

Prof.dr hab. Rafał Abdank-Kozubski
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Opinia o pracy doktorskiej Pani mgr Agnieszki Jamróz, doktorantki w Instytucie Fizyki Teoretycznej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pt. „Multi-scale modeling of two-dimensional layered nanomaterials built of carbon, boron and nitrogen atoms”

Przedstawiona do oceny praca doktorska p. mgr Agnieszka Jamróz „Multi-scale modeling of two-dimensional layered nanomaterials built of carbon, boron and nitrogen atoms”, której promotorem w przewodzie doktorskim jest p. prof.dr hab. Jacek A. Majewski wykonana została w Instytucie Fizyki Teoretycznej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Praca napisana jest w języku angielskim i składa się z sześciu rozdziałów. Poprzedzają je streszczenia w języku angielskim i polskim, podziękowania, spis treści, lista rysunków, lista tabel oraz lista używanych w pracy skrótów, zaś następują po nich: składający się z dwóch części dodatek (Appendix A) oraz obszerna bibliografia.

Rozdział pierwszy rozprawy wprowadza w jej tematykę, którą stanowi badanie tzw. monowarstw C-B-N, tj. układów nanowarstwowych wywodzących się z jednej strony z grafenu, a z drugiej z tzw. ‘białego grafenu’, gdzie rolę atomów węgla pełnią pary atomów boru i azotu. Doktorantka zwraca uwagę na dość szeroko badane możliwości sterowania właściwościami warstw grafenu (np. związanymi z przewodnictwem) poprzez domieszkowanie, zwłaszcza atomami B i N. Prace takie sugerują celowość rozwoju badań wieloskładnikowych układów warstwowych, w szczególności w ramach układu węgiel-bor-azot (C-B-N). Od razu po tych wstępnych uwagach następuje ujęty w cztery krótkie podrozdziały bardzo skrótowy przegląd pól badawczych kojarzących się logicznie z będącą przedmiotem zainteresowania tematyką. Przegląd rozpoczyna się od zwrócenia uwagi na aspekty chemiczne syntezy warstwowych układów C-B-N (nazywanych w pracy stopami), po czym zasygnalizowane zostają widziane od strony doświadczalnej dwa bardzo konkretne zagadnienia dotyczące struktury tych materiałów: zjawiska porządkowania atomowego oraz występowanie defektów strukturalnych. Następny podrozdział 1.5 stanowi poparta licznymi odnośnikami do literatury lista metod badań teoretycznych dotyczących zagadnień strukturalnych związanych z układami warstwowymi C-B-N. Głównym motywem tej listy są metody konstrukcji hamiltonianu układów od najdokładniejszych obecnie obliczeń „z pierwszych zasad” (DFT) poprzez różne przybliżenia i modele opierające się na potencjałach kwazi-empirycznych. Omawiany pierwszy rozdział pracy zamykają dwa podrozdziały, z których pierwszy ujmuje w pięciu punktach zastosowania warstw C-B-N, zaś drugi poświęcony jest sprecyzowaniu celu rozprawy doktorskiej, którym jest teoretyczne wyjaśnienie mechanizmów determinujących typ i stabilność struktury warstw C-B-N ze szczególnym uwzględnieniem roli jaką odgrywa stężenie składników oraz występowanie uporządkowania atomowego bliskiego zasięgu.

Określiwszy cel badawczy p. mgr Jamróz wyszczególnia krótko zastosowane w pracy metody badawcze.

Wspomniany powyżej podrozdział 1.5 rozprawy można śmiało uznać za streszczenie niemal całego drugiego jej rozdziału, który zawiera dodatkowo (jako podrozdział 2.4) bardzo zwięzłe omówienie opartych o termodynamikę statystyczną metod opisu uporządkowania atomowego (chemicznego). Owa sfera zagadnień jest często określana mianem ‘termodynamiki konfiguracyjnej’. Oprócz bardzo fundamentalnych problemów związanych z parametryzacją samych konfiguracji atomowych i specyficznymi hierarchiami przybliżeń umożliwiających

uzyskiwanie rozwiązań analitycznych, obejmuje ona również współczesne metody obliczeniowe wraz technikami symulacyjnymi. Wśród nich ważną rolę odgrywają techniki Monte Carlo rozwinięte w odniesieniu do termodynamiki w oparciu o zaawansowaną teorię procesów stochastycznych. Autorka rozprawy z dość niezrozumiałego dla recenzenta powodu zakończyła podrozdział 2.4 dotyczący termodynamiki konfiguracyjnej omówieniem przybliżenia ciasnego wiązania (TB), co znacznie lepiej komponowałoby się w części poświęconej opisowi przybliżeń stosowanych do wyznaczania hamiltonianów.

Raport z przeprowadzonych przez p. mgr Jamróz badań rozpoczyna się w rozdziale 3, w którym przedstawia ona wyniki pierwszego etapu pracy, jakim było wyznaczenie hamiltonianów badanych warstw C-B-N zbudowanych z tzw. 'efektywnych energii klasterów' (ECI). Cel ten został osiągnięty poprzez obliczenia w ramach formalizmu rozwinęcia klasterowego (CE) w kombinacji z obliczeniami 'z pierwszych zasad' (DFT). Omawianie stosowanych technik obliczeniowych Autorka kończy uwagą, iż wyznaczone w ten sposób hamiltoniany CE warstw C-B-N otwierają drogę do generowania równowagowych konfiguracji atomowych w zawierających setki atomów klasterach warstw C-B-N metodą symulacji Monte Carlo.

Przechodząc do przedstawienia uzyskanych wyników p. mgr Jamróz koncentruje się na początku na kwestii analizy DFT konfiguracji odniesienia (reference data set), która może być realizowana na sztywnej sieci (bez uwzględnienia relaksacji struktury), lub z uwzględnieniem tej relaksacji. W tym aspekcie, zasygnalizowane jest odmienne zachowanie dwóch głównych badanych układów: warstw grafenu domieszkowanych borem (GL-B) lub azotem (GL-N). W przypadku GL-B wyznaczone metodą DFT energie mieszania okazały się być znacznie czulsze na uwzględnienie (lub brak uwzględnienia) w obliczeniach relaksacji sieci.

W dalszej części rozdziału 3, który poświęcony jest obliczeniom CE/DFT Autorka rozprawy analizuje ich wyniki koncentrując się na wartości energii mieszania w domieszkowanych warstwach grafenu. W pierwszym etapie konstruowane i optymalizowane są modele CE warstw GL-B i GL-N opierające się o konfiguracje odniesienia analizowane w formalizmie sztywnej sieci oraz z uwzględnieniem relaksacji. Realizowane są tu zaawansowane procedury optymalizacyjne, przy czym Doktorantka pisze otwarcie (str.47), że w ramach tego fragmentu badań opiera się o doświadczenie grupy z Uniwersytetu Humboldta w Berlinie, gdzie opracowane zostały stosowane techniki obliczeniowe. Wynikiem tych analiz były wnioski dotyczące zbieżności procedur optymalizujących modele CE obu typów badanych warstw konstruowane za każdym razem w dwóch wariantach: sztywnej oraz zrelaksowanej sieci. Okazało się, że dopuszczenie relaksacji sieci nie prowadzi bynajmniej (przynajmniej wprost) do polepszenia zbieżności procedur wprowadzając za to wiele nowych problemów jak np. pofalowanie warstw. Oprócz oceny zbieżności procedur optymalizacyjnych p. mgr Jamróz badała również tzw. „moc przewidywania” (predictive power) modeli CE. Tym celu obliczano energie konfiguracyjne w konfiguracjach odniesienia (32 atomy) metodami DFT oraz CE, po czym poddawano modele CE tych układów symulacjom Monte Carlo generującym konfiguracje atomowe o możliwie najniższej energii CE. Dla tych konfiguracji obliczano ponownie energię DFT i sprawdzano, czy symulacje modelu CE generują konfiguracje o rzeczywiście niższej energii. Analiza ta wykazała, że na polepszenie „mocy przewidywania” modeli CE badanych warstw na pewno nie wpływa decydująco uwzględnienie relaksacji sieci, co ujawniło się przede wszystkim w przypadku warstw GL-N. Kolejną część rozprawy to prezentacja wyników symulacji Monte Carlo warstw GL-B i GL-N zawierających 800 atomów mającym na celu wygenerowanie w tych warstwach atomowych konfiguracji równowagowych badanych pod kątem uporządkowania atomowego bliskiego zasięgu. W pierwszym etapie symulacje prowadzono w niskich temperaturach na poziomie 10 K generując w praktyce warstwy o możliwie najniższej wartości konfiguracyjnej energii mieszania. Doktorantka analizuje wyniki symulacji pod kątem rodzaju symulowanych

warstw oraz rodzaju stosowanych modeli CE. W przypadku warstw GL-N wydaje się z początku, że udało się stwierdzić preferencje gromadzenia się atomów azotu we wzajemnych odległościach 3 strefy koordynacyjnej. Fizyczne znaczenie tego wyniku zostaje jednak później zakwestionowane w świetle podobnych konfiguracji pojawiających się w warstwach GL-B. Omówiony powyżej fragment pracy pomimo, że zawiera omówienie wielu różnorodnych wyników, nie zdaje się prowadzić do żadnych syntetycznych wniosków poza stwierdzeniem, że bardziej stabilne wyniki symulacji zdają się być uzyskiwane przy użyciu modeli CE konstruowanych przy założeniu sztywnej sieci.

Na zakończenie rozdziału 3 poświęconego wynikom badań warstw GL-B i GL-N metodami DFT oraz CE p. mgr Agnieszka Jamróz relacjonuje wyniki symulacji Monte Carlo prowadzonych w szerokim zakresie temperatur, co pozwala na oszacowanie wartości energii swobodnej mieszania układów.

Energię mieszania układów Doktorantka oblicza stosując opracowane wcześniej modele CE w przybliżeniu sztywnych sieci, zaś entropię mieszania oblicza w ramach przybliżenia korelacji dwuciałowych (pair approximation). Głównym wynikiem tych obliczeń jest wykazanie, iż możliwość wprowadzania domieszek tak boru jak i azotu do warstwy grafenu (tzn. tworzenie równowagowych roztworów stałych B i N w tych warstwach) możliwe jest jedynie w wysokich temperaturach – powyżej 3000 K. Jak zaznacza Autorka, wynik ten potwierdza domysły wynikające z prac doświadczalnych (prawdopodobnie nie publikowanych).

Rozdział 4 pracy doktorskiej p. mgr Agnieszki Jamróz poświęcony jest omówieniu metodologii symulacji warstw G-B-N przy użyciu potencjałów kwazi-empirycznych. Ponieważ typy stosowanych potencjałów zostały już przedstawione w rozdziale 1.5 teraz Autorka od razu koncentruje się na przedstawieniu źródeł literaturowych parametrów potencjałów Tersoff'a (liczne warianty), potencjałów 'Reactive Force Field' (ReaxFF) oraz potencjałów typu 'Charge Optimized Many Body'.

Pierwszym krokiem na drodze wykorzystania tych potencjałów w symulacjach warstw G-B-N było przeprowadzenie testów polegających na porównywaniu wartości konkretnych parametrów: (i) dimerów zbudowanych z atomów węgla, azotu lub boru (energie i długości wiązań); (ii) różnego typu bezdefektowych („dziewiczych”) monowarstw – w tym grafenu oraz hBN (energie kohezji i stałe sieci); (iii) warstw grafenu oraz hBN zawierających defekty punktowe (atomy domieszek oraz wakancje, energie ich tworzenia oraz optymalna geometria) – wyznaczanych metodą DFT oraz poprzez symulacje z zastosowaniem potencjałów kwazi-empirycznych.

Rezultatem tych testów było ostateczne zakwalifikowanie do dalszych badań potencjałów Tersoffa ze specyficzną parametryzacją nazwaną w pracy doktorskiej Ters-SET2.

Wybrane potencjały poddano następnie kolejnym testom polegającym teraz na porównaniu energii 32-atomowych próbek warstw GLN, GLB i hBN o różnych konfiguracjach – wyliczanych tak jak poprzednio: bezpośrednio metodą DFT oraz przy pomocy symulacji (Autorka nie precyzuje o jakie symulacje chodzi) z zastosowaniem potencjałów Ters-SET2. Zbiór badanych układów był bardzo szeroki i obejmował: 44 klasteru GL-N z energiami DFT wyznaczanymi dla sztywnej sieci, 20 klasterów GL-N oraz 20 klasterów GL-B z energiami DFT wyznaczanymi dla sieci zrelaksowanej, 52 klasteru warstw GL-B-N z energiami DFT wyznaczanymi dla sztywnej sieci oraz 28 klasterów warstw hBN-C z energiami DFT wyznaczanymi dla sieci sztywnej i zrelaksowanej.

Bardzo szczegółowa analiza mnóstwa uzyskanych wyników wskazała na celowość dodatkowej korekty parametrów potencjałów Ters-SET2, którym Autorka przypisała w związku z tym nazwę Ters-SET3.

Rozdział 4 rozprawy doktorskiej p. mgr Agnieszki Jamróz kończy podsumowanie zawierające szereg uwag dotyczących zalet stosowania potencjałów kwazi-empirycznych do modelowania

materiałów. Oprócz tego, iż ze względu na ograniczenia rozmiarów klasterów w technice obliczeń „z pierwszych zasad” (DFT) obliczenia z potencjałami kwazi-empirycznymi są w wielu przypadkach ciągle jedyną metodą modelowania, Autorka podkreśla, że rozwój technik opartych o „machine learning” stwarza szansę znacznego podniesienia ich wiarygodności.

Ukończywszy przygotowanie i testowanie warsztatu do modelowania warstw C-B-N p. mgr Agnieszka Jamróz przystąpiła do badań będących właściwym celem pracy – tj. do symulacji Monte Carlo optymalizujących konfiguracje atomowe badanych układów. Symulacje, których wyniki przedstawione są w rozdziale 5 rozprawy, prowadzone były w przybliżeniu sztywnej sieci przy zastosowaniu wybranych w poprzedniej części pracy potencjałów Tersoffa *Ters-Set3* na próbkach warstw zbudowanych z 1800 atomów (czyli stosunkowo niewielkich z punktu widzenia możliwości symulacji MC) początkowo w temperaturze 10 K co prawdopodobnie (choć Autorka nigdzie tego nie tłumaczy) pozwalało w wyniku symulacji MC uzyskiwać konfiguracje o najniższej energii. W większości przypadków symulacje rozpoczynały się – jak pisze Doktorantka – od całkowicie przypadkowego rozkładu atomów w próbce i ich wyniki analizowano pod kątem energii mieszania domieszkowanych warstw. Okazały się one dodatnie – brak mieszalności, we wszystkich układach za wyjątkiem grafenu domieszkowanego atomami azotu i prawdopodobnie również atomami boru (błąd na str. 87?). Efekt braku mieszalności w badanych układach trójskładnikowych znalazł swoje odzwierciedlenie w obserwowanej tendencji tworzenia domen hBN w osnowie grafenu oraz domen (obszarów) węgla w osnowie hBN.

Rozeznawszy wpływ samej energii konfiguracyjnej układów na występujące w nich konfiguracje atomowe, p. Agnieszka Jamróz przystąpiła do symulacji MC w szerokim zakresie temperatur od 0 K do 12 000 K i wyznaczając oprócz energii konfiguracyjnej również entropię konfiguracyjną w przybliżeniu korelacji dwuciałowych (pair approximation). W ten sposób wydawało się możliwe wyznaczenie energii swobodnej mieszania symulowanych warstw. W efekcie jednak praca nie doprowadziła do użytecznych wyników ze względu na ograniczenia stosowalności przyjętego modelu entropii konfiguracyjnej oraz, jak wynikało już z wcześniejszych symulacji, z powodu nieadekwatności stosowanych potencjałów do modelowania układów GL-N. Pozostał jedynie wyciągnięty już poprzednio z obliczeń CE wniosek o praktycznym braku rozpuszalności atomów boru w strukturze grafenu. W podsumowaniu powyższych wyników będącym równocześnie ich porównaniem z wynikami symulacji MC w ramach modelu rozwinięcia klasterowego Autorka zwraca uwagę na to, iż uzyskane rezultaty są w dużej mierze zgodne (np. brak tworzenia par najbliższych sąsiadów w przypadku zarówno atomów boru, jak i azotu wprowadzanych do struktury grafenu). Zaletą modelu CE jest jednak możliwość szerszego zakresu modelowania układów z azotem – ze względu na ewidentną wadę potencjałów Tersoffa w tym przypadku.

Autorka kończy opis wyników symulacji skierowanych na badanie optymalnych konfiguracji atomowych w warstwach C-B-N krótkim komentarzem dotyczącym prób rozszerzenia opisanych wyżej symulacji poprzez uwzględnienie relaksacji sieci. Okazało się, że uwzględnienie relaksacji podczas symulacji MC prowadzi do znacznych trudności technicznych wynikających z „grzęźnięcia” systemu w minimach lokalnych – przy stosunkowo niewielkich korzyściach merytorycznych (tzn. generowaniu bardziej wiarygodnych konfiguracji).

Na zakończenie prezentacji wyników swoich badań p. mgr Jamróz przedstawia rezultaty obliczeń funkcji gęstości stanów elektronowych – zarówno całkowitej (DOS) jak i rzutowanej na orbitale poszczególnych składników (PDOS) badanych warstw C-B-N. Obliczenia prowadzone były w ramach przybliżenia ciasnego wiązania z parametrami określany częściowo w oparciu o wyniki obliczeń DFT. Jednym z głównych celów tych badań, jakie

postawiła sobie Doktorantka było rzucenie światła na mechanizm transformacji właściwości elektronowych badanych warstw od półmetal (czysty grafen) do izolatora z szeroką przerwą energetyczną (hBN). W tym celu wyznaczano funkcje gęstości stanu w zależności od koncentracji atomów boru i azotu wprowadzanych do grafenu. W pierwszym etapie badano układy dwuskładnikowe GL-N oraz GL-B, w których stwierdzono, iż obie domieszki wpływają odmiennie zarówno na kształt funkcji gęstości stanów, jak i na wartość energii Fermiego: podczas gdy atomy azotu zachowują się w sposób charakterystyczny dla domieszek typu „n”, zachowanie atomów boru jest typowe dla domieszek typu „p”. Badania układów trójskładnikowych obejmowały warstwy o składzie $C_x(BN)_{1-x}$ ($0,01 < x < 0,98$) – tj. serię układów, w których wraz ze wzrostem x można obserwować przejście od właściwości izolatora z szeroką przerwą energetyczną (hBN) do właściwości półmetal (grafen). Efekt taki rzeczywiście zaobserwowano, przy czym Doktorantka zwróciła szczególną uwagę na fakt bardzo silnej zależności szerokości przerwy energetycznej w warstwach hBN od stężenia wprowadzanych atomów węgla, co może wskazywać na praktyczne możliwości kontroli (tunningu) szerokości przerwy energetycznej otwierające perspektywy technologicznego zastosowania materiału.

Na ostateczne zakończenie prezentacji uzyskanych wyników p. mgr Agnieszka Jamróz dzieli się z czytelnikiem refleksjami dotyczącymi zastosowania symulacji z potencjałami kwazi-empirycznymi do modelowania nanostruktur (płatków (flakes)) układów C-B-N. Na podstawie uzyskanych wstępnie wyników – m.in. zauważonych tendencji tworzenia w ramach płatków uporządkowania bliskiego zasięgu, Autorka przedstawia kilka konkretnych sugestii dotyczących pożądanego kierunku rozwoju stosowanych modeli.

Rozprawę doktorską p. mgr Agnieszki Jamróz kończy rozdział 6 poświęcony podsumowaniu uzyskanych wyników badawczych oraz przedstawieniu perspektywy dalszych badań.

Główne wnioski Autorka ujęła w sześciu punktach, w których powtarza wyrażone już wcześniej opinie na temat korzyści wynikających ze stosowania potencjałów kwazi-empirycznych wobec ograniczeń towarzyszących nieodłącznie obliczeniom „z pierwszych zasad” – włącznie z metodą rozwinięcia klasterowego. Wspomina również o stwierdzonej tendencji do porządkowania bliskiego zasięgu w badanych warstwach oraz wskazuje na perspektywy dla „inżynierii przerwy energetycznej” w tych materiałach.

Rysując perspektywy dalszych badań w dziedzinie, którą obejmuje rozprawa, Autorka wspomina o intensywnym rozwoju odnośnych technik badawczych, który nastąpił w okresie powstawania pracy. Największe nadzieje wiąże z silnie rozwijającymi się technikami uczenia maszynowego („machine learning”) – o czym wspominała już kilkakrotnie w poprzednich rozdziałach pracy.

Przystępując do oceny przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej p. mgr Agnieszki Jamróz „Multi-scale modeling of two-dimensional layered nanomaterials built of carbon, boron and nitrogen atoms” pragnę podkreślić, że doktorantka podjęła się zadania, którego szczególna trudność wynikała z faktu, iż dążenie do realizacji celu badawczego – tj. „teoretycznego wyjaśnienia mechanizmów determinujących typ i stabilność struktury warstw C-B-N ze szczególnym uwzględnieniem roli jaką odgrywa stężenie składników oraz występowanie uporządkowania atomowego bliskiego zasięgu”, wymagało równoległego wykonania olbrzymiej pracy polegającej na skompletowaniu i dogłębnej ewaluacji warsztatu obliczeniowego. Wydaje się, że ta bezsporna konieczność zdominowała całą pracę powodując, że aspekty związane bezpośrednio ze sformułowanym celem zostały nieco przysłonięte. Nie oznacza to jednak bynajmniej jakichkolwiek wątpliwości co do ich wartości. W moim odczuciu najklarowniejsze z uzyskanych wyników to (i) stwierdzenie praktycznego braku rozpuszczalności domieszek boru w grafenie i skorelowanej z tym faktem tendencji tworzenia specyficznego uporządkowania atomowego bliskiego zasięgu oraz (ii) uzyskanie

poprzez badania funkcji gęstości stanów w warstwach trójskładnikowych $C_x(BN)_{1-x}$ ($0,01 < x < 0,98$) informacji dotyczącej „scenariusza” przemiany prowadzącej od półmetalicznego grafenu do izolatora z szeroką przerwą energetyczną (hBN). Oprócz tego podkreślić należy dużą wartość wniosków wynikających z ewaluacji stosowanych metod modelowania. Wnioski te stanowią cenne wskazówki dla naukowców pragnących prowadzić tego typu badania w przyszłości.

Będąc mocno przekonany co do przedstawionych wyżej zalet rozprawy doktorskiej p. mgr Agnieszki Jamróz, w celu dopełnienia obowiązku recenzenta pragnę podzielić się również kilkoma uwagami krytycznymi, które mogą okazać się pomocne dla Autorki w jej dalszej pracy naukowej:

- Czytając pracę nie mogłem oprzeć się wrażeniu, że podrozdział 1.6 nie pasuje do miejsca, w którym został umieszczony zasługując na szersze potraktowanie znacznie lepiej uzasadniające celowość prowadzonych badań.
- Zastrzeżenia budzi opis techniki symulacji Monte Carlo (str.31), gdzie Doktorantka pisze, iż „podczas symulacji MC z algorytmem Metropolis energia układu ulega stałemu obniżaniu”. Jest to oczywista nieprawda: układ dąży do stanu równowagi, więc funkcją stanu, której wartość się obniża jest nie energia, lecz odpowiedni potencjał termodynamiczny, np. energia swobodna. Czytając rozdział 2 pracy sądziłem, że powyższy lapsus jest wynikiem nieuwagi lub przeoczenia, jednak to niezgodne z prawdą przekonanie Doktorantki znajduje niestety wyraz również w dalszej części pracy. W końcowym fragmencie rozdziału 3 rozprawy znajduje się stwierdzenie, że symulacje MC z algorytmem Metropolis za każdym razem (tzn. niezależnie od założonej temperatury) prowadzą do konfiguracji o najniższej energii. Pozostaje nadzieja, że stwierdzenie to wynika z jakiegoś nieporozumienia, lub błędu redakcyjnego.
- Na początku rozdziału 3 Autorka omawia stosowane przez nią procedury CE, które jeśli chodzi o ich podstawową strukturę (wybór konfiguracji odniesienia, zdefiniowanie zbioru klasterów, procedury optymalizacyjne prowadzące do wyznaczenia wartości ECI) są powszechnie stosowane w pracach prowadzonych w ramach metody CE. Czytelnik pracy nie ma jednak jasności czy/które ze szczegółowych rozwiązań stanowią oryginalne pomysły Doktorantki. Ten fragment pracy zawiera, moim zdaniem, również parę niedopowiedzeń, których uniknięcie znacznie poprawiłoby jasność przekazu – szczególnie dla czytelnika niebędącego specjalistą w dziedzinie CE: (i) Kluczowym osiągnięciem, które doprowadziło do rozwinięcia metody CE było wykazanie, że dowolną funkcję konfiguracji atomowej układu można przedstawić poprzez rozwinięcie klasterowe (równanie 2.15). W moim odczuciu, podstawową umiejętnością prowadzącą do poprawnego zapisu takiego rozwinięcia jest umiejętność sparametryzowania konfiguracji układu poprzez zmienne klasterowe (czyli mówiąc prosto – zrobienie użytku z wybranego zbioru klasterów). Zmienne te faktycznie definiują kolejne człony rozwinięcia, gdzie ECI są stałymi współczynnikami. Parametryzacja ta dokonuje się obecnie przy pomocy standardowych już kodów komputerowych, niemniej jasne wprowadzenie w metodę wymaga zaakcentowania tego faktu, a tego w pracy brakuje. (ii) Nieco zamieszania wprowadza kwestia rozmiarów próbek: trochę wcześniej Autorka pisze, że współczesne moce obliczeniowe pozwalają realizować obliczenia DFT na próbkach zbudowanych z setek atomów (co nie jest zbyt aktualne, bo obecnie pracuje się już na próbkach znacznie większych). Potem te setki atomów pojawiają się w próbkach, które są już modelowane w ramach CE i traktowane przez symulacje Monte Carlo – podczas lektury tego fragmentu pracy nasuwa się pytanie po co wobec tego CE, skoro

takie próbki można by badać bezpośrednio w ramach DFT? Odpowiedź na to pytanie czytelnik znajduje dopiero później, gdy Autorka wykorzystuje możliwość obliczania energii mieszania warstw równoległe metodami DFT i CE do oceny „mocy przewidywania” (predictive power) konstruowanych modeli CE. Wcześniej jednak intencje Autorki wydają się niejasne.

- W rozdziale 4 poświęconym testom potencjałów kwazi-empirycznych Autorka pisze, iż wyniki uzyskiwane drogą symulacji z zastosowaniem tych potencjałów (prowadzone przy użyciu pakietu LAMMPS) porównywane były z wynikami symulacji DFT. Nie jest jednak jasne jakiego typu symulacje prowadzone były przy użyciu pakietu LAMMPS – można się tylko domyślać że chodzi o symulacje Monte Carlo.

Edycja rozprawy jest bardzo staranna, zaś poziom języka angielskiego wydaje się (również dla mnie jest to język obcy) bardzo wysoki. Poniżej pragnę wskazać dwa drobne błędy edycyjne, które zauważyłem:

- Opis osi energii na rys. 4.4, 4.5 i 4.7 jest niekompletny: przedstawione są nie tylko energie wyliczane z potencjałów Tersoffa, ale również metodą DFT.
- Legenda Rys. 5.8 na str. 95 sugeruje, że symulacje Monte Carlo prowadzono dla temperatury 0 K – jak to jest możliwe?

Zdziwienie budzi fakt, iż Autorka recenzowanej rozprawy nie powołuje się w niej w ogóle na swoje publikacje. W bazie Web of Science znalazłem dwie pozycje:

- Jamroz, A and Majewski, JA, „Ordering effects in 2D hexagonal systems of binary and ternary C-B-N alloys”, May 2018, COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE 147, pp.115-123 oraz
- Jamroz, A and Majewski, JA, “Morphology, Ordering, Stability, and Electronic Structure of Carbon-Doped Hexagonal Boron Nitride”, Jun 2019 | PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS 256 (6)

zawierające materiał objęty rozprawą. Publikacje te nie figurują nawet w bibliografii rozprawy.

Konkludując niniejszą opinię o rozprawie doktorskiej p. mgr Agnieszki Jamróz „Multi-scale modeling of two-dimensional layered nanomaterials built of carbon, boron and nitrogen atoms” stwierdzam, iż stanowiąc oryginalne rozwiązanie przez Autorkę problemu naukowego spełnia ona kryteria Art.13 u.1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnioskuje zatem o dopuszczenie p. mgr Agnieszki Jamróz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 31 marca 2022

