

Dr hab. Inż. Paweł Scharoch
Katedra Fizyki Teoretycznej
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Politechnika Wrocławska

Wrocław 21.05.2018r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Ab initio thermodynamics of molecular decomposition and adsorption on layered materials

Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

Autor: **mgr Mateusz Wlazło**

Promotor: **Prof. Dr hab. Jacek A. Majewski**

Praca doktorska pana mgr Mateusza Wlazła, z punktu widzenia odniesień do układów rzeczywistych, lokuje się w bardzo ważnej klasie badań obliczeniowych określanych często w literaturze jako 'bridging the gap', co w tym kontekście oznacza przekraczanie granic skali. Chodzi o wykorzystanie wyników obliczeń w skali mikro, bardzo dokładnych lecz kosztownych, uwzględniających elektronowe i jonowe stopnie swobody, do badań właściwości układów w skali makro, gdzie takie „dokładne” obliczenia z przyczyn technicznych nie są możliwe (konieczne byłyby nierealistyczne zasoby komputerowe). Trudnym koncepcyjnie elementem takich badań jest punkt wyjścia, czyli wybór układu mikroskopowego, będący zawsze kompromisem pomiędzy wymaganymi nakładami obliczeniowymi a uzyskaną informacją, tak aby była ona wystarczająca dla zrozumienia zjawiska makroskopowego.

W omawianej pracy doktorskiej, w której podjęto temat procesów rozpadu i przyłączania cząsteczek, zachodzących na granicy fazy gazowej i stałej, układ mikro zawiera badaną cząsteczkę (jak dwutlenek węgla, metan lub cząsteczki pochodne rozpadu, molekularny wodór i inne) oraz monowarstwy idealnego lub zdefektowanego grafenu, heksagonalnego azotku boru lub kaolinitu. Skonstruowany w ten sposób układ mikroskopowy pozwolił na badanie relacji energetycznych między różnymi konfiguracjami zarówno dla całkowitych energii statycznych, jak i energii swobodnych, czyli z uwzględnieniem niezerowych

temperatur. Taki wybór układów mikroskopowych pozwolił na liczne i szerokie odniesienia do praktycznych problemów, jak na przykład możliwość wychwytywania dwutlenku węgla, jego składowania w naturalnych łupkach mineralnych przy jednoczesnym wspomaganiu uwalniania metanu, procesy tworzenia wielowarstw grafenu na powierzchniach metali w technologii chemicznego osadzania z fazy gazowej, czy katalityczne reakcje redukcji na powierzchni.

Praca jest dobrze skonstruowana, a jej treść można podzielić 3 jakościowo różne części. Część pierwsza (Rozdział 1) to omówienie praktycznych i ważnych problemów, będących inspiracją dla podjętych badań, część druga (Rozdziały 3 i 4) zawiera opis podstaw teoretycznych wykorzystywanych w pracy, część 3 (Rozdziały 4 i 5) to prezentacja i dyskusja wyników, poprzedzone opisem metodyki badań.

Jednym z opisanych praktycznych problemów jest wychwytywanie dwutlenku węgla oraz jego składowanie. Grafen i grafit okazują się dobrymi układami modelowymi do analizy procesów adsorpcji CO_2 na powierzchniach materiałów organicznych, sztucznie wytworzonych czy naturalnych (jak skały łupkowe). Wyniki znane w literaturze są kontrowersyjne, stąd potrzeba wykonania badań opartych na możliwie najbardziej realistycznych modelach. Przedstawiona praca jest znaczącym krokiem w tym kierunku, gdyż prezentowane w niej obliczenia na poziomie atomowym, prowadzone były z wykorzystaniem najnowocześniejszych technik teoretycznych i maszyn obliczeniowych dużej mocy. Jak pisze autor, wyniki takich badań nie były dotychczas raportowane w literaturze. Inny ważny praktyczny problem dotyczy nowoczesnych technologii materiałowych, a mianowicie wytwarzania wysokiej jakości mono- i wielowarstw grafenu w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej. Adsorpcja metanu oraz jego dekompozycja ma tu charakter wielostopniowy, a zależna od temperatury energetyka dysocjacji i adsorpcji produktów w poszczególnych etapach, na poziomie cząsteczkowym, determinuje szybkość całego procesu i w ogóle określa, czy jest on możliwy. Zastosowana w pracy metodyka pozwala na teoretyczne, czyli relatywnie szybkie i tanie poszukiwanie najlepszych dla takiego procesu podłoży i warunków technologicznych (temperatura, ciśnienie, etc.), a przytoczone przykłady obliczeń pokazują jej skuteczność. Wreszcie, doniosłym praktycznym odniesieniem zaprezentowanych badań jest heterogeniczna kataliza, czyli sytuacja gdy katalizator znajduje się w innej fazie niż reagent (np. powierzchnia ciała stałego i gaz). Niedawnym odkryciem w tej dziedzinie są katalizatory w postaci atomów metali zakotwiczonych w matrycach monowarstw lub cienkich warstw grafenu. Okazują się one niezwykle efektywne i dlatego stały się przedmiotem intensywnych badań. Również i w tej dziedzinie zaprezentowana i przetestowana w pracy metodyka może być cennym narzędziem badawczym.

Część druga (Rozdziały 2 i 3) zawiera opis podstaw teoretycznych obliczeń. Są to podstawy teorii funkcyjnału gęstości (DFT) (Rozdział 2): twierdzenie Hohenberga-Kohna i konstrukcja Kohna-Shama, hierarchia funkcyjnałów energii korelacji-wymiany (drabina Perdew, w analogii do biblijnej Drabiny Jakuba, czyli dotąd niespełnione marzenie użytkowników DFT), reprezentacja fal płaskich równań Kohna-Shama, idee pseudopotencjałów oraz obliczeń samouzgodnionych. Przedstawione są także sposoby uwzględniania oddziaływań Van der Waalsa (VdW), istotnych w badanych układach. W kolejnym rozdziale autor omawia idee dynamiki molekularnej, algorytmy całkowania równań ruchu, dyskutuje problem

ergodyczności w układach o wielu stopniach swobody, i metod próbkowania z rozkładu kanonicznego za pomocą dynamiki molekularnej (termostat Nose-Hoovera). W tym samym rozdziale dyskutuje problem dynamiki molekularnej 'ab initio', czyli z siłami obliczanymi z wykorzystaniem DFT. Konieczne w tym wypadku długie czasy obliczeń stwarzają konieczność stosowania dodatkowych usprawnień, jak historycznie przełomowy algorytm Car-Parinello, w którym elektronowe stopnie swobody sztucznie włączane są do funkcji Lagrange'a układu, co znacznie przyspiesza obliczeń, choć prowadzi także do większych niepewności. W dalszej części rozprawy pokazany jest wpływ przybliżenia Car-Parinello na wyniki, na przykładzie adsorpcji wodoru i CH_3 na czystym grafenie (Rys. 5.4). Pewne ważne aspekty podstaw teoretycznych znajdują się także w części trzeciej pracy (wyniki), przy okazji omawiania metodyki obliczeń. Ograniczenia związane z długimi czasami obliczeń opartych na DFT są dodatkowo pokonywane poprzez zastosowane dynamiki z więzami, które narzucane są przez ścieżkę reakcji oraz koncepcję całkowania termodynamicznego po ścieżce reakcji. Polega to na znajdowaniu sił reakcji więzów uśrednionych po zespole kanonicznym, poprzez wykonanie pewnej liczby przebiegów MD z różnymi warunkami początkowymi, dla ustalonej wartości współrzędnych reakcji, a następnie obliczeniu pracy tych sił po wybranej ścieżce reakcji. W rezultacie otrzymuje się relatywną zmianę (tzw. profil) energii swobodnej, co jednak wystarcza, żeby przeanalizować różnice energetyczne różnych konfiguracji, wyznaczyć zależne od temperatury energie adsorpcji chemicznej, fizycznej czy energie stanów przejściowych. Oprócz opisu technik stosowanych w pracy autor wymienia inne metody, nie stosowane w pracy (jak termostat zderzeń stochastycznych, barostat, kinetyczne Monte Carlo), tworząc w ten sposób pełniejszy obraz stanu metodologii w obszarze tego typu badań.

Należy podkreślić, że opis podstaw teoretycznych jest dobrze skonstruowany, przejrzysty i na trafnie dobranym poziomie ogólności. Pozwala to na szybkie zapoznanie się z głównymi ideami zastosowanych teorii (bardzo zaawansowanych) i z możliwością pogłębienia wiedzy na ich temat dzięki licznym referencjom. Cechy te powodują, że przedstawiona rozprawa posiada walory wartościowego materiału dydaktycznego.

Część trzecia rozprawy (Rozdziały 4 i 5) zawiera prezentację i dyskusję wyników obliczeń (poprzedzone wspomnianym już wcześniej opisem metodyki). Rozpoczyna ją rozdział poświęcony obliczeniom statycznym (bez uwzględnienia temperatury), wykorzystującym tylko energię całkowitą układu. Oprócz zawsze koniecznej analizy wpływu parametrów kontrolnych, jak siatka punktów k wykorzystywana do całkowania po strefie Brillouina czy energii odcięcia dla bazy fal płaskich oraz wyboru różnych przybliżeń (funkcjonałów energii korelacji-wymiany, pseudopotencjałów, uwzględnienia lub nie oddziaływań Van der Waalsa), pojawiają się interesujące wyniki: na przykład fakt, że w graficie warstwy wiążą się tylko wtedy, gdy uwzględni się oddziaływanie VdW (Rys. 4.3). Wykonano rutynowe obliczenia, jak wyznaczanie stałych sieci czy energii tworzenia, by następnie przejść do badania adsorpcji molekuł na powierzchni grafenu. Rozważono defekty Stone'a-Walesa (SW) oraz różne położenia adsorbowanych molekuł względem tych defektów, w tym położenie modelujące adsorpcje na idealnym grafenie (Rys. 4.4). Wykonano badanie profili energii całkowitej w funkcji odległości od powierzchni i na ich podstawie wyznaczono energie adsorpcji chemicznej rodnika metylu CH_3 oraz atomowego wodoru H, czyli produktów pierwszego

etapu dysocjacji cząsteczki metanu. Sprawdzono także jak wybór funkcjonatu korelacji-wymiany oraz uwzględnienie oddziaływań VdW wpływa na te wyniki. Dzięki tym obliczeniom możliwe było porównanie energii chemisorpcji w zależności od miejsca oraz wpływu oddziaływań VdW, a ważną konkluzją jest fakt, że energie adsorpcji w pobliżu defektów są większe niż na idealnym grafenie.

Podobne obliczenia wykonano dla cząsteczki CO₂, zorientowanej równolegle do powierzchni. Pokazano, że na idealnym grafenie nie występuje chemisorpcja, natomiast obecna jest słaba adsorpcja fizyczna (na poziomie 0.15 eV). Sytuacja zmienia się, gdy cząsteczka adsorbowana jest w pobliżu defektów SW; występuje wtedy rekonfiguracja wiązań w cząsteczce CO₂, z obliczoną energią adsorpcji -1.48 eV.

W kolejnym podrozdziale przeanalizowano właściwości kaolinitu (Al₂Si₂O₅(OH)₄) jako alternatywnego w stosunku do grafenu podłoża dla adsorpcji. Opisano cechy struktury, obliczone zostały parametry sieciowe, energia tworzenia, a także, dość szczegółowo, struktura elektronowa kaolinitu z rzutowaniem gęstości stanów na atomy i orbitale. Przedyskutowano obecne w literaturze kontrowersje dotyczące przerwy wzbronionej oraz zaproponowano wyjaśnienie przyczyn tych kontrowersji (defekty OH). Głównym celem tej części pracy było jednak badanie adsorpcji. Wykonano mapy energii adsorpcji fizycznej na powierzchni kaolinitu dla kilku wybranych cząsteczek organicznych, dwutlenku węgla (dla dwóch orientacji), kwasu mrówkowego, benzenu i naftalenu. Cząsteczka usytuowana w szczelinie pomiędzy dwiema warstwami kaolinitu o różnych terminacjach, w odpowiedniej odległości od obu powierzchni, było przesuwana po siatce 2D w płaszczyźnie równoległej do powierzchni. Obliczane dla każdego położenia energie całkowite układają się w mapy energii adsorpcji (pokazane są na Rys. A.1 jako appendix). Dzięki tym mapom oraz mapom sił (Rys. A.2) możliwa jest identyfikacja preferowanych miejsc adsorpcji, a także preferowanych terminacji powierzchni dla adsorpcji. Wyniki obliczeń tej części pokazują raczej słabą reaktywność idealnego kaolinitu, wskazując na możliwość jej zwiększenia poprzez defekty OH oraz konieczność dalszych pogłębionych badań.

Ostatni rozdział rozprawy poświęcony jest badaniu termodynamiki adsorpcji. Głównym elementem symulacji jest tu dynamika molekularna z wiązaniami wzdłuż wybranej ścieżki reakcji, której celem było uzyskanie uśrednionych po zespole kanonicznym sił. Symulacja po wstępnych ustawieniach polegała na doprowadzaniu układu do stanu równowagi dla ustalonych współrzędnych reakcji, by następnie przeprowadzić symulację właściwą, dla czasu 10-krotnie dłuższego (1.44 ps) w celu wyznaczenia uśrednionych sił. Schemat powtórzony jest dla co najmniej 30 wartości współrzędnych reakcji, co dawało 47.52 ps czasu rzeczywistego. Informacje uzyskiwane z takiego podejścia, uwzględniającego temperaturę, w sposób spektakularny obrazuje Rys. 5.3, na którym zestawiono profile statycznej energii całkowitej i energii swobodnej. Na krzywych statycznych widoczne są pojedyncze minima odpowiadające adsorpcji chemicznej (wiązaniami kowalencyjnym), a na profilach energii swobodnej można wyróżnić punkty adsorpcji chemicznej, fizycznej oraz stanów przejściowych a także energie odpowiadające tym punktom, to wszystko w zależności od temperatury. Informacja płynąca z takiej analizy jest nieoceniona dla technologii czy zrozumienia różnych procesów naturalnych. W kolejnych częściach pracy dyskutowane są

różne aspekty i warianty symulacji ilustrowane porównawczymi zestawieniami graficznymi, jak wpływ uwzględnienia optymalizacji geometrii na profile energii statycznej (Rys. 5.4), wpływ próbkowania przestrzeni k w symulacji MD po powierzchni BO (Rys. 5.5), wpływ uwzględnienia sił VdW (Rys. 5.6), różnice w profilach energii swobodnej dla symulacji MD metodą Car-Parinello i Born-Oppenheimera wraz z porównaniem wyników uzyskanych w reżimach próbkowania dyskretnego wzdłuż ścieżki reakcji oraz 'slow growth' („powolnego wzrostu”) (Rys 5.7). Są to wyniki bardzo pożyteczne z punktu widzenia metodologii, bardzo przydatne dla przyszłych badań tego typu.

Ukoronowaniem przedstawionej rozprawy są już ściśle naukowe badania procesów adsorpcji połączonej z dysocjacją cząsteczek metanu, dwutlenku węgla i cząsteczkowego wodoru na warstwach idealnego grafenu, zdefektowanego grafenu oraz grafenu z domieszką azotu, z zastosowaniem metodyki opisanej, dyskutowanej i testowanej w poprzednich częściach pracy. Zestawienie wyników symulacji adsorpcji metanu na grafenie zawiera Rys. 5.9. Lewy panel dotyczy dysocjacji, a prawy adsorpcji produktów reakcji dla wszystkich czterech etapów dysocjacji. Uwzględnione są też 3 możliwe konfiguracje podłoża: idealny grafen, grafen z defektem SW oraz grafen z podstawionym atomem azotu. Z wykresów tych można odczytać wszystkie ważne parametry energetyczne reakcji, zestawione w Tabelach 5.1-5.3, i na ich podstawie przeprowadzić szczegółową dyskusję procesów mikroskopowych, co uczyniono w pracy. W podsumowaniu stwierdzono katalityczne właściwości grafenu, zwłaszcza z defektami SW, które jednak są słabsze niż np. powierzchnia Ni(111). Podobną analizę przeprowadzono dla cząsteczki CO₂ oraz cząsteczkowego wodoru.

W podsumowaniu autor odnosi się do opisanych w części pierwszej praktycznych problemów. Można tu znaleźć interesujące wnioski dotyczące składowania dwutlenku węgla w pokładach łupków oraz wymiany metanu na dwutlenek węgla, poparte wynikami obliczeń parametrów procesów chemicznych. Autor wyjaśnia także przyczynę efektywnego osadzania dwuwarstw grafenu na powierzchni Ni(111) jako wynik różnic w energiach adsorpcji produktów rozpadu metanu dla powierzchni metalu i grafenu. Autor widzi też potrzebę dalszych badań wskazując na metodę 'Kinetic Monte Carlo' (KMC) jako alternatywną w stosunku do zastosowanej w pracy MD, dla której relacje energetyczne między różnymi konfiguracjami mogą stanowić dane wejściowe.

Rozprawa doktorska pana mgr Mateusza Wlazło robi bardzo dobre wrażenie, jest przejrzysta, logicznie i spójnie skonstruowana. Napisana jest bardzo dobrym językiem angielskim. Zawiera wartościowe studia metodyki oraz wartościowe wyniki naukowe, które zostały opublikowane w wysoko punktowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Praca otwiera perspektywę dalszych badań np. nad wspomnianymi we wstępie właściwościami katalitycznymi układu atomów metalu zakotwiczonych w matrycach grafenu. Może także służyć jako wartościowy materiał dydaktyczny. Trudno jest sformułować uwagi krytyczne, może niektóre (nieliczne) fragmenty mogłyby być bardziej zrozumiale napisane, ale jest to zjawisko typowe, gdy osoba pisząca i dobrze znająca temat nie zawsze zdaje sobie sprawę, czego może nie wiedzieć lub nie rozumieć czytelnik. W opisie obliczeń ilustrowanych Rys. 4.5b brakuje informacji jak zorientowana była cząsteczka CH₃ i czy była optymalizowana geometria. Pewnym mankamentem jest brak we wstępie wyraźnego uzasadnienia

wprowadzenia do pracy kaolinitu jako badanego układu. Nie do końca jasne jest także w jakim celu autor analizuje pasmową strukturę elektronową kaolinitu, posługując się przy tym niezbyt czytelnymi rysunkami (4.12 i 4.13). Fragment ten trochę zaburza elegancją spójność pracy. Na Rys. 5.8 pokazana jest monowarstwa heksagonalnego azotku boru, jako podłoża do analizy adsorpcji metodą MD, jednak dla tego podłoża brak jest w pracy wyników, obliczana jest jedynie stała sieci. Nie udało się też uniknąć (bardzo nielicznych) usterek redakcyjnych czy językowych. W moim przekonaniu, wymienione wyżej nieliczne i drobne mankamenty nie umniejszają wartości pracy.

W świetle powyższych uwag stwierdzam, że rozprawa doktorska pana mgr Mateusza Wlazło spełnia wymogi stawiane osobom ubiegającym się o stopień naukowy doktora zgodnie z ustawą z dnia 15.03.2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki, z późniejszymi zmianami, i wnoszę o dopuszczenie kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, w oparciu o te same uwagi, wnoszę o wyróżnienie rozprawy.


Paweł Scharoch