

Warszawa 06.07.2022

Recenzja rozprawy doktorskiej Łukasza Barana.

Praca doktorska Łukasza Barana zatytułowana "Computer simulations of the self-assembly process of various molecules with diverse architecture on solid surfaces" została przygotowana na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej na Wydziale Chemii w zakładzie Chemii Teoretycznej. Promotorami byli dr hab. Wojciech Rżysko oraz dr hab. Tomasz Staszewski.

Praca doktorska składa się ze zbioru ośmiu publikacji poprzedzonych 30 stronicowym wstępem. W pierwszym rozdziale wstępu opisano zjawiska spontanicznego porządkowania się cząsteczek o różnej architekturze na powierzchni ciał stałych, przedstawiona została koncepcja pracy oraz cele pracy. W rozdziale drugim opisano metody badawcze. W szczególności przedstawiono podstawowe idee metody symulacji dynamiki molekularnej oraz opisano wielkości obliczane w przeprowadzonych symulacjach, które charakteryzowały badane układy. Opisany został sposób modelowania badanych układów przez podanie potencjałów oddziaływań. Obliczenia zostały wykonane z wykorzystaniem pakietu symulacyjnego LAMMS. W rozdziale drugim brakuje opisu metod symulacji Monte Carlo wykorzystywanych w badaniach na przykład w publikacji PII. Trzeci rozdział zawiera streszczenie otrzymanych wyników. Pozostałe rozdziały zawierają konkluzje opis osiągnięć naukowych doktoranta oraz spis odnośników. Wstęp jest napisany zwięźle i przedstawia w większości informacje zawarte w publikacji z małymi dodatkami dotyczącymi metod symulacji i sposobu obliczania wielkości fizycznych obliczanych w symulacjach.

Główną częścią pracy doktorskiej jest zbiór ośmiu publikacji, których jedynym autorem lub współautorem jest pan Łukasz Baran. Do publikacji z wieloma autorami dołączone są oświadczenie współautorów, gdzie został opisany i określony procentowo ich wkład włożony w powstanie publikacji. We wszystkich publikacjach Łukasz Baran jest pierwszym autorem, w sześciu publikacjach jego udział jest określony na przekraczający 50%. Dwie publikacje są publikacjami, których jedynym autorem jest Baran. Wskazuje to na dużą samodzielność doktoranta i jest bardzo rzadko spotykane w przypadku rozpraw doktorskich. Spis tych publikacji z podanym udziałem procentowych jest następujący:

1) Ł. Baran, D. Nieckarz, P. Szabelski, W. Rżysko, "Controlling of the 2D Self-Assembly Process by the Variation of Molecular Geometry", *Journal of Physical Chemistry C*, 2019,123, 19549-19556.

75%

2) Ł. Baran, "Influence of the molecular geometry on the formation of the self-assembled structures", *Journal of Molecular Liquids*, 2019,294, 111627.

100%

3) Ł. Baran, W. Rżysko, "Application of a coarse-grained model for the design of complex supramolecular networks", *Molecular Systems Design & Engineering*, 2020,5, 484-492.

80%

4) Ł. Baran, W. Rżysko, D. Tarasewicz, "Variation of interaction zone size for the target design of 2D supramolecular networks", *Molecular Systems Design & Engineering*, 2021,6, 805-816.

70%

5) Ł. Baran, "Coarse-Grained Modeling of On-Surface Self-Assembly of Mixtures Comprising Di-Substituted Polyphenyl-Like Compounds and Metal Atoms of Different Sizes", *ACS Omega*, 2021,6, 25193-25200.

100%

6) L Baran, W. Rżysko, S. Szajnar, "Archimedean Tessellation Found by the Variation of Building Blocks' and Linkers' Geometry: In Silico Investigations", *Journal of Physical Chemistry C*, 2020,124, 20101-20108.

34%

7) Ł. Baran, W. Rżysko, E. Słyk, "Simulations of the 2D self-assembly of tripod-shaped building blocks", *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2020,11, 884-890.

60%

8) Ł. Baran, K. Dyk, D. M. Kamiński, M. Stankevic, W. Rżysko, D. Tarasewicz, T. Zientarski, "Influence of the substitution position in the tetratopic building blocks on the self-assembly process", *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 346117074.

35%

Motywnym przewodnim przedstawionego zbioru publikacji jest badanie porządkowania się cząsteczek o różnej architekturze na powierzchni ciał stałych. Badane cząsteczki charakteryzują się różnymi kształtami i różnym rozmieszczeniem i ilością miejsc aktywnych ułatwiających tworzenie się uporządkowanych struktur o różnorodnych motywach. Badanie takich układów z uwzględnieniem oddziaływań między wszystkimi atomami byłoby niepraktyczne, dlatego zaproponowano modele, w których grupy atomów były traktowane jako większa całość a oddziaływania w takim gruboziarnistym modelu były opisane przez potencjały typu Lennard-Jonesa. W większości badanych układów obliczenia były prowadzone metodą dynamiki molekularnej. W przypadku tej metody bardzo łatwo jest otrzymać wiele metastabilnych struktur a wyniki mogą zależeć od konfiguracji początkowej. Ciekawe byłoby określenie jak bardzo zależą otrzymane wyniki od konfiguracji początkowej.

Pan Lukasz Baran zbadał kilkanaście typów cząsteczek. Zaczynając od najprostszych liniowych z dwoma miejscami aktywnymi a kończąc na sześcioramiennych z sześcioma miejscami aktywnymi. Najwięcej uwagi zostało poświęcone cząsteczkom z czterema miejscami aktywnymi. W przypadku cząsteczek w kształcie litery V otrzymano kompleksy przypominające drabiny ułożone równolegle do siebie, tworzące w ten sposób struktury podobne do nematyków. Ciekawym wynikiem było otrzymanie struktur przypominających fragment fraktalnego trójkąta Sierpińskiego oraz struktury kagome.

Interesujące wyniki otrzymano dla dwuskładnikowych układów zbudowanych z liniowych cząsteczek z dwoma miejscami aktywnymi umieszczonymi na końcach oraz sferycznych cząsteczek spajających cząsteczki liniowe. Zmieniając proporcje cząsteczek sferycznych do liniowych oraz wielkość cząsteczek sferycznych otrzymano wiele możliwych uporządkowanych struktur. Bardzo ciekawe były struktury przypominające tesselacje Archimedesowskie złożone na przykład z trójkątów i kwadratów. Zbadano również mieszaniny złożone z cząsteczek z czterema, pięcioma i sześcioma miejscami aktywnymi oraz podłużnych cząsteczek wiążących. W przypadku cząsteczek z czterema i sześcioma miejscami aktywnymi otrzymano struktury tworzące sieć trójkątną i kwadratową zarówno z łącznikami jak i bez łączników, czego można się było spodziewać. Natomiast w przypadku cząsteczek z

pięcioma miejscami aktywnymi nie jest oczywiste czy i jakie uporządkowane struktury zostaną utworzone. Bardzo interesujące było by otrzymanie struktur kwazikrystalicznych. Z przeprowadzonych symulacji komputerowych otrzymano lokalnie uporządkowane struktury zbudowane z trójkątów i kwadratów przypominające tesselacje Archimedesowskie.

Autor nie tylko otrzymał i zidentyfikował wiele uporządkowanych struktur ale także zbadał w jakich warunkach termodynamicznych można je otrzymać oraz jak budowa cząsteczki wpływa na powstawanie danej struktury. Wyniki tych badań nie tylko są ciekawe z poznawczego punktu widzenia ale mogą być pomocne przy projektowaniu i wytwarzaniu nowych materiałów.

Pan Łukasz Baran jest ponadto współautorem siedmiu publikacji nie wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. W przypadku doktorantów jest to bardzo rzadko spotykane aby poza pracą będącą tematem ich rozprawy doktorskiej znaleźli czas na inne badania naukowe. Pan Łukasz Baran wziął udział w sześciu konferencjach naukowych. Przebywał na stażu naukowym na Uniwersytecie Complutense w Madrycie. Otrzymał stypendium Fundacji Nauki Polskiej START 2020, stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego 2017/2018. Był finalistą konkursu "Złoty medal Chemii" organizowanego przez ICHF PAN. Jest laureatem konkursu PRELUDIUM 20 organizowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Podsumowując, pan Łukasz Baran dobrze opanował podstawową wiedzę dotyczącą fizykochemii porządkowania się cząsteczek na powierzchni ciał stałych oraz metody badawcze takie jak symulacji dynamiką molekularną i Monte Carlo. Następnie wykazał umiejętność prawidłowego analizowania wyników i formułowania wniosków. Uzyskane przez niego wyniki są wartościowe i zostały opublikowane w prestiżowych czasopismach. Pan Łukasz Baran spełnia wymogi stawiane w art. 13 ust.1 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (t.j. Dz. U. z 2017r. poz. 1789 w związku z art. 179 ust. 1 i ust. 2 ustawy z dnia 3 lipca 2018r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018r. poz. 1669 z późn. zm.).

Wnioskuje o przyjęcie niniejszej rozprawy i dopuszczenie do publicznej obrony

prof. dr hab. Wojciech Gózdź

