

Wrocław, 25 lutego 2019 r.

Prof. dr hab. Jacek Gliński

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

Ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Tel. 713757235; fax 713282348; e-mail jacek.glinski@chem.uni.wroc.pl

Ocena rozprawy doktorskiej
mgr Małgorzaty Musiał
z Instytutu Chemii, Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego
w Katowicach
przygotowanej pod kierunkiem dr hab. Marzeny Dzidy, prof. UŚ

Rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Musiał, zatytułowana „*Właściwości akustyczne i termodynamiczne cieczy jonowych - wpływ budowy, temperatury i ciśnienia*” liczy 167 stron i jest podzielona na dwie części („*Część teoretyczną*” oraz „*Część doświadczalną*”) obejmujących też bibliografię i zestawienie dotychczasowego dorobku naukowego Doktorantki. Bibliografia liczy 305 pozycji podanych wraz z tytułami prac, w układzie alfabetycznym wg pierwszego autora. Ponadto integralną częścią rozprawy są trzy Dodatki, w postaci płyty CD: „*Wykaz uzyskanych wyników pomiarów i obliczeń*” (z odniesieniami do prac własnych Autorki oraz Jej kolegów z zespołu naukowego), „*Porównanie wyników pomiarów i obliczeń z danymi literaturowymi*” (tutaj mamy niezależną listę cytowań, liczącą aż 260 pozycji) oraz „*Pozwolenia na wykorzystanie materiałów z publikacji*”.

Praca dotyczy przede wszystkim wyznaczaniu kilku parametrów fizykochemicznych wybranych 30 aprotycznych cieczy jonowych, które zestawiono na str. 9. Co ważne, wybór obiektów badań nie był przypadkowy: starano się dobierać je pod kątem systematycznie zmieniających się długości łańcucha kationu i/lub rodzaju anionu. Przedstawiono wyniki pomiarów:

- fazowej prędkości dźwięku w funkcji temperatury (293-323 K);
- grupowej prędkości dźwięku w funkcji temperatury (293-343 K);
- gęstości w funkcji temperatury (283-363 K);
- izobarycznej pojemności cieplnej w funkcji temperatury (293-323 K);
- lepkości w funkcji temperatury (293-323 lub do 343 K);
- przewodnictwa właściwego w funkcji temperatury (273-353 K);
- napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury (293-323 K);
- kąta zwilżania na stali nierdzewnej (298 K);
- cytotoksyczności (310 K);
- stabilności termicznej (metodą TGA);
- widm ^1H NMR.

Ponadto dla 17 cieczy jonowych zmierzono prędkość dźwięku przy wysokich ciśnieniach (do 101 MPa) i w funkcji temperatury (293-323 K). Dla trzech wybranych cieczy zmierzono też ciśnieniowe zależności przewodnictwa właściwego (0.1-500 MPa, 273-353 K), co z kolei

pozwoiliło na teoretyczne oszacowanie lepkości w funkcji ciśnienia dzięki regule Waldena (str. 57-58).

Szczegółowa termodynamiczna charakterystyka cieczy jonowych ma spore znaczenie tak naukowe, jak praktyczne, bowiem te ciecze mogą znaleźć zastosowanie praktyczne, np. jako płyny hydrauliczne czy nośniki ciepła. Niektóre ciecze przebadane w tej pracy mają taki potencjał, co zaznaczono w tekście oraz w końcowym podsumowaniu.

Już zatem na tym etapie oceny trzeba koniecznie zaznaczyć, że zakres przeprowadzonych prac doświadczalnych znacznie przekracza oczekiwania recenzenta w tym zakresie.

Skoro mowa o eksperymencie przedstawionych w rozprawie, nie można nie zauważyć biegłości Doktorantki oraz Jej zaangażowania w tę pracę. Przebadano bardzo dużą serię związków, stosując wiele bardzo różnych technik, co samo w sobie świadczy o pracowitości, ale też wszechstronności Eksperymentatorki. Natomiast staranność, z jaką opisuje się detale eksperymentów czy analizuje możliwe źródła błędów wręcz zadziwia. Recenzent rzadko spotyka tak starannie udokumentowane prace doświadczalne. Niewątpliwie jest w tym pewna zasługa zespołu, w którym Doktorantce przyszło pracować, a który z naukowej rzetelności jest dobrze znany w środowisku naukowym.

Warto także wspomnieć, że Doktorantka posiada wyjątkowo - jak na ten etap kariery - bogaty dorobek publikacyjny, liczący aż piętnaście prac wydanych drukiem w czasopiśmie z listy filadelfijskiej (łączny IF=63,61) plus jedno zgłoszenie patentowe. Wśród publikacji Autorki tylko jedna dotyczy zagadnień dalekich od tematu rozprawy. Doktorantka dwukrotnie przedstawiała swoje prace ustnie i 5 razy w formie plakatów na krajowych konferencjach naukowych.

Praca, choć obszerna, jest napisana dość zwięźle, bez epatowania sztuczną erudycją. Widać dużą staranność edycyjną, praktycznie nie ma częstych w takich tekstach błędów literowych czy wyrażen slangowych. Zadbano nawet o nieumieszczanie jednoliterowych wyrazów na końcach wierszy. Bardzo rozbudowany, z olbrzymią liczbą odnośników opis aktualnego stanu wiedzy w pierwszej części rozprawy to efekt specjalizowania się zespołu naukowego kierowanego przez dr hab. Marzenę Dzię w obszarze akustycznych badań cieczy jonowych - co udowodniono niedawno prestiżową publikacją w Chemical Reviews i czego efektem jest zresztą w dużym stopniu także recenzowana praca.

Duża liczba dobrze dobranych cieczy jonowych pozwoliła Autorce na pewne uogólnienia, niektóre z nich uważam za bardzo ciekawe. O ile raczej nie dziwią raczej "gładkie" zależności gęstości, ściśliwości, rozszerzalności termicznej itp. od długości łańcucha węglowego kationu, to już np. podobne zależności dla napięcia powierzchniowego, a także dla wielkości z nim związanych, jakimi są entropia i entalpia zmian powierzchni niekiedy wręcz zadziwiają. Autorka w swojej interpretacji potraktowała te obserwacje nieco po macoszemu, czemu jednak trudno się dziwić, bo wyjaśnienie z pewnością łatwe nie jest, a brak materiału porównawczego nawet jeśli chodzi o znacznie prostsze układy interpretacji na tym etapie badań nie ułatwia. W tym miejscu Recenzent ma także pewną uwagę: to, co zwyczajowo nazywamy entropią czy entalpią powierzchni (są to wielkości obliczane z temperaturowych zależności napięć powierzchniowych), powinno się w rzeczywistości określać jako zmiany entropii czy entalpii powierzchni.

Rozważając nadal ewentualne korzyści z pomiarów powierzchniowych, w pracy nie znalazłem odpowiedzi na nasuwające się pytanie: co właściwie i jak adsorbuje się na powierzchni swobodnej cieczy jonowej? Czy są to same kationy, same aniony czy może neutralne

elektrycznie pary jonowe? Czy ustawiają się w sposób zorganizowany (jak to zazwyczaj bywa) i w jaki sposób? Zarazem zdają sobie sprawę, że dla wyjaśnienia trzeba by wykonać dodatkowe pomiary innymi metodami i/lub np. pomiary w układach dwuskładnikowych, np. ciecz "zwykła" + ciecz jonowa lub w mieszaninach dwóch znacznie różniących się budową cieczy jonowych.

Ogólne wnioski z przeprowadzonych badań można streścić następująco. Na zachowanie się serii homologicznych duży wpływ ma struktura i rozmiar anionu, np. seria z $[NTf_2^-]$ wykazuje minimum prędkości dźwięku w funkcji długości łańcucha w kationie, ale już seria z anionem $[TFO^-]$ nie. Autorka wiąże ten fakt wyłącznie z rozmiarami anionu, co nie jest jednak pewne. Co interesujące, jakościowo to zjawisko (czyli minimum w funkcji długości łańcucha węglowego kationu) występuje także w entalpii powierzchni. Ponieważ ta ostatnia wielkość bezpośrednio wiąże się ze specyficznymi oddziaływaniami cząsteczek cieczy jonowej, zatem jest to interesujący dowód, że prędkość dźwięku jest czuła na charakter i wielkość tych oddziaływań. Dodatkowy dowód Autorka przedstawia w wynikach ciśnieniowych, wykazując że ciśnienie przesuwa owo minimum prędkości dźwięku ku krótszym łańcuchom, co może mieć związek ze wzrostem sił kohezji. Niezależnie od tego podobny dowód daje porównanie entalpii parowania z prędkością dźwięku (strona 100 pracy). Tego typu porównań niezależnych wielkości, zmierzonych w tej pracy i/lub wziętych z literatury jest w tej rozprawie wiele, co świadczy o doskonałej znajomości przedmiotu Autorki.

Jak się wydaje, niewiele informacji uzyskano z pomiarów kątów zwilżania, zwłaszcza że wybrano jako podłoże stal nierdzewną. Recenzent rozumie te pomiary jako uzupełniające dla uzyskania możliwie pełnej charakterystyki badanych cieczy oraz przydatne pod kątem ewentualnych zastosowań praktycznych (np. jako płyny hydrauliczne); to samo dotyczy stabilności termicznej. W tym kontekście nie dziwią pomiary cytotoxycności, która przecież z fizykochemią nie ma wiele wspólnego, natomiast mają znaczenie, gdy zaczyna się myśleć o ewentualnych praktycznych zastosowaniach. Z kolei widma NMR pozwalają na określenie czystości badanych związków, a więc są jak najbardziej wskazane w tego typu badaniach, bowiem wszystkie mierzone wielkości są czułe na skład próbki.

Natomiast wyniki pomiarów lepkości właściwie nie są interpretowane i najwyraźniej ten parametr służył głównie do wyliczenia tzw. klasycznej absorpcji dźwięku (rozdział 3.3), co z kolei pozwoliło na sprawdzenie, czy w układzie występuje np. dyspersja częstotliwościowa absorpcji. Ponieważ jednak te pomiary wykonano starannie i w przyzwoitym zakresie temperatur, można by się pokusić o ich głębszą analizę. Szczególnie interesująca byłaby próba korelacji lepkości z długością łańcucha kationu dla homologicznych serii z tym samym anionem, czego Recenzent w pracy nie znalazł. Ponadto lepkość można niekiedy wiązać z sieciującymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w cieczy, co mogłoby elegancko uzupełnić interpretację danych ciśnienia wewnętrznego, o czym poniżej. Jest to możliwe tym bardziej, że na str. 104 Autorka przytacza wyniki obliczeń metodami dynamiki molekularnej, które sugerują pojawianie się struktury "gąbczastej" w cieczach jonowych, których kationy posiadają czterowęglowy alkilowy łańcuch. Poza tym na rys. 50f ze str. 117 widać, że dla cieczy jonowych z anionem $[NTf_2^-]$ w okolicach C4 lub C5 następują dramatyczne zmiany entalpii powierzchni i występują minima prędkości ultradźwięków (rys. 46b, str. 110). Czy te zjawiska mają związek z lepkością?

Warto wreszcie zauważyć, że część interpretacji oparto na wciąż niezbyt popularnej w literaturze naukowej analizie zmian ciśnienia wewnętrznego, które Autorka traktuje po części jako parametr związany z oddziaływaniami wodorowymi w cieczy, skądinąd słusznie.

Ciśnienie wewnętrzne najłatwiej zmierzyć za pomocą pomiarów ciśnieniowych, które są - jak wiadomo - specjalnością zespołu naukowego Doktorantki. Wyniki, przedstawione w rozdziale 11.4.3 są nieco podobne do wcześniej zbadanych prostszych cieczy (niejonowych) i pozwalają uznać, że w cieczach jonowych oddziaływania wodorowe kation-anion są stosunkowo słabe, stanowiąc kilka-kilkanaście procent całkowitych oddziaływań w tego typu cieczach.

Jest rzeczą oczywistą, że niektóre ze stwierdzeń zawartych w pracy można podważać albo z nimi dyskutować, bowiem dla pełnego dowodu trzeba by przebadać znacznie więcej homologicznych serii podobnych związków w różnych kombinacjach kation-anion, co jednak wykraczałoby znacznie poza wymagania i możliwości nawet wyjątkowo rozbudowanej eksperymetalnie pracy doktorskiej.

Reasumując stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa oraz uzyskane do tej pory wyniki naukowe Doktorantki w pełni predestynują ją do uzyskania stopnia naukowego doktora, zgodnie z ustawą z dnia 27 lipca 2005 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2005 r. Nr 164, poz. 1365 z późn. zmianami). **Wnoszę więc do Rady Instytutu Chemii, Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie mgr Małgorzaty Musiał do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Jednocześnie, w uznaniu dla jakości i wartości poznawczej pracy, **wniosuję do Rady Instytutu Chemii, Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o jej wyróżnienie.** Argumenty za tym wnioskiem zawarłem w recenzji, lecz warto je skrótowo wyliczyć. Są to: wyjątkowa rzetelność badawcza, doskonała redakcja pracy, znacznie wykraczający poza zwyczajowe normy zakres badań eksperymetalnych oraz równie wyjątkowa znajomość tematu, warsztatu badawczego i literatury przedmiotu mgr Małgorzaty Musiał.

Janek Musiał