

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. "Computer Simulations of the self-assembly process of various molecules with diverse architecture on solid surfaces", której autorem jest lic. Łukasz Baran, a promotorami dr hab. Wojciech Rżysko, i dr hab. Tomasz Staszewski

Przedstawiona do recenzji rozprawa postawiła mnie w sytuacji bez wyboru. Doktorant bowiem ma na swoim koncie ważne osiągnięcia, jak choćby pozyskanie grantu NCN, czy prestiżowego Diamentowego Grantu, stypendium FNP i Ministra. Mało tego, nie mając jeszcze tytułu doktora, już publikuje samodzielnie. Prace na których opiera się rozprawa w znaczącej większości ukazały się w bardzo dobrych czasopismach z dziedziny. Jest to jak na doktoranta znaczne osiągnięcie, biorąc pod uwagę obecną sytuację związaną z masowym zalewem rynku naukowego wynikami z Chin, czyniącym proces publikacyjny znacznie trudniejszym, niż był on przed laty. Prace bowiem poddawane są bardzo wymagającym recenzjom, o ile w ogóle są do recenzentów wysyłane. Zatem już na samym wstępie muszę zaznaczyć, że cokolwiek Doktorant by zawarł w rozprawie jako komentarz do swoich prac, ostateczna konkluzja musi być pozytywna.

Rozprawa napisana jest w nowej konwencji, czyli komentarz plus prace. Na początku Doktorant wprowadza czytelnika bardzo umiejętnie w tematykę swoich badań, zarówno przybliżając naturę powierzchni jak i zjawiska samoorganizacji. Po czym w rozdziale 1.2. przedstawiona zostaje koncepcja pracy. Z oczywistych powodów badane zjawisko wymaga zastosowania uproszczeń i tak też jest – autor jednak mimo ich stosowania, cały czas stara się nawiązywać do eksperymentu. Z analizy wyników tego ostatniego rodzą się cele pracy, którymi są między innymi: badanie wpływu parametrów strukturalnych cząsteczek na proces samoorganizacji, wpływ parametrów stanu układu na ten proces i próba szukania odpowiedzi na pytanie: jakie parametry struktury cząsteczek determinują przebieg zjawiska w przypadku mieszanin binarnych. Rozdział 2 to detale metod symulacyjnych, przedstawione jednak w bardzo umiemy sposób i wykazujące, że doktorant zdaje sobie sprawę z niedostatków pewnych metod, jak choćby termostatu Berendsena, i stosuje w obliczeniach metody prawidłowe. Celem uzyskania informacji o procesie samoorganizacji stosowane są parametry charakteryzujące badany układ jak RDF, liczba koordynacyjna, czynnik struktury, współczynnik uporządkowania nematycznego i inne. Bardzo pozytywne wrażenie robi model stosowany przez Doktoranta a

przybliżony w rozdziale 2.3. oraz to, że Doktorant w pełni zdaje sobie sprawę w jaki sposób proponowane uproszczenia wpłyną na diagram fazowy. Symulacje w pracy wykonane zostały techniką Dynamiki Molekularnej z zastosowaniem pakietu symulacyjnego LAMMPS, oraz za pomocą metody Lattice Monte Carlo. W mniejszym stopniu używano także metody DFT i obliczeń kwantowych.

Omówienie cyklu prac zawiera rozdział 3. Prac zawartych w dysertacji jest 8 i opublikowane zostały one w: *Journal of Physical Chemistry C* (2 prace), *Journal of Molecular Liquids* (2 prace, w tym jedna samodzielna), *Molecular Systems Design and Engineering* (2 prace), *ACS Omega* (praca samodzielna), *Beilstein Journal of Nanotechnology*. Sumaryczny impact factor tych ośmiu prac wynosi 35.539 czyli jest to średnio 4.442 na publikację. Warto w tym miejscu nadmienić, że Doktorant posiada w dorobku dodatkowe publikacje, których indeks H wynosi 5 (i posiadają 35 cytowań), co biorąc pod uwagę, że znajduje się on na początku drogi naukowej, bardzo dobrze wróży na przyszłość.

W przedstawionym do recenzji cyklu udział Doktoranta jest wiodący, a polegał na przeprowadzaniu obliczeń, pisaniu części prac, analizie wyników. Pozwolę sobie w tym miejscu na drobną uwagę krytyczną – wspomniane udziały współautorów bowiem nie zawsze pokrywają się z deklarowanymi przez nich na końcu publikacji (np. praca PVIII). Nie wpływa to jednak w żaden sposób na udział Doktorana, który w mojej ocenie jest znaczący. Co więcej, po raz pierwszy spotykam się z sytuacją, że Doktorant w cyklu publikacyjnym nie dość, że pełni rolę autora do korespondencji, to jeszcze jest pierwszym autorem, mało tego dwie z prac są samodzielne; wszystko to dowodzi jego wiodącej roli w procesie publikacyjnym. Chyba nie będzie przesadnym stwierdzenie, że jest to jego tematyka badawcza.

Praca PI (udział doktoranta to 75%) poświęcona jest badaniu samoorganizacji sztywnych cząsteczek typu „tetrapod” zawierających cztery centra aktywne mające na celu imitację grup chemicznych. Wszystkie oddziaływania były modelowane za pomocą potencjału Lennarda – Jonesa. Poza dynamiką molekularną stosowano w tej pracy symulacje Monte Carlo (otrzymano zgodność wyników). Poza szeregiem informacji na temat tworzących się struktur, najważniejszy wniosek z niej płynący dotyczy obliczania dwuwymiarowego współczynnika struktury. Wykazano bowiem, że nie powinien on być obliczany poprzez uśrednianie w przypadku obecności w układzie więcej niż jednej domeny. Na końcu pracy pada zapewnienie, że tematyka będzie rozszerzona na cząsteczki o innej budowie, i tak też się dzieje. Bowiem w pracy PII (która jest

pracą samodzielną) stosując wcześniejsze podejście, badany jest wpływ zmiany położenia centrów aktywnych na samoorganizację. Prawdopodobnie w związku z faktem, że prace PI i PII były wysyłane w podobnym czasie, część wniosków z pracy PII jest analogiczna do wniosków pracy z pracy PI, a w samej publikacji brakuje odniesienia i porównania wyników z pracą PI, co byłoby dość cenne. Dwuautorska praca PIII (udział Doktoranta to 80%) to logiczna kontynuacja prac PI i PII. Wykazano to, czego oczekiwałem powyżej, mianowicie tworzenie całego szeregu sieci, w zależności od kierunku umieszczenia centrów aktywnych. Wynik ten jednoznacznie wykazuje, że tak proste podejście jest bardzo użytecznym narzędziem do badania układów rzeczywistych. Warto dodać, że w tej, jak i pozostałych pracach, nie brakuje szeregu odniesień do tych układów. Praca PIV (udział Doktoranta to 70%) to dalsza rozbudowa modelu, tym razem celem zachowania cząsteczek typu „tetrapic”. W tym przypadku model został rozbudowany, przez wprowadzenie tzw. strefy oddziaływań, co pozwoliło na badanie w jaki sposób zmiana energii oddziaływań między centrami (przy założeniu odległości między nimi) wpływa na proces agregacji. Choć pomysł ten nie jest nowy, to dla oddziaływań LJ został zastosowany po raz pierwszy. Bogactwo struktur otrzymanych w wyniku symulacji jest imponujące, mało tego pokazano ważną z punktu eksperymentu rzecz, że w ramach tej samej struktury cząsteczki, dla różnych centrów aktywnych (imitujących konkretne grupy chemiczne) mogą występować inne konfiguracje np. trójkąty Sierpińskiego, sieci Kagome, struktury drabinkowe, czy mozaiki Archimedesów. To najważniejszy wynik pracy PIV. Jeśli chodzi o struktury drabinkowe, chciałbym zwrócić uwagę Doktoranta poza ciekłymi kryształami, na zachowanie cząsteczek w małych nanorurkach węglowych. Prace symulacyjne i eksperymentalne wskazują, że tego typu struktury mogą tam występować (co prawda dla cząsteczek o innej niż badane w pracy PIV budowie i oczywiście w zewnętrznym, cylindrycznym polu potencjału ciała stałego).

Samodzielna praca PV realizuje automatycznie nasuwający się pomysł - badania mieszanin. Jest to ciekawa praca, bowiem samoorganizacja jonów metali z cząsteczkami organicznymi jest obecnie powszechnie stosowana w syntezie sieci MOF (np. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c05057>). W pracy tej wykazano możliwości tworzenia kolejnych struktur, jednak najbardziej wartościowy jest w niej diagram podsumowujący wyniki badań, czyli typ struktury w zależności od średnicy kolizji atomu metalu i składu mieszaniny.

Praca PVI (udział Doktoranta to 34%) stanowi dalszą kontynuację tematyki mieszanin (badano układy „tetra”, „penta” i „hexapic”), co ciekawe wykazano

istnienie struktur, których nie da się zaobserwować dla układów jednoskładnikowych. Systemy porów które powstają w wyniku samoorganizacji mogą być w pełni kontrolowane poprzez geometrię cząsteczek i linkera. W pracy PVII (w której udział Doktoranta wynosił 60%) badano molekuły „tritopic” zmieniano zarówno położenie centrów aktywnych jak i badano wpływ kąta w samej cząsteczce. Odkryto bardzo ciekawe zależności, zanik wpływu położenia centrów aktywnych dla kąta 60° . Finalnie, praca PVIII (udział doktoranta 35%) to dalsze rozwijanie modelu, między innymi celem uwzględnienia możliwości istnienia struktur konformacyjnych. Co ważne, Doktorant w komentarzu wspomina o próbach przeprowadzenia własnych badań eksperymentalnych celem weryfikacji symulacji.

W związku z powyższym pozwolę sobie zadać kilka pytań. Jak Doktorant widzi przyszłość swoich badań? Czy wpływ rozpuszczalnika zdaniem Doktoranta powinien zostać w nich uwzględniony? Jakie kryteria należy przyjąć aby uznać, że wpływ powierzchni (np. jej heterogeniczności strukturalnej, czy energetycznej) rzeczywiście jest pomijalny? Czy Doktorant widzi możliwość zaprzęgnięcia do swoich badań teorii fraktalnej?

Podsumowując, stwierdzam, że w świetle obowiązujących przepisów (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) przedstawiona rozprawa doktorska spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Dyscypliny Instytutu Nauk Chemicznych UMCS o dopuszczenie lic. Łukasza Baran do dalszych etapów postępowania.

Biorąc pod uwagę samodzielność doktoranta, jego osiągnięcia, wiodący wkład jak i rolę w badaniach, oraz jakość uzyskanych wyników, wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a stylized initial 'A' followed by a horizontal line and a small dot.