



Politechnika Łódzka

Katedra Fizyki Molekularnej

Łódź 24.08.2021

Dr hab. inż. Marcin Kozanecki, profesor uczelni
e-mail: marcin.kozanecki@p.lodz.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Agnieszki Anny Jędrzejowskiej
zatytułowanej:
„Badanie wpływu modyfikacji architektury molekularnej na właściwości
dielektryczne prostych cieczy van der waalsowskich.”**

Recenzowana praca została przygotowana w zespole kierowanym przez prof. dr hab. Mariana Palucha, wybitnego specjalistę w dziedzinie badań z wykorzystaniem spektroskopii dielektrycznej o światowej renomie. Tematyka pracy wpisuje się w główny nurt prac zespołu prof. Palucha i dotyczy poznania natury i pochodzenia procesów relaksacyjnych w układach tworzących fazę szklistą. Zagadnienie to niewątpliwie jest bardzo istotne i aktualne, ponieważ mimo wielu prac w tym obszarze interpretacja wyników uzyskanych z wykorzystaniem spektroskopii dielektrycznej nastrocza nadal wielu problemów i rodzi wiele kontrowersji zarówno dla układów wielcząsteczkowych (polimery), jak i związków chemicznych o niskiej masie cząsteczkowej. Dlatego wybór jako głównego obiektu badań prostych cieczy van der waalsowskich będących pochodnymi węglanu propylenu uważam za bardzo trafny. Pozwolił on na niezależne przeanalizowanie wpływu różnych czynników strukturalnych na odpowiedź dielektryczną cieczy tworzących fazę szklistą. Dodatkowo wykonano analizę dla dwóch związków o silnie anizotropowym kształcie i różnej orientacji wypadkowego momentu dipolowego względem długiej osi cząsteczki.

Tytuł rozprawy w pełni odpowiada przedstawionym treściom. Praca ma układ tzw. „zszywki” i stanowi zbiór 4 prac o wspólnej tematyce. Omówienie głównych tez i wyników przeprowadzonych badań poprzedzone jest krótkim wprowadzeniem, w którym Doktorantka prezentuje motywy, którymi kierowała się przy wyborze tematyki i obiektu badań oraz zapoznaje czytelnika z celem i zakresem badań. Punktem wyjścia jest praca, której współautorem jest promotor Pani mgr Jędrzejowskiej [Phys. Rev. Lett. 116 (2016) 1-6], która postuluje występowanie korelacji pomiędzy siłą dielektryczną ($\Delta\epsilon$) odzwierciedlającą polarność badanego materiału a parametrem β_{KWW} opisującym szerokość procesu relaksacji strukturalnej. Autorzy pracy stwierdzili, że substancje bardziej polarne (o większej sile elektrycznej, większej wartości $\Delta\epsilon$) mają węższe rozkłady czasów relaksacji strukturalnej (parametr β_{KWW} jest zbliżony do 1) co związane jest z głębszymi studniami potencjału opisującego oddziaływania międzycząsteczkowe dla układów polarnych i mniejszym udziałem czynnika anharmonicznego. Jednym z celów pracy była weryfikacja wspomnianej zależności dla układów o zbliżonej budowie chemicznej. Drugim ważnym aspektem badań było określenie wpływu czynników strukturalnych na dynamikę molekularną badanych cieczy van der waalsowskich w warunkach zmiennej temperatury i ciśnienia. Szczególny nacisk położono na zjawiska zachodzące w pobliżu przejścia szklistego.

Warto podkreślić jasno widoczną myśl badawczą, która przyświeca Doktorantce, i która wyraźnie wiąże ze sobą poszczególne prace wchodzące w skład rozprawy. W pierwszej publikacji (A1) [J Phys, Chem. A 2016, 120, 8781] p mgr. Jędrzejowska porównuje dynamikę molekularną pięciu pochodnych węglanu propylenu różniących się podstawnikami i w efekcie momentem dipolowym.



Katedra Fizyki Molekularnej
90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116, budynek A27
tel. 42 631 32 05, fax 42 631 32 18, www.kfm.p.lodz.pl



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Przeprowadzone badania pozwalają poszerzyć w istotny sposób zakres stosowalności zależności pomiędzy siłą dielektryczną oraz szerokością rozkładu czasów relaksacji strukturalnej zaproponowanej w pracy [Phys. Rev. Lett. 116 (2016) 1-6]. W mojej ocenie bardzo ciekawe rezultaty uzyskano dla izomerów (S) i (R) 4-(metoksymetylo)-1,3-dioksolanu-2-onu, dla których zaobserwowano 3 procesy relaksacyjne. O ile nie dziwi brak różnic w zależnościach temperaturowych procesu γ dla wspomnianych izomerów oraz niewielkie różnice w temperaturach przejścia szklistego (większość izomerów różni się nieznacznie temperaturami przejść fazowych), o tyle znaczne różnice w energiach aktywacji procesu β (przypisanego procesom typu Johari-Goldstein) wydają się nieoczekiwanym i bardzo ciekawym rezultatem. Zapewne ciekawe byłoby zobaczyć przestrzenny rozkład atomów w obu izomerach (na przykład uzyskany z obliczeń kwantowo-mechanicznych, bo pięcioczłonowy pierścień o alifatycznym charakterze nie jest w pełni płaski. W rezultacie izomery mogą w istotny sposób różnić się konformacją i oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Rodzi się również pytanie czy na podstawie przeprowadzonych dotychczas badań można przewidzieć jak będzie wyglądała dynamika molekularna obu izomerów w ich mieszaninie, szczególnie w kontekście postawionej w kolejnych pracach tezy o tworzeniu w fazach amorficznych uporządkowanych struktur/domen.

W pracy oznaczonej jako A2 [J. Chem. Phys. 2017, 146, 094512] Doktorantka kontynuuje badania związane z określeniem wpływu budowy chemicznej pochodnych węglanu propylenu na ich dynamikę molekularną. Tym razem przy doborze obiektów badań p. mgr Jędrzejowska stara się, aby badane związki miały zbliżony moment dipolowy, a różniły się jedynie „sztywnością” grupy przyłączonej do pięcioczłonowego pierścienia. Do najciekawszych rezultatów w tym kontekście należy zaliczyć obserwacje, że tzw. parametr kruchości dynamicznej oraz objętość aktywacji są wrażliwe nawet na bardzo niewielkie zmiany w budowie chemicznej związków tworzących fazę szklistą, nawet w obrębie materiałów o zbliżonej polarności. W kontekście pracy A2 zastanawia uzasadnienie znacznie mniejszej wartości objętości aktywacji dla pochodnej EPC w stosunku do pozostałych badanych związków. Stwierdzenie, że: „łańcuch etylowy jest niezwykle elastyczny dzięki czemu znacząco ułatwia reorientację całej cząsteczki” jest w mojej ocenie dość kontrowersyjne. Grupa etylenowa jest relatywnie krótka, a badania polimerów wykazują, że tzw. segment Kuhna (fragment łańcucha, który można uznać za sztywny) jest równy 2-3 jednostkom merowym nawet dla najbardziej „elastycznych” polimerów, takich jak polietylen czy poli(glikol etylenowy).

W przypadku pracy A3 [J. Chem. Phys. 2019, 150 044504] warto zwrócić uwagę na bardzo dojrzały dobór technik badawczych do rozwiązania postawionych problemów. W tej pracy Doktorantka bada wpływ długości łańcucha alkilowego, stanowiącego podstawnik pięcioczłonowego pierścienia, na odpowiedź dielektryczną materiału. Bardzo ciekawym odkryciem jest możliwość tworzenia uporządkowanych struktur (agregatów?, klastrów?) przez układy zawierające odpowiednio długie łańcuchy alifatyczne. Efekty te manifestują się zarówno w szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (proces oznaczony jako α') jak i dyfrakcji promieniowania X (dodatkowe pasmo widoczne przy niskich kątach). W tym miejscu brakuje mi trochę odniesienia się do modeli ciał amorficznych, które zakładają ich heterogeniczną naturę w skali nanoskopowej (niejednorodności gęstości, niejednorodności energii kohezji), która objawia się obecnością tzw. pasma Bosego.

Ostatnia z prac [Phys. Rev. E, 2020, 101, 010603R] wchodzących w skład rozprawy doktorskiej poświęcona jest porównaniu właściwości dwóch pochodnych fluorenu. Badane cząsteczki mają silnie wydłużony kształt, a zasadnicza różnica między analizowanymi związkami polega na orientacji momentu dipolowego względem długiej osi molekuly. Warto chyba zastanowić się głębiej, dlaczego liczba skorelowanych molekuł w związkach 11 i 12 jest tak znacząco mniejsza, niż w przypadku znacznie mniejszych cząsteczek węglanu propylenu. Wydaje się, że cząsteczki o wydłużonym kształcie w naturalny sposób powinny posiadać zdolność do samoorganizacji (tak jak ma to miejsce w przypadku np. mezogenów) w przeciwieństwie do cząstek o niskiej anizotropii kształtu. Czy obserwowane właściwości mogą świadczyć o innym charakterze/strukturze domen, w których obserwowana jest korelacja cząsteczek dla związków o różnej anizotropii kształtu? Jak zasięg korelacji dla badanych związków organicznych ma się w stosunku do charakterystycznych parametrów korelacji wyznaczanych dla szkieł nieorganicznych?

Recenzowana praca niewątpliwie zawiera wiele elementów nowości naukowej i jest bardzo wartościowym opracowaniem, nie jest jednak pozbawiona pewnych drobnych uchybień i nieścisłości, które recenzent jest zobowiązany wypunktować (robię to poniżej). Pragnę jednak zaznaczyć, że są to głównie błędy stylistyczne, które nie umniejszają osiągnięć naukowych Doktorantki.

Komentarze i uwagi:

1. W tabeli na stronach 15 i 16 Doktorantka zestawiała badane materiały. Tabela jest bardzo pomocna przy czytaniu pracy, jednak jej wartość byłaby znacznie większa, gdyby oprócz masy molowej i wzorów sumarycznych i strukturalnych znalazły się informacje o momencie dipolowym badanych związków, i ich temperaturze zeszklenia.

2. Doktorantka generalnie używa bardzo poprawnej polszczyzny, tym nie mniej znalazłem kilka niezbyt fortunnych zwrotów np.:

- na stronie 8 Doktorantka pisze „Autor przeanalizował widma reologiczne przedstawione w reprezentacji zredukowanej płynności i wykazał, że badane materiały mają praktycznie ten sam kształt”; zapewne chodziło o ten sam kształt pasm na widmach, nie zaś o kształt materiałów.

- zwrot „materiały nisko-molekularne” (strona 10) jest rzeczywiście spotykany w literaturze polskojęzycznej jednak wydaje się, że poprawniej mówić o związkach małowcząsteczkowych lub związkach o niskiej masie cząsteczkowej.

- na stronie 19 czytamy o tym, że proces γ jest obserwowany „głęboko w szkłe”; zapewne chodziło, że proces ten obserwowany jest w niskich temperaturach, znacznie niższych od T_g – jednak użyte stwierdzenie jest niejednoznaczne,

- na stronie 21 czytamy o „... materiałach polimerowych bądź innych równie prostych molekułach ...”; takie uogólnienie jest na pewno zbyt daleko idące.

- na tej samej stronie pojawia się sformułowanie „... jest miarą odejścia czasów relaksacji strukturalnej od arrheniusowskiego zachowania ...”, bardziej poprawne byłoby stwierdzenie o „odchyleniu” od arrheniusowskiej zależności, czy też arrheniusowskiego charakteru pewnej zależności.

- na stronie 28 pada stwierdzenie: „... w celu uwydatnienia wyraźnie widocznych różnic ...”; jeśli różnice są wyraźne to po co je jeszcze uwydatniać?

- na stronie 30 czytamy: „Jak widać, z uwagi na swoją nietuzinkową strukturę chemiczną, otrzymane wyniki są zaskakujące w kontekście testowanej w tej pracy doktorskiej korelacji pomiędzy polarnością materiału a parametrem β_{KWW} .”,

- w podsumowaniu Doktoranta używa dziwnie brzmiącego sformułowania „glasformer” – czy rzeczywiście w polskim piśmiennictwie naukowym przyjęte jest takie określenie.

3. W kilku miejscach wkradły się w tekście nieścisłości:

- na stronie 5 czytamy o ruchu wzdłuż krótkiej osi cząsteczki, podczas gdy chyba chodzi o obroty wokół tej osi; podobnie na stronach 28 i 29,

- w polskiej nomenklaturze związków organicznych nazwę oksolan piszemy przez „ks” zamiast „x”,

- na stronie 28 Doktorantka pisze, że grupa metoksy w związku 11 jest wysoce mobilna co wynika z hybrydyzacji sp^2 atomu tlenu. Konsekwencją hybrydyzacji sp^2 jest możliwość sprzęgania się orbitali atomu tlenu z orbitalami molekularnymi pierścienia aromatycznego, co w konsekwencji powinno prowadzić do usztywnienia struktury,

- na stronie 29 czytamy, że: „badane molokuly mogą tworzyć struktury wielocząsteczkowe.” Zwrot „wielocząsteczkowe” jest w mojej opinii niezasadniony i powinien być raczej zastąpiony określeniem struktury wielocząsteczkowe.

4. Znalazłem też nieliczne błędy edytorskie (m.in. na stronie 17, 30).

Mimo dość szczegółowej analizy rozprawy doktorskiej nie natrafiłem (być może przez nieuwagę) na szczegółowy opis sposobu pomiaru badanych obiektów. Czy widma dielektryczne zbierane były podczas chłodzenia, czy grzania próbek (zwiększania/zmniejszania ciśnienia)? Czy stabilizowano próbki w danej temperaturze/ciśnieniu przed wykonaniem pomiarów w domenie częstości? Te pytania wydają się istotne z punktu widzenia przedstawionych w rozprawie wyników.

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji praca p. mgr Jędrzejowskiej ma bezdyskusyjnie bardzo dużą wartość poznawczą i wnosi istotny wkład w rozwój dyscypliny. Zawarte w recenzji drobne uwagi krytyczne w żaden sposób nie podważają głównych osiągnięć przedstawionych w rozprawie i nie mogą znacząco wpływać na jej ocenę. Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Agnieszki Jędrzejowskiej **spełnia z naddatkiem wymogi stawiane rozprawom doktorskim**, określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1660). **Wnioskuje o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.** Dodatkowo biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom merytoryczny samej rozprawy doktorskiej oraz wybitny dorobek naukowy Doktorantki **wnoszę o wyróżnienie recenzowanej pracy.**

