UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI W KRAKOWIE

Dr hab. Kamilla MAŁEK, prof. UJ
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Wydział Chemii
Zakład Fizyki Chemicznej
Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
Tel./Faks: +48 12 686 2394 / +48 12 686 2750
kamilla.malek@uj.edu.pl
Zespół Obrazowania Ramanowskiego

Kraków, 5 maja 2022 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr Michała Pochecia**

**zatytułowanej**

***Nieliniowy efekt dielektryczny, spektroskopia IR i obliczenia kwantowo-chemiczne w badaniach przedtopnienia alkoholi średniołańcuchowych***

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Michała Pochecia została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego pod kierunkiem dr hab. Kazimierza Orzechowskiego, prof. UWr. oraz dr hab. Anety Jezierskiej jako promotora pomocniczego

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Michała Pochecia powstała w Zakładzie Chemii Fizycznej Uniwersytetu Wrocławskiego i tematycznie wpisuje się w podejmowaną tam tematykę badawczą. Celem rozprawy było pogłębienie wiadomości na temat oddziaływań molekularnych w fazie przedtopnienia alifatycznych alkoholi. Postawiony problem wydaje się oczywisty dla znanych już faz przejść fazowych ciało stałe – ciecz, ale w tej rozprawie mgr M. Pocheć stawia dodatkowe pytania dotyczące mechanizmu przedtopnienia oraz wybiera doskonały układ związków organicznych do opisu tego procesu. Badane są pierwszorzędowe alkohole z liczbą atomów węgla od ośmiu do dwunastu a do opisu przemiany wybiera techniki badające nieliniowy efekt dielektryczny (NDE) oraz spektroskopię absorpcyjną w zakresie podczerwieni (IR) w zależności temperaturowej. Dobór badanych układów molekularnych jest trafny i oparty na założeniu, że zaobserwowany wcześniej nieliniowy efekt dielektryczny w n-dekanolu może być doskonałą „sondą" procesu przedtopnienia, i że jest to efekt dotąd niepoznany dla alkoholi średniołańcuchowych. Technika NDE, pomimo dużego potencjału badań przemian fazowych w dielektrykach, jest mało rozpowszechnionym narzędziem w chemii fizycznej i jej zastosowanie w tej rozprawie doktorskiej po raz kolejny dowodzi jej nowatorskiego charakteru. Wybór spektroskopii IR do tego typu badań jest również poprawny. To co w mojej opinii przyczynia się również do wysokiej jakości rozprawy doktorskiej Pana M. Pochecia jest molekularne wyjaśnienie obserwowanych doświadczalnie efektów poprzez szereg statycznych i dynamicznych metod obliczeniowych mechaniki kwantowej.

Rozprawa doktorska, napisana w języku polskim, mieści się na 173 stronach opracowania prezentującego pięć publikacji naukowych wraz z ich komentarzem. Układ jest bardzo spójny i logiczny, i uważam za wzorcowy. Koncepcja układu rozprawy z łatwością wprowadza czytelnika do hipotez badawczych, sposobu ich weryfikacji i otrzymanych wyników. Wszelkie aspekty są klarownie wyrażone precyzyjnym językiem. W całości rozprawa składa się z siedmiu części.

Po wstępie punktującym cele badawcze i ich motywację, Autor przedstawił wyniki i ich dyskusję w postaci kopii publikacji z lat 2019 – 2022 a każdą z nich poprzedził krótkim opisem uzasadnienia przeprowadzenia danych badań, ich wynikami i wnioskami. Całość swojej pracy badawczej podsumowuje w Rozdziale 3, po czym wymienia najważniejsze wnioski spinając tym samym podjęte problemy badawcze. Godnym podkreślenia jest konsekwencja w przeprowadzeniu zaplanowanych doświadczeń i obliczeń, a także odpowiednia interpretacja wyników, rzeczowa dyskusja i trafne formułowanie wniosków. Po przedstawieniu swojego dorobku naukowego (Rozdział 5), opracowanie przedstawia oświadczenia współautorów publikacji, które jednoznacznie przedstawiają znaczący wkład Pana mgr Michała Pochecia nie tylko jako biernego wykonawcę koncepcji badawczych zaawansowanych naukowo współautorów, ale przede wszystkim wskazując go jako współlidera na każdym etapie prowadzenia badań i opisu ich wyników. Całość opracowania odnosi się do imponującej liczby odnośników literaturowych (112 pozycji opublikowanych w renomowanych czasopismach o zakresie międzynarodowym) zebranych w Rozdziale 7. Świadczy to zarówno o dużym nakładzie pracy Autora jak i szerokim rozpoznaniu tematu.

Doktorant zrealizował ambitny i systematyczny program badań. A zaproponowane kompleksowe podejście do opisu subtelnych etapów przemiany fazowej i odpowiedzialnych za nie oddziaływań międzymolekularnych nie budzą wątpliwości, że zostały wykonane poprawnie. Do najważniejszych osiągnięć przedłożonej do oceny pracy doktorskiej należą.:

- Obserwacja stanu rotacyjnego i przedtopnienia powierzchniowego w 1-dekanolu poprzez pojawienie się anomalii NDE przy przejściu z fazy stałej do ciekłej (Publikacja Nr 1 w Journal of Physical Chemistry C z 2019 r.).

  W tej części rozprawy doktorskiej, Pan mgr M. Pocheć opisał szczegółowo zmiany współczynnika Piekary tuż przed przejściem fazowym i połączył je z przebiegiem wartości przenikalności elektrycznej, czasem relaksacji i ze zjawiskiem rozciągniętej relaksacji. Jest to praca wskazująca w jaki sposób i do jakiego stopnia można posłużyć się techniką NDE w interpretacji etapów przemiany fazowej.

  Jednym z wytłumaczeń obecności stanu rotacyjnego ma być według Autora migracja zanieczyszczeń, zwłaszcza jonowych, powodująca wzrost przenikalności elektrycznej. Takiego wniosku nie postawiono w badaniach n-oktanolu (Publikacja Nr 5). Chciałabym poznać opinię Doktoranta jakie wyjaśnienie stanu rotacyjnego w n-dekanolu postawiłby w chwili obecnej, po zamknięciu swojego cyklu badań lub czy można pokusić się o uniwersalne wyjaśnienie ruchów molekularnych odpowiedzialnych za jego pojawienie się.
- Analiza anomalii dielektrycznej w szeregu homologicznym alkoholi średniołańcuchowych z liczbą atomów węgla od 9 do 12 wraz z obserwacją tylko fazy przedtopnienia w większości badanych związków oraz podanie funkcji określającej zależność anomalii NDE od temperatury (Publikacja Nr 2 w Journal of Physical Chemistry C z 2020 r.).

  W publikacji tej, Pan mgr. M. Pocheć dostarczył również protokół systematycznych badań anomalii dielektrycznych, ich wartości (współczynnik Piekary) dla badanej klasy związków oraz sposób analizy danych w procesie topnienia.

  Czy w opinii Doktoranta wyznaczoną funkcję skalującą można użyć do interpolacji właściwości anomalii przed przejściem fazowym kolejnych alkoholi w szeregu homologicznym oraz czy jej postać można zastosować do innej klasy związków?

- Wskazanie, że zakres spektralny drgań rozciągających CH i OH w widmie IR jest użyteczny do identyfikacji stanów rotacyjnego i przedtopnienia w badaniach przemiany fazowej ciało stałe – ciecz alkoholi (Publikacja Nr 3 w Surface and Interfaces z 2022 r.).

  Zamysł zastosowania spektroskopii IR w zależności temperaturowej do tego typu opisu fizyko-chemicznego uważam za trafny ze względu na szeroką dostępność do spektrometrów IR w laboratoriach, łatwość pomiaru i jego interpretacji w przeciwieństwie do techniki NDE. Pan mgr Pocheć w interpretacji wyników wyszedł poza najczęściej stosowany zakres spektralny drgań deformacyjnych i przeanalizował zakres wysokich częstości do uwidocznienia obu faz stanów przedtopnienia. W mojej ocenie to podejście jest słuszne ze względu na oczywisty fakt, że nie zawsze jeden marker spektralny oddaje poprawnie zakładaną obserwację. Analiza parametrów pasm uwzględniła pozycję pasma, jego intensywność jak i szerokość.

  Ciekawi mnie podejście Doktoranta do przypisań drgań rozciągających grup CH do pasm IR. Pan M. Pocheć jest doskonale zaznajomiony z obliczeniami kwantowo-chemicznymi a modelowanie widm IR i wkładu poszczególnych drgań do danej częstości oscylacji jest zadaniem raczej trywialnym. Bazuje on za to na danych literaturowych podających dość ogólne przypisanie. Dlaczego wybór markera był ograniczony tylko do pasm przy 2960 i 2952 $cm^{-1}$ reprezentujących drgania $CH_3$ i $CH_2$ grup terminalnych i na ile wiadomo, że to przypisanie jest dokładne? W kolejnych pracach (Publikacja Nr 5), Pan Michał Pocheć postuluje duży wkład oddziaływań pomiędzy łańcuchami $-CH_2-$ w stabilizację układu przestrzennego i czy ich udziału nie należałoby też uwzględnić w interpretacji spektralnej procesu przedtopnienia? Czy warto by było zatem dokonać analogicznej analizy danych spektralnych dla pasm z przeważającym udziałem drgań tej grupy (np. przy ok. 2850 $cm^{-1}$)?
- Wyjaśnienie natury stanu rotacyjnego odkrytego dla n-oktanolu w pomiarach NDE i widmach IR poprzez kompleksowe modelowanie metodami dynamiki molekularnej (Publikacja Nr 4 w International Journal of Molecular Sciences z 2022 r.).

  Należy tutaj podkreślić, że praca ta jest modelowym przykładem potrzeby zrozumienia zjawisk fizyko-chemicznych z wykorzystaniem zaawansowanych metod chemii kwantowej. Ponadto, nie ograniczono się tylko do jednej metodologii (zazwyczaj stosowana jest klasyczna dynamika molekularna), ale zastosowano również dynamikę Cara-Parrinello i z całkowaniem po trajektoriach. Otrzymane parametry wskazały na rotacje w grupach terminalnych molekuły n-oktanolu i zinterpretowano pojawienie się jednego z pasm grupy OH jako skutek jej przesunięcia w przestrzeni sieci i możliwości tworzenia wiązań wodorowych. Wyniki te potwierdziły przebieg temperaturowy widm IR.

  Przeprowadzenie analogicznych obliczeń dla 1-dekanolu, jak rozumiem, jest utrudnione ze względu na brak rozwiązanej struktury krystalicznej tego związku. Ale czy byłaby możliwa interpretacja ruchów termicznych 1-dekanolu w stanie rotacyjnym na podstawie widm IR i wartości lub ich zmian współczynnika Piekara obu alkoholi, mając jako odnośnik wyniki z dynamiki molekularnej dla n-oktanolu? Czy takie porównanie parametrów spektralnych i dielektrycznych dla obu alkoholi zostało przeprowadzone?
- Opis wiązań wodorowych i oddziaływań dyspersyjnych w n-oktanolu w fazie ciekłej (Publikacja Nr 5 w Molecules z 2022 r.).

  Cykl badań przedstawionych w tym artykule był oparty na interpretacji widm IR w temperaturze pokojowej n-oktanolu i jego izotopologu z podstawioną deuterem grupą

hydroksylową. Interpretację tę wsparto szeregiem obliczeń kwantowych dla merów tego alkoholu w próżni i modelu PCM oraz symulacjami dynamiki molekularnej. Odtworzenie teoretyczne widm doświadczalnym pozwoliło na interesującą konkluzję, że cząsteczki n-oktanolu tworzą stabilne dimery w cieczy, w których zachodzi zjawisko inwertowania wiązania wodorowego oraz że wiązanie wodorowe nie jest dominującym motorem utrzymującym taką formę oddziaływań międzycząsteczkowych. Udział sił dyspersyjnych pomiędzy łańcuchami alkalicznymi jest na równi ważny.

Taka interpretacja wyników „kusi" czytelnika do postawienia pytania czy takie oddziaływania będą również obecne w pozostałych badanych homologach alkoholi i czy mogą być specyficzne tylko dla tych, które wykazują obecność stanu rotacyjnego w badanej przemianie fazowej?

Niezależnie od odpowiedzi na powyższe pytania, które są postawione jedynie z ciekawości recenzenta, należy zgodzić się z Autorem, że zastosowane warunki prowadzenia eksperymentów pozwalają potwierdzić hipotezy o możliwości śledzenia procesu przedtopnienia w przemianach fazowych badanych alkoholach i niewątpliwie mogą stanowić podstawę dla dalszych badań nad właściwościami strukturalnymi wielu innych związków organicznych. W mojej opinii Pan mgr Michał Pocheć przygotował ciekawą i aktualną pracę doktorską na bardzo dobrym poziomie. Uważam, że rozprawa wnosi nową wiedzę na temat możliwości zastosowania technik nieliniowego efektu dielektrycznego i klasycznej spektroskopii oscylacyjnej do badań subtelnych oddziaływań w strukturze molekuł na granicy przejścia fazowego z rozdzielczością czasową i temperaturową. Podjęty temat nie był łatwy i wymagał systematycznych pomiarów, doboru odpowiednich obiektów wywołujących takie oddziaływania oraz czasochłonnych obliczeń kwantowych. Z pewnością prostego rozwiązania problemu nie należało oczekiwać.

Należy również podkreślić zaangażowanie się Doktoranta w rozwiązanie innych problemów badawczych, o czym świadczy lista dodatkowych pięciu publikacji naukowych i jednego rozdziału w książce podanych w Rozdziale 5. Był również aktywnym uczestnikiem wielu konferencji naukowych oraz współpracy krajowej i międzynarodowej. Podsumowanie działalności naukowej, konferencyjnej i organizacyjnej wskazuje Pana Michała Pochecia jako dojrzałego już naukowca. Jest on niewątpliwie dobrze przygotowany do samodzielnego prowadzenia badań a przedstawiona rozprawa doktorska jest przykładem oryginalnego rozwiązania problemu naukowego.

Reasumując, stwierdzam z całym przekonaniem, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr Michała Pochecia **spełnia wszelkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim**, określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789) i w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1660), a zatem **wnioskuję o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie Pana mgr Michała Pochecia do dalszych etapów przewodu doktorskiego**.

## Wniosek o wyróżnienie

Biorąc pod uwagę wymagania Rady Dyscypliny Nauk Chemicznych Uniwersytetu Wrocławskiego **stawiam równocześnie wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej** Pana mgr Michała Pochecia.

Po zapoznaniu się z pracą i przeanalizowaniu jej wyników, stwierdzam, że cele badawcze oraz ich realizacja zostały bardzo dobrze rozważone i udokumentowane. Praca ta jest doskonałym przykładem badań łączących wyniki doświadczalne z modelowaniem teoretycznym a wkład Pana Michała Pochecia w ich planowanie i wykonanie był kluczowy. Wyniki prac zostały już ocenione przez międzynarodowe środowisko naukowe poprzez pięć artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach z zakresu chemii fizycznej o łącznym współczynniku oddziaływania IF 23,5. Niewątpliwie, prace te wnoszą nową wiedzę o właściwościach dielektrycznych alkoholi oraz proponują i weryfikują zestaw narzędzi, które mogą być wykorzystane w dalszych badaniach tego typu.

Podpisany elektronicznie przez
Kamilla Małek
05.05.2022
9:01:10 +02'00'

.....