

Praga, 29 lutego 2024

Recenzja pracy doktorskiej

mgr Gabrieli Jajko

zatytułowanej

„Właściwości sorpcyjne materiałów o strukturze UiO-66 – rozwińnięcie metod chemii obliczeniowej i komplementarne badania eksperymentalne”

Recenzja przygotowana została na zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego, prof. dr hab. Artura Michalaka, z dnia 1 lutego 2024 r. Recenzowana praca doktorska powstała pod opieką naukową dra hab. Pawła Kozyry na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

1. Tematyka, cel i zakres rozprawy.

Materiały posiadające w swojej strukturze pory o rozmiarach rzędu pojedynczych bądź kilkudziesięciu nanometrów są od wielu lat wykorzystywane głównie jako adsorbenty oraz katalizatory. Mowa tu przede wszystkim o zeolitach. Nowszą generację materiałów porowatych stanowią tzw. sieci metaliczno-organiczne (MOF), bazujące na połączeniach między grupami zawierającymi metale i złożone ligandy organiczne. Materiały te charakteryzują się dużą różnorodnością rozmiarów porów, geometrii oraz centrów aktywnych obecnych w sieci. Dzięki temu, znalazły one, bądź potencjalnie mogą znaleźć, nowe zastosowania, takie jak magazynowanie gazów, obrazowanie w zastosowaniach biologicznych czy też jako nośniki leków. Tematem rozprawy doktorskiej pani mgr Gabrieli Jajko był jeden z materiałów typu MOF, cyrkonowy UiO-66. Ten stosunkowo nowy układ charakteryzuje się wysoką stabilnością oraz obecnością w strukturze wnęk o różnych rozmiarach. Dlatego też modyfikowane materiały typu UiO-66 są obecnie obiektem intensywnych badań. W nurt ten wpisuje się recenzowana praca, tematykę której uważam więc za bardzo aktualną i ważną zarówno z fundamentalnego jak i praktycznego punktu widzenia.

Głównym celem doktorantki było badanie właściwości sorpcyjnych wybranych materiałów typu UiO-66. Poza opisem sorpcji na poziomie makroskopowym, praca zmierzała w kierunku zrozumienia badanych procesów również na poziomie cząsteczkowym. Zadanie to doktorantka osiągnęła poprzez połączenie kilku metod doświadczalnych z modelowaniem molekularnym, przede wszystkim metodą klasycznych równowagowych symulacji Monte Carlo. Jednym z ważnych, moim zdaniem, celów było też przetestowanie metodologii obliczeniowej używanej do modelowania procesów w materiałach UiO-66.

Uzyskane wyniki zostały opublikowane w latach 2021-2023 w pięciu artykułach we wiodących czasopismach z dziedziny chemii, chemii fizycznej i materiałowej. We wszystkich pracach doktorantka jest pierwszą autorką, w jednym przypadku jest również autorką korespondującą. Ponadto nie umknął mej uwadze fakt, iż doktorantka na przestrzeni ostatnich pięciu lat opublikowała ogółem piętnaście artykułów naukowych w dziedzinie, co uważam za wynik imponujący na jej etapie kariery. Jest to również oznaka wysokiego poziomu naukowego jej promotora, grupy naukowej i współpracowników.

2. Omówienie i ocena zawartości rozprawy.

Praca doktorska pani mgr Gabrieli Jajko jest złożona z cyklu pięciu powiązanych ze sobą tematycznie i opublikowanych artykułów. Komentarz doktorantki, poprzedzający artykuły, obejmuje streszczenie, opis celu pracy oraz listę artykułów z określeniem roli doktorantki w prowadzonych badaniach. Następnie autorka wprowadza informacje dotyczące materiałów porowatych, w tym typu MOF, włącznie z materiałem UiO-66. Pokrótce opisuje też zjawiska adsorpcji. Rozdziały te są zwarte, ale dobrze wprowadzają podstawowe pojęcia z dziedziny i nawiązują do celów rozprawy.

W dalszej części doktorantka przechodzi do obszerniejszego opisu zastosowanych przez nią metod i modeli obliczeniowych. Rozpoczyna informacjami o klasycznych polach siłowych w modelowaniu molekularnym. Omawia składowe wiążące i niewiążące pola. Następnie przechodzi do opisu metod Monte Carlo, ich ogólnej filozofii oraz stosowanych zespołów statystycznych. Następnie bardzo zwarte wprowadza metody chemii kwantowej oparte o DFT. Potem zamieszcza cenny, moim zdaniem, rozdział opisujący właściwości, które można wyznaczyć na podstawie symulacji i porównać z eksperymentem (izotermy, współczynniki Henry'ego, energie adsorpcji etc.). Trochę zabrakło mi tutaj choćby krótkiego opisu metod doświadczalnych użytych w praktyce przez doktorantkę, rozumiem jednak, że wynika to z ograniczeń objętości komentarza do artykułów.

W drugim rozdziale komentarza doktorantka pokrótce opisuje i dyskutuje wyniki uzyskane w poszczególnych opublikowanych pracach. Podoba mi się tutaj rysunek z diagramem przedstawiającym materiały i adsorbaty badane w poszczególnych publikacjach (Rys. 6), ułatwia on znacznie orientację w rozdziale z wynikami.

Publikacja D.I: Dotyczy adsorpcji wody w idealnych i zdefektowanych materiałach UiO-66. Głównym celem było skonfrontowanie doświadczalnie zmierzonych izoterm adsorpcji z izotermami obliczonymi na podstawie symulacji Monte Carlo. Doktorantka przetestowała szereg pól siłowych dla materiału oraz dla wody. Okazało się, żadna z dostępnych parametryzacji nie pozwala na ilościowe odtworzenie wyników eksperymentów. W związku z tym, przeprowadzono serie symulacji z przeskalowanymi ładunkami w polu siłowym dla UiO-

66. Dzięki temu, doktorantka znalazła optymalne wartości parametrów, prowadzące do bardzo dobrej zgodności izoterm. Oceniam to za jedno z głównych i bardzo wartościowych efektów doktoratu. Wyprowadzone pole siłowe wykorzystane zostało następnie do wyjaśnienia roli poszczególnych centrów adsorpcyjnych w procesie adsorpcji.

Publikacja D.II: W pracy tej doktorantka użyła zoptymalizowane pole siłowe do badania adsorpcji wody w modyfikowanych materiałach UiO-66. Skupiła się tutaj na wpływie obecności podstawników o różnych właściwościach chemicznych ($-NH_2$, $-NO_2$, $-Br$) na zmiany pojemności sorpcyjnej obserwowane w eksperymentach. Do modelowania podstawionych struktur użyto metod chemii kwantowej, natomiast wpływ poszczególnych grup został wyjaśniony na podstawie analizy oddziaływań cząsteczek wody z poszczególnymi centrami w symulacjach Monte Carlo.

Publikacja D.III: Uprzednio przetestowana metodologia symulacyjna została tutaj użyta do analizy bardziej złożonych procesów adsorpcyjnych, mianowicie koadsorpcji oraz adsorpcji sekwencyjnej. Motywacją był fakt, że obecność jednego adsorbentu może poprawić własności materiału przy adsorpcji kolejnych substancji. Doktorantka badała materiały UiO-66 w zastosowaniu do adsorpcji dwutlenku węgla, oraz rolę wody i metanolu jako współadsorbentów. Ciekawym wynikiem na poziomie molekularnym było odkrycie, że koadsorbująca woda, poprzez oddziaływania kulombowskie, przekształca klatki oktaedryczne w materiale czyniąc je korzystnymi dla adsorpcji dwutlenku węgla.

Publikacja D.IV: Podobnie do poprzedniej pracy, zbadana została tutaj adsorpcja dwu substancji, w tym przypadku preadsorpcja wody i jej wpływ na adsorpcje lotnych związków organicznych na przykładzie toluenu. Doktorantka przeskalała tutaj pole siłowe materiału (parametry potencjału Lennarda-Jones'a), które początkowo niedoszacowywało oddziaływania w układzie. Następnie przeprowadziła szczegółową analizę rozmieszczenia adsorbentów w klatkach materiału, wyjaśniając mechanizm adsorpcji i wpływ preadsorbentu.

Publikacja D.V: Doświadczenie zdobyte w poprzednich pracach pozwoliło przeprowadzić kompleksowe badania na temat wpływu polarności cząsteczek adsorbentu na mechanizm adsorpcji w materiałach UiO-66. Wykorzystano zarówno symulacje Monte Carlo, jak i obliczenia DFT, porównując je z wynikami doświadczalnymi. Ważnym aspektem było tutaj testowanie pola siłowego dla szerszej klasy cząsteczek, w tym problematyczny przypadek cząsteczek niepolarnych posiadających moment kwadrupolowy. Przeprowadzone badania pozwoliły na szczegółowy opis procesu adsorpcji, m.in. roli polarności adsorbentu na jego lokalizację na różnych centrach adsorpcyjnych w materiale. Publikacja ta i uzyskane wyniki stanowią pewnego rodzaju podsumowanie badań przeprowadzonych w doktoracie.

Chciałbym podkreślić i docenić, że opis wszystkich wyników jest bardzo klarowny a jednocześnie zwięzły. Rysunki dobrze uzupełniają i wyjaśniają tekst. Doktorantka zamieściła też krótkie, kilkuzdaniowe podsumowania ułatwiające zrozumienie wyników.

Ostatnią część komentarza stanowią jednostronicowe podsumowanie głównych osiągnięć, spis literatury obejmujący 141 pozycji oraz spis publikacji i wystąpień konferencyjnych doktorantki.

3. Ocena redakcji pracy.

Komentarz do publikacji napisany został w języku polskim. Od strony językowej pracę oceniam bardzo dobrze. Nie rzuciły mi się w oczy żadne literówki czy inne drobne błędy. Doktorantka unika żargonu poza kilkoma mniej ważnymi sformułowaniami. Praca prezentuje też wysoki poziom od strony typograficznej. Dysertacja ma dobry układ, tekst komentarza jest klarowny, rysunki, tabele, podpisy są przejrzyste i dobrze zrozumiałe. Spis literatury jest dobrze sformatowany, doceniam zamieszczenie tytułów przy każdej publikacji.

4. Usterki rozprawy.

W recenzowanej rozprawie znalazłem jedynie drobne niedociągnięcia czy błędy, które wymieniam z obowiązku recenzenta, ale nie mają one wpływu na moją wysoką ocenę pracy:

- a) Nie do końca zgadzam się z oceną roli ładunków w polu siłowym dla cząsteczek niepolarnych (na przykład w opisie na str. 20 i 48).
- b) Niezbyt precyzyjne jest sformułowanie o podobnej naturze problemów z dalekozasięgowością oddziaływań elektrostatycznych i van der Waalsa. Oddziaływania te wygasają w zupełnie inny sposób i inne są metody radzenia sobie z nimi na większych odległościach (metody oparte na sumie Ewalda vs odcięcie z korekcją dyspersyjną).
- c) Błąd w zapisie odległości w równaniu 3.12.
- d) W opisie zespołu statystycznego NVT doktorantka podaje, że używa się go w symulacjach MD do obliczania współczynnika dyfuzji. Takie użycie, mimo że spotykane w literaturze, jest nieprawidłowe, gdyż termostat zaburza dynamikę cząsteczek, a tym samym wpływa na współczynnik dyfuzji

5. Tematy do dyskusji.

1. Na stronie 48 doktorantka pisze, że dla cząsteczek niepolarnych można "pominąć część elektrostatyczną modelu". Jak wygląda ta kwestia na przykład dla atomów, czy też dla cząsteczek niepolarnych dwu- oraz wieloatomowych?
2. Adsorpcja i desorpcja w materiałach porowatych związana może być z barierami kinetycznymi. Czy kinetyka ma wpływ na procesy adsorpcji, desorpcji oraz koadsorpcji w badanych w pracy doktorskiej układach?

6. Wniosek końcowy.

Rozprawa doktorska "Właściwości sorpcyjne materiałów o strukturze UiO-66 – rozwinięcie metod chemii obliczeniowej i komplementarne badania eksperymentalne" przedstawiona przez panią mgr Gabrielę Jajko w formie cyklu publikacji z komentarzem stanowi znaczący i bogaty wkład w dziedzinie chemii i fizykochemii materiałów porowatych. Doktorantka przeprowadziła obszerne badania pozwalające na zrozumienie zachodzących w takich materiałach procesów adsorpcyjnych dla wielu adsorbentów z uwzględnieniem modyfikacji struktury materiału. Ważnym wkładem doktorantki jest wyjaśnienie procesów obserwowanych makroskopowo na poziomie cząsteczkowym, uzyskane dzięki wykorzystaniu metod doświadczalnych razem z technikami symulacji molekularnych. Należy też podkreślić wkład w rozwój metodologii symulacyjnej w obszarze pól siłowych materiałów porowatych oraz symulacji ko- i preadsorpcji. Uzyskane wyniki mają również wyraźny aspekt i potencjał praktyczny.

Nie mam wątpliwości, że oceniana rozprawa odpowiada tak ustawowym jak i zwyczajowym wymaganiom stawianym rozprawom na stopień doktora nauk chemicznych. Dysertacja spełnia zatem wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim określone Ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.). Dlatego też składam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie pani mgr Gabrieli Jajko do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Z uwagi na bardzo bogaty dorobek publikacyjny, wnioskuję również o wyróżnienie pracy.



prof. dr hab. Łukasz Ćwiklik