

Prof. dr hab. Maria Massalska-Arodz
emerytowana profesor
Instytutu Fizyki Jądrowej PAN

Recenzja pracy doktorskiej mgr Beibei Yao
"The liquid-liquid phase transition in ionic liquids at ambient and elevated pressure"

Praca doktorska pani mgr Beibei Yao zatytułowana "The liquid-liquid phase transition in ionic liquids at ambient and elevated pressure" powstała w Instytucie Fizyki na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w bardzo dobrym zespole naukowym zajmującym się charakterystyką i analizą procesu zeszklenia materii miękkiej. Promotorem pracy doktorskiej jest dr hab. Żaneta Wojnarowska, znana specjalistka w dziedzinie badań nad cieczami w okolicy przejścia szklistego. Własności układów molekularnych z oddziaływaniami typu van der Waalsa, a także cieczy jonowych czy polimerów i substancji z silnym wiązaniem wodorowym ulegających łatwo zeszkleniu są od lat intensywnie badane przede wszystkim metodami spektroskopowymi, termodynamicznymi i reologicznymi przez fizyków, chemików i inżynierów faz skondensowanych. Ostatnio w centrum zainteresowania znalazły się cieczce jonowe, protonowe i aprotonowe, gdyż przez odpowiedni dobór kationów i anionów możliwe jest tworzenie i kontrolowanie własności bardzo różnorodnych układów, ciekawych poznawczo i aplikacyjnie. W tym kontekście systematyczne badania pani mgr Beibei Yao są niezwykle cenne - dla dobrze wybranej klasy aprotonowych cieczy jonowych przebadala szereg własności charakteryzujących zmiany termiczne i ciśnieniowe dla przechłodzonego stanu ciekłego tych glass-formerów oraz wykryła i szczegółowo opisała przejście fazowe ciecz-ciecz (LLT). Zjawisko pojawiania się wraz z obniżaniem temperatury cieczy o innym uporządkowaniu lokalnym niż ciecz wyżej temperaturowa jest ciągle wyjątkowe dla układów jednoskładnikowych i brak powszechnego konsensusu, jeśli chodzi o wyjaśnienie i zrozumienie jego natury.

Praca doktorska pani mgr Beibei Yao obejmuje dziewięć rozdziałów przedstawionych w języku angielskim na 179 stronach oraz Streszczenie w języku polskim i angielskim, z wykazem tytułów 4 -ech publikacji, które stanowią rozdziały od 4 -tego do 7 -ego rozprawy. Z udziałem mgr Yao powstało w sumie 9 współautorskich publikacji (w czterech pracach jest pierwszym autorem) dla czasopism specjalistycznych o wysokim poziomie naukowym takich jak J. Phys. Chem. Lett. (2), Nat. Commun., Sci. Rep., ACS Appl. Mater. Interfaces (w recenzji), Soft Matter, J. Phys. Chem., J. Mol. Liq. oraz Phys. Rev. Lett. (w recenzji). Pierwszy rozdział rozprawy doktorskiej to Wprowadzenie, które przedstawia informacje o doniesieniach literaturowych na temat przejścia LL wykrywanego niejako przypadkiem - cytowane są 34 publikacje, również z opisem teoretycznym zjawiska. Celem pracy doktorskiej jest ustalenie, w systematycznych badaniach jednej klasy cieczy jonowych o sprzyjających własnościach fizykochemicznych, jakie czynniki mogą prowadzić do zjawiska LLT i jak zależą od oddziaływań kation - anion. Charakterystyka cieczy jonowych oraz przejścia ciecz-ciecz została przedstawiona w rozdziale drugim pt: "Theoretical background".

Sklada się nań sześć podrozdziałów ze 109 referencjami, z czego 17 - cie jest autorstwa zespołu badawczego z Uniwersytetu Śląskiego. Studia literaturowe autorki doprowadziły do przekonującego uzasadnienia, że ciecze jonowe są rzeczywiście dobrze rokującym kandydatem do poszukiwań LLT. Omówiona została przejrzyście termodynamika i dynamika przechłodzonych cieczy jonowych, również w warunkach podwyższonego ciśnienia. Ten 15-to stronicowy rozdział może stanowić dobre wprowadzenie dla zainteresowanych badaniami własności glass-formerów zbudowanych z kationów i anionów. Praca doktorska mgr Beibei Yao dotyczy badań nad 20 - oma fosfoniowymi cieczami jonowymi zbudowanymi z różnej kombinacji kationu wybranego spośród 9- ciu jonów typu $[P_{666,n}]^+$ oraz $[P_{444,n}]^+$ (dla $n = 2-14$), oraz jednego z 12 anionów o różnej masie i budowie. Systematycznie przebadano układy z kationem $[P_{666,14}]$ w połączeniu z jednym z 12 anionów, oraz z anionem $[TFSI]^-$ połączonym z jednym z sześciu kationów $[P_{666,n}]^+$. Struktury jonów i podstawowe własności fizyczne badanych materiałów przedstawione są bardzo dobrze w rozdziale 3. Zebrano też podstawowe informacje o technikach używanych w pracy, czyli przede wszystkim o różnicowej kalorymetrii skaningowej i szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej w języku zespolonego modułu elektrycznego i czasu relaksacji przewodnictwa. Przedstawione zostały krótko również metody zastosowane w badaniach jako uzupełniające, czyli pomiary reologiczne, rozpraszanie Ramana i dyfrakcja promieni X (XRD), a także pomiary gęstości i symulacja dynamiki molekularnej (MD).

Omówię teraz wyniki uzyskane w rozprawie doktorskiej mgr Beibei Yao i przedstawione w najważniejszych rozdziałach 4 - 7, zawierających przedruki czterech publikacji z ostatnich dwóch lat. Chcę podkreślić, że autorka dołożyła starań, aby te publikacje-rozdziały miały numerację stron, rozdziałów, podrozdziałów, rysunków, tabel czy wzorów, która zachowuje logikę prezentacji przyjętą w rozprawie doktorskiej. Czytelność rysunków i klarowność podpisów pod rysunkami zasługuje na uznanie. Na początku każdego z rozdziałów zamieszczono listę nazwisk autorów ze specyfikacją za co w publikacji odpowiadają. We wszystkich publikacjach rola mgr Beibei Yao polegała na przeprowadzeniu badań, analizie danych, przygotowaniu rysunków i współtworzeniu tekstu pracy. W publikacjach 4, 6 i 7 autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za grant Opus 21. Rozdział 4, który nosi tytuł: "Tailoring Phosphonium Ionic Liquids for Liquid-Liquid Phase Transition" (publikacja w J. Phys. Chem. Lett.) pokazuje, że przejście pomiędzy dwoma cieczami L1 i L2 przy ochładzaniu zostało zaobserwowane w badaniach kalorymetrycznych i dielektrycznych dla materiałów z kationami $[P_{444,14}]^+$ oraz $[P_{666,14}]^+$, których najdłuższy łańcuch alkilowy ma 14 atomów węgla (anionami były jony $[Cl]^-$ i $[TFSI]^-$). Dla materiałów z kationem $[P_{444,14}]^+$, gdzie trzy pozostałe łańcuchy są krótsze, zaobserwowano wyraźny wzrost wartości temperatury T_{LL} i entalpii przejścia LL zależny od rodzaju anionów, a także pojawienie tzw. cold crystallization. Natomiast dla materiałów z kationem $[P_{666,n}]^+$ o liczbie atomów węgla n w najdłuższym łańcuchu mniejszej niż 14 nie zauważono zmian charakterystycznych dla LLT w dynamice ani anomalii w cieple właściwym (Rys. 4.1). Równocześnie, w badaniach spektroskopią Ramana stwierdzono obecność nanostruktur lokalnych domen alkilowych łańcuchów, jednak liczba oszacowanych molekuł w tzw. cooperatively rearranging regions była niska (nie przekraczała 10). Ciekawą obserwacją jest stwierdzenie, że dla chlorków wartości czasu relaksacji przewodnictwa $\tau_\sigma(T_{LL})$ są podobne,

niezależnie od wyboru kationu $[P_{444,14}]^+$ czy $[P_{666,14}]^+$. Natomiast w przypadku anionu $[TFSI]^-$ w materiałach następuje zróżnicowanie tempa dynamiki w zależności od kationu. Wyjaśnienia wymaga obserwacja wyraźnego skrócenia czasu relaksacji przewodnictwa $\tau_{\sigma}(T_{LL})$ z wartości rzędu 0.1 s dla anionu $[Cl]^-$ do wartości rzędu ms dla $[TFSI]^-$ (str. 51). W pracy zaproponowano przebieg krzywej Stickela jako dynamiczną sygnaturę przejścia LLT. Uzyskane własności termodynamiczne i dynamiczne przebadanych 10-ciu materiałów są bardzo przejrzysto zestawione w Tabeli S4.1 w Dodatku do publikacji (podrozdział 4.4).

Tytuł kolejnego rozdziału brzmi "Pressure-induced liquid-liquid transition in a family of ionic materials" (publikacja w Nature Communications) i dotyczy poszukiwań LLT w siedmiu cieczach jonowych, gdzie kationem jest $[P_{666,14}]^+$. Próbkę z anionem $[BH_4]^-$ traktowano jako referencyjną. Badania przyniosły szereg ciekawych obserwacji. Oszacowano, że skok objętości w przejściu LL jest bardzo mały poniżej $0.006\text{cm}^3/\text{g}$, czyli równy około 0.5 % objętości badanej cieczy w T_{LL} - to jest sugestią, że w cieczach jonowych gęstość nie jest decydującym parametrem dla LLT. Obserwacje pod mikroskopem pokazały, że ciecz L2 jest przezroczystą homogeniczną fazą nieuporządkowaną i przy ochładzaniu ulega zeszkleniu. Dla badanych materiałów wartości temperatury przejścia szklistego są podobne, bliskie 200 K. Okazało się, że wartości temperatury przejść LL maleją, gdy rośnie objętość van der Waalsa anionów, czyli T_{LL} zależy od wielkości oddziaływań pomiędzy jonami w materiale i od takich parametrów jak rozmiar, geometria i konformacyjna giętkość anionów. Dla dwóch materiałów, z anionami $[TAU]^-$ oraz $[BOB]^-$, w obserwacjach DSC przejście LL oraz przejście szkliste nakładają się - można je było rozdzielić dla próbki poddanej starzeniu w temperaturze 183 K (Rys. 5.2b). Dla materiału z anionem $[BOB]^-$ przejście LL było najsłabsze - wydaje się, że tak duże aniony najprawdopodobniej utrudniają porządkowanie alkilowych łańcuchów kationów. W materiale z anionem $[BF_4]^-$ nie stwierdzono przejścia LL, co przypisano pojawieniu się zjawiska krystalizacji nie raportowanego w badaniach literaturowych. Po przejściu L1-L2 w procesie ochładzania, ciecze jonowe stawały się niejednorodne jeśli chodzi o mobilność jonów. Obserwowane przy ochładzaniu materiału zmiany zależności czasu relaksacji przewodnictwa $\tau_{\sigma}(1/T)$ (Rys. 5.3 d) oraz zmiany zależności β_{KWW} w funkcji częstotliwości f_{max} (rys.5.3c dla $[P_{666,14}][TFSI]$), również przy izotermicznej kompresji (Rys 5.4 c dla $[P_{666,14}][TCM]$), a także zmiany $\tau_{\sigma}(p)$ (Rys.5.5 a) oraz zależności operatora Stickela w funkcji $1/T$ (Rys.S5.34) można uznać za kolejne sygnatury przejścia ciecz-ciecz. W pionierskich badaniach stwierdzono liniowy wzrost T_{LL} z ciśnieniem (Rys. 5.5 c), co pokazało, że aby zaobserwować LLT w temperaturze pokojowej wymagane jest ciśnienie powyżej 1 GPa.

Rozdział 6-ty dotyczy wpływu masywnych anionów na przejście fazowe ciecz-ciecz pod normalnym i podwyższonym ciśnieniem dla fosfoniowych cieczy jonowych (publikacja w Scientific Reports). Anionami były tym razem długłańcuchowe jony $[BTMPP]^+$ oraz $[BEHP]^m$, z polarnym łańcuchem alkoksylowym $-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$). Dla żadnego z układów nie wykryto typowych sygnatur przejścia fazowego pierwszego rodzaju ciecz-ciecz, a raczej zachowanie obserwowane w jonowych glass-formerach. Zgodność wartości temperatury zeszklenia z badań kalorymetrycznych i relaksacji przewodnictwa wskazuje, że to lepkość decyduje o transporcie ładunku. Zaobserwowano wyraźne poszerzenie $M''(f)$ w fazie przechłodzonej cieczy, co przemawia za większą niejednorodnością dynamiczną niż dla cieczy z mniejszymi promieniami van der Waalsa anionów. Dalsza analiza wyników

dielektrycznych (Rys. 6.4a) doprowadziła do ustalenia, że w przypadku anionu [BTMPP]⁻ ma miejsce ukryte przejście LL wynikające z nałożenia anomalii na przejście szkliste.

Rozdział 7 pracy doktorskiej to publikacja pt: "Self-Assembled Nanostructures in Aprotic Ionic Liquids Facilitate Charge Transport at Elevated Pressure" (w recenzji w ACS Applied Materials and Interfaces). Przedstawia ona wyniki badań dla trzech materiałów z kationem [P_{666,14}]⁺ oraz anionami [SCN]⁻, [DCA]⁻ lub [TCM]⁻ różnej wielkości i geometrii, które charakteryzują się przejściem L1-L2, zeszkleniem fazy L2 oraz zimną krystalizacją fazy L1 (Rys.7.1). Pokazano wyraźne różnice we własnościach relaksacji przewodnictwa pomiędzy próbkami otrzymanymi w procesie powolnego i gwałtownego ochładzania co wskazuje na efekt zwany poliamorfizmem, nie obserwowany dotychczas dla cieczy jonowych. Stwierdzono też, że dla [P_{666,14}][DCA] faza L1 jest mniej "fragile" niż faza L2, w której następuje rozprężenie relaksacji przewodnictwa (transport anionów) i relaksacji strukturalnej (dynamika długich łańcuchów kationów) - w T_g prowadzi to do wartości czasów relaksacji odpowiednio 1 s oraz 1000 s (z badań reologicznych). Oszacowano, że zeszklenia fazy L1 można oczekiwać przy 176 K, czyli blisko 20 K niżej od wartości T_g stwierdzonej dla L2 (Rys.7.6c). W kontekście omawianych badań ciekawe wydają się rezultaty symulacji komputerowych przeprowadzone dla jonów o uproszczonej budowie, przy założeniu dwóch wzajemnych rozmiarów kationu i anionu. Np. przy ochładzaniu w izotropowej cieczy uzyskano pojawienie się nanostruktur, a dla małych anionów wzrost p powodował transformację do fazy typu lamelarnego, gdzie dyfuzja była anizotropowa. Zjawisko samoorganizacji i zmian w transporcie ładunku w przejściu LL w warunkach podwyższonego ciśnienia zostało przebadane w pionierskich eksperymentach dielektrycznych.

Rozdział 8 pracy doktorskiej to konkluzje sformułowane w oparciu o uzyskane rezultaty. Wnioski są przedstawione w ciekawej formie odpowiedzi na 11-cie szczegółowych pytań jakie się pojawiły przy analizie wyników eksperymentów temperaturowych i ciśnieniowych dla dwudziestu fosfoniowych cieczy jonowych, co tworzy bardzo dobre podsumowanie pracy. Autorka wyjaśnia czynniki determinujące relacje pomiędzy strukturą i własnościami fizykochemicznymi w kontekście obserwowanego/nieobserwowanego przejścia ciecz-ciecz. W oparciu o badania dielektryczne wskazane zostały trzy charakterystyczne cechy przejścia LL w cieczach jonowych. Omówiony został mechanizm transportu jonów oraz to jak zmienia się pod wpływem ciśnienia. Kolejna kwestia dotyczyła dynamiki kationów przy podwyższonym ciśnieniu ale w układach bez przejścia ciecz-ciecz. Rozdział zawiera Tabelę z własnościami termodynamicznymi badanych układów oraz rysunki 8.1 - 8.5, będące bardzo dobrą lustracją najważniejszych rezultatów eksperymentalnych i wyników ich analizy. Na zakończenie autorka przedstawiła również kilka sugestii co do kontynuacji badań LLT.

Z Rozdziału 9 można się dowiedzieć o 5- ciu publikacjach z innej tematyki niż doktorat, w których mgr Beibei Yao jest współautorem. Są też dołączone informacje o prezentacji wyników na 3 konferencjach międzynarodowych, tj. o dwóch referatach i o jednej prezentacji posterowej w latach 2021-2023.

Wywiązując się z obowiązku recenzenta zebrałam poniżej drobne uwagi jakie nasunęły się podczas lektury pracy doktorskiej:

str. 14 Ciecz przyjmuje kształt naczynia a napisano "liquid...can ...change its shape".
str. 17 Praca autorstwa Harris et al. ma w tekście odnośnik [34] a powinno być [26] jak w spisie referencji.
str. 34 Zwraca uwagę nietypowa reguła umieszczania referencji (a także informacji w nawiasie) po kropce kończącej zdanie.
str. 47 Na rysunkach zaznaczono niewłaściwy kierunek strzałki dla pomiarów anomalii ciepła właściwego.
str. 50 Nie zauważyłam aby w w tekście pracy doktorskiej były oznaczenia obszarów R1-R3, które są zaznaczone na rysunkach.
str. 51 i str. 92 Przy wielkościach T_m i τ_0 brak indeksowania, a na str. 93 brak nawiasu zamykającego frazę uzupełniającą zdanie.
str. 115 W podpisie rysunku S5.32 brak informacji o wstawkach.
str. 133 Wielkość τ_0 nie została zdefiniowana.
str. 173 Nazwy czasów na pionowej osi rysunku nie były użyte w tekście.
Chciałam jednak podkreślić, że poziom edytorski pracy doktorskiej, podobnie jak i przedstawionej narracji rezultatów naukowych budzi moje uznanie.

Uważam, że praca doktorska mgr Beibei Yao zasługuje na wyróżnienie. Powodem do wyróżnienia są przede wszystkim:

1/ Systematyczne badania mające na celu poszukiwania przejścia fazowego ciecz-ciecz w 20-tu fosfoniowych cieczach jonowych przeprowadzone z sukcesem w szerokim zakresie temperatur oraz ciśnień.
2/ Dobry warsztat naukowy przy korzystaniu z technik badawczych takich jak metoda dielektryczna, kalorymetryczna, wiskozymetryczna, spektroskopii Ramana, pomiaru gęstości, SAXS i WAXS, relaksometrii NMR i symulacje komputerowe oraz bardzo dobre przedstawienie i dyskusja wyników.
3/ Pionierski charakter szeregu uzyskanych rezultatów:
stwierdzono, że skok objętości w przejściu LL jest niewielki rzędu 0.5 %, co wyklucza parametr gęstości jako decydujący o tym przejściu w cieczach jonowych,
wykryto efekt poliamorfizmu objawiający z różną charakterystyką fazy L2 uzyskanej w procesie powolnego i szybkiego ochładzania,
zaobserwowano i poddano analizie tzw "decoupling" pomiędzy transportem ładunków i wolniejszą strukturalną dynamiką jonów oraz przebadano wpływ ciśnienia. Zjawisko zostało wytłumaczone tworzeniem regionów o takim upakowaniu alkilowych łańcuchów kationów, który ułatwia ruch anionów przez powstałe wolne przestrzenie - potwierdzono to uzyskanymi obrazami symulacyjnymi.

Przesłana do recenzji rozprawa "The liquid-liquid phase transition in ionic liquids at ambient and elevated pressure" czyni zadość wymogom stawianym pracom doktorskim. Z pełnym przekonaniem kieruję wniosek do Rady Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczeniu mgr Beibei Yao do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej pani mgr Beibei Yao

dr. Massalska-Arodz

Prof. dr hab. Maria Massalska-Arodz

Kraków, 7 IX 2023 r.