



Politechnika Łódzka

Katedra Fizyki Molekularnej

Łódź, 24.08.2026

dr hab. inż. Lidia Okrasa

e-mail: lidia.okrasa@p.lodz.pl

tel. +48 42 6313286

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. **Alfreda Błażytko**

zatytułowanej:

„Obraz dynamiki reorientacyjnej dużych i anizotropowych molekuł w stanie krystalicznym i amorficznym na podstawie badań spektroskopią dielektryczną”

Rozprawa doktorska mgr. Alfreda Błażytko została zrealizowana w Instytucie Fizyki im. Augusta Chełkowskiego Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem prof. dr. hab. Mariana Palucha. Promotorem pomocniczym była zaś dr hab. Marzena Rams-Baron. Temat rozprawy wpisuje się w główny nurt prac zespołu, a jej celem było pokazanie, na podstawie badań szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, że dynamikę molekularną związków można projektować i kontrolować poprzez subtelne modyfikacje ich geometrii, anizotropii oraz organizacji krystalicznej. Tytuł rozprawy odpowiada przedstawionej treści.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska obejmuje cykl trzech, spójnych tematycznie publikacji naukowych, w których Doktorant opisuje dynamikę molekularną wybranych związków krystalicznych oraz ich amorficznych form. Taką prezentację pracy doktorskiej dopuszcza ustawa z 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce art. 187 ust. 3, gdzie możemy przeczytać, że „Rozprawę doktorską może stanowić (...) zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych (...)”. Wszystkie trzy publikacje zostały opublikowane w roku 2024 w renomowanych czasopismach naukowych o wysokim współczynniku oddziaływania IF z listy JCR (odpowiednio: 20,7, 2,7 i 4,1). Są one także wysoko punktowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (odpowiednio 200, 100 i 140 punktów). W dwóch publikacjach Alfred Błażytko jest pierwszym autorem, co

Katedra Fizyki Molekularnej

ul. Żeromskiego 114, 90-543 Łódź, budynek A34, IV piętro

tel.: 42 631 32 05

mail: w3k31@adm.p.lodz.pl

Adres do korespondencji:

ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź



Łódzkie
Partnerstwo
Akademickie



wskazuje na jego duże zaangażowanie w prowadzenie badań, analizę i interpretację uzyskanych wyników oraz ich opis. Znaczący udział Doktoranta potwierdzają także zebrane deklaracje współautorów tych publikacji. Z deklaracji wynika, że wkład Doktoranta w te publikacje polegał na zaplanowaniu i wykonaniu pomiarów za pomocą spektroskopii dielektrycznej BDS oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC, analizie wyników, oraz przygotowaniu manuskryptów A2 i A3. Moim zdaniem wszystkie artykuły są bardzo dobrze przygotowane, opracowane z systematyczną i dogłębną analizą oraz opisem wyników. Zawierają oryginalne, obszerne oraz bardzo użyteczne wyniki.

Publikacje składające się na rozprawę doktorską Alfreda Błażytko to:

A1. M. Rams-Baron, A. Błażytko, K. Jurkiewicz, P. Lodowski, M. Książek, J. Kusz, W. Mozga, M. Fordymacka, M. Teymouri, J. Krzywik & M. Paluch. „Image of the solid-state rotary motion encoded in the dielectric response”. *Reports on Progress in Physics*. **87** (2024) 108002,

A2. A. Błażytko, M. Rams-Baron, M. Książek, J. Kusz, M. Matussek, J. Grelska & M. Paluch. „Engineering of Rotational Dynamics via Polymorph Manipulation”. *The Journal of Physical Chemistry A*, **128** (2024) 50,

A3. A. Błażytko, M. Rams-Baron & M. Paluch. „The influence of molecular shape on reorientation dynamics of sizable glass-forming isomers at ambient and elevated pressure”. *Scientific Reports*, **14** (2024) 887.

W pierwszym z artykułów A1 (*Reports on Progress in Physics*, **87** (2024) 108002) autorzy podjęli próbę odpowiedzi na fundamentalne pytanie, czy z widma dielektrycznego można bezpośrednio odczytać informacje o mechanizmie rotacji molekularnej zachodzącej w kryształach amfidynamicznych. W tym celu zaprojektowano serię związków zawierających duży, sztywny stator oraz połączony z nim mostkiem acetylenowym fluorofenyłowy rotor, w którym atomy fluoru pełniły podwójną funkcję: generowały moment dipolowy umożliwiający obserwację ruchu metodą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej oraz stanowiły czułą sondę lokalnego środowiska krystalicznego. Badaniami objęto układy z trzema polarnymi rotorami: M-orto-F (z rotorem 2-fluorofenyłowym), M-meta-F (z rotorem 3-fluorofenyłowym) i 2,3-diF (z rotorem 2,3-difluorofenyłowym), a także układ referencyjny M-Ph (z niepolarnym fenylemem). We wszystkich trzech związkach zawierających polarny rotor zaobserwowano proces relaksacyjny nieobecny w związku referencyjnym, co wskazuje, że pochodzi on od reorientacji fragmentu fluorofenyłowego. Analogiczny proces obserwowano również w stanie

amorficznym materiałów, gdzie ujawniał się on jako relaksacja wtórna β . Wykazano, że położenie atomu fluoru w obracającym się pierścieniu fenylowym w znaczący sposób wpływa na charakter potencjału rotacyjnego, rodzaj oddziaływań międzycząsteczkowych oraz efektywność ruchu obrotowego. Najniższą barierę rotacji stwierdzono dla układu M-meta-F, natomiast najwyższą dla M-orto-F. Jednocześnie energie aktywacji procesu β w fazie amorficznej były dla wszystkich badanych związków bardzo zbliżone do tej zanotowanej dla M-orto-F. Analiza danych dielektrycznych, wsparta badaniami rentgenowskimi oraz obliczeniami DFT, wykazała, że szybka rotacja w przypadku M-meta-F wynika z dominacji oddziaływań typu rotor-rotor, które nie ograniczają znacząco ruchu obracającego się fragmentu, w przeciwieństwie do układów M-orto-F i M-2,3-diF, gdzie obecność licznych kontaktów rotor-stator prowadzi do wzrostu asymetrii potencjału oraz zwiększenia bariery energetycznej ruchu. Za najważniejszy wynik tej pracy uważam wykazanie, że odpowiedź dielektryczna niesie znacznie więcej informacji niż jedynie dane dotyczące czasów relaksacji i energii aktywacji. Autorzy pokazali, że analiza kształtu widm dielektrycznych pozwala wnioskować o geometrii lokalnego otoczenia rotora, charakterze oddziaływań międzycząsteczkowych oraz asymetrii potencjału rotacyjnego.

Druga publikacja, oznaczona jako A2 (*The Journal of Physical Chemistry A*, **128** (2024) 50), koncentruje się na nowym podejściu do sterowania dynamiką molekularnych rotorów w ciele stałym poprzez wykorzystanie polimorfizmu krystalicznego. Autorzy postawili pytanie, czy możliwe jest modyfikowanie parametrów ruchu obrotowego bez zmiany budowy chemicznej cząsteczki, a jedynie poprzez zmianę sposobu upakowania identycznych cząsteczek w kryształ. Przedmiotem badań były dwa układy amfidynamiczne, zawierające rotory znane już z pracy A1: 2-fluorofenylen i 3-fluorofenylen. Tutaj jednak połączone były one ze statorem pojedynczym wiązaniem, co umożliwiło uzyskanie różnych form polimorficznych. Zastosowanie odmiennych procedur krystalizacji pozwoliło uzyskać dla każdego związku po dwa polimorfy, różniące się organizacją przestrzenną cząsteczek w sieci krystalicznej. Ich strukturę i właściwości dynamiczne scharakteryzowano za pomocą BDS, rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej i monokrystalicznej oraz DSC. Dla różnych form krystalicznych tej samej substancji uzyskano wyraźnie odmienne energie aktywacji ruchu obrotowego fluorofenyłowego rotora. Najkorzystniejsze formy polimorficzne prowadziły do zmian bariery rotacyjnej sięgających kilkudziesięciu procent, mimo że skład chemiczny pozostawał niezmienny. Oznacza to, że odpowiednie uporządkowanie cząsteczek w

kryształy może być równie skutecznym narzędziem regulacji dynamiki jak klasyczna modyfikacja struktury chemicznej. Analiza strukturalna ujawniła, że o wysokości bariery rotacyjnej decydują przede wszystkim lokalne oddziaływania pomiędzy rotorem a jego bezpośrednim otoczeniem, których liczba, geometria oraz długość zależą od sposobu upakowania cząsteczek w danym polimorfie. Pokazano, że wzrost liczby oddziaływań rotor–stator prowadzi do ograniczenia ruchu i podwyższenia bariery energetycznej, podczas gdy zmniejszenie liczby takich kontaktów oraz większa ilość wolnej przestrzeni wokół rotora sprzyjają szybszej rotacji. W pracy A1 również wykazano kluczową rolę lokalnych oddziaływań międzycząsteczkowych w kształtowaniu dynamiki rotacyjnej. Interesujące jest również, że w przeciwieństwie do wyników uzyskanych dla układów opisanych w pracy A1, w materiałach amorficznych badanych w publikacji A2 relaksacja β charakteryzowała się niższą barierą energetyczną niż odpowiadające jej procesy obserwowane w fazie krystalicznej. Najważniejszym osiągnięciem tej pracy było wykazanie, że polimorfizm może stać się nowym narzędziem inżynierii funkcjonalnych kryształów amfidynamicznych. Autorzy udowodnili, że poprzez kontrolę procesu krystalizacji można skutecznie projektować właściwości dynamiczne molekularnych rotorów bez konieczności syntezy nowych związków.

Celem ostatniej publikacji A3 (*Scientific Reports*, 14 (2024) 887) było zbadanie wpływu: kształtu cząsteczki, anizotropii i kierunku momentu dipolowego na dynamikę reorientacyjną dużych izomerów szkieletowych. Badaniom poddano trzy izomery: orto- CF_3 , meta- CF_3 i para- CF_3 . W badaniach dielektrycznych dla wszystkich badanych izomerów w stanie cieczy przechłodzonej zaobserwowano proces relaksacji strukturalnej związany z dynamiką całych cząsteczek. Zaobserwowano jednak, że proces ten zależy silnie od położenia grupy CF_3 . Pokazano, że wpływa ono na kierunek momentu dipolowego i anizotropię molekuly. Dla izomeru para- CF_3 , w którym moment dipolowy jest skierowany niemal równoległe do długiej osi cząsteczki, obserwowano wąskie maksimum strat dielektrycznych wskazujące na obecność pojedynczego procesu relaksacyjnego. Dla pozostałych dwóch izomerów kształt maksimum wskazywał na bimodalny charakter tego procesu, świadczący o różnych trybach ruchu cząsteczki- względem długiej i krótkiej jej osi. Efekt ten był silniejszy dla meta- CF_3 . Badania dielektryczne pod ciśnieniem atmosferycznym zostały uzupełnione przez badania pod podwyższonym ciśnieniem. Wszystkie badane związki charakteryzowały się wysoką czułością dynamiki na ciśnienie, ale izomer para wykazywał największe objętości aktywacji i najwyższą wrażliwość na ciśnienie co wynikało z jego największej anizotropii

kształtu. Moim zdaniem najistotniejszym wnioskiem wypływającym z tej pracy jest fakt, że nie tylko skład chemiczny, ale także geometria i anizotropia cząsteczki decydują o jej ruchliwości i przejściu szklistym.

Publikacje A1–A3 tworzą spójny program badawczy poświęcony zależności pomiędzy strukturą molekularną, lokalnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, dynamiką rotacyjną oraz odpowiedzią dielektryczną materiału. We wszystkich pracach podstawowym narzędziem badawczym była szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna, umożliwiająca śledzenie ruchów molekularnych w szerokich zakresach temperatur i częstotliwości. Uzyskane wyniki pokazały, że nawet niewielkie zmiany strukturalne, takie jak położenie atomu fluoru, kształt i anizotropia cząsteczki czy sposób upakowania identycznych chemicznie molekuł w kryształach, mogą prowadzić do istotnych zmian dynamiki rotacyjnej oraz wysokości barier energetycznych ruchu. Prace te stanowią kolejne etapy rozwoju jednej koncepcji badawczej. W pracy A1 pokazano, że widmo dielektryczne odzwierciedla mechanizm rotacji oraz lokalne środowisko rotora, w publikacji A2 udowodniono możliwość świadomego sterowania właściwościami dynamicznymi poprzez wykorzystanie polimorfizmu krystalicznego, a w artykule A3 wykazano wpływ kształtu i anizotropii cząsteczek na dynamikę reorientacyjną całych molekuł w stanie cieczy przechłodzonej. Łącznym przesłaniem wszystkich trzech prac jest wykazanie, że dynamikę molekularną można projektować i kontrolować poprzez odpowiednie kształtowanie geometrii cząsteczek oraz organizacji strukturalnej materiału, a szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna stanowi wyjątkowo czułe narzędzie do identyfikacji i opisu tych zależności. Wyniki badań dostarczają podstaw do projektowania nowych materiałów funkcjonalnych wykorzystujących kontrolowany ruch molekularny.

Przedruk przedstawionych powyżej artykułów wraz z oświadczeniami współautorów stanowi rozdział 3 rozprawy doktorskiej Alfreda Błażytko. Poprzedzają go dwa rozdziały. W pierwszym rozdziale Doktorant umieścił krótki wstęp teoretyczny oraz cel pracy a w rozdziale drugim omówił kolejno artykuły naukowe stanowiące podstawę jego rozprawy doktorskiej. Pracę kończą podsumowanie i spis literatury składający się z 35 pozycji. Całość pracy liczy 112 stron.

Rozprawa prezentuje bardzo wysoki poziom merytoryczny, metodologiczny i edytorski. Autor wykazał się dużą samodzielnością badawczą, umiejętnością prowadzenia nowoczesnych eksperymentów z wykorzystaniem szerokopasmowej spektroskopii

dielektrycznej i różnicowej kalorymetrii skaningowej, a także zdolnością krytycznej analizy i interpretacji wyników. Szczególnie wysoko oceniam konsekwentnie realizowany program badawczy, którego efektem są oryginalne wyniki dotyczące wpływu geometrii molekularnej, polimorfizmu i lokalnych oddziaływań na dynamikę reorientacyjną badanych układów.

Pragnę również nadmienić, że oprócz trzech artykułów zawartych w tej rozprawie Alfred Błażytko jest współautorem pięciu innych publikacji, oraz trzech prezentacji na międzynarodowych konferencjach naukowych. Świadczy to jednoznacznie o dużym zaangażowaniu Doktoranta w pracę naukową.

Podczas lektury rozprawy doktorskiej mgr. Alfreda Błażytko nasunęło się mi kilka uwag i pytań:

- W spisie konferencji warto byłoby podać pełne informacje dotyczące współautorów prezentowanych prac.
- W niektórych miejscach pracy liczba podawanych cyfr znaczących wydaje się nadmierna w stosunku do niepewności eksperymentalnej, szczególnie przy prezentacji parametrów wyznaczanych metodami dopasowania (tabela S3 w artykule A1, tabela S2 w artykule A2 i tabela 2 w artykule A3).
- Liczne skróty (DFT, ADWP, DSC, XRD, BDS itd.) pojawiają się niekiedy w dużym zagęszczeniu, co może utrudniać lekturę osobom spoza bezpośredniej specjalizacji badawczej. Szkoda, że nie został przedstawiony zbiorczy spis tych skrótów wraz z podaniem ich znaczenia.
- W jakim stopniu, przedstawione w publikacji A1, zależności pomiędzy kształtem widma dielektrycznego a charakterem potencjału rotacyjnego można przenieść na inne klasy rotorów molekularnych? Czy zostało to sprawdzone choćby dla związków opisanych w artykule A2?
- Tytuł rozprawy mówi o stanie krystalicznym i amorficznym, co jest prawdą, jednak publikacje A1-A2 oraz A3 stanowią w pewnym sensie dwa odrębne nurty badań. Brakuje mi w pracy podkreślenia związku między nimi. Nawet cel pracy został sformułowany odrębnie dla każdej z publikacji a nie jako jeden wspólny dla całej rozprawy doktorskiej. Bardziej rozbudowane porównanie tych dwóch klas materiałów dodatkowo podkreśliłoby spójność całego cyklu publikacji.

Pragnę podkreślić, że zawarte w recenzji uwagi krytyczne w żaden sposób nie podważają głównych dokonań przedstawionych w rozprawie i nie mogą mieć istotnego wpływu na jej ocenę. Jestem w pełni przekonana, że rozprawa doktorska zatytułowana "Obraz

dynamiki reorientacyjnej dużych i anizotropowych molekuł w stanie krystalicznym i amorficznym na podstawie badań spektroskopią dielektryczną” autorstwa Alfreda Błażytko spełnia wszelkie wymogi formalne i naukowe (art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce) i rekomenduję kontynuowanie dalszych etapów postępowania niezbędnego do uzyskania stopnia doktora.

Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.

Uzasadnienie: Rozprawa mgr. Alfreda Błażytko prezentuje wyjątkowo wysoki poziom naukowy oraz znaczącą wartość poznawczą. Przedstawione wyniki są oryginalne, spójne tematycznie i rozwiązują ważne problemy dotyczące zależności między strukturą molekularną, organizacją krystaliczną i dynamiką reorientacyjną materii skondensowanej. Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że badania doprowadziły do wykazania możliwości świadomego projektowania właściwości dynamicznych materiałów poprzez manipulowanie geometrią molekuł oraz polimorfizmem krystalicznym.

Wyniki rozprawy zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach międzynarodowych, w tym w *Reports on Progress in Physics* o współczynniku IF = 20,7, a Doktorant w dwóch z trzech publikacji występuje jako pierwszy autor. Na uwagę zasługuje również jego aktywność naukowa wykraczająca poza zakres rozprawy, obejmująca dodatkowe publikacje oraz prezentacje konferencyjne.

Oryginalność uzyskanych wyników, ich wysoka jakość, znaczenie dla rozwoju badań nad materiałami amfidynamicznymi i szkłotwórczymi oraz dojrzałość naukowa Doktoranta skłaniają mnie do wniosku, że rozprawa zasługuje na wyróżnienie.

Eidia Olvas