

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Michała Jakuba Kańskiego
pt. „Opracowanie pola siłowego typu ReaxFF do symulacji procesu rozpylania
materiałów organicznych”**

Recenzowana praca została wykonana w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Instytutu Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Zbigniewa Postawy.

Rozprawa liczy 112 stron, 40 ilustracji i wykresów, 27 tabel (w dużej części złożonych z kilku wykresów). Jest podzielona na siedem rozdziałów i dwa dodatki opisujące parametry techniczne opracowanych potencjałów oraz zawiera spis cytowanych prac, liczący 62. pozycje. Zasadnicze wyniki pracy przedstawiono w rozdz. 3-6.

Tematyka pracy dotyczy modelowania metodą dynamiki molekularnej procesów rozpylania, badanych doświadczalnie metodami spektrometrii mas jonów wtórnych (ang. Secondary Ion Mass Spectrometry – SIMS) oraz spektrometrii mas wtórnych cząstek neutralnych (ang. Secondary Neutral Mass Spectrometry – SNMS). Kluczowym elementem w symulacjach układów złożonych z wielu cząstek, posiadającym podstawowe znaczenie dla jakości uzyskanych wyników i wydajności obliczeń, jest wybór i określenie parametrów odpowiedniego potencjału oddziaływań międzyatomowych. Celem badań przedstawionych w rozprawie było opracowanie nowych parametryzacji potencjału typu ReaxFF, które są oparte o tzw. ładunki niejawne (ang. charge-implicit), przystosowanych do modelowania rozpylania w materiałach organicznych złożonych z atomów węgla, wodoru i tlenu.

Po krótkim wstępie, w rozdziale 2. doktorant przedstawił krótkie wprowadzenie do metody spektrometrii mas SIMS i SNMS oraz omówienie zagadnienia rozpylania i jego symulacji metodą dynamiki molekularnej. Przedstawił także problem pola siłowego (potencjału) oddziaływań międzyatomowych stosowanego w symulacjach rozpylania i wprowadził potencjał ReaxFF opracowany początkowo dla układów złożonych wyłącznie z atomów węgla i wodoru. Omówione zostało krótko ogólne wyrażenie na energię układu, formalizm rzędu wiązań, który stanowi podstawowe założenie potencjału ReaxFF, podział oddziaływań na wiążące i niewiążące. Przedstawiony opis jest jasny i merytorycznie poprawny. Mam jednak zastrzeżenia do poprawności rys. 7. (str. 17) na którym długości czerwonych strzałek reprezentujących siły oddziaływań międzyatomowych powinny być odwrotnie proporcjonalne do odległości pomiędzy atomami.

Rozdział 3. jest poświęcony metodyce opracowywania potencjału ReaxFF z ładunkami niejawnymi dla układów złożonych wyłącznie z atomów węgla (C) i wodoru (H).

W jego konstrukcji wykorzystuje się fakt, że przy włączonej procedurze uzgadniania ładunków w potencjale ReaxFF oddziaływania kulombowskie wnoszą niewielki wkład do energii wiązań chemicznych. Nasuwa to przypuszczenie, że możliwa jest zupełna rezygnacja z wprowadzania ładunków. Ale ponieważ wyłączenie procedury uzgadniania ładunków prowadzi do obniżenia zgodności z danymi referencyjnymi, parametry wyjściowego pola siłowego powinny zostać zmodyfikowane w taki sposób, żeby wkład energetyczny oddziaływań kulombowskich był rekompensowany przez inne wyrazy potencjału. W efekcie otrzymuje się pole siłowe ci-ReaxFF z tzw. ładunkami niejawnymi.

Pierwszym zadaniem doktoranta było opracowanie nowej parametryzacji dla potencjału tego typu, dla układów złożonych wyłącznie z atomów węgla i wodoru. Zakończyło się ono pełnym sukcesem - nowa parametryzacja otrzymana bez stosowania procedury uzgadniania ładunku pozwoliła uzyskać bardzo dobrą zgodność z danymi referencyjnymi, przy znacznym skróceniu całkowitego czasu obliczeń. Ze względu na przewidywane główne zastosowania nowej parametryzacji do symulacji procesów rozpylania, w porównaniu do oryginałów konieczne było również rozbudowanie nowego potencjału o poprawny opis oddziaływań odpychających dla niewielkich odległości międzyatomowych. W dalszych częściach rozdziału 3. doktorant omówił procedurę dopasowania parametrów potencjału (algorytm dopasowania), ocenę zgodności przewidywań potencjału z danymi referencyjnymi (tzw. zestaw treningowy), wprowadzone modyfikacje i potencjał korygujący oraz testowanie nowego potencjału. Przedstawiony w tym rozdziale opis jest jasny i klarowny, co świadczy o bardzo dobrym opanowaniu warsztatu teoretycznego przez doktoranta, ale w niektórych miejscach jest zbyt lakoniczny. Na przykład, szkoda, że doktorant nie wyjaśnia (str. 25.) co jego zdaniem jest przyczyną niewielkiego wkładu oddziaływań kulombowskich do energii wiązań chemicznych w przypadku potencjału ReaxFF. Doktorant napisał także (str. 33.), że w symulacjach gęstości oraz ciepła parowania, symulacje były ponawiane z wydłużonym czasem trwania jeżeli odchylenie od wartości eksperymentalnych było poniżej 15%. W tym miejscu brakuje mi komentarza, na ile krytyczny był wybór takiej wartości odchylenia dla dokładności obliczeń.

Nowe potencjały zostały wykorzystane przez doktoranta do symulacji procesu rozpadu molekuł JP-10 i toluenu pod wpływem temperatury oraz do modelowania procesu rozpylania powierzchni oktatetraenu po uderzeniu pociskiem C_{60} . Obliczona energia aktywacji procesu rozpadu toluenu była taka sama jak dla starej parametryzacji w granicy niepewności pomiarowej. W symulacji procesu rozpylania nowy potencjał okazał się pięć razy szybszy a w obliczeniach gęstości materiałów ponad dwukrotnie bardziej wydajny, w porównaniu z wynikami uzyskanymi przy użyciu starych parametryzacji.

Zwiększenie wydajności obliczeniowej nowego potencjału pozwoliło na jego efektywne wykorzystanie do modelowania wpływu kąta padania pocisku na rozkłady katowe rozpylonych cząstek oraz ich energii kinetycznych. Wyniki takich symulacji dla powierzchni materiału bombardowanej wiązką klastrową Ar_{2000} doktorant przedstawił w rozdziale 4.

Rozkłady kątowe otrzymane przy użyciu nowego potencjału są nie tylko jakościowo zgodne z rozkładami mierzonymi doświadczalnie lecz pozwoliły także wykryć, że znacząca część rozpylonych cząstek rozchodzi się w kierunkach bliskich normalnej do powierzchni, co nie zostało dostrzeżone wcześniej w badaniach doświadczalnych. Analiza trajektorii poszczególnych molekuł pozwoliła doktorantowi na wyjaśnienie mechanizmu tego efektu. Stwierdzono wąski rozkład energii kinetycznej rozpylonych molekuł w zależności od kierunku ich emisji prawie niezależny od kąta padania pocisku. Wyniki te pokazują, że symulacje rozpylania z nowymi potencjałami dają cenne uzupełnienie wiedzy uzyskanej z badań doświadczalnych.

Kolejnym ważnym krokiem dokonanym przez doktoranta, mającym na celu przybliżenie symulacji do badań doświadczalnych, było rozszerzenie pola siłowego o tlen. W rozdziale 5. doktorant opisał parametryzację nowego potencjału opracowaną bez jawnej procedury uzgadniania ładunków dla układów złożonych z węgla, wodoru i tlenu. Włączenie tlenu pozwoliło na symulacje cząsteczek wody w działach klastrowych stosowanych w technice SIMS. Opracowanie tego nowego pola siłowego stanowiło duże wyzwanie ze względu na konieczność poprawnego przewidywania gęstości i energii kohezji wody. Bowiem, oddziaływania elektrostatyczne, które nie mają dużego wpływu na wiązania chemiczne w przypadku potencjału ReaxFF, wnoszą istotny wkład do oddziaływań międzycząsteczkowych. Stworzenie nowego potencjału poprawnie opisującego właściwości wody było możliwe dzięki wykorzystaniu przez doktoranta oddzielnego członu do opisu oddziaływań wodorowych, niezależnego od ładunku na atomach, istniejącego w potencjale ReaxFF. Wymagało to modyfikacji procedur dopasowania parametrów i stworzenia nowego oprogramowania. Przeprowadzone testy nowej parametryzacji potencjału pokazały, że jest ona dużym sukcesem. Przewidywane gęstości materiałów organicznych oraz energie kohezji ciekłej i zamrożonej wody są w bardzo dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi. Ponadto, nowy potencjał jest dwa razy szybszy w obliczeniach w porównaniu do zwykłych parametryzacji, co pozwala prowadzić obliczenia dla większych układów. Moim zdaniem, opracowanie tego nowego potencjału jest najważniejszym osiągnięciem p. Kańskiego.

Rozdział 6. jest poświęcony zastosowaniu opracowanego pola siłowego do badania zjawisk towarzyszących analizie SIMS rozpylania warstw organicznych pociskami klastrowymi wody. Doświadczenie pokazuje, że duże klastry wody (złożone z kilku tysięcy molekuł), wykorzystane zamiast argonu jako pociski zwiększają prawdopodobieństwo jonizacji molekuł materiału po rozpyleniu w miejscu zderzenia o więcej niż rząd wielkości. Wzmocnienie to silnie zależy od energii kinetycznej przypadającej na pojedynczy nukleon pocisku i jest ograniczone do pewnego niewielkiego zakresu energii. W celu zbadania różnic w mechanizmie rozpylania klastrów wody, dla których obserwuje się wzmocnienie, doktorant przeprowadził symulacje rozpylania podłoża z trehalozy klastrami wody o różnej wielkości. W przypadku najmniejszego z klastrów nie stwierdzono różnic w porównaniu do rozpylania klastrami argonu. W przypadku większych klastrów, w otoczeniu większości rozpylonych molekuł podłoża znajdowały się molekuły wody, które po rozpyleniu mogą stanowić źródło

wodoru do utworzenia jonu złożonego z molekuly trehalozy z dodatkowym protonem. Jednak zaobserwowanie tego typu reakcji nie jest możliwe ze względu na to, że czas potrzebny na ich zajście jest o kilka rzędów wielkości dłuższy od czasu trwania opisywanych symulacji.

W rozdziale 7. doktorant jasno podsumował wszystkie znaczące wyniki rozprawy oraz zarysował możliwości dalszego rozwoju prowadzonych badań. Kolejne dwa rozdziały stanowią dodatki opisujące protokoły symulacyjne oraz tzw. zestaw treningowy (referencyjny) wykorzystany do dopasowania parametrów potencjału.

Praca jest napisana jasno, dobrą polszczyzną. Układ pracy jest przejrzysty ale zauważyłem błędną numerację podrozdziałów 3.2.2.1 i 3.2.2.2 (str. 30) oraz podrozdziału 8.1.3.1 (str. 81). Te pomyłki nie są jednak istotne z merytorycznego punktu widzenia.

Podsumowując, stwierdzam, że pan mgr Michał Kański przedstawił bardzo dobrą rozprawę, zawierającą nowe wyniki ważne dla lepszego zrozumienia procesów rozpylania materiałów organicznych. Przedstawione w rozprawie wyniki, ich analiza i dyskusja świadczą o nabyciu przez doktoranta dużych umiejętności w modelowaniu potencjałów oddziaływań międzyatomowych i ich stosowaniu w symulacjach procesów rozpylania. Rozprawa przyczynia się do znacznego poszerzenia wiedzy uzyskanej z badań doświadczalnych dotyczących tych układów. Część wyników jego badań została już opublikowana w bardzo dobrych czasopiśmie (4 prace, kolejna praca jest w przygotowaniu). Wyniki swoich badań doktorant przedstawiał także na pięciu konferencjach międzynarodowych w wystąpieniach ustnych.

W konkluzji stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska spełnia w zupełności wszystkie wymogi ustawowe i zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie pana mgr Michała Kańskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego i wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Adam Kiejman