

Prof. dr hab. Adam Patkowski
Uniwersytet im Adama Mickiewicza
Wydział Fizyki
Zakład Biofizyki Molekularnej
Poznań
Tel: +48-61-8295262
E-mail: patkowski@amu.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej

“Badanie wpływu architektury molekularnej na właściwości dielektryczne prostych cieczy van der Waalskich”

przedstawionej przez Panią mgr Agnieszkę Annę Jędrzejowską

Rozprawa doktorska Pani mgr Agnieszki Anny Jędrzejowskiej składa się z: (i) czterech publikacji wieloautorskich, w których można wyodrębnić samodzielny wkład autorki oraz (ii) dodatkowego wstępu, opisu badanych systemów oraz rozszerzonej dyskusji wyników.

Autorka zawarła w swojej pracy doktorskiej oświadczenia wszystkich współautorów, w których zdefiniowany został ich indywidualny wkład. Określiła również swój indywidualny wkład w każdą z publikacji w zakresie wykonanej pracy. Oświadczenia autorki są zgodne z oświadczeniami wszystkich pozostałych współautorów. Zatem wymogi formalne: Ustawa o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i Rozporządzenie Ministra NiSW z dnia 19 stycznia 2018 §5 p.2 (Dz. U. z 2018 r. poz. 261) dotyczące formy rozprawy doktorskiej zostały spełnione.

Publikacje składające się na rozprawę doktorską Pani mgr Agnieszki Anny Jędrzejowskiej to:

1. **A. Jędrzejowska**, K.L. Ngai, M. Paluch, „Modifications of structure and intermolecular potential of a canonical glassformer: Dynamics changing with dipole-dipole interaction”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120, 8781

Wkład Doktorantki polegał na wykonaniu pomiarów dielektrycznych, analizie wyników, redagowaniu publikacji i udzieleniu odpowiedzi recenzentom.

2. **A. Jędrzejowska**, Ż. Wojnarowska, K. Adrianowicz, K.L. Ngai, M. Paluch, “Toward a better understanding of dielectric responses of van der Waals liquids: the role of chemical structures”, *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 146, 094512.

Wkład Doktorantki polegał na wykonaniu pomiarów dielektrycznych, analizie wyników, redagowaniu publikacji i udzieleniu odpowiedzi recenzentom.

3. **A. Jędrzejowska**, S. Hensel-Bielówka, K. Koperwas, K. Jurkiewicz, K. Chmiel, J. Jacquemin, D. Kruk, M. Paluch, “Peculiar relaxation dynamics of propylene carbonate derivatives”, *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 150, 044504.

Wkład Doktorantki polegał na udziale w sformułowaniu hipotezy badawczej, wykonaniu pomiarów dielektrycznych, analizie wyników BDS i FFC-NMR, redagowaniu publikacji i udzieleniu odpowiedzi recenzentom.

4. **A. Jędrzejowska***, M. Matussek, K.L. Ngai, K. Grzybowska, K. Jurkiewicz, M. Paluch, "New paradigm of dielectric relaxation of sizable and rigid molecular glass formers", *Physical Review E*, 2020, 101, 010603.

*Autor korespondencyjny.

Wkład Doktorantki polegał na udziale w sformułowaniu hipotezy badawczej, zaplanowaniu i wykonaniu pomiarów dielektrycznych, analizie wyników, redagowaniu publikacji i udzieleniu odpowiedzi recenzentom.

We wszystkich czterech publikacjach mgr Jędrzejowska jest pierwszym autorem. Jej znaczący wkład może być wyodrębniony i polegał na udziale w sformułowaniu hipotezy badawczej [3, 4], zaplanowaniu i wykonaniu pomiarów dielektrycznych, analizie wyników, redagowaniu publikacji i udzieleniu odpowiedzi recenzentom.

Ustalenie zależności pomiędzy strukturą chemiczną i parametrami molekularnymi cieczy tworzących szkło a ich dynamiką w stanie przechłodzonym oraz parametrami przejścia ciecz-szkło jest bardzo istotne zarówno dla zrozumienia charakteru tego przejścia jak i dla praktycznych zastosowań szkieł. Ogólne ustalenie takich zależności jest bardzo trudne, o ile w ogóle możliwe. Dlatego badania doświadczalne koncentrują się na wybranych grupach cieczy tworzących szkło i na korelacjach pomiędzy wybranymi parametrami.

W Streszczeniu i Wprowadzeniu Autorka przedstawiła motywację do podjęcia zaplanowanych badań i najnowsze wyniki literaturowe dotyczące wybranej tematyki.

W wyborze przedmiotu swoich badań Autorka zainspirowana została publikacją w PRL 116 (2016) 1-6, w której wykazano, że dla cieczy przechłodzonych typu van der Waalsa istnieje korelacja między dekrementem dielektrycznym $\Delta\epsilon$ a parametrem β_{KWW} opisującym szerokość rozkładu czasów relaksacji strukturalnej w funkcji korelacji typu KWW: $g(t) = A \exp[-(t/\tau_{KWW})^{\beta_{KWW}}]$.

Celem pracy doktorskiej było zbadanie wpływu modyfikacji struktury chemicznej na właściwości dielektryczne substancji oraz sprawdzenie słuszności korelacji $\Delta\epsilon(T_g) - \beta_{KWW}(T_g)$ dla wybranych cieczy vdW tworzących szkło. W celu uzyskania możliwie precyzyjnych wniosków Autorka ograniczyła się do dwóch grup cieczy van der Waalsa tworzących szkło. Pierwszą grupę stanowiło 9 substancji o strukturze zawierającej pierścień dioksolanowy (typu węglanu propylenu – PC), z których 4 różniły się strukturą chemiczną i momentem

dipolowym, a 5 miało polarność zbliżoną do PC ale różną strukturę. Drugą grupę stanowiły dwie substancje o kilkakrotnie wyższej masie cząsteczkowej różniące się grupą końcową odpowiedzialną za wartość i kierunek momentu dipolowego.

Cel i zakres badań przedstawionej pracy doktorskiej zostały szczegółowo omówione w rozdziale II-gim. Zawarto tam również listę czterech publikacji stanowiących podstawę przedstawionej rozprawy doktorskiej oraz dodatkowo listę jedenastu współautorskich publikacji Doktorantki nie wchodzących w skład tej rozprawy.

Główną metodą badawczą stosowaną przez Autorkę jest szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS) w warunkach ciśnienia atmosferycznego i pod podwyższonym ciśnieniem. Wykonane przez Autorkę badania BDS uzupełnione były wynikami uzyskanymi przy pomocy metod komplementarnych, takich jak różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), dyfrakcja promieni rentgena (XRD), relaksometria NMR i symulacje dynamiki molekularnej (MD).

Przedstawione w tej pracy badania należą do wiodącej tematyki w zakresie badań dynamiki cieczy tworzących szkło.

Zawartość tej pracy doktorskiej ściśle odpowiada tytułowi.

Wyniki własne Autorka omówiła w rozdziale III. Najpierw przedstawiła wybrane cieczy van der Waalsa tworzące szkło (Tabela na str. 15 i 16). Są to węglan propylenu (PC- nr.1 w Tabeli), 8 jego modyfikacji z zachowanym pierścieniem 1,3-dioxolan-2onowym (nr. 2-9) oraz substancję, w której pierścień ten uległ modyfikacji (EMD – nr. 10) co spowodowało bardzo duży spadek polarności cząsteczki. Dodatkowo wybrano dwie płaskie cząsteczki o ok. 6-cioкратно wyższej masie cząsteczkowej (nr. 11 i 12), w których różne grupy końcowe odpowiedzialne są za różną wartość i orientację momentu dipolowego w stosunku do osi cząsteczki.

Pierwszym etapem [publikacja 1] było określenie wpływu modyfikacji struktury chemicznej PC na oddziaływania i dynamikę tych substancji oraz spełnienie korelacji $\Delta\epsilon(T_g) - \beta_{KWW}(T_g)$. Do badań tych wybrano pięć substancji: VPC (nr. 3) oraz Hydroksy PC, dwa izomery: S-metoksy PC i R-metoksy PC, oraz EMD (odpowiednio nr. 7-10) o bardzo różnych wartościach $\Delta\epsilon(T_g)$: od ok. 180 (dla S-metoksy PC) do ok. 4 (dla EMD). Autorka zbadała dynamikę tych substancji przy pomocy BDS w szerokim zakresie temperatury.

Czasy relaksacji strukturalnej τ_α otrzymano z położenia maksimum widm dielektrycznych. Jest to procedura przyjęta w badaniach dielektrycznych, jednak w przypadku odwoływania się do parametrów funkcji korelacji typu KWW, skąd pochodzi parametr β_{KWW} , powinno się

używać mającego sens fizyczny średniego czasu relaksacji $\langle \tau_{KWW} \rangle = \Gamma(1/\beta_{KWW}) \tau_{KWW} / \beta_{KWW}$ gdzie $\Gamma(1/\beta_{KWW})$ jest funkcją gamma, a nie uzyskanego z dopasowania czasu τ_{KWW} , lub przynajmniej zwrócić uwagę na te różne definicje czasów relaksacji. Pozwoliło by to uniknąć nieporozumień przy porównaniu czasów relaksacji strukturalnej uzyskanych z BDS i z badań przy pomocy np. dynamicznego rozpraszania światła.

W pracy [1] Autorka pokazała, że dynamika dwóch izomerów S-metoksy PC i R-metoksy PC składa się z trzech procesów: relaksacji α , o temperaturowej zależności τ_α opisanej funkcją Vogela-Fulchera-Tammanna (VFT) oraz dwóch relaksacji drugorzędowych: relaksacji β typu Johari-Goldstein (JG) oraz wewnątrz-cząsteczkowej relaksacji γ .

Sprawdzając spełnienie korelacji $\Delta\varepsilon(T_g) - \beta_{KWW}(T_g)$ Autorka określiła (Rys.3 w [1]) odpowiednie wartości $\Delta\varepsilon(T_g)$ i $\beta_{KWW}(T_g)$ dla S-metoksy PC: 185 i 0,84, Hydroksy PC: 114 i 0,80, PC: 75 i 0,76, Winył PC: 75 i 0,75 oraz EMD: 4,2 i 0,66. Zatem w wyniku tej części badań Autorki potwierdzona została korelacja $\Delta\varepsilon(T_g) - \beta_{KWW}(T_g)$ dla badanych substancji, poszerzony został jej zakres i wzmocniona została jej interpretacja fizyczna.

W podpisie pod Rys. 6 w [1] ostatnie zdanie powinno brzmieć: „The broader α -loss peak corresponds to smaller (nie larger) $\Delta\varepsilon(T_g)$ ”.

W publikacji [2] Autorka poddała kolejnemu testowi korelację $\Delta\varepsilon(T_g) - \beta_{KWW}(T_g)$ dla trzech cieczy: PC i dwóch jego modyfikacji: EPC i VPC (nr 2 i 3) o bardzo zbliżonych wartościach momentu dipolowego (ok. 5 D) ale różniących się strukturą chemiczną. Postawiono więc pytanie: które właściwości cieczy tworzącej szkło określone są przez moment dipolowy i $\Delta\varepsilon(T_g)$, a które zależą również od małych modyfikacji struktury chemicznej substancji. Badania przy pomocy BDS pod ciśnieniem atmosferycznym wykazały, zgodnie z oczekiwaniem, że wszystkie trzy substancje charakteryzują się identycznymi wartościami $\Delta\varepsilon(T_g)$ ok. 75 i $\beta_{KWW}(T_g)=0,75$, co potwierdziło korelację $\Delta\varepsilon(T_g) - \beta_{KWW}(T_g)$, niezależnie od modyfikacji struktury nie wpływających na wartość momentu dipolowego. Wykazano też, że widma dielektryczne tych substancji w części wysoko-częstościowej wykazują skrzydło nadmiarowe (excess wing) pochodzące od ukrytej relaksacji β typu JG. Ciecz EPC zawierająca grupę etylową wykazywała poniżej T_g dodatkowo wewnątrz-cząsteczkową relaksację γ . Dla VPC zaobserwowano podwyższoną o 14 K temperaturą T_g . Badania DBS pod podwyższonym ciśnieniem wykazały dla EPC zmniejszoną objętość aktywacji ΔV_{act} oraz ruchliwość dynamiczną m_p , potwierdziły przypisanie skrzydła nadmiarowego do relaksacji β (JG) oraz wykazały podobną zależność T_g od ciśnienia –

dT_g/dP_g . Różnice w objętościach aktywacji wytłumaczono różnicami giętkości grup bocznych.

Wykazano więc, że modyfikacje struktury chemicznej podobnych cząsteczek, przy zachowaniu wartości momentu dipolowego nie zakłócają korelacji $\Delta\varepsilon(T_g) - \beta_{KWW}(T_g)$, najbardziej wrażliwymi parametrami na te zmiany są parametry: kruchość dynamiczna m_p i objętość aktywacji ΔV_{act} .

Kolejnym etapem przedstawionej pracy doktorskiej były badania wpływu długości łańcucha alkilowego na dynamikę pochodnych PC (związki nr. 2 i 4-6) opisane w publikacji [3]. Badania te wykonano przy pomocy komplementarnych metod : DSC, BDS, XRD, FFC NMR i symulacji MD przy czym wkład Autorki polegał na zaplanowaniu, wykonaniu i analizie pomiarów BDS oraz analizie wyników pomiarów FFC NMR i w mojej ocenie skoncentruję się na tej dominującej części badań.

Modyfikacja struktury chemicznej badanych substancji powodowała niewielkie zmiany ich momentu dipolowego ale wpływała na oddziaływania międzycząsteczkowe. Przeprowadzone badania przy pomocy BDS wykazały ze wzrostem długości łańcucha alkilowego: wzrost T_g (co zostało potwierdzone pomiarami DSC), wzrost kruchości dynamicznej m_p , spadek parametru $\beta_{KWW}(T_g)$ z 0,75 do 0,70 oraz siły dielektrycznej $\Delta\varepsilon(T_g)$ z 75 do 28 co potwierdza korelację $\Delta\varepsilon(T_g) - \beta_{KWW}(T_g)$. Widma BDS wszystkich badanych substancji, poza PC, wykazywały istnienie wewnątrz-cząsteczkowej drugorzędowej relaksacji γ . Interpretacja fizyczna tego procesu potwierdzona została przez wyniki FFC NMR. W przypadku substancji zawierających łańcuch propylowy, butylowy i heksylowy badania BDS wykazały poszerzenie nisko-częstotliwościowej części widma uwydatniające się ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Efekt ten wytłumaczono istnieniem nowego procesu α' wolniejszego od relaksacji strukturalnej α , który przypisano dynamice pewnego rodzaju klasterów cząsteczek. Interpretacja ta potwierdzona została wynikami badań XRD i symulacji MD.

Stwierdzenie istnienia i wyjaśnienie pochodzenia nowego procesu α' cieczach van der Waalsa tworzących szkło jest bardzo ważnym nowym wynikiem wymagającym potwierdzenia przy pomocy innych metod dynamicznych i wnosi nowe aspekty do opisu dynamiki cieczy przechłodzonych typu vdW.

W czwartej części swojej pracy doktorskiej Autorka podjęła badania dynamiki znacznie większych od PC, planarnych cieczy vdW tworzących szkło, oznaczonych skrótami M-OCH₃ i M-CF₃ (odpowiednio nr. 11 i 12), w których dominująca część momentu dipolowego pochodziła, odpowiednio, od rotującej końcowej grupy -OCH₃ lub grupy -CF₃.

W 1-szym przypadku moment dipolowy zorientowany był prostopadle ($\mu=1,2$ D, $\Delta\epsilon=0,10$), a w 2-gim równolegle ($\mu=1,65$ D, $\Delta\epsilon=2$) do długiej osi cząsteczki. Mimo bardzo podobnej struktury chemicznej i wartości momentu dipolowego oraz małej wartości $\Delta\epsilon$ szerokość rozkładu czasów relaksacji opisywana parametrem $\beta_{KWW}(T_g)$ różniła się znacznie i wynosiła 0,51 dla M-OCH₃ i 0,8 dla M-CF₃. Zatem parametry cząsteczki M-CF₃ nie spełniają korelacji $\Delta\epsilon(T_g) - \beta_{KWW}(T_g)$. Różnice wartości β_{KWW} obu substancji wyjaśniono tym, że równoległa do długiej osi cząsteczki orientacja momentu dipolowego w M-CF₃ powoduje, że nie wszystkie ruchy cząsteczki wnoszą swój wkład do widma BDS, natomiast orientacja prostopadła w M-OCH₃ pozwala rejestrować wszystkie mody ruchu cząsteczek.

W obu cieczach nie stwierdzono relaksacji $\beta(JG)$. Temperatury T_g i kruchości dynamiczne m_p mają dla obu substancji podobne wartości i wynoszą 317 K i 104 dla M-CF₃ oraz 321 K i 114 dla M-OCH₃.

Przeprowadzone dodatkowo badania przy pomocy XRD wskazują na istnienie pewnego orientacyjnego uporządkowania cząsteczek w obu cieczach.

Z badań BDS substancji M-CF₃ pod wysokim ciśnieniem otrzymano wysokie wartości $dT_g/dP_g=0,417$ K/MPa i objętości aktywacji $V_{act}=830$ cm³/mol, zbliżonej do objętości molekularnej.

W pracy tej wykazano więc, że widmo BDS dla dwóch cieczy, o bardzo zbliżonej strukturze chemicznej i zbliżonej wartości momentu dipolowego, bardzo silnie zależy od orientacji momentu dipolowego w stosunku do długiej osi sztywnej planarnej cząsteczki. W przypadku cząsteczek M-CF₃ o równoległej orientacji momentu dipolowego, skutkuje to złamaniem korelacji $\Delta\epsilon(T_g) - \beta_{KWW}(T_g)$. Są to bardzo interesujące i nowe wyniki, które z pewnością wymagają dalszych badań i analiz, szczególnie z uwzględnieniem funkcji korelacji kątowych par cząsteczek, której rola nie była tu dyskutowana.

Krótkie podsumowanie wyników przedstawiono w Rozdziale V.

Moim zdaniem najważniejszymi osiągnięciami i wnioskami tej pracy doktorskiej są:

- Pokazanie wpływu struktury chemicznej i momentu dipolowego cząsteczek wybranych cieczy vdW – pochodnych PC na procesy relaksacyjne i parametry przejścia ciecz-szkło.
- Wykazanie, że pochodne PC posiadające, jako grupę boczną, łańcuch alkilowy o różnej długości, wykazują obecność dodatkowego procesu α' , wolniejszego od relaksacji α , który może być związany z istnieniem klasterów molekularnych.

- Dalsza weryfikacja i poszerzenie zakresu korelacji $\Delta\varepsilon(T_g) - \beta_{KWW}(T_g)$ dla wybranych pochodnych PC.
- Pokazanie wpływu orientacji momentu dipolowego względem osi sztywnej cząsteczki na widmo dielektryczne cieczy i zachowanie korelacji $\Delta\varepsilon(T_g) - \beta_{KWW}(T_g)$.

Te wszystkie nowe i bardzo interesujące wyniki zostały krytycznie przedyskutowane w ramach dostępnych modeli i porównane z literaturą. Otrzymane wyniki są bardzo ważne dla lepszego zrozumienia fizycznej natury procesów dynamicznych w cieczach przechłodzonych i przejścia ciecz-szkło.

Wstęp do tej pracy doktorskiej i załączone publikacje są bardzo dobrze napisane. Zawierają one wystarczający przegląd literatury w tej dziedzinie – Bibliografia komentarza zawiera 38 publikacji. Prezentacja wyników jest wystarczająca i jasna. Wyniki własne Autorki są wyraźnie odseparowane od danych literaturowych i porównane z nimi, wszędzie gdzie to było możliwe.

W trakcie swoich studiów doktoranckich Pani mgr Jędrzejowska stała się ekspertem w badaniach dynamiki cieczy tworzących szkło przy pomocy BDS, pod atmosferycznym i podwyższonym ciśnieniem. Niestety komentarz nie zawiera szerszego opisu metod eksperymentalnych i analizy danych BDS, więc ogólną teoretyczną wiedzę Doktorantki w dziedzinie BDS ocenić możemy jedynie na podstawie załączonych publikacji. Jako Doktorantka, pokazała się być utalentowaną i ciężko pracującą osobą z wysokimi umiejętnościami w BDS i badań cieczy tworzących szkło, zdolną niezależnie rozwiązywać problemy naukowe. Wykazała się również wysoką umiejętnością pracy z innymi.

Wartość naukowa przedstawionej pracy doktorskiej jest bardzo wysoka. Autorka uzyskała bardzo interesujące, nowe i ważne wyniki dotyczące relaksacji wybranych cieczy vdW widzianej przy pomocy BDS. Doprowadziły one do ważnych wniosków dotyczących wpływu struktury chemicznej i momentu dipolowego na relaksację dielektryczną. Nie mam wątpliwości, że te nowe, bardzo interesujące wyniki otrzymane przez Doktorantkę istotnie poszerzają naszą wiedzę o wpływie struktury chemicznej na naturę i parametry relaksacji molekularnej cieczy przechłodzonych i przejścia ciecz szkło.

Jestem w pełni przekonany, że praca doktorska “Badanie wpływu architektury molekularnej na właściwości dielektryczne prostych cieczy van der walsowskich” przedstawiona przez Panią mgr Agnieszkę Annę Jędrzejowską spełnia wszystkie formalne i naukowe wymagania (art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i wnioskuję o

dopuszczenie Pani mgr Agnieszki Anny Jędrzejowskiej do publicznej obrony pracy doktorskiej.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie tej pracy doktorskiej.

Uzasadnienie

Praca doktorska Pani mgr Agnieszki Anny Jędrzejowskiej składa się z czterech współautorskich prac opublikowanych w najwyższej rangi czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej, które na liście MNiSW otrzymały odpowiednio 30 i 35 pkt. (wg starej punktacji) oraz 100 i 140 pkt. (wg nowej punktacji). Pani Jędrzejowska jest we wszystkich tych pracach pierwszą autorką, a w ostatniej z nich jest autorem korespondencyjnym. Świadczy to o jej dominującym wkładzie w powyższe prace. Dodatkowo jest współautorką 11 publikacji w najwyższej rangi czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej, nie wchodzących w skład jej pracy doktorskiej. Świadczy to o jej bardzo wysokiej aktywności naukowej i bardzo wysokiej randze jej badań naukowych. Jestem głęboko przekonany, że jej praca doktorska zasługuje na wyróżnienie.

Poznań, 10. sierpnia 2021.



Prof. dr hab. Adam Patkowski