

Prof. dr hab. inż. Marek Cypryk
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Macieja Baradyna
zatytułowanej
„Zastosowanie Teorii Stanu Przejściowego do badania
kinetyki reakcji elementarnych istotnych w spalaniu
węglowodorów”

Proces spalania paliw węglowodorowych jest procesem niezwykle złożonym. Mechanizmy reakcji spalania mogą zawierać tysiące indywiduów chemicznych, a liczba reakcji może sięgać nawet setek tysięcy. Badanie tak wielu substancji w szerokim zakresie temperatur metodami eksperymentalnymi jest czasochłonne i kosztowne, a prawdopodobnie w ogóle niemożliwe. Co więcej, pomiary są utrudnione ze względu na bardzo krótki czas półtrwania bardzo reaktywnych produktów przejściowych w reakcjach rodnikowych. Mimo intensywnych badań w tej dziedzinie wciąż proces ten nie został dostatecznie dokładnie scharakteryzowany. Jest to temat bardzo aktualny i ważny z uwagi na jego zasadnicze znaczenie we wszystkich właściwie dziedzinach życia. Każde nowe wyniki mogą przyczynić się do pogłębienia znajomości mechanizmów spalania, ułatwiając tym samym optymalizację wydajności urządzeń do spalania paliw takich, jak silniki spalinowe, piece, turbiny itp. a także być może opracowanie nowych paliw węglowodorowych.

Dlatego skonstruowanie modelu dla różnych klas związków, pozwalającego na w miarę dokładne oszacowanie niektórych stałych szybkości reakcji składowych procesu spalania przy minimalnym koszcie obliczeniowym postawił sobie jako zadanie badawcze mgr Maciej Baradyn.

W ramach tak ogólnie zdefiniowanego celu Doktorant postanowił wyznaczyć parametry kinetyczne reakcji przeniesienia atomu wodoru, inicjalizujących procesy spalania. Doktorant skupił się na reakcjach wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z rodnikiem OH^\cdot , oraz węglowodorów alifatycznych z tlenem cząsteczkowym O_2 lub z rodnikiem wodoronadtlenkowym HO_2^\cdot . Cel pracy jest dobrze osadzony w tematyce intensywnie badanej w Zakładzie Chemii Strukturalnej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Białostockiego pod kierunkiem promotora niniejszej pracy, prof. Artura Ratkiewicza.

Na podstawie obliczeń DFT struktur elektronowych wzdłuż ścieżek reakcji Doktorant wyznaczył stałe szybkości reakcji referencyjnych. Uwzględnił on przy tym efekty ponownego przejścia, tunelowania kwantowego oraz wpływ anharmoniczności drgań molekuł. Zastosowanie Teorii Stanu Przejściowego Klas Reakcji (RC-TST), bazującej na ekstrapolacji stałej szybkości reakcji referencyjnej na dowolny inny proces w obrębie danej klasy

pozwoiliło na wyznaczenie stałych szybkości w całej klasie reakcji z dokładnością porównywalną z wariacyjnymi realizacjami TST, przy wielokrotnie niższym koszcie obliczeń.

Doktorant przeanalizował także wpływ podstawnika w cząsteczkach wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) na parametry kinetyczne reakcji przeniesienia atomu wodoru przez rodnik OH^\cdot . W oparciu o wyniki obliczeń struktur elektronowych oraz parametrów kinetycznych i termodynamicznych poszczególnych reakcji zdefiniował ilościowe zależności pomiędzy strukturą a reaktywnością (QSAR). Posługując się wielokrotną regresją liniową (MLR) zbudował model, pozwalający na obliczenie stałych szybkości na podstawie parametrów reagentów oraz produktów odpowiednich procesów. Otrzymane rezultaty dają spójny obraz kinetyki wczesnych stadiów procesów spalania węglowodorów. Mogą one zostać wykorzystane do modelowania rzeczywistych procesów spalania węglowodorów, np. takich, które zachodzą w silnikach spalinowych.

Recenzowana praca składa się z 5 głównych rozdziałów, które poprzedza streszczenie w języku polskim i angielskim oraz bardzo pomocny wykaz stosowanych skrótów i krótkie przedstawienie dorobku naukowego Doktoranta i szczegółowy spis treści:

- (1) Dwustronicowy wstęp, w którym Autor definiuje cele i założenia pracy.
- (2) Przegląd literatury zatytułowany „Teoria” (24 strony), który zawiera krótkie i przejrzyste omówienie dotychczasowej wiedzy na temat kinetyki chemicznej, elementów chemii kwantowej i teorii stanu przejściowego.
- (3) Rozdział trzeci, zatytułowany „Wyniki Badań Kinetyki Reakcji z Użyciem Metody RC-TST” (89 stron) przedstawia wyniki obliczeń teoretycznych dla wspomnianych trzech klas reakcji: wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z rodnikiem OH^\cdot , oraz węglowodorów alifatycznych z tlenem cząsteczkowym i rodnikiem wodoronadtlenkowym HO_2^\cdot . Do obliczenia ścieżek reakcji referencyjnych Autor użył metod wysokiego poziomu, porównując dokładność metod DFT, CC, oraz metod złożonych (kompozytowych) z grupy CBS i Gn z wartościami eksperymentalnymi. W wyniku tych porównań Autor wybrał metodę M06-2X/cc-pVTZ jako stanowiącą zadowalający kompromis między dokładnością i kosztem obliczeń.
- (4) W rozdziale 4 (22 strony) Autor przedstawia analizę błędów wynikających z zastosowania metodologii RC-TST. Jest to ważny podrozdział, dający czytelnikowi pojęcie o dokładności metody, a jednocześnie świadczący o dojrzałości mgr Baradyna, który do wyników obliczeń podchodzi krytycznie. Analiza błędów jest o tyle trudna, że zarówno wszystkie zastosowane metody obliczeniowe jak i pomiary eksperymentalne które stanowią układ odniesienia (w przypadkach kiedy są dostępne) są obarczone błędem. Błędy te dla niektórych badanych wielkości są znaczne. Formuły RC-TST są w stanie przybliżyć stałe szybkości reakcji dla rozważanych klas z błędem względnym sięgającym 60%. Błąd na tym poziomie w badaniach kinetyki reakcji jest często spotykany, gdyż operuje się tu skalą logarytmiczną, a niepewności pomiarów eksperymentalnych oraz rekomendowanych stałych są zwykle na podobnym poziomie.

(5) Rozdział zatytułowanym „Badanie Kinetyki Reakcji WWA z Podstawnikami” (26 stron) omawia jak można się domyślić, wpływ podstawników na reaktywność węglowodorów aromatycznych. Jest to także ważna dyskusja, ponieważ zróżnicowanie otoczenia chemicznego centrum reakcji może w sposób istotny wpływać na parametry kinetyczne, wskutek czego zastosowanie metodologii RC-TST może okazać się nieefektywne. Do analizy z pomocą modelu QSAR wybrano 11 podstawników, a mianowicie: atomy halogenów (Br, Cl, F), podstawniki alkilowe (CH_3 , C_2H_5) oraz CHO, COOH, NH_2 , NO_2 , OH i HO_2 . Nie rozumiem tylko, co to jest za podstawnik HO_2 ? Czy chodzi o hydroperoksyd? Wtedy raczej użyłbym pisowni O_2H konsekwentnie z innymi wymienionymi grupami. W rezultacie wyróżniono 2 grupy podstawników powodujących względny wzrost (OH, NH_2) lub spadek (F, Cl, Br, NO_2) szybkości reakcji przebiegających na sąsiadujących centrach. Dla pozostałych podstawników efekt ten nie jest jednoznaczny, a ich wpływ zależy od pozycji podstawnika (*alfa* lub *beta*).

Dysertację dopełniają:

- kilkustronicowe Podsumowanie,
- Dodatki (36 stron) zawierające tabele ze szczegółowymi wynikami i wykresy
- Obszerna bibliografia zawierająca 196 odnośników.

Uwagi szczegółowe.

Praca mgr Macieja Baradyna jest bardzo obszerna, obejmuje ponad 160 stron tekstu (nie licząc załączników) oraz bogatą bibliografię. Część wstępna zawierająca przegląd literatury opracowana jest kompetentnie i klarownie, także prezentacja i interpretacja wyników nie budzi zastrzeżeń.

Trzeba jeszcze raz podkreślić, że badanie procesów spalania jest problemem niezwykle złożonym i multidyscyplinarnym, gdzie wymagana jest współpraca teoretyków, eksperymentatorów oraz inżynierów. Znajomość stałych szybkości reakcji elementarnych stanowi podstawę tych badań, ponieważ pozwala ona na stworzenie coraz dokładniejszych modeli procesu spalania paliw węglowodorowych. W efekcie modele te mogą przyczynić się do zmniejszenia emisji zanieczyszczeń, zwiększenia wydajności silników spalinowych lub do opracowania nowych paliw węglowodorowych.

Przeprowadzając tak skrupulatną analizę kinetyczną bardzo złożonego procesu Autor wykonał iście benedyktyńską pracę i wykazał się biegłością w szerokim zakresie metod obliczeniowych od analizy numerycznej i statystyki po zaawansowane metody chemii kwantowej.

Oceniając formę przedstawionej rozprawy mogę jednoznacznie stwierdzić, że praca doktorska mgr Macieja Baradyna jest napisana przejrzysto, jasnym, przystępnym językiem. Szata graficzna pracy opracowana jest bardzo starannie. Korekta została wykonana perfekcyjnie. W całym tekście nie dostrzegłem ani jednego błędu, co praktycznie się nie zdarza.

Mam wszakże drobne uwagi, które z obowiązku recenzenta muszę tu wymienić.

1) Na rys. 2.1 przedstawione są parametry równania Arrheniusa dla reakcji spalania n-dodekanu w zależności od ciśnienia. Parametry te zmieniają się nieliniowo ze wzrostem ciśnienia. Jak to można wytłumaczyć?

2) Czy Doktorant ma jakąś hipotezę, co może być źródłem zaburzenia w pobliżu stanu przejściowego na krzywej oscylacyjnej na rys. 3.18?

3) Dlaczego w tab. 3.13 energie reakcji ΔE są wyższe niż bariery energii ΔV^\ddagger ?

4) Z wykresu 3.39 wynika, że zależność $f_{HR(p)}$ powinna być liniowa a nie eksponentyjna, jak w równaniu 3.46.

Przytoczone powyżej uwagi wynikają być może z niedostatków mojej wiedzy w tej dziedzinie i mają jednak marginalny wpływ na ocenę merytoryczną pracy, którą oceniam bardzo wysoko.

W podsumowaniu chciałbym podkreślić, że mgr Maciej Baradyn wykonał bardzo obszerne badania teoretyczne w celu pogłębienia znajomości procesu spalania węglowodorów. Doktorant wykazał dużą biegłość w posługiwaniu się zaawansowanymi technikami obliczeniowymi. Koncepcja pracy jest dojrzała i przemyślana. Na uznanie zasługuje wielka staranność widoczna zarówno w opisie i dyskusji wyników jak i w edycyjnym przygotowaniu rozprawy. Jestem przekonany, że praca spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę o tytule i stopniach naukowych i wnoszę o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Mając na uwadze wielki wkład pracy włożony w badania składające się na przedstawioną pracę oraz staranność w jej przygotowaniu wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Macieja Baradyna.

Łódź, 24.08.2023

