Prof. dr hab. Józef Eugeniusz Sienkiewicz
Katedra Fizyki Teoretycznej i Informatyki Kwantowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ
Wpłynęło dnia 30.11.2018
L. dz. 71/WFT:MS/SN/2018
Zał. —

Gdańsk, 29 listopada 2018 r.

Recenzja rozprawy habilitacyjnej pt. „Od parylenów osadzanych na cieczach do funkcjonalnych materiałów kopolimerowych i konwerterów termo-elektrycznych opartych o ciecze jonowe. Badania teoretyczne" oraz ocena dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego

dr. Macieja Bobrowskiego

ubiegającego się o uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Informacje wstępne

Dr Bobrowski studiował na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Studia ukończył w 1998 roku z tytułem magistra chemii. Następnie specjalizował się w chemii obliczeniowej uzyskując w 2013 stopień doktora za rozprawę pt. „ Obliczenia metodami chemii kwantowej wybranych mechanizmów reakcji tlenu cząsteczkowego ze związkami 1, 3-nienasyconymi i aromatycznymi" napisanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Józefa Adama Liwo z Zakładu Modelowania Molekularnego Uniwersytetu Gdańskiego. Habilitant obecnie pracuje na stanowisku adiunkta w Katedrze Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Dodatkowo jest zatrudniony jako konsultant oprogramowania komputerów dużej mocy w Centrum Informatycznym Trójmiejskiej Sieci Komputerowej.

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Cykl 14 publikacji stanowiący rozprawę habilitacyjną dr. Bobrowskiego zawiera badania mechanizmów polimeryzacji i funkcjonalizacji parylenu, możliwości jego wykorzystania do budowy ogniw termo-elektrycznych oraz dynamicznego wzrostu warstw polimerowych i kopolimerowych zbudowanych z parylenu na wybranym podłożu.

Tematyka podjętych przez habilitanta badań dobrze koreluje ze wzrostem zainteresowania dotyczącego wykorzystania parylenu w inżynierii materiałowej, w tym nanotechnologii. W szczególności, co również stanowiło przedmiot zawartych w rozprawie wyników badań habilitanta, chodzi o funkcjonalizację warstwy parylenu na powierzchni cieczy. To może prowadzić do stabilnego uwięzienia nanokropel w otoczce polimerowej, które już są

wykorzystywane w nowych nanotechnologiach m.in. jako substytut dotychczas sosowanych szkieł i kryształów.

Główna tematyka badawcza zawarta w dziewięciu (H1, H6, H7, H9-H14) spośród 14 przedstawionych w rozprawie artykułów dotyczy mechanizmów polimeryzacji i kopolimeryzacji parylenów oraz ich funkcjonalizacji chemicznej w fazie gazowej i podczas osadzania się na reaktywnych cieczach. Wkład habilitanta w powstanie tych prac obejmuje zakres od 20 do 100%. W pracy H13, habilitant zbadał pod względem równowagi energetycznej wszystkie etapy procesu polimeryzacji, w tym inicjację, kiedy dwa monomery wskutek zderzenia pokonującego barierę energetyczną tworzą cząsteczkę. Z obliczonych za pomocą metody DFT diagramów energii procesów polimeryzacji parylenów N, C i D został wysunięty ważny wniosek, że inicjacja polimeryzacji pochłania pięć razy więcej energii niż jej propagacja. To prowadzi do uzasadnionego przypuszczenia, że w procesie polimeryzacji powstają raczej dłuższe łańcuchy polimerów niż krótsze o podobnej sumarycznej długości. Ponadto okazało się, że praktycznie dla tego zjawiska nie ma żadnych rozróżnień pomiędzy parylenami N, C i D. W kolejnej publikacji H14, zostały opisane badania teoretyczne wykorzystujące m.in. metody chemii kwantowej w celu znalezienia efektywnych możliwości chemicznej funkcjonalizacji, jednocześnie nie wygaszających reakcji polimeryzacji parylenu, poprzez przyłączanie odpowiednich grup funkcyjnych w alkenach. Badania teoretyczne prowadzone przez habilitanta były wspierane przez grupy doświadczalne z Włoch i Izraela. Przeprowadzone doświadczenia potwierdziły trafny wybór podstawników alkenów. Dalsze prace teoretyczne, uwzgledniające wysokości barier energetycznych, doprowadziły do wyznaczenia najbardziej pożądanego mechanizmu reakcji kopolimerowej. Udało się wykazać jak należy dobierać podstawniki w cząsteczkach alkenów aby odpowiednio zmniejszać reaktywność para-ksylilenu.

Następnie został postawiony cel prowadzący do jeszcze lepszego zrozumienia wpływu podstawionych alkenów na proces kopolimeryzacji (praca H12). Na tym etapie dr M. Bobrowski wykonał kwantowe obliczenia wykorzystujące trzy metody mieszania konfiguracji oznaczone jako CIS, CISD and CASSCF oraz uwzględniając poprawki korelacji elektronowej za pomocą zaburzeniowej metody Møllera-Plesseta. Dodatkowo w celu uniknięcia złej charakterystyki stanu stacjonarnego habilitant obniżył symetrię funkcji falowej stanu trypletowego i singletowego stanu zamkniętopowłokowego. Otrzymane wyniki wskazują, że kopolimeryzacja z udziałem cząsteczki p-ksylilenu prowadzi od jej singletowego stanu zamkniętopowłokowego. Stan trypletowy leży wyżej o 40 kcal/mol, natomiast do wzbudzenia dwurodnikowego stanu singletowego potrzeba 100 kcal/mol, co dotychczas wcale nie było oczywiste. W wyniku reakcji zmienia się całkowity spin cząsteczki. Należało więc znaleźć konfiguracje singletowe substratów i trypletowe produktów o tej samej energii. Analiza wykonanych profili energii w funkcji odległości pomiędzy cząsteczką p-ksylilenu a cząsteczkami podstawionych alkenów pozwoliła na dokładne oszacowania barier energetycznych i porównania ich ze znalezionymi wcześniej barierami kinetycznymi dla reakcji rodników parylenu i cząsteczek podstawionych alkenów. To pozwoliło na wyciagnięcie wniosku, że funkcjonalizacja parylenu przebiega z udziałem rodników łańcuchowych parylenu, a nie poprzez jego monomer. Proces polimeryzacji parylenu z udziałem dwóch monomerów poprzedza funkcjonalizację. W artykule H7 pokazano, że sole niektórych metali mogą redukować rodniki parylenu co prowadzi do wygaszania polimeryzacji. Również obecność alifatycznych atomów chloru pozwala zmniejszyć wysoką

reaktywność monomerów parylenu a tym samym łatwiej i w większym stopniu sfunkcjonalizować parylen (H1). Dodatkowo, tak zbudowane łańcuchy polimeru mogą być sfunkcjonalizowane już po zakończonym procesie polimeryzacji co wynika efektywnego procesu umieszczania chloru w podstawieniach alifatycznych.

Pozostałe artykuły (H11-H14) zawierają wyniki pracy habilitanta nad szczegółowym opisem procesów kopolimeryzacji parylenowo-alkenowej. Ważnym wynikiem jest wykazanie, że cząsteczki akrylanów, zawierających wiązania podwójne C=C mogą sfunkcjonalizować parylen w trakcie wzrostu warstwy na ciekłym podłożu również zawierającym akrylany. Badania dynamiki molekularnej oligomerów i monomerów na powierzchni wody wykazały, że łańcuchy skupiają się w większe grona prowadząc do wzrastających kolumn polimeru na powierzchni cieczy. W swoich badanych wykorzystał on metodę DFT i półempiryczną metodę CI w celu określenia warunków energetycznych potrzebnych w opisie kinetyki poszczególnych reakcji. Jednocześnie scharakteryzował reakcje przy pomocy funkcji entropii i entalpii aktywacji. Wyliczone stałe szybkości reakcji zostały wykorzystane w równaniach opisujących proces kopolimeryzacji w przypadkach jednego i dwóch merów końcowych. Otrzymane profile energetyczne reakcji dla dwóch wybranych podstawników w cząsteczce alkenu i obliczone optymalne struktury wybranych kopolimerów parylenu i chloroetylenu pozwoliły na potwierdzeniu wniosku co do większej reaktywności cząsteczek p-ksylilenu niż cząsteczek alkenów.

W kluczowej pracy H6, znaleziono pierwszorzędową strukturę kopolimerów parylenowo-alkenowych. Praca zawiera opis teoretycznych badań, opartych o obliczenia kwantowe i modele kinetyczne. Habilitant policzył współczynniki reaktywności dla wszystkich przypadków podstawników obecnych w cząsteczkach alkenów. Okazało się, że największe różnice w obliczonych współczynnikach reaktywności występują dla etylenu a najniższe dla nitroetylenu. Tę serię publikacji kończy praca H1 w której zbadano proces kopolimeryzacji chloropochodnych parylenu. Natomiast w artykule H8 zostało przedstawione działanie nowego programu komputerowego obliczającego proces dynamicznego wzrostu warstw polimeru z uwzględnieniem zachodzących, opisanych kwantowo, reakcji chemicznych.

Druga seria prac (H2-H5) dotyczy efektywnej zamiany energii cieplnej na energię elektryczną w ogniwach Peltiera i jest m.in. motywowana względami ekologicznymi. Z badań innych grup naukowych okazało się, że zamiast naprzemiennie ułożonych półprzewodników typów n i p można użyć kropelek cieczy jonowych typu n i p zamkniętych w polimerowych otoczkach. Habilitant zbadał wpływ trzech różnych czynników wiążących efektywność ogniwa z różnymi rodzajami cieczy jonowych. Czynniki dotyczyły właściwości transportu jonów, skalowania współczynnika Seebacka oraz lepkości i przewodnictwa elektrycznego związanego z układem typu redoks. Zostały dobrane odpowiednie narzędzia teoretyczne w postaci dynamiki molekularnej, modelu klasyfikacyjnego QSPR oraz metod obliczeniowych chemii kwantowej. Model QSPR stworzony na podstawie doświadczalnie przebadanych 30 cieczy jonowych i rozpuszczonych w nich układów redoks, pozwolił na sklasyfikowanie wielu tysięcy rodzajów cieczy jonowych ze względu na wartość współczynnika Seebacka. Odpowiednio zbudowanym modelem QSPR posłużono się również w celu wiarygodnego przewidywania lepkości dla mieszaniny cieczy jonowych (praca H3). Dodatkowo osiągnięto wiarygodny model dla przewidywanej lepkości w funkcji temperatury. Otrzymane wyniki (H2) potwierdzają również intuicyjne przypuszczenia, że skalowanie ładunków, czyli symulowana polaryzowalność jonów w cieczy jonowej, prowadzi do zgodności z wartościami przewodnictwa jonowego otrzymanymi w doświadczeniach. Dodatkowo, że wraz ze

wzrostem temperatury znacznie rośnie średnia odległość pomiędzy jonami oraz że zachodzące na elektrodach procesy typu redoks wpływają na całkowitą dyfuzję poprzez wyrównywanie stężeń form zredukowanych i utlenionych.

Z załączonych oświadczeń współautorów oraz samego habilitanta wynika, że posiada on umiejętności do wysuwania hipotez naukowych, dobierania odpowiednich metod do ich weryfikacji oraz wykonywania zaawansowanych obliczeń z zarówno z zakresu fizyki kwantowej jak i klasycznej. Otrzymane wyniki poszerzają zakres wiedzy na temat cieczy jonowych, a przede wszystkim procesów fizyko-chemicznych polimeryzacji, kopolimeryzacji i funkcjonalności parylenów oraz ich zastosowań do budowy ogniw termo-elektrycznych. Uważam, że wkład dr. Bobrowskiego w powstanie cyklu publikacji stanowiących podstawę rozprawy habilitacyjnej jest niepodważalny i zasługuje na pozytywną ocenę.

Ocena pozostałego dorobku naukowego

Lista publikacji niewchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej obejmuje sześć pozycji, z tego dwie to prace, które ukazały się przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora. Trzy spośród prac opublikowanych po doktoracie ukazały się w bardzo poważanych czasopismach naukowych jak Physical Review B i Journal of Physical Chemistry B. Tematyka tych publikacji odbiega o tej prezentowanej w rozprawie i obejmuje symulacje struktur atomowych układów metalicznych, mechanizmu powstawania nadtlenków i plastycznego odkształcania materiałów metalicznych. Znaczący wkład habilitanta polegał na opracowaniu dwóch kombinowanych kwantowo-klasycznych algorytmów i wykonaniu części obliczeń. Pozytywnie oceniam tę część dorobku naukowego habilitanta.

Ocena dorobku dydaktycznego

Dr Maciej Bobrowki posiada bogaty dorobek dydaktyczny w postaci prowadzonych zajęć dla studentów Politechniki Gdańskiej, które obejmują wykłady i laboratoria z szeregu przedmiotów, takich jak metody numeryczne, obliczenia kwantowe, podstawy systemów operacyjnych i programowania, programowanie baz danych i podstawy systemów baz danych. Oprócz zajęć dydaktycznych, habilitant wykazał się działalnością popularyzatorską prowadzoną w ramach Bałtyckiego Festiwalu Nauki. Uważam, że dorobek habilitant w tym zakresie jest odpowiedni.

Ocena dorobku organizacyjnego

Niezbywalną umiejętnością dr. Bobrowskiego jest zdobywania funduszy na prowadzenie badań. Był on kierownikiem pięciu znaczących projektów badawczych finansowanych w ramach Unii Europejskiej, funduszy polsko-szwajcarskich i Narodowego Centrum Nauki. W trakcie realizacji jest projekt pt. „Ciekłe materiały energetyczne oparte o magnetyczne

nanocząstki do zastosowań w urządzeniach termo-elektrycznych'' finansowany w ramach europejskiego programu Horyzont 2020. Habilitant współorganizował osiem konferencji, w większości międzynarodowych. W związku z kierownictwem projektów zorganizował pięć międzynarodowych spotkań konsorcyjnych i warsztatów. Tę część dorobku habilitanta oceniam bardzo wysoko.

Wniosek końcowy

Dr Bobrowski wykazał się bardzo dobrym opanowaniem metod obliczeniowych opartych o teorie klasyczne i kwantowe. Zastosował je do badania materiałów polimerowych, zachodzących w nich fizycznych i chemicznych procesów, w szczególności konwersji termo-elektrycznej i reakcji chemicznych. Posiada również kwalifikacje do stawiania zadań badawczych i kierowania zespołami naukowymi o mieszanym teoretyczno-doświadczalnym profilu.

Habilitant posiada odpowiednie doświadczenie dydaktyczne i duże osiągnięcia organizacyjne w pozyskiwaniu funduszy na badania.

W podsumowaniu, uważam, że dr Maciej Bobrowski jest dojrzałym badaczem potrafiącym wytyczać cele naukowe, zdobywać środki na ich realizację i kierować grupami naukowymi. Uważam, że jego rozprawa habilitacyjna spełnia formalne i zwyczajowe wymogi. Wnoszę o dopuszczenie dr. Macieja Bobrowskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Józef E. Sienkiewicz