



dr hab. Mirosław Gałazka, prof. IFJ PAN

Kraków, dn. 3 czerwca 2024 r.

Zakład Badań Strukturalnych (NZ31)

Oddział Fizyki Materii Skondensowane (NO3)

Instytut Fizyki Jądrowej

im. H. Niewodniczańskiego

Polskiej Akademii Nauk,

ul. E. Radzikowskiego 152,

31-342 Kraków

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Joanny Grelskiej
z tytułem „Wpływ budowy molekularnej oraz warunków termodynamicznych
na strukturę supramolekularną alkoholi monohydroksylowych”**

Rozprawa doktorska zatytułowana „Wpływ budowy molekularnej oraz warunków termodynamicznych na strukturę supramolekularną alkoholi monohydroksylowych” przedstawiona przez mgr Joannę Grelską została przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. Sebastiana Pawlusa oraz Pani promotor pomocniczej – mgr inż. Karoliny Jurkiewicz, w Instytucie Fizyki, Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Ma formę autoreferatu wraz z cyklem powiązanych tematycznie czterech artykułów publikowanych w czasopismach z bazy JCR (*Journal Citation Report*) oraz znajdujących się na liście wykazu czasopism naukowych oraz recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych Ministra Nauki z dnia 5 stycznia 2024 r. (w skrócie „lista czasopism naukowych”).

Informacje ogólne

Autoreferat składa się z trzech rozdziałów oraz szeregu podrozdziałów. Autoreferat otwierają *Podziękowania* i *Streszczenie* (w języku polskim). Rozdział *I. Wstęp* zawiera pięć



podrozdziałów (od A do E), w których mgr Joanna Grelska krótko scharakteryzowała ciecze asocjujące, alkohole monohydroksylowe oraz przedstawiła motywacje swoich badań (podrozdział A. *Motywacja*). Poruszone zagadnienia badawcze, między innymi, wpływ długości łańcucha alkilowego, lokalizacja grupy hydroksylowej czy obecność pierścienia (fenyłowego albo cyklicznego) oraz wpływ podstawowych zewnętrznych czynników termodynamicznych, takich jak temperatura czy ciśnienie, na charakter tworzonych w związkach klastrów zostały przedstawione w podrozdziale B. *Dokonania naukowe*. Podrozdział ten zawiera także listę publikacji załączonych jako cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych:

- [P1] J. Grelska, K. Jurkiewicz, A. Burian, S. Pawlus, „*Supramolecular structure of phenyl derivatives of butanol isomers*”, J. Phys. Chem. B **126** (2022) 3563 (wraz z Materiałami Pomocniczymi – *Supporting Information*), w którym Pani mgr J. Grelska jest pierwszym autorem oraz współautorem korespondencyjnym (wraz z Panią promotorem pomocniczą). Czasopismo znajduje się na liście wykazu czasopism naukowych i ma 140 pkt. oraz czynnik wpływu (*Impact Factor*) 3,3.
- [P2] J. Grelska, K. Jurkiewicz, A. Nowok, S. Pawlus, „*Computer simulations as an effective way to distinguish supramolecular nanostructure in cyclic and phenyl alcohols*”, Phys. Rev. E, **108** (2023) 024603 (wraz z Materiałami Pomocniczymi – *Supporting Information*), w którym Pani mgr J. Grelska jest pierwszym autorem oraz współautorem korespondencyjnym (wraz z Panią promotorem pomocniczą). Czasopismo znajduje się na liście wykazu czasopism naukowych i ma 140 pkt. oraz czynnik wpływu 2,4.
- [P3] J. Grelska, „*Comment on „Universal features in the lifetime distribution of clusters in hydrogen-bonding liquids” by I. Jukić, M. Požar, B. Lovrinčević and A. Perera*”, Phys. Chem. Chem. Phys., 2021, 23, 19537”, Phys. Chem. Chem. Phys. **26** (2024) 5713, w którym pani mgr J. Grelska jest jedynym autorem. Czasopismo znajduje się na liście wykazu czasopism naukowych i ma 100 pkt. oraz czynnik wpływu 3,3.
- [P4] J. Grelska, L. Temleitner, C. Park, K. Jurkiewicz, S. Pawlus, „*High-pressure and temperature effects on the clustering ability of monohydroxy alcohols*”, J. Phys. Chem. Lett. **15** (2024) 3118 (wraz z Materiałami Pomocniczymi – *Supporting Information*), w którym Pani mgr J. Grelska jest pierwszym autorem oraz współautorem korespondencyjnym (wraz z Panią promotorem pomocniczą). Czasopismo znajduje się na liście wykazu czasopism naukowych i ma 200 pkt. oraz czynnik wpływu 5,7.



Pani mgr J. Grelska wykonała pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) w temperaturze pokojowej, przeprowadziła symulacje dynamiki molekularnej oraz analizy wyników oraz przygotowała manuskrypty do publikacji. Dodatkowo w [P4] przeprowadziła pomiary XRD w warunkach zmiennej temperatury i ciśnienia oraz współpracowała przy tworzeniu programu komputerowego. Ponadto podrozdział I.B zawiera listę artykułów naukowych powiązanych tematycznie z rozprawą doktorską, w których mgr. J. Grelska jest współautorem. Jest to lista dziewięciu wieloautorskich artykułów (od 7 do 12 współautorów), w których Doktorantka jest przynajmniej na drugim miejscu na liście współautorów.

Pani mgr J. Grelska zaprezentowała wynik badań i symulacji dynamiki molekularnej na pięciu konferencjach międzynarodowych (dwa razy prezentacja plakatu konferencyjnego, trzy wystąpienia ustne, w tym jedno na zaproszenie). Co więcej, Doktorantka uczestniczyła w realizacji projektu NCN. Badania synchrotronowe były przeprowadzone w ośrodkach badawczych ESRF (Europejskim Centrum Synchrotronowym), Francja, oraz *Argonne National Laboratory*, USA. Doktorantka odbyła staże naukowe w grupach badawczych HPCAT (*High Pressure Collaborative Access Team*), *Argonne National Laboratory*, USA, oraz *Liquid Structure Research Group*, *Wigner Research Centre for Physics*, Węgry.

Podrozdział *C. Badane substancje* zawiera wykaz czternastu alkoholi monohydroksylowych (dalej w recenzji nazywanych także monoalkoholami) posiadających pojedynczą grupę hydroksylową w molekułe (w różnym położeniu) oraz różną budowę molekularną (proste łańcuchy węglowodorowe, molekuly prawie globularne, molekuly zawierające pierścień fenyłowy czy pierścień cykliczny) – poszczególne związki zostaną podane podczas omawiania autoreferatu i publikacji naukowych. Podrozdziały *D. Metody doświadczalne* i *E. Symulacje komputerowe* opisuje zastosowane metody XRD wraz z opisem teoretycznym oraz opis pakietu GROMACS użytego do symulacji dynamiki molekularnej.

Ocena formalna i merytoryczna rozprawy

Rozdział *II. Wyniki i dyskusja* zawiera pięć podrozdziałów (od A do E). Podrozdział *A. Wpływ budowy molekularnej na proces asocjacji* opisuje wyniki zaprezentowane w artykule [P1]. W pracy [P1] opisano wpływ budowy molekularnej na proces asocjacji. Jako materiał doświadczalny użyto izomerów butanolu – n-butanolu (butan-1-ol), izobutanolu (2-metylopropan-1-ol), sec-butanolu (butan-2-ol) i tert-butanolu (2-metylopropan-2-ol), oraz ich



odpowiedników fenylowych – 4-fenylobutan-1-ol, 3-fenylo-2-metylopropan-1-ol, 4-fenylobutan-2-ol, 1-fenylo-2-metylopropan-2-ol. W pracy przedyskutowano wyniki pomiarów szerokokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, wykonanych w temperaturze pokojowej (tj. ok. 293 K, z wyjątkiem 1-fenylo-2-metylopropan-2-olu dla którego wykonano pomiary w temperaturze 297 K), zestawione z symulacjami dynamiki molekularnej (z wykorzystaniem pakietu GROMACS, wersja 2020, z zespołem NVT, dla 2000 molekuł, z czasem symulacji 2 ns). W pracy pokazano, że charakterystyczny „prepik” (ang. *prepeak*) obecny na zależności czynnika strukturalnego S od wektora Q jest wyraźny dla izomerów butanoli, natomiast przyjmuje wartości bliskie zero dla ich odpowiedników fenylowych. W tym celu wyznaczono cząstkowe czynniki struktury dla korelacji C-C, C-O, C-H, O-O, O-H, H-H oraz pokazano, że największy wpływ na wartość natężenia prepiku mają korelacje O-O i C-O, a te ostatnie przyjmują wartości ujemne dla związków z pierścieniem fenylowym, co ostatecznie, z dodatnimi wartościami cząstkowych czynników korelacji O-O, daje wartość bliską zero dla tych związków. Korelacje funkcji O-O utożsamiać należy z porządkiem wynikającym z klastrów obecnych w omawianych związkach, a połączonych wiązaniami wodorowymi $\text{OH}\cdots\text{O}$. Dodatkowo pokazano, że izomery butanolu mają w swojej budowie od około 1,5% do około 3% molekuł niezaangażowanych w wiązania wodorowe oraz tworzą klastry przeważnie liniowe (dla butan-1-olu) lub o kształcie kolistym (nazywanych także cyklicznymi, pierścieniowymi albo zamkniętymi, dla tert-butanolu), które utworzone są, odpowiednio, od średnio szesnastu do średnio siedmiu molekuł. Także zostało wykazane, że alkohole zawierające pierścień fenyłowy, omawiane w tymże artykule, cechują się mniejszymi klastrami – średnio od około 3 do 5 molekuł w klastrze, formującymi klastry typu Y bądź poprzez oddziaływania $\pi\cdots\pi$ (między pierścieniami fenyłowymi) lub $\text{OH}\cdots\pi$. Tutaj autorzy postawili hipotezę istnienia tych dwóch ostatnich typów oddziaływań, która nie wynika ściśle z modelu/symulacji ale została zauważona w wyznaczonych strukturach (Rys. 6 w pracy [P1]) i pojawiające się lokalnie jako dimery lub trimery. Co więcej, zostało wykazane, że od około 11% do 24% molekuł z pierścieniem fenylowym nie formuje żadnego rodzaju klastrów. Należy także dodać, że w Materiałach Dodatkowych do publikacji [P1] (*Supporting Information*) pokazano wyniki otrzymane dla 16000 molekuł izobutanolu (z czasem symulacji 2 ns) oraz dla 2000 molekuł izobutanolu (z dłuższym czasem symulacji, tj. 10 ns). Tutaj zabrakło dokładnego porównania wyników symulacji (wykazania różnic bądź braku jakichkolwiek różnic).



Po lekturze tego podrozdziału oraz publikacji [P1] nasuwają się następujące sugestie i pytania:

(i) Do wyznaczonych wartości średniej ilości molekuł formujących klastry można było dodać wartość odchylenia standardowego. (ii) Czy zwiększając liczbę molekuł w symulacjach komputerowych dla bardziej globularnego izomery propanolu (tert-butanolu), czy dowolnego propanolu z pierścieniem fenyłowym, otrzyma się podobne wyniki jak dla tych pokazanych w pracy [P1]? (iii) Czy liczba molekuł zaangażowana w tworzenie klastrów (liniowych czy pierścieniowych) zależy od warunków początkowych (ułożenia molekuł dla czasu $t = 0$ s)? W pracy, ani w autoreferacie, nie zostało to przedyskutowane. Oczywiście zależy ona od warunków zdefiniowanych w pojęciu ‘klaster’ (w pracy [P1] przyjęto, że dotyczy, między innymi, molekuł tworzących wiązanie wodorowe dla których odległość pomiędzy atomami tlenu nie jest większa niż $3,5\text{\AA}$). W porównaniu do wyników symulacji innych autorów zabrakło informacji o ograniczeniach nałożonych na odległości między atomami tlenu, czy kątach OH-O, użytych przez innych autorów, w nawiązaniu do formowanych klastrów.

Podrozdział B. *Agregacja związków z pierścieniem fenyłowym* opisuje wyniki zaprezentowane w artykule [P2]. W pracy [P2] wykazany został wpływ rodzaju pierścienia węglowodorowego (fenyłowy czy alifatyczny pierścień węglowodorowy) na typy tworzonych klastrów połączonych wiązaniami wodorowymi, oddziaływania typu π - π lub poprzez wiązanie OH $\cdots\pi$. Materiałem doświadczalnym były dwa alkohole monohydroksylowe z pierścieniem fenyłowym – 1-fenyletanol i 2-fenyletanol, oraz dwa monoalkohole z pierścieniem wodorowęglowym – 1-cykloheksyletanol i 2-cykloheksyletanol. Związki monoalkoholi zostały tak dobrane, aby można było dodatkowo określić wpływ położenia grupy hydroksylowej. W pracy przedyskutowano wyniki pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wykonanych w temperaturze pokojowej (tj. 293,15 K), zestawione z symulacjami dynamiki molekularnej (z wykorzystaniem pakietu GROMACS, wersja 2020, z zespołem NVT, dla 2000 molekuł, z czasem symulacji 2 ns). Aby wyjaśnić nie tylko intensywność ale i położenie maksimum prepiku czynnika strukturalnego S przedstawione zostały w pracy [P2] zależności cząstkowych czynników struktury dla korelacji C-C, C-O, C-H, O-O, O-H, H-H od wektora Q . Jak zostało pokazane liczba niezasocjowanych molekuł w alkoholach cyklicznych była około trzy razy mniejsza niż w alkoholach z pierścieniem fenyłowym, dla których wynosiła około 10% wszystkich molekuł. Jak zostało pokazane



w klastry tworzące się poprzez wiązanie wodorowe ($\text{OH}\cdots\text{O}$) zaangażowanych jest średnio 6 molekuł (dla 1-cykloheksyletanolu), 12 molekuł (dla 2-cykloheksyletanolu) oraz 3 molekuly (dla związków z pierścieni fenyłowymi). Dla klastrów tworzących się poprzez oddziaływania typu π - π (w pracy nazwane „klastrami pierścieniowymi”, ang. „ring clusters”) zaangażowanych jest około 40% lub 60% wszystkich molekuł dla odpowiednio alkoholi z pierścieniem cyklicznym lub fenyłowym. Trzeci typ klastrów, związany z oddziaływaniem pomiędzy grupą OH a pierścieniem węglowym (w pracy nazwanym „klastrami typu OH-pierścień”, ang. „OH-ring cluster”), tworzy się wyłącznie w alkoholach z pierścieniem fenyłowym (około 20% wszystkich molekuł jest zaangażowanych w ten typ wiązań). Należy podkreślić, że wyniki symulacji dynamiki molekularnej zostały powiązane dodatkowo z wynikami uzyskanymi za pomocą spektroskopii dielektrycznej (szerzej omówiona zależność w Materiałach Dodatkowych).

Do tego podrozdziału nasuwają się następujące pytania:

- (i) Czy możliwość tworzenia klastrów opartych na oddziaływaniach typu π - π oraz poprzez wiązanie $\text{OH}\cdots\pi$ jest skorelowana z długością łańcucha wodorowęglowego oraz położeniem grupy OH (w zależności od odległości od pierścienia fenyłowego)? W autoreferacie zabrakło porównania klastrów opartych na oddziaływaniach typu π - π oraz poprzez wiązanie $\text{OH}\cdots\pi$ w zależności od długości łańcucha węglowodorowego, a raportowanych w pracach [P1 i P2].
- (ii) Czy obserwowane były klastry w których występowały by różnego typu oddziaływania (tzw. mieszane) $\text{OH}\cdots\text{O}$, π - π czy $\text{OH}\cdots\pi$?

Podrozdział C. *Czas życia wiązań wodorowych w klastrach* opisuje wyniki zaprezentowane w artykule [P3]. W monoautorskiej pracy [P3] zbadano czas życia wiązań wodorowych alkoholi monohydroksylowych z użyciem symulacji dynamiki molekularnej. Praca [P3] jest komentarzem na pracę I. Jukić i inni, Phys. Chem. Chem. Phys. **23** (2021) 19537 (w autoreferacie cytowana jako Ref. [33]). Autorzy tej pracy odpowiedzieli na komentarz Pani mgr. Joanny Grelskiej w pracy A. Perera i inni, Phys. Chem. Chem. Phys. **26** (2024) 5717, utrzymując swoją hipotezę podziału czasów życia wiązań wodorowych pomiędzy molekułami tworzącymi te wiązania. W pracy [P3] mgr J. Grelska jako materiału doświadczalnego użyła wcześniej opisane alkohole monohydroksylowe proste – *n*-butanol i tert-butanol oraz (nowe związki) 2-etylo-1-heksanol oraz 2-metylo-3-heksanol. Pani mgr Joanna Grelska pokazała, że charakterystyczna topologia klastrów związanych wodorowo jest odzwierciedlona w pierwszym maksimum dystrybucji czasów życia, a nie jak twierdzą



autorzy pracy [33] (do której Pani mgr Joanna Grelska opublikowała komentarz będący pracą [P3]) z trzeciorzędowym pikiem, nazwanym przez nich „pikiem topologicznym” (ang. *topology peak*). Dodatkowo, mgr Joanna Grelska wykazała, że wiązania wodorowe w układach klastrów o charakterze kołowym (zamkniętym) mają dłuższe czasy życia niż w klastrach liniowych. Klastry o charakterze kołowym są głównie formowane w tert-butanolu i 2-metylo-3-heksanolu, natomiast klastry liniowe – w *n*-butanolu i 2-etylo-1-heksanolu. W pracy [P3] zabrakło powiązania trzeciorzędowego pik z typem klastrów, tak jak to zostało zrobione w pracy [33] oraz w odpowiedzi do komentarza Pani mgr Joanny Grelskiej (A. Perera i inni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26** (2024) 5717). Autorzy tej ostatnio wspomnianej pracy tym razem utożsamili ten trzeciorzędowy pik (nazywany także w pracach „trzecim pikiem”) z obecnością rozgałęzionych klastrów (ang. „*branched clusters*”) lub rozgałęzień w klastrach liniowych (ang. „*branching in chain clusters*”). Tutaj byłbym bardzo wdzięczny za komentarz Pani mgr Joanny Grelskiej, co do wspomnianego problemu?

Do tego podrozdziału nasuwa się podstawowe pytanie:

(I) Dlaczego Doktorantka zastosowała do symulacji zespół kanoniczny ze stałymi: liczbą atomów (N), objętością zajmowaną przez system (V) oraz temperaturą (T) – czyli NVT, a nie jak autorzy pracy, do której praca [P3] jest komentarzem, zespołu NPT (stałe: liczba atomów (N), ciśnienie (P) i temperatura (T))? Dla porównania w pracy [P4] pokazane zostało w jaki sposób zmiana ciśnienia wpływa na formowane typy klastrów i ich średni rozmiar.

Podrozdział *D. Zmienne warunki termodynamiczne w układzie* opisuje wyniki zaprezentowane w artykule [P4]. W pracy [P4] opisany został proces asocjacji w różnych warunkach termodynamicznych, celem zbadania czynników mających istotny wpływ na tworzenie się struktur supramolekularnych. Materiałem doświadczalnym były dwa alkohole monohydroksylowe różniące się pozycją grupy OH, a mianowicie 2-etylo-1-heksanol oraz 2-metylo-3-heksanol. Pomiary w ciśnieniu normalnym zostały wykonane na dyfraktometrze Rigaku-Denki S/MAX RAPI II-R, tak jak w pracach [P1-P3], od temperatury 163 K do 413 K (dla 2-etylo-1-heksanolu) lub 373 K (dla 2-metylo-3-heksanolu). Ciśnieniowe pomiary zostały wykonane na linii pomiarowej 16-BM-D w *Argonne National Laboratory, USA (Advanced Photon Source)* od ciśnienia 0,1 GPa do około 3 GPa. Dla 2-etylo-1-heksanolu pomiary wykonano w temperaturach około 323 K, 348 K i 373 K do ciśnień około 5 GPa. Symulacje dynamiki molekularnej wykonano z użyciem programu GROMACS 2022 i 2023, z zespołem NPT, w dwóch reżimach –



‘malejącej temperatury’ oraz ‘wzrastającego ciśnienia’, dla 2000 molekuł (przypadkowo rozrzuconych/ułożonych). Czas symulacji wynosił 50 ns dla ciśnień z zakresu 0,1-3 GPa i temperatur 213-273 K oraz 10 ns dla tych samych ciśnień i temperatur 293-413 K. Ostatnie 101 (dla czasu symulacji 50 ns) i 96 (dla czasu symulacji 10 ns) trajektorii zostało użytych do dalszych analiz. W omawianej pracy wykazany został odmienny wpływ dwóch podstawowych parametrów termodynamicznych, a mianowicie temperatury i ciśnienia, na agregację molekuł. Po pierwsze, położenie prepiku na zależnościach $S(Q)$ chociaż dla obydwóch parametrów termodynamicznych pozostaje niemalże stała, a jego intensywność maleje wraz ze wzrostem temperatury czy ciśnienia, to dla zwiększającej się wartości temperatury ulega poszerzeniu. Dla wytłumaczenia zachowania prepiku wyznaczone zostały parcjalne czynniki struktury (korelacja C-C, C-O, C-H, O-O, O-H, H-H pokazane na Rys. 3 w [P4]). Jak zostało pokazane zmiana wartości natężenia prepiku wraz ze wzrostem temperatury powiązana jest ze spadkiem korelacji O-O (co oznacza redukcję liczby molekuł związanych poprzez wiązanie wodorowe), natomiast wraz ze wzrostem ciśnienia – ze spadkiem korelacji C-O (co oznacza reorganizację architektury klastrów, ponieważ korelacje O-O pozostają niemalże stałe wraz ze zmianą ciśnienia). Należy także mocno podkreślić ‘ogrom’ pracy włożonej nie tylko w ciśnieniowe pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, ale także i w wykonanie symulacji dynamiki molekularnej. Między innymi wykazane zostało, że stany o zbliżonej gęstości, ale osiągnięte w różnych warunkach termodynamicznych, tzn. poprzez zmianę albo temperatury albo ciśnienia, wykazują różne architektury klastrów (różne typy klastrów; liniowe, kołowe, rozgałęzione) jak i rozmiary tych klastrów (kilkaset molekuł w klastrze liniowym w temperaturze 213 K dla 2-etylo-1-heksanolu czy kilka molekuł w klastrze kołowym/zamkniętym dla 2-metylo-3-heksanolu, a w najwyższych temperaturach – do kilku molekuł w klastrze, z przewagą monomerów). Podkreślić należy także powiązanie pików dyfrakcyjnych (tj. czynnika struktury) z relaksacją dielektryczną, a mianowicie z procesem Debye’a oraz procesem głównym (nazywanym procesem α). Słabsza zależność wraz ze zmianą temperatury i ciśnienia prepiku dyfrakcyjnego została powiązana z podobnym zachowaniem średniego czasu relaksacji procesu Debye’a. Natomiast główny pik (dyfrakcyjny/czynnika struktury), tak jak proces α (relaksacji dielektrycznej), wykazuje się silniejszą zależnością od temperatury i ciśnienia.



Przy okazji lektury tej części autoreferatu nasuwa się podstawowe pytanie:

(i) Jak zostało pokazane wzrost ciśnienia powoduje zmniejszenie się liczby klastrów liniowych na rzecz powstawania klastrów rozgałęzionych dla 2-etylo-1-heksanolu oraz zmniejszenie się liczby klastrów kołowych/zamkniętych na rzecz powstawania klastrów liniowych dla 2-metylo-3-heksanolu. Także wzrost ciśnienia wpływa na liczbę molekuł zaangażowanych w tworzenie się klastrów (liniowych czy rozgałęzionych). Czy w przypadku alkoholi zawierających pierścieni fenyłowy czy zamknięty łańcuch węglowodorowy (np. cykloheksanowy) także zmiana ciśnienia będzie wpływała na zmianę architektury jak i na ilość molekuł tworzących klaster?

W podrozdziale *E. Podsumowanie* przedstawione zostało zwięzłe podsumowanie zaprezentowanych wyników pomiarów XRD oraz symulacji dynamiki molekularnej wraz z grafiką (abstraktem graficznym – Rys. 10). W tym podrozdziale zabrakło dokładnego porównania wyników otrzymanych w pracach [P1-P4].

Rozdział *III. Publikacje naukowe*, składający się z pięciu podrozdziałów (od A do E), zawiera artykuły będące podstawą rozprawy doktorskiej: [P1] wraz z Materiałami Dodatkowymi – podrozdział A, [P2] wraz z Materiałami Dodatkowymi – podrozdział B, [P3] – podrozdział C i [P4] wraz z Materiałami Dodatkowymi – podrozdział D. Podrozdział *E. Oświadczenia współautorów* zawiera skany oświadczeń wszystkich współautorów prac [P1-P4], z których jednoznacznie wynika znaczny i znaczący wkład Pani mgr Joanny Grelskiej do powstania tychże artykułów.

Dodatkowo Doktorantka przedstawiła Swoją aktywność naukową (odbyte szkoły i warsztaty naukowe) oraz współautorstwo w publikacjach niepowiązanych z tematyką przedstawioną w rozprawie doktorskiej. Mgr J. Grelska jest współautorką trzynastu wieloautorskich prac (od 6 do 13 współautorów), w których znajduje się przynajmniej na drugim miejscu wśród współautorów. Są to artykuły naukowe w czasopismach o międzynarodowym zasięgu z listy JCR.

Całość zamyka (dodatkowa) literatura, przywołana w autoreferacie, którą stanowią artykuły naukowe i książki, łącznie 33 pozycje.

W trakcie czytania napotkałem nieliczne błędy – zazwyczaj edytorskie bądź określenia żargonowe, które nie wpływają na wysoką wartość merytoryczną rozprawy. Na str. 6 jest „(...) obserwacji widm podczerwonych”, a powinno być „widm oscylacyjno-rotacyjnych”



albo „widm absorpcyjnych/transmisyjnych”. Na str. 8 jest „(...) wykonaniu pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej w warunkach pokojowych” (tak samo jest na str. 17). Tutaj zapewne chodziło o temperaturę pokojową oraz ciśnienie normalne. Prezentowane wartości liczbowe (w tekście autoreferatu – uwaga nie dotyczy rysunków, gdyż są one zaczerpnięte z artykułów) są rozdzielone kropką (np. 0.2), a nie przecinkiem. Na stronie 15 jest „(...) badano substancje w szerokim zakresie temperatur – pomiędzy temperaturami przejścia szklanego a wrzenia”. Powinno być jednoznacznie określone czy temperatura wrzenia dotyczy wody (jak ma to miejsce w zdaniu wcześniejszym, gdzie wspomniana jest temperatura zamrażania wody) czy badanych substancji. Na rys. 9 jest „Ho”, a powinno być „H_o” („O” jako indeks dolny).

Podsumowanie

W przedstawionej rozprawie doktorskiej, będącej cyklem czterech prac, Pani mgr Joanna Grelska pokazała wpływ usytuowania grupy hydroksylowej na architekturę jak i rozmiarowość tworzących się klastrów w różnych monohydroksylowych alkoholach. Monoalkohole, dla których grupa hydroksylowa znajduje się w środku molekuly (łańcucha węglowodorowego) lub blisko pierścienia (fenyłowego czy zamkniętego alifatycznego), przejawiają tendencję do tworzenia klastrów kołowych/zamkniętych. W przypadku alkoholi monohydroksylowych zawierających pierścienie fenyłowy dominującym jest oddziaływanie pomiędzy pierścieniami aromatycznymi (typu π - π) czy pomiędzy grupą OH a pierścieniem (typu OH $\cdots\pi$), a w przypadku cyklicznych alkoholi monohydroksylowych – poprzez wiązania wodorowe. Natomiast alkohole monohydroksylowe, dla których grupa OH znajduje się na końcu łańcucha węglowodorowego – tworzą długie łańcuchy liniowe powiązane wiązaniami wodorowymi (dla badanych związków OH \cdots O). Także należy zaznaczyć, że czas życia wiązań wodorowych w klastrach kołowych/zamkniętych jest dłuższy niż w klastrach liniowych. Uzupełnieniem badań przeprowadzonych przez mgr Joannę Grelską jest wykazanie wpływu temperatury i ciśnienia na tendencje asocjacyjne badanych alkoholi monohydroksylowych. Podkreślić należy, że pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, przeprowadzone na Uniwersytecie Śląskim czy na źródłach synchrotronowych, stowarzyszone z symulacjami dynamiki molekularnej niejednokrotnie są powiązane z badaniami odpowiedzi dielektrycznej czy pomiarami w podczerwieni.



Praca napisana jest starannie, a zastosowany język jest precyzyjny, logiczny i zwięzły. Czytanie pracy, w której Autorka używała poprawnej polszczyzny było dużą przyjemnością, a brak poważnych błędów edytorskich zasługuje na szczególną pochwałę. Formalna strona rozprawy doktorskiej nie budzi zastrzeżeń. Wysoko oceniam zarówno wartość merytoryczną przedstawionych wyników jak i formę ich prezentacji. Przywołane w poprzednich akapitach rezultaty wnoszą istotny wkład do wiedzy o asocjacyjnym charakterze monohydroksylowych alkoholi o różnej budowie molekularnej – od prostych (liniowych) przez globularne do związków posiadających pierścień fenyłowy czy cykliczny. Zaprezentowane artykuły, stanowiące cykl powiązanych tematycznie prac naukowych, dostarczają cennej wiedzy na temat wpływu czynników zewnętrznych takich jak temperatura czy ciśnienie, ale i także geometrii molekuł, usytuowania grupy hydroksylowej czy warunków sterycznych, na tworzenie się klastrów w omawianych alkoholach monohydroksylowych. Dostrzeżone nieliczne błędy edytorskie nie umniejszają w najmniejszym stopniu pozytywnego wydzźwięku rozprawy doktorskiej.

Wnioski końcowe

Stwierdzam, że przedłożona rozprawa doktorska spełnia wszystkie zwyczajowe, jak i ustawowe (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.)) wymagania stawiane pracom doktorskim. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie mgr Joanny Grelskiej do dalszych etapów postępowania w procedurze dotyczącej nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne.

Uzasadnienie wyróżnienia

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy recenzowanej rozprawy doktorskiej, wnioskuję o jej wyróżnienie. Uzasadnieniem dla wyróżnienia są unikatowe rezultaty dotyczące opisu tworzenia się różnego typu klastrów molekularnych dla czternastu alkoholi monohydroksylowych otrzymane z badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (wykonanego przez Doktorantkę na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

oraz na źródłach synchrotronowych) i przeprowadzone kompleksowe symulacje dynamiki molekularnej. Pani mgr Joanna Grelska wykazała, że na proces asocjacji mają wpływ nie tylko czynniki zewnętrzne ale i wewnętrzne. Dodatkowo należy podkreślić, że artykuły [P1-P4] są publikowane w czasopismach z listy JCR oraz wysoko oceniane na liście wykazu czasopism naukowych oraz recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych Ministra Nauki z dnia 5 stycznia 2024 r., a jednego z nich, tzn. [P3], Doktorantka jest jedyną autorką.

Mirosław Golew