

Wrocław, 2 grudnia 2023 r.

Prof. dr hab. Jacek Gliński,  
emerytowany profesor Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego  
Adres prywatny: ul. Świeża 103, 54-060 Wrocław  
Tel. 661012345; e-mail [jacek.glinski@uwr.edu.pl](mailto:jacek.glinski@uwr.edu.pl)

Ocena rozprawy doktorskiej mgr. Pawła Gancarza  
z Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego  
przygotowanej pod kierunkiem dr. hab. Edwarda Zorębskiego, prof. UŚ

Rozprawa doktorska mgr. Pawła Gancarza, zatytułowana „*Właściwości niektórych cieczy jonowych wyznaczone w oparciu o pomiary absorpcji i prędkości ultradźwięków - wpływ budowy, temperatury i częstotliwości*” liczy sobie 187 stron i jest podzielona na kilka części: „Wstęp”, „Część teoretyczna”, „Część badawcza”, „Dyskusja wyników i wnioski”, „Podsumowanie”, „Rozprawa w liczbach”, „Dorobek naukowy” oraz „Bibliografia”. Ta ostatnia liczy aż 487 pozycji, co trzeba wyraźnie podkreślić, bo tak obszerne listy cytowań są rzadkością nawet w rozprawach habilitacyjnych. Jak dotąd zatem układ pracy jest tradycyjny. Jednakże, jakby tego nie dość, do pracy dołączono (jako jej integralną część) „Dodatek A”, zawierający tabele z wynikami eksperymentów oraz wielkościami obliczonymi na ich podstawie wraz z wykresami ilustrującymi te dane, jak też osobną „Bibliografię Dodatku A”, liczącą sobie ponownie imponującą liczbę 319 pozycji, choć oczywiście większość z nich cytowano też w samej rozprawie. Przypisać trzeba, iż taka konstrukcja bardzo mi się podoba, ponieważ praca dotyczy olbrzymiej liczby pomiarów i inkorporacja ich wyników w samej rozprawie stworzyłaby tekst bardzo trudny w odbiorze. Do rozprawy dołączono jako osobny wydruk listę przebadanych substancji wraz z ich wzorami strukturalnymi - ciekawy pomysł i nawet przydatny, gdy w części dyskusyjnej Autor odnosi się do budowy cząsteczki któregoś związku.

Cel pracy określono w podrozdziale „*Tezy i hipotezy badawcze*” jako analizę właściwości wybranych cieczy jonowych wyznaczonych w oparciu o pomiary akustyczne w aspekcie wpływu budowy tych cieczy, temperatury oraz częstotliwości zastosowanej do pomiaru fali dźwiękowej. Badania prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym. Oprócz wyżej wymienionych, zastosowano też pomiar lepkości dynamicznej oraz izobarycznej pojemności cieplnej, choć jak można wywnioskować Autor tych pomiarów sam nie wykonywał. Tak sformułowane cele nie wydają się być zbyt ambitne dopóki się nie skonfrontuje ich z liczbą przebadanych układów. Badania objęły bowiem aż 33 aprotyczne (z jedną wyjątkiem) ciecze jonowe. Co więcej, otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że przygotowanie próbek oraz pomiary wykonano z wyjątkową dokładnością i starannością.

Tematyka rozprawy jest bezpośrednio związana z nauką specjalnością Jego grupy badawczej: są to głównie badania densytometryczne i akustyczne nakierowane na interpretację termodynamiczną, zaś w ostatnich latach ulubionym obiektem badań Zespołu są właśnie ciecze jonowe (IL's).

Pomiary densytometryczne wykonano za pomocą aparatu Anton Paar DMA 500M. Jest to metoda stosunkowo szybka i bardzo dokładna (oczywiście pod warunkiem zachowania niezbędnej staranności i procedur).

Dokładny i stosunkowo szybki pomiar prędkości dźwięku (grupowy) umożliwił inny aparat tej samej formy (DSA 500M), ale Autor zdawał sobie sprawę, że w obecności procesów relaksacyjnych niezbędny jest pomiar fazowy, więc zastosował też pomiary metodą *pulse-echo overlap*, wykorzystując unikalną aparaturę skonstruowaną w Jego macierzystym Zakładzie, sprawdzając tzw. kryterium absorpcyjne dla wszystkich cieczy.

Inna unikalna aparatura pochodząca z tego samego źródła pozwoliła na pomiary absorpcji dźwięku w dość przyzwoitym zakresie 10-270 MHz. Dla kilku cieczy pozwoliło to nawet na dopasowanie funkcji spektralnych (podrozdział 3.8). Analiza danych absorpcji dźwięku wymaga m.in. danych lepkości, którą Autor mierzył powszechnie znaną metodą kapilarną Ubbelohdego. Z tego samego powodu dla wybranych IL zmierzono izobaryczne pojemności cieplne. W tym miejscu warto zauważyć, że obecnie na świecie bardzo mało osób zajmuje się pomiarami absorpcji dźwięku w szerokim (tzn. przynajmniej 2,5 dekady) zakresie częstotliwości. Przyczyna jest brak komercyjnych przyrządów oraz trudność w ich samodzielnym skonstruowaniu. Tym bardziej warto docenić w tej kwestii dokonania Doktoranta, ale także Jego kolegów, którzy ten sprzęt zdołali stworzyć.

W tym miejscu trzeba podkreślić doskonałą znajomość literatury przedmiotu Autora dysertacji. Odnalazł prawdopodobnie wszystkie istotne wyniki eksperymentalne dla badanych przez siebie substancji i porównał je ze swoimi, otrzymując bardzo dobre zgodności albo też - gdy zgodność nie była najlepsza - będąc w stanie wskazać na źródło rozbieżności. Na tym etapie oceny można powiedzieć bez ryzyka błędu, iż pomiary Doktoranta będą przez długi czas wzorcem porównawczym dla innych badaczy. Pod tym względem rozprawa jest po prostu swoistą monografią, tym bardziej, że zawiera starannie dobrane serie homologiczne cieczy jonowych, co daje znakomity materiał porównawczy w interpretacji.

Wszystkie wyniki doświadczalne zostały umieszczone w "Dodatku A" wraz z wykresami ilustrującymi ich zmiany z temperaturą. Dopiero analizując tabele w tym Dodatku widać, jak tytaniczną pracę eksperymentalną wykonał mgr Paweł Gancarz: Dodatek liczy 76 stron (plus bibliografia), ale tabele drukowano małą czcionką, a wykresy mają rozmiary rzadko większe niż około 10×7 cm... Zresztą na str. 159 Doktorant podsumowuje nakład swojej pracy, zresztą wrywkowo, bo np. nie podaje ile czasu zajęła mu interpretacja wyników czy opracowanie tekstu.

Najważniejszą częścią każdej pracy jest jednak analiza i interpretacja otrzymanych wyników. Same z siebie pozwalają na wstępną analizę struktury i oddziaływań, chociażby stosując sformułowane około 70 lat temu reguły Parthasarathy'ego. Na szczęście Autor ustrzegł się pokusie pójścia "po linii najmniejszego oporu". Otrzymane wyniki zostały zatem użyte do obliczenia takich parametrów fizykochemicznych jak impedancja akustyczna, lepkość objętościowa, izobaryczna rozszerzalność termiczna, izochoryczna pojemność cieplna, ciśnienie wewnętrzne, izoentropowa i izotermiczna ściśliwość oraz wspomniane wcześniej parametry częstotliwościowej relaksacji akustycznej.

Jak się okazuje, ciecze jonowe zachowują się różnie w zależności od jonów składowych, ich rozmiarów i geometrii, co było do przewidzenia, ale tylko jakościowo. Reguły Parthasarathy'ego są spełnione, ale raczej dla prostych przypadków, np. gdy wydłużamy łańcuch alkilowy lub zmieniamy położenie podstawnika w pierścieniu aromatycznym. Ciecze

jonowe zatem są czasem mało przewidywalne, co stwierdzili wcześniej prof. Marzena Dzida et al. w znanej pracy przeglądowej opublikowanej w Chemical Reviews w 2017 r. Np. bardzo niewielki wzrost rozmiarów anionu od  $[C_1C_4pyr][N(CN)_2]$  do  $[C_1C_4pyr][N(CN)_3]$  spowodował znaczący spadek prędkości dźwięku, bo aż o około 108 m/s (str. 95). Autor zinterpretował to znaczną delokalizacją elektronu w całym anionie z powodu  $\pi$ -sprzężonej struktury. Takich i innych ciekawych spostrzeżeń jest w tej pracy więcej.

Generalnie rozpatrując, niniejszą rozprawę można by traktować jako rozszerzenie wcześniejszych dokonań Zespołu na kolejne cieczy jonowe. Jednak tutaj widać znacznie szersze spojrzenie na fizykochemię cieczy jonowych. Autor - gdzie tylko można - porównuje swoje wyniki z literaturowymi i poszukuje uogólnień.

Dla piszącego te słowa szczególnie ciekawe były wyniki pomiarów absorpcji dźwięku w funkcji częstotliwości. Są wyjątkowo dokładne, deklarowane niepewności to zaledwie około 4% (choć zależy to oczywiście silnie od częstotliwości oraz tłumienia), co zresztą widać na zamieszczonych zależnościach  $\alpha/f^2$  od  $f$ . Chociaż dostępny zakres częstotliwości nie jest zbyt duży (10-270 MHz) to udało się dla kilku cieczy uwidocznić relaksację częstotliwościową wraz z dyspersją prędkości dźwięku i nawet wyznaczyć ich parametry. To ważne, bo takie pomiary w cieczach jonowych to prawdziwa rzadkość. Dla większości zbadanych relaksacji było to nałożenie się przynajmniej dwóch procesów, np. rotacji jonów oraz drgań niepolarnych domen lub polarnych sieci.

Do analizy danych absorpcji niezbędne było zmierzenie lepkości dynamicznej. To pozwoliło przy okazji wyznaczyć także lepkości objętościowe, czyli zjawisko tarcia spowodowanego zmianami objętości cieczy. Jest to parametr niezmiernie rzadko wyznaczany i interpretowany i tym większa zasługa Doktoranta, że się tego podjął. Wyniki są obiecujące, choć na pewno wymagają dodatkowej, starannej interpretacji wykorzystującej także inne techniki dla porównania, jednak widać, że stosunek  $\eta_v/\eta_s$  potrafi się mocno różnić i że są tu wyraźne zależności od struktury.

W macierzystym Zakładzie Doktoranta szczególną uwagę podczas interpretacji danych akustycznych poświęca się parametrowi znanemu jako ciśnienie wewnętrzne cieczy. To kolejny ważna, ale rzadko wykorzystywana wielkość. Autor poświęcił więc jej osobny rozdział. Ponieważ jednak ciśnienie wewnętrzne odzwierciedla wiele oddziaływań, w tym specyficzne, a takich w cieczach jonowych jest dużo i różnych, więc trudno było znaleźć jakiś wspólny mianownik dla uzyskanych wyników umożliwiający wyciąganie uogólnionych wniosków. Na pewno będą przydatne gdy będzie więcej przebadanych układów.

Podsumowując tę część recenzji trzeba wyraźnie podkreślić, że Autor bardzo dobrze wyeksploatował swoje (i literaturowe) wyniki, dzięki czemu był w stanie wysnuć sporo wniosków dość ogólnej natury. Przykładem może być stwierdzona możliwość półilościowego przewidywania wartości izotermicznej ściśliwości na podstawie izobarycznego współczynnika rozszerzalności cieplnej - znacznie łatwiejszego do zmierzenia. Nie sposób tu jednak wymienić wszystkich wniosków, rozdział "Podsumowanie" liczy prawie 5 stron dość gęstego tekstu.

Manuskrypt rozprawy jest zredagowany nadzwyczaj starannie, wręcz perfekcyjnie pod względem edytorskim, napisano ją ładną polszczyzną, niezmiernie rzadkie są błędy interpunkcyjne, głównie w postaci niewłaściwego użycia przecinków. Konsekwentnie w całym tekście Autor stosuje wytluszczenie tytułów rozdziałów oraz wzorów związków oraz niebieski kolor odnośników literaturowych. Jeżeli jest coś, co można zarzucić to nieco za mała interlinia tekstu. Gęsty druk mężczy oczy...

Na zakończenie tej recenzji chcę zwrócić uwagę na bardzo dobry dorobek publikacyjny mgr. Pawła Gancarza: 8 publikacji w bardzo dobrych czasopismach naukowych (w jednej z nich jest pierwszym autorem) oraz 8 komunikatów konferencyjnych.

Zadaniem recenzenta jest ogólna ocena pracy i dorobku Doktoranta oraz znalezienie ewentualnych słabych punktów rozprawy. Było to zadanie niewykonalne w tym przypadku. Jeżeli miałbym w ogóle jakąkolwiek uwagę, to czuję pewien niedosyt jeśli chodzi o interpretację wyników: najczęściej są to hipotezy tylko częściowo podparte dowodami, przykładem jest choćby przypisanie relaksacji akustycznej określonym mechanizmom, o czym było powyżej. Rzecz jednak w tym, że na podstawie samych badań akustycznych wykonanych w (mimo wszystko) wąskim zakresie częstotliwości nie można było posunąć się dalej, z czego zdaję sobie sprawę. Sam Autor pisze o tym w "Podsumowaniu". Natomiast trudno się nie zgodzić z uogólnieniami dotyczącymi cieczy jonowych, które sformułował mgr Gancarz w "Podsumowaniu".

Reasumując stwierdzam zatem, że przedstawiona mi do oceny rozprawa oraz uzyskane do tej pory wyniki naukowe Doktoranta w pełni predestynują Go do uzyskania stopnia naukowego doktora, zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późn. zmianami). **Wnoszę więc do Rady Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr. Pawła Gancarza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.** Zarazem, w uznaniu jakości dysertacji i jej niewątpliwego wpływu na rozwój dalszych badań fizykochemicznych cieczy jonowych **wnioskuję o wyróżnienie tej rozprawy.**

*Paweł Głuch*