

Doc. Dr Hab. Andrzej Łusakowski
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

Recenzja pracy doktorskiej mgr Filipa Krzyżewskiego "Wpływ oddziaływań i niejednorodności na dyfuzję adsorbatu i dynamikę powierzchni rosnącego kryształu".

Recenzowana praca doktorska została wykonana w Zespole Optyki Kwantowej Instytutu Fizyki PAN w Warszawie pod kierunkiem Doc. Dr Hab. Magdaleny Załuskiej-Kotur. Poświęcona jest ona zagadnieniom dyfuzji, w szczególności dyfuzji na powierzchniach krystalicznych.

Dyfuzja na powierzchniach kryształów jest jednym z czynników decydujących o jakości powstających kryształów, która to jakość ma istotne znaczenie dla ich dalszych zastosowań. Dlatego pełne zrozumienie podstawowych zjawisk rządzących procesami dyfuzji, między innymi zależności współczynnika dyfuzji kolektywnej od gęstości adsorbatu, od własności podłoża, od potencjału oddziaływania między cząstkami jest takie ważne dla dalszego rozwoju technologii.

Praca składa się z siedmiu rozdziałów. Po krótkim wstępie przedstawionym w rozdziale pierwszym, w następnym rozdziale Autor przedstawia definicję współczynnika dyfuzji kolektywnej i metodę wariacyjną zastosowaną do otrzymania tego współczynnika z równania Master. Metoda ta została zaprezentowana i rozwinięta wcześniej w literaturze, dlatego Autor ogranicza się w tym rozdziale jedynie do przedstawienia podstawowych własności macierzy przejścia, sposobu obliczania współczynnika dyfuzji oraz zasadniczych wzorów i przybliżeń wykorzystywanych w dalszej części pracy.

We wszystkich rozpatrywanych w pracy przypadkach dyfuzja zachodzi na podłożach o strukturze dyskretnej, to znaczy istnieje przeliczalny zbiór punktów w których mogą przebywać dyfundujące cząstki. Oprócz wniosków o charakterze czysto jakościowym podstawowymi rezultatami obliczeń są zależności współczynnika dyfuzji od powierzchniowej gęstości cząstek.

Rozdział III poświęcony jest dyfuzji w układach jednowymiarowych. Dyfundujące cząstki oddziałują ze sobą potencjałem długozasięgowym, przy czym przyjęty został model oddziaływania ekranowanego, to znaczy oddziaływanie ograniczone jest do najbliższych sąsiadów. Wcześniej, w literaturze taki model został zastosowany do oddziaływania czysto odpychającego. Doktorant powtórzył poprzednie rachunki, a ponadto przeprowadził dodatkowo obliczenia dla dwóch nowych przypadków – potencjału oscylującego i potencjału typu Lennarda–Jonesa, to znaczy dla potencjałów o niemonotonicznej zależności od odległości. Po krótkim omówieniu wyprowadzenia wzoru na współczynnik dyfuzji podana jest szczegółowa dyskusja zależności tego

współczynnika od różnych parametrów modeli. Zasadniczym celem obliczeń przedstawionych w tym rozdziale, celem, który został osiągnięty, było zbadanie w jaki sposób minima potencjału jako funkcji odległości między cząstkami, minima, które mają istotny wpływ na równowagowe zachowanie układu wpływają na jego własności dynamiczne.

W Rozdziale IV wariacyjna metoda obliczania współczynnika dyfuzji zastosowana jest do układów dwuwymiarowych. W przeciwieństwie do poprzedniego rozdziału, oddziaływanie jest tutaj krótkozasięgowe, a konkretnie sprowadza się jedynie do niemożności obsadzenia danego węzła sieci przez więcej niż jeden atom. Drugą, bardzo istotną zmianą jest symetria podłoża, na którym zachodzi dyfuzja. Chociaż podobnie jak poprzednio podłoże jest translacyjnie niezmiennicze, to w tym przypadku długość wektora translacji prymitywnej nie jest równa długości elementarnego skoku dyfundującej cząstki. Innymi słowy mamy tu do czynienia z siecią z bazą – komórka elementarna podłoża nie jest jednoatomowa. Takie układy Autor nazywa niejednorodnymi. Symetria potencjału podłoża, na którym zachodzi dyfuzja jest tak dobrana, że modeluje dwa, często występujące przy hodowli kryształów przypadki – powierzchnię (110) sieci fcc i powierzchnię (100) sieci NaCl. Zasadniczym wynikiem jest bezpośrednio wykazanie, że połączenie oddziaływania i niejednorodności podłoża prowadzi do tego, że nie jest możliwe rozpatrywanie dyfuzji kolektywnej w dwóch prostopadłych kierunkach jako procesów niezależnych od siebie. Współczynnik dyfuzji kolektywnej w jednym kierunku zależy nie tylko od charakterystyki podłoża w tym kierunku, ale również od własności charakteryzujących podłoże w kierunku prostopadłym. Te wnioski oparte na obliczeniach współczynnika dyfuzji metodą wariacyjną zostały potwierdzone symulacjami numerycznymi.

W rozdziałach III i IV podstawą analizy procesów dyfuzyjnych były obliczenia analityczne, a rozpatrywane modele miały na celu nie tyle ilościowe opisanie wzrostu konkretnego kryształu, ile raczej zrozumienie ogólnych praw i zależności rządzących dynamiką adsorbentu. Następne dwa rozdziały, V i VI, są próbą bardziej realistycznego opisu zachowania cząstek na powierzchni rosnącego kryształu azotku galu. Obliczenia zostały przeprowadzone metodą symulacji numerycznych – metodą Monte-Carlo. Przyjęte modele oddziaływań uwzględniają zarówno symetrię powierzchni kryształu wurcytu jak i istnienie stopni krystalicznych zawsze obecnych w procesie wzrostu kryształu. Można powiedzieć, że w pewnym sensie w tych dwóch rozdziałach został dołączony trzeci przestrzenny wymiar. Po zdefiniowaniu modeli oddziaływania Autor przedstawia wyniki symulacji w zależności od wartości różnych parametrów jak na przykład szybkości naparowywania czy temperatury. Pokazuje w jakich warunkach dochodzi do łączenia się stopni, kiedy na stopniach tworzą się fale.

To co moim zdaniem należy bardzo mocno podkreślić, to zastosowanie w rozdziale VI całkowicie nowej dla mnie techniki obliczeniowej opartej na wykorzystaniu możliwości jakie dają współczesne karty graficzne. Chociaż można powiedzieć, że jest to

jedynie technika obliczeniowa i nie jest ona bezpośrednio związana z zagadnieniami rozpatrywanymi w pracy doktorskiej, to ja jednak uważam, że rozwijanie tego typu technik również stanowi ważny wkład do rozwoju fizyki. Ostatni rozdział to krótkie podsumowanie wyników.

Rozdziały III i IV pracy doktorskiej zostały już opublikowane w Physical Review B a praca zawierająca materiał zawarty w rozdziale V została wysłana do Journal of Non-Crystalline Solids.

Jeżeli chodzi o uwagi krytyczne, to według mnie podstawową wadą pracy jest to, że jest ona napisana zbyt skrótowo. Zwykle publikacje powstające na podstawie pracy doktorskiej są bardziej skondensowane i zawierają mniej szczegółowych informacji. W przypadku recenzowanej pracy doktorskiej jest odwrotnie.

Tak jak to napisałem powyżej duża część wyników pracy została otrzymana przy pomocy obliczeń analitycznych. Niestety, jedynym miejscem gdzie stosunkowo szczegółowo opisany jest schemat postępowania prowadzący do końcowych wzorów jest rozdział 3.2. Nie ma natomiast nawet ogólnych wskazówek, które umożliwiają prześledzenie kroków prowadzących do wzoru 4.11, który prawdopodobnie jest błędny, ponieważ prawa strona tego wzoru nie zawiera wektorów falowych w kierunku osi x i y . Rozdział 4.3 nie zawiera nawet wzoru analogicznego do wzoru 4.11, podane są jedynie końcowe wyniki na współczynniki dyfuzji.

W rozdziale II Autor nie precyzuje wymiaru przestrzeni, dla którego mają zastosowanie prezentowane wzory, ale z notacji i opisu należy się domyślać, że dla przestrzeni jednowymiarowej. W szczególności przedstawia dokładne wyprowadzenie wzoru 2.29, który to wzór bez żadnego komentarza stosuje w rozdziale IV do przypadku dwuwymiarowego.

Symulacja w rozdziale V nie jest opisana wystarczająco szczegółowo. Na podstawie tekstu nie jestem w stanie stwierdzić kiedy w danym kroku Monte-Carlo powstaje decyzja o tym czy cząstka jest adsorbowana czy następuje skok cząstki.

Z powodu bardzo skondensowanego sposobu przedstawienia materiału recenzowana praca doktorska, niestety, nie będzie mogła służyć jako podręcznik wprowadzający do problematyki dynamiki adsorbatu na powierzchniach krystalicznych. Zdarzają się również błędy, które można określić mianem "literówki". Na przykład wzór 2.3 zawiera takie błędy, we wzorze 2.13 niepotrzebny jest znak minus.

Mimo powyższych uwag krytycznych uważam, że recenzowana praca spełnia wszystkie warunki stawiane pracom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Mgr Filipa Krzyżewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Doc. Dr Hab. Andrzej Łusakowski

