



Wroclaw, 4 sierpnia 2023

dr hab. inż. Bartłomiej M. Szyja
Politechnika Wroclawska

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Macieja Strzempka

**Badanie metodami obliczeniowymi procesów sorpcji i dyfuzji cząsteczek
lekkich węglowodorów w zeolicie ZSM-5**

wykonanej pod opieką
prof. dr hab. Witolda Piskorza

Przedmiot recenzji

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Macieja Strzempka liczy 145 stron, jest podzielona na 7 rozdziałów. Praca ma układ hybrydowy – pierwsza jej część, składająca się z rozdziałów 1–7.5, ma charakter klasyczny, typowy dla rozpraw doktorskich. Rozdział pierwszy i drugi stanowią krótkie wprowadzenie do tematyki pracy w języku polskim i angielskim. W rozdziale trzecim zawarty został przegląd metod – zarówno doświadczalnych jak i obliczeniowych – służących do badania zjawisk dyfuzji i adsorpcji oraz zwięzły opis zeolitów stanowiących obiekt zainteresowania autora. W rozdziale czwartym omówione zostały szczegóły realizacji badań. W rozdziale piątym autor opisuje wyniki uzyskane w trakcie realizacji pracy, a w szóstym znajduje się podsumowanie i plany autora na przyszłość. Rozdział 7 – Addenda – jest zdecydowanie najobszerniejszy i oprócz indeksu wybranych pojęć i skrótów zawiera też dorobek naukowy doktoranta oraz treść opublikowanych artykułów.

Treść pracy jest adekwatnie zilustrowana 33 rysunkami, zawiera 6 tabel, 2 skrypty stworzone przez autora na potrzeby analizy wyników oraz przykładowy plik wsadowy do obliczeń. W pracy cytowanych jest 117 pozycji literaturowych, w głównej mierze artykułów z recenzowanych czasopism naukowych, lecz także podręczników i źródeł internetowych.

Temat oddziaływań węglowodorów z układami zeolitowymi był w przeszłości badany już wielokrotnie i literatura dostępna na ten temat jest bardzo obszerna. Wydawać by się mogło, że trudno w tym zakresie znaleźć jeszcze interesującą

tematykę do badań, jednakże przedstawiona mi do recenzji praca świadczy że jest to jak najbardziej wykonalne i może doprowadzić do nowych i interesujących wyników, co postaram się uzasadnić poniżej.

Ocena merytoryczna

Pierwszą narzucającą się uwagą jest nietrafnie ujęty tytuł rozprawy doktorskiej, który jednoznacznie wskazuje na zastosowanie jedynie metod *obliczeniowych*. Nieoczekiwany był zatem dla mnie opis metod eksperymentalnych – XRD, EXAFS i spektroskopii IR, które według autora były wykorzystane w pracy. Autor powołuje się w rozdziale 4.2 na współpracę z grupami prof. Kingi Góry–Marek i prof. Fernando Reya, lecz nie wynika z opisu jasno jaka była rola autora w teźże współpracy.

Wątpliwości te rozwiązał dopiero kolejny rozdział, w którym opisano otrzymane wyniki. W mojej ocenie jednoznacznie wskazuje on na ścisłą współpracę z grupami eksperymentalistów, w której rolą autora była analiza i interpretacja wyników eksperymentalnych. Na ich podstawie autor skonstruował odpowiedni model obliczeniowy, który następnie posłużył do przeprowadzenia symulacji. W tym kontekście „metody obliczeniowe” użyte w tytule pracy wydają się w mojej ocenie przesadną skromnością autora.

Kolejną uwagą jest wręcz pedantyczne przeprowadzenie badań opisanych w pracy. Autor nie zadowolilił się dosyć niestety powszechną obecnie koncepcją badań typu: „najczęściej wykorzystywanym modelem jest model X opisany przez Y, który został wykorzystany w niniejszej pracy”. Przeciwnie – w ramach pracy opisane zostały potwierdzone eksperymentalnie różne podstawienia Si \rightarrow Al, które mają na celu zgromadzenie wystarczających danych do przygotowania odpowiedniego modelu obliczeniowego.

Podobnie ma się kwestia adaptacji istniejącego pola siłowego. W tym kontekście autor podjął się parametryzacji istniejącego pola siłowego stworzonego przez prof. Davida Dubbeldama w celu zaadaptowania go do opracowanego w pracy modelu obliczeniowego, zawierającego podstawienia Si \rightarrow Al. Z własnego doświadczenia, ale także z rozmów z prof. Rutgerem van Santenem¹, wiem, że taka parametryzacja jest zadaniem nietrywialnym. Autor zdaje się nie zauważać problemów związanych z tym przedsięwzięciem, o czym najlepiej świadczy zdanie: „Utworzenie komórki elementarnej na tyle dużej, by odwzorować stosunek Si/Al próbek badanych empirycznie, spowodowałoby znaczące zwiększenie potrzebnych zasobów obliczeniowych”. Zadanie takie w mojej ocenie jest praktycznie niewykonalne, niezależnie od dostępnych zasobów obliczeniowych. Takie podejście (dla chcącego nic trudnego) zasługuje oczywiście na wysoce pozytywną ocenę.

Wreszcie – w kwestii wyjaśnienia rozbieżności wyników obliczeniowych i eksperymentalnych dla neopentanu, autor nie poprzestał na logicznym i prawdopodobnym wyjaśnieniu istnienia oporów dyfuzyjnych, które w zasadzie nie budziłyby żadnych wątpliwości. Potwierdzenie istnienia tego zjawiska została opracowane w kolejnym podrozdziale, stanowiącym niejako kropkę nad i.

¹ „No, it’s not difficult. It’s a pain in the ass, there is no other word for it.”



Autor nie ustrzegł się w trakcie pisania pracy drobnych błędów i tzw. literówek. Nie umniejsza to wcale jakości pracy i przytaczam kilka z nich jedynie z obowiązku:

- AlPO_4-5 jak wskazuje wzór – jest glinofosforanem, nie glinokrzemianem.
- Proces dyfuzji [...] była wyrażony [...]
- Równania na stronach 39–42 oraz 49 nie są ponumerowane.

Uwagi ogólne i dyskusyjne

Poniżej umieszczam kilka uwag, które chciałbym przedyskutować w czasie obrony:

- Stwierdzenie: *Dla procesów katalizy ciała stałego kluczowe z punktu widzenia wydajności jest zmaksymalizowanie powierzchni katalizatora dostępnej dla reagentów w czasie reakcji jest nieprecyzyjne.* Owszem, powierzchnia właściwa katalizatora jest jednym z czynników warunkujących wydajność procesu, jednakże maksymalizacja nie powinna odbywać się za wszelką cenę. Równie istotna jest łatwość dyfuzji reagentów, która jest ograniczona w wąskich porach – co zresztą doktorant opisuje w kolejnych akapitach. Proszę doktoranta o wyjaśnienie założeń leżących u podstaw optymalizacji struktury porowatej katalizatorów (obszar kinetyczny i dyfuzyjny).
- W rozdziale 6 autor wspomina o metodach uczenia maszynowego, które wydają się być obiecujące w zastosowaniu do parametryzacji pól siłowych. Chciałbym zapytać o intuicję autora w tym kontekście – w czym widzi większy potencjał ML: czy w lepszym dopasowaniu parametrów do istniejących już pól siłowych, czy w opracowaniu nowych potencjałów, z nowymi wyrażeniami na energię opartych o inne równania niż np. Lennarda-Jonesa.
- W dyskusji wyników uzyskanych w pracy zabrakło mi wyraźnie sprecyzowanego opisu transferowalności przygotowanego modelu obliczeniowego na inne układy zeolitowe. Proszę autora o pospekulowanie na temat granicy takiej transferowalności – czy można zaadaptowane pole siłowe zastosować bez modyfikacji do innych sieci np. FAU czy MEL? Czy raczej do opisu zeolitów o tej samej sieci, lecz o hierarchicznej budowie np. nanowarstewek zeolitu o sieci MFI zsyntezowanych w grupie prof. Ryonga Ryoo?

Podsumowanie

W pracy przedstawione zostały bardzo skrupulatnie przeprowadzone obliczenia sorpcji i dyfuzji wybranych węglowodorów w strukturze zeolitu ZSM-5. Autor przygotował w tym celu zarówno model samego zeolitu, jak i zmodyfikował istniejące pole siłowe do opisu oddziaływań w przygotowanym modelu.



Praca została zrealizowana w bliskiej współpracy z grupami eksperymentalnymi, w której udział autora jest bardzo znaczący – mimo zorientowania pracy wyłącznie na obliczenia.

Wyniki otrzymane w pracy uważam za bardzo wartościowe, głównie z uwagi na potencjalną transferowalność opracowanych modeli na inne układy zeolitytowe.

Biorąc pod uwagę powyższe, stwierdzam że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Macieja Strzempka pt. Badanie metodami obliczeniowymi procesów sorpcji i dyfuzji cząsteczek lekkich węglowodorów w zeolicie ZSM-5, spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim zapisane w ustawie Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. Wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Bartłomiej M. Szyja

