



Kraków, 27 lipca 2021 roku

Dr hab. inż. Łukasz Laskowski
Instytut Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Talik zatytułowanej
„Badania dynamiki molekularnej układów nisko- i wysokocząsteczkowych
w układach porowatych”**

Niniejsza opinia przygotowana została na prośbę Rady Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Mgr Agnieszka Talik swoją rozprawę doktorską przygotowała pod kierunkiem prof. dra hab. Kamila Kamińskiego, a rolę promotora pomocniczego pełniła dr hab. Magdalena Tarnacka.

Praca dotyczyła dynamiki molekularnej różnych substancji wysoko- i niskocząsteczkowych formujących stan szklisty. Badano zachowanie przedmiotowych materiałów w warunkach ograniczeń przestrzennych, które realizowano poprzez umieszczenie badanych substancji wewnątrz matryc z porowatego tlenku glinu oraz tlenku krzemu. Użyte matryce, o różnych średnicach porów, umożliwiły dokładne badania wpływu ograniczeń przestrzennych na dynamikę molekularną badanych substancji. Otrzymane wyniki zestawiono z rezultatami badań otrzymanych dla form objętościowych polimerów. Na podstawie analizy porównawczej sformułowano wnioski dotyczące wpływu ograniczeń przestrzennych na geometrię i mobilność badanych molekuł. Podstawowym narzędziem badawczym mgr Agnieszki Talik była szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (broadband dielectric spectroscopy – BDS), jednakże każdy etap prac (dotyczący różnych substancji uwięzionych w różnych matrycach, a także opisany w osobnej publikacji) był wspomagany innymi technikami pomiarowymi, takimi jak pomiar kąta zwilżenia, różnicowa kalorymetria skaningowa, mikroskopia sił atomowych, czy spektroskopia wibracyjna w podczerwieni.

Rozprawa doktorska mgr Agnieszki Talik liczy 114 stron i została przygotowana w formie tzw. zszywki. Składa się na nią pięć artykułów naukowych opisujących dokonania naukowe doktorantki, spiętych ze sobą formą przewodnika w postaci rozdziału „omówienie



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

otrzymanych wyników”. Całość poprzedzona jest wstępem, będącym jednocześnie przeglądem literatury a zwieńczona podsumowaniem otrzymanych wyników. Autorka zamieściła w rozprawie również spis konferencji w których aktywnie uczestniczyła oraz wykaz publikacji, które współtworzyła.

W niniejszej recenzji, przedstawię dokonania doktorantki związane z badaniami prowadzonymi w ramach przygotowywanej rozprawy doktorskiej, a dalej podejmę się ich oceny.

Wstęp do swojej pracy autorka rozpoczęła od definicji pojęcia nanotechnologia i nawiązania do dokonań Richarda Feynmana. Trochę szkoda, że autorka pominęła osobę Kima Erica Drexlera, który jako pierwszy użył słowa „nanotechnologia” w swojej książce „Metody tworzenia” w roku 1986. Była to w istocie postać dość kontrowersyjna, ale nie sposób odmówić mu wizjonerskiego podejścia do nauki. Zasadna byłaby zatem wzmianka o nim przy opisie trendu miniaturyzacji.

Dalej doktorantka uzasadnia swoje zainteresowanie nanomateriałami ich olbrzymim potencjałem aplikacyjnym. Studiując dokonania autorki oraz grupy badawczej, w ramach której pracuje, dominującą aplikacją wydaje się użycie nanostruktur jako nośników leków. Nie ujmuje to oczywiście innym aplikacją, jak choćby nanoelektronika, fotowoltaika czy budowa implantów. Pominęto tu dość istotną dziedzinę, jaką jest kataliza. Przedstawione tu zastosowania stanowią niejako uzasadnienie do badań własności dynamicznych nanomateriałów. Aby jednak do nich przejść, doktorantka omówiła definicję stanu szklistego i przejść szklistych. W zwarty i przejrzysty sposób omówiono zachowanie się materii w pobliżu temperatury przejścia szklistego, powołując się na teorię Adama i Gibbsa oraz koncepcję obszarów dynamicznie skorelowanych. Tutaj autorka płynnie przeszła do przeglądu aktualnej literatury dotyczącej tematu, który poprowadziła w bardzo przystępny i interesujący sposób, podając aktualne trendy panujące w tematyce naukowej. Modele zakładające istnienie dynamicznych heterogeniczności zaś posłużyły do udowodnienia zasadności badań układów molekuł w warunkach ograniczeń przestrzennych. Tutaj autorka wytłumaczyła, na czym polegają ograniczenia przestrzenne 1D oraz 2D.

Istotną częścią wstępu był przegląd prac dotyczących polimerów. Autorka omówiła kontrowersje wokół pierwszych badań nad ich cienkimi warstwami w kontekście wpływu ograniczenia 1D na temperaturę przejścia szklistego, oraz pokazała drogę do osiągnięcia



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

względnie spójnej teorii w tym temacie. Zanalizowano tutaj wpływ energii międzyfazowej na przejście szkliste a także zależność temperatury przejścia szklistego (a w zasadzie rozbieżności pomiędzy taką temperaturą w układzie objętościowym i ograniczonym) od historii temperaturowej.

Po przejściu do układów ograniczonych przestrzennie 2D, autorka skoncentrowała się na układach podobnych do tych, będących przedmiotem jej rozprawy. Dlatego też tę część przeglądu literatury uznać należy za najistotniejszą. Doktorantka poświęciła temu odpowiednią ilość uwagi i szczegółowo zanalizowała zagadnienie. Ograniczenia tego typu są realizowane w przeważającej ilości przypadków poprzez umieszczenie badanej substancji wewnątrz porowatych matryc. Zaznaczono tu, że istotny wpływ ma nie tylko powierzchnia interfejsu substancja-matryca, ale też promień krzywizny ścianki, co dla osób nie będących specjalistami w dziedzinie może być ciekawą informacją. Silny wpływ na własności dynamiczne materiałów wywiera proporcja pomiędzy wielkościami molekuł a wymiarami porów, co jest z kolei dość oczywiste. Wspomniano tu również o teorii kooperatywnie reorientujących domen oraz zjawisku ujemnego ciśnienia opisywanego w literaturze dla kilku przestrzennie ograniczonych materiałów.

Ostatnią częścią wstępu jest określenie celu i zakresu rozprawy doktorskiej. Autorka zadeklarowała chęć zanalizowania dynamiki molekularnej w układach nisko- i wysokocząsteczkowych formujących szkła, poddanych ograniczeniom przestrzennym 2D, na podstawie pomiarów własności dielektrycznych.

W związku z faktem, że podstawowym narzędziem badawczym jest tu właśnie spektroskopia dielektryczna, przytoczona technika badawcza została tu skrótowo omówiona. Nieco więcej nad faktem, że została ona przedstawiona w sposób aż tak zwięzły. Autorka przedstawiła to podstawowe informacje z dziedziny fizyki dielektryków i spektroskopii dielektrycznej, ale zabrakło mi metodologii pomiarowej, sposobu interpretacji danych a także, jakże istotnej, teorii Havriliaka-Negamiiego i równań opisujących zależność części urojonej i rzeczywistej podatności od częstości. Na podstawie tych równań określa się podstawowe parametry procesu relaksacji dielektrycznej. Dobrze byłoby zatem, przybliżyć temat osobom nie będącym specjalistami z zakresu fizyki dielektryków, sprawiając jednocześnie, że praca będzie bardziej przystępna.



Dalej, nieco przekornie, autorka wraca do celu swojej pracy, tym razem opisując go w sposób bardziej precyzyjny oraz listując cele szczegółowe, których realizacji się podjęła. W pierwszej chwili pomyślałem, że zabrakło mi tezy rozprawy, której udowodnienia autorka się podejmie, jednak po przeczytaniu sformułowania celu rozprawy w niezwykle zgrabnym ujęciu autorki, uważam że teza jest w tym przypadku zupełnie zbyteczna.

Po spisie publikacji oraz wystąpień konferencyjnych przechodzimy do najistotniejszej części pracy, czyli omówienia otrzymanych wyników. Jest to swoisty przewodnik po publikacjach przygotowanych przez autorkę, dlatego też będę omawiał niniejszy rozdział w odniesieniu do opisywanych pozycji literaturowych.

Pierwszy z omawianych artykułów (A1: *The Role of Interfacial Energy and Specific Interactions on the Behavior of Poly(propylene glycol) Derivatives under 2D Confinement*, *Macromolecules*, 2018, 51(13), 4840-4852; autorzy: A. Talik, M. Tarnacka, I. Grudzka-Flak, P. Maksym, M. Geppert-Rybczynska, K. Wolnica, E. Kaminska, K. Kaminski, M. Paluch) rozpoczyna cykl poświęcony określeniu roli energii międzyfazowej i specyficznych interakcji na zachowanie poli(glikolu propylenowego) i jego pochodnych w dwuwymiarowym ograniczeniu przestrzennym oraz wpływu ograniczenia przestrzennego na dynamikę oraz zachowanie wiązań wodorowych w poli(glikolach propylenowych) o niskiej masie cząsteczkowej. Badanym materiałem jest tu poli(glikol propylenowy) i jego dwie pochodne, powstałe poprzez podstawienie terminalnych grup hydroksylowych przez grupy aminowe oraz metylowe. Przedmiotowe modyfikacje pozwoliły na uzyskanie serii polimerów o podobnej masie cząsteczkowej, podobnym rozmiarze, ale cechujących się różnymi oddziaływaniami międzymolekularnymi oraz zachowaniem na styku molekula-matryca. Jeden z badanych związków został przez doktorantkę przygotowany, a raczej zmodyfikowany, samodzielnie (eter dimetylowy poli (glikolu propylenowego)). W tym przypadku autorka oceniła skuteczność syntezy na podstawie wyników spektroskopii wibracyjnej w podczerwieni. Autorka podała, że liczba merów w łańcuchu wynosi 68. Nie wiadomo jednak, czy jest ona stała, czy to wartość średnia. Z informacji dostępnych bowiem u dostawcy (Merk) wynika, że to jednak wartość uśredniona. Informacja jest o tyle ważna, że determinuje ona długość łańcucha, co ma istotne znaczenie przy ograniczeniach przestrzennych realizowanych w wąskich porach.



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Autorka dokonała w pracy analizy porównawczej związków objętościowych oraz tych, poddanych ograniczeniom przestrzennym

Same ograniczenia przestrzenne realizowane były poprzez zastosowanie matryc z porowatego tlenku aluminium. Brakuje mi tu jednak podstawowych informacji o strukturze matryc. Nie wiadomo, czy użyte membrany miały uporządkowaną strukturę porów, ani jaki był stopień porowatości. Zapewne dodatkową wartość wniosły by tu zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego, które są standardową procedurą oceny jakości matryc AAO. Z drugiej jednak strony, zdaję sobie sprawę z faktu, że te informacje nie są istotnie ważne dla badaczy zajmujących się jedynie interakcją molekula-matryca. Mogą one wpływać jedynie na jakość sygnału dielektrycznego. Biorąc pod uwagę jednak dalszy opis badań, dokładność pomiarów była wystarczająca.

Pierwszym z wykonanych badań była skaningowa kalorymetria różnicowa, obrazująca punkty przejścia szklistego. Badania wykonano dla próbek objętościowych i ograniczonych przestrzennie poprzez zastosowanie matryc o różnych średnicach porów. Badanie wykazało istotne różnice, ujawniające się przede wszystkim w pojawieniu się dodatkowego przejścia fazowego dla materiałów ograniczonych przestrzennie. Autorka tłumaczyła to na podstawie dwuwarstwowego modelu McKenne'a. Wyjaśnienie uważam za bardzo rozsądne. Jednakże w tym miejscu pod uwagę wziąłbym jeszcze inny aspekt, a mianowicie rozmiar molekuł polimeru. Podano, że dostawcą badanych związków (materiałów wyjściowych) jest firma Merk, dlatego podejrzewam pewien rozrzut ilości merów w łańcuchach. Zakładając wielkość średnią $n=68$, długość molekuly wymościć będzie 40 nm. Jest to wartość znacznie przekraczająca średnicę porów w największych matrycach. Niemniej jednak, mogą tu występować też łańcuchy krótsze (i dłuższe). Dlatego też model „dwufazowy” może wyglądać nieco inaczej, niż proponowano w pracach McKenne'a, zwłaszcza dla matryc o małych rozmiarach porów. W matrycach 18 nm odzwierciedlać on może nie warstwy, a frakcje molekuł o różnych długościach (łańcuchy stykające się ze ściankami dwoma końcami oraz te krótsze, które mogą kontaktować się z matrycą jedynie jedną grupą terminalną). Generalnie, zakładając długość molekuł porównywalną lub większą od średnicy porów, mieć do czynienia będziemy ze zmniejszeniem stopni swobody, co bezsprzecznie wpływa na dynamikę molekularną układu. Zakładając dystrybucję długości molekuł, piki DSC byłyby bardziej rozmyte, niż dla matryc o szerszych porach, co odzwierciedlałoby różnice w oddziaływaniach molekuł o różnych rozmiarach ze



ściankami (molekuły oddziałujące „dwustronnie”, „jednostronnie” przechodzące do tych, mogących się poruszać w miarę swobodnie). Wraz ze zwiększeniem szerokości kanałów w tlenku aluminium, wielkość molekuł przestaje mieć tak kluczowe znaczenie (średnica porów jest znacząco większa od długości łańcucha) i model McKenne’a zdaje się dominować. To może tłumaczyć znacznie wyraźniejsze piki DSC przy szerokich porach AAO.

Samo tłumaczenie autorki zmian temperatury przejścia szklistego jest oczywiście poprawne.

Wnioski autorki z badań DSC, dotyczące podwójnego przejścia szklistego, zostały potwierdzone badaniami spektroskopii dielektrycznej. W pierwszej kolejności zanalizowano polimery objętościowe. Analiza relaksacji Normal Mode oraz α -relaksacji. Nie zaobserwowano znaczących różnic w kształtach krzywych relaksacyjnych pomiędzy trzema badanymi polimerami. Natomiast dopasowanie krzywych Vogela-Fulchera-Tammanna ujawniło różnice w temperaturach przejść szklistych. Nie mogę się tu zgodzić ze stwierdzeniem autorki, jakoby „niewielka modyfikacja chemiczna (zamiana grupy końcowej) ma zauważalny wpływ na dynamikę molekularną”, z jednego powodu. Podstawienie grup terminalnych OH grupami zastosowanymi przez doktorantkę w sposób znaczący zmienia polarność molekuły, modyfikacja taka jest zatem znacząca.

Zupełnie odmienne zachowanie zaobserwowano dla polimerów ograniczonych przestrzennie. W przypadku uwięzionych molekuł zaobserwowano dodatkowe przejście fazowe związane z zeszkleniem molekuł przyściankowych. Temperatura tego procesu silnie zależała od grup terminalnych i zmieniała się zgodnie z kierunkiem zmiany polarności molekuł. Wniosek wysunięty przez autorkę jest oczywiście poprawny, zdolność tworzenia wiązań wodorowych zależy od polarności grup w obrębie interfejsu. Ten dość oczywisty wniosek został potwierdzony pomiarami kąta zwilżenia, pozwalającym na obliczenie energii powierzchniowej. Mam w tym miejscu pewne wątpliwości odnośnie metodyki pomiaru, być może związanych z trudnością w interpretacji tekstu publikacji. Skłaniam się ku stwierdzeniu, że autorka mierzyła kąt zwilżenia dla polimeru nałożonego na powierzchnię litej płytki tlenku aluminium, nie zaś uwięzionego w porach. Jeśli tak jest, to metodyka jest całkiem poprawna, a wnioski słuszne i pozwalające potwierdzić różnice w polarności materiałów.



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Co istotne, autorka skonfrontowała otrzymane przez siebie wnioski z danymi literaturowymi dotyczącymi zależności temperatury zeszklenia od oddziaływań na interfejsie matryca-polimer. Wyniki badań prezentowane dla materiałów ograniczonych 1D były sprzeczne z konkluzjami autorki i pozornie logiczne. Jednocześnie wyniki eksperymentalne dla podobnych systemów potwierdziły słuszność danych prezentowanych przez doktorantkę. Pozostaje zatem sporo przestrzeni naukowej na opracowanie modelu teoretycznego opisującego to zjawisko, do czego autorkę gorąco zachęcam.

Dalej, dość przewrotnie, autorka przechodzi do artykułu A5 (*Impact of Confinement on the Dynamics and H-Bonding Pattern in Low-Molecular Weight Poly(propylene glycols)*). *Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124, 17607-17621; autorzy: A. Talik, M. Tarnacka, M. Geppert-Rybczyńska, B. Hachula, K. Kaminski, M. Paluch), kontynuując temat określenia roli energii międzycząsteczkowej i specyficznych interakcji na zachowanie poli(glikolu propylenowego) i jego pochodnych w dwuwymiarowym ograniczeniu przestrzennym oraz wpływu ograniczenia przestrzennego na dynamikę oraz zachowanie wiązań wodorowych w poli(glikolach propylenowych) o niskiej masie. Tutaj tematyka podjęta we wcześniejszej publikacji jest kontynuowana poprzez pomiary nieco innych materiałów. Mianowicie, dalej badany jest poli(glikol propylenowy), eter bis (2-aminopropylowy) poli (glikolu propylenowego) oraz eter dimetylowy poli (glikolu propylenowego), lecz w tym przypadku o niskiej masie cząsteczkowej - 400 g/mol. Takie związki, ze względu na mniejszą długość łańcucha, nie wykazują relaksacji typu normal mode. Oba związki zostały uwięzione w dwóch typach matryc: nanoporowatej matrycy krzemionkowej o porach 4 nm oraz porowatym tlenku glinu o 18 nm porach. Podobnie jak w poprzednim przypadku, brakuje mi tu charakterystyki strukturalnej zastosowanych matryc. Tym razem jest to o tyle istotne, że autorka sama wytwarzała matryce krzemionkowe, zatem zasadnym byłoby pokazanie zdjęć mikroskopowych (HR-SEM) potwierdzających skuteczność procesu syntezy. Można, co prawda, znaleźć wyniki analizy sorpcji azotu w materiałach uzupełniających publikację, jest to jednak jedynie dowód pośredni. Nie ma bowiem faktycznego obrazu struktury materiału. Załóżmy jednak, że otrzymano materiał zgodny z oczekiwaniami, co zapewne miało miejsce.

W omawianej pracy zastosowano nieco inne podejście, niż w poprzedniej. Oprócz, bowiem, zastosowania różnych modyfikacji polimeru, zmodyfikowano także powierzchnię jednej z matryc (silanicacja nanoporowatej krzemionki). Zastosowano następujące matryce:



1. porowaty tlenek aluminium o średnicy kanałów 18 nm, a zatem substancją o silnie polarnej powierzchni wyścielanej licznymi grupami karboksylowymi,
2. porowatą krzemionkę zawierającą pory o średnicy 4 nm o strukturze powierzchni podobnej do wcześniej wymienionej matrycy AAO;
3. tą samą porowatą krzemionkę poddana procesowi silanizacji, zatem o pasywnej, niepolarniej powierzchni, wyścielanej grupami trimetylsililowymi .

W tym miejscu nieco dziwi mnie pasywacja jedynie krzemionki. Identyczna procedura mogła być zastosowana także w odniesieniu do matrycy z tlenku aluminium, co dałoby pełniejszy obraz zmian i znacznie ułatwiło interpretacje wyników.

Przyznam, że analiza przedstawionej tu publikacji sprawiła mi nieco problemu. Moim zdaniem, jest ona napisana w nieco chaotyczny sposób. Jedną z pochodnych glikolu propylenowego - eter dimetylowy poli (glikolu propylenowego) pojawia się niejako *deus ex machina* w analizie wyników, bez żadnej zapowiedzi w sekcji materiały i metody. Nie wspomniano o nim również we wstępie, streszczeniu, ani w celu pracy. Wracając jednak do samego artykułu, zastosowano tu podobne metody badawcze, jak w poprzedniej pracy. Spektroskopia wibracyjna podczerwieni wykazała skuteczność silanizacji powierzchni krzemionki. To samo badanie zaprowadziło autorkę do ciekawej konkluzji, mówiącej że siła oddziaływań wiązań wodorowych między materiałem a matrycą różni się w zależności od zastosowanych membran, wskazując znaczne wzmocnienie wiązań wodorowych substancji infiltrowanych do porów krzemionkowych. Jest to niewątpliwie ciekawe, jednak byłbym tu bardzo ostrożny, zakładając różną preparatykę matrycy i możliwe zanieczyszczenie wewnętrznej powierzchni membran AAO związkami siarki.

Kalorymetria różnicowa wskazała na istnienie dwóch przejść fazowych w substancjach uwięzionych wewnątrz matrycy. Zaznaczyć jednak trzeba, że piki odpowiadające przejścia nie są już tak wyraźne, jak opisywano w poprzednim artykule i mogą świadczyć o mniej ostrej dystrybucji temperatury zeszklenia. Było to jednak badanie wspomagające spektroskopię dielektryczną, która również w tym artykule jest główną metodą badawczą. Analiza widm relaksacyjnych potwierdziła istnienie dwóch przejść szklistych w ograniczonych przestrzennie materiałach. Co więcej, analiza spektroskopii wibracyjnej w podczerwieni pozwoliła na rozwinięcie modelu wprowadzonego w poprzedniej publikacji do modelu trójwarstwowego. Postulowana dodatkowa, trzecia, warstwa jest tu warstwą pośrednią. Biorąc pod uwagę długość



molekuł około 3.6 – 4.0nm, byłbym tu ostrożny w używaniu słowa warstw, zwłaszcza dla matryc o średnicy 4nm.

Omawiana tematyka jest kontynuowana w pracy **A2** (*Impact of the Interfacial Energy and Density Fluctuations on the Shift of the Glass-Transition Temperature of Liquids Confined in Pores. Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(9), 5549-5556; autorzy: A. Talik, M. Tarnacka, M. Geppert-Rybczynska, A. Minecka, E. Kaminska, K. Kaminski, M. Paluch*). W pracy autorka znacznie rozszerza zakres polimerów badanych w warunkach ograniczeń przestrzennych. W ramach przygotowań do pracy, autorka zbadala aż 12 polimerów o różnej masie cząsteczkowej, z których wybrała trzy reprezentatywne: glicerol, heksylo-2-[4-(2-metylopropylo)fenylo]propanian (Hex-IBU) i eter diglicydyłowy bisfenolu A (DGEBA). Wszystkie materiały były ograniczane przestrzennie za pomocą matryc z tlenku aluminium o średnicy porów 18 nm. Celem pracy było wypracowanie spójnego modelu, godzącego wnioski płynące z obserwacji autorki oraz konkluzje danych literaturowych dla substancji ograniczanych w jednym wymiarze.

Metodyka badawcza była podobna do omawianej w dwóch wcześniejszych publikacjach. Spektroskopia dielektryczna, zgodnie z kalorymetrią różnicową, wykazały podwójne przejście szkliste dla substancji z pierścieniami aromatycznymi uwięzionymi w 18 nm matrycach, podczas, gdy dla glicerolu odnotowano tylko jedno zeszklenie. Autorka tłumaczy to zjawisko niską energią międzyfazową glicerolu, w porównaniu z pozostałymi badanymi materiałami. Jest ona jak najbardziej poprawna. Ja jednak uzupełniłbym tą tezę o analizę wielkości molekuł. Związki z pierścieniami benzenowymi, bowiem, posiadają około trzy razy większy jeden z wymiarów cząstek. To może z kolei wpływać na grubość warstw w modelu. Dlatego, jedno z przejść fazowych, odpowiadających warstwie interfejsowej, może być słabo widoczne. Tezę (zarówno moją, jak i autorki) można by łatwo zweryfikować poprzez zastosowanie silanowanej matrycy.

Publikacja **A2** niejako rozpoczyna cykl poświęcony określeniu wpływu krzywizny powierzchni na właściwości układów w dwuwymiarowym ograniczeniu przestrzennym na przykładzie glicerolu. Jest ona bowiem inspiracją do zbadania tego zjawiska, któremu poświęcona jest praca **A3** (*The influence of the nanocurvature on the surface interactions and molecular dynamics of model liquid confined in cylindrical pores. Journal of Molecular Liquids, 2019, 111973; autorzy: A. Talik, M. Tarnacka, M. Wojtyniak, E. Kaminska, K.*



Kaminski, M. Paluch). W omawianym artykule badano zależność dynamiki molekularnej glicerolu ograniczonego przestrzennie 2D od średnicy porów membrany realizującej ograniczenia. Zastosowano matryce z tlenku aluminium o trzech średnicach porów: 10, 18, 80 i 150 nm. Standardowy, w przypadku autorki, zestaw badań zaprowadził ją do dość ciekawych wyników. Mianowicie, dla matryc o największych porach zaobserwowano podwójne przejście szkliste uwięzionego glicerolu. Autorka postuluje, że kluczowym jest tu efekt krzywizny. Ja jednak skłaniałbym się ku dokładnej analizie proporcji pomiędzy wielkością molekuł badanej substancji oraz średnicą porów. Zakładając bowiem model warstwowy, dla wąskich porów bowiem grubość warstwy interfejsowej będzie znacząca w stosunku do warstwy rdzeniowej. Wraz ze zwiększaniem średnicy kanałów, znaczenie interfejsu będzie maleć, a odpowiadające mu przejście szkliste będzie mniej widoczne.

Moje uwagi nie zmieniają oczywiście słuszności konkluzji autorki o zależności siły adhezji od promienia krzywizny. Jest to ściśle związane z geometrią powierzchniowych grup hydroksylowych w porach tlenku aluminium oraz zmianą ich gęstości związana właśnie z promieniem krzywizny.

Ostatni z omawianych artykułów, **A4** (*Impact of Confinement on the Dynamics and H-Bonding Pattern in Low-Molecular Weight Poly(propylene glycols)*). *Journal of Physical Chemistry C* 2020, 124, 17607-17621; autorzy: *A. Talik, M. Tarnacka, M. Geppert-Rybczyńska, B. Hachula, K. Kaminski, M. Paluch*), omawia analizę wpływu dwu-wymiarowego ograniczenia przestrzennego na specyficzne oddziaływania wodorowe a także na supramolekularne struktury o różnej architekturze na przykładzie wybranych monohidroksy alkoholi. W tym celu autorka badała zachowanie monohidroksy alkoholi o różnej lokalizacji grup hydroksylowych: 2-etylo-1-heksanolu, 2-etylo-1-butanolu i 5-metylo-3-heptanolu w dwóch rodzajach matryc (porowaty tlenek aluminium o 10 nm porach oraz krzemionka nanoporowata o 4nm kanałach) o dwóch typach powierzchni (hydrofilowej i hydrofobowej). Przypuszczam, że tak zaplanowany eksperyment nie budzi żadnych moich zastrzeżeń i według mnie, pozwoli odpowiedzieć na podstawowe pytania dotyczące oddziaływań alkohol-matryca.

Dzięki występowaniu relaksacji Debyowskiej w monohidroksy alkoholach, badania dielektryczne są tu niezwykle precyzyjnym narzędziem do określenia dynamiki układów



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

ograniczonych przestrzennie tworzonych z tych związków. Takie badanie zastosowała również autorka, wspierając go silnie spektroskopią wibracyjną w podczerwieni.

Autorka zaobserwowała inne zachowanie alkoholi pierwszo i drugorzędowych. Dla 5-metylo-3-heptanolu nie zaobserwowano różnic w relaksacji Deby'a pomiędzy materiałami objętościowymi a ograniczonymi przestrzennie. Nie było też różnic dla matryc silanowanych i natiwnych. Wpływ ograniczeń przestrzennych był znacznie silniejszy dla alkoholi pierwszorzędowych. W tym przypadku w pełni zgadzam się z wnioskami wysnutymi przez autorkę i uważam jej interpretację za całkowicie poprawną.

Przechodząc do oceny osiągnięć doktorantki, zaznaczyć muszę, że jest ona raczej formalnością. Jej wkład w naukę, bowiem, został już oceniony przez recenzentów publikacji wchodzących w skład niniejszej rozprawy. Pięć autorskich publikacji naukowych w prestiżowych czasopismach naukowych mówi sam za siebie, i mogę tylko potwierdzić istotny wkład autorki w naukę. Dlatego też, proszę o potraktowanie moich poniższych uwag jedynie jako konstruktywną krytykę i sugestię do rozwinięcia pewnych wątków naukowych, nie negowanie osiągnięć autorki. Poniżej znajdują się kwestie, do których chciałbym aby autorka się odniosła.

1. Moje pierwsze pytanie dotyczy użytych membran z tlenku aluminium. Jaka była ich struktura? Czy pory były uporządkowane? Jaki był stopień porowatości matrycy?
2. Interesuje mnie też procedura preparatyki próbek: jaki cel miało trzymanie próbek pod próżnią przez 24 godziny? Ważniejszą informacją byłaby wysokość słupa polimeru nad próbka w czasie procesu, od tego zależy bowiem „jakość” wypełnienia porów, to znaczy, czy oprócz polimeru wewnątrz kanałów znajdują się bąble powietrza. Czy autorka sprawdzała skuteczność wypełnienia porów?
3. W pracy A1 wykresy przedstawiono zależności czasów relaksacji od temperatury: różnice pomiędzy niemodyfikowanym PPG a PPG z terminalnymi grupami NH_2 są praktycznie niezauważalne. Od tego schematu odbiega PPG z grupami metylowymi. Czy autorka brała od uwagę różnicę polarności grup OH , NH_2 , i O-CH_3 ?
4. W tej samej pracy, oraz pozostałych dokonano pomiaru kąta zwilżenia: jak przeprowadzono badanie w praktyce? W artykule widnieje opis: *the contact angle of each material deposited on the aluminum oxide...* Czy chodziło o matryce AAO



wypełnione polimerem, czy też polimer został nałożonego na powierzchnię litej płytki z tlenku aluminium? Chcę to doprecyzować, ponieważ nie wynika to bezpośrednio z części „Materials and Methods” artykułu.

5. Kolejne moje pytanie dotyczy sposobu czyszczenia powierzchni po wypełnieniu porów AAO polimerem. Czy autorka jest pewna, że przetarcie powierzchni chusteczką jest ku temu wystarczające? Glikol polipropylenowy, jak i większość badanych przez nią polimerów są lepкими płynami, czy nie ma zatem niebezpieczeństwa pozostawiania jego warstwy na powierzchni AAO? Efekt ten może dawać dodatkową, niedeterministyczną składową wyników otrzymanych przy użyciu spektroskopii dielektrycznej. Dodatkowo, aspekt ten może mieć duże znaczenie przy pomiarze kąta zwilżenia. Zakładając bowiem idealne wypełnienie wnętrza porów polimerem, zmierzona wartość będzie wypadkową oddziaływań wody z PPG oraz z powierzchnią matrycy AAO. Przy jednak założeniu, że warstwa PPG pozostaje na powierzchni matrycy, pomiar WCA odnosi się jedynie do polimeru. Zakładając jednakową preparatykę próbek, wynik taki nie jest błędny, należy jednak przeanalizować taką możliwość.
6. Moja następna uwaga dotyczy samych matryc porowatych z tlenku glinu. W publikacji A1 autorka bada matryce o porach 18 nanometrowych. Takie materiały są przygotowywane z użyciem kwasu siarkowego. Powszechna bolączką takich materiałów są pozostałości siarki wewnątrz porów, kwas siarkowy jest bowiem bardzo trudny do neutralizacji. Czy autorka w jakiś sposób sprawdzała zanieczyszczenie matryc siarką i czy podjęła próby ich wyeliminowania? Podobnie sprawa ma się z matrycami o porach 150 nm. Tutaj mamy do czynienia z powszechnym zanieczyszczeniem fosforem. Czy doktorantka rozważała wpływ takich zanieczyszczeń powierzchni na otrzymane wyniki? Jedynie bowiem matryce otrzymywane w kwasie szczawiowym mają względnie czystą powierzchnie wewnętrzną porów.

Dalsze moje uwagi mają charakter jedynie informacyjny.

1. W pierwszym zdaniu wstępu trafniejsze tłumaczenie brzmiałoby: „tworzenie i wykorzystywanie struktur, urządzeń i systemów o nowych właściwościach i funkcjach będących rezultatem ich niewielkich rozmiarów”



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

2. Zdanie: „znalazły one szerokie zastosowanie w przemyśle m.in. jako nośniki leków, nanodrut...” Nanodrutę są formą kształtu materii, która jako taka może znaleźć zastosowanie, nie przykładem zastosowania
3. Zdanie: Szkło wykazuje makroskopijne właściwości. Autorce chodziło raczej o własności makroskopowe, makroskopijne mogą być raczej wymiary.
4. Ostatnie zdanie na stronie 5 wydaje się być niedokończone: jest to zdanie przeciwstawnie złożone, jednak bez drugiego członu, którym wydaje się kolejne zdanie pojedyncze.
5. We wstępie zabrakło mi omówienia teorii i równań Havriliaka-Neamięgo, które są podstawą analizy spektroskopii dielektrycznej.
6. W sekcji „omówienie wyników” zabrakło mi przedstawienia wyników BDS na wykresie trójwymiarowym. Zapewne, dla specjalisty w zakresie spektroskopii dielektrycznej, odczytanie zestawu wykresów $\epsilon''=f(\omega)$ nie stanowi żadnego problemu. Jednakże przedstawienie tego na wykresie trójwymiarowym, gdzie trzecim wymiarem byłaby temperatura znacznie ułatwiłoby odbiór wyników, zwłaszcza osobom nie będącym specjalistami w dziedzinie.

Naturalnie, powyższe uwagi nie zmieniają mojej opinii o pracy doktorantki, którą uważam za niezwykle wartościową. Co więcej, w przypadku udanej obrony, będę wnioskował o przyznanie autorce wyróżnienia za przygotowaną rozprawę.

Reasumując, stwierdzam że rozprawa spełnia wymogi ustawy o stopniach i tytule naukowym stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr Agnieszki Talik do publicznej obrony przed Radą Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

