

dr hab. inż. Jerzy Jedliński, prof. AGH
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków, 02-09-2021

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana mgr Michała Jakuba Kańskiego

pt. „Opracowanie pola siłowego typu ReaxFF do symulacji procesu rozpylania materiałów organicznych”

wykonanej na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego
pod kierunkiem Pana Prof. dra hab. Zbigniewa Postawy

Podstawa: decyzja Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie przekazana pismem Pana Przewodniczącego Rady Prof. dra hab. Jacka Gołka z 10. maja 2021 r., zgodnie z aktualnie obowiązującymi normami prawnymi, regulowanymi na poziomie ustawowym.

UWAGI WSTĘPNE

Rozprawa dotyczy bardzo interesującej, ale zarazem złożonej i – również przez to - trudnej, problematyki opracowania parametryzacji potencjału ReaxFF w celu przystosowania go do modelowania procesów w układach złożonych z atomów węgla, wodoru i tlenu.

Podjęte zagadnienie badawcze należy rozpatrywać w dwóch wymiarach: 1) poznawczym, które ukierunkowane jest na stworzenie opisu procesu oddziaływania wiązki jonów pierwotnych z warstwami powierzchniowymi materiału wraz z jego skutkami, prowadzącymi do emisji jonów, atomów, względnie naładowanych lub obojętnych cząsteczek oraz klastrów, 2) praktycznym, związanym z wykorzystaniem zachodzących procesów do określenia składu powierzchni i warstw powierzchniowych różnego rodzaju materiałów metodami spektrometrii masowej: jonów (SIMS – spektrometria masowa jonów wtórnych) lub wtórnie zjonizowanych cząstek obojętnych (SNMS – spektrometria masowa wtórnie zjonizowanych cząstek neutralnych). Warto przy tym zwrócić uwagę w kontekście wymiaru praktycznego, iż metoda SIMS nie jest uznawana za metodę ilościową, natomiast atrybut ilościowej metody przyznaje się metodzie SNMS, co -w pewnym uproszczeniu- wiąże jest z

„wyprowadzeniem” procesu jonizacji poza analizowany materiał i - dzięki temu - „uwolnieniu się” od tzw. efektu matrycy.

Coraz większa potrzeba poddawania analizie preparatów zbudowanych z różnego rodzaju strukturalnie złożonych makromolekuł, głównie w badaniach próbek biologicznych i polimerowych, które wymagają wysokich: rozdzielczości masowej oraz wydajności procesów rozpylania i jonizacji, powodują poszukiwanie nowych rozwiązań, głównie dotyczących generowanie wiązki jonów pierwotnych i opisu procesu jej oddziaływania z analizowanym materiałem. Kluczową rolę w tych badaniach pełnią znajomość mechanizmu oddziaływania wiązki ze złożonymi strukturami oraz przekładania projektowanych koncepcji na rozwiązania techniczne w konkretnych urządzeniach. Modelowanie kolejnych etapów procesu analizy składu powierzchni jest niewralgicznym elementem procedury prowadzącej do tego celu i rozwoju stosowanej metodologii badawczej. Procedury oparte na formalizmach mechaniki kwantowej, które przyczyniły się do intensywnego rozwoju zrozumienia i opisu wielu właściwości materiałów oraz różnego rodzaju oddziaływań napotykają na trudności w zastosowaniu do układów bardziej złożonych, zwłaszcza - dynamicznie ewoluujących. Z tego powodu, dane dotyczące struktury i energii pozyskiwane dzięki tym formalizmom są traktowane jako referencyjne w testowaniu uproszczonych i szybszych obliczeniowo procedur empirycznych. Do takich procedur należą będąca przedmiotem pracy metoda ReaxFF.

Praca została wykonana pod kierunkiem Pan Profesora Zbigniewa Postawy, w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Instytutu Fizyki, na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego, w Grupie Badawczej, w której ta tematyka jest od lat z bardzo dobrymi efektami naukowymi rozwijana. Autor *Rozprawy* umiejętnie skorzystał z dotychczasowych doświadczeń Grupy, w tym - co zasługuje na podkreślenie - z jej kontaktów międzynarodowych.

CHARAKTERYSTYKA STRUKTURY I ZAWARTOŚCI ROZPRAWY

Recenzowana praca, licząca 114 stron, składa się z jedenastu rozdziałów. Autor zastosował nietypowe jeszcze na poziomie prac doktorskich podejście, wzorując się, zapewne, na strukturze publikacji w coraz większej liczbie czasopism, zwłaszcza o najwyższym prestiżu. Polega ono na prowadzeniu czytelnika w zasadniczej części przez kolejne etapy badań, od zdefiniowania problemu badawczego i osadzenia go w aktualnym stanie wiedzy do podsumowania, z prezentacją najistotniejszych wyników badań, głównie w wersji zbiorczej i porównawczej oraz przeniesieniu do Dodatków *protokołów symulacyjnych* (określenie Autora) i porównania otrzymanych z użyciem zaproponowanych i

przeprowadzonych symulacji rezultatów z danymi referencyjnymi (teoretycznymi lub doświadczalnymi). Takie podejście umożliwia: 1) stosowanie luźniejszej formuły redakcyjnej, zbliżonej do „opowieści” oraz 2) dokładny opis badań wraz ze szczegółami pozwalającymi na ich powtórzenie przez zainteresowanego czytelnika. Nierzadko ten sposób komunikacji jest przedstawiany jako zalecany kierunek zmian w odniesieniu do publikacji naukowych.

W *Przedmowie* (rozdział 1) określone są tematyka i cel pracy oraz wskazane główne etapy osiągania celu. Ponadto, Autor uzasadnia wybór sposobu podejścia do redakcji pracy oraz formułuje założenie, dotyczące zakresu przygotowania merytorycznego „osoby czytającej pracę”. Na tym założeniu oparte jest ograniczenie wstępu teoretycznego do zasygnalizowania najistotniejszych zagadnień. Nakreślono, ponadto, plan modelowania: najpierw układu złożonego z atomów węgla i wodoru, a następnie – rozszerzenie układu o tlen.

Rozdział 2, *Wprowadzenie*, zawiera, zgodnie z zapowiedzią, syntetyczne odniesienie się - w oparciu o literaturę przedmiotu - do najważniejszych elementów punktu wyjścia podjętej tematyki.

Najpierw (podrozdział 2.1) przedstawione są metody spektrometrii masowej stosowane w badaniach powierzchni, czyli spektrometria masowa jonów wtórnych (SIMS) oraz spektrometria masowa wtórnie zjonizowanych cząstek neutralnych (SNMS). W związku z tematyką pracy, skoncentrowano się na generowaniu wiązki pierwotnej w różnych źródłach dla zastosowań do badania materiałów organicznych. Wskazano również, iż ważnymi czynnikami pozwalającymi na optymalne konfigurowanie układu SNMS są znajomość kierunków rozpylania cząstek, określane poprzez tzw. rozkłady kątowe oraz rozkład energii kinetycznej rozpylonych cząstek.

Następny podrozdział (2.2) poświęcony jest procesowi rozpylania, czyli emisji składników materiału badanego w wyniku bombardowania jego powierzchni wiązką jonów o odpowiedniej energii. Zaznaczono, że dla potrzeb prowadzonych badań, ze względu na wymagania dotyczące analizy materiałów organicznych, konieczne jest sięganie do wiązki pierwotnej o strukturze klastrowej, dla której brakuje modelu opisującego ich oddziaływanie z powierzchnią materiału tarczy. Następnie skupiono się na analizie różnych czynników, które wpływają na proces emisji podczas rozpylania oraz efektów przez nie wywoływanych, koniecznych do uwzględnienia podczas planowania badań i interpretacji ich wyników. W szczególności, należy zwrócić uwagę na występowanie różnych zjawisk (*blokowania* lub *wymywania*) w zależności od kąta bombardowania materiału wiązką pierwotną oraz na występowanie dwóch czysto empirycznych parametrów w formule określającej współczynnik rozpylania, nie pozostających w bezpośrednim związku z wielkościami fizycznymi (A i q we wzorze

(1), str. 14). Drugi czynnik nie pozwala na taką standaryzację podejścia, by można było odnosić do siebie w sposób jednoznaczny wyniki uzyskane dla różnych związków chemicznych.

Kolejne dwa podrozdziały (2.3 i 2.4) stanowią wprowadzenie merytoryczne do zastosowanego w pracy modelowania komputerowego, czyli symulacji prowadzonych na gruncie dynamiki molekularnej oraz zawierają konkretne odniesienia do wykorzystanych procedur i do przyjętych ograniczeń, wynikających z ograniczonych możliwości komputerów (nawet tzw. superkomputerów) w porównaniu z wymaganiami, którym trzeba by było sprostać, gdyby poszukiwać analitycznego rozwiązania układu równań ruchu dla badanych układów, złożonych nawet z milionów cząstek. W szczególności, wskazano, iż podejście do symulacji oparte jest na programie LAMMPS i schemacie prędkościowego algorytmu Verleta. Ponadto, przedyskutowano metodę opisu oddziaływania między cząstkami w układzie poprzez podanie części składowych tzw. potencjału międzyatomowego (pola siłowego).

Rozdział 2.5 poświęcony jest formalizmowi ReaxFF, w którym zasadniczą rolę odgrywa rząd wiązań, uwzględniający trzy typy wiązań: σ , π , oraz $\pi\pi$ (podwójne π). Podano ogólne wyrażenie na energię układu, omówiono energie oddziaływań wiążących i niewiążących oraz podkreślono, iż realistyczne modelowanie oddziaływań skutkuje niską wydajnością obliczeniową, z uwagi na wielkość i złożoność badanych układów (liczba parametrów przy dwóch pierwiastkach – ponad 200, a przy trzech - prawie 500). Określono również dwustopniową procedurę obliczania rzędu wiązań tak, by uwzględniał on wpływ otoczenia chemicznego danej pary atomów.

Rozdział 3 stanowi część zasadniczą dla zrozumienia istoty pracy, będąc swoistym przewodnikiem po przeprowadzonych badaniach: od idei, przez procedurę precyzującą kolejne kroki modelowania, do testowania modelu dla wybranego procesu. Zaproponowano koncepcję, której celem jest skorzystanie z zalet potencjału ReaxFF, w tym, przede wszystkim z możliwości: 1) wykonania symulacji z użyciem dostępnych komputerów (mają wystarczającą moc obliczeniową) i 2) rozszerzania poddawanego modelowaniu układu o kolejne pierwiastki. Równocześnie, rozwiązano problem wynikający z konieczności uzgadniania ładunków. W ten sposób powstała modyfikacja potencjału ReaxFF w postaci potencjału ci-ReaxFF, czyli potencjału ReaxFF z ładunkami niejawnymi. Ta modyfikacja, w której oddziaływania elektrostatyczne, kulombowskie nie występują wprost w wyrażeniu na energię, skutkuje koniecznością dopasowania parametrów potencjału, co zostało wykonane i szczegółowo opisane w podrozdziale 3.2.

Rozdział 4 poświęcony jest przeanalizowaniu wpływu kąta padania wiązki typu klastrowego na rozkład kątowy kierunków emisji cząstek oraz ich energii kinetycznych na gruncie formalizmu dynamiki molekularnej. Pozwala on na: 1) pokonanie ograniczeń dotyczących zakresu kątów

polarnych, 2) oddzielne badanie różnego typu emitowanych obiektów (fragmentów molekuł, całych molekuł i klastrów), 3) pozyskanie informacji o energii kinetycznej rozpylonych cząstek. W przeprowadzonych symulacjach, dzięki nowemu podejściu (ci-ReaxFF) zmniejszono czas obliczeniowy czterokrotnie (6 miesięcy dla ci-ReaxFF vs 2 lata dla zwykłego potencjału ReaxFF). Autor wskazuje jednak, iż warunki przyjęte dla symulacji nie pozwalają na ilościowe porównywanie otrzymanych rezultatów z nielicznymi wynikami doświadczalnymi. Jest to skutkiem zastosowania innych: materiałów oraz energii kinetycznej wiązki. Z tego powodu, w interpretacji swoich badań skoncentrował się na wyjaśnieniu mechanizmu sprawiącego, iż niewielka modyfikacja kąta padania wiązki wywołuje dużą zmianę rozkładu kąтового wyemitowanych cząstek (podejście jakościowe). Symulacje prowadzono dla β -karotenu bombardowanego wiązką Ar_{2000}^{+0} energii 15 keV, trzech kątów jej padania : 0° , 15° i 45° , a w rozpylonym materiale wyodrębniono trzy klasy cząstek: 1) fragmenty molekuł, 2) całe cząstki („nienaruszone”), 3) kompleksy molekularne (masa większa od masy pojedynczej molekuły β -karotenu). W interpretacji skupiono się na całych cząstkach, co wynika z faktu, iż one są wykorzystywane w metodzie SNMS. Stwierdzono, iż (Tab. 5, str. 47): 1) sumaryczny współczynnik rozpylania rośnie ze wzrostem kąta padania wiązki jonów, 2) rośnie również liczba wyemitowanych całych cząstek; 3) stała jest frakcja całych cząstek w rozpylonym materiale; 4) z kątem padania rośnie frakcja kompleksów molekularnych, a maleje – frakcja fragmentów.

Otrzymane metodą symulacji rezultaty jakościowo odpowiadają zaczerpniętym z literatury przedmiotu wynikom badań doświadczalnych, choć te drugie prowadzone były w istotnie węższym zakresie kąta polarnego. Wartą podkreślenia jest obserwacja, iż wraz ze wzrostem kąta padania dochodzi do wygaszania emisji wstecznej. Mechanizm tego efektu Autor poddał dodatkowej analizie, badając związek między momentem emisji cząstki a kątem pod jakim została rozpylona (Rys. 26, str. 51). Przy bombardowaniu wiązką padającą w kierunku prostopadłym do powierzchni nie wykryto takiego związku. Natomiast dla pozostałych dwóch kątów można –zdanem Autora- wskazać dwa „kanały emisji”, związane z różnymi mechanizmami oddziaływania wiązki z materiałem. Dla emisji pod dużymi kątami (względem normalnej do powierzchni) dochodzi do bezpośredniego oddziaływania atomów klastra i rozpylanymi cząsteczkami, powodującego szybką emisję. Natomiast dla emisji pod małymi kątami (względem normalnej do powierzchni) emisja poprzedzona jest „wbijaniem” cząstek w głąb materiału, co powoduje późniejsze dojście do procesu opuszczania przez nie powierzchni.

W badaniach zależności energii kinetycznej emitowanych cząstek od kierunku emisji, symulacje wskazały, iż: 1) dla cząstek emitowanych pod małymi kątami (względem normalnej do powierzchni) rozkład energii kinetycznej był „wąski” i niezależny od kierunku emisji, 2) dla cząstek emitowanych pod większymi kątami (30° i 60°) rozkład stawał się „szerszy” ze wzrostem kąta padania wiązki. To –

w kontekście wykorzystania w metodzie LP-SNMS - oznacza zagrożenie mniejszą efektywnością jonizacji, gdyż impuls laserowy obejmie mniejszą liczbę cząstek. Na to jednak należy „nałożyć” efekt związany z większą efektywnością emisji dla większych kątów padania. Analiza tego problemu doprowadziła Autora do wniosku, iż optymalną efektywność zapewnia jednak skierowanie wiązki pierwotnej pod kątem 45°.

W Rozdziałach 5 i 6 poddano badaniom efekty rozszerzenia układu o tlen, co wymagało rozszerzenia formuły potencjału ReaxFF oraz stworzenia nowej wersji programu, przystosowanego do obliczeń równoległych. Podjęcie tego tematu wynika z danych doświadczalnych, wskazujących iż obecność wody w sąsiedztwie powierzchni bombardowanego materiału lub zastosowanie jako wiązki pierwotnej klastra $(\text{H}_2\text{O})_N^+$ (N w granicach 1000 – 10 000) powoduje wzrost o rząd, a nawet dwa rzędy wielkości natężenia emitowanych jonów (w metodzie ToF-SIMS) w porównaniu z wiązką utworzoną z klastrów jonów argonu i braku wyjaśnienia mechanizmu tego efektu. W tym przypadku konieczne było zapewnienie, że nowa formuła potencjału będzie opisywać gęstości badanych materiałów organicznych oraz przewidywać gęstość i energię kohezji wody.

Rozdział 5 opisuje pierwszy etap pracy z nowym, rozszerzonym układem. Autor dokonał wymaganych zmian w podejściu i zastosował procedurę analogiczną do wcześniej opisanej dla układu złożonego z atomów węgla i wodoru, modyfikując procedury dopasowywania parametrów oraz testując nowy potencjał (ci-ReaxFF-CHO) dla kilku polimerów. Przyjęte podejście pozwoliło na około dwukrotne przyspieszenie szybkości symulacji w porównaniu z czasem potrzebnym w zwykłej parametryzacji ReaxFF.

W Rozdziale 6 wykazano istotną dla efektu wzmocnienia zależność intensywności sygnału emitowanych cząstek od energii kinetycznej na molekułę w pierwotnej wiązce klastrowej (Rys. 37, str. 73) oraz stwierdzono, iż symulacje przeprowadzone dla rozpylania trehalozy wskazują, że bardziej intensywny sygnał powstaje, gdy znaczna część molekuł emitowana jest wraz z cząsteczkami wody, które mogą być źródłem wodoru, dzięki czemu tworzone są jony typu $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Rozdział 7 zatytułowany *Podsumowanie*, jest rekapitulacją oraz określa –z perspektywy zainteresowań Autora- kierunki dalszych badań.

Rozdział 8, będący *Dodatkiem I*, zawiera, pod hasłem „protokołów symulacyjnych” przeniesione tam intencjonalnie bardziej szczegółowe opisy zastosowanych procedur symulacyjnych.

Natomiast Rozdział 9 zawiera szczegółowe wyniki własnych badań na tle danych referencyjnych.

Kolejną częścią *Rozprawy* (Rozdział 10) jest spis literatury (bibliografia), zawierający 62 pozycje.

Ostatnią częścią *Rozprawy* (Rozdział 11) jest lista osiągnięć Autora, zawierająca 8 publikacji w prestiżowych czasopismach specjalistycznych o cyrkulacji międzynarodowej i dane dotyczące ustnych wystąpień na pięciu międzynarodowych konferencjach.

OCENA ROZPRAWY i OSIĄGNIĘĆ

Rozprawa stanowi dokumentację pracy naukowej, zawierającej dwa obszary, do których Autor wniósł znaczny twórczy wkład: poznawczy oraz praktyczny.

Badania przeprowadzono według prawidłowego schematu i poprawnej logiki: (1) zdefiniowano problem badawczy; (2) określono punkt wyjścia; (3) sformułowanie koncepcję badań (w tym: cel pracy i metodologię); (4) omówiono przebieg kolejnych etapów realizacji pracy i otrzymane wyniki; 5) wyciągnięto wnioski końcowe.

Podkreślenia wymaga, iż zajęcie się podjętą tematyką badawczą wymagało wszechstronności i bardzo dobrego przygotowania, zarówno od strony fizyki oddziaływań w złożonych układach, jak i procedur modelowania, uwzględniających również możliwości obliczeniowe komputerów. Ponadto, ma ona bezpośredni i ważny wymiar praktyczny, polegający na możliwości wykorzystanie jej efektów w rozwoju nowego podejścia do projektowania konkretnych rozwiązań stosowanych w metodach badania powierzchni (SIMS, SNMS).

Autor udowodnił, że panuje nad badaną tematyką oraz potrafi sprawnie stosować rozwinięte instrumentarium badawcze.

Nie tylko specyfika tematyki pracy sprawia, że można ją rozpatrywać w całości w kategoriach osiągnięcia oryginalnego. Opracowanie nowych formuł na zmodyfikowane potencjały ReaxFF dla układów złożonych (węgiel-wodór oraz węgiel-wodór-tlen), stworzenie lub zoptymalizowanie programów pozwalających na przeprowadzenie symulacji, z określeniem procedury dopasowywania parametrów, zwrócenie uwagi i zajęcie się -pierwszy raz w kompleksowy sposób- problemem rozkładów kątowych i energetycznych rozpylonych cząstek należy jednoznacznie określić jako bardzo istotny wkład do rozwoju dyscypliny badawczej.

Na komentarz zasługuje również nietypowa struktura pracy, którą scharakteryzowano w pierwszym akapicie rozdziału pt. CHARAKTERYSTYKA STRUKTURY I ZAWARTOŚCI ROZPRAWY Recenzji oraz forma komunikowania się Autora z czytelnikiem. W mojej opinii takie podejście należy uznać za zaletę pracy.

W odniesieniu do pierwszego aspektu można jedynie zasugerować uczynienie w przyszłej praktyce kolejnego kroku, polegającego na potraktowaniu Dodatków jako oddzielnej wkładki do pracy tak, by można było równocześnie śledzić zasadniczą część pracy i ich zawartość.

Natomiast w kontekście sposobu komunikowania się, polegającego na przyjęciu formy osobistej opowieści dla prezentacji pracy, trzeba zwrócić uwagę, iż najistotniejszym ryzykiem jest możliwość wyjście poza granice formuły naukowej. Język naukowy w komunikacji pisemnej narzuca wyraźnie większe ograniczenia niż język wystąpień ustnych, tak w sferze precyzji sformułowań jak i zakresu używanych terminów lub sformułowań. Uchwycenie granicy nie jest łatwe, tym bardziej, że nie jest ona ostra i widoczna. Co do zasady, wskazane jest racjonalne ograniczenie ładunku emocjonalnego na korzyść podejścia z dystansem oraz unikanie kolokwializmów, czyli sformułowań charakterystycznych tylko dla mowy potocznej i nieuzasadnionych uproszczeń.

Autor pracy w drugim zdaniu *Przedmowy* podkreśla, że zależy Mu na: „przygotowaniu pracy łatwej w czytaniu i skupionej na osiągniętych wynikach”. Bez wątpienia ten efekt został osiągnięty.

Jednak w kontekście uwag dotyczących komunikacji pisemnej i przyszłej naukowej twórczości pisemnej pozwolę sobie zachęcić Autora do większej powściągliwości w sięganiu po uproszczenia i kolokwializmy. Dla ilustracji wybrałem następujące przykłady

- sformułowań ogólnych: 1) „*nieoceniona zaleta*” (str. 25), 2) „*Każda podróż zaczyna się od pierwszego kroku*” (str. 26), 3) „*Ich fragmenty rozpylone bardziej pionowo zwyczajnie nigdy nie trafiały do kolektora*” (str. 41), 4) „*Podejrzałem, że*” (str. 60), 5) „*Szybko okazało się, że taka implementacja była nieco naiwna*” (str. 64), 6) „*Były to polimery takie jak polietylen, polistyren, ...*” (str. 66), 7) „*Uzbrojony w nowy potencjał*” (str. 69), 8) „*Na szczęście, potencjał ReaxFF ...*” (str. 77); 9) „*... a doba ma tylko 24 godziny*” (str. 78);

- sformułowań mających wymiar merytoryczny i uproszczonych sformułowań: 1) „*nowy potencjał był pięć razy szybszy*” (str.39) lub „*ponad dwa razy szybszy*” (str. 67), „*szybki potencjał*” (str. 75), 2) „*większa część energii kinetycznej jest skierowana równoległe do powierzchni*” (str. 47) (później – poprawnie – o pędzie, gdy mówimy o kierunkach); 3) pierwszy akapit str. 49 – niezbyt szczęśliwe użycie terminu *zbadanie* (kontekst: symulacje vs wyniki doświadczalne); 4) „*nietkniętych molekuł*” (str. 57); 5) „*Jego główną zaletą było to, że działał poprawnie*” (str. 63); 6) „*... większość rozpylonych molekuł trehalozy nie była rozpylona samotnie*” (str. 78);

Te uwagi traktuję jako radę na przyszłość – nie obniżają one mojej bardzo wysokiej oceny *Rozprawy* i osiągnięć Autora oraz pozytywnej oceny zastosowanego podejścia redakcyjnego (opowieść + struktura).

Lektura pracy nasunęła mi następujące:

- uwagi szczegółowe, których wyjaśnienie może pozwolić na jej pełniejsze zrozumienie:

1. str. 63 „Pomysł ... szybko odrzuciłem ze względu na znacznie większą złożoność problemu” – jak to należy rozumieć?

2. str. 82 - „Różnice w czynniku przedeksponencjalnym wynikają z innej gęstości i temperatur użytych w eksperymencie i symulacjach” – wskazane jest rozwinięcie tego uzasadnienia;

3. str. 85 – „zamiast krótkich i wydłużonych symulacji, zastosowałem jeden schemat” – z jakich powodów i jakie skutki z tego wynikają?

- uwagi generalne z pozycji użytkownika obu metod badawczych do których problematyka pracy się odnosi (SIMS, SNMS):

1. w różnych fragmentach *Rozprawy* są odniesienia do obu metod, przy czym w przypadku SIMS, głównie do jej wariantu statycznego - ToF (ToF-SIMS). Jednak, mimo znacznego stopnia ich podobieństwa, tak od strony opisu zachodzących procesów jak i praktyki analizy (urządzenia, interpretacja), występują między nimi różnice. Każda z nich ma swoją specyfikę dotyczącą zasady fizycznej, rozwiązań stosowanych w urządzeniach oraz zasad, parametrów i rodzaju dostarczanej informacji. Dlatego zastosowanie wspólnego ich traktowania wymaga komentarza czy i na ile jest to uzasadnione w kontekście badanych procesów;

2. wskazane byłoby w *Podsumowaniu* lub w oddzielnym, poprzedzającym rozdziale, rozszerzenie omówienia efektów pracy na wątek ich praktycznego znaczenia dla rozwoju wymienionych metod. Autor zatrzymał się na relatywnie wczesnym etapie omawiania tego aspektu, a -zapewne- nie miałby problemu z uczynieniem kolejnego lub kolejnych kroków w postulowanym kierunku.

- pytanie „dodatkowe”:

1. czy aktualnie trwają prace nad ponownym włączeniem spektrometrii SNMS do grupy metod praktycznie stosowanych w badaniach powierzchni na większą skalę, porównywalną przynajmniej ze skalą dla metody SIMS i jakie są rokowania w tym zakresie?

Duże uznanie budzą osiągnięcia Autora w formie publikacji i ustnych wystąpień konferencyjnych. Ocenę tę wzmacnia uwarunkowanie związane z obiektywnie długim czasem pozyskiwania wyników. Z tej perspektywy wysoko należy ocenić dorobek w postaci ośmiu publikacji w wysokospecjalistycznych czasopismach naukowych i pięciu wystąpień konferencyjnych, na wydarzeniach gromadzących specjalistów w obszarze badawczej aktywności Autora pracy.

PODSUMOWANIE

Lektura recenzowanej *Rozprawy* i analiza jej treści oraz niewątpliwych osiągnięć Autora pozwalają na stwierdzenie z pełnym przekonaniem, iż stanowi ona w sferze badawczej i koncepcyjnej oryginalny wkład Pana mgr Michała Jakuba Kańskiego w rozwój dyscypliny nauk fizycznych, będący Jego niekwestionowanych osiągnięciem.

Przedstawione nieliczne uwagi dyskusyjne nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę wartości naukowej *Rozprawy*.

Reasumując: stwierdzam z pełnym przekonaniem, że *Rozprawa* oraz *Osiągnięcia* spełniają wszystkie wymagania formalne oraz kryteria merytoryczne stawiane rozprawom doktorskim oraz kandydatom do otrzymania stopnia doktora, a Pan mgr Michał Jakub Kański zasługuje na stopień naukowy doktora nauk fizycznych.

Wnioskuje do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie o dopuszczenie Pana mgr Michała Jakuba Kańskiego do kolejnych etapów procedury.

Niekwestionowane walory recenzowanej *Rozprawy* skłaniają do zaproponowania jej wyróżnienia.

UZASADNIENIE WNIOSKU O WYRÓŻNIENIE

Zajęcie się zagadnieniem podjętym jako temat pracy doktorskiej, realizowanej w ograniczonych ramach czasowych, należy uznać za odważne przedsięwzięcie, wymagające dobrego i wszechstronnego przygotowania merytorycznego oraz umiejętności połączenia wiedzy teoretycznej z bardzo wyrafinowaną kulturą modelowania procesów oddziaływania w złożonych układach, wykorzystującą symulacje komputerowe w bardzo złożonych układach. W konsekwencji, konieczne było zastosowanie takiej architektury podejścia, by można było uzyskać wartościowe rezultaty, z ograniczeniem uwzględniającym racjonalizację wymiaru czasowego obciążenia komputerów. Ponadto, niezwykle istotny aspekt praktyczny, związany z wykorzystaniem badanych procesów w metodach badania powierzchni (SIMS, SNMS), narzuca dodatkową perspektywę spojrzenia na badane zagadnienie.

Autor bardzo dobrze sprostął temu wyzwaniu.

Lektura *Rozprawy* jednoznacznie wskazuje na to, iż Pan mgr Michał Jakub Kański panuje nad badaną problematyką we wszystkich jej elementach i wykazał się zdolnością syntetycznego do niej podejścia, uwzględniając uwarunkowania instrumentalne, związane z koniecznością takiego racjonalizowania

procesu modelowania metodami dynamiki molekularnej, by możliwe było uzyskanie rezultatów z użyciem aktualnej generacji komputerów.

Realizacja całego programu badawczego jest w swej istocie oryginalnym osiągnięciem o bardzo wysokiej wartości poznawczej, rzucającym także nowe światło na możliwość rozszerzania korzystania z procedur empirycznych do opisu złożonych oddziaływujących układów oraz włączenia nowego typu źródeł jonów o strukturze klastrowej do praktyki spektrometrii masowej jonów lub wtórnie zjonizowanych cząstek neutralnych.

Należy zwrócić uwagę, że przyjęta przez Autora forma komunikacji („opowieść”) może skutkować wrażeniem, iż przeprowadzenie badań było przedsięwzięciem prostym i łatwym, bo tak jest to opisywane. Jednak skala problemu podjętego w pracy wymagała niezwykle wysiłku profesjonalnego. Każdy kolejny krok osadzony był w bardzo złożonej materii fizyki oddziaływań, zaawansowanego modelowania komputerowego oraz związany z perspektywą wykorzystania efektów pracy w praktyce analitycznej – w metodach analizy powierzchni. Wiele aspektów badawczych Autor podjął po raz pierwszy w środowisku naukowym związanym z przedmiotem pracy: albo dostrzegając nowe problemy i dążąc do ich rozwiązania, albo poszerzając lub pogłębiając dotychczasowy stan wiedzy o istotne elementy. Wykazał się przy tym gruntowną wiedzą, zdolnością do syntetycznego podejścia do problematyki naukowej oraz zasługującą na duże uznanie kreatywnością.

Powyższe przesłanki uzupełnione uwagami wyrażonymi w zasadniczej części Recenzji są –moim zdaniem- wystarczającymi i przekonującymi argumentami przemawiającymi za wyróżnieniem recenzowanej pracy i jej Autora.

