

**Recenzja Rozprawy doktorskiej mgr inż. Filipa Formalika pt. „Influence of lattice dynamics on structural transformations and adsorption in hybrid nonporous materials” wykonanej na Politechnice Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Bogdana Kuchty i prof. dr hab. Lucyny Firlej**

Przedstawiona do recenzji Rozprawa poświęcona jest badaniom nad ważnymi i od dłuższego czasu „modnymi” materiałami, jakimi są MOFy. Rzeczywiście w bazach strukturalnych odnotowuje się lawinowy przyrost danych dowodzących niesłabnącego zainteresowania nimi w wielu dziedzinach. Choć początkowo z ich zastosowaniem wiązano pewne obawy wynikające z niskiej stabilności, zwłaszcza w obecności wilgoci, dzisiaj można stwierdzić, że to już przeszłość. W związku z czym MOFy znalazły, i ciągle znajdują, bardzo szerokie zastosowanie, od katalizy i adsorpcji począwszy a na czujnikach i nanomedycynie skończywszy.

Istotnym nowym zagadnieniem związanym z odkryciem MOF jest udowodnienie wystąpienia tzw. breathing effect, i innych znaczących efektów deformacji sieci krystalicznej ujawniających się między innymi podczas zjawisk adsorpcyjnych. Oczywistym jest, że każdemu zjawisku adsorpcji towarzyszyć muszą tego typu efekty zmiany struktury, a próba ich uwzględnienia w teoretycznym opisie zjawiska sięga jeszcze lat 60-tych ubiegłego wieku. Dzisiaj jednak, dzięki zaawansowanym metodom zarówno spektroskopowym jak i symulacyjnym ich opis, oraz wnikliwe badanie, stało się możliwe również na poziomie molekularnym. I najogólniej mówiąc takim właśnie badaniom poświęcona jest recenzowana Rozprawa, której wyniki otrzymane zostały w ramach dwóch grantów NCN, Etiuda i Opus.

Rozprawę otwiera wstęp, w którym Autor omawia współczesne metody badawcze jakie stosowane są do opisu deformacji MOF, wśród nich metody spektroskopowe jak i te stosujące termodynamikę, jasno jednocześnie formułując

cele Rozprawy. Następnie w formie przewodnika krótko omówione zostają zasadnicze artykuły tworzące rdzeń, których jest 6. Warto nadmienić, że podczas studiowania Pracy od samego początku uwagę wzbudza konsekwencja Doktoranta w dążeniu do wyznaczonego celu. Studiując wspomniane publikacje można prześledzić, jak skrupulatnie osiąga on założone cele i w jak dojrzały sposób stosuje nowoczesne metody symulacyjne do wyjaśnienia badanych zjawisk.

W rozdziale 2 Doktorant zapoznaje czytelnika z podstawami struktury i blokami budulcowymi MOF oraz typami deformacji struktury, z których 5 najczęściej występujących omawia. Rozprawa skupia się na badaniach kilku wybranych grup MOF, czyli: MIL-53, ZIF, MOF-801 i JUK-8.

Rozdział 3 przedstawia zwięzły opis stosowanych metod teoretycznych: DFT, GCMC, formalizm opisu fononów czy potencjału osmotycznego.

Rozdział 4 to zebranie wyników - Autor dyskutuje w nim rezultaty jakie uzyskał we wspomnianych 6 pracach. Rozprawę zamyka podsumowanie i perspektywy.

Poniżej kilka wniosków nasuwających się podczas analizy 6 prac stanowiących trzon Rozprawy, oraz podkreślenie wkładu własnego Doktoranta w ich powstanie (w każdej z prac Doktorant jest co najmniej współformującym problem badawczy).

Zacznę od tego, że wyniki Rozprawy opublikowane zostały w renomowanych czasopismach, mało tego, przy współdziałaniu wybitnych osobistości zarówno ze świata syntezy MOF jak i symulacji komputerowych. Dzięki tym faktom, recenzent ma znacznie ułatwione zadanie, a ewentualne

uwagi dotyczą nie uszczerbków merytorycznych, bo takich nie zauważyłem, a raczej są pytaniami mającymi na celu zaspokojenie ciekawości recenzenta.

W pracy nr 1, mającej częściowo charakter przeglądowy, dokonano (dla serii porowatych materiałów różniących się giętkością sieci) wnikliwej analizy struktury w oparciu o metodę DFT. Celem było sprawdzenie wiarygodności parametrów oddziaływań komponentów sieci, prowadzących do otrzymania i porównania z eksperymentem charakterystyk strukturalnych (stałe sieciowe, długości wiązań i kąty). Umożliwiło to wybór odpowiednich funkcjonałów i poprawek prowadzących do zgodności z doświadczeniem, co stanowiło fundament do przeprowadzenia wiarygodnych symulacji komputerowych zawartych w dalszej części Rozprawy. Wkład Doktoranta to dokonanie wnikliwego przeglądu literatury i obliczeń z zastosowaniem pakietu symulacyjnego VASP, analiza wyników i redakcja manuskryptu.

Praca 2, mająca charakter całkowicie przeglądowy, miała za cel podkreślenie roli fononów w zrozumieniu mechanizmów deformacji adsorbentów. Doktorant wykazał, że główny wpływ na giętkość struktury MOF mają fonony o niskiej częstotliwości. Autor zwrócił też uwagę na uproszczenia stosowane w formalizmie matematycznym opisu fononów. Praca była wstępem do dalszych badań teoretycznych rozwiniętych m.in. w artykule nr. 4. Wkład Doktoranta to dokonanie przeglądu literatury i redakcja manuskryptu.

W pracy nr.3, gdzie Doktorant również wykonał obliczenia, a która także jest kontynuacją badań rozpoczętych w pracy 2, zastosowano bardzo interesujące podejście do analizy deformacji struktury w materiałach ZIF. Badane trzy materiały posiadają taką samą topologię, natomiast różnią się sposobem funkcjonalizacji linkera, co jak się okazuje miało znaczący wpływ na mechanizmy deformacji. Autor wykazał rolę fononów o niskiej częstości jako prekursorów zmian strukturalnych materiału i, co ważne, pokazał że analiza

fononów może być stosowana jako swoistego rodzaju standardowe narzędzie do charakteryzacji mechanizmów deformacji struktury. Wkład Doktoranta to (poza wspomnianym powyżej) dokonanie przeglądu literatury, analiza wyników i redakcja manuskryptu.

Jedną z najciekawszych prac wchodzących w skład Rozprawy jest praca nr.4. Dotyczy ona niezwykle ważnego praktycznego zagadnienia - separacji mieszaniny propylen/propan, trudnej do przeprowadzenia w praktyce z powodu podobieństw własności obu gazów. Podczas analizy tej publikacji pojawia się kilka pytań. Pierwsze z nich dotyczy sposobu wyznaczania tzw. ciepła adsorpcji przy zerowym zapełnieniu (rys.2). Chętnie poznam procedurę jego wyznaczania, zwłaszcza że analiza rysunku S8 prowadzi do wniosku, że w niektórych przypadkach obszary bardzo małych zapełnień były niedostępne. Ciekawi mnie też procedura zastosowana celem otrzymania danych zebranych na rys. S5, a obliczonych na podstawie modelu szczelinowych porów. Jakie izotermy (i jak wyznaczone) stosowano jako izotermy lokalne? Czy zdaniem Doktoranta przyjęcie modelu szczelinowego upoważnia do formułowania dość daleko idących wniosków odnośnie struktury porowatej badanego materiału? W pracy pada też stwierdzenie dotyczące danych adsorpcji wody zawartych na rys. S6. Czym zdaniem Doktoranta powodowane jest występowanie histerezy na izotermy adsorpcji - desorpcji wody, która opisana jest w pracy jako „niemalże odwracalna”? Wkład Doktoranta w ten artykuł to dokonanie przeglądu literatury i symulacji, oraz analiza części wyników i redakcja części manuskryptu.

Praca numer 5 to kolejna niezwykle istotna publikacja w pewien sposób podsumowująca wyniki Rozprawy. Nie dość, że opisano w niej strukturę nowego MOFu (JUK 8), to jeszcze omówiono, jak i dokonano teoretycznej interpretacji, nowego mechanizmu „oddychania” struktury materiału. W tej pracy moją wątpliwość wzbudziło zastosowanie poprawki na oddziaływania dyspersyjne D3(BJ) celem poprawnego modelowania za pomocą DFT struktury materiału.

Przecież praca 1 kończy się wnioskami sugerującymi stosowanie poprawki D2. Jednak skrupulatne przestudiowanie pracy 1 usuwa tę niepewność - rzeczywiście Doktorant we wnioskach pracy 1 wykazuje się dojrzałym podejściem, sugerując że również poprawki D3 nie można wykluczyć jako potencjalnie stosowalnej w przyszłych obliczeniach. W pracy 5 zainteresowały mnie obliczenia teoretyczne objętości porów materiałów JUK. Chętnie poznam uzasadnienie wyboru promienia kuli próbkującej ( $1.3 \text{ \AA}$ ), czy był on powodowany wielkością średnicy kinetycznej cząsteczki wody, i jak ma się ta wielkość do średnicy kinetycznej np.  $\text{CO}_2$ ? Wkład Doktoranta to dokonanie przeglądu literatury, obliczeń profili energii, wykonanie symulacji i częściowa redakcja manuskryptu.

Cykl prac kończy publikacja 6 w której dokonano podsumowania wyników wcześniejszych prac, proponując procedurę analizy mechanizmów deformacji i po raz kolejny podkreślając ważność poprawki na obliczanie oddziaływań dyspersyjnych. Najważniejsze jednak jest to, że zaproponowane podejście bazujące na analizie potencjału osmotycznego, posiada charakter uniwersalny i może być stosowane do analizy zmian strukturalnych nie tylko MOFów. Wkład Doktoranta to dokonanie przeglądu literatury, obliczeń i redakcja manuskryptu.

Podsumowując: Wyniki Rozprawy, w których Doktorant pełnił ważną rolę nie tylko wykonując obliczenia teoretyczne czy studia literaturowe, ale także ważną pracę konceptualną i interpretacyjną, zebrane zostały w 6 publikacjach które ukazały się w bardzo dobrych czasopismach dziedziny jak: J. Chem. Phys, Chem. Mater, Microp. Mesop. Mater, czy Angew. Chem. co świadczy o wysokiej jakości wyników i jest dorobkiem znacznie ponad średnią uzyskiwaną w doktoratach. Podczas ich uzyskiwania nawiązana została współpraca z wybitnymi osobistościami dziedziny, co jest bardzo dobrym prognostykiem jeśli chodzi o przyszłość naukową Doktoranta. Uzyskane wyniki wnoszą bardzo wiele ważnych informacji do obszaru badań nad zmianami strukturalnymi nie tylko materiałów

MOF, ale ogólnie. Prace są już cytowane 62 razy (stan na dzień 31.08.2020 na podstawie bazy Web of Science).

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że Rozprawa odpowiada warunkom określonym w artykule 13 Ustawy z dnia 14.03.2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (z późniejszymi zmianami). Ponadto, ze względu na wysoką wartość naukową uzyskanych wyników i ponadprzeciętny dorobek Doktoranta **wnoszę o wyróżnienie Rozprawy mrg inż. Filipa Formalika.**

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, somewhat abstract scribble followed by a horizontal line and a small mark at the end.

Toruń, 31.08.2020