

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Moniki Płuciennik p. t.:

“Badanie wpływu wielkości cząsteczek rozpuszczalnika na właściwości strukturalne i termodynamiczne granicy faz elektroda/elektrolit metodą Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym”

wykonanej w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu pod opieką profesora UAM, dra hab. Stanisława Lamperskiego.

Rozprawa mgr Płuciennik licząca 189 stron wydruku w formacie A4 składa się z pięciu zasadniczych części Wstęp, Część Literaturowa, Cel Pracy, Wyniki, Podsumowanie. Samo zamierzenie badawcze – określenie wpływu rozpuszczalnika na właściwości strukturalne i termodynamiczne granicy faz elektroda/elektrolit oceniam bardzo wysoko, gdyż sam znaczną część mojej pracy badawczej poświęciłem elektrolitom niewodnym na idealnie polaryzowalnej granicy faz z rtęcią i innymi metalami szlachetnymi w charakterze materiału elektrodowego. Zrozumienie wpływu rozpuszczalnika na właściwości tej granicy faz do dzisiaj pozostaje wyzwaniem i dobrze uzasadnia podjęcie tematyki rozprawy. Autorka jednak o elektrolitach w rozpuszczalnikach niewodnych prawie nie wspomina. Wynika to z koncentracji na stronie teoretyczno-obliczeniowej, w której otrzymanie przewidywań i zrozumienie niezmiernie uproszczonego modelu układu zarówno elektrolitu jak i elektrody nastęrcza ogromne trudności matematyczne i obliczeniowe, a przyjęta metoda Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym GCMC, jest metodą z wyboru badania takich modeli i testowania opisujących je teorii przybliżonych zakładając poprawność techniczną przeprowadzanych tą metodą symulacji numerycznych. W istocie rzeczy rozprawa omawia symulacje numeryczne metodą GCMC dla modelu elektrolitu zwanego prymitywnym (ang. electrolyte primitive model, PM), modelu rozpuszczalnika zwanego prymitywnym (ang. solvent primitive model, SPM) i modelu elektrody zwanego też prymitywnym (ang. primitive electrode model, PEM). Model PM traktuje jony jako punktowe ładunki umieszczone w środku nieprzenikalnych kul, a całą przestrzeń, nie wyłączając kul, wypełnia ośrodek o stałej dielektrycznej odpowiadającej stałej dielektrycznej czystego rozpuszczalnika. Model SPM do tej mieszaniny dodatnio i ujemnie naładowanych kul dorzuca kule nienaładowane imitujące do pewnego stopnia molekularną strukturę rozpuszczalnika. Model PEM pozwala kulom przebywać wyłącznie w jednej półprzestrzeni a jej brzeg – nieprzenikalna ściana może zawierać unieruchomioną, jednorodną gęstość ładunku. Oczywiście nic się nie zmieni dla jonów, jeżeli jednorodnie naładowaną płaszczyznę przesuniemy w głąb “niedozwolonej” półprzestrzeni. Autorka mimochodem wspomina o innym modelu elektrody niż PEM. Gdy półprzestrzeń “niedozwolona” zawiera materiał o innej stałej dielektrycznej niż w obszarze “dozwołonym” powstają w nim obrazy elektrostatyczne ładunków z półprzestrzeni “dozwołonej”, zwane przez autorkę odbiciami. Unikam tego określenia, gdyż tylko z kontekstu można zgadnąć, że nie chodzi tu o odbicia twardych kul od twardej powierzchni. Autorka nie wspomina o bardziej realistycznych modelach elektrod o przewodnictwie elektronowym opartych na teorii funkcjonału gęstości dla niejednorodnego gazu elektronowego. Z elektrochemicznego punktu widzenia brakuje mi we wstępie wyraźnego sformułowania zawężającego przedmiot pracy do elektrod idealnie polaryzowalnych – model PEM w zasadzie stosuje się tylko w tym przypadku. Wynika to ze skupienia uwagi autorki na połączonym modelu PM (z przypadkiem granicznym – punktowych jonów), SPM i domyślnie PEM. Nie zmienia mojej obserwacji fakt zamieszczenia w części literaturowej rozdziału poświęconego szczegółowym modelom wody. Rozdział ten pozostaje bez wyraźnego związku z prezentowanymi wynikami. Podobnie rzecz się ma z rozdziałem poświęconym statystycznej teorii pola, gdzie autorka omawia moje prace z zastosowaniem współczynników fenomenologicznych opisujących anion i kation. Prace te pomijają efekt objętości wyłączanej i pozwalają rozszerzyć teorię Debye'a – Hueckela dla punktowych ładunków uwzględniając efekt krótkozasięgowych niekulombowskich oddziaływań między

punktowymi jonami. Nie są zatem dobrym odniesieniem do zagadnienia omawianego w pracy, gdzie twarde rdzenie jonów i rozpuszczalnik odgrywają zasadniczą rolę. Tym niemniej miło mi, że zostały przez autorkę zauważone. W części dotyczącej teorii funkcjonału gęstości nie wiem czemu autorka używa określenia teoremat zamiast teoria. Autorka omawia wyczerpująco pionierskie prace nad zastosowaniem tej teorii do opisu niejednorodnych elektrolitów przy nieprzenikalnej ścianie. Myślę, że to wystarczy z punktu widzenia tematu pracy autorka ma prawo do wyboru cytowanej literatury, a w tym przedmiocie nie sposób zacytować wszystkich istotnych prac. Jednak brakuje mi odniesień do FMT (teorii miar fundamentalnych Yakova Rosenfelda, w ramach której otrzymuje się energię swobodną jako funkcjonał gęstości dla mieszaniny twardych kul o różnych promieniach.

Poza tym we Wstępie i Części Literaturowej autorka wyczerpująco i poprawnie według mojej wiedzy przedstawiła metody pozwalające otrzymać przewidywania dla interesującego ją zagadnienia, które skrótowo oznaczam PM+SPM+PEM. Jednak dopatrzyłem się usterek, które z obowiązku recenzenta powinienem wytknąć.

We wstępie autorka pisze, że “Rozwiązanie równania Ornsteina-Zernika stanowi podstawę nowoczesnych teorii. Jest to żargonowy skrót myślowy występujący również w monografiach przedmiotu. Stwierdzenie to jest o tyle niefortunne, że tego równania, samego przez się rozwiązać się nie da z podstawowej przyczyny – zawiera za dużo niewiadomych. Wiąże ono funkcję korelacji bezpośredniej z całkowitą funkcją korelacji (lub odwrotnie) i musi służyć jako jedyna definicja bezpośredniej funkcji korelacji, gdyż innych definicji praca nie podaje (np diagramatyczna lub poprzez rozwinięcie w szereg nadmiarowej energii swobodnej). W konkretnych zastosowaniach definicja ta musi wystąpić wraz z innymi związkami pomiędzy tymi funkcjami zwanymi relacjami zamknięcia (closure relations) i zawierającymi informację o fizyce układu. Ja ujął bym to tak: Podstawę wielu współczesnych teorii stanowi poszukiwanie przybliżonych relacji zamknięcia dla równania Ornsteina-Zernika, pozwalających na otrzymanie wyników analitycznych lub przeprowadzenie obliczeń numerycznych.

Nieco surowiej oceniłbym zdanie na początku strony 33. “Zarówno HNC, jak i MSA, w przeciwieństwie do MPB nie uwzględniają efektu korelacji elektrostatycznej.” Do zdania tego trudno się odnieść, nie wiedząc co autorka nazywa “efektem korelacji elektrostatycznej”. Dla punktowych jonów wszelkie efekty korelacji są elektrostatyczne. Wówczas jednak popadamy w sprzeczność, z informacją podaną we Wstępie, gdzie teoria MSA jest określana jako “uwzględniająca efekty korelacyjne między jonami”. W istocie MSA i HNC uwzględniają efekty korelacji elektrostatycznej, ale w sposób niepełny, odpowiadający klasom diagramów, które w rozwinięciu diagramatycznym funkcji korelacji zostały uwzględnione. MSA uwzględnia proste łańcuchy, HNC – łańcuchy bardziej złożone pomijając wkład od tzw bridge function. Podobnie, należy sądzić, przybliżenie MPB opisuje efekty korelacji elektrostatycznej w sposób cząstkowy. Jednak nie wiem jak się to wyraża w języku rozwinięć diagramatycznych i czy ktoś próbował tę teorię w ten sposób przedstawić.

Bardzo wartościową moim zdaniem częścią pracy jest oryginalna część poświęcona wyznaczaniu współczynników aktywności składników roztworu elektrolitu w układzie jednorodnym. Otrzymane w symulacjach wyniki poprawnie odtwarzają zarówno wyniki doświadczalne i równania empiryczne opisujące zależność współczynników aktywności od składu roztworu. Gdy czytałem tę część pracy przyszło mi do głowy, że, być może, autorka miała możliwość niezależnego sprawdzenia, czy symulacje w istocie dobrze odpowiadają układowi jednorodnemu, w którym współczynniki aktywności składników są związane równaniem Gibbsa-Duhema.

Podobnie wysoko oceniam oryginalną część pracy poświęconą strukturze obszaru przyelektrodowego. Przewidywania dotyczące wpływu rozmiaru rozpuszczalnika w SPM zostały otrzymane numerycznie przez autorkę z teorii MPB+EVT i zestawione z wynikami symulacji numerycznych metodą IGCMC. Zgodność ilościowa (a zatem jakościowa) jest znakomita, co stanowi test dokładności obu metod. Ponadto wyniki zgadzają się jakościowo z uprzednio znanymi faktami

dotyczącym mieszaniny twardych kul o różnych rozmiarach. W pewnym zakresie składu następuje tzw demiksja, rozdział mieszaniny małych i dużych kul na dwie fazy – jedna bogata w duże kule, druga w małe kule. Duże kule w otoczeniu małych efektywnie przyciągają się a na twardej ścianie występuje przedzwilżanie (prewetting) ściany fazą bogatą w duże kule. Innymi słowami, duże kule adsorbują się na twardej ścianie. Ten efekt jest czysto entropowy. Przywarcie dużych kul do siebie lub do elektrody zmniejsza objętość wyłączoną dla małych kul a przez to zwiększa całkowitą entropię układu.

W tej części pracy autorka nie ustrzegła się usterek typu edycyjnego. Zauważyłem dwie: str 104. jest " $x < 0$ ", powinno być " $0 < x < 1$ ".

str. 171 "Na rys. 82.-83. przedstawiony został przebieg funkcji rozkładu singletowego sztywnych kul obliczony ze wzoru (252)"

Numeracja wzorów kończy się na wzorze (250).

Przedstawiony z obowiązku recenzenta krytycyzm i wytknięte usterki nie zmieniają faktu, że autorka w przedstawionej rozprawie uporała się z trudnymi problemami numerycznymi, przez co rozwiązała postawione oryginalne i ambitne zagadnienie naukowe. Z tego względu uważam, że rozprawa zasługuje na wyróżnienie i stwierdzam, że spełnia warunki określone w art.13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (*Dz. U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.*), i kwalifikuje autorkę do przystąpienia do pozostałych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Janusz Stafiej

Warszawa, 4 maja 2012
Janusz Stafiej