

Warszawa, dnia 04.4.2019 r.

Prof. dr hab. Andrzej Leś  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Warszawski  
Pasteura 1  
02-093 Warszawa  
e-mail: [ales@chem.uw.edu.pl](mailto:ales@chem.uw.edu.pl)

#### RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Jana Koniecznego pod tytułem.  
„Modelowanie właściwości cieczy jonowych z zastosowaniem empirycznych i  
nieempirycznych funkcji potencjalnych”

Rozprawa doktorska mgr Jana Koniecznego powstała w Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr hab. W. Andrzeja Sokalskiego i dr inż. Borysa Szefczyka. Tematyka rozprawy pokrywa się z kierunkiem wieloletnich badań realizowanych przez liczny zespół współpracowników prof. W. A. Sokalskiego. Mgr Jan Konieczny przyłączył się do kierunku badań Profesora i przewidział metodami obliczeniowymi chemii teoretycznej wybrane właściwości modeli cieczy jonowych.

Praca doktorska ma formę zwartego 97-stronicowego tekstu, na który składa się 5 rozdziałów (Wprowadzenie, Metodyka badań, Wyniki badań, Podsumowanie i Suplement).

We „Wprowadzeniu” Autor przedstawia zagadnienie oddziaływań międzycząsteczkowych i metody uproszczonego opisu takich oddziaływań. Następnie zwięźle omawia problematykę cieczy jonowych i ich strukturę molekularną mając na względzie potrzebę zrozumienia zależności pomiędzy strukturą i funkcją. Jednocześnie zauważa, że oddziaływania między cząsteczkami w cieczach jonowych bezpośrednio nie są mierzalne empirycznie, co z kolei stwarza pole do opracowania nowych metod teoretycznego opisu oddziaływań z wykorzystaniem metod modelowania molekularnego. Następnie przedstawia szczegóły wielu rodzajów energii oddziaływań międzycząsteczkowych i ich postaci przybliżonych, aby na końcu rozdziału zaprezentować cele i zakres pracy, tj. przetestowanie dwóch klasycznych pól siłowych (oznaczonych tutaj jako LFF oraz KFF) oraz skonstruowanie nowej generacji nieempirycznych potencjałów atom-atom o nazwie NEAAP, opis struktury wybranych cieczy jonowych na granicy faz ciecz jonowa – woda oraz ciecz jonowa – próżnia, zweryfikowanie struktury niektórych kompleksów ligand-receptor, a także ocena względnej stabilności wybranych par cieczy jonowych.

Rozdział „Metodyka badań” omawia szczegóły zastosowanej metody dynamiki molekularnej zaimplementowanej w pakiecie obliczeniowym GROMACS 4.6 oraz przedstawia podstawowe komponenty badanych cieczy jonowych, z których każdy jest jedną z 6-ciu par kation-anion (kation = 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy, 1-dodecylo-3-metyloimidazoliowy, anion = trifluorometylosulfonian, bis(trifluorometylosulfonylo)imid). Podaje również listę właściwości dynamicznych i statycznych, które będą obliczane w układach jednofazowych (gęstość, rozszerzalność cieplna, ściśliwość, współczynnik dyfuzji, lepkość dynamiczna) i dwufazowych (orientacja przestrzenna kationów, anionów i wody, napięcie powierzchniowe i międzyfazowe). Na końcu tego rozdziału pokazuje

szczegóły opracowanych nieempirycznych potencjałów atom-atom wyróżniając człon multipolowy, krótkozasięgowy i korelacyjny. Opracowanie potencjałów NEAAP wymagało samodzielnego zoptymalizowania parametrów potencjału NEAAP dla zbioru 528 kompleksów molekularnych, przy czym do tego celu wykorzystano autorskie oprogramowanie w języku Python.

Rozdział „Wyniki badań” prezentuje teoretycznie obliczone właściwości układów jednofazowych i dwufazowych, które są wymienione w rozdziale poprzednim, przy czym uzupełnione są dostępnymi w literaturze wynikami eksperymentalnymi w celu porównania i oceny wiarygodności. Rozdział ten kończą wnioski stwierdzające, że przewidziane teoretycznie właściwości są zbliżone (ilościowo bądź jakościowo) do wartości eksperymentalnych. Załączony jest również komentarz odnośnie wyboru właściwego pola siłowego do badań modelowania molekularnego.

Podrozdział „Nieempiryczne potencjały atom-atom (NEAAP)” pokazuje detaliczne badania różnych form analitycznych potencjałów atom-atom ze wspólnym czynnikiem wykładniczym oraz różnymi wersjami wielomianu zmiennej  $R^{-1}$ . Dla porównania dołączone są wykresy RMSE i MAPE (pierwiastek błędu średniokwadratowego, średni absolutny błąd procentowy) obliczone z własnymi potencjałami w odniesieniu do bazy S66 (opracowanej przez Hobza et al. w 2011 r.) i uzupełnionej na podstawie innej publikacji (Beker et al. w 2013 r.) zawierającej odległości między monomerami kilku reprezentatywnych cząsteczek.

Podrozdział 3.2 kończą wnioski, które według Autora wskazują na nieadekwatność popularnego we współczesnych badaniach wyrażenia proporcjonalnego do  $R^{-12}$  do reprezentowania krótkozasięgowych odpychająco-wymiennych oddziaływań międzycząsteczkowych. Jednocześnie Autor proponuje wykorzystanie do tego celu wyrażenia  $(\alpha + \beta R^{-1}) \exp(-\gamma R)$ . Podane są również propozycje racjonalnego reprezentowania pozostałych wkładów do energii oddziaływania.

Ostatni podrozdział „Multipolowy człon elektrostatyczny jako predyktor względnych energii stabilizacji cieczy jonowych” poświęcony jest obliczeniom 122 kompleksów będących składnikami cieczy jonowych (zestaw kompleksów z publikacji Zahn et al. 2013). Przeprowadzone zostało staranne porównanie obliczonych w obecnej pracy energii oddziaływań kompleksów z wynikami bardzo dokładnych obliczeń ab initio CCSD(T) z ekstrapolacją do bazy zupełnej. Autor zwraca uwagę na konieczność uwzględnienia członu korelacyjnego (wkład dyspersyjny i dyspersyjno-wymienny) w nieempirycznych potencjałach atom-atom, tak jak np. w potencjale NEAAP używanym przez Autora.

Interesującą obserwacją było uzyskanie wyraźnie odmiennych ocen niektórych własności cieczy jonowych przy użyciu pola LFF w porównaniu do ocen eksperymentalnych oraz ocen uzyskanych przy użyciu pola KFF. Dzięki opracowaniu potencjałów NEAAP i detalicznej analizie wkładów do energii oddziaływania można było podać prawdopodobną przyczynę mało wiarygodnych ocen własności cieczy jonowych obliczanych przy pomocy potencjału LFF.

#### Uwagi krytyczne.

Rozprawa doktorska mgr Jana Koniecznego opiera się o dwie opublikowane ok. 4 lata temu publikacje, które w spisie Biografii mają numer 7 (Structure of Alkylimidazolium-Based Ionic Liquids at the Interface with Vacuum and Water – A Molecular Dynamics Study, Jan K. Konieczny, Borys Szefczyk, Journal of Physical Chemistry B 2015, 119, 3795-3807) oraz 25 (Universal short-range ab initio atom-atom potentials for interaction energy contributions with an optimal repulsion functional form, Jan K. Konieczny, W. Andrzej Sokalski, Journal of Molecular Modeling, 2015, 21 :197). Znaczna ilość tabel, rysunków oraz wzorów została odpowiednio przeniesiona z tych publikacji do rozprawy. Kompletne teksty cytowanych pozycji Nr 7 i 25 nie zostały jednak dołączone do rozprawy. Być może Autor doszedł do wniosku, że w dobie szybkiego internetu i względnej łatwości dostępu do bibliografii naukowej potrzebne teksty można uzyskać dosłownie jednym kliknięciem w klawiaturę.

Mgr Jan Konieczny jest w obu publikacjach współautorem występującym na pierwszym miejscu, co może wskazywać na autora posiadającego główny wkład do wspólnego dzieła. Pozostałymi współautorami są obaj promotorzy rozprawy.

Porównując obie publikacje z tekstem rozprawy należy stwierdzić, że pomimo znacznego podobieństwa przedstawiona rozprawa doktorska różni się od tych dwóch publikacji, szczególnie w tych miejscach rozprawy, gdzie umieszczone są komentarze i dyskusja wyników.

Mając na względzie fakt opublikowania obu prac w dobrych wysoko notowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz współautorstwo promotorów – wybitnych ekspertów z omawianej dziedziny - należy podkreślić wysoki poziom merytoryczny rozprawy. Badania zostały wykonane przy użyciu współczesnych metod obliczeniowych chemii teoretycznej, odpowiednio zaawansowanego oprogramowania komputerowego, a dyskusja wyników przeprowadzona z uwzględnieniem najnowszych osiągnięć teoretycznych w dziedzinie oddziaływań międzycząsteczkowych. Zaprezentowane modele oddziaływań, tj. nowa generacja pól siłowych atom-atom NEAAP, zostały pozytywnie skonfrontowane z najlepszymi obliczeniami ab initio z zakresu teorii oddziaływań międzycząsteczkowych. Sprawdzono również wysoką zdolność predykcyjną multipolowego wkładu  $E^{(10)}_{el,mtp}$  (jeden ze składników NEAAP) do oceny względnych energii stabilizacji ważnego układu chemicznego, jakim są ciecze jonowe.

#### Uwagi edytorskie.

Rozprawa jest napisana starannie, przejrzystie, poprawnym językiem naukowym, wykazuje wysoki kunszt edytorski. Zauważyłem jedynie drobne potknięcie w opisie Rys. 2.1 na stronie 30 (zamiana oznaczeń anionu trifluorometylosulfonianu i anionu bis(trifluorometylosulfonylo)imidu). Notabene, takie samo potknięcie wystąpiło również w cytowanej publikacji [7] (Konieczny, Szefczyk 2015).

### **Ocena ogólna**

Podsumowując, należy stwierdzić, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska wykazuje wysoki poziom merytoryczny i spełnia wszystkie wymagania przewidziane w Ustawie (Dz. U. z 2017 r., poz. 859). W szczególności Autor przedstawił oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazał się ogólną wiedzą teoretyczną z dyscypliny nauk chemicznych oraz wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Skłania mnie to do wystąpienia do Rady Wydziału z wnioskiem o dopuszczenie mgr Jana Koniecznego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Andrzej Leś*

/prof. dr hab. Andrzej Leś/