

Data: Toruń, 25 maja, 2019

L. Dz.

Prof. dr hab. Wiesław Nowak  
Zakład Biofizyki i Fizyki Medycznej  
Instytut Fizyki  
Uniwersytet M.Kopernika w Toruniu  
87-100 Toruń, ul. Grudziądzka 5  
(wiesiek@fizyka.umk.pl)

**RECENZJA rozprawy doktorskiej  
Mgr. inż. Jana Konicznego pt.**

**“Modelowanie właściwości cieczy jonowych z zastosowaniem empirycznych i  
nieempirycznych funkcji potencjalnych”**

Jak się chwilę pomyśli, to szybko można dojść do wniosku, że ciecze jakie znamy w temperaturach „pokojowych”, dają się zasadniczo podzielić na dwie grupy: te złożone z molekuł neutralnych oraz z molekuł jonowych. O tych cieczach „klasycznych” mówi się niemal zawsze przy okazji wszelkich prac chemicznych, biologicznych czy fizycznych, o cieczach jonowych (*ionic liquids*, dalej IL) – dużo rzadziej. A są one ważne i liczba publikacji poświęconych IL, a indeksowanych w WoS, rośnie eksponentalnie, w ostatnich latach osiągając 8 000 prac rocznie. Dlaczego chemicy, biolodzy, ekolodzy, inżynierowie interesują się tak bardzo płynnymi solami złożonymi głównie z kombinacji kationów i anionów? Główne powody są dwa: niezwykle właściwości fizykochemiczne tych związków oraz ogromna liczba kombinacji (szacowana na  $10^{18}$ ) jakie mogą tworzyć już znane aniony i kationy. W ostatnich latach rośnie też zainteresowanie IL ze względu na możliwości rozpuszczania w nich CO<sub>2</sub> (ditlenku węgla, globalne ocieplenie), zastosowania w bateriach (elektrolity), katalizie enzymatycznej, a nawet w medycynie (Egorova et al., Chem. Rev. 2017, 117, 7132–7189).

We współczesnej chemii nie możemy się obejść bez symulacji komputerowych, które w sposób trwały weszły do arsenału standardowych metod badawczych. Metody symulacyjne, rozwijane od wielu lat, wciąż nie są doskonałe. Dlatego za niezwykle trafne uważam skierowanie uwagi młodego człowieka, p. Jana Konicznego, na problemy doskonalenia metod modelowania cieczy jonowych. Pomysł by symulować takie układy, doskonalić metody teoretyczne i oceniać istniejące pola siłowe jest dobry, tematyka badań aktualna, zaś same prace tego typu - chociaż trudne i żmudne – potrzebne. Tematyka i metody recenzowanej pracy lokują ją wg mnie w dyscyplinie bliskiej fizycznej chemii teoretycznej.

Rozprawa powstała na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej Uniwersytetu Warszawskiego, pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Andrzeja Sokalskiego. Promotorem pomocniczym był Pan dr inż. Borys Szefczyk. Rozprawa składa się z Wprowadzenia (27 strony), Rozdziału 2 opisującego metodykę badań (7 stron), zasadniczego Rozdziału 3 pt. „Wyniki badań” (25 stron), Podsumowania (2 strony), Suplementu (19 stron) zawierającego opracowane parametry NEAAP, obszernej bibliografii obejmującej 222 pozycje. W rozprawie jest też niewielki wykaz skrótów.

Cele pracy, sformułowane w sekcji 1.4, obejmowały (1) przetestowanie dwóch znanych wcześniej pól siłowych do symulowania cieczy jonowych (2) opis struktury granicy faz IL-

próżnia, IL- woda niektórych modelowych IL (3) wybór postaci analitycznej funkcji najlepiej opisujących oddziaływania wymienne oraz odpowiednich parametrów (4) ocena przydatności długozasięgowych multipolowych oddziaływań elektrostatycznych do badania stabilności par molekuł tworzących ciecz jonowe. W mojej ocenie wszystkie wymienione cele pracy zostały z znakomitym stopniem osiągnięte.

Wprowadzający Rozdział 1 obejmuje następujące zagadnienia: formalny opis oddziaływań międzycząsteczkowych, opis metod uproszczonych (potencjały empiryczne i nieempiryczne czyli oparte o obliczenia *ab initio*), opis cieczy jonowych. Podane opisy są stosunkowo skrótkowe i zwięzłe, ale wystarczające. Rozdział ten czyta się dość trudno, ponieważ poruszonych jest wiele zagadnień, słabo ze sobą powiązanych. Główny bohater doktoratu – ciecz jonowe – są opisane wyjątkowo skrótkowo i nawet w Wikipedii można znaleźć więcej interesujących chemika informacji. Na przykład, nie zauważyłem wzmianki o możliwościach wykorzystania cieczy jonowych w katalizie enzymatycznej (produkcja biodiesla), słabo podkreślona jest możliwość tworzenia układów dwufazowych i ich znaczenie w chemii (a temu poświęcony jest poważny fragment doktoratu 3.1.2). Poza drobnymi uwagami redakcyjnymi moja główna uwaga krytyczna do tego rozdziału jest taka: Autor bardzo słabo, albo wcale, nie podaje dlaczego dana metoda jest opisywana i gdzie w Jego badaniach będzie wykorzystywana. W większości opisów pozostawione jest to domyślności czytelnika. Dobrą stroną tego rozdziału jest pokazanie erudycji Autora, stosunkowo dobre osadzenie w literaturze (choć brakuje np. kilku klasycznych prac przeglądowych np. IL – (Halet, welton, Chem Rev 2011, ok 2500 cytowań, symulacje IL : Maginn J Phys Cond Matt. 2009), cenne są komentarze nt. wad i zalet poszczególnych podejść.

Trochę mnie zastanowiło częste stosowanie zwrotu „równanie Lannarda-Jonesa” (str. 8) – zwykle słyszałem jedynie o potencjale Lennarda-Jonesa. Podobnie nowością jest dla mnie pojęcie „wielkość energii równowagowej” – to jest zapewne skrót myślowy (str. 8). Na str. 15 mamy opisy modelowanych układów – wg mnie znakomicie opis ten by poprawiło podanie wzorów strukturalnych reprezentantów (nawet pojedynczych) poszczególnych grup związków tworzących ciecz jonowe. Trochę na wyrost brzmią opowieści o „optymalnym projektowaniu IL o pożądanym właściwościach” (str. 15), - nie za bardzo wiadomo co autor miał na myśli. Z kolei na str. 16 pojawia się termin, którego nie rozumiem: „duży wkład oddziaływań korelacyjnych”. Wiem co to jest *energia korelacji*, wiem co to jest *przyczynk korelacyjny do energii oddziaływania*, ale nie pamiętam bym słyszał o „oddziaływaniach korelacyjnych”.

Na str. 17 widzimy z kolei pewne wyrażenie „slangowe” – „dodając kolejną .. ciecz jonową do układu oddziaływania kulombowskie były silniejsze o 95 kJ/mol a siły Londona o 2.5 kJ/mol”. Pomijając już to, że jednostką siły są niutony, a nie kJ/mol, Autorowi chodziło zapewne o dodanie kolejnej MOLEKUŁY cieczy jonowej. Autor często zastępuje poprawne wyrażenie elektryczny moment dipolowy, wyrażeniem żargonowym np. „indukowany dipol atomowy” (str. 21 i nast.). We wzorze 1.35 oraz 1.37, w odległości R, powinny być zapewne użyte indeksy dolne *ij*, zaś są podane indeksy górne. Wzór 1.40 jest niepoprawny z punktu widzenia fizyka. Moje wątpliwości budzi podany na str. 25 opis rodzajów dyfuzji jonów na granicy faz: może zgodziłbym się nawet, by angielską dyfuzję „*lateral*” nazwać dyfuzją boczną, jednak nie podoba mi się pomysł na dyfuzję „normalną”, nawet podaną w cudzysłowie, który ma oznaczać dyfuzję w kierunku prostopadłym do płaszczyzny wyznaczającej granicę faz. Styl i gramatyka kilku następnych akapitów też rodzi podejrzenie, że zostały one napisane w nocy, tuż nad ranem.

Rozdział 2 (Metodyka badań) robi bardzo dobre wrażenie. Opisy są znów skondensowane, ale jasne, sposób budowy układu, wybór metod, przyjęte przybliżenia są konkretnie wyjaśnione. Podane są wzory, z których obliczano parametry fizykochemiczne badanych układów. Nie mam pewności, czy minimalizacja wstępna, opisywana na początku rozdziału do poziomu sił  $500 \text{ kJ mol}^{-1}\text{nm}^{-1}$  jest wystarczająca i nie wnosi artefaktów. Z naszych prac wynika, że zbyt duża minimalizacja (np. 10 000 kroków SD) prowadzi do niepożądanych efektów „mrożenia” układów białkowych. Nie mam niestety wiedzy jaki jest właściwy próg zakończenia optymalizacji dla układów cieczy jonowych, może doktorant by przedyskutował ten problem w trakcie publicznej obrony. W części tej brakuje opisu sprzętu komputerowego, na którym realizowano obliczenia. W przypadku MD dla dużych układów z pewnością byłyby konieczne spore zasoby, warto było podać typ serwerów, liczby stosowanych rdzeni i czasy. Inna drobna uwaga krytyczna, to kwestia tego, czy skala czasowa 20 ns na zbieranie danych MD, to jest dość by uznać obliczone parametry za ustalone. W projekcie tego typu wskazane byłoby policzenie chociaż jednego systemu w skali przynajmniej 100 ns i zbadanie, czy obliczane wielkości są zbieżne już na 20 ns (do układów dwufazowych). Autor nie precyzuje (str. 32) jakie kryterium przyjęto przy wyborze optymalnej wartości siły dla obliczeń lepkości (a stosowano metodę prób i błędów).

Opis wyprowadzenia nieempirycznych potencjałów atom-atom też budzi pewne drobne wątpliwości. Autor rozprawy podał co prawda listę monomerów wchodzących w skład zbioru S6 dla jakich wyprowadzono parametry atomowe, jednak nie podał przepisu skąd wziąć listę owych 528 kompleksów molekularnych (?każdy z każdym? Te same pary w różnych geometriach??). Są wyniki zestawione w Suplemencie, jednak np. nie wiadomo skąd pobrane są energie CCSD i MP zamieszczone np. w Tabeli Suplementu 5.12. – czy są to dane własne czy cytowania (?skąd?). W przypadku optymalizacji parametrów mogą pojawić się rozliczne trudności, np. nieliniowy charakter przestrzeni, w której optymalizuje się funkcję celu. Czy taka sytuacja tutaj nie wystąpiła? Czy uzyskane rozwiązanie jest jednoznaczne i na pewno najlepsze, czy też możemy mieć (jak często w tego typu zagadnieniach) jeszcze kilkanaście innych podobnie „dobrych” rozwiązań? Podanie tych danych wg mnie wzmocniłoby ten rozdział. Szkoda też, że w tej części nie ma wzmianki, iż obliczone parametry zamieszczono w Suplemencie.

Rozdział 3 - z wynikami - to najobszerniejsza, a zarazem najciekawsza i wg mnie najbardziej wartościowa część tego doktoratu, Rozdział zawiera unikatowe, obszerne, oryginalne dane liczbowe uzyskane w wyniku trudnego modelowania licznych układów cieczy jonowych (i nie tylko). W pierwszej Sekcji podaje ważne studium porównawcze dwóch standardowych pól siłowych i wskazuje, które w jakim stopniu opisuje dobrze parametry badanych IL. W wielu przypadkach zgodność z doświadczeniem jest zadowalająca, ale bywa że obliczone wartości różnią się od zmierzonych o rzędy wielkości. Zbadanych zostało na skali 20 ns 12 układów cieczy jonowych: kationy 1-alkilio-3-metyloimidazolinowe ( $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ ,  $[\text{C}_8\text{mim}]^+$ ,  $[\text{C}_{12}\text{mim}]^+$ ) oraz aniony: trifluorometylosulfonian ( $[\text{TfO}]^-$ ) i bis(trifluorometylosulfonylo)imid ( $[\text{NTf}_2]^-$ ). Podobały mi się, liczne wykresy analizujące np. rozkłady gęstości i generalnie strukturę układów dwufazowych. Nie ma metod doświadczalnych mogących w takim stopniu, z rozdzielczością atomową „zobaczyć” co się tam dzieje. Metody symulacyjne zatem doskonale pomagają chemikom i fizykom uzyskać wgląd w tę część mikroświata. Doktorant próbuje korelować obserwowane trendy z wielkościami i składem chemicznym układów modelowych.

Technicznie rozdział ten jest zrobiony b. dobrze. Cennym i prostym sposobem analizy wyników jest obliczanie wartości wielomianów Legendrea. Na pozytywne podkreślenie zasługuje czujność wykazana przy dyskusji kierunków momentów dipolowych układów zjonizowanych. Cennym wynikiem jest wskazanie pola KFF (Ködermanna) jako bardziej rekomendowanego do symulowania IL.

Pewien niedosyt w opisie, albo wrażenie niespójności, budzi Sekcja 3.2 recenzowanego Rozdziału 3. Rzecz w tym, że tutaj analizowane są możliwe postaci analityczne empirycznego wzoru na pewne przyczynki do energii oddziaływania molekula-molekuła, zaś wywody i treść słabo (albo wcale) nie są powiązane z IL, Owszem, są badane cztery inhibitory jonowe enzymu urokinaza, jednak nie mam przekonania, że te układy (inhibitor – glicyna, inhibitor-seryna) można zaliczyć do klasy IL. Inne badane układy wg mnie nie za bardzo psują do wcześniej modelowanych IL. Nie znaczy to, że sekcja ta nie zawiera cennych wyników. Pierwszy, to wybór funkcji przybliżającej  $\Delta E_{ex}$ . Drugi, to stwierdzenie przydatności metody NEAAP do modelowania kompleksów molekularnych. Autor sugeruje, że opracowane parametry mogą być przenaszalne oraz że wyniki tej nowej metody są nawet lepsze od wyników pola AMBER, jeśli za punkt odniesienia przyjmie się wyniki metody DFT-SAPT.

W kończącej rozprawę Sekcji 3.3 pojawia się tajemniczy „predyktor” (str. 68, tytuł). Dziwne słowo, może lepsze byłoby „wróż”? Oczywiście w statystyce czy psychologii możemy mówić o predyktorach, zatem popatrzmy, co zawiera ten fragment doktoratu. Autor przeanalizował w nim metodami statystycznymi stabilność kilkudziesięciu par kationów i anionów, obliczoną (?kto, Zhan?) metodami b. dokładnymi CCSD(T) z ekstrapolacją do bazy zupełnej i szacowaną w oparciu o znacznie tańsze obliczenia. Wynik godny uwagi to dobra korelacja członu elektrostatycznego metody HVPT z wynikami dokładnymi, a także całkiem obiecujące korzystne skorelowanie jednego z izolowanych członów  $E_{el,mtp}$  z modelu rozwinięcia multipolowego rozwijanego, m. in., przez prof. A. Sokalskiego. Poprawność przewidywania stabilności par (od 38 do 84 zbadanych modeli) wynosi ok. 95 %. To jest też jest ciekawy rezultat, troszkę pozostawiony bez komentarza, bowiem rozumiem, że analiza ta ma zachęcić do stosowania metod uproszczonych w modelowaniu cieczy jonowych. Reasumując ocenę Rozdziału 3 chciałbym podkreślić schowany za tabelkami i wykresami ogrom pracy komputerowej i analitycznej potrzebnej do uzyskania tylu wysokiej jakości wyników.

Strona redakcyjna pracy nie budzi zastrzeżeń. Język prezentacji jest dość zwięzły, zdarzają się wyrażenia żargonowe, ale są one w umiarkowanych ilościach i do „strawienia” dla specjalistów. Wywody nie są niestety zbyt płynne, a czasami komentarze są za skąpe. Rysunki są czytelne, ale powinny być po prostu nieco większe. Szkoda, że w dobie bibtexa i innych narzędzi tak cenny spis literatury nie zawiera pełnych tytułów cytowanych publikacji; na pewno kolejne pokolenia chemików teoretycznych czytające to dzieło by były za to wdzięczne. Nie zauważyłem czytając rozprawę, czy prezentowane wyniki były już opublikowane, chociaż oczywiście w Bibliografii są prace J. Koniecznego z dr B.Szefczykiem (J. Phys. Chem. B 2015) i prof. A.W. Sokalskim (J. Mol. Model. 2015).

Na deser drobne usterki:

Str. 7, wzór (1.18) , brak strzałki nad F

Str. 15, Podpis pod rys 1.2 „popularynych”-> „popularnych”

Str. 23 , „łatości „ → łatwość

Str. 27 „pół” -> ma być „pól”

Str. 29 „żabi skok” – błędne tłumaczenie, chodzi o „przeskakiwanke”

Liczba tych literówek jest jednak znikoma, co świadczy o starannej edycji pracy. Te i wcześniejsze uwagi krytyczne nie wpływają na moją wysoką ocenę jakości tej pracy i uznanie dla doktoranta za wykonanie tak obszernych, solidnych i trudnych badań.

## KONKLUZJA

Pan mgr inż. Jan Konieczny przygotowując swoją rozprawę doktorską przebadał dwoma klasycznymi polami siłowymi parametry fizykochemiczne szeregu cieczy jonowych pokazując wyższość jednego z nich (KFF). Przeanalizował szczegółowo składowe energii oddziaływania i zaproponował postać analityczną jednego z członów tej energii. Zaproponował stosowanie potencjału wolnego od empirycznie dobieranych parametrów w przyszłych badaniach cieczy jonowych i opracował cenne tabele parametrów. Przedstawił obszerne wyniki wielu symulacji i obliczeń modelowych pokazując nieznaną dotąd aspekty metod i układów molekularnych. Wniósł tym samym wkład w rozwój i rozumienie ważnej grupy metod teoretycznego modelowania układów chemicznych.

Wobec powyższego, stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr. inż. Jana Koniecznego stanowi, oryginalne rozwiązanie problemu naukowego jakim jest wkład w znalezienie nowej metody modelowania cieczy jonowych. Rozprawa wykazuje znaczną wiedzę doktoranta w zakresie nauk chemicznych oraz dowodzi, że doktorant ma umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Stwierdzam zatem, że dzieło to spełnia wymagania ustawowe [Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki ze zmianami późniejszymi (Dz. U. Nr 65, poz. 595, ze zm. w Dz. U. z 2005 r. Nr 164, poz. 1365 oraz w Dz. U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455)] oraz zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pana magistra inżyniera Jana Koniecznego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Wiesław Nowak, prof. zw.