

2018 -06- 04 *B. J.*

dr hab. Mariusz Krawiec, prof. UMCS
Zakład Fizyki Powierzchni i Nanostruktur
Instytut Fizyki
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
pl. M. Curie-Skłodowskiej 1
20-031 Lublin

Lublin, 29 maja 2018

**Recenzja rozprawy doktorskiej pana mgr. Mateusza Wlazło
pt. „Ab initio thermodynamics of molecular decomposition
and adsorption on layered materials”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pana mgr. Mateusza Wlazło została wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem pana prof. dr. hab. Jacka A. Majewskiego.

Praca została napisana w języku angielskim i zgodnie z zapisem Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki została opatrzona streszczeniem w języku polskim. Rozprawa liczy 108 stron. Główna część pracy podzielona została na pięć rozdziałów opatrzonego wstępem oraz zakończeniem, a także trzema dodatkami oraz bibliografią zawierającą 102 pozycje. Literatura to głównie prace opublikowane w czasopismach naukowych w ostatnich latach. Wśród nich znajdują się trzy prace, których współautorem jest p. Wlazło. Sposób doboru źródeł dowodzi należytej staranności właściwej dla prowadzenia badań naukowych. Struktura pracy jest przejrzysta z logicznym podziałem na rozdziały i podrozdziały, co znacznie ułatwia lekturę dysertacji.

Nie mam poważnych uwag do strony redakcyjnej i tylko z czysto recenzenckiego obowiązku odnotowuję, że autor nie ustrzegł się jednak pewnych uchybień językowych czy redakcyjnych. Dla przykładu wymienię tylko kilka z nich: na stronie 8 „th” zamiast „the”, na tej samej stronie brak nawiasu zamykającego frazę „(= 0.0434 eV”, na str. 10 błąd w nazwisku „Ernzerhof”, na str. 32 „as” zamiast „has”, na str. 37 „tha” zamiast „the”, czy „bnd” zamiast „bond” na stronie 46. W kilku zdaniach ewidentnie brakuje orzeczenia. Do rysunków 4.2, 4.11, 4.14 i 5.7 brak jest odwołań w tekście, a do rysunków 4.7 i 4.8 znajdujących się na stronie 38, pierwsze odwołania pojawiają się dopiero na stronach, odpowiednio 47 i 58. Zauważyłem także błędny znak w ostatnim członie drugiego równania (brak numeracji równań) na stronie 14. W kilku pozycjach literatury nazwy czasopism zapisano małymi literami. Oczywiście takie drobne uchybienia nie wpływają na wartość i ocenę rozprawy.

Problematyka pracy dotyczy procesów fizykochemicznych występujących na granicy fazy gazowej i stałej, a w szczególności wzajemnego oddziaływania prostych molekuł z powierzchniami materiałów o budowie warstwowej. Powierzchnie te mogą być często traktowane jako materiały dwuwymiarowe, których prekursorem, a zarazem najznamienitszym przedstawicielem jest grafen – pojedyncza warstwa grafitu. Zagadnienia poruszane w rozprawie dotyczą między innymi wymiany

gazowej i sekwestracji węgla, wzrostu nanostruktur z wykorzystaniem techniki chemicznego osadzania z fazy gazowej, czy reakcji katalitycznych, a rozpatrywane w szerszym kontekście dotyczą obszarów życia człowieka związanych z redukcją dwutlenku węgla i wydobywaniem gazów organicznych z pokładów łupkowych. Pod tym względem problematyka rozprawy jest bardzo ważna i aktualna.

Praca poświęcona jest badaniom teoretycznym procesów adsorpcji i dysocjacji cząsteczek metanu oraz dwutlenku węgla na powierzchni idealnego i zdefektowanego grafenu oraz kaolinitu – minerału z grupy krzemianów. Celem pracy jest poznanie dynamiki i mechanizmów reakcji zachodzących w tych procesach. Zastosowano dwa podejścia, obydwa bazujące na teorii funkcjonału gęstości (DFT). Pierwsze podejście to standardowe obliczenia DFT, które pozwoliły na wyznaczenie struktury atomowej badanych układów, miejsc adsorpcyjnych i odpowiednich energii adsorpcji. Natomiast druga metoda to dynamika molekularna oparta na DFT, która umożliwia obliczenie powierzchni energii swobodnej reakcji, a przez to dostarcza informacji o przebiegu i mechanizmach reakcji.

Rozdział pierwszy to zwięzłe wprowadzenie do tematyki pracy i umocowanie jej w obszarach zainteresowań związanych z sekwestracją węgla, wytwarzaniem grafenu w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej oraz katalizy heterogenicznej. Można w nim znaleźć krótką charakterystykę badanych układów oraz uzasadnienie proponowanych i przeprowadzonych badań.

W rozdziale drugim i trzecim przedstawiono podstawowe założenia teorii funkcjonału gęstości oraz dynamiki molekularnej. Omówiono podwaliny DFT, czyli twierdzenia Hohenberga-Kohna, równania Kohna-Shama oraz najczęściej stosowane funkcjonały korelacyjno-wymienne. Zdefiniowano pojęcie dynamiki molekularnej, zasygnalizowano problem ergodyczności w symulacjach oraz przedyskutowano najczęściej stosowany algorytm Verleta. Następnie skupiono się na symulacjach prowadzonych w zespole kanonicznym (NVT) i najczęściej stosowanych metodach kontroli temperatury (termostat Andersena, Nosé-Hoovera). Na zakończenie przedstawiono podstawowe założenia dynamiki molekularnej opartej na DFT. Dość przejrzysty sposób prezentacji powyższych zagadnień bez wątpienia świadczy o doskonałym opanowaniu warsztatu teoretycznego przez doktoranta.

Rozdział czwarty prezentuje wyniki standardowych obliczeń DFT dotyczących badanych układów. Są to obliczenia dla stanu podstawowego, zaniedbujące dynamikę elektronów i jonów, a więc uniemożliwiające pełne poznanie mechanizmów i przebiegu badanych reakcji. Jednak takie obliczenia dają wgląd w naturę i charakter wiązań pomiędzy badanymi podukładami, czyli w tym przypadku, pomiędzy powierzchniami kryształów a zaadsorbowanymi na nich molekułami. Na początku omówiono podstawowe wielkości i parametry obliczeń oraz przeanalizowano ich wpływ na strukturę i energetykę badanych materiałów. Dość mocno zaakcentowana została konieczność wyboru odpowiednich funkcjonałów korelacyjno-wymiennych. Głównie chodzi tutaj o uwzględnienie w pewnych sytuacjach oddziaływań van der Waalsa. W kontekście wyboru odpowiednich parametrów nasuwa się pytanie, czy wybrane kryteria zbieżności, podane na stronie 41, nie są odrobinę za „luźne”. Zakładam jednak, że były przeprowadzane odpowiednie testy zbieżności.

Dalsza część rozdziału czwartego została poświęcona adsorpcji prostych molekuł, głównie metanu i odpowiednich rodników oraz dwutlenku węgla, na idealnej i zdefektowanej warstwie grafenu oraz na powierzchni kaolinitu. W przypadku grafenu przeprowadzone obliczenia DFT wykazały, że defekty powodują zwiększenie energii wiązania molekuł, a w niektórych przypadkach chemisorpcja w ogóle jest możliwa tylko dzięki defektom. Tak się dzieje z cząsteczkami CO₂, które do poprawnego opisu ich adsorpcji bezwzględnie wymagają uwzględnienia oddziaływań van der Waalsa. Jednak nawet

uwzględniając te oddziaływania, opis adsorpcji może nie być kompletny. Dowodzi tego przykład braku fizysorpcji atomów H oraz cząsteczek CH_3 na warstwach grafenu. Druga ze struktur, powierzchnia kaolinitu, jest również słabo reaktywna, chociaż wszystkie badane molekuly wiążą się z nią w procesie fizysorpcji. O ile analiza energetyczna została przeprowadzona bardzo starannie, to pewien niedosyt może budzić zbyt pobieżna analiza właściwości elektronowych badanych układów. W mojej opinii można było pokusić się na przykład o analizę charakteru orbitalnego gęstości stanów elektronowych, czy transferu ładunku. Oczywiście nie jest to najważniejszy cel badań, ale na pewno taka analiza pozwoliłaby lepiej zrozumieć specyfikę ewentualnych wiązań chemicznych oraz naturę wzajemnego oddziaływania adsorbat-adsorbent.

Rozdział piąty uzupełnia statyczny opis procesów powierzchniowych o ich dynamikę w niezerowych temperaturach. Na wstępie przedstawiona została metodologia badań wykorzystujących dynamikę molekularną z pierwszych zasad. W szczególności omówiono dynamikę z więzami, którą w dalszej części rozdziału wykorzystano do symulacji odpowiednich procesów w funkcji współrzędnych reakcji. Rozpoczęto od badań testowych adsorpcji H i CH_3 na idealnej powierzchni grafenu mających na celu porównanie standardowych (statycznych) obliczeń DFT z symulacjami dynamiki molekularnej. Główna różnica pomiędzy powyższymi podejściami przejawia się w różnych kształtach profili energetycznych w funkcji odległości adsorbat-powierzchnia. Poza tym symulacje dynamiki molekularnej poprawnie przewidują istnienie dodatkowego minimum adsorpcyjnego związanego z procesem fizysorpcji. Dokonano także analizy wpływu innych czynników, jak próbkowanie przestrzeni odwrotnej, czy postać funkcjonału korelacyjno-wymiennego, na wyniki obliczeń. Po raz kolejny potwierdziła się potrzeba uwzględnienia w obliczeniach oddziaływań dyspersyjnych.

Właściwa część rozdziału piątego poświęcona jest analizie adsorpcji i dysocjacji cząsteczek metanu, dwutlenku węgla oraz wodoru na warstwie grafenu. Wyznaczone zostały bariery energetyczne na adsorpcję oraz dysocjację, odpowiednie współrzędne stanów przejściowych oraz energie aktywacji reakcji odwrotnych. Poszczególne etapy reakcji zostały dokładnie przeanalizowane w przypadku idealnej oraz zdefektowanej powierzchni grafenu. Wyniki obliczeń jednoznacznie wskazują na katalityczną rolę grafenu w reakcji dysocjacji metanu i odpowiednich rodników, a najbardziej stabilne konfiguracje to CH_3+H oraz CH_2+H . Kluczową rolę w procesie odwodornienia metanu odgrywają defekty Stone'a-Walesa, które prawie zawsze prowadzą do redukcji odpowiednich barier energetycznych. Jednakże w ogólnym rozrachunku procesy odwodornienia metanu wydają się występować raczej rzadko z powodu znacznie niższych barier energetycznych na desorpcję odpowiednich fragmentów molekularnych. Takie zachowanie tłumaczy powolny wzrost drugiej warstwy grafenu na powierzchni Ni w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej. Defekty Stone'a-Walesa wspomagają także dekompozycję cząsteczek CO_2 . Prawdopodobnie przyczyną tego są naprężenia sieci grafenu. Szkoda, że problem ten nie został dokładniej przeanalizowany, bo podobnie jak koncepcja straintroniki, możliwość sterowania reakcjami chemicznymi poprzez naprężenia sieci wydaje się dość obiecująca. Dalsza część rozdziału zawiera interesującą analizę adsorpcji cząsteczek CO_2 w zależności od kąta O-C-O. Taka nieliniowa geometria molekuł charakteryzuje fazę nadkrytyczną CO_2 , która może występować w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia, charakterystycznych dla pokładów łupkowych. Rozdział ten kończy krótka dyskusja znaczenia uzyskanych wyników w kontekście wprowadzonych na początku rozprawy obszarów zainteresowań. Warto w tym miejscu podkreślić, że obliczenia stanowiące podstawę tej części dysertacji były dość czasochłonne i wymagały od doktoranta sporego wyczucia i doświadczenia, aby móc pogodzić złożoność symulacji dynamiki molekularnej z pierwszych zasad i konieczność przeanalizowania wielu układów z dostępną infrastrukturą komputerową i akceptowalnym czasem obliczeń.

Kolejny rozdział stanowi zwarte podsumowanie uzyskanych wyników oraz perspektywy

dalszych badań w kontekście bardziej realistycznego opisu adsorpcji i dysocjacji prostych molekuł.

Podczas lektury rozprawy nasunęły mi się dodatkowe trzy uwagi:

- Nie jest do końca jasne, w jaki sposób była liczona energia adsorpcji. Definicja energii adsorpcji (pierwszy wzór na stronie 30) wymaga, aby położenia jonów w poszczególnych podukładach były zoptymalizowane. To samo dotyczy sposobu wyznaczania tej wielkości w funkcji odległości adsorbentu od powierzchni. Tymczasem z informacji podanych na stronie 35 wynika, że geometria warstwy grafenu nie zmieniała się w obliczeniach. Możliwe, że jest to tylko skrót myślowy autora i położenia jonów były jednak optymalizowane, ale jeśli nie, to wartości energii adsorpcji zostały zawyżone. Być może ewentualne zamrożenie położenia atomów w grafenie jest też odpowiedzialne za brak fizysorpcji atomów H oraz cząsteczek CH_3 .
- Do opisu adsorpcji na powierzchni grafenu wybrano komórkę elementarną o rozmiarach 4×4 . Mam pewne obawy, czy taka wielkość komórki jest wystarczająca, aby uniknąć oddziaływania adsorbatów (lub defektów) z ich obrazami w periodycznie powielonych komórkach. Na przykład energia tworzenia się defektów Stone'a-Walesa potrafi zmienić się nawet o 0.6 eV przy zwiększeniu komórki z 5×5 do 8×8 [Phys. Rev. B 80, 033407 (2009)].
- Jednym z wniosków płynących z obecnych badań jest katalityczna rola grafenu w reakcjach dysocjacji wybranych molekuł. Czy można coś powiedzieć o mechanizmach odpowiedzialnych za takie zachowanie?

W podsumowaniu należy stwierdzić, że tematyka podjęta w rozprawie pana magistra Mateusza Wlazło jest ważna i aktualna, a uzyskane rezultaty stanowią cenne uzupełnienie wiedzy o procesach adsorpcji i dekompozycji prostych molekuł na powierzchniach materiałów o budowie warstwowej. Chciałbym również podkreślić bardzo spójny charakter przeprowadzonych badań zarówno pod względem tematyki jak i użytych narzędzi teoretycznych. Za osiągnięcie doktoranta należy uznać przeprowadzenie szczegółowej i profesjonalnej analizy procesów adsorpcji i dysocjacji cząsteczek metanu oraz dwutlenku węgla na powierzchniach grafenu i kaolinitu. Było to możliwe dzięki opanowaniu zaawansowanych metod obliczeniowych oraz nabyciu sporego doświadczenia w prowadzeniu zarówno standardowych obliczeń z pierwszych zasad jak i dynamiki molekularnej.

W moim odczuciu wyniki uzyskane w trakcie realizacji doktoratu istotnie poszerzają naszą wiedzę o procesach adsorpcji i dekompozycji prostych molekuł na powierzchniach materiałów warstwowych. Recenzowana rozprawa spełnia wszystkie zwyczajowe i ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie pana magistra Mateusza Wlazło do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Mariusz Krawiec