

Recenzja

rozprawy doktorskiej magistra Krzysztofa Michała Samalary pt.:

" Symulacje struktury oraz mechanizmu tworzenia poli(p-ksylilenu) i jego pochodnych "

Przedstawiona do recenzji rozprawa wykonana została w Zakładzie Modelowania Molekularnego Katedry Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego pod kierunkiem dr hab. Cezarego Czaplewskiego profesora UG. Liczy ona 121 stron, składa się z wykazu stosowanych skrótów, dwóch zasadniczych rozdziałów (część literaturowa i część „doświadczalna” w sensie „*in silico*”), oraz spisu cytowanej literatury. Zawiera 85 rysunków, 14 tabel oraz 96 cytowanych pozycji literaturowych. Dorobek naukowy Doktoranta to cztery prace opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym z tzw. listy filadelfijskiej, oraz dziewięć komunikatów zaprezentowanych na zjazdach krajowych i międzynarodowych. Jest to dorobek znaczący biorąc pod uwagę czas realizacji doktoratu.

Zanim przejdę do omawiania merytorycznej zawartości rozprawy chciałbym w tym miejscu podkreślić, że jest ona czytelna a jej edycja jest na właściwym poziomie. Niestety ostateczna korekta pracy przedstawia, co nieco do życzenia, udało mi się, bowiem bez trudu, znaleźć trzydzieści dwa błędy językowe i korekty.

Układ pracy jest prawie klasyczny. Składa się ona z części literaturowej, w której magister Samalara zawarł omówienie problemów, które zamierzał rozwiązać oraz metodykę, jaką postanowił zastosować do ich rozwiązania. Część druga nazwana „doświadczalną” zawiera opis wyników i ich dyskusję oraz omówienie wniosków, jakie wynikają z rozprawy.

Cele swojej rozprawy Doktorant formułuje następująco, cytuję pierwsze zdanie, „**Podstawowym celem mojej pracy jest lepsze poznanie struktury oraz mechanizmu reakcji polimeryzacji i wzrostu cienkich warstw polimerów z rodziny poli-p-ksylilenu.**”, koniec cytatu. Powyższy ogólny cel badań Doktorant zamierza zrealizować poprzez modelowanie struktury oraz przebiegu reakcji metodami chemii kwantowej oraz metodami reaktywnych i nie reaktywnych pól siłowych. Modelowanie, jakie postanowił przeprowadzić Doktorant można podzielić na kilka grup w zależności od modelowanego procesu chemicznego i stosowanych metod:

- elementarne reakcje chemiczne decydujące o mechanizmie polimeryzacji poli-p-ksylilenu dla krótkich oligomerów Doktorant postanowił modelować metodami DFT,
- elementarne reakcje chemiczne decydujące o mechanizmie polimeryzacji poli-p-ksylilenu i jego pochodnych dla krótkich i średniej wielkości oligomerów Doktorant postanowił modelować metodami pół-empirycznymi chemii kwantowej,
- pierwsze etapy osadzania cienkich warstw polimeru Doktorant postanowił modelować w sposób dynamiczny przy użyciu klasycznego empirycznego pola siłowego połączonego z procedurą Monte Carlo oraz przy użyciu reaktywnych pól siłowych.

Tak zaplanowany program badań wynikał z bardzo dobrej znajomości problemów w badaniach nad poli-p-ksylilenem oraz możliwości modelowania oferowanych przez współczesną chemie teoretyczną.

W rozdziale drugim Doktorant opisuje starannie oprogramowanie oraz sprzęt komputerowy, jaki zastosował w trakcie realizacji swojej rozprawy oraz poszczególne modelowania. Jest on podzielony na podrozdziały poświęcone następującym problemom:

- oprogramowanie,
- sprzęt komputerowy,
- badanie ścieżki reakcji polimeryzacji poli-p-ksylilenu przy użyciu metod chemii kwantowej,
- modelowanie powierzchni wzrostu poli-p-ksylilenu przy użyciu pakietu AMBER,
- symulacja dynamiki wydłużania łańcucha polimeru,
- optymalizacja jednego z reaktywnych pól siłowych,
- podsumowanie.

Ta część rozprawy jest udokumentowana na 62-ciu stronach rozprawy. Wszędzie gdzie to tylko było możliwe wyniki modelowania są przez Doktoranta konfrontowane z danymi eksperymentalnymi. Ponadto czytelnik ma do dyspozycji istotne odnośniki literaturowe. Każdy z podrozdziałów zawiera dyskusję wyników oraz wnioski. Są one opisane zgodnie z kolejnością wymienioną w celu pracy (rozdział pierwszy) i podzielone na części odpowiadające odpowiednim zagadnieniom.

W oczach recenzenta jedynym drobnym mankamentem fragmentu rozprawy dotyczącego struktury i mechanizmu reakcji jest, pominięcie nowszej pół-empirycznej parametryzacji metody AM1 znanej pod nazwą RM1. Jest to parametryzacja w pełni opublikowana i przetestowana, nadająca się świetnie do modelowania w chemii organicznej, zasadniczo identyczna z metodą AM1 (te same wyrażenia na pół-empiryczne oszacowania elementów macierzy Focka oraz oddziaływania rdzeni atomowych), ale od nowa lepiej sparametryzowana. W większości przypadków dla cząsteczek organicznych wyniki modelowania tą metodą dają lepszą zgodność z doświadczeniem w porównaniu do modeli AM1 i PM3. Ponadto w literaturze istnieje wiele udanych przykładów łączenia parametryzacji RM1 z AM1, co poszerza jej zakres zastosowania. Mam nadzieję, że Doktorant skomentuje te uwagi w trakcie obrony rozprawy.

Drugim badanym przez Doktoranta zagadnieniem była symulacja zmian struktury powstającego polimeru w czasie z zastosowaniem dynamiki molekularnej. W części poświęconej symulacjom osadzania monomerów na powierzchni krzemu, oktanu oraz wody Doktorant zdaniem recenzenta nie ustrzegł się pewnego błędu metodologicznego. Problem dotyczy symulacji osadzania chloro-p-ksylilenu na powierzchni krzemu. Najpierw uwaga ogólna do tej części pracy, zdaniem recenzenta opis eksperymentów numerycznych „in silico” został tu potraktowany zbyt powierzchownie. Szczególnie w przypadku osadzania na powierzchni krystalicznego krzemu. Widać tu lukę w wykształceniu Doktoranta w zakresie chemii ciała stałego. Mam do tej części pracy następujące zastrzeżenia:

- nie zdefiniowano na jakiej płaszczyźnie krystalograficznej będą prowadzone symulacje oraz z jakich powodów wybrano tą a nie inną płaszczyznę krystalograficzną,
- nie uwzględniono relaksacji atomów na badanej powierzchni ani możliwości jej rekonstrukcji,
- nie sprawdzono czy parametryzacja użyta dla krzemu w pakiecie AMBER jest zdolna przynajmniej jakościowo odtworzyć relaksację atomów krzemu na powierzchni kryształu.

Ciekaw jestem jak Doktorant skomentuje te uwagi w trakcie obrony rozprawy?

Ostatnim badanym przez Doktoranta zagadnieniem była symulacja wzrostu łańcuchów polimeru. Ta część badań wnosi wiele ciekawych elementów nowości:

- Doktorant wykazał, że dwuetapowa naprzemienna symulacja metodami MD/MC daje bardzo dobre wyniki i pozwala uwzględniać wcześniej uzyskane dane z obliczeń kwantowo-chemicznych dla ścieżki reakcji (bariery aktywacji),
- Doktorant wykazał również, że powyższą metodą można pokusić się nawet o przewidywanie morfologii powierzchni próbek,
- Doktorant ponadto wykazał poważne niedostatki reaktywnego pola siłowego ReaxFF w rozwiązywaniu powyższych zagadnień nawet po jego częściowej reparametryzacji,

Rozprawa doktorska kończy się podsumowaniem zawierającym dwustronicowe wnioski z osiągniętych w pracy wyników. Są one logiczne, ostrożne i spójne. Mankamentem rozprawy jako całości wydaje się być brak załącznika w postaci płyty CD lub DVD z danymi strukturalnymi najistotniejszych układów. Takie dane pozwoliły by czytelnikowi na głębsze zapoznanie się z wynikami oraz ułatwiły ewentualne własne próby weryfikacji hipotez autora.

Po wnikliwym przestudiowaniu przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej Magistra Krzysztofa Michała Smalara oraz jego dorobku w postaci publikacji, nie mam żadnych wątpliwości, że mamy do czynienia z naukowcem w pełni zasługującym na stopień doktora. Wnoszę, zatem, o dopuszczenie Doktoranta do dalszych stadiów przewodu doktorskiego a tym samym o przyjęcie jego rozprawy doktorskiej gdyż spełnia ona wszystkie wymagania wynikające z ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 oraz wymagania wynikające ze znowelizowanej ustawy z 18 marca 2011.

Aleksander Herman

