Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Wydział Chemii
Instytut Nauk Chemicznych
Katedra Chemii Teoretycznej

Prof. dr hab. Paweł Szabelski

Lublin, 03.09.2020

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgra Filipa Formalika
pt. „Influence of lattice dynamics on structural transformations and adsorption in hybrid nanoporous materials"

Sieci metaloorganiczne (Metal-Organic Frameworks, MOFs) to nowoczesne materiały porowate o ściśle kontrolowanej budowie i zadanych funkcjach fizykochemicznych. Wielkie zainteresowanie jakim cieszą się te struktury w ostatnich latach wynika głównie z bardzo prostych zasad ich projektowania i syntezy. Konstruowanie struktur typu MOF sprowadza się w praktyce do wyboru odpowiednich centrów metalicznych i koordynujących do nich wielofunkcyjnych ligandów organicznych zapewniających rozbudowę periodycznej sieci krystalicznej. Nieograniczona teoretycznie liczba kombinacji składników MOFów (metal + linker) powoduje, że wciąż syntezowane są nowe struktury o zróżnicowanych parametrach budowy i przydatności w rozmaitych procesach fizykochemicznych. Jednym z takich procesów jest adsorpcja cząsteczek chemicznych, głównie gazów i ich mieszanin w przestrzeniach wewnątrzkrystalicznych MOFów. Sztandarowym przykładem wykorzystania MOFów na tym polu jest magazynowanie wodoru (Hydrogen Storage) oraz adsorpcyjna separacja gazów. Zrozumienie mechanizmów, które rządzą zmianami strukturalnymi kryształów MOF pod wpływem czynników zewnętrznych oraz adsorpcją w przestrzeniach tych materiałów ma kluczowe znaczenie w optymalizacji i projektowaniu odpowiednich procesów chemicznych zachodzących w skali laboratoryjnej i przemysłowej. Celem jakim postawił sobie Pan mgr Filip Formalik w pracy doktorskiej było wyjaśnienie, za pomocą metod teoretycznych, wybranych zjawisk tego właśnie typu. Uważam wybór tematyki pracy za bardzo trafny, ze względu na aktualny charakter badań nad strukturami typu MOF i na liczne istniejące i potencjalne zastosowania sieci metaloorganicznych.

pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
tel: + 48 81 537 77 62, fax: +48 81 537 537 56 85
e-mail: szabla@vega.umcs.lublin.pl

Rozprawa doktorska Pana mgra Formalika ma formę cyklu sześciu powiązanych tematycznie publikacji opatrzonych anglojęzycznym komentarzem zajmującym 29 stron. Artykuły zamieszczone w pracy doktorskiej opublikowane zostały w wiodących czasopismach z dziedziny chemii fizycznej i materiałowej. Są to pozycje znajdujące się na łamach periodyków takich jak: Journal of Chemical Physics (I), Zeitschrift fur Kristallographie – Crystalline Materials (II), Microporous and Mesoporous Materials (III), Chemistry of Materials (IV), Angewandte Chemie (V) i Journal of Colloid and Interface Science (VI). Doktorant jest pierwszym autorem w trzech spośród omawianych prac (I, III, VI); w pozostałych (II, IV, V) zajmuje drugą pozycję na liście autorów. Kolejność ta wskazuje na istotną (dominującą) rolę mgra Formalika w przygotowaniu tych publikacji. Głównym wkładem Autora w powstanie artykułów było wykonanie zaawansowanych badań teoretycznych za pomocą metod kwantowo-chemicznych i symulacji Monte Carlo. Otrzymane wyniki stanowią wyodrębnioną część cyklu prac, będącą przedmiotem niniejszej recenzji.

Część opisowa pracy (anglojęzyczny komentarz) podzielona została na dwa zasadnicze fragmenty. W pierwszym z nich (Chapter 2) znajduje się zwięzły opis podstawowych właściwości struktur typu MOF różnych typów, np.: MOF-5, HKUST-1, UiO-66. Zmieszczono tam również najważniejsze informacje odnośnie syntezy i zastosowań tych hybrydowych struktur porowatych. W następnej kolejności Autor opisał materiały typu MOF o odkształcalnej budowie (flexible MOFs) i podał przykłady zmian strukturalnych jakie wywołuje w tych materiałach adsorpcja cząsteczek takich jak metan, azot, tlen czy dwutlenek węgla. Zmiany te zilustrował trafnie za pomocą odpowiednich eksperymentalnych izoterm adsorpcji zaczerpniętych z danych literaturowych. Bardzo ciekawym, nietypowym efektem, przywołanym w tym miejscu było zmniejszenie ilości zaadsorbowanej w układzie DUT-49/metan pojawiające się ze zrostem ciśnienia gazu. Podsumowaniem tego fragmentu pracy jest, poparta eksperymentem, konkluzja odnośnie istotnego wpływu deformacji struktury sieci krystalicznej na właściwości sorpcyjne (i inne) odkształcalnych MOFów. Zjawisko to, jak podkreślił Autor, może być wykorzystane w wielu metodach separacji i detekcji cząsteczek chemicznych. Uważam, że calowość podjętej tematyki badawczej została w tym miejscu w przekonywujący sposób uzasadniona za pomocą odpowiednich przykładów nierozwiązanych problemów dotyczących układów rzeczywistych opartych na odkształcalnych MOFach.

Jako sposób rozwiązania wspomnianych problemów, to jest zrozumienia na poziomie atomowym szczegółowych przyczyn i mechanizmów deformacji struktury MOFów, Autor proponuje zastosowanie metod teoretycznych, których krótki przegląd znalazł się w drugim fragmencie części opisowej (Chapter 3). Pierwsza grupa dyskutowanych tam metod (3.1) to obliczenia kwantowo-chemiczne z wykorzystaniem teorii opartej na funkcjach falowych (np. metoda Hartree-Focka) oraz na pojęciu funkcjonału gęstości elektronowej układu. W tym miejscu Doktorant zwraca słusznie uwagę,

że w przypadku drugiej metody poprawne określenie potencjału wymienno-korelacyjnego ma bardzo duże znaczenie dla obliczeń struktur takich jak, między innymi, MOFy. W praktyce oznacza to właściwe uwzględnienie w budowanym modelu oddziaływań dalekozasięgowych (włączając oddziaływania van der Waalsa) między składnikami danej struktury. Autor przytacza tu wybrane przybliżone metody opisu oddziaływań dalekozasięgowych wykorzystujące różne (empiryczne) poprawki np. DFT-D czy metoda Grimme. Teoria kwantowa streszczona w tej części pracy jest podstawą algorytmów obliczeniowych zaimplementowanych w pakietach VASP i CASTEP, z których korzystał w swoich badaniach. W następnej kolejności (3.2) przybliżone zostały podstawy teoretyczne metody symulacji Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym (GCMC). Metoda ta była używana przez Autora w celu obliczenia izoterm adsorpcji gazów (propan i propen; IV, dwutlenek węgla i metan; VI) za pomocą pakietu RASPA. Dalej (3.3) znaleźć możemy informacje na temat teorii kolektywnych drgań mechanicznych sieci krystalicznej (fononów), które są ważnym zagadnieniem poruszanym w badaniach Autora. Dotyczy to zwłaszcza fononów o niskich częstościach inicjujących zmiany strukturalne w sieciach MOF i będących przyczyną odkształcalności tych materiałów. W celu obliczenia fononów w sieciach MOF Autor zastosował opisane w tym miejscu pracy przybliżenie harmoniczne oraz metodę skończonych przesunięć w ramach teorii Hellmana-Feynmana. Jako przykłady deformacji struktury krystalicznej ZIF-8 w następstwie pojawiania się fononów niskiej częstości pokazane zostały: otwieranie porów oraz odkształcenie ścinające tej struktury (Figure 3). Ostatnim zagadnieniem teoretycznym zreferowanym przez Autora w części opisowej (3.4.) było pojęcie potencjału osmotycznego. Potencjał ten opisuje w efektywny sposób termodynamikę układów adsorpcyjnych, w których dochodzi do odkształcenia struktury adsorbentu na skutek obecności cząsteczek obcych. W przypadku gdy zmiany wartości potencjału osmotycznego związane są jedynie ze zmianami objętości układu, obserwacja takiej zależności pozwala na ocenę stabilności konkurujących struktur MOF i analizę odpowiednich deformacji w badanym materiale. Metoda potencjału osmotycznego została z powodzeniem wykorzystana przez Autora w publikacji **VI** dotyczącej badania indukowanych adsorpcją efektów otwierania porów i „oddychania" w strukturach typu MIL-35(Al) i JUK-8.

Zbiór wyników pracy badawczej Pana mgra Filpa Formalika rozpoczyna publikacja (I) poświęcona zagadnieniu dokładności przewidywań kwantowo-chemicznych struktury sztywnych i odkształcalnych MOFów. W artykule tym znajduje się szereg wyników uzyskanych za pomocą obliczeń DFT (pakiet CASTEP) z sześcioma wybranymi funkcjonałami gęstości typu PBE uwzgledniającymi korelacje elektronowe. Analiza uzyskanych wyników zamieszczona w pracy wykazała, że wykorzystanie modyfikowanych funkcjonałów, wzbogaconych o poprawki korelacyjne, daje znacznie lepsze oszacowanie parametrów strukturalnych MOFów w stosunku do samego funkcjonału PBE. Autor pokazał to wyraźnie na przykładzie struktur sztywnych (np. typu HKUST-1)

dla których uśrednione wyniki, np. parametry sieci, charakteryzowały się błędem względnym nie przekraczającym 1% (funkcjonały PBEsol i PBE-D2, Fig.3). W przypadku struktur odkształcalnych zaobserwowano odpowiednio nieco większe wartości, rzędu 3%, Fig.4, co w mojej ocenie jest bardzo dobrym wynikiem. Rezultaty opisane w pracy dowiodły, że uwzględnienie korelacji elektronowych, to jest oddziaływań dyspersyjnych, jest warunkiem koniecznym do dokładnego odtworzenia budowy MOFów i zapewnienia stabilności tych struktur w badaniach modelowych.

Druga z przedstawionych prac (II), dotycząca fononów w mikroporowatych materiałach odkształcalnych, ma charakter przeglądowy a wkład Doktoranta w jej powstanie, oprócz redakcji manuskryptu, polegał na opracowaniu literatury przedmiotu i zestawieniu metod teoretycznych stosowanych do wyznaczania kolektywnych drgań sieci krystalicznych. Publikację tą potraktować można jako pewnego rodzaju wstęp w pracy doktorskiej Autora. Znajdujący się tam materiał dostarcza podstawowych informacji odnośnie fononów i metod ich modelowania.

W kolejnym z artykułów (III) znajdują się wyniki obliczeń fononów niskiej częstości przeprowadzonych dla modyfikowanych MOFów o topologii sodalitu. W badanych strukturach zbudowanych z linkerów imidazolowych i kationów cynku (ZIF-8), w pierwszym z elementów budulcowych grupę metylową zastąpiono atomem wodoru (SALEM-2) lub grupą aminowa (ZIF-8_amino). Autor wykorzystał te trzy układy w obliczeniach z użyciem pakietu VASP i wyznaczył zbiór częstości drgań charakteryzujących odpowiednie zmiany geometrii badanych sieci. Do zmian tych należały: otwieranie przestrzeni porów, „oddychanie" pierścieni sześcioczłonowych oraz odkształcenia ścinające struktury. Ważnym etapem badań było powiązanie zaobserwowanych zmian strukturalnych z postacią teoretycznych widm IR uzyskanych dla badanych MOFów. Informacja tego typu może być szczególnie przydatna w interpretacji widm rzeczywistych i odczytywaniu na ich podstawie pojawiania się fononów, które indukują deformację struktury materiału porowatego.

Czwarta z prac cyklu (IV) dotyczy roli defektów strukturalnych w procesie adsorpcji i separacji cząsteczek propanu i propenu w porowatych sieciach metaloorganicznych typu MOF-801. W tej części badań Autor zbudował model teoretyczny Zr-MOF (DFT, pakiet CASTEP) i wykonał szereg symulacji GCMC adsorpcji węglowodorów w pierwotnej sieci adsorbentu oraz w sieci zawierającej kontrolowane defekty strukturalne. Ponadto, wyznaczył fonony odpowiadające za kolektywne przegrupowania struktury modelowanego materiału porowatego (pakiet VASP). Wartościowym elementem tych badań było porównanie wyników teoretycznych z ich odpowiednikami eksperymentalnymi (izotermy adsorpcji). Zestawienie to pozwoliło na określenie, którego typu defekty (tutaj brakujący klaster metaloorganiczny) odpowiedzialne są za specyficzny kształt izoterm adsorpcji propanu i propenu. W przypadku analizy fononów uzyskane wyniki wykazały, że kolektywne deformacje sieci, skutkujące poszerzeniem światła porów, mogą być przyczyną zwiększonej dyfuzji węglowodorów C_3 w kanałach niemodyfikowanego adsorbentu Zr-801.

Tematem piątego z artykułów Autora było badanie właściwości strukturalnych i adsorpcyjnych metaloorganicznego materiału porowatego JUK-8 (praca V). W tym celu wyznaczone zostały teoretyczne izotermy adsorpcji dwutlenku węgla (metoda GCMC) i profile energii wewnętrznej sieci JUK-8 jako funkcje objętości komórek elementarnych poddanych różnym odkształceniom (27 przypadków). Uzyskane wyniki pozwoliły na wyjaśnienie anomalii w kształcie izoterm adsorpcji w układzie CO_2@JUK-8 (gwałtowny skok ilości zaadsorbowanej) obserwowanych eksperymentalnie ze wzrostem ciśnienia gazu. Jako przyczynę tego zjawiska Doktorant wskazał zmiany struktury JUK-8 wywołane adsorpcją cząsteczek dwutlenku węgla, zachodzące w czterech wyróżnionych etapach. Ciekawym pomysłem była zaproponowana możliwość teoretycznej rekonstrukcja izotermy adsorpcji dwutlenku węgla (także wody) jako odpowiedniego połączenia izoterm charakteryzujących adsorpcję cząsteczek w sieciach JUK-8 o różnej architekturze, odpowiadającej różnym zakresom ciśnień adsorbatu. Rezultaty tej części badań uważam za szczególnie istotne ze względu na ich bezpośrednie odniesienie do rzeczywistych układów adsorpcyjnych o bardzo interesujących właściwościach (np. wykorzystanie JUK-8 jako sensorów wilgotności).

W ostatnim etapie badań (praca VI) Pan mgr Formalik skoncentrował się na dalszych teoretycznych sposobach powiązania zmian strukturalnych sieci MOFów z adsorpcją cząsteczek gazów. Symulacje Autora dotyczyły struktur MIL-53(Al) i JUK-8, w sieciach których zachodziła adsorpcja niewielkich molekuł dwutlenku węgla i metanu. Przeprowadzone obliczenia kwantowo-chemiczne (DFT) w połączeniu z symulacjami GCMC i teorią potencjału osmotycznego umożliwiły wyjaśnienie obserwowanych eksperymentalnie nietypowych zmian ilości zaadsorbowanej ze wzrostem ciśnienia. Szereg obliczeń, które wykonał Doktorant wykazał istnienie konkurencyjnych form strukturalnych modelowanych materiałów, różniących się architekturą i objętością komórki elementarnej. Wyraźna możliwość występowania tych form, przewidywana zwłaszcza w zakresie wysokich ciśnień adsorbatu (lokalne minima potencjału osmotycznego), pozwoliła na realizację pomysłu zarysowanego w pracy V, to jest rekonstrukcję izotermy CO_2@MIL-53(Al) jako efektu adsorpcji cząsteczek w odmiennych strukturach adsorbentu, różniących się średnicą porów (struktury *cp* i *op*). Ta indukowana adsorpcją deformacja budowy krystalicznej MOF, nazywana „oddychaniem" sieci, wskazana została jako główna przyczyna anomalii obserwowanych doświadczalnie. Jakościowa zgodność wyników obliczeń i danych doświadczalnych została ponadto poprawiona dzięki modyfikacji sposobu uwzględniania oddziaływań dyspersyjnych w modelu. Autor pokazał w ten sposób, że oddziaływania dyspersyjne mają istotny wpływ na wartość krytycznego ciśnienia adsorbatu, przy którym zachodzi transformacja struktury MIL-53(Al).

Podsumowując powyższe rozważania uważam, że praca doktorska Pana mgra Formalika to zbiór ciekawych wyników teoretycznych, których zaletą, oprócz wartości czysto poznawczej, jest bezpośrednie odniesienie do układów eksperymentalnych. Takie połączenie teorii i doświadczenia jest w mojej ocenie bardzo użyteczne i fakt, że Autor starał się o eksperymentalną weryfikację swoich przewidywań symulacyjnych świadczy o Jego dojrzałości naukowej i umiejętności pracy zespołowej. Rezultaty opisane w cyklu sześciu artykułów pokazują, że Doktorant opanował bardzo dobrze metody teoretyczne symulacji układów fizycznych/chemicznych, włączając to obliczenia kwantowo-chemiczne DFT, analizę fononów oraz symulacje Monte Carlo. Wykazał się przy tym dogłębnym zrozumieniem procesów deformacji struktury metaloorganicznych sieci porowatych wywołanych adsorpcją cząsteczek obcych. Szeroka wiedza Autora z zakresu chemii teoretycznej i technik symulacyjnych umożliwiły rozwiązanie niebadanych dotychczas problemów z tego właśnie wspólnego obszaru chemii fizycznej, teoretycznej i materiałowej, co w jasny sposób udokumentował na kartach swojej rozprawy.

Do najważniejszych osiągnięć Autora opisanych w rozprawie doktorskiej zaliczam:

1) Wykazanie, za pomocą porównania wyników dla różnych funkcjonałów gęstości elektronowej w teorii DFT, istotnej roli oddziaływań dyspersyjnych w obliczeniach kwantowo-chemicznych struktury MOFów.

2) Wyjaśnienie mechanizmu zmian strukturalnych modyfikowanych sieci metaloorganicznych typu ZIF-8 indukowanych fononami niskiej częstości.

3) Opracowanie modelu sieci typu MOF-11 z różnymi typami defektów strukturalnych i przeprowadzenie symulacji adsorpcji propanu i propenu oraz ich mieszanin w tych układach. Wykazanie dominujące roli defektów typu luki (brakujący klaster metalu) w procesie adsorpcji i separacji węglowodorów C_3.

4) Przeprowadzenie obliczeń GCMC i wskazanie przyczyn anomalii obserwowanych w procesie adsorpcji dwutlenku węgla w materiale porowatym JUK-8. Zaproponowanie kombinowanego modelu adsorpcji uwzględniającego zmianę struktury wewnętrznej JUK-8 pod wpływem wzrastającego ciśnienia tego gazu.

5) Zastosowanie teorii potencjału osmotycznego do opisu adsorpcji dwutlenku węgla i metanu w odkształcalnych sieciach MIL-53(Al) i JUK-8. Wskazanie istotnej zależności między wielkością oddziaływań dyspersyjnych i postacią izoterm adsorpcji w tych układach.

W zestawionych poniżej punktach przedstawiłem moje uwagi krytyczne i kwestie wymagające komentarza:

1) W podrozdziale 3.4, przy omawianiu potencjału osmotycznego i innych potencjałów, należałoby także wspomnieć o entropii jako funkcji, która osiąga maksimum w stanie równowagi termodynamicznej dla układu izolowanego (zespół mikrokanoniczny).

2) Na stronie 39 znajduje się informacja, że obliczenia DFT wykonane zostały z użyciem pakietu VASP. W pracy I napisano jednak, że obliczenia te przeprowadzono używając pakietu CASTEP (s. 42, *Computational methods*). Kwestia ta wymaga doprecyzowania.

3) W obliczeniach GCMC adsorpcji w sieciach porowatych (np. zeolitach) często wykorzystywane jest próbkowanie uprzywilejowane (*biased sampling*) np. orientacyjne, „wnękowe" (*cavity biased sampling*, Snurr et al. J. Phys. Chem. 1993, 97, 13742) i inne. Czy tego rodzaju próbkowanie było stosowane w przypadku układów badanych w pracy, zwłaszcza dla większych cząsteczek (propan, propen)?

4) W publikacji V znajduje się szereg wyników symulacyjnych (izotermy) otrzymanych dla układu CO_2@JUK-8. Anomalny przebieg adsorpcji w tym układzie (skok na izotermie doświadczalnej) Autor tłumaczy indukowaną adsorpcją zmianą struktury wewnętrznej JUK-8 i rozszerza tę koncepcję na przypadek cząsteczek wody (występowanie struktur *cp*, *lp* i *op*; Fig 4a i 4b). W pracy nie zamieszczono jednak wyników symulacyjnych dla adsorpcji molekuł H_2O, ilustrujących słuszność stawianej hipotezy także w tym przypadku. Czy takie symulacje były wykonane? Pokazanie dodatkowych wyników uwiarygodniłoby silniej proponowany mechanizm adsorpcji wody w JUK-8 w całym zakresie ciśnień.

5) W modelowanych strukturach MOFów (poza MOF-11) założono brak defektów sieci. Czy defekty tego typu mogłyby być odpowiedzialne za kształt eksperymentalnych izoterm adsorpcji? Czy zdaniem Autora można skonstruować przybliżony prosty model analityczny, w którym występują parametry związane z niejednorodnością energetyczną adsorbentu i parametry opisujące oddziaływania międzycząsteczkowe? W pracy VI, w obliczeniach potencjału osmotycznego (s.160, równ. 7) zastosowano model Langmuira odpowiadający adsorpcji na powierzchniach energetycznie jednorodnych, co umożliwiło uzyskanie odpowiednich rozwiązań analitycznych. Czy Autor próbował wykorzystać w tym miejscu inne modele adsorpcji, zwłaszcza te uwzgledniające niejednorodność energetyczną?

W konkluzji podtrzymuje moją pozytywną opinię o rozprawie doktorskiej mgra Filipa Formalika. Uwagi zamieszczone powyżej nie podważają w żadnym stopniu wysokiej oceny merytorycznej pracy Autora. Ich celem jest przede wszystkim wyjaśnienie szczegółów badań i wskazanie nowych kierunków w Jego dalszej pracy naukowej.

Stwierdzam, że praca doktorska mgra Filipa Formalika pt. „Influence of lattice dynamics on structural transformations and adsorption in hybrid nanoporous materials" odpowiada kryteriom stawianym rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym z późn. zm. Jednocześnie wnoszę o dopuszczenie Pana mgra Filipa Formalika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Paweł Szabelski