

dr hab. Bartosz Such
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Uniwersytet Jagielloński
ul. Prof. St. Łojasiewicza
30-348 Kraków

Kraków, 8.04.2018



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Instytut Fizyki

im.

Mariana Smoluchowskiego

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

MGR. ADAMA KASPERSKIEGO

z tytułu

„Dwuwymiarowe sieci molekularne: teoria i symulacje komputerowe”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. Adama Kasperskiego dotyczy badań teoretycznych tworzenia dwuwymiarowych struktur budowanych przez krzyżowe molekuly na powierzchniach. Badania te są dobrze zakorzenione w eksperymentach prowadzonych w wielu grupach badawczych na świecie i stanowią wartościową próbę sformułowania ogólnych zasad kierujących procesami organizacji molekuł, zwłaszcza organizacji w formie porowatych sieci. Autor koncentruje się na zrozumieniu zachowania molekuł krzyżowych, analizując wpływ ich wielkości, symetrii oraz rozłożenia centrów aktywnych na morfologię powstających struktur. Szczególnie interesującym parametrem takich sieci powierzchniowych jest obecność porów, które stanowią mogą centra selektywnej absorpcji dla molekuł-gości. Odpowiednie zaprojektowanie takich porów daje nadzieje na osiągnięcie enancjoselektywności, co też zostało szeroko w Rozprawie opisane.

Rozprawa składa się z dziewięciu rozdziałów podzielonych na dwie zasadnicze części, poprzedzonych rozdziałem definiującym cel przedstawianych badań. Pierwsze trzy rozdziały połączono w 'Część literaturową', i zawierają wprowadzenie do tematyki opisanej w pracy. Przedstawiono w niej stan wiedzy oraz wyniki eksperymentów dotyczących tworzenia sieci supramolekularnych stabilizowanych różnymi rodzajami oddziaływań (wiązaniami wodorowymi, oddziaływaniami van der Waalsa, wiązaniami koordynacyjnymi) na powierzchniach. Przedstawiono również najczęściej stosowane w badaniach podobnych układów metody zarówno eksperymentalne (skaningowa mikroskopia tunelowa) jak i teoretyczne (DFT, dynamika molekularna). Szczególną uwagę poświęcono metodzie Monte Carlo, która była zasadniczym narzędziem używanym przez Autora.

Część druga, zatytułowana 'Dyskusja wyników' zawiera szczegółowy opis metod obliczeniowych użytych przez Autora oraz logicznie pogrupowane i dokładnie zreferowane wyniki obliczeń. Badane przez Autora sieci tworzone były przez trzy

ul. St. Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-47-03

fax +48(12) 664-49-06

e-mail: fizyka@uj.edu.pl

rodzaje molekuł krzyżowych: były to molekuły o jednorodnej budowie (tzn. wszystkie segmenty molekuły tak samo oddziaływały z segmentami molekuł sąsiednich), molekuły funkcjonalne, czyli takie w których tylko niektóre segmenty oddziaływały, oraz molekuły, które tworzyły sieci stabilizowane wiązaniami koordynacyjnymi z atomami metalu obecnymi na powierzchni. Molekuły były osadzone na sieci kwadratowej, modelującej powierzchnię substratu, w ten sposób by każdy segment molekuły zajmował jedno miejsce absorpcyjne. Pozwalało to na jasne wyznaczenie wielkości porów (czyli liczby niezajętych węzłów) dla danej sieci. Oprócz wielkości porów w danych sieciach, Autor sprawdzał również ich stabilność termiczną badając przebieg zależności ciepła właściwego układów w funkcji temperatury a także wyznaczał dla części badanych układów diagramy fazowe.

W ramach badań Autor sprawdzał jaką rolę odgrywają dla morfologii tworzonej warstwy zasadnicze cechy molekuł: ich symetria, wielkość (czyli długość ramion) oraz rozłożenie centrów aktywnych w molekułach. W przypadku molekuł jednorodnych Autor stwierdził, że tworzą one chiralne struktury, mimo że same nie są chiralne. Stwierdzono również, że wysoka symetria molekuł skutkuje wyższą stabilnością warstw natomiast wielkość porów regulować można długością ramion molekuł. Bardziej złożone zachowanie zostało stwierdzone w przypadku funkcjonalizowanych molekuł. Tu szczególnie warto zwrócić uwagę na fakt, że w pewnych wypadkach powstawać mogą różne struktury w zależności od potencjału chemicznego, jak również, że w wielu przypadkach zaobserwowano tworzenie klastrów molekularnych bądź łańcuchów a nie rozciągniętych, dwuwymiarowych sieci. Bardzo ciekawym wątkiem opisanym przez Autora jest zachowanie mieszanin racemicznych molekuł chiralnych, dla których bądź następuje rozdzielanie enancjomerów do domen o jednorodnej chiralności, bądź po drobnej zmianie w strukturze molekuły do struktury będącej mieszaniną enancjomerów. Kolejnym ważnym wątkiem podjętym przez Autora jest tworzenie sieci koordynowanych przez atomy metalu. Jest zjawisko to często obserwowane na powierzchniach metali szlachetnych, które stanowią typowy substrat w eksperymentach dotyczących formowania struktur molekularnych na powierzchni. Otrzymane morfologie są bardzo złożone i odzwierciedlają dobrze niektóre systemy obserwowane w eksperymencie.

Ostatni rozdział tej części rozprawy dotyczy możliwości stosowania sieci porowatych do selektywnej absorpcji enancjomerów cząsteczek-gości. Decydującym tu parametrem jest kształt porów sieci molekularnej – okazuje się, że różne fazy powierzchniowe tworzone przez tą samą molekułę zasadniczo różnią się enancjoselektywnością.

Praca pana mgr Adama Kasperskiego ma duże znaczenie dla przewidywania struktur, które mogą się pojawić na powierzchniach, jednak chciałbym zwrócić uwagę na pewne braki. Zdaję sobie sprawę, że w tego rodzaju obliczeniach zawsze jest konieczny kompromis pomiędzy dokładnością odzwierciedlenia rzeczywistości a możliwościami obliczeniowymi. Jednak zastanawiam się czy ograniczenie się tylko do osadzania na substracie o sieci kwadratowej nie zmniejsza znacznie ogólności

prezentowanych wniosków. Charakterystyczne jest to, że niemal wszystkie obrazy STM zaczerpnięte z literatury i prezentowane przez Autora zostały otrzymane na powierzchniach o symetrii heksagonalnej. Prowadzi to do pojawienia się dodatkowych efektów, które można zaobserwować na Rys. 15 prezentującym strukturę tworzoną przez jednorodną molekułę określaną w terminologii zaproponowanej przez Autora jako (1111) oraz obraz STM struktury tworzonej przez mieszaninę porfiryn kobaltowych i fluorowanych ftalocyjaniny kobaltowych. Podobieństwa są istotne: symetryczne molekuły tworzą ciasną sieć, w której nie ma widocznych porów, jednak różnice również są obecne - ułożenie molekuł w sieci jest inne. Najczęściej stosowanymi molekułami krzyżowymi są pochodne porfiryn i ftalocyjanin. W centrum takiej molekuły znajduje się atom metalu (czasem dzięki spontanicznej metalizacji na powierzchni) oraz system elektronów π , natomiast ramiona są zbudowane inaczej, np. z łańcuchów alifatycznych, z grup fenylowych itp. Zatem oddziaływanie ramion z powierzchnią jest inne (często dużo słabsze) niż centralnej części molekuły. Co więcej, zwłaszcza w przypadku powierzchni (111) metali szlachetnych, korugacja gęstości elektronowej na powierzchni jest nieduża, więc oddziaływanie ramion z powierzchnią nie odgrywa istotnej roli. W efekcie pozycja molekuły względem podkładu jest określona przez jej centrum, zaś sama molekuła ma dodatkowy stopień swobody: obrót wokół osi prostopadłej do powierzchni. Dzięki temu oddziaływania międzymolekularne mogą zostać zoptymalizowane np. poprzez zbliżenie się do siebie ramion sąsiadujących molekuł. Tak jest właśnie w strukturze na Rys. 15d. Dodatkowo, na rysunku tym, widoczna jest pod molekułami charakterystyczna rekonstrukcja powierzchni Au(111) typu 'herring bone', której istnienie świadczy o słabym oddziaływanie powierzchni z adsorbatem. Dopuszczenie rotacji molekuł zmieniłoby kształt porów otrzymanych dla sieci porowatych, zatem konkluzje dotyczące enancjoselektywności podczas absorpcji molekuł-gości mogłyby być inne.

Powyższe uwagi krytyczne nie mają na celu zdezwauowania badań prowadzonych przez mgr. Adama Kasperskiego. Wręcz przeciwnie – uważam je za niezmiernie ważne i ciekawe i chciałbym zobaczyć ich kontynuację i rozwój. Warto zaznaczyć, że Autor ma w dorobku pracę (D. Ćcija et al. Surf. Sci. 643 (2016) 91), w której prowadził z bardzo dobrym wynikiem symulacje konkretnej molekuły w odniesieniu do wyników eksperymentalnych. Warto zaznaczyć, że tym przypadku molekuła była liniowa, a sieć, na której prowadzone były badania – heksagonalna. Tego rodzaju prace są nieocenione dla naukowców zajmujących się eksperymentem, pozwalając im zrozumieć wyniki doświadczeń, a przede wszystkim w sposób świadomy projektować przyszłe eksperymenty.

Rozprawa mgr. Adama Kasperskiego jest również ze strony edycyjnej bardzo dobra. Ma logiczny i przejrzysty układ, wszystkie wyniki, jak i informacje konieczne do ich zrozumienia są jasno podane. Zwraca uwagę bardzo szeroka bibliografia licząca 324 pozycje, która pozwala bardzo precyzyjnie odnieść badania prowadzone przez Doktoranta do istniejącego stanu wiedzy. Oczywiście zdarzają się incydentalne pomyłki np. na s. 113 wspomniana jest molekuła (3333t124) podczas gdy chodzi o

(2232t124), niemniej nie rzucają się one w oczy i nie utrudniają zrozumienia treści Rozprawy.

Warto również zaznaczyć, że wyniki opisane w Rozprawie zostały opublikowane w serii artykułów w dobrych czasopismach. Doktorant był pierwszym autorem tych artykułów. Wspomniana wcześniej praca, w której Autor uzupełniał swoimi obliczeniami wyniki doświadczalne dodatkowo dowodzi tego, że prowadzone przez Doktoranta badania mają głęboki sens i stanowią istotny krok w zrozumieniu procesów prowadzących do tworzenia porowatych sieci supramolekularnych na powierzchniach.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi ustawy o tytułach i stopniach naukowych. Doktorant wykazał bardzo dobre opanowanie metod obliczeniowych, umiejętność interpretacji wyników swoich badań, szeroką wiedzę pozwalającą mu umiejscowić swoje badania w szerszym kontekście rozwoju dziedziny oraz umiejętność klarownego ujęcia rozległego i skomplikowanego tematu w formie spójnej Rozprawy. Nie mam wątpliwości, że badania prowadzone przez Doktoranta są istotne dla szerokiego grona badaczy i będą chętnie cytowane. W związku z tym, wnioskuję o dopuszczenie mgr Adama Kasperskiego do dalszych etapów postępowania.



dr hab. Bartosz Such