



MARIA CURIE-SKŁODOWSKA UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY

DEPARTMENT FOR THE MODELLING OF PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES

ul. Gliniana 33
20-614 Lublin

Phone (+48) 815242251 139
Fax (+48) 815333348

Prof. dr hab. Stefan Sokołowski
e-mail: stefan.sokolowski@gmail.com
<http://zmpfch.umcs.lublin.pl/>

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ MGR M. KAJI, ZATYTUŁOWANEJ
„Zastosowanie modelu hantli w badaniach właściwości fizykochemicznych
i strukturalnych układów homo- i heterogenicznych metodą Monte Carlo”

Praca doktorska to 125 stron tekstu, podzielonego na 6 rozdziałów. Pracę uzupełnia krótkie omówienie najważniejszych wyników w języku angielskim. Spis literatury zawiera 111 pozycji, spośród których współautorem siedmiu publikacji jest mgr M. Kaja. Publikacje M. Kaji są ściśle związane z badaniami przeprowadzonymi w ramach doktoratu.

Rozdział pierwszy, zatytułowany „Wstęp” przedstawia krótki rys historyczny teorii podwójnej warstwy elektrycznej (PWE). W rozdziale drugim („Przegląd literaturowy”) omówiono kolejno opublikowane prace na temat: prostych modeli elektrolitu, zaawansowanych modeli elektrolitu oraz symulacji komputerowych.

Przedstawiając proste modele elektrolitu Autorka opisała tzw. Restricted Primitive Model (rozmiary kationów i anionów są takie same) oraz Primitive Model (rozmiary kationów i anionów są różne). W obu powyższych modelach nie uwzględnia się w sposób jawny obecności cząsteczek rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik jest traktowany jako continuum o zadanej przenikalności dielektrycznej. Zmiana wartości przenikalności dielektrycznej oznacza osłabienie (lub wzmocnienie) oddziaływań między jonami. Następnie krótko omówione zostały modele, w których uwzględnia się w układzie obecność cząsteczek rozpuszczalnika. Rozdział II kończy wzmianka o „bardziej realistycznych modelach” (np. wody). Istotnie, w ostatnich kilkunastu latach opublikowano bardzo wiele prac na temat zastosowania metod symulacji komputerowych (przede wszystkim dynamiki molekularnej) do badań właściwości termodynamicznych, elektrycznych, dynamicznych i strukturalnych roztworów elektrolitów. W pracach tych symulowano nie tylko roztwory wodne, ale też alkoholowe, roztwory zawierające cząsteczki wody i cząsteczki organiczne (np. DME czy DMSO), itp. Myślę, że wzmiankując o wodzie jako rozpuszczalniku należałoby zacytować

prace Carlosa Vegi, w których zaproponowano najlepsze chyba pole siłowe do opisu oddziaływań między cząsteczkami wody (tzw. model TIP4P/2005, por. http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/TIP4P/2005_model_of_water). Prawdopodobnym (zgaduję) celem rozdziału II.2 jest uzasadnienie zastosowania przez Autorkę modelu hantli. W szczególności dyskutowane są prace mające na celu odtworzenie kształtu krzywych pojemności różniczkowej warstwy podwójnej.

Rozdział II.3 poświęcony jest opisowi metod symulacji komputerowych. Przedstawiono kolejno metodę dynamiki molekularnej oraz wspomniano o różnych algorytmach termostatowania układów. Kolejno dyskutowane są metody Monte Carlo w różnych zespołach statystycznych. Omówiono też metody wyznaczania potencjału chemicznego. Opisywane przez Autorkę metody symulacji komputerowych dotyczą w istocie układów z oddziaływaniami krótkiego zasięgu. Problemy związane z poprawnym sumowaniem oddziaływań dalekiego zasięgu (np. między jonami, dipolami) opisano w rozdziale IV (str. 37).

W rozdziałach I i II znalazłem niefortunne zdania. Dla przykładu: rozdział pierwszy kończy niepoprawne gramatycznie stwierdzenie: „*Badania, w których wykorzystano rozbudowany model jonu, jakim są hantle, jest szczególnie obszarem moich zainteresowań.*”. Dalej, na stronie 15 mamy niezgrabne sformułowanie: „*Model cząsteczki rozpuszczalnika można rozwinąć przez zastosowanie bardziej realistycznych modeli, jak np. cząsteczki wody [38].*” Na tej samej stronie stwierdzenie: „*Są to modele zbudowane ze wzajemnie oddziałujących ze sobą punktów.*” jest nieprecyzyjne, bowiem „punktowość” dotyczy jedynie oddziaływań elektrostatycznych. Zdań dla mnie niezręcznych lub nieprecyzyjnych jest w rozdziałach wstępnych więcej.

Przy przedstawieniu metod symulacji komputerowych Autorka pominęła nowsze prace, oparte na jednoczesnym symulowaniu wielu replik badanego układu oraz „wymianie konfiguracji” między replikami (tzw. „parallel tempering” – również w dynamice molekularnej, jak też „hyper-parallel tempering”). Oczywiście, Autorka mogła dokonać takiego, a nie innego wyboru - wspomniane algorytmy znajdują zastosowania przede wszystkim w badaniach przemian fazowych. Jednak metoda hyper-parallel tempering była również stosowana (przez J.J. de Pablo i wsp.) do opisu właściwości termodynamicznych płynów jonowych. Przy opisie metod wyznaczania potencjału chemicznego można by było wspomnieć o problemach „klasycznej” metody Widoma w przypadku układów o dużej gęstości i sposobach ich rozwiązania (M. Borówko i wsp., J. Chem. Phys. **112**, 2315 (2000)), jak też o „metodzie osmotycznej” Rowley’a (która znalazła również zastosowanie w symulacjach Monte Carlo płynów chemicznie reagujących, por. Mol. Phys. **92**, 949 (1997)). Z kolei w omówieniu metody Monte Carlo w zespole mikrokanonicznym brakuje mi wzmianki, że przedstawiony opis znany jest jako algorytm Creutz’a.

Cele badań przeprowadzonych w ramach dysertacji przedstawione zostały w rozdziale III. Autorka zastosowała model hantli do opisu zarówno układów jednorodnych (objętościowych), jak i niejednorodnych. W przypadku układów jednorodnych hantle były jednym z rodzajów jonów, badano też dwa rodzaje układów niejednorodnych:

1. pozbawione ładunku hantle w kontakcie z planarną, sztywną ścianą, oraz
2. elektrolit zawierający hantle o ładunku dodatnim w kontakcie z płaską elektrodą.

Rozdziały IV-1, IV-2 oraz IV-3 zawierają szczegółowe przedstawienie modeli stosowanych w badaniach, jak też opisy programów numerycznych, użytych do badania układów jednorodnych (IV-1) i niejednorodnych (IV-2 oraz IV-3). Programy te napisane zostały przez Autorkę. Dyskusję bogato zilustrowano przykładami arkuszy danych wejściowych i wyników.

Podstawowa część rozprawy doktorskiej to rozdział V. Przedstawiono w nim zasadnicze, najbardziej interesujące wyniki (przypuszczam, że obliczenia Autorki były znacznie obszerniejsze i że duża część wyników symulacji nie została w dysertacji przedstawiona).

Wyniki dla jednorodnego (+1:-1) układu elektrolitu zawierającego hantle przedstawiono w rozdziale IV-1. Obliczenia przeprowadzono w temperaturze $T = 298,15$ K dla wielu stężeń z zakresu od 0,01 M do 3,24 M. Porównano je z wynikami dla dwóch modeli elektrolitów, zawierających jedynie cząsteczki sferyczne. W modelu pierwszym założono, że „głowa” (posiadająca ładunek elektryczny) i „ogon” (część hantli bez ładunku elektrycznego) zostają rozdzielone. W konsekwencji rozważany model sprowadza się do tzw. „Restricted Primitive Model” w prymitywnym rozpuszczalniku. W drugim przypadku „ogon” hantli zostaje pominięty, a średnica „głowy” powiększona tak, aby jej objętość była równa objętości całej hantli. Wyznaczono radialne funkcje rozkładu, zależności indywidualnych i średnich współczynników aktywności od stężenia oraz średniej energii potencjalnej i pojemności cieplnej od stężenia. Dyskutowano podobieństwa i różnice pomiędzy wynikami dla trzech powyższych modeli. Nie mam zastrzeżeń do opisu i wniosków Autorki zawartych w tym rozdziale. Uwaga techniczna dotyczy zamieszczonych rysunków: w niektórych przypadkach (np. rys. 17) można było „rozciągnąć” oś y, aby omawiane różnice były bardziej widoczne. Ponadto, dla potwierdzenia przedstawionych wniosków, można było, na podstawie wygenerowanych konfiguracji, wyznaczyć wartości jednego-dwóch pierwszych współczynników rozwinięcia dwucząsteczkowej funkcji korelacji w szereg harmonik sferycznych.

Rozdział IV-2 zestawia wyniki dla układów sztywna ściana – hantle pozbawione ładunku elektrycznego. Autorka skoncentrowała się na badaniu struktury szeregu układów, różniących się między sobą stosunkiem średnic atomów tworzących cząsteczkę dwuatomową. Symulacje gęstości lokalnych przeprowadzono dla dwu układów odniesienia do opisu orientacji hantli: w pierwszym przypadku początek układu umieszczony był na jednym z atomów (o numerze 1) hantli, w drugim – na środku wiązania między atomami. Wyniki tego rozdziału opublikowano w pracy [99].

Autorka symulowała układy niejednorodnych płynów hantli jedynie w obszarze niewielkiej zredukowanej gęstości, $\rho^* \leq 0.3$ (rozumiem, że wybór gęstości wynikał z chęci porównania otrzymanych tu wyników z wynikami dla układów roztworów elektrolitów). Chciałbym też zauważyć, że porównując swoje wyniki z wynikami Labika i współpracowników [47], Autorka powinna podkreślić, że symulacje Labika i wsp. przeprowadzone zostały dla dimerów o długości wiązania krótszej niż d_1 ($L=0,6d_1$).

Badania struktury i właściwości elektrycznych warstwy podwójnej przedstawiono w rozdziale VI-3. W części VI-3.1 dyskutowano wyniki dla układu, zwanego przez Autorkę „układem podstawowym”, ponieważ jest on odniesieniem dla kolejno badanych, bardziej skomplikowanych układów. Układ podstawowy to +1:-1 elektrolit o identycznych średnicach kul tworzących hantle oraz sferyczne aniony. Ładunek dodatni umieszczono na jednym z atomów hantli (atom ten to „głowa”), drugi jej atom („ogon”) jest elektrycznie obojętny. Płyn jest w kontakcie z płaską, niepolaryzowaną elektrodą. Badano różne stężenia (gęstości) płynu i różne ładunki powierzchniowe elektrody. Założono stałość przenikalności dielektrycznej w układzie oraz stałość temperatury. Dyskutowano zmiany struktury (gęstości lokalnych, orientacji hantli) roztworu oraz pojemności różniczkowej warstwy podwójnej wraz ze zmianami gęstości oraz gęstości powierzchniowej ładunku elektrody. W oparciu o profile ładunku wyznaczono przebieg średniego potencjału elektrostatycznego w funkcji odległości od elektrody. Niestety, Autorka nie podała szczegółów algorytmu całkowania równania Poissona (w postaci po całkowaniu, z odpowiednimi warunkami brzegowymi, przedstawia go równanie (41)), zwłaszcza informacji o sposobie traktowania nieciągłości profili ładunku w punkcie $x/d_1=0,5$.

Rozdział IV-3.1 zamyka interesująca dyskusja zmian kształtu krzywych opisujących zależność pojemności różniczkowej warstwy podwójnej od ładunku powierzchniowego elektrody wraz ze zmianami stężenia elektrolitu. Wyniki przedstawione w tym rozdziale opublikowane zostały w pracy [103].

Badania podwójnej warstwy elektrycznej dla modelu elektrolitu geometrycznie identycznego z modelem dyskutowanym w rozdziale IV-3.1, lecz w którym liczby ładunkowe były równe kolejno +2:-2, +2:-1 oraz +1:-2 przedstawiono w rozdziale IV-3.2. Chciałbym zauważyć, że układ (jednorodny) +2:-2 jest w istocie identyczny z układem +1:-1 w znacznie (czterokrotnie) niższej temperaturze. Wyniki zawarte w tym rozdziale opublikowane były w pracach 105,106,107 i 108. Na licznych wykresach przedstawiono i przedyskutowano profile gęstości, wartości średnie $\cos(\theta)$ oraz kąta między osią dimeru a prostą prostopadłą do powierzchni elektrody. Obliczenia przeprowadzono dla szeregu stężeń elektrolitu oraz wartości ładunku powierzchniowego elektrody. W oparciu o funkcje rozkładu ładunku wyznaczono wartości średniego potencjału elektrostatycznego w funkcji odległości od elektrody. Badano też zjawiska „charge inversion” i „charge reversal”. Ponadto w oparciu o znajomość zależności potencjału elektrostatycznego na elektrodzie i ładunku powierzchniowego elektrody wyznaczono pojemności różniczkowe warstwy podwójnej. Wyniki omówione w tym rozdziale są interesujące. Autorka przeprowadziła liczne symulacje dla wielu układów różniących się między sobą stosunkiem ładunków jonów, wielkością ładunku elektrody i stężeniem elektrolitu.

Stosując model hantli do opisu niejednorodnych elektrolitów Autorka nie ograniczyła się do przypadków, w których średnice atomów tworzących hantle są identyczne. W rozdziale IV-3.3 przedstawiono wyniki dla układów różniących się między sobą średnicą „ogona” hantli (atom pozbawiony ładunku elektrycznego). Średnica „głowy” hantli (kation) była stałą i równa średnicy sferycznego anionu. Schemat przeprowadzonych symulacji był podobny jak w rozdziałach poprzednich: wyznaczenie profili

gęstości, zbadanie orientacji cząsteczek, obliczenie potencjału elektrostatycznego i pojemności różniczkowej warstwy podwójnej. Symulacje wykazały, że wzrost średnicy ogona hamuje rotację hantli przy powierzchni elektrody, stabilizuje jej prostopadłą orientację oraz obniża pojemność różniczkową do tego stopnia, że zanika maksimum położone przy ujemnych ładunkach elektrody. Krzywa posiadająca dwa maksima przekształca się w krzywą z jednym maksimum. Uzyskane wyniki są interesujące, byłyby jeszcze bardziej, gdyby Autorka rozważyła przypadki, gdy średnica „ogona” hantli jest stała i równa średnicy anionu, zaś średnica „głowy” (kationu) zmienia się.

W rozdziałach IV-3.4 oraz IV-3.5 badano przypadki, gdy atomy tworzące hantle „pokrywają się”. Model użyty w rozdziale IV-3.4 zakłada, że średnice „głowy” i „ogona” są takie same i równe d , a długość wiązania dimeru wynosi $d_f=(1-\alpha)d$, gdzie α jest parametrem (gdy $\alpha=0$, nie ma fuzji, zaś dla $\alpha=1$ fuzja jest pełna). Wyniki rozdziału IV-3.4 opublikowano w pracy 111. Z kolei w rozdziale IV-3.5 rozważono model hantli w przypadku gdy zaszła fuzja nieskończenie małej „głowy” (kationu) z ogonem hantli. Rozważany przypadek to model sferycznego kationu z niecentrycznie umieszczonym ładunkiem wewnątrz kuli.

Przeprowadzone przez Autorkę symulacje wykazały, że fuzja kul tworzących hantle prowadzi do stopniowego zaniku preferencji orientacyjnej. Zwiększenie fuzji powoduje wzrost pojemności różniczkowej warstwy podwójnej. Najmniejszy wzrost pojemności obserwowany jest dla małych stopni fuzji. W przypadku niecentrycznie umieszczonego ładunku gęstości lokalne kationów przy naładowanej elektrodzie posiadają „zaokrąglone maksimum”. Autorka stwierdza także: „*Ze wzrostem przesunięcia ładunku maksimum [...] (to) przesuwa (się) w kierunku powierzchni elektrody. Wartość odległości kontaktowej maleje*”. Istotnie, zmiany te obserwujemy na rysunku 81, ale czy, w pewnym stopniu, nie są one wynikiem wyboru układu współrzędnych? Gdyby gęstości lokalne wyznaczano względem środka kuli tworzącej kation z ładunkiem umieszczonym poza jego środkiem, to nie obserwowalibyśmy ani przesunięć, ani „zaokrągleń” maksimum.

Wyniki przedstawione w dysertacji uważam za interesujące i znaczące. Ich większość została opublikowana w pismach indeksowanych przez Web of Science, co dowodzi ich nowości (i wartości) naukowej. Na koniec chciałbym postawić dwa problemy, wiążące się z tematyką dysertacji. Problem pierwszy dotyczy tzw. „potencjału zerowego ładunku” (ang. point of zero charge, PZC). Wiemy, że gdy jony są różnej wielkości (w istocie wystarczy, aby najmniejsza odległość na jaką mogą się one zbliżyć do powierzchni, tzw. „distance of the closest approach” była różna dla anionów i kationów), to potencjał elektrostatyczny na powierzchni wyznaczony dla $\sigma=0$ jest różny od zera, $\Psi_{PZC} \neq 0$. Oczywiście, dla „klasycznego RPM” potencjał ten jest równy zeru. W przypadku hantli, „efektywna” średnica kationu jest intuicyjnie większa niż średnica anionów. Jasne, że określenie „efektywna średnica” jest nieprecyzyjne i różne metody mogłyby zostać zaproponowane w celu zastąpienia hantli przez „efektywną kulę”. W przypadku układów zawierających cząsteczki łańcuchowe obliczenia teoretyczne wskazują, że $\Psi_{PZC} \neq 0$ (J. Chem. Phys. 128, 024907 (2008); 138, 204715 (2013)). Oczywiście, że modele rozważane w przytoczonych pracach są inne niż modele badane przez Autorkę, ale hantla – to „krótki łańcuch”.

Wielkość Ψ_{PZC} wyznaczona w powyższych pracach jest niewielka. Chciałbym poznać opinię Autorki czy w przypadku badanych przez nią układów $\Psi_{PZC}=0$, czy też Ψ_{PZC} różni się, bardzo niewiele, ale różni się od zera.

Drugim problemem jest założenie stałości przenikalności dielektrycznej w całym układzie (łącznie z elektrodą). Jestem świadom, że ogromna większość opublikowanych prac teoretycznych i symulacyjnych opiera się na powyższym założeniu. Jednak istnieją prace, zazwyczaj oparte na klasycznej teorii Landau-Lifschitza, w których założenie stałości przenikalności dielektrycznej (również w roztworze elektrolitu kontaktującym się z elektrodą) jest odrzucane. Przykładem są publikacje J.-P. Hansena i A. Oleksy, J. Chem. 132, 204702 (2010); również prace w Molecular Physics, w przypadku symulacji mamy prace A. Kornysheva. Tak więc z jednej strony staramy się stworzyć bardziej realistyczny model jonów, z drugiej – nadal zachowujemy istotne przybliżenia. Nie oczekuję od Autorki odpowiedzi na pytanie który efekt: dokładniejsze modelowanie jonów czy dokładniejsze opisanie zmian przenikalności dielektrycznej w układzie (tj. oddziaływań między jonami) jest istotniejszy – sam tej odpowiedzi nie znam, jednak chciałbym usłyszeć Jej opinię.

Oceniam, że rozprawa doktorska stanowi rozwiązanie oryginalnego zagadnienia naukowego oraz potwierdza, że Doktorant posiada ogólną wiedzę teoretyczną i umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Rozprawa jest opracowana na dobrym poziomie naukowym i redakcyjnym oraz wnosi wkład w rozwój wiedzy w zakresie chemii fizycznej i teoretycznej. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska autorstwa mgr Moniki Jadwigi Kaji pt.: "Zastosowanie modelu hantli w badaniach właściwości fizykochemicznych i strukturalnych układów homo-heterogenicznych metodą Monte Carlo" spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim określone w ustawie z dnia 14.03.2003 roku "O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki" (Dz.U. Nr 65, poz. 595) oraz rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15.01.2004 roku (Dz.U. Nr 15, poz. 128). W związku z tym stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie jej do publicznej obrony.

