Łódź, dnia 21/04/2022

FACULTY OF
CHEMISTRY
University of Lodz

prof. dr hab. Marcin Palusiak
Department of Physical Chemistry
Faculty of Chemistry, University of Lodz
Pomorska 163/165, 90-236 Lodz, Poland
mobile phone: +48 504984038
phone: +48 42 6355737
fax: +48 42 6355744
e-mail: marcin.palusiak@chemia.uni.lodz.pl

RECENZJA

rozprawy doktorskiej autorstwa mgr Michała Pochecia

zatytułowanej: *Nieliniowy efekt dielektryczny, spektroskopia IR i obliczenia kwantowo-mechaniczne w badaniach przedtopnienia alkoholi średniołańcuchowych.*

Praca doktorska mgr. Michała Pochecia została wykonana w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Rolę promotora pełni Prof. UWr dr hab. Kazimierz Orzechowski, a rolę promotora pomocniczego dr hab. Aneta Jezierska. Opisane w pracy doktorskiej zagadnienie badawcze dotyczy poznania i opisu procesu przedtopnienia serii alifatycznych alkoholi od n-oktanolu do n-dodekanolu. Do rozwiązania problemu badawczego zastosowano szereg różnych eksperymentalnych technik pomiarowych oraz zaawansowanych metod obliczeniowych. Podjęte przez doktoranta zadanie badawcze wpisuje się w szeroki nurt badań nad właściwościami fizycznymi i chemicznymi molekuł, jest ważny w sensie poznawczym jak i w kontekście ewentualnego wykorzystania wyników w

zastosowaniach aplikacyjnych. Uważam, że obrana tematyka badawcza jest ważna i aktualna, a przede wszystkim stanowi bardzo ciekawy wątek poznawczy.

Rozprawę doktorską mgra Michała Pochecia stanowi zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, co zgodnie z obowiązującą normą prawną jest jedną z kilku możliwych form dla rozpraw doktorskich. Zatem podstawę dysertacji stanowi seria pięciu artykułów naukowych opublikowanych w pismach specjalistycznych o zasięgu międzynarodowym. Dwie prace opublikowano w Journal of Physical Chemistry C (sekcja Energy, Materials, and Catalysis, ACS, IF=4,126). Pozostałe trzy prace odpowiednio w Surfaces and Interfaces (Elsevier, IF=4,837), International Journal of Molecular Sciences (MDPI, IF=5,924) oraz Molecules (MDPI, IF=4,412). Zatem całość badań stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej została opublikowana w uznanych wyspecjalizowanych pismach naukowych. Warto zauważyć, że we wszystkich pracach doktorant jest pierwszym autorem. Co zaś szczególnie warto podkreślić, w trzech pracach z pięciu jest autorem do korespondencji (choć w dwóch pracach pospołu z promotorem pomocniczym). Jak wynika z oświadczeń współautorów, mgr Pocheć posiada znaczący wkład w powstanie wspólnych prac, zarówno w sensie pozyskania danych badawczych, jak i w sensie ich interpretacji i opracowania pod kątem publikacji.

W pierwszej z prac (Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123, 27, 16929–16933) zbadano zachowania przedtopnieniowe n-dekanolu, stosując metodę nieliniowego efektu dielektrycznego. W przebiegu grzania zaobserwowano silny wzrost współczynnika Piekary przy zbliżaniu się do temperatury topnienia, co wytłumaczono występowaniem przedtopnienia powierzchniowego n-dekanolu. Natomiast nie stwierdzono żadnych nietypowych zjawisk związanych z przechłodzeniem n-dekanolu.

Kontynuacja tych badań dla n-dekanolu oraz n-nonanolu, n-undekanolu i n-dodekanolu, a więc układów sąsiadujących z n-dekanolem w szeregu homologicznym, stała się podstawą kolejnej publikacji naukowej z udziałem autorskim doktoranta (Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124, 21013-21017). W podjętych badaniach przeprowadzono pomiary dla procesu grzania (z uwzględnieniem przejścia ze stanu stałego w ciekły), ale z pominięciem procesu schładzania, co było uzasadnione z uwagi na fakt, że wcześniej dla n-dekanolu zaobserwowano anomalie wyłącznie dla procesu ogrzewania. Jedną z ważniejszych obserwacji było wykazanie, że w grupie badanych alkoholi tylko n-dekanol przechodzi przez stan rotacyjny przed topnieniem. Na tym etapie brakło mi nieco wyjaśnienia tej obserwacji w kontekście struktury badanych związków, czy choćby tezy pozwalającej podejrzewać, czemu akurat n-dekanol wykazuje wspomnianą właściwość, a dwa układy bezpośrednio sąsiadujące z nim w szeregu homologicznym juz tej cechy nie posiadają.

W kolejnej pracy mgr Pocheć wraz ze współautorami przeprowadzili udaną próbę potwierdzenia wcześniejszych obserwacji za pomocą metod spektroskopowych FTIR. Badania przeprowadzono dla dwóch związków, tj. dla n-nonanolu i n-dekanolu. Pomiary spektroskopowe wykonano w funkcji temperatury w przedziałach temperaturowych obejmujących badane procesy przejścia fazowego obu substancji. Stwierdzono, zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami, że n-nonanol wykazuje jedynie przedtopnienie powierzchniowe, podczas gdy n-dekanol zarówno przedtopnienie powierzchniowe, jak i stan rotacyjny. Również na tym etapie badań brakło mi nieco wyjaśnienia tej obserwacji w kontekście bardzo zbliżonej struktury cząsteczkowej obu badanych związków.

W kolejnej pracy przeprowadzono badania analogiczne do wcześniejszych (metodami nieliniowego efektu dielektrycznego oraz FTIR), ale dla n-oktanolu. Dodatkowo wykonano badania metodami teoretycznymi. W obliczeniach wykorzystano metody dynamiki Cara-Parrinello i dynamiki molekularnej z

całkowaniem po trajektoriach. Ważną obserwacją było stwierdzenie, że n-oktanol, podobnie jak n-dekanol, w pierwszym etapie przechodzi przez stan rotacyjny, a w drugim etapie przez przedtopnienie powierzchniowe. Jednak nie znalazłem (próby) bezpośredniego wyjaśnienia tej obserwacji w kontekście struktury molekuł badanych substancji. Metody obliczeniowe pozwoliły dodatkowo uzupełnić obserwacje o stwierdzenie możliwości pojawiania się rotacji grup hydroksylowych i zmiany usieciowania pojedynczych wiązań wodorowych pomiędzy warstwami cząsteczek oraz w bardzo dokładny sposób opisać zachowanie poszczególnych fragmentów łańcucha alifatycznego w n-oktanolu w stanie rotacyjnym.

Ostatnia praca w cyklu (Molecules 2022, 27, 1225) stanowi kontynuację pracy poprzedniej. Obiekt badań stanowi n-oktanol oraz dodatkowo jego selektywnie deuterowany na grupie hydroksylowej analog. Wykonano badania eksperymentalne z zastosowaniem analizy spektroskopowej FTIR oraz obliczenia teoretyczne dla reprezentatywnych układów modelowych. Badania teoretyczne, poza wcześniej stosowane metody dynamiczne, uzupełniono o analizę rozkładu gęstości elektronowej wykonaną w ramach teorii kwantowej *Atomy w cząsteczkach*, oraz dekompozycję energii oddziaływania zgodną z rachunkiem zaburzeń o adaptowanej symetrii (SAPT). W przypadku dyskusji wyników pozyskanych z teorii QTAIM Autor podkreśla stwierdzenie występowania dodatkowych oddziaływań typu C-H…H-C między łańcuchami w trimerze n-oktanolu. W literaturze można znaleźć odmienne opinie na temat charakteru tego typu kontaktów (wiążące/stabilizujące vs. artefakty/niewiążące/steryczne). Mgr Pocheć w swojej pracy doktorskiej nie precyzuje jawnie swojej opinii o charakterze tych kontaktów, a byłbym ciekaw takiej opinii. Ponadto nie jest dla mnie jasne, jak autor rozseparowuje wkład dyspersyjny w energię oddziaływania na ten pochodzący od wiązania wodorowego oraz ten wywodzący się od oddziaływania między łańcuchami alkilowymi. W mojej opinii mogłoby to wymagać wyjaśnienia.

Podsumowując mój komentarz dotyczący materiału badawczego stanowiącego bazę dla publikacji wchodzących w podstawę recenzowanej dysertacji stwierdzam, że wykonane badania, zarówno eksperymentalne, jak i obliczeniowe, stanowią

kompletny zestaw danych pozwalający w sposób wyczerpujący opisać analizowane zjawiska fizyczne. W tym kontekście Autor pracy doktorskiej nie tylko postawił sobie ambitne i ciekawe cele badawcze, ale również cele te osiągnął, realizując pełen cykl badawczy. Co jest nie bez znaczenia formalnego, zebrany w formie dysertacji materiał naukowy stanowi potwierdzenie tego, że mgr Michał Pocheć bez wątpliwości prezentuje wysoką ogólną wiedzę teoretyczną w reprezentowanej dyscyplinie oraz wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Strona techniczna pracy w mojej ocenie jest bardzo dobra. Praca napisana jest w sposób staranny i przejrzysty. Włączone w główny dokument publikacje naukowe przeszły pełen proces recenzji i nie mam wątpliwości co do jakości zawartej w nich prezentacji. W mojej opinii drobne potknięcia stylistyczne czy edytorskie w komentarzu do publikacji nie zasługują na ich wymienianie. Choć zasadniczą część dysertacji stanowią wspomniane publikacje, to Autor nie pominął w swojej rozprawie doktorskiej bardzo zgrabnego (zarówno stylistycznie, jak i merytorycznie) wprowadzenia, a komentarz do publikacji sam w sobie stanowi pełnowartościowy materiał sprawozdawczy z wykonanych badań. Odnośniki literaturowe w liczbie 112 zapewniają potencjalnemu czytelnikowi możliwość dotarcia do niezbędnych materiałów źródłowych.

Warto również wspomnieć, że aktywność naukowa doktoranta wykracza poza realizowaną pracę doktorską, czego dowodem są dodatkowe publikacje naukowe nie wchodzące w podstawę rozprawy doktorskiej (w liczbie pięciu plus jeden rozdział w książce), relatywnie liczne udziały konferencyjne, a nawet działalność popularyzująca naukę.

Podsumowując: z przyjemnością stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska jest obrazem dokumentującym wysokie kompetencje Autora w dziedzinie szeroko pojętej chemii fizycznej. Zastosowanie w pracy różnych metod i technik,

zarówno wywodzących się z eksperymentu, jak i badań teoretycznych, nadaje jej charakter interdyscyplinarny. Nie mam wątpliwości, że przedłożona do oceny rozprawa w pełni odpowiada warunkom określonym w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). Dlatego bez wahania wnioskuję do Wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgr Michała Pochecia do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto, mając na uwadze wysoki poziom merytoryczny pracy oraz jej dużą wartość poznawczą, wnioskuję do Wysokiej Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o wyróżnienie pracy doktorskiej mgr Michała Pochecia.

Palusiak

Marcin Palusiak.