PAN
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk

KNOW Krajowy Naukowy Ośrodek Wiodący

Kraków, 16/05/2023

prof. dr hab. Tomasz Pańczyk
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera
Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

RECENZJA

osiągnięcia naukowego oraz działalności naukowej, dydaktycznej i organizacyjnej Pana dr Jacka Kłosa w związku z ubieganiem się o nadanie stopnia doktora habilitowanego nauk chemicznych

1. Informacje ogólne o kandydacie

Pan dr Jacek Kłos swoje studia magisterskie na Uniwersytecie Adama Mickiewicza w Poznaniu ukończył w roku 1994. Promotorem Jego pracy magisterskiej był prof. dr hab. Bronisław Marciniak a praca dotyczyła właściwości luminescencyjnych akrydyny oraz wygaszania jej fluorescencji przez organiczne związki siarki (II) w roztworach wodnych. Jego dalsza kariera naukowa to studia doktoranckie w latach 1999-2004 na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu zakończone obroną pracy doktorskiej pt. „Wyznaczanie parametrów molekularnych za pomocą analizy globalnej zaników fluorescencji” której promotorem był prof. dr hab. Andrzej Molski. W latach 2006-2019 pan dr Kłos był zatrudniony w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemii UAM na stanowisku adiunkta a w roku 2019 przeszedł na stanowisko specjalisty.

Habilitant jest współautorem 19 publikacji naukowych opublikowanych w czasopismach posiadających impact factor. Przy czym średni IF czasopism w których te publikacje się ukazały jest wysoki i wynosi 4.396. Te czasopisma to sztandarowe wydawnictwa z dziedziny chemii fizycznej i elektrochemii, czyli J. Chem. Phys., J. Phys. Chem. i Electrochimica Acta. Ilość cytowań publikacji dr Kłosa jest dość umiarkowana biorąc pod uwagę 20 letni okres jego działalności naukowej i wynosi ok. 140. Aktywność konferencyjna habilitanta jest niewysoka i

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23
fax +48 12 425 19 23
Nr konta: Bank Gospodarstwa Krajowego
PL 36 1130 1150 0012 1186 5820 0004
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351

ogranicza się prawie wyłącznie do prezentacji posterowych na konferencjach krajowych i jednego komunikatu ustnego na Zjeździe PTChem.

Powyższe podsumowanie najważniejszych informacji dotyczących kandydata pozwala na stwierdzenie, że pan dr J. Kłos spełnia w umiarkowanym zakresie zwyczajowe wymagania dotyczące ogólnego dorobku oraz dynamiki rozwoju naukowego kandydata do stopnia doktora habilitowanego.

2. Ocena formalna wniosku

Nawiązując do wymagań ustawowych (Dz. U. z 2018 r, poz. 1668) stopień doktora habilitowanego nadaje się osobie, która: (i) posiada stopień doktora, (ii) posiada w dorobku osiągnięcie naukowe stanowiące znaczny wkład w rozwój dyscypliny oraz (iii) wykazuje się istotną aktywnością naukową realizowaną na więcej niż jednej instytucji naukowej.

Zatem stwierdzam, że: pan dr J. Kłos posiada stopień doktora i dołączył kopię dyplomu do dokumentacji. Jako osiągnięcie naukowe stanowiące znaczny wkład w rozwój dyscypliny przedstawił cykl 8 publikacji naukowych który zatytułował: "Właściwości podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda – stopiona sól". Odbył dwa krótkoterminowe staże naukowe w Katedrze i Zakładzie Biomateriałów i Stomatologii Doświadczalnej Uniwersytetu Medycznego im K. Marcinkowskiego, które zaowocowały publikacjami naukowymi. Wobec powyższego kandydat spełnia ustawowe wymagania formalne.

3. Analiza osiągnięcia naukowego

Osiągnięcie naukowe pana dr J. Kłosa to cykl powiązanych tematycznie 8 publikacji naukowych. W większości tych publikacji (5) dr J. Kłos jest autorem korespondującym. Każda publikacja cyklu ma tylko dwóch autorów tj. J. Kłosa oraz prof. S. Lamperskiego. Z załączonego oświadczenia prof. S. Lamperskiego wynika, że znaczna część narzędzia badawczego jakim był kod komputerowy do symulacji metodą Monte Carlo był autorstwa prof. S. Lamperskiego. Udział dr J. Kłosa polegał na rozszerzeniu podstawowego kodu opartego na modelu sztywnych kul o jednakowych promieniach i ładunkach na kod umożliwiający wprowadzenie do obliczeń różnych promieni i ładunków oraz wprowadzenie potencjału typu soft. Istotnie, wszystkie publikacje późniejsze niż H1 to historia ewolucji modelu w kierunku coraz bardziej realistycznych modeli uwzględniających wspomniane cechy a także próby wprowadzenia modelu

teoretycznego (układ szeregowo połączonych kondensatorów) i uwzględnienia polaryzowalności elektrody. Wyniki i wnioski osiągnięte wskutek tych racjonalizacji modelu są istotą osiągnięcia naukowego dr J. Kłosa. Wobec powyższego Jego rola w rozwoju tego modelu podwójnej warstwy elektrycznej w stopionych solach nie budzi żadnych wątpliwości. Trochą zaskakujące jest jednak to, że wprowadzane przez dr J. Kłosa dość proste modyfikacje dość prostego modelu zajęły około 13 lat. Wydaje mi się, że bez nadmiernego wysiłku można było to wszystko zrobić w ciągu dwóch lub maksimum trzech lat.

Wybór narzędzia badawczego to oczywiście sprawa indywidualna jednak w przypadku badanych układów, w mojej opinii, metoda Monte Carlo w zespole kanonicznym czy grand kanonicznym nie jest najszczęśliwszym rozwiązaniem. Do modelowania stopionych soli z elektrodą czy bez elektrody niejako narzuca się zastosowanie dynamiki molekularnej i zespołu NPT. W roku 2008, tj. w roku ukazania się pierwszej publikacji z cyklu istniały już bardzo dobre programy do symulacji metodą MD - wspomnę tu chociażby lammps ale było ich dużo więcej. Tego typu model jaki stosuje habilitant dałoby się zaimplementować w kilkunastu linijkach kodu lammps i obliczenia dałoby się realizować na wielu procesorach bo dynamika molekularna bardzo dobrze się sprawdza się w obliczeniach równoległych.

Chciałbym więc zapoznać się z wyjaśnieniem Habilitanta co było przyczyną tak długiego czasu pracy nad rozwojem modelu oraz co stało na przeszkodzie w użyciu dynamiki molekularnej jako narzędzia badawczego. Przynajmniej jako narzędzia do uzyskania danych porównawczych.

Punktem wyjścia do wszystkich badań był algorytm opisany w publikacji H1. Jest to algorytm symulacji w zespole grand kanonicznym tj. dla stałej objętości, temperatury i potencjału chemicznego. W przypadku fazy skondensowanej, a z taką mamy do czynienia w badanym modelu, realizacja jednego z kluczowych etapów algorytmu jest kłopotliwa. Mianowice, krok kreacji cząsteczki zależy od prawdopodobieństwa wybrania w objętości układu punktu /obszaru w którym może zmieścić się nowa cząsteczka. Dla dużych gęstości to prawdopodobieństwo jest niewielkie więc spodziewam się znacznej dysproporcji udanych kroków kreacji w stosunku do translacji czy anihilacji. Chyba, że autor zastosował jakieś specjalne metody biasu albo zakłada, że tzw. packing fraction jest rzeczywiście ułamkiem objętości przestrzeni zajętej przez jony do objętości pudła symulacyjnego. Jego wartość równa 0.35 wydaje się jednak sugerować jakieś inne znaczenie fizyczne tego parametru. Nie do końca też jest jasne czy

jest to model siatkowy czy ciągły. Ponadto autor w każdej publikacji stosuje ten sam opis sposobu sumowania oddziaływań kulombowskich cyt."*The electrostatic interactions of an ion with ions outside the box were estimated with the method introduced by Torrie and Valleau, in which infinitely large charged planes with a square hole for the simulation box are applied.*" W tym modelu jest to kluczowy element i opis sposobu sumowania oddziaływań elektrostatycznych powinien być bardziej szczegółowy tym bardziej, że nie jest to metoda standardowa jak np. sumowanie Ewalda. W publikacji H1 uzyskano zatem takie wyniki jak rozkład gęstości jonów, ciepło właściwe, potencjał elektrostatyczny i wartość temperatury w której dochodzi do topnienia soli. Niestety z uwagi na brak ściśle określonego ciśnienia nie do końca wiadomo jak się tak wyznaczona temperatura ma do rzeczywistej. W końcu jako jedno z najważniejszych osiągnięć autor wymienia wyznaczenie pojemności różniczkowej podwójnej warstwy elektrycznej. Wszystkie te wielkości odpowiadają sytuacji fizycznej gdzie jednakowe sztywne kule o przeciwnych i jednakowych ładunkach poruszają się pomiędzy sztywnymi naładowanymi elektrycznie gładkimi płytami. Brakuje ilościowego (w sensie oszacowania choćby rzędu wielkości) porównania z wynikami eksperymentalnymi tym bardziej, że wartości pojemności różniczkowej rzędu 0.7 F/m^2 wydają się być bardzo duże.

W kolejnych publikacjach opisany powyżej model jest stopniowo modyfikowany. I tak w publikacji H2 dochodzi do wprowadzenia do modelu różnych średnic dla kationów i anionów i pozostajemy w wielkim zespole kanonicznym. Omawiane są te same wielkości i wyraźnie widać modyfikację kształtu krzywej pojemności różniczkowej będącej wynikiem modyfikacji programu. W publikacji H3 model jest modyfikowany dalej przez wprowadzenie innych wartości ładunków bezwzględnych dla kationów i anionów ale wracamy do tych samych średnic obu jonów i obliczenia są prowadzone w zespole kanonicznym a więc ilości jonów są stałe. Niemniej jednak autor podaje wyniki dla różnych stężeń elektrolitu w pudle symulacyjnym co może być interpretowane bardziej jako wyniki dla plazmy niż dla stopionej soli. W publikacji H4 dochodzi do zmiany jakościowej w modelu gdyż autor wprowadza zamiast potencjału sztywnych kul człon repulsywny potencjału Lennard-Jonesa. Jednakże wraca do jednakowych średnic i ładunków jonów oraz pozostaje przy zespole kanonicznym. Ta w istocie tylko filozoficzna modyfikacja modelu z pracy H1, bo i tu i tu mamy tą samą sytuację fizyczną prowadzi jednak do dużych zmian w przebiegu pojemności różniczkowej. Autor wyjaśnia to zjawisko zwiększeniem grubości podwójnej warstwy dla modelu soft co można zaobserwować na krzywych

gęstości. Być może jest to właściwe uzasadnienie choć przydałoby się w tym miejscu przedstawić wizualizacje/przekroje struktury układu w pobliżu elektrody. Tego typu wizualizacji nie ma w żadnej z prac cyklu, nie ma również żadnych materiałów towarzyszących publikacjom w których mogły by się znaleźć grafiki ułatwiające wyobrażenie struktury podwójnej warstwy w dyskutowanych wariantach modelu.

W pracy H5 dochodzi do włączenia członu przyciągającego w potencjale Lennard-Jonesa. Jednak autor w pracy H5 uznał za stosowne zebranie wszystkich dotychczasowych wyników uzyskanych z modeli sztywnych kul i soft repulsion i podjął próbę interpretacji teoretycznej w oparciu o model kondensatorów połączonych szeregowo. Pojemność zastępcza takiego układu da się wyrazić wzorem w którym występują odległości między okładkami poszczególnych kondensatorów (i oczywiście wypadkowe ładunki zgromadzone na okładkach). Wyznaczając rozkłady gęstości ładunków w funkcji odległości od elektrody dla analizowanych modeli autor zauważył, że zmniejszenie pojemności całkowej wraz ze wzrostem ładunku elektrody obserwowane dla modeli z potencjałem Lennard-Jonesa koreluje ze zmianami położenia okładek kondensatora.

Praca H6 wydaje się być pewnym cofnięciem w rozwoju modelu gdyż z pola siłowego znikają człony przyciągające potencjału Lennard-Jonesa. Pozostają tylko człony soft repulsion choć w tej pracy parametry Lennard-Jonesa mają już różne wartości dla materiału elektrody oraz jonów. Czyli różnica między pracą H4 i H6 to przyjęcie różnych wartości parametru ε dla atomów elektrody oraz jonów bo w pracy H4 miały one jednakowe wartości. Autor używa tu scałkowanego potencjału Lennard-Jonesa i tym samym zaniedbuje jej strukturę. W przypadku węgla możemy więc mieć do czynienia z różnym upakowaniem atomów (grafit, węgiel amorficzny, włókno węglowe czy nawet nanorurka) co przejawiać się będzie bardzo różnymi wartościami stałych Hamakera materiału. Dlatego identyfikowanie modelu jednym parametrem Lennard-Jonesa z określonym materiałem jest daleko idącym uproszczeniem. Niemniej jednak autor wyznaczył pojemność cieplną i różniczkową pojemność elektryczną podwójnej warstwy dla kilku kombinacji wartości parametru ε.

Praca H7 to powrót członu przyciągającego w potencjale Lennard-Jonesa i stosowanie różnych wartości ε dla materiału elektrody - czyli jest to de facto kombinacja modeli z prac H6 i H5. Analizowane są te same obserwable jak we wszystkich poprzednich pracach choć w tej publikacji autor po raz pierwszy próbuje porównać dane symulacyjne z eksperymentalnymi. To porównanie jest

raczej jakościowe niż ilościowe ale przynajmniej widać, że rząd wielkości pojemności różniczkowej czyli pojedyncze farady na metr kwadratowy jest w zakresie wartości racjonalnych.

Praca H8 to duży przełom w rozwoju modelu gdyż następuje tu próba uwzględnienia zjawiska polaryzacji elektrody. Dr Kłos przedstawił ciekawy sposób uwzględnienia tego zjawiska w obliczeniach polegający na tworzeniu obrazów ładunków jonów przeciwnych po przeciwnej stronie elektrody. Niestety nie jest to rozwinięcie modelu z pracy H7 lecz najprostszego modelu sztywnych kul z pracy H1. Niemniej jednak uzyskane wyniki są ciekawe. Obserwuje się wpływ polaryzowalności na pojemność podwójnej warstwy jedynie w zakresie małych ładunków elektrody. Sam model obrazów elektrycznych jest, jak się okazuje, autorstwa Torri and Valleau z roku 1982, a więc autorów wykorzystywanej niezmiennie w modelu metody sumowania oddziaływań elektrostatycznych. Oczywiście obecnie istnieje szereg metod umożliwiających uwzględnienie polaryzowalności nie tylko elektrody ale również jonów i atomów. Są one nawet zasadniczym komponentem specjalnych pól siłowych np. AMOEBA czy Drude Oscillators i są stosowane do modelowania nawet bardzo złożonych układów białkowych. Znów nasuwa się tu pytanie dlaczego autor nie korzystał z dostępności nowoczesnych i wygodnych narzędzi pozwalających na wydajne modelowanie nawet bardzo złożonych układów.

Przygotowany przez autora autoreferat jest dokumentem zwięzłym i bardzo przejrzystym w którym w wystarczająco szczegółowy sposób przedstawia wyniki swoich badań oraz przyczyny i konsekwencje ich przeprowadzenia. Przyznaję, że przeczytałem go z zainteresowaniem jak również zapoznałem się treścią publikacji cyklu które również okazały się dla mnie ciekawe i bardzo przejrzyście napisane. Zastosowany przez autora styl badań polegający na inkrementalnym rozwoju metodyki badawczej ma tą zaletę, że pozwala wyizolować efekty towarzyszące wprowadzeniu małych zmian do modelu co z kolei pozwala na ich łatwe zrozumienie. Słabą stroną wniosku jest ogólna siermiężność modelu na którym opierają się wyniki badań i brak chęci do korzystania z narzędzi pozwalających na znaczne urealnienie zarówno modelu i metodyki badawczej. Umiarkowany rozmiar cyklu habilitacyjnego jest jednak w zupełności wystarczający i jest bardzo spójny tematycznie.

4. Podsumowanie

Na podstawie analizy przedstawionych mi do oceny materiałów stwierdzam, że dorobek naukowy dr Jacka Kłosa jest wystarczający do wystawienia pozytywnej rekomendacji. Kandydat do stopnia naukowego doktora habilitowanego posiada też pewien dorobek dydaktyczny i organizacyjny. Podsumowując, kandydat spełnia wymagania ustawy z dnia 20 lipca 2018 r Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668) w stopniu wystarczającym. W związku z powyższym, zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o dopuszczenie Pana dr Jacka Kłosa do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania mu stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie: nauki chemiczne.

Tomasz Pańczyk

ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska
tel. +48 12 639 51 01, +48 12 425 19 23
fax +48 12 425 19 23

Nr konta: Bank Gospodarstwa Krajowego
PL 36 1130 1150 0012 1186 5820 0004
NIP: 6750001805, REGON: P-000326351