

Dr hab. Sławomir Berski, prof. UWr
Wydział Chemii
Uniwersytet Wrocławski
ul. F. Joliot-Curie 14
50-383 Wrocław

Wrocław, dnia 22.05.2015 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Daniela Smykowskiego pt. **“Modelowanie molekularne katalizatorów do redukcji ditlenku węgla”**.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska pana mgr. inż. Daniela Smykowskiego jest 135 stronicowym woluminem składającym się z siedmiu rozdziałów, 48 ilustracji oraz pięciu tabel. Z dołączonej do pracy bibliografii, składającej się z 172 pozycji wynika, że autor cytuje głównie prace z tzw. listy filadelfijskiej, trzy pozycje książkowe w języku polskim oraz kilka źródeł internetowych. W bezpośrednim związku z materiałem prezentowanym w pracy doktorskiej są trzy opublikowane artykuły naukowe, w których pan mgr inż. Smykowski jest dwa razy pierwszym, a raz drugim autorem¹. Ponadto trzy następne artykuły, w momencie przygotowywania tej recenzji, zostały wysłane do publikacji. Opublikowanie artykułów naukowych w prestiżowych czasopismach (*Journal of Molecular Graphics and Modelling* oraz *ACC Catalysis* wydawnictw Elsevier i Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego), gdzie jak przypuszczam zostały skrupulatnie zrecenzowane, niezaprzeczalnie potwierdza wysoką jakość uzyskanych wyników.

Oceniając formalną stronę pracy doktorskiej mam nieodparte wrażenie, że praca stanowi swoista hybrydę na “ewolucyjnej” drodze od typowych prac doktorskich, przygotowywanych w postaci wielostronicowego woluminu z typowym układem zawierającym wstęp, dokładny opis zastosowanych metod, etc., która to forma wynika z ustawy z 2003 roku, a współczesną formą, która została dopuszczona ustawą z 2014 roku, w postaci cyklu artykułów opatrzonego stosownym komentarzem. “Komentarz” zawiera dużo stron (135), ale opis zastosowanych metod (hipotetyczny rozdział “Metody obliczeniowe” rozproszony na rozdziały 2 - 7) jest zdawkowy, chociaż opisy, które pojawiają się podczas omawiania wyników są bardzo czytelne, co wskazuje, że Doktorant rozumie stosowane metody obliczeniowe.

Prawie wszystkie stosowane metody obliczeniowe to metody chemii kwantowej, tak więc w przypadku typowej pracy doktorskiej oczekiwałbym wprowadzenia do metod ab initio, metody funkcjonatu gęstości elektronowej (DFT) z dyskusją stosowalności różnych funkcjonatów oraz zagadnienia bazy funkcyjnej dla funkcji Gaussa/Slatera i fal płaskich. W typowej pracy doktorskiej oczekiwałbym także omówienia zagadnienia optymalizacji struktury geometrycznej, omówienia metody Monte Carlo jak i w szerszym zakresie podstaw dynamiki molekularnej. W przypadku komentarza do cyklu prac naukowych takich informacji nie szukałbym i w recenzowanej pracy doktorskiej ich nie znajduję, co jak będę starał się wykazać w dalszych częściach mojej recenzji, potwierdza, że praca dyplomowa mgr. inż. Daniela Smykowskiego typową nie jest. Chciałbym

¹ D. Smykowski, B. Szyja, J. Szczygieł, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 41 (2013) 89 – 96. D. Smykowski, B. Szyja, J. Szczygieł, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 50 (2014) 35 – 43. G. A. Filonenko, D. Smykowski, B. M. Szyja, G. Li, J. Szczygieł, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ACS Catal.* 5 (2015) 1145 - 1154.

mocno podkreślić, że dla zwolennika nowej formuły pracy doktorskiej, sposób prezentacji wyników, jaki przyjął Doktorant nie stanowi powodu dla umniejszenia jej oceny, a wynika jedynie z recenzenckiego obowiązku.

Praca doktorska dotyczy badania zjawisk fizykochemicznych oraz mechanizmów reakcji ditlenku węgla na wybranych rodzajach katalizatorów, elektrokatalizatora czy też katalizatorów hetero- oraz homogenicznych przy użyciu metod obliczeniowych chemii teoretycznej. Doktorant zajął się bardzo praktycznym i ważkim zagadnieniem jakim jest redukcja CO₂. Stosowane metody modelowania molekularnego bazują na obliczeniach statycznych i dynamicznych. Obliczenia statyczne wykonane zostały głównie na bazie teorii funkcjonału gęstości elektronowej stosując funkcjonały z drugiego szczebla "drabiny Jakubowej DFT" Perdewa² (funkcjonał Perdewa Burke'a i Erzenhofa (PBE), rekomendowany w cytowanym artykule) oraz czwartego szczebla (funkcjonał hybrydowy Adamo i Barone (PBE0) skonstruowany na bazie funkcjonału PBE). W przypadku oddziaływań niekowalencyjnych, opisywanych w ramach teorii DFT, uwzględnione zostały także poprawki na oddziaływania dyspersyjne zaproponowane przez Grimme'a. Ponadto w obliczeniach metodą Monte Carlo, które prowadzono w ramach wielkiego zespołu kanonicznego, wykorzystano koncepcję molekularnych pól siłowych. Drugie podejście stanowią obliczenia dynamiczne, które zostały zrealizowane metodą dynamiki molekularnej stosując hamiltonian w ramach przybliżenia DFT z funkcjonałem PBE. Ponadto Doktorant zastosował dwa rodzaje baz funkcyjnych: bazę fal płaskich i bazę funkcji Gaussa. Jest godną podkreślenia biegłość z jaką Doktorant stosuje różnorodne metody obliczeniowe chemii kwantowej.

Rozdział 1. zatytułowany "Wstęp" zawiera omówienie zagadnienia konwersji chemicznej ditlenku węgla, zagadnienia katalizy heterogenicznej oraz krótkie wprowadzenie do modelowania procesów fizykochemicznych.

W rozdziale 2. Doktorant omawia wyniki analizy termodynamicznej składów równowagowych stosując dwie metody obliczeniowe: model reaktora Gibbsa oraz model reaktora równowagowego; uzyskując zbliżone wyniki. To ciekawy fragment pracy doktorskiej, który wybiega poza standardowe obliczenia kwantowo-chemiczne, zwykle stosowane w modelowaniu molekularnym.

Rozdział 3. rozpoczyna część A pracy doktorskiej, która dotyczy zagadnień katalizy heterogenicznej. Doktorant zbadał proces adsorpcji ditlenku węgla na niemodyfikowanym i modyfikowanym kationami miedzi, niklu, palladu i cynku zeolicie DOH. Obliczenia zostały wykonane metodą DFT z funkcjonałem PBE i bazą funkcyjną DZP. Chociaż nie jestem przekonany, czy zarówno wybrany funkcjonal korelacyjno-wymienny jak i baza funkcyjna DZP to optymalny wybór, to należy podkreślić, że Doktorant podjął próbę uzasadnienia takiej decyzji poprzez odwołanie się do wyników prac Zhao i Dinga z 2009 roku, gdzie badano adsorpcję CO₂ na nanorurkach węglowo-krzemowych oraz Pana, Liu, Witkowskiego i Ge, także z 2009 roku, gdzie badano adsorpcję CO₂ na warstwach γ -Al₂O₃, tlenku glinu(III) modyfikowanych atomami metali przejściowych. Uzasadnił także pominięcie poprawek na oddziaływania dyspersyjne poprzez wykonanie obliczeń kontrolnych na "reprezentatywnym modelu", które wykazały zwiększenie energii adsorpcji jedynie o około 7 kcal/mol w stosunku do wyników uzyskanych bez takich

² J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, G. I. Csonka "Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits" *The Journal of Chemical Physics* 123 (2005) 062201.

poprawek. Ponieważ celem badań było, między innymi, odnalezienie potencjalnych centrów adsorpcji w zeolitach, Doktorant opracował własny algorytm przeszukiwania przestrzeni zeolitu i zaimplementował go w programie Zeobuilder, co uważam za duży i twórczy wkład w metodologię badawczą. Obliczenia statyczne zostały uzupełnione obliczeniami dynamicznymi metodą dynamiki molekularnej sprzężonej z obliczeniami DFT z funkcjonałem PBE i bazą funkcyjną DZP. Pozwoliły one, między innymi, na obserwacje wpływu kationu na oscylacje długości wiązań cząsteczki CO₂. Muszę zaznaczyć, że obliczenia dynamiczne stanowią bardzo dobre uzupełnienie obliczeń statycznych. W kolejnych częściach rozdziału 3. Doktorant przedstawił wyniki badań mających na celu określenie właściwości adsorpcyjnych wybranego zeolitu (fojazytu), który został zmodyfikowany przez wprowadzenie do jego struktury klasteru irydu. W tym fragmencie badań zastosowana została metoda Monte Carlo. Doktorant, po krytycznej dyskusji potencjalnego zastosowania modelowania DFT (z uwzględnieniem oddziaływań dyspersyjnych), zdecydował się na zastosowanie metody pól siłowych (mechaniki molekularnej) na bazie pola siłowego Garcíi-Sancheza. Dopasowanie parametrów Lennarda-Jonesa dla układu, gdzie cząsteczka CO₂ jest zaadsorbowana na klasterze irydu, a które wiąże się z modyfikacją wspomnianego pola siłowego Garcíi-Sancheza, to niestandardowa procedura, która potwierdza twórczy wkład Doktoranta w metodologię badawczą. Z opisu na stronie 62. nie jest dla mnie jasne jaki poziom obliczeniowy został wybrany do optymalizacji struktury geometrycznej i analizy energetyki kompleksu Ir₄··CO₂ w metodzie DFT i w programie Dmol3. Czy przy obliczaniu energii oddziaływania usuwany był błąd superpozycji bazy? Czy analizowany był tylko stan podstawowy badanego klasteru? Czy analizowana była stabilność funkcji falowej? Uzyskany obraz chemisorpcji i fizysozpcji cząsteczki ditlenku węgla w fojazycie domieszkowanym klasterami irydu dostarcza wielu cennych informacji, które na pewno będą obiektem zainteresowania eksperymentatorów. Jak wspominałem wcześniej, dodatkowa pozytywna weryfikacja wybranej metodologii badań i uzyskanych wyników odbyła się w czasopiśmie *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, gdzie wyniki zostały opublikowane w 2013 i 2014 roku.

W rozdziale 4. Doktorant omawia wyniki symulacji kwantowo-chemicznych reakcji uwodornienia ditlenku węgla w fojazycie domieszkowanym klasterami irydu. Badania omawiane w tym rozdziale stanowią logiczną konsekwencję badań z rozdziału 3. W obliczeniach statycznych zastosowany został funkcjonał korelacyjno-wymienny PBE z bazą fal płaskich. Zidentyfikowano dwie główne ścieżki uwodornienia CO₂, które prowadzą do różnych produktów: kwasu mrówkowego oraz tlenu węgla i wody, co uważam za ciekawy wynik. Za drugi ciekawy wynik uważam obserwację, iż powstający tlenek węgla jest bardzo silnie związany z klasterem irydu, co jak konkluduje Doktorant, czyni desorpcję tlenu węgla utrudnioną.

W rozdziale 5., który stanowi część B rozprawy doktorskiej, omówione zostały zagadnienia dotyczące katalizy heterogenicznej w postaci wyników obliczeń kwantowo-chemicznych procesu uwodornienia CO₂ do kwasu mrówkowego za pomocą kompleksów kleszczowych rutenu. Doktorant na bazie obliczeń statycznych wykonanych metodą funkcjonału gęstości elektronowej (funkcjonał hybrydowy PBE0) przedstawił szereg ścieżek uwodornienia ditlenku węgla katalizowanych przez kompleksy rutenu. Ze względu na eksperymentalny wymóg prowadzenia reakcji w roztworze tetrahydrofuranu dodatkowo uwzględnione zostały efekty rozpuszczalnikowe za pomocą modelu ciągłego rozpuszczalnika. Obliczenia wykonano w sposób prawidłowy, niemniej pewien brak komfortu budzi zastosowanie dość prostego przybliżenia w postaci potencjału

efektywnego do opisu elektronów rdzenia atomu rutenu i związanej z nimi bazy funkcyjnej typu LanL2DZ. Nie jest także dla mnie jasne, w jakim stanie elektronowym były badane reakcje i jakiej klasy przybliżenie funkcji falowej zostało zastosowane (UHF, RHF) oraz czy kontrolowana była stabilność funkcji falowej dla punktów stacjonarnych. Generalnie nawet niewielka dyskusja dotycząca stanu podstawowego jak i pierwszego stanu wzbudzonego badanego kompleksu rutenu mogłaby stanowić głębsze uzasadnienie uzyskanych danych w ich krytycznej analizie. Przedstawione wyniki, w mojej ocenie, dostarczają wielu wartościowych informacji o procesie uwodornienia CO₂, które mogą być wykorzystane przez eksperymentatorów. Ponadto jako bardzo ciekawy rezultat uważam znalezienie różnicy pomiędzy badanymi przez autora pracy kompleksami kleszczowymi rutenu, które nie zawierają fosforu (CNN,CNC) i kompleksami rutenu zawierającymi ugrupowanie fosfinowe a dotyczącej mechanizmu dezaktywacji. Należy zaznaczyć, że podobnie, jak w przypadku wyników omawianych w rozdziale 3., dodatkowa pozytywna weryfikacja wybranej metodologii badań i uzyskanych wyników odbyła się w czasopiśmie *ACS Catalysis*, gdzie wyniki zostały opublikowane w 2015 roku.

W rozdziale 6. części C rozprawy doktorskiej Doktorant omawia wyniki symulacji elektrochemicznie katalizowanych procesów redukcji ditlenku węgla za pomocą metali przejściowych (powierzchni bimetalicznych). Obliczenia zostały wykonane, podobnie jak w innych rozdziałach, za pomocą metody DFT z funkcjonałem PBE w bazie fal płaskich. Poruszone zostały dwa problemy: obniżenie bariery dla (elektro)aktywacji/redukcji CO₂ oraz zatrucie powierzchni katalizatora poprzez silnie związany produkt. Rozdział zawiera krótkie wprowadzenie do modelu teoretycznej elektrody wodorowej oraz obszerną dyskusję dotyczącą redukcji CO₂ na powierzchniach metali np. miedzi. Przedstawione wyniki są interesujące i wynikają z nietypowego podejścia do symulacji komputerowych procesów katalitycznych. Podjęcie zagadnienia elektrokatalizy, w mojej opinii, znacznie podnosi wartość pracy doktorskiej.

Pracę doktorską zamyka rozdział 7. zawierający trzynastostronicowe podsumowanie i dyskusję uzyskanych wyników z wyróżnionymi kluczowymi wnioskami pracy. Przedyskutowane zostały wszystkie uzyskane wyniki w odniesieniu do badań dla katalizatorów homogenicznych, heterogenicznych i elektrokatalizatora. Jak przystało na dobrego naukowca Doktorant krytycznie analizuje uzyskane wyniki konkludując na stronie 126, iż "do przemysłowej realizacji katalitycznej konwersji dwutlenku węgla w kierunku paliw, droga jeszcze daleka". Nie ulega wątpliwości, że praca doktorska mgr. inż. Daniela Smykowskiego przyczyni się do realizacji tego celu.

Podsumowując swoją recenzję pragnę stwierdzić, że praca doktorska mgr. inż. Daniela Smykowskiego ma niebanalną strukturę formy pisanej, przedstawia zagadnienie redukcji CO₂ z wielu perspektyw (kataliza heterogeniczna, kataliza homogeniczna, elektrokataliza, symulacje termodynamiczne składów równowagowych), zastosowanych jest wiele metod obliczeniowych (obliczenia statyczne, obliczenia dynamiczne, mechanika molekularna, metoda Monte Carlo, obliczenia z uwzględnieniem i bez sieci periodycznej), a poza analizą katalitycznych właściwości wybranego zeolitu badany jest także modyfikowany fojazyt, układy bimetaliczne i kompleksy kleszczowe zawierające atom rutenu. Doktorant rozwiązał z sukcesem problemy, które napotkał na drodze naukowej prowadzącej do znalezienia efektywnego katalizatora do redukcji CO₂. Nie mam wątpliwości, że przedstawione wyniki są bardzo ciekawe i wartościowe. Jestem pod wrażeniem szerokiej perspektywy zastosowanych metod modelowania molekularnego.

Oceniając wyróżniająco poziom badań naukowych przedstawionych w rozprawie doktorskiej w konkluzji pragnę stwierdzić, że przedstawiona przez Doktoranta praca spełnia wszystkie warunki stawiane pracom doktorskim określone w artykule 13. ustawy z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595 wraz z późniejszymi zmianami), a także rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora z dnia 15 stycznia 2004 roku (Dz.U. nr 15 poz. 128 wraz z późniejszymi zmianami). Zatem wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Daniela Smykowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Sławomir Berski

dr hab. Sławomir Berski, prof. UW.