

dr hab. Aneta Jezierska, prof. UWr
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski
e-mail: aneta.jezierska@uwr.edu.pl

Wrocław 08.09.2023 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Piotra Wróbla zatytułowanej:

**„Studies of interactions in solutions based on Molecular Dynamics methods
and simulated vibrational spectra”**

*(“Badania oddziaływań w roztworach w oparciu o metody dynamiki
molekularnej i symulowane widma oscylacyjne”)*

wykonanej pod kierunkiem:

dr hab. Andrzeja Eilmesa

w Zakładzie Metod Obliczeniowych Chemii

podstawą formalną wykonania recenzji rozprawy doktorskiej jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego, Pana Profesora dr hab. Artura Michalaka z dnia 11 lipca 2023 roku, informujące o powołaniu mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej Pana mgr Piotra Wróbla.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy badań układów w fazie ciekłej, zawierających jony z zastosowaniem metod dynamiki molekularnej w ujęciu klasycznym i *ab initio*. Tematyka podjętych badań teoretycznych jest aktualna i wpisuje się w próbę poznania i zrozumienia międzycząsteczkowych oddziaływań wpływających na właściwości fizykochemiczne analizowanych układów, które w przyszłości mogą stać się elektrolitami w bateriach nowej generacji. Doktorant wytyczył sobie cztery główne cele badań, które dotyczyły opisu strukturalnego badanych układów, ich właściwości spektroskopowych, a także testowania metod tańszych obliczeniowo, jako alternatyw dla badań metodą dynamiki molekularnej *ab initio*. W rozprawie doktorskiej, Autor przedstawił rezultaty badań strukturalnych w oparciu o narzędzia chemii teoretycznej dla trzech grup układów. Będę stosować konwencję przyjętą przez Autora w pracy:



1. roztworów soli w cieczach jonowych, takich jak: NaFSI w EMIM-FSI oraz Na-TFSI i LiTFSI w EMIM-TFSI, dla których wykonał badania strukturalne w oparciu o radialne funkcje rozkładu (RDF) oraz analizę konformerów wraz z analizą zmian ich liczebności w zależności od stężenia elektrolitu;
2. elektrolitów opartych na cieczach molekularnych. Autor wybrał do badań sole magnezu w dimetoksyetanie, które różniły się zawartością jonów Mg:Cl, Li i Na w TFSI w węglanie etylenu, a także jego fluorowanych pochodnych. Zbadał również roztwory NaFSI/TFSI w trzech rozpuszczalnikach eterowych. W oparciu o wyniki otrzymane z klasycznej dynamiki molekularnej, Autor zbadał procesy agregacji wraz z energiami. W przypadku pozostałych roztworów określił liczby koordynacyjne i różnice pomiędzy sferami koordynacyjnymi;
3. Elektrolitów z wodą. Autor zbadał mieszaniny EMIM-TFSI/woda oraz stężone roztwory LiTFSI/woda. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczył liczbę wiązań wodorowych oraz ich rozkład w zależności od donorów i akceptorów.

Kolejnym elementem rozprawy doktorskiej była analiza widm podczerwieni uzyskanych z symulacji metodą dynamiki *ab initio*. Do badań Doktorant wybrał pięć układów: roztwory NaFSI w EMIM-FSI, roztwór chlorku magnezu w dimetoksyetanie, węglan etylenu w soli Na/Li TFSI, EMIM-TFSI/woda i LiTFSI/woda. Autor zaobserwował tworzenie się wiązań wodorowych, a także wyróżnił dwie odrębne grupy drgań charakterystycznych dla cząsteczek rozpuszczalnika oddziałujących, bądź też nie oddziałujących z kationami metali. Ostatnim zagadnieniem poruszonym w rozprawie doktorskiej jest próba znalezienia metod tańszych obliczeniowo, ale równie dokładnych, jak dynamika molekularna *ab initio* w badaniach elektrolitów. Autor przedstawia wyniki badań uzyskanych w oparciu o metodę ciasnego wiązania, czyli *Density Functional based Tight Binding* (DFTB) i uczenia maszynowego w oparciu o sieci neuronowe. Co jest warte podkreślenia, Doktorant odnosi się do tych metod krytycznie, wskazując, że w przyszłości mogą one zastąpić kosztowne obliczeniowo protokoły dynamiki molekularnej *ab initio* w badaniach układów w fazach ciekłych, ale jeszcze nie teraz, gdyż wymagają dalszych ulepszeń. Wskazuje także kierunki, w jakich rozwój tych metod powinien podążać, aby stały się one konkurencyjne dla znanych i stosowanych obecnie protokołów obliczeniowych. Warto



również podkreślić, że większość rezultatów badań teoretycznych przedstawionych w rozprawie doktorskiej została opublikowana, co Autor wskazuje w rozdziałach i podrozdziałach odnośnikami do prac powiązanych z rozprawą doktorską.

Rozprawa doktorska Pana mgr Piotra Wróbla została napisana w języku angielskim. Praca liczy 154 strony i rozpoczyna się od podania informacji o publikacjach powiązanych z przedłożoną do oceny pracą doktorską, informację o dwóch innych publikacjach, gdzie Doktorant jest współautorem, a także o konferencjach, w których Pan mgr Piotr Wróbel brał czynny udział. Następnie pojawiają się streszczenia pracy w języku angielskim i polskim, a także spis skrótów i symboli stosowanych w pracy. Rozprawa doktorska została podzielona na 6 rozdziałów. Rozdział pierwszy stanowi Wstęp (13 stron), gdzie Doktorant opisuje spektroskopie podczerwieni i Ramana i ich zastosowanie w badaniach oddziaływań. Następnie przedstawia wyniki prac eksperymentalnych otrzymanych dla elektrolitów, które mogą znaleźć zastosowanie w bateriach nowej generacji. Doktorant opisuje również rezultaty badań teoretycznych nad układami zawierającymi jony litu i sodu. Opisuje również, w jaki sposób można uzyskać widmo podczerwieni i Ramana w oparciu o trajektorie otrzymane z symulacji metodą dynamiki *ab initio*. Rozdział kończy przedstawienie celu pracy. W rozdziale drugim, który zawiera 19 stron, Doktorant opisuje metody chemii teoretycznej stosowane w toku badań. Opisuje więc metody dynamiki molekularnej (klasycznej i w schemacie Born-Oppenheimera), Teorię Funkcjonału Gęstości (DFT) w jej klasycznej formulacji, a także metodę ciasnego wiązania (*Density Functional based Tight-Binding* (DFTB)), metodę uczenia maszynowego (ze szczególnym uwzględnieniem sieci neuronowych) i przedstawia szczegóły techniczne wykonanych symulacji. W rozdziale trzecim zaprezentowane zostały rezultaty badań teoretycznych dotyczące parametrów strukturalnych badanych układów. Rozdział ten zawiera 37 stron. W rozdziale czwartym (20 stron), zostały przedstawione i omówione teoretyczne widma podczerwieni otrzymane jako rezultat badań z zastosowaniem metody dynamiki *ab initio* dla dyskutowanych w pracy układów. W rozdziale piątym (11 stron) Doktorant przedstawia metody, które mogą w przyszłości stać się alternatywą dla metod dynamiki molekularnej *ab initio*, czyli metodę DFTB i metody uczenia maszynowego (w recenzowanej rozprawie doktorskiej, Doktorant zastosował sieci neuronowe). Rozdział szósty stanowi podsumowanie przedstawionych



w rozprawie rezultatów badań teoretycznych, a następnie pojawia się spis rysunków (84) i tabel (13). Ostatnią część stanowi bibliografia, która zawiera 368 pozycji literaturowych. Autor cytuje artykuły naukowe, książki, a także oprogramowanie komputerowe, które zastosował w toku prowadzonych badań. Reasumując, rozprawa doktorska została skonstruowana logicznie, rozdziały zostały napisane z zachowaniem odpowiednich proporcji i kolejności.

W tym miejscu należy również podkreślić właściwy dobór narzędzi badawczych, dzięki którym, w mojej ocenie, wytyczone przez Doktoranta cele pracy zostały osiągnięte. Do najciekawszych i najważniejszych wyników badań uzyskanych przez Autora pracy zaliczam:

1. Zauważenie na podstawie analizy parametrów metrycznych preferencji konformacyjnych badanych układów;
2. Określenie liczby koordynacyjnej dla układów kation-anion i kation-rozpuszczalnik w zależności od stężenia roztworu;
3. Określenie czasu retencji, co pozwoliło na zaobserwowanie dynamiki wymiany atomów w sferze koordynacyjnej kationów. Autor zauważył, że proces wymiany kationów sodu jest szybszy, niż proces wymiany jonów litu;
4. Zauważenie, że wraz ze wzrostem stężenia, dynamika otoczki solwatacyjnej staje się powolniejsza;
5. Odtworzenie wybranych widm podczerwieni w oparciu o wyniki dynamiki molekularnej w schemacie *ab initio*. Warto zauważyć, że Autor wyniki badań teoretycznych porównywał z literaturowymi rezultatami badań eksperymentalnych;
6. Pokazanie, że metody takie jak: DFTB i uczenie maszynowe mogą w przyszłości zastąpić metodę dynamiki molekularnej *ab initio*. Autor wskazuje jednak, że konieczny jest jeszcze rozwój tych metod.

Wymienione przeze mnie osiągnięcia badawcze nie wyczerpują w pełni elementów poznawczych, które Doktorant zaprezentował w swojej rozprawie. Znajduje się tam jeszcze wiele innych istotnych informacji o badanych układach.

W mojej ocenie przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Piotra Wróbla jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego – zbadaniu zależności pomiędzy



oddziaływaniami w wybranych roztworach (w przeważającej mierze w elektrolitach), analizie ich struktury w oparciu o parametry geometryczne, a także ich analizie spektroskopowej w oparciu o rezultaty badań otrzymanych poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych narzędzi chemii obliczeniowej.

Jednak po zapoznaniu się z treścią rozprawy doktorskiej nasuwają się pytania i chciałabym, aby Doktorant się do nich odniósł:

Autor opisując bazę fal płaskich stwierdza na końcu rozdziału 2.1.5, że „*For practical reasons, the basis is limited by arbitrarily cutoff E_{cut}* ” – według mnie użycie słowa „*arbitrarily*” nie jest tutaj fortunate, bo od przyjętej energii odcięcia zależy mocno jakość bazy funkcyjnej fal płaskich. Optymalna wartość E_{cut} jest zależna np. od użytych pseudopotencjałów. Nie znalazłam w samej rozprawie informacji o wielkościach E_{cut} zastosowanych w symulacjach kwantowo-chemicznych wykonanych w programie CP2K dla badanych układów.

W podrozdziale 3.1.2 przedstawione zostały rezultaty badań wykonanych metodą MP2. Dla każdego z układów Autor podał energię względną. Pojawia się więc pytanie, czy Autor uwzględnił błąd superpozycji bazy i dlaczego Autor nie wziął pod uwagę energii oddziaływania? W tym samym podrozdziale (strona 53), Autor napisał: „*MP2 calculations did not include solvent effects and considered only isolated anions/ion pairs in vacuum; however, they provide some intuition to further interpretation of results*” – nie do końca mogę się tutaj zgodzić z Autorem i dlatego proszę o szerszą dyskusję tego zagadnienia.

Autor zauważa na stronie 92, że „*Spectra from AIMD simulations are systematically redshifted to frequencies lower about 80 cm^{-1} with respect to the experimental spectrum and are presented in Figure 4.1*”. Nie znajduję jednak szerszej dyskusji tego zjawiska, które samo w sobie jest ciekawe, a jego źródła mogą być różne zależnie od użytej metodologii.

W rozdziale 5.2 Autor przedstawia wyniki zastosowania metod uczenia maszynowego, a dokładnie sieci neuronowych. Dają się zauważyć bardzo różne współczynniki wagowe dla wielkości: 0.005 dla energii i momentu dipolowego, a 0.99 dla sił działających na atomy. Skąd wynika taki podział wag statystycznych? Zakładam, że badane wielkości nie były normalizowane, bo ich zakres zmienności nie był znany przed symulacjami



- jednak był już znany przy treningu sieci i wtedy można byłoby sprawdzić, czy np. da się trenować sieć w sposób bardziej efektywny.

Na rysunku 5.10 Autor przedstawił funkcje rozkładu przestrzennego (*Spatial distribution functions*) atomów tlenu wokół kationów EMIM⁺, jednak nie doszukałam się szczegółów technicznych w części pracy (podrozdział 2.5) dotyczącej metodologii wykonanych obliczeń i opracowania wyników.

W przedłożonej do oceny rozprawie doktorskiej, Doktorant nie uniknął błędów stylistycznych i gramatycznych, zwłaszcza we fragmencie pracy napisanym w języku polskim. Można zauważyć także błędy edytorskie, np. brak niektórych skrótów w *List of abbreviations and symbols*. W zamieszczonej w rozprawie bibliografii znalazły się powtórzenia cytowanych pozycji (np. 64 i 78, 142 i 162), można zauważyć niejednorodność formatowania cytowanych pozycji (np. brak skrótów cytowanych czasopism), brak tytułu czasopisma (np. w 218, 220), błędne cytowanie w pozycji 279 itp. uszczerbki, których nie będę szczegółowo dalej omawiać, gdyż nie mają one większego wpływu na wartość recenzowanej przeze mnie rozprawy doktorskiej. Strona graficzna przygotowanej rozprawy pozostawia niedosyt, gdyż rysunki, w mojej ocenie, są za małe i w związku z tym mało czytelne, a także ich zawartość nie jest do końca dokładnie wytłumaczona, np. rysunek 3.38 (nie jest wyjaśnione znaczenie np. C_m, H_{lm} etc.). Ponadto, łatwiej byłoby zrozumieć recenzowaną pracę, gdyby było więcej rysunków badanych układów.

Warto zauważyć, że Doktorant jest współautorem **8 publikacji naukowych** opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, takich jak, np.: *Journal of Physical Chemistry B* i *C*, *ACS Omega*, czy *International Journal of Molecular Sciences*. Sześć z tych publikacji jest bezpośrednio powiązanych z ocenianą rozprawą doktorską. Ponadto, Pan mgr Piotr Wróbel brał aktywny udział w konferencjach krajowych, a także o zasięgu międzynarodowym, gdzie prezentował wyniki swoich badań w **formie komunikatów ustnych (8) i posterów (2)**.

W podsumowaniu zauważam, że Pan mgr Piotr Wróbel przedstawił w swojej rozprawie doktorskiej wiele nowych i ciekawych wyników badań teoretycznych otrzymanych w oparciu o modele statyczne, a także schematy dynamiki molekularnej (klasycznej, a zwłaszcza *ab initio*) układów, które mogą być potencjalnie elektrolitami do baterii nowej



generacji. Doktorant sformułował i przedstawił ciekawe wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. A zatem stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr Piotra Wróbla **spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.)** i wnoszę do Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pana mgr Piotra Wróbla do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Aneta Jezierska

dr hab. Aneta Jezierska, prof. UWr