

Prof. dr hab. Jerzy Hanuza

Wrocław 2023 -12- 04

## Recenzja

### Rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Tomzy

#### pt. **Mikroheterogeniczność mieszanin binarnych w fazie ciekłej**

Podstawa opracowania recenzji:

*Pismo prof. dr hab. Marcina Stępnia*

*Przewodniczącego Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne*

*Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego*

*Z dnia 28 września 2023 r*

#### 1. Ogólna charakterystyka pracy dyplomowej

Pan mgr inż. Paweł Tomza wykonał pracę doktorską pod kierunkiem prof. dr hab. Mirosława Czarneckiego. Pracę wykonano w Zespole Chemometrii i Spektroskopii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Ośrodek naukowy w którym została wykonana praca doktorska jest cenionym i renomowanym centrum naukowym w Polsce, specjalizującym się w badaniach fizykochemii wiązań wodorowych i ich wpływu na właściwości fizyczne, chemiczne i spektroskopowe materiałów.

Rozprawa została przygotowana w formie obszernego opracowania opartego na cyklu publikacji z współautorstwem Doktoranta wydanych drukiem w latach 2016 – 2019. Tematyką dysertacji jest poszukiwanie mikroheterogeniczności w szeregu mieszanin binarnych o różnym składzie oraz powiązanie jej ze strukturą składników oraz tworzonej przez nie fazy ciekłej. Łączna wartość współczynnika IF wybranych publikacji wynosi 19,883.(liczba punktów MEiN 250). W cyklu 6-ciu publikacji Doktorant jest pierwszym współautorem w trzech z nich, w dwu jest współautorem drugim i w jednej – czwartym. Artykuły te ukazały się w następujących czasopismach: dwie prace w *Journal of Molecular Liquids* (2015 IF 2.740, 30 p; 2019 IF 5.065, 100 p), dwie prace w *Spectrochimica Acta – part A* (2018 IF 2,931, 30 p i 2018 IF 2,931, 30 p) oraz dwie prace w *RSC Advances* (2016 IF 3,108, 30 p i 2016 IF 3,108. 30 p). Wymienione prace były cytowane 85 razy bez autocytowań.

Realizowane w dysertacji badania dotyczą następujących zagadnień:

1. Poszukiwanie przejawów mikroheterogeniczności w szeregu ciekłych mieszanin binarnych o różnym składzie i odmiennej strukturze składników,



2. Wykonanie pomiarów widm oscylacyjnych w zakresie średniej i bliskiej podczerwieni,
3. Dyskusja wyników eksperymentalnych z wykorzystaniem zaawansowanych metod obliczeniowych obejmujących dwuwymiarową analizę korelacyjną oraz następujące metody chemometryczne analiza głównych składowych, analiza czynników ewoluujących oraz wielowymiarowy rozkład krzywych z naprzemienną metodą najmniejszych kwadratów,
4. Przeprowadzenie obliczeń struktury klastrów tworzących układy binarne metodami teorii funkcjonału gęstości DFT.

Motywacją podjęcia wyżej wymienionych badań było zidentyfikowanie procesów zachodzących w binarnych mieszaninach na poziomie molekularnym oraz wyjaśnienie mechanizmów wywołujących zjawisko mikroheterogeniczności. Problemy te mają istotny wpływ na szereg właściwości cieczy, takich jak separacja faz, lepkość, zdolność do przenoszenia ładunku, napięcie powierzchniowe, a także absorpcję i rozproszenie światła.

Przedłożona do oceny praca dyplomowa stanowi spójne tematycznie opracowanie podsumowujące rezultaty prezentowane w cyklu publikacji naukowych w których Doktorant jest wiodącym autorem. Praca ta wnosi istotny wkład do charakterystyki szeregu ciekłych mieszanin binarnych o różnym składzie ilościowym i jakościowym oraz opisu mechanizmów dynamicznych decydujących o ich właściwościach. Wyniki prezentowane w pracy można potraktować jako wkład do badań o charakterze podstawowym dotyczących teorii cieczy. .

## **2. Ocena formalna i merytoryczna pracy.**

Rozprawa doktorska dobrze wkomponowuje się we współczesne trendy badawcze gdyż dotyczy badań interdyscyplinarnych skupionych na poszukiwaniu relacji między mikroheterogenicznością ciekłych roztworów binarnych a ich właściwościami ujawnianymi w skali makro. Pierwsza ocena warsztatu naukowo-badawczego oraz poziomu merytorycznego wykonanej przez Doktoranta pracy miała miejsce w procesie edytorskim wydanych drukiem publikacji w recenzowanych czasopismach międzynarodowych.

Celem pracy doktorskiej było potwierdzenie uniwersalności zjawiska braku mieszalności cieczy, które występuje nie tylko w przypadku składników znacznie różniących się właściwościami, ale również mieszanin cieczy o podobnych właściwościach fizykochemicznych. Dlatego praca dyplomowa została ukierunkowana na poszukiwanie przejawów mikroheterogeniczności w szeregu mieszanin binarnych o różnym składzie co zamierzano osiągnąć poprzez określenie związku między strukturą składników mieszaniny a strukturą tworzonej przez nie fazy ciekłej. Aby wykazać uniwersalność tego zjawiska badania przeprowadzono dla trzech rodzajów mieszanin:



1. w których obydwa składniki mogą tworzyć wiązanie wodorowe – takie właściwości mają mieszaniny binarne woda/alkohol oraz alkohol/alkohol,
2. gdzie tylko jeden ze składników może tworzyć wiązanie wodorowe, a drugi nie – taką cechę wykazuje mieszanina alkoholu i węglowodoru,
3. w których żaden ze składników nie tworzy wiązań wodorowych, jak to ma miejsce w mieszaninie dwu węglowodorów.

Wybór takich składów mieszanin okazał się nadzwyczaj trafny gdyż pozwolił wykazać jak istotną rolę w zjawisku mikroheterogeniczności odgrywają oddziaływania międzymolekularne oraz różnice kształtów cząsteczek tworzących układ binarny. Składniki badanych układów różnią się długością i budową łańcucha, a w przypadku alkoholi również rzędowością.

Ponieważ mikroheterogeniczność jest zjawiskiem aktywnym na poziomie molekularnym, w badaniach eksperymentalnych zastosowano spektroskopię oscylacyjną w zakresach MIR i NIR, które umożliwiają uzyskanie informacji o strukturze asocjatów tworzonych w roztworach oraz oddziaływaniach między nimi. Informacje na temat zmian intensywności i położenia pasm uzyskiwane z tych pomiarów są cennym źródłem wiedzy na temat tworzenia klastrów w roztworach oraz siły wiązań wodorowych. Szczególnie właściwy jest wybór spektroskopii NIR dla badań wody i ciasteczek zawierających grupy hydroksylowe.

Bardzo ważnym atutem w dyskusji wyników badań eksperymentalnych jest zastosowanie zaawansowanych metod teoretycznych obejmujących dwuwymiarową analizę korelacyjną oraz metody chemometryczne. Umożliwiają one precyzyjne identyfikowanie zmian w badanych układach poprzez połączenie bardzo dużej liczby danych płynących z widm MIR i NIR. Trafnym było również zastosowanie w obliczeniach metod DFT pozwalających wygenerować struktury kompleksów tworzonych w badanych mieszaninach.

Generalizując wnioski wyprowadzone z przeprowadzonych badań i obliczeń należy wymienić następujące ważne wyniki:

1. :Badania mieszaniny binarnej 1-propanolu lub 2-propanolu z wodą wykazały że ich zachowanie odbiega od właściwości mieszaniny idealnej, a maksimum odchyień między nimi występuje przy stosunku molowym alkohol : woda wynoszącym 1:2. W obszarach ubogich w wodę jej cząsteczki są rozproszone w mieszaninie nie tworząc odrębnych klastrów. Wzrost zawartości wody w mieszaninie prowadzi do tworzenia skupisk zlokalizowanych w pobliżu polarnych części alkoholu – wówczas alkohol i woda są w pełni mieszalne.
2. Interesujące jest porównanie mieszanin  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  i  $\text{H}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{OH}$ . Okazało się że mieszaniny te są heterogeniczne na poziomie molekularnym i odbiegają od zachowania

mieszaniny idealnej. Istotny wpływ na zachowanie obu składników w mieszaninie mają wiązania wodorowe, których siła w metanolu w mieszaninie jest mniejsza niż w czystym metanolu. Odwrotnie jest w przypadku wody której cząsteczki tworzą silniejsze wiązanie wodorowe w mieszaninie niż w czystej wodzie. Analiza chemometryczna obu mieszanin sugeruje obecność w nich homoklastrów czystej wody i czystego metanolu oraz hetroklastrów występujących w całym zakresie ułamków molowych.

3. Badania mieszanin metanolu z alkoholami alifatycznymi ujawniły wyraźny wpływ długości łańcucha i rzędowości alkoholu na zachowania tworzonych mieszanin. Jedynie w mieszaninie metanolu z tertbutanolem obok dwu homoklastrów i jednego heteroklastra, tak jak dla pozostałych alkoholi, dodatkowo tworzy się klaster bogaty w TB przy stosunku molowym ME:TB około 1:3,5. O strukturze mieszanin metanolu z alkoholami krótkołańcuchowymi decydują głównie oddziaływania  $\text{OH}\cdots\text{OH}$ .
4. W skład kolejnej serii mieszanin binarnych badanych w recenzowanej dysertacji wchodzi cztery pary złożone z alkoholi alifatycznych i alkanów o następującym składzie: 1-heksanol/n-heksan, 1-heksanol/cykloheksan, cykloheksanol/cykloheksan i cykloheksanol/n-heksan. Cechą charakterystyczną tych układów jest występowanie w nich oddziaływań międzycząsteczkowych  $\text{OH}\cdots\text{OH}$  między grupami hydroksylowymi alkoholi. Analizując uzyskane wyniki Doktorant wykazał że homoklastry alkoholi tworzą się w całym zakresie ułamków molowych, a homoklastry alkanów w ograniczonym zakresie stężeń. Heteroklastry alkanów tworzą się w całym zakresie ułamków molowych – zaangażowanych jest w tych układach 50-60 % cząsteczek. Ich frakcja jest znacznie większa w mieszaninie cykloheksanolu z n-heksanem w którym występuje dodatkowy klaster bogaty w alkohol. Bogate w alkany heteroklastry zbudowane są w cząsteczki alkoholu otoczonej przez 8-10 cząsteczek alkanów.
5. Serię układów binarnych badanych w pracy doktorskiej zamyka pięć mieszanin o składzie: benzen/toluen, benzen/cykloheksan, benzen/n-heksan, n-heksan/cykloheksan i n-heksan/n-heptan. Ich wspólną cechą jest fakt iż ich składniki słabo oddziałują ze sobą nie tworząc wiązań wodorowych. Stosując opisane wyżej metody obliczeniowe wykazano iż brak wiązań wodorowych oraz różnice w strukturze cząsteczek alifatycznych i aromatycznych wpływają na populacje homo- i hetero-klastrów.

Wyniki uzyskane przez Doktoranta w pracy dyplomowej w sposób jednoznaczny potwierdzają fakt iż zjawisko mikroheterogeniczności jest powszechne i zostało opisane dla wszystkich badanych mieszanin binarnych. We wszystkich badanych typach mieszanin zostały wykryto i scharakteryzowano tworzące się homoklastry i heteroklastry, oraz ich strukturę i zakresy stężeń w których występują. W zjawiskach tych ważną rolę odgrywają siła i typ oddziaływań międzymolekularnych oraz kształt cząsteczek.

### 3. Dane o dorobku naukowym Doktoranta.

1. Kandydat do stopnia naukowego doktora jest współautorem sześciu publikacji naukowych z listy JCR, które były cytowane 85 razy, a jego indeks Hirscha wynosi 5.
2. Wyniki badań Doktorant były czterokrotnie prezentowane na prestiżowych konferencjach naukowych: dwukrotnie na *European Congress on Molecular Spectroscopy* (EUCMOS 2016 i 2018) oraz dwukrotnie na *International Conference on Molecular Spectroscopy* (ICMS 2017).
3. Doktorant był wykonawcą grantu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki wspierającego badania wchodzące w zakres pracy dyplomowej.
4. W ramach programu upowszechnienia nauki Doktorant prezentował wyniki swoich badań w trakcie Dolnośląskiego Festiwalu Nauki.
5. Z uwagi na wysoki poziom publikowanych prac o wysokim IF Doktorant był stypendystą Uniwersytetu Wrocławskiego.

Z powyższego zestawienia osiągnięć naukowych i organizacyjnych Doktoranta wyłania się obraz zdolnego i zaangażowanego młodego naukowca posiadającego umiejętności prowadzenia badań oraz prezentowania ich wyników zainteresowanym odbiorcom. Na tej podstawie należy stwierdzić, że zarówno rozprawa doktorska oraz cały dorobek Doktoranta wskazują na umiejętność samodzielnego prowadzenia przez niego pracy badawczej od momentu planowania, poprzez ich wykonanie, analizę, opublikowanie i prezentowanie szerokim odbiorcom.

### 4. Uwagi ogólne i szczegółowe.

Praca dyplomowa została opracowana poprawnie pod względem organizacyjnym i językowym. Używano w niej właściwej terminologii naukowej i poprawnego języka polskiego zachowującego wszystkie zasady ortografii i interpunkcji. Tabele, rysunki i wykresy doskonale ilustrują postawione w pracy tezy i uzasadniają wybranie przedmiotu badań i analiz. Spis cytowanych prac jest kompletny obejmując literaturę fachową z zakresu tematyki rozprawy, jak i odwołania do stosowanych w badaniach programów obliczeniowych.

Oceniając stronę formalną dysertacji podkreślić należy emocjonalne zaangażowanie Doktoranta w opisie zjawisk występujących w badanych układach. Na str. 15 (wiersz 18) Doktorant pisze: "Kiedy **cząsteczki wody** wejdą w kontakt z taką cząsteczką, **stają przed dylematem**: bez względu na to, w którą stronę zwrócą się cząsteczki wody, wydaje się, że jeden lub więcej z czterech ładunków na cząsteczkę będzie musiał być skierowany w stronę obojętnej cząsteczki substancji rozpuszczonej, a zatem zostanie utracony, w kontekście tworzenia wiązania



wodorowego ". Równie antropomorficzny wydźwięk ma stwierdzenie na str. 122 (wiersz 31): „Sugeruje to, że cząsteczki obu składników tych mieszanin **wolą** tworzyć homoklastry”

Analizując tekst rozprawy doktorskiej należy wskazać na pomyłki językowe i literowe. Np.

1. Str. 22 (wiersz 18): ...metanol etanol, 1-propanol oraz 2-propanol przebadano przy pomocy spektroskopii FT-IR<sup>26</sup> oraz NIR<sup>51</sup>. Mam wrażenie iż cytowane prace nie odnoszą się do wymienionych badań.
2. Str. 24 (wiersz 12). Zamiast „Określenie mieszania, homogeniczna...” powinno być: „Określenie mieszanina homogeniczna...”
3. Str. 28 (wiersz 15). Jest „...rozpuszczony części”, powinno być „rozpuszczony w części”,
4. Str. 46 błędy literowe: (wiersz 2) zamiast „spektroskopię absorpcyjną” jest „spektroskopia absorpcyjna”, oraz (wiersz 12) jest „do pogłębionej analizy” zamiast „pogłębionej analizy”,
5. Str. 55 (wiersz 4), błąd literowy: zamiast „całą serię” jest „cała serię”,
6. Str. 100 (wiersze 17 i 18) pomyłka w numeracji rysunków 44 i 45,
7. Str. 110, podpis rysunku 53, błąd literowy: zamiast „n-heksanu” jest „n-heksany”,
8. Cytując prace naukowe z zakresu prowadzonych badań w wielu odnośnikach Doktorant zastosował skrót *et.al* zamiast wymienić komplet autorów. Obecnie taki sposób cytowań nie występuje w pracach o zasięgu międzynarodowym. Takie skróty występują w odnośnikach: 12, 27, 30, 31, 37, 42, 64, 67, 74, 78, 87, 115, 116, 120, 127, 135, 139, 161, 194, 197, 204, 207. Szczególnym dysonansem w tym zestawieniu jest cytat 87 w którym Doktorant pominął członków zespołu w którym pracuje.

Podkreślić należy iż wymienione wyżej usterki są nieliczne w relacji do objętości pracy dyplomowej przedstawionej na 154 stronach tekstu.

Obok wymienionych wyżej uwag mam również pewne zastrzeżenia krytyczne, na temat których oczekuję wyjaśnień podczas publicznej obrony.

1. Wykorzystanie w pracy doktorskiej pomiarów widm IR i NIR okazało się bardzo skuteczne. Interesujące jest czy podobne wyniki są możliwe do uzyskania stosując klasyczną metodę rozkładu złożonych pasm zakresu  $1500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  na składowe Lorentza. Liczba składowych rozkładu może być dobrana z przewidywanej liczby tworzonych klastrów w roztworze binarnym.
2. Dobrym zwyczajem w badaniach naukowych jest potwierdzenie wniosków uzyskanych z zastosowanej metody badawczej inną metodą lub innymi metodami. Naturalnym pytaniem w wyborze metod eksperymentalnych w badaniach ciekłych roztworów binarnych jest czy spektroskopia Ramana jest w nich równie efektywna. Próba jej zastosowania była podjęta

przez Melo i współpracowników dla mieszaniny ME/ET [31] jednakże wskutek błędnego założenia braku heteroklastrów w mieszaninie analiza tych wyników nie była wiarygodna. Czy pomiar widm Ramana w odniesieniu do któregoś układu binarnego może dać wynik podobny do uzyskanego z widm IR i NIR. Jeśli tak, to otwiera to nowy kierunek badań roztworów binarnych wybranych przez doktoranta. Z prostej ciekawości wykonałem pomiary widm Ramana dla mieszaniny woda/metanol w całym zakresie stężeń. Obserwuje się dla nich wyraźne różnice w intensywności i kształcie pasm.

3. W zestawie cytowanych w dysertacji prac naukowych odnoszących się do teorii wiązań wodorowych zabrakło mi klasycznej monografii A. Nowaka, *Hydrogen Bonding in Solids, Structure and Bonding* 18 (1974) 177 – 216. Wprawdzie dotyczy ona takich układów w ciałach stałych, ale zdefiniowano w niej zależności między liczbami falowymi drgań rozciągających i zginających układów z wiązaniem wodorowym, długością wiązań oraz stałymi siłowymi.
4. Doktorant w obliczeniach teoretycznych stosował metody oparte na teorii funkcjonału gęstości DFT/MP2. Elementem tych obliczeń jest udokładnienie struktury układów molekularnych dla których uzyskuje się dane geometryczne w postaci długości wiązań i kątów między nimi. Interesujące byłoby wyznaczenie zależności między częstościami drgań a parametrami strukturalnymi homoklastrów i heteroklastrów tworzących się w badanych mieszaninach binarnych.

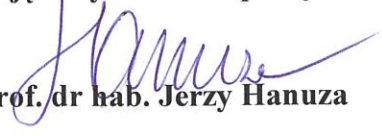
## **5..Wniosek końcowy.**

Biorąc pod uwagę zakres badań, przyjętą metodologię oraz sposób opracowania wyników w przedstawionej do recenzji pracy pt. „Mikroheterogeniczność mieszanin binarnych w fazie ciekłej” autorstwa mgr inż. Pawła Tomzy stwierdzam, że Doktorant wykazał się umiejętnościami samodzielnego planowania i wykonywania badań. Korzystał przy tym z nowoczesnych technik badawczych i zaawansowanych systemów obliczeniowych. Badania te dały podstawę do lepszego zrozumienia właściwości ciekłych mieszanin binarnych. Z pewnością przyczynią się one do dalszego rozwoju badań w tym kierunku oraz zrozumienia powiązań mikroheterogeniczności z właściwościami ciekłych roztworów.

Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie nauki chemiczne i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

**Stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora zgodnie Ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz z stopniach i tytule w zakresie sztuki. Na tej**

podstawie wniosku do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgra inż. Pawła Tomzy do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto biorąc pod uwagę obszerny dorobek kandydata oraz wysoką jakość naukową przedłożonej do oceny rozprawy wniosku o wyróżnienie pracy.

  
Prof. dr hab. Jerzy Hanuza