

dr hab. Łukasz Ćwiklik
Zakład Chemii Obliczeniowej
Instytut Chemii Fizycznej im. J. Heyrovskiego
Czeska Akademia Nauk
Praga, Republika Czeska



Praga, 30 sierpnia 2019

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Andrzeja Sławka

zatytułowanej: „Zastosowanie symulacji molekularnych adsorpcji do modelowania przebiegu quasi-równowagowej termodesorpcji węglowodorów z materiałów mikroporowatych”

Recenzja przygotowana została na zlecenie Prodziekana Wydziału Chemii UJ, dr hab. Jolanty Kochanej z dnia 17 lipca 2019 r. Opiniowana praca powstała pod opieką naukową dra hab. Wacława Makowskiego.

1. Tematyka, cel i zakres rozprawy

Praca obejmuje badania adsorpcji gazów w materiałach mikroporowatych z wykorzystaniem metod symulacji molekularnych. W szczególności, doktorant podjął próbę wykorzystania metod modelowania molekularnego, głównie w wariacie Monte Carlo, do symulacji procesów adsorpcji i desorpcji z wybranych struktur zeolitów oraz materiałów typu MOF (Metal-Organic Frameworks).

Główną motywacją pracy była chęć interpretacji wyników pomiarów doświadczalnych wykonywanych techniką QE-TPDA (Quasi-Equilibrium Temperature Programmed Desorption/Adsorption), wprowadzoną i wykorzystywaną w grupie dr hab. Wacława Makowskiego. Metoda QE-TPDA, jak większość metod doświadczalnych, dostarcza informacji o badanym układzie i zjawisku na poziomie makroskopowym. Z drugiej strony, symulacje molekularne pełnią rolę „supermikroskopu”, gdzie badane zjawisko „obserwować” można na poziomie molekularnym (np. penetrację mikroporów przez adsorbat, czy dystrybucję adsorbatu na centrach aktywnych), a jednocześnie symulować wielkości mierzalne (np. izotermy adsorpcji). Oryginalna metoda QE-TPDA, wprowadzona w grupie

doktoranta, dostarcza informacje wykraczające poza tradycyjną metodę TPD, istnieje jednak konieczność szczegółowej interpretacji mierzonych charakterystyk adsorpcji i desorpcji. Stąd jednym z głównych wątków i zarazem rezultatów pracy, poza samym badaniem materiałów mikroporowatych, było poszerzenie interpretacji wyników i tym samym możliwości techniki QE-TPDA.

W przedstawionej dysertacji pod uwagę wzięte zostało kilka rodzajów sieci zeolitów (MFI, MEL, LTA, FAU) oraz jedna sieć typu MOF (STAM-1). Dla materiałów zeolitycznych badano adsorpcje prostych oraz rozgałęzionych alkanów i parafin. W przypadku MOF-ów symulacje dotyczyły zarówno cząstek niepolarnych jak i polarnych. Badane materiały, dzięki swej mikroporowatości, są szeroko wykorzystywane w praktyce (w procesach przemysłowych lub jako składniki produktów dostępnych na rynku), bądź też, jak w przypadku stosunkowo nowego materiału STAM-1, są potencjalnymi kandydatami do takich zastosowań.

2. Omówienie i ocena zawartości rozprawy

Praca doktorska powstała na bazie pięciu artykułów, z czego cztery zostały już opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych, a jedna została wysłana do recenzji. We wszystkich pracach doktorant występuje w roli pierwszego autora. Przy czym podkreślić należy, że jego udział obejmuje nie tylko symulacje molekularne, ale również pomiary doświadczalne metodą QE-TPDA oraz analizę wyników eksperymentów uzyskanych kilkoma innymi technikami. Na docenienie zasługuje też fakt, że większość badań wykonana została we ścisłej współpracy z grupami naukowymi w Hiszpanii oraz Holandii.

Dysertację otwiera wstęp teoretyczny. Obejmuje on podstawowe zagadnienia z teorii adsorpcji oraz omawia badane przez doktoranta typy materiałów mikroporowatych. Następnie opisana została metoda QE-TPDA, począwszy od aparatury, poprzez formalizm, aż po metody prezentacji zmierzonych danych. Ostatnią część wstępu zajmuje opis symulacji molekularnych. Omówione zostały tutaj zwięzłe zespoły termodynamiczne, zagadnienia pudełka symulacyjnego i periodycznych warunków brzegowych, poruszono temat dynamiki molekularnej, metody Monte Carlo oraz pól siłowych.

Rozdział 1 oceniam bardzo wysoko. W sposób zwięzły, ale przejrzysty i wyczerpujący jak na potrzeby pracy doktorskiej, ujęty został cały zakres związanych z pracą

tematów, poczynając od teorii zjawisk powierzchniowych, poprzez strukturę materiałów mikroporowatych, aż po zagadnienia termodynamiki statystycznej i symulacji komputerowych.

Kolejną część pracy tworzy rozdział z wynikami i dyskusją. Wyniki badań przedstawione zostały w sposób syntetyczny, jako że do dysertacji dołączone zostały publikacje, będące podstawą pracy. Początkowo doktorant omawia wyniki badań rozkładu średnic i objętości porów wykonane dla wszystkich badanych przez niego w pracy materiałów porowatych. Ponadto dyskutuje profile QE-TPDA uzyskane dla tych układów. Podrozdział ten w sposób przejrzysty demonstruje użyteczność symulacji Monte Carlo w całym zakresie omawianych struktur, gdzie geometria i charakter sieci są bardzo różne, a średnice porów obejmują szeroki zakres, od 0.4-1.4 nm.

W kolejnym podrozdziale omówione zostały wyniki modelowania adsorpcji n-alkanów w strukturach MFI i MEL. Głównym celem było tutaj bezpośrednie porównanie symulowanych i wyznaczonych doświadczalnie sygnałów QE-TPDA. Doktorant celnie podaje, że dobrze zdefiniowane i sztywne struktury zeolitów, bez kationów pozasieciowych, stanowią dobre układy do testowania zgodności symulacje-eksperyment. W obu przypadkach symulacje bardzo dokładnie odtworzyły dwuetapowy charakter adsorpcji, a ponadto pozwoliły na określenia rozkładu adsorbentu na centrach aktywnych.

Adsorpcja rozgałęzionych alkanów w MFI i MEL jest poruszona w kolejnym podrozdziale. W przypadku rozgałęzionych cząsteczek, eksperymentalne badanie adsorpcji w zeolitech tradycyjnymi metodami jest utrudnione przez istnienie silnych ograniczeń dyfuzyjnych. Problem ten rozwiązany został dzięki metodzie QE-TPDA, jednakże uzyskane izobary adsorpcji wymagały potwierdzenia i interpretacji metodami symulacyjnymi. Uzyskana została bardzo dobra zgodność, z nielicznymi wyjątkami wynikającymi głównie z ograniczeń modelu. Przy okazji rozgałęzionych alkanów, doktorant analizował również wydajność różnych metod insercji cząsteczek w trakcie symulacji MC.

Kolejne omawiane w pracy wyniki dotyczą adsorpcji n-alkanów na porowatym glinofosforanie $AlPO_4-5$, gdzie odtworzono przebieg eksperymentalnych izobar dla lżejszych parafin. Co ważne, symulacje pomogły tutaj odróżnić adsorpcję w mikroporach od adsorpcji w mezoporach międzyziarnowych i na powierzchni zewnętrznej badanych doświadczalnie materiałów.

Następne omawiane wyniki dotyczą adsorpcji alkanów w strukturach LTA i FAU, które charakteryzują się obecnością kationów pozasieciowych. Uwagę zwraca tutaj jeden z układów, ITQ-29, w którym symulacje miały problem z odtworzeniem danych

doświadczalnych. Doktorant w przekonujący sposób omawia czynniki i elementy modelu, które mogą być odpowiedzialne za rozbieżności między symulacjami a eksperymentem.

Ostatnią część prezentowanych wyników stanowi opis adsorpcji polarnych i niepolarnych cząsteczek w sieciach metaloorganicznych MOF na przykładzie polimeru koordynacyjnego STAM-1. Ważnym zjawiskiem zaobserwowanym w doświadczeniach była modyfikacja struktury materiału przez polarne cząsteczki adsorbentu. Zjawisko to było przyczyną częściowej niezgodności wyników symulacji i eksperymentów, co zostało omówione przez doktoranta.

Chciałbym pokreślić, że część pracy omawiająca i dyskutująca wyniki napisana jest zwięźle, ale bardzo przejrzysto i logicznie. Zarówno strona merytoryczna jak i graficzna prezentacja wyników są, moim zdaniem, na bardzo wysokim poziomie.

Prace zamyka rozdział z podsumowaniem. Doktorant omawia tam krótko cele pracy, związane przede wszystkim z rozwojem techniki QE-TPDA, oraz opisuje, w jaki sposób zostały one zrealizowane. W rozdziale tym, brakuje mi nieco podkreślenia, w jaki sposób to właśnie metody symulacyjne doprowadziły do osiągnięcia tych celów.

Należy tutaj podkreślić, że cele pracy zostały w pełni zrealizowane. Poprzez symulacje molekularne, doktorant z sukcesem powiązał wyniki doświadczalne uzyskane nowatorską metodą QE-TPDA z molekularnym obrazem oddziaływań cząsteczek adsorbentów z materiałami mokroporowatymi. Wpłyne to niewątpliwie pozytywnie na rozwój techniki QE-TPDA. Za ważne uważam też omówienie w pracy kilku przykładów, gdzie sama technika QE-TPDA lub przeprowadzane symulacje napotykały na ograniczenia. Doktorant potrafi te przypadki poprawnie identyfikować, wyjaśniać ich prawdopodobne przyczyny, a jeśli to możliwe, sugerować też sposób ich eliminacji.

3. Ocena redakcji pracy

Poziom edytorski recenzowanej pracy oceniam bardzo wysoko. Dysertacja napisana jest poprawnym językiem, terminologia fachowa stosowana jest starannie, praca ma małą liczbę błędów typograficznych. Graficzna prezentacja wyników jest bardzo przejrzysta. Układ całej pracy jest logiczny i przejrzysty. W trakcie czytania zastanawiałem się tylko nad poprawnością terminu „adsorptyw” w języku polskim.

4. Dyskusja usterek rozprawy

Poniżej zamieszczam listę usterek rozprawy lub nasuwających się pytań. Chciałbym podkreślić jednak, że wymienione tutaj drobne braki pracy nie obniżają w żaden sposób mojej pozytywnej oceny dysertacji. Przy uwagach nr 2, 3, 5, 6, prosiłbym doktoranta o komentarz/odpowiedź podczas obrony.

- 1) Str. 29 – profile QE-TPDA otrzymane dla różnych szybkości zmiany temperatury różnią się intensywnością – czy można to uwzględnić w symulacjach metodą Monte Carlo?
- 2) Str. 32 – czy to właśnie konieczność „pozostania” w stanie podstawowym, jak podaje autor, wpływa na niemożność uwzględnienia reakcji chemicznej w mechanice molekularnej?
- 3) Str. 36 – rozdział omawiający symulacje Monte Carlo zyskałby, moim zdaniem, gdyby bardziej szczegółowo omawiał metodologię prowadzonych przez doktoranta symulacji, np. strategię doboru pudła symulacyjnego, parametry samej symulacji etc.
- 4) Str. 38 – nie wyjaśniono tutaj skąd pochodzi reguła akceptacji i dlaczego ma taką właśnie formę.
- 5) Str. 39 – doktorant podaje że potencjał Lennarda-Jonesa modeluje oddziaływania van der Waalsa – czy tylko?
- 6) Str. 45 – w rozdziale z wynikami, pisząc o stosunkowo elastycznych strukturach MOF, doktorant wzmiankuje, że „na termodynamikę adsorpcji, a co za tym idzie, na kształt profili QE-TDDA, wpływać może [...] dynamika sieci krystalicznej gospodarza” – czy dynamika może wprost wpłynąć na równowagowe własności? Czy efekty te można uwzględnić (bądź czy były uwzględnione) w przeprowadzonych symulacjach Monte Carlo?

5. Wniosek końcowy

Przedstawiona rozprawa doktorska zatytułowana „Zastosowanie symulacji molekularnych adsorpcji do modelowania przebiegu quasi-równowagowej termodesorpcji węglowodorów z materiałów mikroporowatych” zawiera w pełni oryginalny dorobek naukowy Kandydata w zakresie chemii i fizykochemii powierzchni. Prezentowane badania zostały opublikowane w kilku artykułach w renomowanych czasopismach naukowych. Podkreślić należy, że doktorant

w znakomity sposób połączył badania doświadczalne z symulacjami molekularnymi. Poziom ocenianej rozprawy odpowiada zarówno ustawowym jak i zwyczajowym wymaganiom stawianym rozprawom na stopień doktora nauk chemicznych. Rozprawa spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 13 ust. 1 Ustawy o stopniach i tytułach naukowych z dnia 14 marca 2003 roku. Dlatego też wnioskuję o dopuszczenie pana mgr Andrzeja Sławka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wyjątkowo wysoki poziom naukowy pracy udokumentowany znaczącym dorobkiem publikacyjnym oraz umiejętność połączenia pracy doświadczalnej z symulacjami molekularnymi wnioskuję o wyróżnienie przedłożonej rozprawy.



dr hab. Łukasz Ćwiklik