

Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego PAN

ul. Radzikowskiego 152

31-342 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Miłosza Wojciechowskiego zatytułowanej:
„Dynamika cieczy w ograniczonej geometrii przy zastosowaniu relaksometrii
Magnetycznego Rezonansu Jądrowego”.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana magistra Miłosza Wojciechowskiego przygotowana została pod kierownictwem Prof. dr hab. Danuty Kruk na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej na Uniwersytecie Jagiellońskim. Jej przedmiotem jest badanie dynamiki cieczy w ograniczonej geometrii przy zastosowaniu relaksometrii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego.

Rozprawa składa się z ośmiu rozdziałów, poprzedzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim, spisem treści i wykazem symboli, oznaczeń i skrótów a zakończona kolejno spisem literatury liczącym siedemdziesiąt osiem pozycji, spisem rysunków i spisem tabel. Ostatni rozdział rozprawy stanowi aneks. Prace kończy adnotacja o pozwoleniu na użycie danych i grafiki w opublikowanych pracach.

Całość rozprawy mieści się na stu sześciu stronach. Praca jest zilustrowana pięćdziesięcioma siedmioma rysunkami i wykresami zawartymi w jej zasadniczej części oraz piętnastoma rysunkami umieszczonymi w aneksie. Zebrane dane liczbowe są zestawione w jedenastu tabelach. We wprowadzeniu poprzedzającym wstęp do rozprawy autor umieścił zestawienie publikacji, których jest współautorem, a także listę konferencji, na których zaprezentował wyniki badań przedstawione w pracy.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska poświęcona jest badaniu dynamiki cieczy jonowych w warunkach swobodnych i w warunkach ograniczeń geometrycznych. Mechanizm dynamiki translacyjnej i rotacyjnej jonów Doktorant badał przy użyciu relaksometrii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego.

Rozdział pierwszy rozprawy poświęcony jest teoretycznemu opisowi zjawiska Magnetycznego Rezonansu Jądrowego. Autor zawarł w nim podstawy zjawiska, z wyszczególnieniem opisu ewolucji magnetyzacji jądrowej w czasie. Przedstawił również matematyczny zapis procesów dynamicznych występujących w cieczach w powiązaniu z procesami relaksacji spinowej.

W rozdziale drugim Autor skoncentrował się na opisie materiałów i zastosowanej metody badawczej. Omówił budowę i właściwości dwóch badanych cieczy jonowych: triocyjanianu 1-etylo 3-metyloimidazoliowego oraz siarczanu oktylu 1-butylo 3-metyloimidazoliowego, a także opisał zastosowaną w badaniach eksperymentalnych metodę relaksometrii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego.

Rozdział trzeci poświęcony jest wynikom badań i ich analizie. Autor zestawia w nim wyniki pomiarów szybkości relaksacji uzyskane dla badanych cieczy jonowych w warunkach swobodnych i umieszczonych w matrycach krzemowych. Trzy badane układy pierwszej z cieczy w matrycy SiO_2 różniły się zawartością cieczy jonowej, a stosunki liczby moli SiO_2 wynosiły kolejno 5/10; 6/10 i 7/10. Drugą ciecz będącą w stanie swobodnym autor porównuje z jednym układem cieczy w matrycy krzemowej o stężeniu wagowym 40%. Wyniki badań przedstawione w tym rozdziale zostały już opublikowane przez autora w dwóch publikacjach na łamach czasopisma *Physical Chemistry Chemical Physics* o impact factorze 3.9.

Rozdział czwarty zawiera wnioski podsumowujące otrzymane wyniki pomiarów.

W aneksie zamieszczono przykładowe wykresy przedstawiające zmiany magnetyzacji w czasie wraz z dopasowaniami funkcji monoeksponencjalnych, na podstawie których utworzone zostały profile dyspersyjne.

Praca doktorska opisuje szczegółowo analizę i interpretację dyspersji szybkości relaksacji spin-sieć jonożeli opartych na dwóch cieczach jonowych. Mianem jonożeli określony zostały przez Autora układy, w których ciecz jonowa została unieruchomiona w stałych matrycach. Dzięki takiemu podejściu można je zastosować jako elektrolity w urządzeniach elektronicznych. Jest to bardzo istotny aspekt zagadnienia, ponieważ fakt uwięzienia cieczy w ograniczeniu geometrycznym wpływa na dynamikę, a pośrednio również na

przewodnictwo jonowe finalnego produktu co jest bardzo ważne z perspektywy potencjalnych zastosowań.

W przeprowadzonych badaniach Autor stosuje metodę relaksometrii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego typu tzw. szybkiego przemiatania pola. Dobór tej techniki jest poprawny ponieważ ta unikatowa metoda eksperymentalna umożliwia zidentyfikowanie mechanizmów i skali czasowej procesów dynamicznych zachodzących w układach molekularnych i jonowych, zarówno stałych jak i ciekłych. Autor badał relaksację jonową wodoru cieczy jonowej w warunkach swobodnych i warunkach uwięzienia geometrycznego. Uzyskane wyniki wyraźnie wskazują na zmianę dynamiki molekularnej w zależności od rodzaju cieczy jonowej i jej względnej zawartości w polach matrycy. Analiza profili dyspersji szybkości relaksacji spin-sieć wodorów w zakresie częstości Larmora od 4 do 40 MHz oraz dla szerokiego zakresu temperatur pozwoliła na rozróżnienie i charakterystykę różnych mechanizmów dyfuzji jonów cieczy jonowych w szerokiej skali czasowej. Analizę zależności dyspersyjnej szybkości relaksacji spin-sieć Autor oparł na dopasowaniu modelu zawierającego przyczynki do całkowitej relaksacji wynikające z fluktuacji oddziaływań dipol-dipol modulowanych przez dynamikę translacyjną i rotacyjną jonów. Dzięki różnej zależności funkcyjnej od częstości Larmora, wkłady te są możliwe do jednoczesnego rozdzielenia i określenia czasów relaksacji charakteryzujących dane procesy.

Parametry opisujące proces dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej otrzymane dla cieczy w postaci swobodnej wykorzystano jako punkt odniesienia do opisu zmienionej dynamiki jonów w warunkach ograniczenia geometrycznego. Autor wyróżnił dwie główne frakcje cieczy jonowej: frakcję znajdującą się w centrum poru i zbliżoną do dynamiki czystej cieczy oraz frakcję znajdującą się bliżej powierzchni matrycy krzemowej. Wyznaczył również parametry charakteryzujące dynamikę cieczy, w szczególności czasy korelacji, względne współczynniki dyfuzji a także ich zmienność temperaturową.

Rozprawa jest napisana przejrzysto, z wyczerpującymi odniesieniami do literatury. Układ pracy jest starannie przemyślany. Zjawisko Magnetycznego Rezonansu Jądrowego w rozdziale pierwszym zostało szeroko i skrupulatnie opisane co świadczy o dobrym teoretycznym przygotowaniu Doktoranta do wykonania zadań eksperymentalnych. Jeśli chodzi o część eksperymentalną to zakres przeprowadzonych eksperymentów i ich

sekwencja wykonania układu się w logiczną całość potwierdzającą wysoki poziom znajomości zagadnienia i dojrzałość naukową Doktoranta. Otrzymane wyniki badań stanowią obszerny materiał estetycznie przedstawiony na czterdziestu rysunkach spośród, których większość jest zestawieniem kilku większej ilości wykresów. Wykaz literatury obejmuje siedemdziesiąt osiem pozycji. Dobór cytowanych prac jest właściwy i potwierdza dobrą znajomość aktualnej literatury dotyczącej zagadnień analizowanych w rozprawie. Doktorant nie tylko zna literaturę przedmiotu badań, lecz również potrafi ją twórczo wykorzystać. Pan mgr Wojciechowski wyraźnie nakreśla cel swoich badań, opisuje etapy realizacji i objaśnia zastosowaną metodę badawczą. Prawidłowo przedstawił również wynik badań i wysunął trafne końcowe wnioski z badań. Wśród znaczących wyników tej pracy warto zaakcentować, iż dynamika translacyjna w pobliżu powierzchni ograniczających dla obu zbadanych przed Doktoranta typów jonożeli ma charakter trójwymiarowy, o czym świadczy linowa zależność szybkości relaksacji powiązanej z tym procesem od pierwiastka z częstości rezonansowej. Niewielka zmiana dynamiki rotacyjnej we frakcji przy powierzchni okazuje się być spójna z obserwacjami dynamiki zbliżonych jonożeli w matrycy krzemowej zmierzonymi przy pomocy spektroskopii ^1H MAS MRJ.

Przestawione wyniki badań jednoznacznie wskazują na ogromny potencjał relaksometrii MRJ jako metody badania natury procesów dynamicznych w układach jonowych. Ta unikalna metoda jest jedyną dostarczającą informacji o naturze ruchów, którym podlegają kationy i aniony. Wyniki przeprowadzonych badań mają więc fundamentalne znaczenie dla projektowania elektrolitów o optymalnych właściwościach.

Mimo iż praca stanowi bardzo dobrze przygotowane dzieło Autor nie ustrzegł się jednak przed kilkoma drobnymi błędami, np. w nazwa Magnetyczny Rezonans Jądrowy na piątej 5 pojawia się z małej litery a efekt sferyczny w streszczeniu pracy pomyłkowo został nazwany sterycznym. Rysunek 10 zamieszczony na 20 stronie przedstawiający symboliczne porównanie soli oraz cieczy jonowej dla ułatwienia interpretacji wymaga uzupełnienia o opis znaczenia kolorów zilustrowanych atomów. Na stronie 12 błędne jest stwierdzenie: że w wyniku zmiany magnetyzacji poprzecznej w próbce w cewce nadawczo-odbiorczej spektrometru/relaksometru (ustawionej prostopadle do kierunku pola B_0). Prawidłowo

powinno być napisane: w cewce nadawczo - odbiorczej, która generuje pole B1 w kierunku prostopadłym do pola B0 (gdyż cewka nie musi być solenoidalna).

W rozprawie brakuje również adnotacji o tym czy badania opisane w pracy były składową jakiegoś projektu badawczego. A jeśli tak, to jaką funkcję pełnił w nich Doktorant.

Rozważając dorobek naukowy Doktoranta udokumentowany sześcioma publikacjami muszę jednak zauważyć że nie jest On pierwszym autorem żadnej z nich.

Podsumowując, pracę czyta się z przyjemnością dzięki poprawnej stronie językowej jak i sposobie prezentacji wyników. Moje nieliczne uwagi nie umniejszają wartości merytorycznej pracy. Warto podkreślić, że część wyników przedstawionych w rozprawie była już przedmiotem oceny recenzentów prac naukowych, których Doktorant jest współautorem, w czasopismach międzynarodowych o wysokim impact factorze.

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr Miłosza Wojciechowskiego spełnia wszystkie wymagania stawiane przez ustawę o stopniach naukowych dla uzyskania tytułu doktora i wnoszę o dopuszczenie mgr Miłosza Wojciechowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Barbara Błasiak

Kraków, 3.07.2019

