



Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Anjana Krishna Sudhakaran Nair Valsala Kumari

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska mgr Anjany Krishna Sudhakaran Nair Valsala Kumari pt. *„Molecular Dynamics and Specific Interactions in Soft Glass Formers: 3-Phenylpropanal with Weak Hydrogen Bonding and Cyclic Dimethylsila Crowns under Elevated Pressure and Nanoscale Spatial Confinement”* została przygotowana pod kierunkiem prof. dr. hab. Kamila Kamińskiego. Praca ma formę spójnego tematycznie cyklu czterech publikacji naukowych, uzupełnionego obszernym wprowadzeniem, omówieniem uzyskanych wyników oraz ich podsumowaniem.

Badania stanowiące podstawę rozprawy były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 24, nr 2022/47/B/ST4/00236, pt. *„The Study of molecular dynamics and specific interactions in soft materials infiltrated within nanostructured mesoporous membranes”*.

Rozprawa liczy 167 stron i została podzielona na osiem głównych rozdziałów. Jej zasadniczą część stanowi cykl czterech powiązanych tematycznie publikacji naukowych, poprzedzony częścią opisową pełniącą funkcję autoreferatu i przewodnika po przeprowadzonych badaniach. Całość uzupełniają wykaz stosowanych skrótów oraz zestawienie 17 rysunków i 2 tabel. Autoreferat obejmuje trzy pierwsze rozdziały. Rozdział 1 stanowi wprowadzenie do problematyki rozprawy i przedstawia podstawowe zagadnienia dotyczące cieczy szklotwórczych, wykorzystania szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej w badaniach ich dynamiki, charakterystyki procesów relaksacyjnych oraz wpływu temperatury, ciśnienia i ograniczenia przestrzennego na dynamikę molekularną. Część wprowadzająca została oparta na szerokim przeglądzie literatury przedmiotu, obejmującym 91 pozycji bibliograficznych. Rozdział 2 poświęcono określeniu celów pracy i sformułowaniu pytań badawczych. W rozdziale 3 Doktorantka przedstawia i dyskutuje najważniejsze wyniki badań, porządkując je zgodnie z problematyką publikacji tworzących cykl. Rozdział 4 zawiera pełne teksty czterech artykułów naukowych stanowiących podstawę rozprawy. Doktorantka jest pierwszą autorką wszystkich czterech publikacji, co należy podkreślić przy ocenie jej udziału w powstaniu przedstawionego cyklu. Rozdział 5 zawiera komplet oświadczeń współautorów określających ich udział w realizacji poszczególnych prac oraz oświadczenie Doktorantki dotyczące jej własnego wkładu w przeprowadzone badania. Z przedstawionych informacji wynika jej udział zarówno w przygotowaniu i realizacji badań, jak i analizie oraz interpretacji wyników i przygotowaniu publikacji.



W rozdziale 6 przedstawiono podsumowanie i najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań, natomiast rozdział 7 zawiera spis literatury wykorzystanej w części opisowej. Ostatni, rozdział 8, przedstawia dorobek naukowy Doktorantki niewchodzący bezpośrednio w skład rozprawy. Obejmuje on współautorstwo czterech dodatkowych publikacji naukowych oraz trzy prezentacje wyników badań na konferencjach i seminariach naukowych. Doktorantka odbyła również krótkoterminowy staż badawczy na Uniwersytecie w Lipsku, w laboratorium prof. Friedricha Kremiera.

Przedstawiony dorobek wskazuje na aktywność naukową Doktorantki wykraczającą poza tematykę prac stanowiących podstawę rozprawy oraz na jej udział w upowszechnianiu wyników badań i zdobywaniu doświadczenia w zagranicznym ośrodku naukowym.

Układ rozprawy jest zasadniczo logiczny i czytelny – prowadzi od wprowadzenia w problematykę badawczą, poprzez określenie celów i omówienie wyników, do publikacji źródłowych oraz końcowego podsumowania. Pewne zastrzeżenie natury redakcyjnej budzi jednak umieszczenie spisu literatury wykorzystywanej w autoreferacie dopiero na str. 159, a więc po publikacjach i rozdziale podsumowującym. W mojej ocenie bardziej funkcjonalne byłoby zamieszczenie tego wykazu bezpośrednio po rozdziale 3, czyli po zakończeniu części opisowej. Ułatwiłoby to bieżące śledzenie cytowanej literatury, tym bardziej że od str. 57 zamieszczone są artykuły tworzące cykl, posiadające własne spisy piśmiennictwa i odrębną numerację cytowań.

Problematyka, cel i zakres badań - koncepcja naukowa rozprawy

Tematyka rozprawy dotyczy dynamiki molekularnej cieczy szkłotwórczych, ze szczególnym uwzględnieniem związku pomiędzy budową cząsteczek, charakterem oddziaływań międzycząsteczkowych i organizacją molekularną a obserwowanymi procesami relaksacyjnymi. Istotnym elementem pracy jest określenie, jak dynamika ta zmienia się pod wpływem temperatury, wysokiego ciśnienia oraz ograniczenia przestrzennego. Analizie poddano zarówno relaksację strukturalną α , jak i relaksację β oraz relaksację Debye'a, których charakter dostarcza informacji o różnych aspektach ruchliwości molekularnej i kolektywnej organizacji dipolowej. Materiał badawczy obejmuje pięć związków reprezentujących dwa odmienne typy molekularnych układów szkłotwórczych. Pierwszy z nich stanowi 3-fenylopropanal (3P1Pal), dla którego badano pochodzenie wolniejszej relaksacji Debye'a oraz mechanizmy asocjacji molekularnej. Jako układ odniesienia wykorzystano 3-fenylo-1-propanol (3P1Pol), co pozwoliło porównać zachowanie aldehydu, pozbawionego klasycznego silnego donora wiązania wodorowego, z alkoholem zdolnym do tworzenia typowej sieci wiązań wodorowych. W przypadku 3P1Pal szczególną uwagę zwrócono na rolę słabszych oddziaływań, obejmujących m.in. oddziaływanie pomiędzy grupami formylowymi, oddziaływanie z udziałem pierścieni aromatycznych oraz oddziaływanie C–H...O.



Drugą grupę badanych substancji stanowią trzy cykliczne dimetylsila crown ethers: DMS11C4, DMS14C5 i DMS17C6, różniące się wielkością i geometrią pierścienia oraz związanymi z nimi ograniczeniami konformacyjnymi. Ich porównanie posłużyło do analizy znaczenia architektury molekularnej dla dynamiki strukturalnej i wtórnej oraz wrażliwości tych procesów na kompresję. Dla DMS17C6 zakres badań rozszerzono dodatkowo o ograniczenie przestrzenne w nanoporowatych membranach, co umożliwiło analizę wpływu morfologii porów, właściwości ich powierzchni oraz oddziaływań ciecz–powierzchnia na dynamikę uwięzionego materiału.

Istotnym elementem koncepcji rozprawy jest analiza dynamiki molekularnej w różnych warunkach termodynamicznych i przestrzennych, obejmujących zmiany temperatury, ciśnienia hydrostatycznego oraz nanouwięzienie. Takie podejście pozwala ocenić wpływ zmian gęstości i upakowania molekuł, reorganizacji oddziaływań międzycząsteczkowych, a w przypadku nanouwięzienia również geometrii porów i oddziaływań z ich powierzchnią. Wyniki uzyskane dla 3P1PaI pokazują, że chłodzenie i kompresja, choć prowadzą do spowolnienia dynamiki molekularnej, nie są równoważne pod względem wywoływanych zmian w organizacji molekularnej. W obu przypadkach wyniki wskazują na tworzenie asocjatów, różniących się geometrią oraz charakterem stabilizujących je oddziaływań.

Podstawowym narzędziem eksperymentalnym stosowanym w rozprawie była szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS). Wyniki badań dynamiki uzupełniono pomiarami kalorymetrycznymi DSC, spektroskopią FTIR i Ramana, dyfrakcją rentgenowską oraz badaniami AFM, a ich interpretację wsparto obliczeniami DFT i symulacjami dynamiki molekularnej. Takie zestawienie metod umożliwiło powiązanie zmian dynamiki z informacjami dotyczącymi oddziaływań międzycząsteczkowych, organizacji molekularnej oraz w przypadku układów nanouwięzionych, właściwości powierzchni i oddziaływań ciecz–powierzchnia.

Problemem naukowym przedstawionego cyklu publikacji jest określenie, w jakim stopniu dynamika relaksacyjna molekularnych cieczy szkłotwórczych jest determinowana przez architekturę cząsteczek i ich wzajemną organizację oraz w jaki sposób zależności te zmieniają się pod wpływem temperatury, ciśnienia i ograniczenia przestrzennego. Pomimo chemicznej odmienności badanych układów takie ujęcie nadaje publikacjom tworzącym rozprawę wspólną oś problemową.

Omówienie i ocena wyników stanowiących podstawę rozprawy.

Realizacja przedstawionej koncepcji badawczej została udokumentowana w czterech publikacjach naukowych stanowiących podstawę rozprawy. Prace te można podzielić na dwie powiązane tematycznie grupy. Pierwsze dwie dotyczą mechanizmów samoorganizacji i dynamiki 3-fenylopropanalu w warunkach zmiennej temperatury i wysokiego ciśnienia, natomiast dwie kolejne koncentrują się na dynamice cyklicznych eterów dimetylosilakoronowych, analizowanej w warunkach wysokiego ciśnienia oraz



ograniczenia przestrzennego. Poniżej przedstawiam najważniejsze wyniki poszczególnych prac wraz z oceną ich znaczenia dla realizacji celów rozprawy.

Publikacja [A1] „*Specific interactions and mechanism of association in highly viscous aldehyde 3-phenylpropanal*”, dotyczy dynamiki molekularnej i mechanizmu asocjacji 3-fenylopropanalu, analizowanego w porównaniu z 3-fenylo-1-propanolem. Zestawienie tych związków pozwoliło ocenić, jak odmienny charakter oddziaływań międzycząsteczkowych wpływa na organizację molekularną i dynamikę cieczy.

Szczególnie interesująca jest obserwacja, że w obu związkach, obok relaksacji strukturalnej alfa, występuje wolniejsza relaksacja Debye’a. W przypadku 3-fenylo-1-propanolu jej obecność wiązana jest z asocjacją poprzez wiązania wodorowe. Natomiast 3-fenylopropanal, mimo braku grupy hydroksylowej umożliwiającej tworzenie analogicznej sieci wiązań wodorowych, również wykazuje ten proces relaksacyjny. Wyniki wskazują, że jego organizacja molekularna jest stabilizowana przez współdziałanie kilku słabszych oddziaływań, obejmujących oddziaływanie pomiędzy grupami formylowymi, oddziaływanie z udziałem pierścieni aromatycznych oraz oddziaływanie pomiędzy grupami metylenowymi i karbonyłowymi.

Za istotny wynik tej pracy uważam wskazanie, że występowanie relaksacji Debye’a nie musi być ograniczone do cieczy tworzących rozbudowane struktury stabilizowane silnymi wiązaniami wodorowymi. W przypadku 3-fenylopropanalu podobny wolny proces relaksacyjny może być związany z asocjacją wynikającą ze współdziałania kilku słabszych oddziaływań międzycząsteczkowych. Interpretacja ta jest dobrze wsparta wynikami przeprowadzonych badań, nie stanowi jednak bezpośredniego wyznaczenia struktury i rozmiaru powstających asocjatów.

W mojej ocenie praca ta stanowi dobry punkt wyjścia całego cyklu, wskazując zarówno na nietypowy charakter relaksacji Debye’a w 3-fenylopropanalu, jak i na potrzebę określenia, w jaki sposób zmiana warunków termodynamicznych wpływa na jego organizację molekularną i dynamikę. Zagadnienie to rozwinęto w drugiej publikacji cyklu.

Druga publikacja [A2] „*Different Routes of Densification, Different Molecular Organization: Temperature and Pressure Effects in 3-Phenylpropanal*”, stanowi bezpośrednie rozwinięcie badań przedstawionych w pierwszej pracy i dotyczy wpływu wysokiego ciśnienia na dynamikę oraz organizację molekularną 3-fenylopropanalu. Zasadniczym problemem było określenie, czy chłodzenie i kompresja, prowadzące do wzrostu gęstości i spowolnienia dynamiki molekularnej, wywołują podobne zmiany w sposobie asocjacji cząsteczek.

Wyniki pokazują, że chłodzenie i zwiększanie ciśnienia nie prowadzą do takiej samej organizacji molekularnej. W obu przypadkach obserwowana jest tendencja do tworzenia asocjatów, jednak różnią się one geometrią oraz charakterem stabilizujących je oddziaływań międzycząsteczkowych. W niskiej temperaturze większe znaczenie mają struktury związane z uporządkowaniem pierścieni aromatycznych oraz bardziej regularną geometrią oddziaływań międzycząsteczkowych, natomiast pod wysokim ciśnieniem obserwuje się



bardziej zróżnicowany sposób upakowania cząsteczek i odmienną geometrię oddziaływań. Za najważniejszy wynik tej pracy uważam wskazanie, że podobny wzrost gęstości uzyskany poprzez obniżenie temperatury i zwiększenie ciśnienia nie oznacza równoważności organizacji molekularnej obu stanów. Wynik ten wskazuje, że opis zmian dynamiki 3-fenylopropanalu wyłącznie poprzez zmianę gęstości jest niewystarczający, a istotną rolę odgrywa również reorganizacja oddziaływań międzycząsteczkowych.

W mojej ocenie druga publikacja istotnie wzmacnia wnioski pierwszej pracy, pokazując, że samoorganizacja 3-fenylopropanalu jest wrażliwa nie tylko na temperaturę, lecz także na sposób zmiany warunków termodynamicznych. Stanowi to jednocześnie dobre przejście do kolejnej części cyklu, w której wpływ ciśnienia analizowany jest dla związków o odmiennej architekturze molekularnej.

Publikacja [A3] „*Molecular topology as a key factor governing molecular dynamics under elevated pressure*”, rozszerza problematykę wpływu ciśnienia na dynamikę molekularną na cykliczne etery dimetylosilakoronowe o różnej wielkości pierścienia. Celem pracy było określenie, w jaki sposób architektura molekularna i związane z nią ograniczenia konformacyjne wpływają na dynamikę relaksacyjną oraz jej wrażliwość na ciśnienie.

Wyniki wskazują, że wielkość i geometria pierścienia wpływają na odpowiedź badanych układów na kompresję. Różnice pomiędzy związkami ujawniają się między innymi w ciśnieniowej zależności temperatury zeszklenia, objętości aktywacyjnej oraz skali kooperatywności ruchów molekularnych. Najmniejszy z badanych związków wykazuje mniejszą wrażliwość relaksacji strukturalnej alfa na ciśnienie, co powiązano z większymi ograniczeniami jego ruchów konformacyjnych.

Za istotny wynik tej pracy uważam wskazanie związku pomiędzy architekturą molekularną a wpływem ciśnienia na dynamikę cieczy szklotwórczych. Interesująca jest również obserwowana zależność pomiędzy objętością aktywacyjną a długością kooperatywną, przy czym jej interpretacja wymaga uwzględnienia, że długość kooperatywna nie jest wielkością mierzoną bezpośrednio, lecz wyznaczaną w ramach przyjętego modelu.

Praca pokazuje zatem, że odpowiedź dynamiki molekularnej na kompresję zależy nie tylko od warunków termodynamicznych, ale również od architektury badanych cząsteczek. Stanowi to podstawę do kolejnego etapu badań, w którym wpływ ograniczeń przestrzennych analizowano dla jednego z badanych związków w nanoporowatych matrycach.

Publikacja [A4] „*Pore wall roughness as a key factor controlling the dynamics of cyclic molecules under nanoscale confinement*” dotyczy wpływu nanouwięzienia na dynamikę jednego z badanych cyklicznych eterów dimetylosilakoronowych. Szczególną uwagę poświęcono znaczeniu nie tylko rozmiaru porów, ale również morfologii ich powierzchni i wynikających z niej oddziaływań ciecz–powierzchnia.

Uzyskane wyniki wskazują, że dynamika molekularna w nanoporach jest wrażliwa nie tylko na rozmiar porów, lecz również na ich rzeczywistą geometrię i właściwości powierzchni, w tym chropowatość ścian. Zmiany relaksacji strukturalnej alfa były wyraźniejsze w porach



o modulowanej średnicy niż w porach o stałej średnicy. Jednocześnie relaksacja wtórna beta pozostawała znacznie mniej wrażliwa na zastosowane ograniczenie przestrzenne. Wyniki wskazują zatem, że sama nominalna średnica porów nie jest wystarczającym parametrem do opisu dynamiki cieczy w warunkach nanouwięzienia.

Za szczególnie interesujący wynik tej pracy uważam wskazanie znaczenia lokalnych właściwości powierzchni porów dla dynamiki uwięzionych cząsteczek. Obserwowane różnice powiązano z chropowatością powierzchni, lokalnymi zmianami dostępnej objętości oraz zróżnicowaniem oddziaływań ciecz–powierzchnia. Interpretacja ta pokazuje, że przy analizie nanouwięzienia należy uwzględniać nie tylko rozmiar porów i makroskopową zwilżalność, ale również ich lokalną geometrię i właściwości powierzchni.

W mojej ocenie publikacja ta dobrze zamyka przedstawiony cykl badań, rozszerzając analizę czynników kontrolujących dynamikę molekularną z temperatury i ciśnienia na ograniczenie przestrzenne oraz oddziaływania z powierzchnią. Jednocześnie pozostawia interesującą kwestię dotyczącą rozdzielenia wpływu samej chropowatości ścian porów od pozostałych różnic w ich geometrii, ponieważ parametry te zmieniają się równocześnie.

Ocena wartości naukowej rozprawy.

Elementem łączącym poszczególne prace jest analiza czynników determinujących dynamikę molekularną cieczy szklotwórczych oraz próba powiązania obserwowanych procesów relaksacyjnych z organizacją molekularną badanych układów.

Za istotną wartość rozprawy uważam pokazanie, że podobne zmiany dynamiki mogą mieć odmienne podłoże molekularne, a temperatura i ciśnienie nie są równoważnymi sposobami modyfikowania organizacji badanych cieczy.

Na podkreślenie zasługuje również uwzględnienie lokalnych właściwości powierzchni porów w interpretacji efektów nanouwięzienia. Wyniki wskazują, że opis takich układów wyłącznie za pomocą nominalnego rozmiaru porów może być niewystarczający, a istotne znaczenie mogą mieć również ich geometria, chropowatość oraz oddziaływania ciecz–powierzchnia.

W mojej ocenie rozprawa wnosi wartościowy wkład w poznanie zależności pomiędzy organizacją molekularną a dynamiką relaksacyjną molekularnych układów szklotwórczych, szczególnie w warunkach wysokiego ciśnienia i ograniczenia przestrzennego. Jednocześnie uzyskane wyniki wskazują na szereg zagadnień wymagających dalszej weryfikacji, które stanowią dobrą podstawę do dyskusji z Doktorantką.

Pytania i zagadnienia do dyskusji.

Przedstawioną analizę wyników oceniam wysoko. Jednocześnie niektóre z uzyskanych zależności oraz zaproponowanych mechanizmów skłaniają do dalszej dyskusji nad ich fizyczną interpretacją. W związku z tym chciałabym, aby Doktorantka odniosła się do następujących zagadnień:



1/ Jakie wyniki pozwalają powiązać wolniejszą relaksację obserwowaną w 3-fenylopropanalu z dynamiką supramolekularnych asocjacji i na ile takie przypisanie relaksacji Debye'a jest jednoznaczne? Jak można byłoby eksperymentalnie zweryfikować zaproponowany mechanizm?

2/ Wyniki dla 3-fenylopropanalu pokazują, że obniżenie temperatury i zwiększenie ciśnienia prowadzą do odmiennej organizacji molekularnej. Jak należy rozumieć ten wynik z punktu widzenia roli gęstości w opisie dynamiki cieczy szklotwórczej? Czy gęstość może być w tym przypadku traktowana jako wystarczający parametr stanu opisujący dynamikę i organizację molekularną?

3/ W badaniach cyklicznych eterów dimetylosilakoronowych stwierdzono zależność pomiędzy objętością aktywacyjną a długością kooperatywną. Jakie jest fizyczne znaczenie tej korelacji i na ile można ją traktować jako bezpośredni związek pomiędzy kooperatywnością ruchów molekularnych a wrażliwością dynamiki na ciśnienie?

4/ W przypadku nanouwięzionego eteru dimetylosilakoronowego przyspieszenie relaksacji strukturalnej alfa przypisano przede wszystkim wpływowi chropowatości ścian porów. Na ile dostępne wyniki pozwalają oddzielić wpływ chropowatości od wpływu geometrii porów i zmiany oddziaływań ciecz–powierzchnia? Jak należałoby zaprojektować doświadczenie pozwalające jednoznacznie rozdzielić te czynniki?

5/ W przypadku cyklicznych eterów dimetylosilakoronowych interpretacja natury relaksacji β nie jest całkowicie jednoznaczna. Jakie wyniki przemawiają za jej przypisaniem do relaksacji Johariego–Goldsteina, a jakie mogą wskazywać na udział lokalnych ruchów molekularnych? Jak w tym kontekście należy interpretować odstępstwa obserwowane w warunkach nanouwięzienia od przewidywań modelu sprzężenia?

Ocena końcowa i wniosek

Rozprawę doktorską oceniam pozytywnie. Przedstawiony cykl publikacji stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego zależności pomiędzy organizacją molekularną a dynamiką relaksacyjną cieczy szklotwórczych w zmiennych warunkach termodynamicznych i przestrzennych. Zakres przeprowadzonych badań, sposób analizy uzyskanych wyników oraz ich interpretacja potwierdzają dobre przygotowanie Doktorantki do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Sformułowane w recenzji uwagi i pytania dotyczą przede wszystkim interpretacji wybranych wyników oraz możliwości dalszej weryfikacji zaproponowanych mechanizmów i nie wpływają na moją pozytywną ocenę rozprawy.

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 późniejszymi zmianami)) wymagania stawiane pracom doktorskim. W związku z powyższym wnioskuję do Rady Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie mgr. Anjany Krishna Sudhakaran Nair Valsali Kumari



**INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

do dalszych etapów postępowania w procedurze dotyczącej nadania stopnia doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki fizyczne. Dodatkowo wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej.

Podstawą tego wniosku jest wysoki poziom naukowy rozprawy, oryginalność podjętej problematyki oraz uzyskanie wartościowych wyników dotyczących zależności pomiędzy organizacją molekularną a dynamiką relaksacyjną cieczy szkłotwórczych w warunkach zmiennej temperatury, wysokiego ciśnienia i ograniczenia przestrzennego.

Na szczególne podkreślenie zasługują wyniki wskazujące na nierównoważność wpływu chłodzenia i kompresji na organizację molekularną badanych układów, znaczenie architektury molekularnej dla odpowiedzi dynamiki na ciśnienie oraz rolę lokalnych właściwości powierzchni w warunkach nanouwięzienia. Kompleksowy charakter przeprowadzonych badań, spójność cyklu czterech publikacji oraz istotny udział Doktorantki w ich powstaniu uzasadniają, w mojej ocenie, wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Ewa Juszyńska-Gałązka