

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Moniki Płuciennik z Wydziału Chemii UAM

Praca doktorska mgr Moniki Płuciennik „Badanie wpływu wielkości cząsteczek rozpuszczalnika na właściwości strukturalne i termodynamiczne granicy faz elektroda/elektrolit metodą Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym” wykonana pod kierunkiem prof. UAM dr hab. Stanisława Lamperskiego na Wydziale Chemii UAM jest poświęcona obliczeniom symulacyjnym własności układów, w którym występuje istotne zróżnicowanie wielkości jonów i cząsteczek rozpuszczalnika.

Najistotniejsze obliczenia pracy oparte są na odwrotnej metodzie Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym (IGCMC) wprowadzonego do literatury przedmiotu przez prof. S.Lamperskiego. Jednak Doktorantka rozwinęła to podejście na bardziej złożone modele. Należy podkreślić, że praca polegała nie tylko na stworzeniu programu, ale także na wyprowadzeniu złożonych zależności matematycznych.

Prace doktorska jest obszernym opracowaniem liczącym 189 stron, zawiera 89 rysunków, 11 tabel, 250 wzorów, 2-stronnicowe streszczenie w języku polskim, a spis literatury obejmuje 150 pozycji. Dwie z tych pozycji to odniesienia do już opublikowanych przez Doktorantkę i prof. S.Lamperskiego prac w znaczących czasopismach o obiegu międzynarodowym.

W celu pracy wyraźnie sformułowanym na dwóch stronach należy wyróżnić:

- 1) Zbadanie wpływu asymetrii, rozumianej jako zróżnicowanie, wielkości jonów i cząsteczek rozpuszczalnika na strukturalne i termodynamiczne właściwości granicy faz elektroda/elektrolit w prymitywnym modelu rozpuszczalnika (SPM);
- 2) Wyznaczenie współczynników aktywności przy użyciu odwróconej metody Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym (IGCMC);

- 3) Zbadanie w modelu SPM stopnia asocjacji cząsteczek wody dla różnych jonów.

Struktura pracy jest czytelna. Po szczegółowym spisie treści zdefiniowane są „Oznaczenia użyte w tekście”, co ułatwia czytanie pracy. Oznaczenia uzupełniłbym tylko o listę stosowanych skrótów definiujących szereg używanych metod, które co prawda są zdefiniowane w tekście, ale nie zawsze łatwo je odnaleźć. Kolejne części pracy zatytułowano: I. Wstęp, II. Część literaturowa, III. Cel pracy, IV. Wyniki, V. Podsumowanie, VI. Programy używane w pracy, VII. Streszczenie pracy w języku angielskim, VIII. Literatura.

„Wstęp” w zwarty sposób wprowadza czytelnika do bogactwa zagadnień związanych z opisem obszaru nazywanego podwójną warstwą elektryczną. Problemy w nim zasygnalizowane są systematycznie opisane w „Części literaturowej”. W „Modelach elektrolitu” Doktorantka omówiła model prymitywny (PM) pomijający cząsteczkową strukturę rozpuszczalnika, prymitywny model rozpuszczalnika (SPM) i nieprymitywne modele rozpuszczalnika (NP), w którym jego cząsteczki posiadają moment dipolowy. Bardziej szczegółowo przedstawione zostały modele wody od dwu do pięcio-punktowego. Wszystkie te modele są używane w obliczeniach metodami mechaniki molekularnej.

Następnie omówione zostały „Teorie podwójnej warstwy elektrycznej oparte na równaniu Poissona-Boltzmannia” i „Inne teorie podwójnej warstwy elektrycznej”. Jest to bardzo zwięźle przedstawiona lista problemów i wyrażeń matematycznych, które należy uwzględnić przy budowie modelu warstwy podwójnej, przy czym przy każdym zagadnieniu zdefiniowana jest jego znaczenie fizyczne, co pokazuje, że Autorka dobrze orientuje się w bogatej literaturze przedmiotu.

Ważny z punktu widzenia metodyki badań jest kolejny rozdział poświęcony „Badaniom symulacyjnym podwójnej warstwy elektrycznej”. Ponieważ są to wzory istotne dla używanych programów, zwrócę uwagę na niebezpieczeństwo stosowania podobnych oznaczeń we wzorze (92): z_i dla ładunku, a z_{ij} dla odległości między cząsteczkami w kierunku z . Znaczenie stwierdzenia, że $z=0$, może zrozumieć tylko z kontekstu.

W kolejnym rozdziale zatytułowanym „Teorie elektrolitu oparte na równaniu Poissona-Boltzmannia” omówiono teorie Debye-Hückla, SPB (Symmetric Poisson-Boltzmann Theory) oraz MPB (Modified Poisson-Boltzmann Theory). Omówienie jest

bogate we wzory i warto precyzyjnie zdefiniować używane wielkości. W równaniach (115) i (126) brak przypomnienia definicji funkcji Heaviside'a, która została zdefiniowana kilkadziesiąt stron wcześniej w równaniu (11).

„Badania symulacyjne elektrolitu” pozwalające obliczyć współczynnik aktywności zawierają zwięzły opis metod Widoma, GCMC (metoda Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym) i IGCMC (odwrócona metoda Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym). Ostatnia z tych metod jest szeroko wykorzystana w dalszej części pracy.

Problem solwatacji jonów w rzeczywistym elektrolicie omówiony jest w ostatnim z rozdziałów części literaturowej zatytułowanym „Wpływ rozpuszczonej soli na strukturę wody”. Niezbyt zrozumiała jest wprowadzone tu pojęcie średniej liczby wiązań wodorowych przypadających na jedną cząsteczkę wody ΔG_{HB} . Co oznaczają ujemne wartości tej wielkości? ΔG_{HB} to raczej względna entalpia swobodna tworzenia wiązań wodorowych. Nie jest też konsekwentne podanie w równaniu (200) zależności liniowej między ΔG_{HB} a entropią strukturalną S_{str} , podczas gdy w sąsiadującej Tabeli 1 podane są wartości ΔS_{II} , które uzyskuje się przez odjęcie od S_{str} bliżej niesprecyzowanego wkładu pochodzącego od pierwszej warstwy hydratacyjnej.

Przygotowani przez część literaturową przechodzimy do własnych wyników Doktorantki. Pierwszy rozdział jest poświęcony współczynnikom aktywności. Autorka opisuje wprost prostszy model jednoskładnikowego układu sztywnych kul i porównuje otrzymane wyniki współczynników aktywności z danymi literaturowymi jako test poprawności metody. Kolejny model dwuskładnikowego układu sztywnych kul jest już nowym podejściem w metodzie IGCMC i pokazuje inną zmienność z rosnącym ułamkiem molowym dla dużych i małych kul, co Autorka tłumaczy łatwością wprowadzenia kul mniejszych do zespołu kul większych.

Po tych wstępnych obliczeniach Autorka przechodzi do badania pełnego modelu, w którym jony dodatnie, ujemne i cząsteczki rozpuszczalnika mogą mieć różne średnice. Uzyskane wyniki przedstawione są w tabelach i na licznych wykresach. Jedyne moje zastrzeżenie to brak określenia dokładności obliczeń modelowych. Utrudnia to interpretację wyników zamieszczonych np. w Tabeli 5: czy niewielkie oscylacyjne zmiany współczynnika aktywności dla cząsteczek rozpuszczalnika przy rosnącym stężeniu jonów to efekt rzeczywisty? Przypisuję to raczej dokładności obliczeń – myślę, że z pięciu podanych cyfr znaczących znaczenie mają 2-3.

Kolejne pytanie rodzi się przy analizie Tabeli 6. Dlaczego dla największej średnicy cząsteczek rozpuszczalnika współczynnik aktywności jonów najpierw maleje ze wzrostem stężenia elektrolitu, a następnie rośnie. Czy to efekt dokładności symulacji? Jeżeli to rzeczywisty efekt fizyczny, oczekiwałbym próby interpretacji wyniku.

Stworzony model wykorzystany jest następnie do ciekawego oszacowania wielkości asocjatorów wody i średniej liczby cząsteczek wody tworzących takie asocjaty w roztworach szeregu elektrolitów – halogenków potasowców. Wyniki symulacji metodą IGCMC porównano z teorią MSA i zauważono, że metoda MSA zawyża wartości indywidualnych współczynników aktywności dla jonów a niedoszacowuje dla cząsteczek rozpuszczalnika. Zgodnie z intuicyjnymi oczekiwaniami istnieje dobrze zdefiniowana zależność liniowa między średnicą asocjatu a wielkością ΔG_{HB} dyskutowaną powyżej.

Kolejnym osiągnięciem Doktorantki jest rozwinięcie zmodyfikowanej teorii Poissona-Boltzmana (MPB) do badań właściwości granicy faz elektroda/elektrolit na układy cząsteczek o różnych średnicach. W tym celu należało wyprowadzić wzory na funkcję rozkładu dla dwuskładnikowej mieszaniny sztywnych kul, odpowiednią funkcję korelacji bezpośredniej oraz funkcję rozkładu singletowego sztywnych kul. W tej części Doktorantka musiała się wykazać dobrą znajomością rachunku całkowego i metod numerycznych. Ciekawy jest zabieg formalny, w którym płaską elektrodę traktuje się jak kulę o nieskończenie dużym promieniu, co umożliwia zastosowanie wzorów wyprowadzonych dla kul do powierzchni płaskiej.

Tu komentarz: słowo singletowy w pojęciu z zakresu termodynamiki „rozkład singletowy” nie ma nic wspólnego ze stanem singletowym w fotochemii, lecz nie udało mi się znaleźć źródła tego pojęcia.

W kolejnym rozdziale Autorka wykorzystuje wyprowadzone zależności do symulacji zjawisk na granicy faz elektroda/elektrolit dla cząsteczek o różnej wielkości. Wyniki te są następnie porównywane ze zmodyfikowaną teorią Poissona-Boltzmana ze zmienionym członem objętości wyłączzonej (MPB+EVT). Wyniki przedstawione są na licznych wykresach obrazujących zależność funkcji rozkładu singletowego od odległości od powierzchni elektrody dla różnych wielkości cząsteczek elektrolitu i rozpuszczalnika. Autorka właściwie interpretuje obserwowaną, szczególnie dla większych stężeń, oscylacyjną zmienność funkcji rozkładu singletowego z odległością od elektrody jako obraz warstw jonów tworzących się w pobliżu elektrody.

Przedstawione profile potencjału elektrostatycznego pokazują dla mniejszych stężeń dobrą zgodność symulacji i teorii MPB+EVT.

Przeprowadzone obliczenia symulacyjne pozwoliły też na wyznaczeniu pojemności całkowitej i pojemności różniczkowej warstwy podwójnej. Mam tylko wątpliwość, dlaczego przy wyznaczaniu zależności pojemności całkowitej od ładunku powierzchniowego elektrody interpolację 8 punktów przeprowadza się wielomianem szóstego a nie siódmego stopnia. Dla stwierdzenia poprawności rachunków brakuje w tych częściach tabel z danymi. Próby odtworzenia obliczeń z zamieszczonych rysunków nie mogą być wystarczająco poprawne.

Dla porównania przeprowadzono także obliczenia pojemności całkowitej metodą MPB5, w której inaczej opisano człon objętości wyłączonej. Metoda MPB5 może być stosowana tylko dla równych średnic cząsteczek rozpuszczalnika i jonów. Porównanie pokazuje istotne różnice w przebiegach zależności od ładunku powierzchniowego elektrody w porównaniu z symulacją GCMC i teorią MPB+EVT.

Praca kończy się podsumowaniem, które pokazuje, jak ważne dla opisu warstwy podwójnej jest wyjście poza dotychczas stosowane modele równych kul.

Bardzo skrótowo pisze Autorka o używanych programach obliczeniowych. Podaje ich listę, obrazy interfejsów graficznych do dwóch z nich. Brak jest jakiegokolwiek informacji o języku programowania (wiem, że to Delphi Pascal). Szkoda, że w pracy nie mam danych o czasach obliczeń, wymaganiach sprzętowych, wielkości zajętej pamięci. A to nie tylko pozwoliłoby lepiej ocenić istotne osiągnięcia Doktorantki, ale także zrozumieć ograniczenia, na jakie natrafia się w symulacjach zjawisk rzeczywistych.

Uważam, że praca zawiera istotne elementy nowości naukowej, co zresztą pokazuje opublikowanie na jej podstawie dwóch artykułów naukowych w międzynarodowych czasopismach - Molecular Simulations i Molecular Physics.

Praca napisana jest starannie, chociaż Autorka nie ustrzegła się błędów, jak:

- 1) na str. 17 – „wartość wiązania” zamiast „długość wiązania”,
- 2) na str. 28 – czy efekt wnęki osłabia oddziaływania odpychające anion-anion i kation-kation?
- 3) str. 36 – „ważonych średnich” zamiast „wagowo średnich”,
- 4) str. 36 – „funkcje wagowe spełniają warunek normalizacji” zamiast „funkcje wagowe, które są wymagane, aby spełnić warunek normalizacji”,

- 5) str.43 – „w celu uwzględnienia” zamiast „w celu uwzględnia”,
- 6) str.48 – „symmetric” zamiast „symetric”,
- 7) str.80 – „ze wzrostem stężenia elektrolitu” zamiast „ze wzrostem elektrolitu”,
- 8) str.158 – czy w pracy prowadzona jest ekstrapolacja wielomianem, czy raczej interpolacja?

Powyższe uwagi nie mają jednak znaczenia dla ogólnie pozytywnej oceny pracy.

P o d s u m o w a n i e: biorąc pod uwagę uzyskane wyniki uznaję pracę mgr Moniki Płuciennik za spełniającą wymogi art.13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku (Dz.U. nr 65 poz.595 ze zm. Dz. U. z 2005 r. nr 164, poz. 1365) stawiane pracom doktorskim i wnoszę o przeprowadzenie dalszych etapów postępowania.



(Marek Kręglewski)