



dr hab. Mariusz Makowski, prof. nadzw. UG

Recenzjarozprawy doktorskiej **Magistra Krzysztofa Michała Smalary**

z tytułowanej:

„Symulacje struktury oraz mechanizmu tworzenia poli(p-ksylilenu) i jego pochodnych”

Gdańsk, 25 marca 2013 r.

Polimery, zwane inaczej związkami wielkocząsteczkowymi, pochodzenia naturalnego i sztucznego posiadają ogromne znaczenie. Podział tych substancji jest zależny od zastosowanego kryterium. Ze względu na pochodzenie polimery można podzielić na te pochodzenia naturalnego (np. kwasy nukleinowe, celuloza, białka), sztucznego (np. poli(chlorek winylu), teflon, polietylen) oraz polimery modyfikowane (np. modyfikowana skrobia). Ze względu na swoje właściwości polimery mają szerokie zastosowanie, np. do wyrobu farb, lakierów, tworzyw sztucznych, klejów, itp. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy badań lepszego poznania struktury oraz mechanizmu reakcji polimeryzacji i wzrostu cienkich warstw polimerów z rodziny poli(p-ksylilenu). Do badań tych wykorzystane zostały metody chemii kwantowej (semiempiryczne i metoda DFT) i dynamiki molekularnej za pomocą procedury Monte Carlo przy użyciu reaktywnych pól siłowych AIREBO oraz ReaxFF.

Struktura samej rozprawy doktorskiej Mgr. Krzysztofa Smalary jest typowa; składa się ona z 2 dużych rozdziałów, tzn. część literaturowa oraz część eksperymentalna. Obydwa te duże rozdziały podzielone zostały na szereg mniejszych podrozdziałów, tj. 3 w części literaturowej – wstęp (26 stron), opis metod obliczeniowych (16 stron) i celu pracy (2 strony) oraz 7 w części eksperymentalnej – oprogramowanie (1 strona), sprzęt komputerowy (1 strona), badanie ścieżki reakcji polimeryzacji poli(p-ksylilenu) przy użyciu metod chemii kwantowej (31 stron), modelowanie powierzchni poli(p-ksylilenu) przy użyciu pakietu AMBER (10 stron), symulacja wydłużania łańcucha polimeru w trakcie dynamiki molekularnej (7 stron), symulacja wzrostu polimeru w reaktywnym polu siłowym (10 stron), podsumowanie (2 strony). Dodatkowo na końcu znajdują się podziękowania, w których Doktorant podaje źródła finansowania swoich badań oraz zasoby obliczeniowe, z których korzystał podczas realizacji swojej rozprawy doktorskiej. Cała rozprawa liczy 121 stron i zawiera 96 cytowanych pozycji literaturowych.

W rozdziale pierwszym, tzn. wstępie, w pierwszej jego części Doktorant skupia się na scharakteryzowaniu rodzajów polimeryzacji i ich mechanizmów, tj. rodnikowa, kationowa, anionowa i koordynacyjna. W dalszej części tego rozdziału Kandydat opisuje krótką historię polimerów z rodziny poli(p-ksylilenu), ich budowę oraz ich mechanizm polimeryzacji. Jako głównych przedstawicieli z rodziny poli(p-ksylilenu) wskazuje dostępne przemysłowo paryleny N, C i D. Paryleny ze względu na trudną rozpuszczalność w większości rozpuszczalników, nawet w podwyższonej temperaturze oraz wytrzymałość na wysokie temperatury znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle elektronicznym. Otrzymywany polimer tworzy cienkie i dobrze przylegające warstwy stosowane do pokrywania powierzchni podczas produkcji obwodów drukowanych. Dzięki bardzo małej stracie dielektrycznej są one używane jako komponenty wysokiej klasy kondensatorów. Paryleny znalazły również zastosowanie w medycynie (Parylen C stosowano w kardiologii jako część pompy kotwiczacej tkankę śródbłonkową) oraz przemysłach poligraficznym i introligatorskim. Ta część rozdziału kończy się opisem dotychczasowych badań komputerowych, a w zasadzie ich niewielką ilością (9 pozycji cytowanej literatury) nad poli(p-ksylilenem).



Ta część rozprawy napisana jest w sposób zwięzły i wystarczający, żeby wprowadzić czytelnika w tematykę badań. Doktorant nie ustrzegł się drobnych błędów edytorskich, tj. brak „ogonków” czy „literówki”. Nie umieszczają one jednak wartości tej części rozprawy. Z poczucia obowiązku recenzenta pozwolę sobie zacytować jedno niefortunne zdanie (ostatnie zdanie na stronie 23), które można odnieść wrażenie, iż zostało przetłumaczone z języka angielskiego za pomocą jakiegoś translatora sieciowego i przeklejone do rozprawy bez niezbędnej korekty: „*Temperatura ta określa tylko stabilność w stosunku do rozpadu do czystego monomery a nie praktyczność stabilność termiczną polimeru*”.

W drugiej części rozdziału I Doktorant opisuje metody obliczeniowe wykorzystane do badania mechanizmu polimeryzacji p-ksylilenu jak i badania struktury powstającego polimeru. Kandydat w swoich badaniach wykorzystuje 3 metody półempiryczne AM1, PM3 i PM6. Ostatnio dużą popularnością cieszy się zaimplementowana do pakietu MOPAC2009 metoda RM1, której parametryzacja jest podobna do metody PM3, a wyniki obliczeń dokładniejsze. Po opisie teorii gęstości funkcjonału (DFT) warto byłoby podać informacje na temat użytych podczas obliczeń baz funkcyjnych. Ich krótka charakterystyka podniosłaby jeszcze wartość recenzowanej rozprawy. Przy charakterystyce statycznego pola siłowego AMBER oraz reaktywnego pola siłowego (ReaxFF) pojawia się szereg wzorów na poszczególne składowe energii potencjalnej. Drobny uchybieniem tej części rozprawy jest, zdaniem recenzenta, brak numeracji wzorów.

Cel pracy został napisany na niemal 2 stronach. Autor stawia sobie do realizacji 8 zadań:

- modelowanie reakcji polimeryzacji poli(p-ksylilenu),
- wyznaczenie profili energetycznych reakcji dla różnych orientacji monomerów,
- zbadanie wpływu podstawienia atomami chloru polimeru z rodziny poli(p-ksylilenu),
- symulacje MD dla różnej długości oligomerów osadzanych na powierzchni wody,
- przygotowanie algorytmu do symulacji wydłużania łańcuchów polimeru metodą MD/MC,
- symulacji pierwszych etapów osadzania polimeru na powierzchni wody przy użyciu statycznego pola siłowego za metodą MD/MC,
- optymalizacja reaktywnego pola siłowego przy pomocy parametrów uzyskanych z obliczeń kwantowych,
- symulacje polimeryzacji p-ksylilenu przy użyciu reaktywnego pola siłowego.

Cele pracy zostały sformułowane bardzo jasno i przejrzysto.

Doktorant używa podczas swoich badań programów do wizualizacji, kompilator języka programowania Fortran, pakiety do obliczeń półempirycznych (MOPAC), DFT (Turbomole), dynamiki molekularnej (Amber) oraz pakiet do symulacji w reaktywnym polu siłowym (LAMMPS). Korzysta On z zasobów obliczeniowych dostępnych na Wydziale Chemii UG (klaster „Piasek”) oraz Centrum Informatycznego Trójmiejskiej Akademickiej Sieci Komputerowej (CI TASK) na Politechnice Gdańskiej.

Wyniki i dyskusja składają się z 3 części i zostały napisane na 58 stronach rozprawy. W części pierwszej podane zostały wyniki badań ścieżki reakcji polimeryzacji poli(p-ksylilenu) za pomocą metod chemii kwantowej. Ta część rozprawy została bardzo dobrze zaplanowana. Doktorant rozpoczyna badania od wyznaczenia parametrów energetycznych reakcji pirolizy [2.2]paracyklofanu. Mechanizm rozpadu [2.2]paracyklofanu poprzez tworzenie się dwurodnika prowadzi do powstawania monomery p-ksylilenu, który jest podstawową jednostką meryczną w poli(p-ksylilenu). Następnie rozważane są dalsze etapy tworzenia liniowych parylenów. Ważnym wnioskiem zaprezentowanych w tej części pracy badań jest wykazanie, że inicjacja procesu polimeryzacji następuje w momencie tworzenia dimeru, a nie jak twierdzono w literaturze w momencie formowania trimeru. Doktorant dokonuje też analizy dotyczącej wpływu orientacji merów względem siebie jak i podstawnika na proces polimeryzacji. Według otrzymanych przez Kandydata wyników największe prawdopodobieństwo tworzenia dimeru ma miejsce gdy kąt pomiędzy dwiema płaszczyznami zawiera się między 110 - 140°. Dodanie atomów chloru do pierścienia aromatycznego p-ksylilenu znacznie zwiększa bariery energetyczne inicjacji i propagacji w reakcji polimeryzacji względem niepodstawionego p-ksylilenu. Ta część rozprawy, jak i cała praca, zawiera dużą ilość rysunków, które znacznie ułatwiają czytanie. Moje zastrzeżenia budzi pewna niekonsekwencja w opisie rysunków. Przykładowo osie na rysunku 22 (str.57) są opisane w języku angielskim, ale już na rysunkach 24-29 (str. 60-62) w języku polskim. Podczas obliczeń używa Doktorant baz funkcyjnych Ahlrichsa (SVP, TZVP). Jakim kryterium kierował się Doktorant przy wyborze takiego typu baz

funkcyjnych? Wydaje mi się, iż krótka charakterystyka tego rodzaju baz funkcyjnych używanych w obliczeniach powinna była się znaleźć w części opisującej metody obliczeniowe.

W kolejnym rozdziale pokazane są wyniki modelowania zachowania monomeru parylenu C (p-chloroksylienu) na powierzchni wody, oktanu i krzemu. W każdym z badanych układów monomery zachowywały się inaczej. Na powierzchni wody następowało stopniowe osadzanie i tworzenie klastrów, z oktaniem mieszały się wraz z upływem czasu, a w przypadku powierzchni krzemu nastąpiło osadzenie na płaszczyźnie niemalże na początku symulacji. Co może być przyczyną takiego zachowania p-chloroksylienu podczas symulacji? Niestety w tej części pracy nie ma żadnej informacji o przebiegu parametryzacji reszty p-chloroksylienu użytej do symulacji MD. Nie znalazłem też odnośników literaturowych dotyczących samych parametrów użytych powierzchni oktanu i krzemu. W jakiej temperaturze i schemacie prowadzono obliczenia? Czy układ poddano kalibracji? Jaki był czas prowadzonych symulacji? Modelowanie różnej wielkości oligomerów poli(p-chloroksylienu) zostało przeprowadzone dla wody. Badania te miały na celu wykazanie wpływu szybkości oraz sposobu osadzania się oligomeru na powierzchni rozpuszczalnika, które determinują strukturę samego polimeru. Klastry na powierzchni wody są stabilne wówczas gdy ich łańcuchy składają się z minimum 5 reszt merycznych.

W ostatniej części rozprawy dotyczącej badania wzrostu łańcucha polimeru w trakcie symulacji dynamiki molekularnej przeprowadzone zostały dwa rodzaje symulacji, tzn. MD/MC oraz z reaktywnym polem siłowym ReaxFF. Otrzymane w wyniki obliczeń symulacji MD/MC kolumny polimeru osadzonego na powierzchni wody są zbieżne z wynikami eksperymentalnymi. Zastosowane reaktywne pole siłowe nie dało zadowalających wyników ze względu na nierozróżnialność użytych podczas symulacji typów atomów węgla co przekłada się na nierozróżnialność reakcji inicjacji i propagacji.

Magister Krzysztof Smalara jest współautorem 4 opublikowanych prac w czasopismach z tzw. *listy filadelfijskiej*, 9 prezentacji na zjazdach krajowych i zagranicznych oraz głównym wykonawcą projektu promotorskiego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Wszystkie zawarte w recenzji uwagi nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o przedstawionej mi do oceny rozprawie. Zawiera ona wymagane elementy nowości naukowej potwierdzone wynikami naukowymi wchodzącymi w skład rozprawy doktorskiej. Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane ustawą o tytule i stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ust. nr 65, poz. 595) oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. nr 204, poz. 1200, z dnia 22 września 2011 r.) a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.

Marek Melonko