

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Moniki Jadwigi Kaji:

## Zastosowanie modelu hantli w badaniach właściwości fizykochemicznych i strukturalnych układów homo- i heterogenicznych metodą Monte Carlo

przygotowana przez dra hab. Janusza Stafieja, profesora ndzw. w Instytucie Chemii Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie.

Praca doktorska Pani mgr Moniki Jadwigi Kaji p.t. "Zastosowanie modelu hantli w badaniach właściwości fizykochemicznych i strukturalnych układów homo- i heterogenicznych metodą Monte Carlo" liczy 130 stron łącznie ze spisem treści, podsumowaniami w językach polskim i angielskim oraz bibliografią. Zasadnicze części pracy to: I. "Wstęp", II. "Przegląd literaturowy", III. "Cel pracy", IV. "Model i metoda" oraz V. "Wyniki".

Taki układ treści uważam za trochę niezgrabny. Oczekiwałbym, że czytelnik pozna cel pracy zaraz na wstępie, przez co lepiej zrozumie przegląd literaturowy. Rozdział III. Cel pracy nie opiera się w wyraźny sposób na przeglądzie literaturowym i nie zawiera żadnych odniesień do literatury, zatem łatwo byłoby go zamieścić we wstępie.

Wstęp zawiera krótki przegląd pojęć i literatury dotyczących (PWE) podwójnej warstwy elektrycznej. Pierwsze zdanie "Przyłożenie różnicy potencjałów do granicy faz elektroda | elektrolit powoduje powstanie obszaru nazywanego podwójną warstwą elektryczną (PWE) " jest trochę mylące. PWE powstaje na granicy pomiędzy fazami przewodzącymi również bez przykładania różnicy potencjałów. Autorka pisze we wstępie dalej: "Teoria GCS przewiduje paraboliczny kształt krzywej elektrycznej pojemności różniczkowej  $C_d$  z minimum w potencjale zerowego ładunku." Wykres pojemności różniczkowej w teorii GC od gęstości ładunku jest gałęzią hiperboli [x1] i jest metaforą nazwanie go parabolicznym. Opisany przez autorkę proces inwersji kształtu krzywej pojemności różniczkowej i wpływ asymetrii jonów przewiduje również praca [x.1] mojego współautorstwa. Dalej czytamy "Ciekawym modelem opracowywanym w latach 80 przez Schmicklera [19] w latach 80 jest model żelowy (ang. Jellium)". Identyczny w treści fizycznej model został opracowany i kilka miesięcy wcześniej opublikowany przez J.P. Badiali, M.L. Rosinberga i J. Goodismana i później dalej rozwijany przez S. Amokrane'a [x2, x3].

W Przeglądzie literaturowym (część II.) autorka zaznajamia czytelnika z literaturą dotyczącą modeli elektrolitu na poziomie opisu MacMillana-Meyera stosując gruboziarnowany model jonów. W niektórych przypadkach cytowane prace zdają się wychodzić poza poziom opisu McMillana-Meyera traktując rozpuszczalnik, jak twarde kule zanurzone w ośrodku dielektrycznym o stałej dielektrycznej rozpuszczalnika. Jest to tak zwany solvent primitive model (SPM) w przeciwieństwie do PM – prymitywnego modelu elektrolitu, gdzie pominięcie jawnej roli rozpuszczalnika znajduje uzasadnienie w teorii McMillana-Meyera. W tym przeglądzie literaturowym brakuje mi odniesienia do innych, bardziej drobnoziarnowanych poziomów opisu t.j. Borna-Oppenheimera czy Car-Parinello. Pojawia się pytanie, czy autorka wie lub zakłada, że obrany poziom opisu jest poprawny i wystarczający dla celów pracy? Dlaczego warto zajmować się tym poziomem opisu, podczas gdy, metody mniej zgrubne już istnieją i są stosowane?

Rozdział III. "Cel pracy" wbrew tytułowi nie zawiera jednoznacznie sformułowanego i uzasadnionego celu pracy. Zawiera natomiast wykaz układów modelowych, które autorka wybrała, aby przeprowadziła symulacje stosując model hantli i twardych sfer dla jonów i/lub rozpuszczalnika. Mogę uznać, że te układy, poza autorką, nie były wcześniej opracowane i celem pracy jest przeprowadzenie badań nad nimi, tak aby uzyskać obraz wpływu wprowadzonych modyfikacji modelu elektrolitu na ich właściwości i odnieść je do już znanych układów. Zatem opracowanie tych układów i uzyskanie dla nich nowych danych jest zarówno celem pracy jak i oryginalnym wkładem autorki do



wiedzy o fizykochemii układów jonowych na założonym poziomie opisu.

Rozdział IV "Model i metoda" przynosi więcej szczegółów, co do stosowanego modelu jonów i rozpuszczalnika. W dużej części przedstawione interfejsy graficzne i nazwy przyjęte dla stosowanych programów, szczegółowy opis wejścia i wyjścia, przykładowe wydruki mogłyby być pominięte, gdyż mają zupełnie drugorzędne znaczenie dla przedstawionych problemów. Tym bardziej, że autorka nie przedstawia zbyt dokładnie algorytmu i metodyki obliczeń. Brakuje mi elementarnej dyskusji nad dokładnością obliczeń, zależnością wyników od rozmiaru boks symulacyjnego, powtarzalnością. Czytelnik zmuszony jest przyjąć, że dokładność jest lepsza niż, rozmiar linii na rysunku. Rysunki 11 i 13 w tej części pracy są bardzo słabej jakości i ledwie widoczne w dostarczonym mi egzemplarzu.

W rozdziale V. "Wyniki" autorka przedstawia wyniki symulacji numerycznych dla układów wyszczególnionych w rozdziale III "Cel pracy". Pierwszym modelowym układem, który autorka omawia, jest homogeniczny roztwór elektrolitu. Autorka porównuje ze sobą trzy modele elektrolitu. Pierwszy model przedstawia kation, jako dwie stykne kule (hantle) – jedna neutralna, druga dodatnio naładowana. Anion reprezentuje przeciwnie naładowana kula, rozpuszczalnik – jednorodny ośrodek o stałej dielektrycznej wody. Średnice wszystkich kul są jednakowe. Drugi model (RPM+SPM) zakłada, że roztwór zawiera trzy składniki pod postacią trzech wymienionych kul. Tym razem, położeń kuli dodatniej i neutralnej nie wiąże warunek styczności. Wreszcie trzeci model, PM, przedstawia kation jako kulę o objętości i ładunku kationu z pierwszego modelu a anion pozostaje taki, jak w pierwszych dwóch modelach (PM). Zestawienie wyników dla funkcji rozkładu radialnego jest pouczające. Dla stężenia 1M funkcje  $g_{+-}(r)$  i  $g_{-}(r)$  słabo zależą od modelu. Natomiast funkcje  $g_{00}(r)$ ,  $g_{0+}(r)$ ,  $g_{0-}(r)$  identyczne w przypadku modelu RPM+SPM wyraźnie różnicują się w przypadku hantli  $g_{0-}(r) \approx g_{0+}(r) > g_{00}(r)$ . Przedstawione wyniki dla współczynnika aktywności, który jest większy dla większego jonu i szybciej rośnie ze stężeniem są intuicyjnie poprawne. Autorka prezentuje również "zależność pojemności cieplnej  $C_v$  od stężenia", ale nie dowiadujemy się jasno, czego ta pojemność cieplna dotyczy. Czy można ją związać z wielkością mierzoną doświadczalnie? Odpowiedź jest nieoczywista i wymaga dyskusji. Jest jasne, że molowa pojemność cieplna gazów neutralnych punktowych cząsteczek lub małych twardych kul w symulacjach autorki tak, jak ona ją definiuje, musi wyjść 0 zamiast  $3R/2$ , jak należałoby przypuszczać. Jakie autorka ma zdanie na temat tej rozbieżności? Być może, lepiej byłoby przedstawić ciśnienie obliczone na podstawie symulacji, które na poziomie opisu MacMillana-Meyera ma jasną interpretację doświadczalną ciśnienia osmotycznego elektrolitu w stosunku do czystego rozpuszczalnika i, co ważne, jest to wielkość bezpośrednio mierzalna.

Drugim układem omawianym przez autorkę jest granica faz między sztywną ścianą a gazem/roztworem nienaładowanych hantli. W zasadzie nie mam zastrzeżeń do tej części pracy. Wyniki są ciekawe i wartościowe, szczególnie zjawisko desorpcji hantli z powierzchni dla niskich wartości stężenia hantli w układzie. Rozumiem, że z przyczyn obiektywnych nie udało się rozstrzygnąć problemu orientacji symetrycznych hantli przy ścianie, gdyż zależy ona od stężenia hantli w układzie. Korci mnie, by zasugerować inny sposób przedstawienia danych na rysunkach 24, 29 może 30. Chodzi o to, że fizycznie nieistotny jest sposób oznaczenia kul. Układ "2-1" jest w pełni równoważny "1-2" a stosunek średnic kul  $d_2/d_1$  powinien dać to samo, co  $d_1/d_2$ . Żeby to uwidocznić, należy zastosować wielkość nieczułą na tę zamianę np.:  $d_{eff} = d_1 d_2 / (d_1 + d_2)$ ,  $a_{eff} = (d_1^2 + d_2^2) / d_1 d_2, \dots$

Wreszcie w ostatnim rozdziale autorka zasypuje czytelnika olbrzymią ilością wyników dotyczących naładowanych dodatnio kationów, gdzie dodatni ładunek zlokalizowany w umownej głowie, jednej z kul hantli dolepionej do drugiej neutralnej kuli – ogona. Nie mam zasadniczych zastrzeżeń do tej części pracy. Zastrzeżenie mniejszego kalibru dotyczy możliwości skrócenia, czy zmniejszenia ilości prezentowanego materiału na rzecz najciekawszych czy najdobitniejszych przykładów. Można by pominąć część danych, które są od siebie zależne. Np. pojemność różniczkowa w funkcji gęstości ładunku niesie tę samą informację termodynamiczną, co potencjał elektrody w funkcji gęstości ładunku i można poprzestać na przedstawieniu zależności pojemności różniczkowej, które czytelniej uwidacznia procesy zachodzące na powierzchni. Z przyjemnością stwierdzam, że



wykresy 46, 61, 63, 79 pojemności różniczkowej od gęstości ładunku żywo przypominają wykresy, które uzyskaliśmy 20 lat temu z bardzo prostego modelu uzupełniającego teorię GC o oddziaływania międzyjonowe.

Mimo szeregu krytycznych uwag, do których mnie zobowiązuje moja rola recenzenta, wysoko oceniam ogromną i oryginalną pracę wykonaną przez doktorantkę. Niezależnie od mojej opinii, wyniki jej pracy znalazły uznanie recenzentów czasopism międzynarodowych w przypadku 7 prac współautorstwa doktorantki. Błędów i uchybień nie sposób się ustrzec przy ogromnym materiale badawczym przedstawionym w rozprawie. Stwierdzam, że praca w pełni spełnia wymogi "Ustawy z dnia 14 marca 2013 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki". Wnoszę o dopuszczenie doktorantki Pani mgr Moniki Jadwigi Kaji do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

x1. New theoretical description of electrified interfaces

By: Stafiej, J; Ekok, A; Borkowska, Z; et al.

JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-FARADAY TRANSACTIONS Volume: 92 Issue: 20 Pages: 3677-3682

Published: OCT 21 1996

x2. THEORETICAL CALCULATIONS OF THE METAL CONTRIBUTION TO THE CAPACITY OF IDEALLY POLARIZABLE ELECTRODE

By: ROSINBERG, ML; BADIALI, JP; GOODISMAN, J

JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY Volume: 129 Issue: 3 Pages: C138-C138 Published: 1982

x3. A NEW ANALYSIS OF THE DIFFERENTIAL CAPACITANCE OF AN IDEALLY POLARIZED ELECTRODE

By: AMOKRANE, S; BADIALI, JP

JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY Volume: 266 Issue: 1 Pages: 21-35 Published: JUL 10 1989

Warszawa, dnia 23 stycznia 2016.

Janusz Stafiej

