

prof. dr hab. Karol Szałowski
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Łódzki

Łódź, dn. 18.08.2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Isabel Arias-Camacho
p.t. *Effects of the adsorption of harmful gas molecules on boron-based materials*

Przedstawiona rozprawa doktorska powstała w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego (eksternistyczne postępowanie doktorskie). Promotorem jest dr hab. Nevill Gonzalez Szwacki (Uniwersytet Warszawski). Rozprawa przyjmuje formę zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, spełniając przez to wymagania określone w art. 187 ust. 3 ustawy z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce¹.

Na przedłożoną rozprawę składają się 4 artykuły współautorskie (powoływane dalej jako [I]–[IV]) opublikowane w latach 2023–2025 w czasopismach umieszczonych na liście Journal Citation Reports (uwzględnionych również w wykazie o którym mowa w art. 186 ust. 1 ustawy – por. komunikat Ministra Edukacji i Nauki z dnia 5 stycznia 2024 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych). Całość rozprawy napisana została języku angielskim; rozprawę zaopatrzone w wymagane przez art. 187 ust. 4 ustawy streszczenie w języku polskim i angielskim. Jedną z publikacji jest jednoautorska i ukazała się w czasopiśmie o otwartym dostępie ACS Omega (o Impact Factorze równym 4,3 za 2024 r.). Pozostałe 3 artykuły są współautorskie, a drugim autorem jest w każdym przypadku Promotor rozprawy. Jedną z prac współautorskich ukazała się w czasopiśmie *Surfaces and Interfaces* (o wysokim Impact Factorze, równym 6,3 za rok 2024, plasującym się w pierwszym kwartylu w zakresie nauki o materiałach) – periodyku o uznanej renomie w zakresie fizyki powierzchni. Pozostałe 2 opublikowano w czasopiśmie *Solid State Communications* (IF równy 2,4) oraz w czasopiśmie o otwartym dostępie *Materials* (IF wynoszący 3,2). Dokonany wybór czasopism

¹ t.j. Dz. U. z 2024 r., poz. 1571.

dobrze służy popularyzacji treści uzyskanych wyników, zarówno w środowisku fizyków, jak i w szerszej społeczności zajmującej się nauką o powierzchni i badaniami stosowanymi.

Cel postawiony w rozprawie stanowi teoretyczne (obliczeniowe) zbadanie potencjału materiałów niskowymiarowych zawierających bor – borofenu i borków metali przejściowych – w zakresie wykrywania i wychwytu wybranych gazów. Doktorantka poprzedziła cykl publikacji wstępem wyjaśniającym cel rozprawy oraz szczegóły stosowanych metod badawczych i ogólną charakterystykę analizowanych materiałów. Oceniam zatem, że powstała spójna rozprawa doktorska.

Pierwszy rozdział rozpoczyna zręczny rys historyczny dotyczący boru, a następnie Autorka przedstawia materiały będące przedmiotem zainteresowania w rozprawie. Po pierwsze dyskusja dotyczy borofenu jako przedstawiciela monoatomowych materiałów dwuwymiarowych i jego możliwych polimorfów. Przedstawione zostają dość szczegółowo geometrie poszczególnych odmian alotropowych oraz dostępne w literaturze przewidywania teoretyczne i doniesienia o syntezie analizowanych związków. Dalej Autorka przechodzi do borków metali przejściowych, przede wszystkim o stechiometrii M_2B_2 . Zostają naszkicowane problemy związane z ich syntezą oraz spotykane struktury: rombowa i heksagonalna, a także podstawowe właściwości oraz liczne zastosowania diskutowanych materiałów. Następny podrozdział dotyczy zastosowania materiałów dwuwymiarowych do wytwarzania czujników – tu przedstawiona i omówiona zostaje klasyfikacja odpowiednich czujników, z wymienieniem podstaw fizycznych ich funkcjonowania. Dalszy podrozdział wprowadza pojęcie krótkotrwałych czynników wpływających na klimat (SLCF) w postaci niebezpiecznych gazów (możliwość detekcji oraz wychwytu których stanowi kluczowy przedmiot badań w rozprawie). Ostatni podrozdział zarysowuje ogólną strukturę i zawartość rozprawy.

Rozdział drugi wprowadzenia ma naturę metodologiczną, stanowi dyskusję metod obliczeniowych stanowiących narzędzie badawcze i ich fizycznych aspektów. Początkowo Autorka wprowadza równanie Schrödingera i wyjaśnia aspekty związane z jego rozwiązywaniem dla układów wielu cząstek. Dotyczą one przybliżenia Borna-Oppenheimera oraz metody Hartree i Hartree-Focka, jak również podejść bardziej zaawansowanych. Dalej wyjaśnione zostają fizyczne pryncypia teorii funkcjonału gęstości (DFT) – twierdzenia leżące u jej podstaw oraz najogólniejszy algorytm przeprowadzania praktycznych obliczeń. Kolejne rozważania opisują potencjały korelacyjno-wymienne, przybliżenie lokalnej gęstości oraz uogólnionego gradientu oraz pewne bardziej zaawansowane metody (które, nawiasem mówiąc, nie są używane w rozprawie). Dalej omówiona zostaje gęstość stanów oraz analiza Badera dla ładunku, z uzasadnieniem jej zalet i przybliżeniem stosowanych praktycznie metod obliczeniowych. Wreszcie następuje dość długa dyskusja drgań układów o dwóch atomach w komórce elementarnej – relacji dyspersyjnych dla fononów oraz metod wyznaczania tych relacji w praktyce obliczeń opartych o dynamiczną teorię funkcjonału gęstości. Rozważania te służą

analizie stabilności dynamicznej struktur dwuwymiarowych. Kolejny podrozdział obszernie dyskutuje poprawkę Hubbarda i sposób wyznaczania wartości parametru Hubbarda U dla obliczeń typu DFT+ U . Wreszcie przedstawiony zostaje sposób uwzględnienia w obliczeniach oddziaływań długozasięgowych van der Waalsa (metoda DFT-D3) oraz określanie przewodności właściwej w oparciu o równanie transportu Boltzmann. Końcowe części tego rozdziału przybliżają czytelnikowi wielkości fizyczne służące charakteryzacji procesu adsorpcji cząsteczek na powierzchni (energia adsorpcji oraz czas regeneracji, istotny dla budowy czujników) oraz sposób ilościowego zdefiniowania transferu ładunku.

We wszystkich pracach [I]–[IV] Autorka używa pakietu Quantum ESPRESSO, <https://www.quantum-espresso.org/>. Jest to dojrzałe oprogramowanie o otwartym źródle, implementujące formalizm DFT w bazie fal płaskich, cechujące się znaczącym stopniem uniwersalności, a jego dane wyjściowe mogą być dalej przetwarzane przez liczne wyspecjalizowane programy. Przykładem jest tu BoltzTraP2 używany w obliczeniach przewodności. O liczebności społeczności użytkowników pakietu Quantum ESPRESSO świadczy to, że w 2024 r. osiągnął on niemal 3400 cytowań (<https://atomistic.software/>). Sądzę, że zwięzły opis tego pakietu i jego cech mógłby znaleźć się we wprowadzeniu do rozprawy, stanowiąc cenne uzupełnienie opisu metodologicznego. Sam dokonany przez Doktorantkę wybór narzędzia obliczeniowego uznaję za zdecydowanie właściwy, odpowiedni z punktu widzenia postawionych w rozprawie celów badawczych.

Rozdział trzeci rozprawy stanowią same publikacje Doktorantki, poprzedzone zwięzłym wprowadzeniem zbiorczym oraz osobnymi wstępami dla każdej pracy. Zbiorcze wprowadzenie odnosi się najpierw do pojęcia krótkotrwałych czynników wpływających na klimat i roli materiałów dwuwymiarowych w ich wykrywaniu i wychwytywaniu. Do materiałów wykazujących wysoki potencjał w takim zakresie zastosowań należą materiały na bazie boru: po pierwsze sam borofen, a po drugie borki metali przejściowych. Wprowadzenie to dość zwięźle formułuje motywację podjętych badań, zapowiada sekwencję poszczególnych prac i ich zawartość merytoryczną oraz stawiane cele.

Pierwsza z prac Doktorantki [I], I. M. Arias-Camacho, N. Gonzalez Szwacki, *Borophene sheets as potential candidates for the detection and removal of harmful gas molecules*, *Solid State Communications* **401** (2025) 115905; DOI:10.1016/j.ssc.2025.115905, dotyczy potencjału różnych polimorfów borofenu w zakresie detekcji i wychwytu CO, CO₂, NO, NO₂ i NH₃. Przedmiot obliczeń stanowiła najpierw stabilność różnych polimorfów borofenu: struktury plastra miodu, połańdowanej struktury heksagonalnej i struktury opartej na naprzemiennie ułożonych wypełnionych i pustych sześciokątach, a więc sześciokątno-trójkątnej (typu arkusza α); struktury te cechuje różna gęstość wakancji. Dla wymienionych geometrii określone zostały parametry strukturalne i energie kohezji – z konkluzją, że trzecia z wymienionych struktur wykazuje najwyższą stabilność. Określono także wkład orbitali o różnej symetrii do gęstości stanów na

powierzchni Fermiego, jako że wszystkie badane układy mają charakter metaliczny. Dalsze wyniki dotyczą adsorpcji cząsteczek na monowarstwach borofenu w różnych pozycjach o wysokiej symetrii – określono zoptymalizowane energetycznie geometrie układów oraz energie adsorpcji. Dla najstabilniejszych przypadków zbadano czas regeneracji – istotny parametr charakteryzujący stosowalność danego materiału jako bazy dla czujnika. Oszacowany czas regeneracji dla optymalnych przypadków zawiera się w przedziale od ułamka sekundy do kilku minut (w niekorzystnych przypadkach sięga lat!). Analizę Autorka uzupełniają obliczeniami transferu ładunku dla układu powierzchnia borofenu-zaadsorbowana molekula (w oparciu o ładunek Badera). Przeprowadzone zostały również interesujące obliczenia gęstości stanów z podziałem na wkłady pochodzące od poszczególnych orbitali, z uwzględnieniem polaryzacji spinowej. Pozwala to zarówno na wyciągnięcie wniosków co do sposobu tworzenia wiązania, jak i na refleksję dotyczącą potencjalnych właściwości magnetycznych układu (jako że adsorpcja NO i NO₂ prowadzi do stanu podstawowego o nieznikającym momencie magnetycznym). Wyniki uzupełniają obliczenie uśrednionej przewodności w płaszczyźnie, co pozwala oszacować potencjał poszczególnych badanych polimorfów w zakresie wykorzystania jako czujnika gazów (w przypadkach niektórych polimorfów zmiany przewodnictwa elektrycznego są bardzo znaczące). W ogólności, praca wskazuje na potencjał borofenu jako czujnika CO₂ i NO, oraz materiału służącego wychwyty NO₂. Stanowi ona staranne i systematyczne studium parametrów borofenu z punktu widzenia jego ważnych potencjalnych zastosowań. Zauważam, że pracy [I] towarzyszą materiały uzupełniające (*Supplementary materials*) dostępne on-line na stronie czasopisma, których niestety nie reprodukowano w rozprawie (co jest często spotykanym niedopatrzeniem).

Kolejna praca [II], I. M. Arias-Camacho, N. Gonzalez Szwacki, *Exploring the Structural, Electronic, Magnetic, and Transport Properties of 2D Cr, Fe, and Zr Monoborides*, *Materials* **16** (2023) 5104; [DOI:10.3390/ma16145104](https://doi.org/10.3390/ma16145104), dotyczy właściwości jednowarstwowych borków metali przejściowych (chromu, żelaza i cyrkonu) o strukturze heksagonalnej i rombowej. Przedmiotem obliczeń stały się na początku parametry geometryczne zoptymalizowanych energetycznie struktur oraz energie kohezji i relacje dyspersyjne dla fononów. Stwierdzono m.in. istnienie modów o urojonej częstości dla struktur rombowych, przy ich braku dla form heksagonalnych. Analiza energii modów optycznych pozwoliła wnioskować o sile wiązań w materiałach. Przedstawione rozważania umożliwiły oszacowanie różnych aspektów stabilności rozważanych struktur. Dalsze obliczenia Doktorantki dotyczyły struktury elektronowej – relacji dyspersyjnych i gęstości stanów, w tym z podziałem na wkłady poszczególnych orbitali. W obliczeniach uwzględniono polaryzację spinową. Sygnalnie wspomniano też o wynikach obliczeń składowych tensora przewodności. Obecność orbitali *d* atomów metali przejściowych skłania do szerszej analizy właściwości magnetycznych. Porównania energii całkowitej stanu o równoległych i antyrównoległych spinach wskazały, że polaryzacja ferromagnetyczna minimalizuje energię dla borku chromu (w obu polimorfach) oraz borku żelaza w strukturze rombowej (podczas gdy dla struktury heksagonalnej przewidywana jest niższa energia dla

polaryzacji antyferromagnetycznej); borek cyrkonu nie wykazywał w obliczeniach tendencji do tworzenia stanu spolaryzowanego. Wartości temperatury krytycznej szacowane były w oparciu o metodę pola molekularnego. Praca [II] stanowi przede wszystkim starannie przygotowany punkt wyjścia do dalszych rozważań obejmujących jednowarstwy z zaadsorbowanymi cząsteczkami gazów.

Trzecia publikacja [III], I. M. Arias-Camacho, *Influence of the Hubbard U Parameter on the Structural, Electronic, Magnetic, and Transport Properties of Cr/Fe/Zr-Based MBenes*, *ACS Omega* **8** (2023) 45003; [DOI:10.1021/acsomega.3c06539](https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06539), dedykowana jest istotnemu zagadnieniu w ramach modelowania obliczeniowego borków. Mianowicie, dotyczy ona szczegółowego sposobu uwzględnienia oddziaływania kulombowskiego dla elektronów obsadzających orbitale d metali przejściowych w tych układach. Dyskusja koncentruje się na wyznaczeniu wartości parametru Hubbarda U dla tych orbitali metodą odpowiedzi liniowej w ramach perturbacyjnej teorii funkcjonału gęstości. W tym kontekście publikacja stanowi bezpośrednią kontynuację pracy [II], w której nie uwzględniano oddziaływań kulombowskich. Drobiazgowa analiza dokonana przez Autorkę pozwala określić wartości U dla każdego z nierównoważnych co do położenia atomów metalu przejściowego w superkomórce, w fazach o różnej orientacji momentu magnetycznego. Uwzględnienie energii oddziaływań kulombowskich ma istotny wpływ jakościowy na przewidywania dotyczące właściwości badanych substancji. Doktorantka analizuje wyniki dotyczące struktury i geometrii borków, a także ich struktury elektronowej, w tym gęstości stanów, właściwości magnetycznych oraz przewodności elektrycznej. Uwzględnienie U w obliczeniach powoduje na przykład, że dla wszystkich trzech analizowanych związków strukturą o najniższej energii staje się struktura heksagonalna (inaczej niż w pracy [II]). Niestety, dla grupy borków będących przedmiotem zainteresowań nie są dostępne dane eksperymentalne, pozwalające zweryfikować przewidywania rozwijanego modelu. W pracy [III] ponownie występuje dyskusja magnetycznego stanu podstawowego w borkach żelaza. Publikacja stanowi kolejny etap starannego tworzenia fundamentów dla analizy borków metali przejściowych w kontekście detekcji i wychwytu cząsteczek gazów, drobiazgowo prezentując elementy warsztatu obliczeniowego.

Jak to wspomniano, prace [II] i [III] stanowią swoisty wstęp do pracy [IV], I. M. Arias-Camacho, N. Gonzalez Szewacki, *Exposure of MBenes to environmentally hazardous molecules*, *Surfaces and Interfaces* **56** (2025) 105665; [DOI:10.1016/j.surfin.2024.105665](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.105665), poświęconej oddziaływaniu wybranych cząsteczek gazów z jednowarstwowymi borkami. Rozważane były borki żelaza, chromu i cyrkonu w strukturze rombowej oraz szeroki zakres cząsteczek gazów: CO, CO₂, H₂O, NH₃, NO₂, SO₂, O₂ i N₂. Obliczenia uwzględniały poprawkę Hubbarda na podstawie pracy [III], brano pod uwagę także polaryzację magnetyczną. Zaprezentowane wyniki dotyczyły najpierw struktur borków jednowarstwowym, z uwzględnieniem optymalizacji geometrii oraz analizy struktury pasmowej czy energii kohezji, a następnie układów z cząsteczkami zaadsorbowanymi dla 4 startowych położań o wysokiej symetrii. Kierując się algorytmem

postępowania wypracowanym na potrzeby badań w publikacji [I], po optymalizacji geometrii obliczono energię adsorpcji, czas regeneracji oraz transfer ładunku na podstawie ładunku Badera, jak również składowe tensora przewodności elektrycznej. Analizowana była również struktura elektronowa, w tym gęstość stanów i wkłady poszczególnych orbitali oraz właściwości magnetyczne. Pozwoliło to rozróżnić chemisorpcję i fizysoorpcję oraz szacować stabilność tworzonych układów. Wyniki dotyczące energii adsorpcji starannie porównano z rezultatami obecnymi w literaturze dla innych materiałów dwuwymiarowych. Esencją rezultatów otrzymanych w pracy jest stwierdzenie, że wybrane badane układy wykazują zauważalny potencjał albo jako podstawa do konstrukcji czujników gazów, albo w zakresie wychwytu ich cząsteczek. Niektóre z nich cechuje bowiem relatywnie krótki czas regeneracji i zauważana zmiana przewodności po adsorpcji cząsteczki gazu. Inne – znacząca energia adsorpcji, sugerująca relatywną trwałość układu jednowarstwa-molekuła i predysponująca taki układ do zastosowań w obszarze wychwytu gazów. Praca [IV] jest staranna metodologicznie; zwraca uwagę np. umieszczenie w dodatkach wykresów prezentujących zbieżność wyników w funkcji parametru energii obciążenia oraz gęstości siatki punktów w przestrzeni wektora falowego. Należy docenić systematyczność i zakres przeprowadzonych tu badań obliczeniowych, dość wyczerpująco traktujących zarówno badane geometrie, jak i uwzględniających znaczący wachlarz cząsteczek gazów.

Rozprawę kończy podsumowanie, rekapitulujące uzyskane wyniki i prezentujące je z pewnej perspektywy. Wspomniane zostają tam raz jeszcze motywacje wyboru borków i borofenu do obliczeń – wymierna stabilność tych materiałów w otoczeniu czy ich metaliczność ze znaczącym przewodnictwem elektrycznym. Z drugiej strony, podkreślony zostaje deficyt wyników doświadczalnych, jako że większość uzyskanych wyników to przewidywania teoretyczne niedające się w chwili obecnej porównać z eksperymentem – wymagałoby to znaczących postępów syntezy materiałów. Autorka wymienia także wyzwania związane z syntezą materiałów należących do badanej klasy, wspomina problemy związane z deformacją geometryczną jednowarstwy w kontekście adsorpcji cząsteczek gazów czy też napomyka o właściwościach magnetycznych. Wreszcie naszkicowane zostają potencjalne kierunki rozwoju, np. badania borków o strukturze heksagonalnej, heterostruktur czy struktur domieszkowanych w kontekście tematyki rozprawy. Jak słusznie zauważa Autorka, rozprawa ta nie stanowi końca badań, a, raczej pewien, z pewnością inspirujący i starannie przygotowany, punkt wyjścia do dalszych prac.

Powoływana w rozprawie bibliografia (nie licząc cytowań zawartych w samych pracach [I]–[IV]) liczy 131 pozycji. Z obowiązku recenzenta zauważam, że są one niekiedy niekompletne w zakresie podawanych danych bibliograficznych (tu zwrócę uwagę np. na pozycje [34], [109] czy zwłaszcza [119]), niekiedy różni się format cytowań artykułów z czasopism (co, jak sądzę, wynika z ustawień wykorzystanego menedżera bibliografii).

Rozprawa zawiera również wykaz publikacji Autorki (zarówno wchodzących w skład rozprawy, jak i innych) oraz spis ilustracji, skrótów i symboli (ten mógłby być bardziej kompletny, uwzględniając więcej symboli używanych w rozdziale 2).

Oceniam, że wstęp do rozprawy jest czytelny, wartościowy i ma walory pedagogiczne. Doceniam zawarte w nim dość szczegółowe i wyczerpujące wyjaśnienia dotyczące obliczeń fononowych, analizy Badera ładunku czy też podejścia DFT+U oraz DFT-D. Świadczy to dobrze o podstawach metodologicznych pracy i świadomości Autorki w zakresie fizyki stanowiącej podstawę obliczeń. Język jest zasadniczo poprawny i tekst dość dobrze się czyta; pewne błędy składniowe (np. na s. 12, 13, 14 czy 26) nie rzutują na tę ocenę.

We wstępie zdarzają się jednak pewne usterki, które sygnalizuję poniżej:

We wzorze na s. 24 na N występuje zbędny znak równości.

Wyjaśnienie słowne wzoru na energię wewnętrzną (s. 24) jest nieco mylące. Nie wyjaśniono tam również przejścia od sumowania do całkowania w przestrzeni wektora falowego.

Na tej samej stronie nie zostaje wyjaśniona funkcja F (można domniemywać, że chodzi o zamianę całki po wektorze falowym na całkę po energii dla dowolnej funkcji).

W części dotyczącej gęstości stanów (rozdział 2.2) brakuje wyjaśnienia, że wzory pozwalające obliczać różne wielkości termodynamiczne z użyciem gęstości stanów pozostają w mocy także dla innych relacji dyspersyjnych, niż ta dla elektronów swobodnych, co stanowi o ich użyteczności. Same wzory dla elektronów swobodnych nie są używane w rozważaniach w rozprawie. Przydatny byłby tu ogólny wzór na gęstość stanów. Można by także wspomnieć, jak ta wielkość jest liczona numerycznie w praktycznych implementacjach obliczeń DFT.

Cytowanie pozycji [103] na początku rozdziału 2.4 nie jest jednoznacznie powiązane z konkretnym fragmentem tekstu.

Na s. 41 nie jest wyjaśnione znaczenie wielkości \vec{v} oraz τ , na s. 42 analogiczna uwaga dotyczy \vec{E} .

Kolejność artykułów składających się na rozprawę jest właściwa i logiczna, tworzą one wraz ze wstępem spójną całość. Same publikacje oceniam jako wyczerpująco prezentujące uzyskane wyniki, bez wątplenia wartościowe, a badania obliczeniowe uważam za starannie przeprowadzone. Budzi moją aprobatę pokazanie w osobnej publikacji pewnych szczegółów metodologicznych, dotyczących wartości parametru Hubbarda i jego znaczenia dla uzyskiwanych wyników, co pozwala prześledzić elementy warsztatu badawczego.

Lektura publikacji składających się na rozprawę zainspirowała mnie do przedstawienia pewnych pytań, uwag i komentarzy, które wymieniam poniżej:

W pracy [I], ciekawym uzupełnieniem wyników mogłoby być obliczenie relacji dyspersyjnych fononów, w celu pogłębienia analizy stabilności rozważanych struktur dwuwymiarowych.

W kontekście pracy [I] można również zadać pytanie, czy na podstawie wykonanych obliczeń można zilustrować, jaki jest przestrzenny rozkład namagnesowania dla przypadków adsorpcji NO i NO₂?

Dla pracy [I] i [II], ciekawe byłoby dokonanie obliczeń składowych tensora przewodności z uwzględnieniem spinu dla przypadków wykazujących niezerowy całkowity moment magnetyczny, co mogłoby mieć znaczenie w kontekście zastosowań spintronicznych.

Przy okazji analizy wyników dotyczących czasu regeneracji w pracy [I] i [IV] nasuwa się refleksja, że czas ten jest liczony w ramach uproszczonego modelu ze stałą częstością przejścia 10^{12} s^{-1} , natomiast doskonalszy model wymagałby bardziej rozbudowanego formalizmu (por. obliczenia przedstawione w pracy M. J. Szary, *Acta Materialia* **274** (2024) 120016; [DOI:10.1016/j.actamat.2024.120016](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.120016)) – co zresztą Autorka sama przyznaje w rozdziale 2.8.2. Jest to powszechnie stosowane podejście, ale służy raczej oszacowaniu czasu regeneracji.

Wartościowy parametr przy analizie zachowania czujników oparty na zmianach oporu elektrycznego stanowi czułość wyrażona jako stosunek zmiany oporu pod wpływem adsorpcji gazu do oporu układu bez obecności gazu (wyrażony w procentach). Byłoby dogodnie, gdyby takie wartości zostały podane dla danych z publikacji [I] i [IV].

W kontekście obliczeń wykonanych w pracach [I] i [IV], nasuwa mi się pytanie, czy na podstawie posiadanych danych można by wyznaczyć elektryczny moment dipolowy układów z zaadsorbowanymi cząsteczkami gazów?

Jednym z możliwych fizycznych mechanizmów działania czujników gazu jest zmiana pracy wyjścia materiału (por. np. A. Oprea i in., *Sensors and Actuators B: Chemical* **142** (2009) 470; [DOI:10.1016/j.snb.2009.06.043](https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.06.043)). W powiązaniu z poprzednim komentarzem, wzbudza moją ciekawość, czy na podstawie bieżących wyników można by określić zmiany pracy wyjścia zachodzące pod wpływem adsorpcji cząsteczek gazu (tutaj zachodzące w nanoskali)?

Badane układy molekuł zaadsorbowanych na jednowarstwach borów metali przejściowych bądź borofenu odpowiadały dość sporym koncentracjom na powierzchni. Nasuwa się refleksja, że wartościowe byłoby zbadanie obliczeniowe większych superkomórek

z zaadsorbowanymi pojedynczymi molekułami, aby modelować przypadki o niższej koncentracji. To jednak wymagałoby większych nakładów obliczeniowych.

Do nieco obszerniejszych refleksji może pobudzać kwestia wyników dotyczących właściwości magnetycznych, raportowanych w pracach [II] i [III]. Rozważania dotyczące temperatury krytycznej potencjalnego stanu uporządkowanego magnetycznie w wybranych borkach metali przejściowych pozostają niejako na uboczu głównych rozważań w rozprawie, uzyskanych w związku ze sformułowaniem celem. Stanowią jednak potencjalnie interesujący komponent wyników, powiązany z potencjałem zastosowań spintronicznych tych materiałów niskowymiarowych. Warto tu zauważyć przede wszystkim, że pojawianie się długozasięgowego uporządkowania magnetycznego w układach dwuwymiarowych zależy od obecności anizotropii oddziaływań magnetycznych w przestrzeni spinu oraz anizotropii jednojonowej, jako że izotropowy model Heisenberga w układzie dwuwymiarowym nie wykazuje uporządkowania na podstawie twierdzenia Mermin-Wagnera (zob. np. Y. Hou, R. Wu, *Advanced Functional Materials* 2025, [DOI:10.1002/adfm.202509453](https://doi.org/10.1002/adfm.202509453)). Powszechnie stosowana metoda pola molekularnego nie jest czuła na anizotropię oddziaływania i pozwala wyznaczyć wartość temperatury krytycznej w każdym przypadku - także takim, kiedy rzeczywisty system w ogóle nie będzie wykazywał uporządkowania. Umieszczone w pracy [III] stwierdzenie, iż metoda pola molekularnego przeszacowuje temperaturę krytyczną o około 20% lub więcej, podane za pracą X. Jiang i in., *Applied Physics Reviews* 8 (2021) 031305; [DOI:10.1063/5.0039979](https://doi.org/10.1063/5.0039979), nie wyczerpuje zatem niedoskonałości tej metody, a przewidywane w niektórych przypadkach w pracy [III] niezwykle wysokie wartości temperatury krytycznej (>2000 K) świadczą o uproszczeniach stosowanego modelu. Realistyczne przewidywanie temperatur krytycznych dla nowych magnetyków dwuwymiarowych stanowi ważne zagadnienie badawcze [por. np. praca X. Lu i in., *Physical Review B* 100 (2019) 205409; [DOI:10.1103/PhysRevB.100.205409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.205409)]. Typowe podejście do wyznaczania temperatury krytycznej jest oparte na wyznaczeniu najpierw parametrów hamiltonianu typu Heisenberga (całek wymiany i parametru anizotropii), a następnie jego analizie termodynamicznej. Pojawia się także kwestia całek wymiany dla dalszych sąsiadów, których oszacowanie numeryczne wymagałoby jednak rozważania większych superkomórek (por. praca I. Ozdemir i in., *Physical Review B* 103 (2021) 144424; [DOI:10.1103/PhysRevB.103.144424](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.144424) powoływana w rozprawie). Mogłoby być też wskazane zbadanie szerszej gamy struktur antyferromagnetycznych możliwych w badanych geometriach (z użyciem większych superkomórek, a więc bardziej wymagających obliczeniowo), zob. np. podejście w pracy I. Ozdemir i in., *Journal of Physics: Condensed Matter* 31 (2019) 505401; [DOI:10.1088/1361-648X/ab3d1d](https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab3d1d). Warto tu, z drugiej strony, wspomnieć o obecnych w literaturze dyskusjach dotyczących zachowania układów płaskich o skończonych rozmiarach i właściwościach magnetycznych opartych na uporządkowaniach krótkiego zasięgu (zob. S. Jenkins i in., *Nature Communications* 13 (2022) 6917; [DOI:https://doi.org/10.1038/s41467-022-34389-0](https://doi.org/10.1038/s41467-022-34389-0)).

Podsumowując dość rozbudowany komentarz dotyczący kwestii właściwości magnetycznych, podkreślam, że zainicjowane badania obliczeniowe tego zagadnienia mogłyby być z powodzeniem kontynuowane w ramach bardziej rozwiniętego formalizmu i kompletniejszych modeli – stanowią dobry punkt wyjścia do takich prac. Podane w rozprawie oszacowania temperatury krytycznej należy traktować jako jakościową wskazówkę co do tego, że niektóre badane borki mogą wykazywać interesujące właściwości. Celem mojego komentarza jest tu ukazanie złożoności analizowanego zagadnienia.

Chciałbym zaznaczyć, że wymienione uwagi dotyczące wstępu do publikacji, jak również pytania i komentarze nasuwające się w nawiązaniu do publikacji cyklu, nie umniejszają mojej pozytywnej oceny merytorycznej dotyczącej przedstawionej rozprawy i wartości opublikowanych wyników.

Poza samymi pracami składającymi się na rozprawę doktorską, Kandydatka posiada również inny dorobek publikacyjny. Zalicza się do niego praca I. M. Arias-Camacho, A. M. León, J. Mejía-López, *Tailoring Electronic Properties on $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ under Surface Modification and Magnetic Doping*, *The Journal of Physical Chemistry C* **128** (2024) 2577; [DOI:10.1021/acs.jpcc.3c04836](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c04836), stanowiąca interesujące i staranne obliczeniowe studium modyfikowalności właściwości monowarstwowego $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Warto podkreślić, że Doktorantka jest tu na pierwszym miejscu na liście autorów i jest autorem korespondującym; pracę wykonano w ramach grantu ANID/FONDECYT N 1210193 (Pontificia Universidad Católica de Chile w Santiago). Oprócz tego, Kandydatka jest współautorką artykułu A. Araya-Barr, G. García, I. Arias-Camacho, C. Espinoza, Byeong-Joo Lee, E. Ramos-Moore, *Second nearest neighbor modified embedded atom method interatomic potentials for $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ternary systems*, *Computational Materials Science* **231** (2024) 112615; [DOI:10.1016/j.commatsci.2023.112615](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112615). W pracy tej sparametryzowano potencjał stanowiący fundament metody 2NN MEAM (*second nearest neighbor modified embedded atom method*) implementowalnej w ramach obliczeń dynamiki molekularnej. Pozwala to na prowadzenie obliczeń właściwości stopów potrójnych Ti-C-N. Obie te publikacje ukazały się w dobrych czasopismach i stanowią wartościowe wzbogacenie dorobku.

Zauważam, że Doktorantka wykazała pewną aktywność w zakresie prezentacji i dyskusji wyników. Przedstawiała mianowicie swoje wyniki w formie referatu ustnego na konferencji Graphene 2024 w Madrycie oraz posterów podczas International School & Conference on the Physics of Semiconductors "Jaszowiec" w 2023 i 2024 r. Dodatkowo, wygłosiła również referat na Seminarium "Modeling of Complex Systems" na Wydziale Fizyki UW w 2024 r.

Podjęta w ramach rozprawy tematyka badawcza dotyczy modelowania nowoczesnych i jeszcze nieprzebadanych gruntownie materiałów dwuwymiarowych. Cechuje się sporym

znaczeniem z punktu widzenia aplikacyjnego, jako że poszukiwanie materiałów mogących służyć wykrywaniu lub absorpcji wybranych gazów ma duże znaczenie praktyczne. Borofen stał się dotychczas tematem blisko 1500 publikacji (*Scopus*). Ponadto, zwraca uwagę, że jest on obecnie uważany za bardzo dobrze rokujący materiał w obszarze projektowania czujników gazu: świadczy o tym chociażby publikacja J. Casanova-Chafer, *Roadmap for Borophene Gas Sensors*, *ACS Sensors* **10** (2025) 76; [DOI:10.1021/acssensors.4c03164](https://doi.org/10.1021/acssensors.4c03164) czy też N. Sarma i in., *ACS Sensors* **10** (2025) 622; [DOI:10.1021/acssensors.4c03289](https://doi.org/10.1021/acssensors.4c03289) (nb. zacytowanie tych prac we wprowadzeniu do rozprawy byłoby wartościowe). Dwuwymiarowe borki metali przejściowych stanowią również wielce obiecujący przedmiot badań, których intensywność nabiera obecnie rozpędu (zob. w tym kontekście np. V. G. Nair i in., *Advanced Materials* **34** (2022) 2108840; [DOI:10.1002/adma.202108840](https://doi.org/10.1002/adma.202108840)); łącznie tematyki tej dotyczyło około 250 dotychczasowych publikacji, z wyraźnie rosnącą ich liczbą co roku. Wybrany przez Doktorantkę obszar dociekań plasuje się zatem wśród nowoczesnych trendów badawczych dotyczących nieprzebadanych jeszcze wszechstronnie materiałów dwuwymiarowych o wysokim potencjale zastosowań w istotnych dziedzinach. Uzyskanie wyników poprzedził staranny dobór metod, przedstawione rezultaty mają dość kompleksowy charakter i mogą inspirować dalsze prace, wskazując ich kierunki. Stanowią zatem rozwiązanie postawionego problemu naukowego w ramach wybranego zakresu metod badawczych.

Na podstawie przedłożonej rozprawy uważam, że Doktorantka jest kompetentną użytkowniczką oprogramowania służącego obliczeniom opartym na formalizmie DFT, mającą świadomość różnorodnych aspektów fizycznych tych obliczeń i gotową starannie dobierać ich metody. Opanowany warsztat naukowy pozwala jej uzyskiwać interesujące i wartościowe wyniki w szybko się rozwijających obszarach teorii fazy skondensowanej o istotnym znaczeniu aplikacyjnym. Umiejętność przeprowadzenia szerokiego wachlarza obliczeń dotyczących wielu aspektów badanych materiałów i analizy uzyskanych wyników z pewnością dobrze świadczy o jej potencjale naukowym.

Podsumowując, jednoznacznie stwierdzam, że przedstawiona przez Panią mgr Isabel Arias-Camacho rozprawa p.t. *Effects of the adsorption of harmful gas molecules on boron-based materials* stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Rozprawa ta prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Kandydatki w dyscyplinie nauki fizyczne oraz dowodzi umiejętności samodzielnego prowadzenia przez nią pracy naukowej w tym zakresie. Spełnia zatem wszystkie wymagania stawiane przez ustawę z dn. 18 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (określone przez art. 187 ustawy). Wnoszę zatem do Komisji Doktorskiej powołanej przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Fizyczne w Uniwersytecie Warszawskim o dopuszczenie Pani mgr Isabel Arias-Camacho do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w dyscyplinie nauki fizyczne, w tym do obrony rozprawy doktorskiej.

Kerol Jzobov