

Prof. dr hab. Józef Garbarczyk

Recenzja pracy doktorskiej pana magistra inżyniera Tomasza Kozika
Z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej
**pt. Modeling of the structure of molecular and macromolecular systems using
molecular dynamics and artificial intelligence as complementary methods.**

Problematyka rozprawy doktorskiej pana magistra inżyniera Tomasza Kozika dotyczy poszukiwania aranżacji nadmolekularnej wybranych układów makrocząsteczkowych i związków niskomolekularnych.

Badania nad strukturą polimerów o szczególnych właściwościach przewodzących są realizowane od szeregu lat w Katedrze Fizyki Materii Skondensowanej Akademii Górniczo-Hutniczej pod kierunkiem pana profesora Wojciecha Łuźnego. Recenzowana rozprawa jest więc kontynuacją prac prowadzonych w tej katedrze.

Odkrycie w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku zjawiska przewodnictwa w poliacetylenie zmieniło diametralnie poglądy na syntetyczne polimery, które uważane były za materiały izolacyjne. Dla przykładu przewodnictwo właściwe popularnego polietylenu wynosi 10^{-15} S/cm a domieszkowanej polianiliny 10^3 S/cm. Dzisiaj znanych jest kilkadziesiąt różnych polimerów przewodzących a zainteresowanie ich zastosowaniem ciągle wzrasta. Są przedmiotem badań w wielu laboratoriach fizyki, chemii i elektroniki, a także medycyny.

Właściwości polimerów można regulować poprzez wprowadzenie różnych związków domieszkujących. W przypadku własności elektrycznych wyróżniamy n-domieszkowanie (redukcja) oraz p-domieszkowanie (utlenianie). Sterowanie modyfikacjami przewodnictwa jest związane z poznaniem mechanizmów oddziaływania między komponentami, co z kolei warunkowane jest znajomością wzajemnego ułożenia molekuł w danym systemie.

Z drugiej strony amorficzno-kryształiczny charakter materiałów polimerowych ogranicza możliwości określenia struktury bezpośrednio z pomiarów eksperymentalnych. W tej sytuacji obliczenia symulujące aranżację cząsteczek są niejednokrotnie jedynymi sposobami pozwalającymi ustalić ułożenie przestrzenne cząsteczek w takich układach. Jednakże wyniki obliczeń mają sens jedynie wtenczas, gdy dają się chociaż w części zweryfikować eksperymentalnie.

Podjęcie się zadań określania struktur takich złożonych układów molekularnych jest niezwykle trudnym wyzwaniem dla młodego badacza. I musi budzić podziw, bowiem wymaga to znajomości nie tylko skomplikowanych metod obliczeniowych, ale też umiejętności interpretacji wyników niełatwych metod eksperymentalnych.

W niniejszej pracy rezultaty obliczeń konfrontowane były z wynikami pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej oraz neutronowej a także pomiarów potencjałów powierzchni metodami mikroskopii sił atomowych. Wyniki pomiarów eksperymentalnych Autor czerpał z literatury.

Celem pracy było poszukiwanie i wskazanie metod obliczeniowych prowadzących do ustalania struktury wybranych układów molekularnych. Stosowane metody symulacyjne to głównie dynamika molekularna, mechanika kwantowa oraz sztuczna inteligencja z wykorzystaniem algorytmów inteligencji stadnej, zwanej też rojową.

Obiektem badań były trzy układy molekularne, a mianowicie:

- polianilina (PANI) z kwasem sulfonokamforowym (CSA), (Pani/CSA)
- polimetakrylan metylu (PMMA) osadzany na monowarstwie heksadekanoliolu lub kwasu
1-merkaptoheksadekanowego zaadsorbowanych na powierzchni złota.
- i trzeci układ składający się z jonometrów poli(3,4 dioksyetylenotiofenu) (PEDOT) z odpowiednimi domieszkami, którymi byli przeciwjony:
tosylan (PEDOT:Tos) lub triflurometanosulfonian (PEDOT: OTf), lub jon wodorosiarczanowy (HSulf) lub siarczanowy (Sulf).

Recenzowana rozprawa napisana jest w języku angielskim podzielona została na cztery rozdziały i liczy 277 stron. Każdy rozdział kończy się krytyczną dyskusją oraz wnioskami. Poza spisem 124 odnośników literaturowych dołączone są dwa dodatki (Appendix) , w których objaśnione zostały metoda równoważenia ładunku (QEQ) oraz quasi elastycznego rozpraszania neutronów (QUENS). Autor zamieścił również spis prac własnych związanych z rozprawą, a obejmujący publikacje, artykuły w przygotowaniu oraz komunikaty i wykłady prezentowane na konferencjach.

Rozdział pierwszy zatytułowany *Theoretical background* zawiera wprowadzenie w zagadnienia rozprawy. W poszczególnych podrozdziałach autor omawia podstawowe pojęcia z zakresu dyfrakcji rentgenowskiej na polikryształach, fizyki polimerów, mechaniki kwantowej i dynamiki molekularnej oraz wprowadzenie do metod sztucznej inteligencji.

Wymienione kwestie przedstawione są w sposób skrótowy, lecz wystarczający aby wprowadzić czytelnika w tematykę pracy. Sposób przedstawienia zagadnień wraz z odwołaniami do specjalistycznej literatury, jasno wskazuje, że Doktorant był dobrze przygotowany do realizacji postawionych zadań.

Jednym z podstawowych programów stosowanych w niniejszej pracy do symulacji metodami Dynamiki Molekularnej był pakiet *GROMACS* opracowany przez zespół z Uniwersytetu w Groningen. Korzystanie z tego pakietu nie jest łatwe wymaga dobrej znajomości nie tylko technik obliczeniowych ale również podstaw fizykochemii oddziaływań między atomowych. Taka wiedza jest niezbędna dla wyboru właściwego podprogramu do

realizacji określonego zadania. Jednym z przykładów może być ustalenie odpowiednich pól siłowych, bowiem w pakiecie Gromacs jest zbiór OPLS-AA opracowany przez prof. W.I Jorgensena dla symulacji fazy skondensowanej, ale tylko dla związków organicznych. Stosowanie w obliczeniach związków nieorganicznych, jakimi w tej pracy były jony siarczanowe, wymagało wyznaczenia odpowiednich parametrów.

Doktorant podaje sposób rozwiązania tego problemu. Należy też dodać, że autor z powodzeniem posługiwał się metodami mechaniki kwantowej, wyznaczał ładunki cząstkowe oraz momenty dipolowe cząsteczek za pomocą metod DFT (teoria funkcjonału gęstości) czy też Hartree-Focka oraz Mullikena. Obliczenia symulacyjne prowadzone były do momentu uzyskania struktury równowagowej.

Omawiając programy stosowane w obliczeniach należy pokreślić, że pan mgr Kozik opracował własny program nazwany PolyAna między innymi służący do optymalizacji struktury komórki elementarnej. Program ten zawiera kilka istotnych elementów takich jak algorytmy genetyczne (GA) a także algorytmy sztucznej inteligencji, stadnej oraz optymalizacji w kilku wariantach. Za pomocą tego programu można między innymi symulować i porównywać obrazy dyfrakcyjne obliczone i eksperymentalne optymalizowanych struktur. Autor na kilku stronach przybliży czytelnikowi działanie *interface'u* pozwalającego na przedstawienie graficzne w perspektywie 3D struktur wraz z ich obrazem dyfrakcyjnym.

Stwierdzam, że dobór metod badawczych nie budzi żadnych zastrzeżeń.

W rozdziałach II,III i IV omówione zostały wyniki badań Doktoranta.

Rozdział drugi jest poświęcony układowi PANI/CSA. Przewodnictwo PANI jest związane z obecnością donora protonu, którym w tym przypadku był kwas kamforosulfonowy (CSA), występujący w dwu odmianach enancjomerycznych.

Tutaj należy dodać, że układ PANI/CSA był już wcześniej badany, również w zespole profesora Wojciecha Łuźnego, co zostało udokumentowane kilkoma publikacjami.

Autor rozprawy wykazał, że prezentowane uprzednio modele nie rozwiąły wątpliwości co do ostatecznej struktury mieszaniny PANI/ CSA. Podjęcie badań struktury PANI/CSA przez pana mgra Kozika jest więc kolejną próbą udokładnienia budowy przestrzennej takiego układu. Autor analizował cztery kombinacje (A,B,C,D) aranżacji przestrzennej molekuł polianiliny z cząsteczkami kwasu kamforosulfonowego. W każdym z tych modeli rozważana była różna budowa samego łańcucha PANI a także ułożenie wzajemne polimeru i cząsteczek CSA. Stosując wymienione wcześniej metody i techniki, Doktorant konkluduje, że najlepszym modelem jest model oznaczony jako D. W modelu tym jest struktura warstwowa, gdzie warstwa polimerowa jest przedzielona podwójną warstwą utworzoną przez cząsteczki CSA. Cząsteczki CSA spełniają rolę spajającą łańcuchy polianiliny. Należy dodać, że struktura D została potwierdzona badaniami eksperymentalnymi metodą odbiciowej dyfrakcji rentgenowskiej oraz neutronowej. Autor wyznaczył dla modelu D parametry liniowe i kątowe

komórki elementarnej oraz współrzędne poszczególnych atomów. Na podstawie tych danych obliczał obrazy dyfrakcyjne dla porównań z doświadczalnymi. Szczególnie interesujące są obrazy dyfrakcyjne próbek o wyróżnionej orientacji.

W podrozdziale *Dyskusja* autor uzasadnia, że w analizie rentgenogramów nie uwzględniano czynników temperaturowych. Słusznie stwierdził, że można je zaniedbać, ponieważ udział tych czynników w intensywności maksimów dyfrakcyjnych rejestrowane pod względnie małymi kątami tzn. znaczy w zakresie do 30° jest niewielki.

Omawiany rozdział poświęcony mieszaninie PANI/CSA zakończony jest dwoma generalnymi wnioskami.

W pierwszym Doktorant stwierdza, że dzięki zastosowaniu w obliczeniach kombinacji metod dynamiki molekularnej i optymalizacji sztucznej inteligencji rojowej mógł zaproponować nowy model struktury układu PANI/CSA.

Drugi wniosek stanowi wskazania uniwersalnego schematu postępowania w badaniach struktury polimerów z wykorzystaniem metod obliczeniowych.

Stwierdzam, że obydwie wnioski są zgodne z rozważaniami przedstawionymi w rozdziale drugim.

Należy też dodać, że wyniki badań dotyczące PANI/CSA były przedmiotem sześciu publikacji, w której Doktorant jest współautorem.

Rozdział trzeci rozprawy, to analiza struktury układu polimetakrylanu metylu z samoorganizującymi cząsteczkami (SAM). Te ostatnie to alkanotiol $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ (SAM-CH₃) lub kwas 1-merkaptioalkanowy $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (SAM-COOH), gdzie n może przybierać wartości od 1 do 29.

Wymienione cząsteczki SAM-CH₃ i SAM-COOH osadzone jako monowarstwa na powierzchni złota stanowią podłoże do osadzenia polimetakrylanu metylu. Układy takie mają zastosowanie w optoelektronice.

Ogólną Inspiracją do tych badań była informacja zawarta w pracy M. Marca i współpracowników, że wartości potencjałów kontaktowych (V_{cpd}) powierzchni metalu zależą od naniesionych na tę powierzchnię warstw polimerowych.

Celem zasadniczym tej części pracy było określenie mechanizmu oddziaływania między dwoma warstwami organicznymi SAM i PMMA.

Badania zostały podzielone na kilka etapów.

W pierwszym Autor analizował sposób samoorganizacji a następnie adsorpcji fragmentów tiolowych na powierzchni kryształów złota. Opierając się na badaniach eksperymentalnych notowanych w literaturze Doktorant przyjął, że cząsteczki SAM są adsorbowane na płaszczyźnie o wskaźnikach (111), czyli przekątnej przestrzennej komórki elementarnej Au.

Doktorant opisał poszukiwania metod obliczeń modelujących układanie się grup tiolowych na powierzchni złota. Przeprowadził obliczenia według procedur analogicznych do tych jakie opisano w literaturze. Rozważał wiązanie siarki, z grup tiolowych, z atomami złota leżącymi na powierzchni, obejmującej pięć warstw. Analizował oddziaływania elektrostatyczne na granicy SAM/Au, w oparciu o obliczone ładunki cząstkowe oraz momenty dipolowe cząsteczek heksadekanotiolu lub kwasu 1-merkaptohexadekanowego. Finalna struktura warstw SAM-CH₃ i SAM-COOH na powierzchni Au opisana jest w podrozdziale III.2.5. Po przeprowadzeniu 2 milionów iteracji z krokiem czasowym 1 fs uzyskał strukturę równowagową monowarstwy, w której molekuly SAM grupami tiolowymi są zaadsorbowane na powierzchni złota, a grupy CH₃ i COOH tworzą zewnętrzną powierzchnię. W wyliczonym modelu cząsteczki SAM-CH₃ są pochylone o ok 30° względem osi wertykalnej, natomiast SAM-COOH o kąt 31,6°.

Tutaj rodzi się pytanie, czym jest powodowane takie nachylenie ?

Interesującą jest obserwacja, że powierzchnia utworzona przez molekuly z grupą kwasową ma charakter dynamiczny, to znaczy tworzą się małe zmieniające się klastry, stabilizowane przez oddziaływanie elektrostatyczne między grupami COOH a po upływie ok 1 pikosekundy następuje zmiana, czyli tworzą się nowe klastry.

Kolejnym etapem w tym cyklu badań była analiza osadzania polimetakrylanu metylu na powierzchni warstwy Au/SAM-CH₃ lub Au/SAM-COOH. Symulację tworzenia warstwy PMMA przeprowadzono w polu elektrostatycznym warstwy SAM wyznaczonym za pomocą sumowania Ewalda (metoda PME).

Korzystne rezultaty otrzymano przy zastosowaniu tzw. efektu zamrożenia warstw podłoża Au/SAM. Postępowanie takie Autor racjonalnie uzasadnił podając, że drgania termiczne mogły naruszyć ustalone położenia atomów w strukturze podłoża. Takie zmiany mogły mieć miejsce, gdyby w obliczenia włączone były drgania termiczne atomów Au i cząsteczek z warstwy SAM. Rozpatrywano łańcuchy polimetakrylanu metylu o różnej stereoregularności. Po wielu obliczeniach ustalono równowagowy model struktury który pokazano na rysunku III.12. Weryfikację wyznaczonego modelu przeprowadzono poprzez obliczenia funkcji rozkładu radialnego (RDF) dla centrów mas poszczególnych merów polimeru. Obrazy RDF dla promieni między łańcuchowych oraz intra łańcuchowych wskazały na strukturę amorficzną warstwy utworzonej przez polimetakrylan metylu.

Autor przeprowadził również analizę profilu gęstości warstw PMMA, wpływu polimeru na wybrane własności takie jak powierzchniowe wartości dipoli, wiązania wodorowe oraz momentów dipolowych na granicy faz.

We wnioskach Doktorant stwierdził, że na tym etapie badań nie można jednoznacznie rozstrzygnąć, która ze struktur izo- syndio- czy ata-ktyczna jest optymalna ze względu na oddziaływania na granicy faz SAM/PMMA. Jednym z ważnych wniosków, było stwierdzenie,

że istotnym elementem w ataktycznym łańcuchu polimetakrylanu metylu są fragmenty stereo-regularne.

Interpretacja wyników prezentowanych w tym rozdziale nie budzi żadnych zastrzeżeń.

Jak podaje Doktorant publikacja na temat badań oddziaływań między warstwami SAM i PMMA jest w przygotowaniu.

W rozdziale 4. omawiane są badania nad strukturą i dynamiką układu PEDOT, czyli poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofenu) z domieszkami: tosyłanem (PEDOT:Tos) lub triflurometanosulfonianem (PEDOT:OTf) a także anionami siarczanowym VI i wodorosiarczanowym VI jako przeciwjonami,

PEDOT jest jednym z trwalszych polimerów przewodzących, a ważną jego cechą jest stosunkowo łatwe przetwarzanie. Charakteryzuje się on deficytem elektronowym w odróżnieniu od polianiliny, na której ładunek pojawia się wskutek protonowania.

Celem badań zamieszczonych w tym rozdziale było sprawdzenie, czy występuje różnica między budową fazy stałej PEDOT'u domieszkowanego tosyłanem a domieszkowanym innymi przeciwjonami, a także wskazanie metody typowania rodzaju przeciwjonu.

PEDOT:TOs ma strukturę częściowo krystaliczną a jego przewodnictwo elektryczne bardzo wzrasta, gdy jest domieszkowany jonem wodorosiarczanowym. Według niektórych autorów np. cytowanego w rozprawie Nicolas'a Massoneta i współpracowników, układ taki ma strukturę warstwową.

Ładunki cząstkowe obliczane były dla czterocłonowego fragmentu PEDOT'u oraz jonów: tosyłanu, triflurometanosulfonianu (OTf) oraz wodorosiarczanu (HSulf). Autor wykazał, że na atomach usytuowanych na końcach łańcucha są inne wartości ładunków niż wewnątrz molekuly.

Symulacja przeprowadzona została dla struktur fazy amorficznej oraz krystalicznej składających się łańcuchów PEDOT niedomieszkowanych jak i zawierających przeciwjony. Strukturę fazy krystalicznej obliczano dla sześciu lub ośmiu (dla PEDOT:OTf) warstw zawierających po 22 łańcuchy składające się z 18 merów. Domieszki stanowiły 25% masy polimeru. Procentowa zawartość domieszek nawiązuje do publikacji Aasmundtveit'a i współpracowników.

Wyniki obliczeń wykazały, że w fazie skondensowanej makrocząsteczki polimerowe układają się w warstwy. Między warstwami umieszczone są przeciwjony, a ich wielkość warunkuje pełne lub częściowe przestrzenne rozdzielanie warstw polimerowych. Większe jony np. tosyłanowy uniemożliwia oddziaływanie między łańcuchami PEDOT'u.

Ilustracje końcowych rezultatów przedstawione zostały na rysunkach IV.5., IV.6 i IV.7.

Tutaj należy odnotować dużą zgodność obliczonych wykresów obrazów dyfrakcyjnych (rys. IV8) z eksperymentalnym obrazem dyfrakcyjnym publikowanym przez wspomnianego wyżej Massoneta.

Warte podkreślenia są też wyniki badań tzw. gęstości wibracyjnej dla badanych układów. Obliczenia takie przeprowadzone zostały dla fazy amorficznej i krystalicznej. Obliczenia te wykazały, że domieszki mają istotny wpływ na kształt widm, a także, że występują wyraźne różnice w widmach fazy krystalicznej i amorficznej. Uzyskane obrazy mają też znaczenie praktyczne, bowiem mogą być pomocne w identyfikacji takich układów na drodze doświadczalnej, metodami spektroskopowymi. Niestety, jak podaje Doktorant dotychczas brak danych doświadczalnych uniemożliwia weryfikację tego spostrzeżenia.

Przedstawione wnioski odnoszące się do rezultatów opisanych w rozdziale IV nie budzą zastrzeżeń. Wyniki badań nad strukturą PEDOT z przeciwjonami prezentowane były na pięciu konferencjach międzynarodowych i jednej krajowej, a publikacja jest w przygotowaniu.

Na zakończenie kilka uwag i kwestii szczegółowych:

1. Autor stwierdza (str 119), że cząsteczki kwasu kamforosulfonowego nie wypełniają całkowicie przestrzeni między łańcuchami polianiliny, wobec tego jak ta konstatacja została uwzględniona w obliczeniach?
2. Czy udokładnianie struktur metodą Rietvelda mogło doprowadzić do dobrych rezultatów w przypadku tak „ubogiego” obrazu dyfrakcyjnego jaki otrzymujemy w przypadku polimerów o niskiej krystaliczności jakim jest układ PANI/CSA?
3. Rysunki II.28 i IV.9 nie przedstawiają komórek elementarnych w sensie krystalograficznym
4. Uwaga redakcyjna: W pracy Autor często posługuje się symbolami; brak jednego spisu symboli i skrótów powoduje, że czytelnik musi poszukiwać ich znaczenia na różnych stronach pracy.

PODSUMOWANIE

Lektura rozprawy pozwala na stwierdzenie, że prezentowane rezultaty zawierają wiele nowych informacji, poszerzające a także pogłębiające wiedzę w zakresie fizyki polimerów, zwłaszcza układów przewodzących.

W pracy znajdujemy objaśnienia, w jaki sposób trudne pojęciowo i techniczne metody dynamiki molekularnej można stosować do złożonych domieszkowanych układów polimerowych. Należy też podkreślić umiejętność stosowania metod sztucznej inteligencji i algorytmów genetycznych.

Wykonane obliczenia wraz z omówieniem rezultatów, pozwalają wyrazić opinię, że mgr inż. Tomasz Kozik potrafi kompetentnie posługiwać się wieloma metodami obliczeniowymi, a uzyskane wyniki właściwie krytycznie interpretować.

Powyższa konstatacja poparta jest dołączonym spisem prac już opublikowanych lub przygotowanych do publikacji, w których mgr inż. Tomasz Kozik jest współautorem.

WNIOSEK KOŃCOWY

Biorąc pod uwagę całość rozprawy, a także po zapoznaniu się z pracami już opublikowanymi, z przekonaniem wyrażam opinię, że przedstawione wyniki mają dużą wartość poznawczą ale też metodyczną, że praca zawiera wiele nowych oryginalnych obserwacji pozwalających lepiej zrozumieć procesy przemian w badaniach strukturalnych polimerów.

Podsumowując, stwierdzam, że recenzowana rozprawa spełnia warunki przewidziane stosowną ustawą dla prac doktorskich i dlatego wnoszę do z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo Hutniczej o dopuszczenie mgr inż. Tomasza Kozika do kolejnych etapów postępowania kwalifikacyjnego oraz do publicznej dyskusji na temat rozprawy. Jednocześnie wnoszę aby tę pracę uznać za wyróżniającą.

Poznań

- 9. GRU. 2019

