

Warszawa, 31 maja 2024 r.

dr hab. inż. Jerzy Antonowicz, prof. uczelni
Politechnika Warszawska
Wydział Fizyki
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa
e-mail: jerzy.antonowicz@pw.edu.pl
tel.: 22 234 8227, 22 234 5839

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr Joanny Grelskiej pt.:

Wpływ budowy molekularnej oraz warunków termodynamicznych na strukturę supramolekularną alkoholi monohydroksylowych

Praca doktorska Pani mgr Joanny Grelskiej dotyczy nanostruktur supermolekularnych i procesów asocjacji molekuł prowadzących do ich powstawania. Autorka skupiła się na alkoholach monohydroksylowych, które posłużyły w jej dociekaniach jako modelowe układy asocjujące przez wiązanie wodorowe. Badane alkohole różniły się długością łańcucha alkilowego, rodzajem pierścienia węglowego lub umiejscowieniem grupy hydroksylowej, co umożliwiło zbadanie wpływu tych cech na charakterystykę procesu asocjacji. Jako narzędzie badawcze do określenia struktury atomowej badanych układów, Doktorantka wykorzystwała dyfrakcję promieni rentgenowskich. Uzyskane w ten sposób wyniki eksperymentalne pozwoliły na wyznaczenie czynnika struktury oraz funkcji rozkładu par badanych układów. Rezultaty eksperymentalne zostały wsparte symulacjami komputerowymi metodą dynamiki molekularnej, które wykazały bardzo dobrą zgodność z wynikami pomiarów. Pozwoliło to Autorce na przeprowadzenie wnikliwych analiz procesów asocjacji zachodzących w alkoholach o różnej budowie molekularnej oraz w różnych warunkach termodynamicznych. Wyniki tych analiz zostały opisane w czterech publikacjach naukowych, które stanowią podstawę pracy doktorskiej.

Przedłożona do recenzji rozprawa nosi tytuł „Wpływ budowy molekularnej oraz warunków termodynamicznych na strukturę supramolekularną alkoholi monohydroksylowych”. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Sebastian Pawlus z Instytutu Fizyki im. Augusta Chełkowskiego Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, a promotorem pomocniczym dr inż. Karolina Jurkiewicz z tegoż samego Instytutu. Licząca 94 strony praca napisana jest w języku polskim i składa się z trzech zasadniczych części: wstępu, wyników i dyskusji oraz publikacji naukowych stanowiących podstawę pracy

wraz z informacjami uzupełniającymi (*Supporting Information*) i oświadczeniami współautorów. Pracę kończy opis aktywności naukowej Doktorantki, w tym wykaz wystąpień konferencyjnych, lista publikacji niepowiązanych z tematyką pracy doktorskiej oraz spis literatury.

Rozdział I (Wstęp) przedstawia motywację do podjęcia tematyki pracy oraz nakreśla obecny stan wiedzy na temat procesu asocjacji molekuł alkoholi i istniejące w nim luki, których wypełnienia podjęła się Pani mgr Joanna Grelska. Doktorantka przedstawia cztery zasadnicze problemy badawcze które porusza w pracy:

- jaki wpływ ma struktura cząsteczki: długość łańcucha alkilowego, lokalizacja grupy hydroksylowej, zawada steryczna w postaci pierścienia węglowego, aromatyczność pierścienia, na proces asocjacji molekuł wybranych etanoli, butanoli i heksanoli, i morfologię klastrów supramolekularnych, a także czas życia wiązań wodorowych;
- jakie są różnice w uporządkowaniu supramolekularnym oraz występowaniu w układzie asocjatów związanych wiązaniami wodorowymi a tworzonym przy udziale innych oddziaływań międzycząsteczkowych;
- jaki wpływ mają warunki termodynamiczne (temperatura, ciśnienie) na morfologię, architekturę, stopień uporządkowania, ilość i stabilność asocjatów molekularnych;
- jaki wpływ ma wysokie ciśnienie na konformacje molekuł badanych układów i, w rezultacie, na strukturę klastrów supramolekularnych.

Autorka wymienia następnie publikacje będące podstawą pracy (obejmujące lata 2021-2024, prace P1 – P4) oraz prace związane z tematyką doktoratu, lecz niestanowiące zasadniczej części rozprawy (obejmujące lata 2020-2023, prace R1 – R9). Należy podkreślić, że w pracach P1, P2 i P4 Pani mgr Joanna Grelska figuruje jako pierwszy autor oraz autor korespondujący. W pracy P3 (komentarzu do wcześniej opublikowanej pracy innych autorów) Doktorantka jest jedynym autorem. Prace te zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku „*impact factor*”, takich jak *The Journal of Physical Chemistry B* (P1), *Physical Review E* (P2), *Physical Chemistry Chemical Physics* (P3), oraz *The Journal of Physical Chemistry Letters* (P4), co świadczy o aktualności tematyki rozprawy i zainteresowaniu międzynarodowego środowiska naukowego badaniami prowadzonymi przez Doktorantkę. Wystąpienia konferencyjne Pani mgr Joanny Grelskiej, w tym zaproszony referat na międzynarodowej konferencji *9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems* w 2023 roku, potwierdzają wysoki poziom prowadzonych przez nią badań. Badania te były finansowane w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki (projekt OPUS

pt. „Wysokociśnieniowe badania spektroskopowe i dyfrakcyjne jako klucz do zrozumienia osobliwego zachowania asocjujących cieczy z wiązaniami wodorowym i oddziaływaniami van der Waalsa”). Pomiary synchrotronowe, które wykonywała Doktorantka, były prowadzone w międzynarodowych ośrodkach synchrotronowych, takich jak ESRF we Francji oraz APS w Stanach Zjednoczonych.

W dalszej części Rozdziału I Autorka omawia badane substancje, tj. alkohole monohydroksylowe o różnej budowie cząsteczki oraz zastosowaną metodę eksperymentalną – szerokokątową dyfrakcję rentgenowską. Kolejna część zawiera zwięzły opis zasady pomiaru dyfrakcyjnego, wyjaśnienie związku między czynnikiem struktury a funkcją rozkładu par oraz omówienie różnic w dyfraktogramach kryształu, cieczy oraz cieczy asocjujących. Przedstawiono tu również sposób przeprowadzania dyfrakcyjnych pomiarów wysokociśnieniowych z wykorzystaniem kowadeł diamentowych. Ostatnia część rozdziału I zawiera opis symulacji komputerowych metodą dynamiki molekularnej, które posłużyły Autorce do obliczenia teoretycznego czynnika struktury badanych układów i porównania ich z wynikami pomiaru oraz do przeprowadzenia szczegółowej analizy strukturalnej, tj. rozkładu klastrów, identyfikacji wiązań kowalencyjnych i wodorowych oraz określenia czasu życia tych ostatnich. Pierwszy rozdział pracy jest zwięzły (ma 14 stron) i zawiera wszystkie kluczowe informacje niezbędne do zaznajomienia się z motywacją dla podjęcia tematyki, oceny dorobku naukowego Autorki, jak również do zapoznania się z głównymi cechami badanych układów oraz zastosowanymi narzędziami badawczymi.

Rozdział II (Wyniki i dyskusja) pełni funkcję przewodnika po publikacjach naukowych zamieszczonych w Rozdziale III. Rozdział II podzielono na pięć części, z których cztery pierwsze odpowiadają czterem publikacjom będącym podstawą pracy, a piąta, ostatnia, jest podsumowaniem całości uzyskanych wyników. Omawiając poszczególne prace w Rozdziale II, Doktorantka odwołuje się do konkretnych rysunków zawartych w pracach zamieszczonych w Rozdziale III, tak więc zapoznanie się z wynikami pracy wymaga jednoczesnej lektury obu wymienionych rozdziałów.

Autorka zaczyna od przedstawienia publikacji P1 dotyczącej wpływu budowy molekularnej na proces asocjacji. Omawia w niej szczegółowo wpływ położenia grupy hydroksylowej w molekułe na proces asocjacji w izomerach butanolu oraz ich odpowiednikach fenyłowych. Wystąpienie asocjacji manifestuje się w czynniku struktury istnieniem „prepiku”, czyli dodatkowego maksimum dla kątów niższych niż główne „halo” dyfrakcyjne. Przedstawione wyniki wskazują, że „prepik” jest bardziej wyraźny w serii butanoli niż w serii ich fenyłowych

odpowiedników. W celu wyjaśnienia tych różnic Autorka sięga do analizy cząstkowych czynników struktury obliczonych na podstawie wyników symulacji. Ponieważ główny wkład do „prepiku” dają korelacje OO oraz CO, różnice w znaku tych korelacji dla izomerów butanolu i ich fenylowych odpowiedników powodują różnice w natężeniu „prepiku”. Korelacje OO Doktorantka utożsamiała z uporządkowaniem klastrów cząsteczek związanych wodorowo, a następnie, wykorzystując dane z symulacji, wyznaczyła rozkłady klastrów związanych wodorowo. Rozkłady te uwidaczniają różnice w sposobie agregacji w dwóch badanych grupach substancji. Analizę konformacji Autorka przeprowadziła w oparciu o obliczone rozkłady kątów walencyjnych cząsteczek. Analiza ta uwidoczniała związek pomiędzy budową izomeru, wynikającą z niej zdolnością do tworzenia różnych konformacji, a sposobem jego asocjacji. W uzyskanych wynikach Autorka zaobserwowała specyficzny rodzaj organizacji molekuł, w którym udział biorą pierścienie fenyłowe, określane w literaturze jako agregacja π - π . Występowaniu tego typu agregacji Doktorantka przypisuje mniejszą ilość molekuł związanych wodorowo w związkach fenylowych w porównaniu z butanolami.

Druga publikacja (P2) dotyczy wymienionego powyżej mechanizmu agregacji π - π i skupia się na alkoholach posiadających cykliczny alifatyczny pierścień węglowy, który charakteryzuje się giętkością, umożliwiając tworzenie różnych konformacji, oraz na ich fenylowych odpowiednikach z sztywnym aromatycznym pierścieniem, który może być źródłem oddziaływań π - π oraz oddziaływań OH- π między grupą hydroksylową a pierścieniem aromatycznym. W pracy tej Autorka stwierdza, że w porównaniu do ich fenylowych odpowiedników, alkohole cykliczne wykazują bardziej intensywny „prepik” oraz „halo” dyfrakcyjne o mniejszej szerokości połówkowej, co wyjaśnia mniejszym rozrzutem odległości międzycząsteczkowych w tej grupie substancji. W celu określenia struktury supermolekularnej badanych alkoholi, Autorka odwołała się do wyników symulacji i dokonała klasyfikacji klastrów, dzieląc je na trzy kategorie: grupy cząsteczek związanych wiązaniem wodorowym, układy pierścieni węglowych będące świadectwem agregacji π - π oraz grupy cząsteczek tworzące się za pośrednictwem wiązań OH- π . Następnie określiła udziały poszczególnych kategorii klastrów dla alkoholi cyklicznych i ich fenylowych odpowiedników. W przypadku klastrów wykazujących agregację π - π , Autorka stwierdziła ich większy udział w przypadku alkoholi fenylowych. Alkohole te wykazały też większy udział agregatów tworzonych przez wiązanie OH- π , co potwierdzają wyniki analizy metodą spektroskopii w podczerwieni. W pracy P2 Doktorantka przeprowadziła również szczegółową analizę rozmiaru i sposobu uporządkowania sąsiednich molekuł. Istotnym wnioskiem z tej analizy jest obserwacja większego uporządkowania molekuł w przypadku alkoholi cyklicznych oraz podobieństwa w

organizacji cząsteczek alkoholi o tej samej pozycji grupy OH. Autorka zauważa, że wyniki symulacji komputerowych można powiązać z eksperymentalnymi rezultatami pomiarów metodą spektroskopii dielektrycznej, w szczególności ze współczynnikiem Kirkwooda. Współczynnik ten jest wyższy dla układów, w których w wynikach symulacji zaobserwowano dominujące równoległe układanie się cząsteczek wzdłuż łańcuchów wiązań wodorowych. Głównym wnioskiem płynącym z pracy P2 jest obserwacja, że pomimo podobnej budowy cząsteczki, struktura supermolekularna alkoholi fenylowych jest bardziej niejednorodna niż alkoholi cyklicznych, a źródłem tej niejednorodności jest dodatkowy mechanizm agregacji (π - π) wynikający z aromatyczności pierścienia.

W pracy P3 Autorka koncentruje się na zagadnieniu czasu życia wiązań wodorowych. Praca ta jest komentarzem do wcześniej opublikowanego artykułu, którego autorzy przedstawili tezę o istnieniu uniwersalnego rozkładu czasów życia wiązań wodorowych w prostych alkoholach monohydroksylowych. Doktorantka wykorzystwała metodologię zaproponowaną przez autorów omawianej pracy do analizy rozkładu czasów życia w dwóch parach związków o różnych (liniowych i cyklicznych) dominujących rodzajach agregacji. Analizując zmiany w położeniu maksimum rozkładu, Autorka dochodzi do wniosku, że topologia klastrów związanych wodorowo jest powiązana z pierwszym (odpowiadającym najkrótszym czasem życia) maksimum rozkładu. Zauważa również, że czas życia wiązania wodorowego jest większy w przypadku klastrów cyklicznych niż dla klastrów liniowych.

Ostatnia z publikacji będących podstawą pracy doktorskiej Pani mgr Joanny Grelskiej (P4) dotyczy wpływu warunków termodynamicznych (temperatury i ciśnienia) na proces powstawania struktur supermolekularnych, skupiając się na dwóch heksanolach wykazujących tendencje do tworzenia różnych typów klastrów. W pracy P4 Autorka wykorzystuje wyniki wysokociśnieniowych pomiarów dyfrakcyjnych z użyciem wiązki promieniowania synchrotronowego oraz rezultaty symulacji komputerowych do określenia sposobu i mechanizmu agregacji molekuł w różnych warunkach termodynamicznych. Analizując szczegółowo architekturę klastrów supermolekularnych, Doktorantka zauważa wzrost liczby niezwiązanych w klastry molekuł wraz z rosnącą temperaturą oraz wzmożoną ich agregację w wysokim ciśnieniu. Różnorodność architektury supermolekularnej badanych alkoholi jest przyczyną stwierdzonej przez Autorkę intrygującej możliwości wystąpienia stanów o tej samej gęstości, lecz występujących w różnych warunkach termodynamicznych. Główną konkluzją przedstawionych w pracy P4 badań jest stwierdzenie, że podczas gdy wysoka temperatura ma

destrukcyjny wpływ na wiązania wodorowe, wysokie ciśnienie sprzyja procesowi agregacji, jednocześnie modyfikując architekturę klastrów supermolekularnych.

Podsumowując w końcowym fragmencie Rozdziału II wyniki badań przedstawionych w pracach P1-P4, Autorka przywołuje główne płynące z nich wnioski, podkreślając oryginalność swoich wyników oraz ich znaczenie w kontekście poznania fundamentalnych praw dotyczących oddziaływań międzycząsteczkowych. Ponadto, dostrzega możliwość wykorzystania wyników uzyskanych w ramach swojej pracy doktorskiej w badaniach procesów asocjacji bardziej skomplikowanych układów molekularnych. W ostatniej części rozdziału III, zawierającej omawiane wcześniej publikacje, Autorka zamieściła stosowne oświadczenia współautorów, precyzyjnie określające ich wkład w powstanie artykułów. Pracę kończy syntetyczny opis aktywności naukowej Doktorantki oraz spis literatury.

Praca doktorska mgr Joanny Grelskiej jest starannie przygotowana, napisana precyzyjnym i przystępnym dla czytelnika językiem, a jej struktura jest klarowna, co pozwala na szybkie i dokładne zapoznanie się z wynikami dociekań naukowych Doktorantki. Należy również bardzo wysoko ocenić wartość merytoryczną i poziom naukowy przedstawionych w pracach P1-P4 badań, co potwierdza wysoka ranga czasopism, w jakich zostały opublikowane. W mojej opinii, wybór metodyki badawczej przez Autorkę (dyfrakcja rentgenowska i symulacje metodami dynamiki molekularnej) jest niezwykle trafny, ponieważ pozwolił on na pokonanie fundamentalnego ograniczenia wynikającego z niejednoznaczności czynnika struktury, będącego wynikiem pomiaru dyfrakcyjnego. Uzyskanie bardzo dobrej zgodności pomiędzy obliczonym z konfiguracji dynamiki molekularnej, a zmierzonym czynnikiem struktury pozwoliło na przeprowadzenie wnikliwej i wielokierunkowej analizy struktury klastrów oraz na wyciągnięcie szczegółowych wniosków na temat mechanizmów asocjacji i struktury supermolekularnej badanych alkoholi monohydroksylowych.

Lektura przedstawionej do recenzji pracy nasunęła mi kilka pytań dotyczących poruszanych zagadnień. Pytania te wymieniam poniżej, a Autorkę uprzejmie proszę o udzielenie na nie odpowiedzi.

- Na ile arbitralny jest wybór takich, a nie innych kryteriów identyfikacji wiązania wodorowego i jak zmiana tych kryteriów wpłynęłaby na główne wnioski pracy?
- Czy w przypadku pomiarów synchrotronowych Autorka wzięła pod uwagę możliwość wpływu naświetlania intensywną wiązką rentgenowską na proces asocjacji w badanych układach?

- W podsumowaniu swojej pracy, Autorka wspomina o możliwych wykorzystania uzyskanych wyników dla zrozumienia procesów asocjacji w bardziej skomplikowanych niż alkohole monohydroksylowe układach molekularnych. Czy takie implikacje Autorka dostrzega również dla układów prostszych, takich jak np. woda?

Chociaż, jak wspomniano wyżej, praca jest przygotowana starannie, można doszukać się w niej kilku drobnych mankamentów językowych wynikających głównie z nadużywania zapożyczeń z języka angielskiego. Autorka używa np. określenia „referencje” w odniesieniu do spisu literatury lub zwrotu „figury”, kiedy odwołuje się do rysunków. Niektóre sformułowania, takie jak np. „odpowiedź agregacji” choć zasadniczo zrozumiałe, w języku polskim brzmią niezręcznie. W pracy nie stwierdziłem żadnych istotnych nieścisłości merytorycznych. Jedyną moją wątpliwość wzbudza określenie „faza szklista” (str. 15), które, choć spotykane w literaturze, jest niepoprawne. Moje kwestionowanie tego określenia wynika z faktu, iż szkło nie jest fazą w sensie termodynamicznym, lecz zamrożonym konfiguracyjnie, niekryształicznym stanem układu osiąganym podczas chłodzenia cieczy. Pragnę jednak podkreślić, że wymienione powyżej mankamenty nie umniejszają bardzo wysokiej wartości naukowej pracy i nie zmieniają mojej zdecydowanie pozytywnej opinii o rozprawie.

W podsumowaniu swojej recenzji pragnę stwierdzić, że rozprawa doktorska Pani mgr Joanny Grelskiej zawiera wiele ważnych, oryginalnych i uzyskanych nowatorskimi metodami rezultatów dotyczących aktualnej tematyki naukowej. **Nie mam najmniejszych wątpliwości, że praca spełnia wszystkie wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę do Rady Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie Pani mgr Joanny Grelskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową, jak również rangę publikacji będących podstawą pracy, z pełnym przekonaniem wnoszę do Rady Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o wyróżnienie rozprawy.



dr hab. inż. Jerzy Antonowicz