

dr hab. inż. Krzysztof Malarz, prof. AGH
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Katedra Informatyki Stosowanej i Fizyki Komputerowej
Zespół Układów Złożonych

Kraków, 7 kwietnia 2021

Recenzja pracy doktorskiej mgr. Jana B. Stępnia

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgra Jana B. Stępnia zatytułowana „Symulacje numeryczne morfologii warstw pasywnych na powierzchniach elektrod metalicznych” została wykonana pod opieką dra hab. Janusza Stafieja w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Praca uzyskała finansowanie w ramach konkursu OPUS Narodowego Centrum Nauki.

Praca posiada klasyczny układ: *i*) ze wstępem wprowadzającym w tematykę pracy; *ii*) opisem modelu pasywacji metalu; *iii*) dyskusją otrzymanych wyników i *iv*) podsumowaniem. Pracę kończy lista 127 odnośników literaturowych.

W rozdziale pierwszym scharakteryzowano wykorzystywaną technikę numeryczną – automaty komórkowe. w zdaniu bezpośrednio po definicji tych ostatnich czytamy, że „stan automatu (...) jest odwzorowaniem”. To chyba zbyt daleko idący skrót myślowy. Także przy omawianiu prostego przykładu automatu komórkowego (jednego z ponad dwustu tzw. automatów elementarnych) Autor popełnia nieścisłość twierdząc, że jest on zdefiniowany na sieci dwuwymiarowej. Te automaty są akurat automatami jednowymiarowymi, zresztą zdanie później pisze o tym i sam Autor, podpowiadając, że sieć tam występująca „odpowiada topologii okręgu”. Być może Autor miał przed oczyma zlepek stanów jednowymiarowej sieci z kolejnych chwil czasowych, jak zwykle się przedstawiać ewolucję czasowo-przestrzenną takich automatów i zasugerował się wzorem przestrzenno-czasowym z rys. 1.1?

Nie mogę też zgodzić się z tezą ze strony trzynastej, że „w przypadku automatu na grafie, definicja grafu określa jednocześnie C i N .” Automaty (takie jak elementarne) są przecież definiowane na grafie (liniowym, L_n , np. z periodycznymi warunkami brzegowymi by odtworzyć już wspomnianą topologię okręgu) a należą do rodziny automatów (2,1). W ogólności jest to rodzina (k, r) definiowana przez liczbę stanów pojedynczej komórki k i promień otoczenia r . A więc i na grafie L_n można sobie wyobrazić rodzinę automatów (2,2), w którym nadal jednowymiarowa sieć może mieć inne niż trójelementowe otoczenie N .

Mówiąc na tej samej stronie o potencjalnej zależności reguły automatu „od czynnika losowego” lepiej byłoby chyba użyć sformułowania „od zmiennej losowej”.

Wymieniając „coraz to nowe zastosowania” automatów komórkowych Autor był albo bardzo ostrożny bądź bardzo oszczędny.

Kolejna część tego rozdziału poświęcona jest wzrostowi powierzchni, w tym jego opisowi za pomocą (uogólnionych) równań Langevina na „dyfuzję” profilu wysokości h warstwy/powierzchni oraz opisowi dynamiki chropowatości warstwy w ujęciu Familyego–Vicseka. Wtręt o strumieniu p nanoszonych cząstek po wzorach (1.1) i (1.2) jest chyba przedczesny, bo wzory te go nie zawierają.

W opisie modelu „wędrowca na wędrowcu” (str. 23) utlenieniu powinna ulec komórka metalu stykająca się z komórką roztworu (a nie tlenu), tak jak jest to prawidłowo zapisane schematycznie w postaci reakcji. Za to niepoprawny jest zapis reakcji dyfuzji tlenu w roztworze.

Kolejny śródtytuł dotyczy opisu samoorganizacji i oscylacji w układach chemicznych, w tym dyskusja stabilności punktów stacjonarnych układów równań różniczkowych oraz klasyfikacja bifurkacji obserwowanych w systemach opisanych takimi układami równań.

Pierwszy rozdział kończy postawienie celów pracy, które Autor definiuje jako *i*) modelowanie procesu pasywacji metalu w roztworze elektrolitu w warunkach potencjostatycznych bądź galwanostatycznych oraz *ii*) badanie związków między oscylacjami prądu (bądź potencjału) a zmianami struktury powierzchni.

Rozdział drugi poświęcono modelowaniu wzrostu warstwy pasywnej, w tym przedstawieniu asynchronicznego probabilistycznego automatu komórkowego wykorzystywanego do symulacji. Automat zdefiniowano na sieci kubicznej prostej z jednorodnymi otoczeniami węzłów zbudowanych z komórek w pierwszej strefie koordynacyjnej tej sieci. Na sieć nałożono periodyczne warunki brzegowe mające naśladować nieskończone (w warstwie pasywnej) rozmiary układu. Stany sieci odzwierciedlają fazy materiałowe dostępne w układzie: korodujący metal, tworzący warstwę pasywną jego tlenek oraz wodny roztwór elektrolitu w którym zanurzono metal. Dodatkowo wprowadzono stan ściany ograniczającej układ (roztwór elektrolitu) od góry.

Dynamika układu określona jest poprzez zdefiniowanie prawdopodobieństw przejść międzystanowych odpowiadających w rzeczywistym układzie utlenianiu metalu, dyfuzji tlenu i jego rozpuszczeniu. Prawdopodobieństwo utleniania komórki metalu przyjęto jako sigmoidalną funkcję potencjału elektrody pracującej. Prawdopodobieństwo dyfuzji cząstki tlenu uzależniona jest od otoczenia cząstki. Dla cząstki swobodnej jest ono jednostkowe w przeciwnym wypadku zaś spada ono wraz ze wzrostem liczby zrywanych wiązań. Wreszcie prawdopodobieństwo rozpuszczenia swobodnej cząstki tlenu w roztworze jest stałym parametrem modelu. Kolejnym parametrem modelu jest czułość galwanostatu określająca tempo reakcji potencjału galwanostatu na zmiany prądu w układzie.

Następnie Autor określa odzwierciedlenie parametrów modelu na wartości w rzeczywistym układzie oraz detale implementacyjne, podkreślając wynikające z komutacji

reguł przyczyny asynchroniczności automatu. Dla zasymulowania nieskończonych rozmiarów układu w kierunku prostopadłym do warstwy pasywnej zaproponowano mechanizm przewijania, schematycznie przedstawiony na rys. 2.5.

Najistotniejszy dla pracy rozdział trzeci zawiera prezentację wyników symulacji. Jako dane do analizy Autor wybrał zależności czasowe gęstości prądów (rys. 3.1–3.5, 3.7–3.12, 3.16–3.25, 3.28, 3.40, 3.41–3.42) oraz potencjału elektrody pracującej (rys. 3.2–3.15, 3.18–3.19, 3.40, 3.42, 3.43). Dane te są wspomagane obrazami morfologii powierzchni elektrody (rys. 3.6, 3.30–3.39, 3.41, 3.43). Autor anonsuje też badanie ilościowych charakterystyk chropowatości powierzchni metalu i elektrody, powierzchni granicy metalu i warstwy pasywnej, oraz ilości rozpuszczonego bądź zaadsorbowanego tlenku.

W wyniku badań Autor identyfikuje zakresy zmienności parametrów modelu prowadzące do stanu stacjonarnego układu (prądu bądź potencjału) bądź periodycznych zmian stanu układu.

W punkcie 3.1 Autor bada wpływ parametrów modelu (rozmiarów układu, szybkości rozpuszczania tlenku, gęstości prądu, prawdopodobieństwa zrywania wiązań) na przebiegi potencjału w warunkach galwanostatycznych.

W punkcie 3.2 zbadano wpływ parametrów modelu na powtarzalność wyników. Różnice w przebiegach czasowych są wyraźniejsze, gdy w warunkach galwanostatycznych przez układ płynie duży prąd (zbliżony do maksymalnie dostępnego w układzie), gdyż wówczas układ chętniej przechodzi do stanu silnej pasywacji. Na rys. 3.14 i 3.15 zaobserwowano oscylacje potencjału a na rys. 3.16 oscylacje prądu oraz Autor stwierdza, że zarówno częstotliwości jak i amplituda tych oscylacji zależy od parametrów symulacji. Szkoda, że nie pokazano tu tych różnic, ze wskazaniem jak ilościowe (choćby grube) zmiany parametrów przekładają się na ilościowe różnice w częstotliwości/amplitudzie natężenia/napięcia. Takie poglądowe rysunki pomagają zwykle lepiej zrozumieć znaczenie poszczególnych parametrów modelu.

Punkt 3.3 poświęcono badaniom wpływu czułości galwanostatu oraz początkowej wartości potencjału potencjału. Autor stwierdza, że wyższa czułość galwanostatu poprawia stabilizację prądu przy jednoczesnym przyspieszeniu pasywacji powierzchni.

Następnie Autor bada ewolucje układu w warunkach potencjostatycznych (podpunkt 3.4). Przedstawiono tam zależności krzywych polaryzacji wraz z przebiegami czasowymi gęstości prądu dla różnych scenariuszy prawdopodobieństw zerwania wiązań P_{break} . Rysunkom towarzyszy dyskusja wpływu tego ostatniego parametru na otrzymywane wyniki.

W punkcie 3.5 badano ewolucję struktury powierzchni i powiązanie zmian morfologii powierzchni z różnymi rodzajami oscylacji występującymi w modelu. w tym celu Autor podejmuje próbę identyfikacji zmiennej stowarzyszonej z oscylującą gęstością prądu. Jako kandydatów do tej roli Autor proponuje *i*) szorstkość powierzchni metalu, *ii*) chropowatość powierzchni elektrody, *iii*) powierzchnię styku metalu z tlenkiem,

iv) grubość warstwy pasywnej oraz *v*) liczbę rozpuszczonych cząstek tlenku. Rysunek 3.26 rekompensuje nieco moją wcześniejszą uwagę do rozdziału 3.2 o braku wizualizowania wpływu parametrów modelu na częstotliwość i amplitudę oscylacji prądu w układzie. Z portretów fazowych 3.27.B Autor wyprowadza tezę o powiązaniu oscylacji prądu ze zmianami grubości i chropowatości warstwy pasywnej.

Na stronie 78. czytamy, że „zarówno desorpcja tlenku, jak utlenianie metalu zachodzi na granicach stref wielokrotnie szybciej, niż wewnątrz tych stref. Zatem największe natężenie prądu występuje wtedy, gdy granice stref mają największą łączną długość. Niestety, w układzie na sieci sześcienniej tę długość granic trudno jednoznacznie wyznaczyć.” W poprzednim akapicie mowa o różnorodnych strefach, więc nie jestem pewien czy o nich wszystkich czy tylko o części z nich myślał Autor. Z pewnością na szybkość reakcji wpływa w pierwszej kolejności powierzchnia rozwinięta granicy pomiędzy metalem a roztworem. Dlaczego Autor przechodzi do rozważań o „długości granic” a nie ich powierzchni? Dlaczego posiadając pełną informację o układzie znajdowanie „długości granic” miałoby przysparzać jakiegokolwiek trudności zwłaszcza dla kubicznej prostej struktury układu? To moje wątpliwości, które chciałbym wyjaśnić przy najbliższej nadarzającej się okazji.

Na stronie 82. Autor opisuje dynamikę morfologii powierzchni zwracając uwagę, że „po uważnym przyjrzeniu się obrazom” coś tam „widać”. Oczywiście rozumiejąc specyfikę i możliwości oddawania dynamiki (animacji) morfologii powierzchni w trójwymiarowej przestrzeni jakie wymusza konwencjonalna i statyczna forma publikacji dysertacji (w postaci książkowej) zastanawiam się, czy jednak pracy nie mogły towarzyszyć dostępne w Internecie dodatkowe materiały wideo pozwalające na wizualizacje rozrostu aktywnych i pasywnych części układu?

Rozdział 3.7 poświęcono próbie (pewnie faktycznie kłopotliwego) jakościowego porównania wyników przeprowadzonych symulacji z wynikami konwencjonalnego eksperymentu.

W rozdziale czwartym podsumowano otrzymane wyniki. Autor podkreśla tam też swój wkład własny w diskutowane (i częściowo opublikowane [9-11, 93, 100, 102], wspólnie z Promotorem pracy) wyniki oraz wskazuje ewentualne kierunki dalszych badań.

Od strony redakcyjnej praca nie budzi większych zastrzeżeń. Jedynym mankamentem redakcyjnym jaki udało mi się zdetektować jest uporczywe unikanie znaków przestankowych w okolicach eksponowanych wyrażeń matematycznych. Te ostatnie, zgodnie z zasadami sztuki redaktorskiej, powinny stanowić integralną część zdań w których występują. Stąd jako błędy interpunkcyjne traktuję brak przecinków i kropek na końcach (chyba wręcz wszystkich) równań. To w najgorszym wypadku prowadzi do konstrukcji jak na stronie 31, ze zdaniem zaczynającym się od „Gdzie x to liczebność (...)”.

Na stronie 22 różnice energii niekonsekwentnie oznaczono raz jako ΔE a raz jako δE , znalazłem też tam brak kursywy przy oznaczeniu współrzędnej z i jedną literówkę (bezpośrednio przed z).

O ile w ostatnich latach nie zaszły radykalne zmiany w ortografii języka niemieckiego to w pozycjach [18] i [22] bibliografii rzeczowniki (Theorie, Wärme, Bewegung, Flüssigkeiten, Teilchen, Ferromagnetismus) nadal pisałbym wielką literą.

Zgodnie z art. 13.1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki „rozprawa doktorska, [...] powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub oryginalne rozwiązanie problemu w oparciu o opracowanie projektowe, konstrukcyjne, technologiczne, lub oryginalne dokonanie artystyczne, oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej lub artystycznej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej lub artystycznej”. Bez wątpienia przedstawiona praca spełnia oba te warunki.

Przedmiotem tej rozprawy doktorskiej jest (znów ustawowo dozwolone, art. 13.1) „oryginalne rozwiązanie problemu naukowego” postawionego jasno na 33. stronie pracy.

W świetle art. 13.2 przywołanej ustawy „rozprawa doktorska może mieć formę maszynopisu książki, książki wydanej lub spójnego tematycznie zbioru rozdziałów w książkach wydanych, spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych.” Przedłożona do recenzji praca doktorska ma formę wydanej książki.

Ciążący na Autorze dysertacji obowiązek z art. 13.6 dołączenia do rozprawy doktorskiej streszczenia w języku angielskim został wypełniony.

W mojej ocenie rozprawa doktorska odpowiada więc warunkom określonym w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

Reasumując, w pracy zastosowano komplementarne w stosunku do rozwiązywania równań różniczkowych i klasycznego eksperymentu narzędzie badawcze w postaci stochastycznego asynchronicznego automatu komórkowego. Z wykorzystaniem tej techniki zbadano zjawisko pasywacji w roztworze elektrolitu metalowej elektrody a obserwując zmiany morfologii powierzchni w trzech wymiarach pokazano podobne do obserwowanego w eksperymencie sygnatury samoorganizacji czasowo-przestrzennej układu. Praca doktorska mgr. inż. Jana B. Stępnia spełnia formalne i zwyczajowe wymogi dla tego typu prac i z pełnym przekonaniem rekomenduję Komisji Doktorskiej dopuszczenie jej Autora do dalszych czynności w prowadzonym przewodzie doktorskim.