

Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy
WYDZIAŁ CHEMII UMK

87-100 Toruń
ul. Gagarina 7
dr hab. Piotr A. Gauden, prof. UMK
<http://www.chem.uni.torun.pl/~gaudip/wegiel/index.html>
e-mail: gaudi@umk.pl
tel. 56 611-45-12
Toruń: 28 marca 2018

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Adama Kasperskiego, zatytułowanej
„Dwuwymiarowe sieci molekularne: teoria i symulacje komputerowe”

Uwagi ogólne

Pan mgr Adam Kasperski wykonał pracę doktorską pod opieką Pana dr hab. Pawła Szabelskiego, prof. nadzw. UMCS na Wydziale Chemii w Zakładzie Chemii Teoretycznej w Lublinie. Tematyka recenzowanej pracy jest ściśle powiązana z prowadzonymi od kilku lat z sukcesem badaniami na tym wydziale w zakresie symulacji komputerowych oraz modelowania teoretycznego samoorganizacji cząsteczek tworzących sieci molekularne. Badania te koncentrują się na budzącej wciąż wielkie zainteresowanie samoorganizacji molekularnej, która stwarza możliwości budowania architektur supramolekularnych lub wprowadzenie odpowiednich ugrupowań atomów (na przykład grup funkcyjnych) do cząsteczki lub nowych składników do układu w czasie samoorganizacji cząsteczek. Ten typ uporządkowania może prowadzić do powstania funkcjonalnych zespołów zdolnych do wykonywania operacji, takich jak przeniesienie energii, elektronu lub jonu, magazynowania informacji i przekazywanie sygnału, tworzenia nowych selektywnych nośników i katalizatorów. Manipulacja elektronami i jonami w zorganizowanych zespołach wielocząsteczkowych otwiera drogę do projektowania tzw. urządzeń molekularnych i supramolekularnych oraz do opracowywania mikroreaktorów chemicznych. O ogromnym zainteresowaniu tą tematyką świadczą liczne prace (przede wszystkim doświadczalne) ukazujące się w renomowanych czasopismach. Praca doktorska Pana mgr Adama Kasperskiego wpisuje się w nurt badań związanych z tymi zagadnieniami i poświęcona została żmudnym, ale koniecznym badaniom teoretycznym nad dwuwymiarowymi sieciami molekularnymi, w tym układami zawierającym jedno-i niejednorodne pory.

Wyniki uzyskane w ramach pracy doktorskiej stały się podstawą dziesięciu artykułów naukowych, w tym ośmiu opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, takich jak *Surface Science* (3), *Applied Surface Science* (2), *Topics in Catalysis* (1), *Adsorption* (1) i *Chilarity* (1).

Ocena formalna i merytoryczna pracy.

Z formalnego punktu oceniana praca doktorska ma formę klasycznej rozprawy z podziałem na dwie części: literaturową (wstęp teoretyczny) oraz dyskusyjną (omówienie autorskich wyników). Innymi słowy rozprawa obejmuje wprowadzenie, przegląd literaturowy, cele i zakres badań, część doświadczalną (eksperymentalne i teoretyczne metody badania), wyniki i dyskusję, podsumowanie i wnioski końcowe, bibliografię obejmującą 324 pozycje. Dodatkowo załączony został aneks, w którym Doktorant zamieścił w dwóch tabelach formuły matematyczne oraz wartości selektywności w granicy niskiego ciśnienia badanych powierzchni względem cząsteczek-gości. Praca zawiera także spis publikacji Doktoranta.

Praca została napisana w języku polskim i obejmuje 203 strony. Jest ilustrowana wzorami, wykresami i tabelami. Na podkreślenie zasługuje duża dbałość o szczegóły w opisie przedstawianych rezultatów oraz dobra jakość opracowania wyników, w tym również pod względem edytorskim. Należy także podkreślić doskonałe przedstawienie wyników rozważań teoretycznych w postaci schematów ułatwiających analizę otrzymanych przez Doktoranta wyników.

Rozdział pod tytułem Doktorant poświęcił omówieniu klasyfikacji oraz wytwarzaniu nanostruktur (rozdz. 1). Następnie wnikliwie omawia problem powstawania dwuwymiarowych sieci molekularnych (rozdz. 2). Ostatnie fragmenty wstępu zostały poświęcone eksperymentalnym oraz teoretycznym metodom badania sieci supramolekularnych (rozdz. 3), w tym zastosowaniu metody Monte Carlo w badaniach 2D sieci supramolekularnych. O ile wcześniejszy przegląd literatury dobrze wprowadza czytelnika w dyskutowane zagadnienia i jest jak najbardziej uzasadniony w rozprawie doktorskiej, o tyle umieszczenie zbyt wielu informacji dostępnych w podręcznikach i monografiach w tym rozdziale (omówienie teorii funkcjonu gęstości oraz dynamiki molekularnej) jest dyskusyjne i zdaniem recenzenta niepotrzebne. Innymi słowy pominięcie rozdz. 3.2 i 3.3 nie wpłynęłoby w żaden sposób na pogorszenie jakości pracy. Powyższa uwaga nie zmienia mojej wysokiej oceny dla jakości opracowania literaturowego przez Doktoranta. Podsumowując, *Część literaturowa* pracy jest przygotowana starannie i stanowi dobre uzasadnienie i wprowadzenie do podjętych przez Doktoranta badań.

Celami pracy doktorskiej Pana mgr Adama Kasperskiego były (i) teoretyczny opis spontanicznego formowania się nanoporowatych monowarstw cząsteczkowych zaadsorbowanych na powierzchni ciał stałych, (ii) przewidywanie własności adsorpcyjnych tego typu struktur, (iii) zbadanie wpływu różnych czynników (rozmiaru, geometrii i składu chemicznego cząsteczek budulca sieci, temperatury, stopnia pokrycia oraz składu warstwy zaadsorbowanej) na morfologię 2D sieci cząsteczkowych, (iv) klasyfikacja sieci pod względem porowatości oraz określenie stabilności wybranych struktur oraz (v) próba skonstruowania dwuwymiarowego enancjoselektywnego adsorbentu. Tu należy stwierdzić, iż cele rozprawy doktorskiej powinny być sformułowane prościej, tj. w postaci kolejnych punktów, co ułatwiłoby Doktorantowi sformułowanie wniosków z skróconej formie w końcowej części rozprawy.

Po zarysowaniu celów pracy Doktorant przystąpił do opisu modelu i wykonanych obliczeń obejmujących (i) symulacje MC samoorganizacji cząstek krzyżowych o jednorodnej budowie oraz cząsteczek funkcjonalnych, (ii) symulacje MC samoorganizacji w układach mieszanych zawierających atomy metalu, (iii) wyznaczanie izoterm adsorpcji i przybliżonego przebiegu diagramów fazowych oraz (iv) badania enancjoselektywności. Dalsza część badań została skupiona na trzech obszarach badawczych: obejmujących symulacje samoorganizacji w układach (i) cząsteczek krzyżowych o jednorodnej budowie (ii) funkcjonalnych cząsteczek krzyżowych oraz (iii) cząsteczek krzyżowych zawierających atomy metali. W tym momencie należy podkreślić, że te fragmenty pracy wyróżniają się dużą dbałością i wysoką jakością opracowania, co dowodzi umiejętności i kompetencji Doktoranta oraz jest wynikiem wysokiej jakości badań wykonywanych pod kierunkiem Pana dr hab. Pawła Szabelskiego, prof. nadzw. UMCS.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy, wnoszących nowe elementy do badania procesów powierzchniowych związanych z tworzeniem dwuwymiarowych sieci molekularnych zaliczam:

- potwierdzenie możliwości znaczącego sterowania rozmiarami i geometrią porów sieci (także brakiem porów) oraz kontrolą chiralności struktury przez odpowiednią manipulację takich

parametrów/czynników jak rozmiar, geometria i skład chemiczny cząsteczek budulca sieci, temperatura, stopień pokrycia oraz skład warstwy zaadsorbowanej.

- wykazanie, że symetria cząsteczek-budulca jest istotnym czynnikiem determinującym ich stabilność termiczną.
- wykazanie możliwości wykorzystania nanoporowatych sieci molekularnych jako selektywnych adsorbentów cząsteczek obcych - enancjoselektywność.

Z obowiązku recenzenta chciałam zwrócić uwagę Doktoranta na kilka problemów, których wyjaśnienie zapewne będzie możliwe w trakcie obrony. Zastanawia mnie:

- Co Doktorant rozumie przez pojęcia „por”? Jaka jest różnica pomiędzy porem, a luką (defektem) w monowarstwie sieci krystalicznej? Innymi słowy, czy usunięcie pojedynczego atomu, dwóch, a nawet trzech z zewnętrznej warstwy sieci krystalicznej będzie prowadziło do otrzymania porowatego układu? Czy w przypadku badanych układów prawidłowe jest posługiwanie porowatością - może lepiej byłoby wykorzystać pojęcie chropowatości (zalecenia IUPAC [J. Rouquerol et al., Recommendations for the characterization of porous solids, Pure & Appl. Chem., Vol. 66, No. 8, pp. 1739-1758, 1994]).
- „Pole powierzchni poru” – czy jest to wielkość pozorna, czy rzeczywista? Czy można ten parametr wyznaczyć na drodze „prostych” rozważań geometrycznych? Czy bardziej akceptowalnym pojęciami byłyby powierzchnia dostępna i/lub powierzchnia cząsteczkowa (accessible area molecular surface, accessible surface area, itd.).
- Dlaczego na izotermach adsorpcji zebranych na Rys. 33 analizowano różną skalę osi igreków?
- Z ogromną przyjemnością przeczytałbym o próbie odwołania się rozważań autorskich Doktoranta do badań eksperymentalnych – niekoniecznie ilościowo. Doskonale zdaje sobie sprawę, że takie żądanie jest bardzo trudne do zrealizowania, lecz jest to częsty wymóg recenzentów prac naukowych, szczególnie naukowców, którzy zajmują się badaniami doświadczalnymi.

Przy tak dużym opracowaniu trudno było Doktorantowi ustrzec się drobnych potknięć edytorskich w postaci nielicznych pomyłek literowych, gramatycznych czy stylistycznych (np.: str. 14 *Nanotechnologia to projektowanie, tworzenie, badanie oraz posługiwanie się substancjami/materiałami, które posiadają co najmniej jeden wymiar w skali nano, czyli w przybliżonym zakresie 1-100 nm.* – zbędna fraza *czyli w przybliżonym zakresie 1-100 nm*) co w żadnym stopniu nie umniejsza bardzo dobrej jakości przygotowanej rozprawy. Pomimo tych zastrzeżeń, których większość ma charakter całkowicie dyskusyjny, uważam, że Pan mgr Adam Kasperski przygotował bardzo ciekawą i aktualną pracę doktorską na bardzo dobrym poziomie edytorskim, stylistycznym i merytorycznym.

Pora na podsumowanie. Stwierdzam, że praca magistra Adama Kasperskiego zawiera wiele interesujących wyników. Autor umiejętnie wykorzystał metody MC do modelowania samoorganizacji cząsteczek w monowarstwach zaadsorbowanych, realizuje założony cel(e) pracy, a wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej mogą być użyteczne w zrozumieniu procesów samoorganizacji oraz tworzenia dwuwymiarowych struktur porowatych. Moje nieliczne uwagi nie umniejszają w żaden sposób mojej bardzo wysokiej oceny pracy. Uchybienia te wypunktowałam z obowiązku recenzenta.

Biorąc pod uwagę materiał badawczy opisany w ocenianej pracy, jego rzetelność, jakość wykonania oraz jego wartość merytoryczną i naukową, wnioskuję, aby praca doktorska magistra Adama Kasperskiego pod tytułem: „*Dwuwymiarowe sieci molekularne: teoria i symulacje komputerowe*” **została wyróżniona przez Wydział Chemii UMCS w Lublinie.** Materiał zawarty w pracy został opublikowany w postaci 8 artykułów w renomowanych

czasopismach naukowych, co już samo w sobie świadczy o wysokiej jakości wyników uzyskanych przez autora pracy. Przede wszystkim jednak, o owej jakości świadczy sposób prezentacji wyników w przedłożonej rozprawie doktorskiej oraz wykazanie ich przydatności w tłumaczeniu mechanizmów samoorganizacji prostych cząsteczek oraz enancjoselektywności. **Dysertacja opisuje oryginalne i kompletne rozwiązanie postawionego problemu naukowego oraz spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki ze zmianami z dnia 2 grudnia 2014 roku i Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 3 października 2014 roku.**

W związku z tym *wniosuję o dopuszczenie* mgr Adama Kasperskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Piotr Gauden
Piotr Gauden