarte w podrozdziale 2.1 omawianej pracy nr 6 daje pozytywną odpowiedź na to pytanie. Podstawą tego rozumowania jest zauważenie, iż zbiór wszystkich aperiodycznych struktur, w jakie nieskończony układ twardych dimerów może zostać ciasno upakowany jest niezmienniczy względem obrotu o 60 stopni wokół dowolnego węzła. Że tak jest możemy się przekonać obracając o ten kąt dowolne, aperiodyczne upakowanie twardych dimerów. Jest jasne, że wykonując taką operację na dowolnym aperiodycznym upakowaniu otrzymamy inne aperiodyczne upakowanie, a więc pozostaniemy w zbiorze, o którego symetrię pytamy. Przeprowadzone symulacje pozwoliły autorowi wyznaczyć zależności zredukowanego ciśnienia, zredukowanego modułu objętościowego i zredukowanego modułu ścinania od zredukowanej objętości. Patrz rysunek 3. Wykorzystując uzyskane wyniki i tę samą technikę, którą autor zastosował badając własności sprężyste układu twardych dysków, a więc analizując dostarczane przez teorię objętości swobodnej wyrażenia opisujące zredukowany moduł objętościowy i zredukowany moduł ścinania, dr Tretiakov wyznaczył wartość współczynnika Poissona w granicy gęstego upakowania. Wynosi tu ona 0.043. Ta sama wartość, ale wyznaczona z liniowej ekstrapolacji wartości współczynnika Poissona wynosi 0.040. Zauważmy, iż liniowa zależność współczynnika Poissona aperiodycznego kryształu twardych dimerów od objętości jest nachylona w ten sam sposób, jak liniowa zależność tego współczynnika od objętości wyznaczona w poprzednich pracach dla układu twardych monomerów. Nachylenie jest jednak nieco inne, a punkty do których obie zależności zmierzają w granicy gęstego upakowania, zdecydowanie inne. Różnica jest w przybliżeniu trzykrotna. Ciekawe, czy w ścisłej, analitycznej teorii, gdyby komuś udało się ją stworzyć, byłoby to dokładnie 3? Być może, nawet bez znajomości tej teorii, dałoby się odpowiedzieć na to pytanie.

W dalszej części pracy autor bada, jak obecność luk wpływa na własności sprężyste. Części tej nie będę omawiał. Ogólna jej konkluzja jest taka, że im więcej luk, tym większy współczynnik Poissona.

W podsumowaniu pracy nr 6. znajduje się stwierdzenie, które w świetle tego, co napisałem wyżej, wydaje mi się nieprawdziwe. Píše mianowicie tak: „*Finally, at close packing, hard dimers at any positive temperature ( $T>0$ ) have a Poisson's ratio eight times smaller than static dimers ( $T=0$ ), for which it is close to  $1/3$ .*” i cytuję tu pracę

Wojciechowskiego i Narojczyka. Wartość  $1/3$ , jaką tam uzyskano, dotyczy statycznego układu dimerów oddziałujących miękko poprzez potencjał potęgowy. Jak to już wyżej napisałem, moim zdaniem wartość ta nie może być traktowana jako wartość charakteryzująca własności sprężyste statycznego, gęsto upakowanego układu twardych dimerów. Powtórzę przytoczony już wyżej argument. Gdyby do opisu miękko oddziałujących dimerów użyć innej rodziny potencjałów, które w odpowiedniej granicy indeksującego ją parametru przechodzą w potencjał oddziaływania twardych dimerów, otrzymano by tam inny wynik. Sądzę, że istnieje taka rodzina potencjałów, dla której statyczne wartości współczynnika Poissona zbiegają się w tej granicy do  $0.043$ , a nie do  $1/3$ . Dla każdego potencjału, który nie jest nieskończenie twardy, w dostatecznie niskiej temperaturze własności sprężyste są zdeterminowane wyłącznie przez jego formę, mówiąc dokładniej przez jego niskie pochodne po odległości w punkcie odpowiadającym aktualnej stałej sieci. Podniesienie temperatury, przy zachowaniu gęstości, powoduje, że fluktuacje położenia cząstek rosną i średni, efektywny potencjał oddziaływania, którym w modelu statycznym trzeba zastąpić badany potencjał, by zreprodukować własności elastyczne próbki, będzie się od niego różnił. Jeśli badany potencjał jest jednak nieskończenie twardy, to w żadnej różnej od zera temperaturze własności elastyczne próbki nie będą zdeterminowane przez jego pochodne, bo one wszystkie, w punktach aktualnej stałej sieci, są dokładnie równe zero. Formułując te zastrzeżenia, mogę się mylić. Nie jestem bowiem w stanie poświęcić analizie tego problemu takiego czasu, jaki byłby konieczny, by moje przypuszczenie zamieniło się w pewność. Autor rozprawy poświęcił już jednak temu problemowi mnóstwo czasu i z pewnością ma argumenty, którymi może mnie przekonać, iż moje obiekcje są nieuzasadnione. Byłbym zobowiązany, gdyby podczas kolokwium habilitacyjnego spróbował mnie przekonać, że się mylę.

Praca nr 7 poświęcona jest analizie własności sprężystych, w szczególności współczynnika Poissona, całego szeregu dwuwymiarowych układów cząstek z twardym potencjałem oddziaływania, które to układy, z punktu widzenia ich własności elastycznych, można w zakresie dużych gęstości traktować jak izotropowe ciała stałe. Ten szereg to: twarde dyski, twarde dimery, twarde trimery i twarde heksamery. Wszystkie te cząstki można ułożyć na płaszczyźnie tak, iż utworzą tam gęsto upakowane struktury periodyczne, jednak dla twardych dimerów i trimerów, takie struktury są osobliwościami, bowiem cząstki te dają się znacznie łatwiej ułożyć w struktury aperiodyczne. O strukturach aperiodycznych dimerów, jak to już wyżej wspominałem, wiadomo, iż jest ich nieskończenie wiele i aperiodyczne ciało stałe twardych dimerów, zwane kryształem zdegenerowanym, jest termodynamicznie stabilne.

Niestety, jak pisze autor, nie wiadomo, czy aperiodyczne ciało stałe twardych trimerów jest termodynamicznie stabilne. Być może od chwili opublikowania omawianej pracy coś tu zrobiono, lecz autor rozprawy nie wspomina o tym w jej omówieniu. Istotne jest, że wszystkie Dr Tretiakow zbadał wszystkie fazy stałe wybranych przez siebie, zarówno periodyczne, jak i aperiodyczne wyznaczając ich współczynniki Poissona, a więc:

1. periodyczny kryształ twardych dysków,
2. periodyczny kryształ twardych dimerów,
3. aperiodyczny kryształ twardych dimerów,
4. periodyczny kryształ twardych trimerów,
5. aperiodyczny kryształ twardych trimerów,
6. periodyczny kryształ twardych heksametrów.

Wyniki przedstawione są na rysunku 5. Współczynniki Poissona wszystkich układów rosną w podobny sposób w miarę odchodzenia od granicy gęstego upakowania, jednak miejsca, z których startują są istotnie inne. Od razu rzuca się w oczy wykres uzyskany dla kryształu twardych heksametrów – w całości leży poniżej osi odciętych, w całym przedziale zbadanych gęstości jest ujemny. Dwuwymiarowy kryształ twardych heksametrów, to pierwszy nie-mechaniczny auksetyk, jaki odkryto. Okazuje się, że i periodyczny kryształ twardych trimerów jest auksetykiem. Dr Tretiakow stwierdza, że w granicy gęstego upakowania dotyczy to i aperiodycznej wersji tego układu. Tu jednak potrzebna jest mocna wiara w dokładność wykonanych obliczeń, bowiem współczynnik Poissona wynosi tu zaledwie -0.01. Kryształy twardych dysków i twardych dimerów nie są auksetykami – w całym zakresie fazy stałej ich współczynniki Poissona są dodatnie. Uzyskane przez dr. Tretiakowa pozwalają mu na sformułowanie hipotezy na temat auksetyczności odpowiednio skonstruowanych układów trójwymiarowych trimerów i heksamerów. Układy te to ułożone w stos płaszczyzny tych modelowych molekuł. To bardzo interesująca konkluzja. Ze względu na z konieczności ograniczona objętość tej recenzji nie będę wnikał w jej szczegóły. Podkreślę tylko, że widać tu doskonale, jak wyniki jednej pracy sugerują tematykę kolejnej. Dołożenie do mozaiki teorii sprężystości materiałów krystalicznych jednej cegiełki powoduje, iż w polu widzenia ukazuje się kolejne puste jej miejsce.

Praca H8, to jedyna publikacja dr. Tretiakowa, której jest on samotnym autorem. Dotyczy własności sprężystych twardych tetrametrów. Podobnie, jak to w przypadku heksamerów, są to tetrametry cykliczne. Cztery twarde dyski sklejone ze sobą w kwadrat tworzą dwuwymiarową molekułę, której symetria nie jest zgodna z symetrią sieci trójkątnej preferowanej przez gęste upakowania w dwu wymiarowej przestrzeni. Symetria molekuł

wymusza tu więc inną symetrię struktury gęsto upakowanej. Jak ona wygląda, widzimy na rysunku 1. Środki symetrii tetrametrów ułożone są w sieć kwadratową, lecz orientacja osi tej sieci nie jest zgodna z orientacją krawędzi kwadratów. Kryształ o takiej strukturze nie jest izotropowy. Dr Tretiakow wyznaczył jego współczynnik Poissona w kierunku głównych osi krystalograficznych. Oczywiście w obu kierunkach współczynnik Poissona jest taki sam. Na rysunku 3 widzimy wynik symulowanego pomiaru. Dwuwymiarowy kryształ twardych tetrametrów jest, podobnie jak kryształ heksamerów, auksetykiem, ale bije go na głowę pod względem swej auksetyczności. Wartość współczynnika Poissona w granicy gęstego upakowania wynosi tu -0.357, podczas gdy dla kryształu zbudowanego z heksamerów wartość ta wynosiła -0.22. Cechą charakterystyczną tego auksetyka jest bardzo słaba zależność jego współczynnika Poissona od gęstości, a więc układ tetramerów jest bardzo wyraźnym auksetykiem od pierwszej chwili, gdy przy rosnącej gęstości pojawia się w nim faza stała.

Przejdę do omówienia ostatniej pracy wchodzącej w skład rozprawy. To praca, której autorami są Tretiakow, Wojciechowski i Kowalik. Została opublikowana w *Physical Review* i dotyczy własności elastycznych faz stałych dwuwymiarowych układów twardych cyklicznych pentametrów i heptametrów. Geometria tych molekuł, jak zawsze sklejonych z twardych dysków przedstawiona jest na rysunku 1. Jak wiadomo, pięcio- i siedmio-krotna symetria to najniższe z tych symetrii, które w świecie dwuwymiarowych kryształów są zakazane. Jest więc oczywiste, że gęste upakowanie pentagonalnych i heptagonalnych cząstek w sieć o symetrii translacyjnej napotyka na trudności. Pionierskie, laboratoryjne badania doświadczalne, których celem była odpowiedź na pytanie, jaką symetrię ma kryształ twardych pentametrów wykonał w 1984 roku Brańka. Odpowiedź była jasna: sieć krystaliczna twardych pentametrów jest bardzo bliska sieci, jaką tworzą twarde dyski, a znajdujące się w jej węzłach pentamerowe molekuly mają, albo nie mają, w zależności od gęstości, swobodę ruchu rotacyjnego. Badania te zostały później powtórzone już w laboratorium wirtualnym i wyniki uzyskane w doświadczeniach nad mechanicznym modelem układu twardych pentametrów zostały potwierdzone. Z heptametrami jest więcej kłopotu, bowiem sieci gęsto upakowanych jest dla nich przynajmniej 3. Widzimy je na rysunku 2. Problem gęstego upakowania heptametrów w sieć o translacyjnej niezmienniczości jest ciekawy sam w sobie, a jego rozwiązanie to prawdziwa łamigłówka. Pomijając jednak te interesujące szczegóły stwierdzmy, iż dr Tretiakow dołożył starań, by sieci te zidentyfikować i wyznaczyć ich własności elastyczne w pobliżu granicy gęstego upakowania. Dla heptametrów jest to jedna sieć, dla heptametrów 3 sieci. Każda z trzech sieci gęsto upakowanych heptametrów ma inna

gęstość, a więc, jeśli wygenerować je w programie symulacyjnym i zanurzyć tam w termostacie, uzyskamy w pobliżu punktów ich gęstego upakowania trzy różne równania stanu. Widzimy je na rysunku 3. Jasno widać, iż z punktu widzenia gęstości, najlepsza jest tu sieć oznaczona symbolem C, a najgorsza sieć B. Dr Tretiakow analizuje problem ewentualnych przejść strukturalnych, a więc przeskakiwania z jednego równania stanu na inne, ale konkluzje tej analizy nie są dla mnie zbyt przejrzyste. Może byłoby dobrze, by poruszył krótko ten problem podczas kolokwium habilitacyjnego.

Przechodząc do omówienia wyników swych symulacyjnych pomiarów własności elastycznych opisanych wyżej struktur, dr Tretiakow wspomina problem, który od lat gnębi badaczy faz stałych układów dwuwymiarowych. Można wykazać, iż w granicy termodynamicznej, po wyjściu z punktu gęstego upakowania, układy te nie mogą wykazywać translacyjnej niezmienniczości, bo termiczne fluktuacje położenia poszczególnych cząstek sumują się w sposób, który w granicy termodynamicznej kompletnie rozmywa węzły sieci, a więc z formalnego punktu widzenia sieć ta nie istnieje. Jak więc badać jej własności elastyczne? Dr Tretiakow pisze więc, że to, co będzie badał to „*lokalne własności elastyczne*”. Poczyniwszy to zastrzeżenie, autor opisuje wykonane przez siebie symulacje. Porusza tu pewien problem techniczny, a mianowicie wybór generatora liczb pseudolosowych, który w programach symulacyjnych Monte Carlo można widzieć jako ich serce: im szybciej bije, tym szybciej biegą symulacje. Autor dołożył tu starań, by dokonać dobrego wyboru i wybrał generator SNWS opracowany przez Holiana, dziękując mu zresztą za udostępnienie kodu. Cała technika wykonywania symulacji i przetwarzania ich wyników wymagała pomysłowości, bowiem niektóre z badanych układów były anizotropowe. Wyniki symulacji prezentowane są w formie graficznej na rysunku 6. Konkluzja jest prosta. Kryształ twardych pentametrów nie jest auksetykiem, nie jest nim również najbardziej gęsty kryształ B heptametrów. Auksetyczne okazują się kryształy A i C heptametrów. Praca nr 9 jest wyjątkowa i pod innym względem – zawiera 130 odnośników literaturowych. To o 30 więcej niż w spisie prac, które dr Tretiakow zacytował omawiając wszystkie prace wchodzące w skład swej rozprawy.

Omówienie prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej dr. Tretiakowa kończy się krótkim, ujętym w punkty podsumowaniem.

Jak to wspomniałem we wstępie, dołączone do rozprawy omówienie prac wchodzących w jej skład jest z mojego punktu widzenia nieco zbyt lakoniczne. Moim zdaniem, decydując się na tak dalece idącą lakoniczność autor stracił tu dobrą okazję do głębszego przemyślenia wyników swej długoletniej, wyteżonej pracy, za którą należą mu się

słowa najwyższej pochwały. Szkoda, że tak się stało, bo takie przemyslenie mogłoby mu to pomóc w wyborze najbardziej obiecującej tematyki jego dalszej pracy. W polskojęzycznym tekście omówienia znalazłem kilka błędów ortograficznych, których nie można jednak traktować zbyt surowo, bowiem język polski jest dla autora językiem obcym. Oczywiście, gdyby autor przepuścił był swój tekst poprzez program sprawdzający polską pisownię, mógł błędów tych uniknąć. Życmy sobie jednak wszyscy, byśmy w obcych nam językach pisali równie dobrym stylem, a bez *spell checkerów* równie bezbłędnie, jak to czyni dr Tretiakow w języku polskim.


Patrząc z lotu ptaka na rozprawę habilitacyjną dr. Tretiakowa, widzę ogrom i konsekwencję wykonanej przez niego pracy. Dzięki tej pracy nasza intuicja zyskała mocne punkty oparcia w rozumowaniach na temat przyczyn auksetyczności. Bez wątpienia dr Tretiakow wniósł znaczący wkład do teorii własności sprężystych auksetyków. Jest w tej dziedzinie ekspertem, ekspertem o światowej renomie. W mozaice teorii materiałów auksetycznych błyszczy dziś jasno kilka elementów, które to on w niej umieścił.

W swym dorobku publikacyjnym dr Tretiakow ma 28 prac, w tym 22 prace w czasopismach z listy filadelfijskiej. Większość z nich została opublikowana po doktoracie. Prace te, choć nie wszystkie, były wielokrotnie cytowane przez innych badaczy. Zdecydowana większość prac, to prace napisane we współpracy z członkami grupy prof. Wojciechowskiego, a więc z nim samym, z Arkadiuszem Brańką i z młodszymi pracownikami naukowymi wykonującymi w tej grupie swe prace doktorskie. Kilka prac, to prace wykonane z fizykami, z którymi dr Tretiakow współpracował podczas swych paru pobyków za granicą, na przykład z Sandro Scandolo z International Centre for Theoretical Physics w Trieście, gdzie dr Tretiakow przebywał na stażu naukowym w latach 2002-2004. Zauważmy, iż jedna z napisanych z tym fizykiem prac, K. V. Tretiakow and S. Scandolo, J. Chem. Phys. **120**, 3765 (2004), to praca najczęściej cytowana. Przyczyną dużej liczby cytowań jest tu oczywiście jej tematyka, bo dotyczy ona przewodnictwa cieplnego zestalonego argonu, a więc realnej, badanej w laboratoriach substancji. Nie można oczekiwać, że prace dotyczące układów modelowych, i to dwuwymiarowych, będą równie często cytowane, bo przecież układy te nie są substancjami badanymi doświadczalnie. W ICTP dr Tretiakow bywał kilka razy. W roku 2007 odbył staż na Uniwersytecie Northwestern w Evanston, gdzie pracował w grupie Bartosza Grzybowskiego zajmując się między innymi układami samo-organizującymi się.

Dr Tretiakow był kierownikiem jednego projektu badawczego, głównym wykonawcą innego, i wykonawcą w czterech projektach. Brał wielokrotnie udział w konferencjach

międzynarodowych i prezentował tam wyniki swych prac. Nie mam wątpliwości, iż dr Tretiakowa jest dziś w pełni ukształtowanym, samodzielnym pracownikiem naukowym.

Podsumowując stwierdzam, iż rozprawa habilitacyjna dr Konstantina Tretiakowa oraz jego dorobek naukowy spełniają wymagania ustawy i wnoszę o dopuszczenie go do kolokwium habilitacyjnego.



Piotr Pierański

Poznań, 3 września 2010 r.