

Prof. dr hab. Stefan Jurga  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza  
Wydział Fizyki  
Ul. Umultowska 85  
61-614 Poznań

Poznań, 10 maja 2016 r.

### **Recenzja rozprawy habilitacyjnej dra Adama Rachockiego pt.**

***„Wpływ powierzchni granicznych oraz molekuł wody na dynamikę molekularną i transport ładunku w przewodnikach jonowych z molekułami heterocyklicznymi”*,**

**oraz ocena dorobku naukowego i dydaktycznego w związku z postępowaniem  
o nadanie Mu stopnia doktora habilitowanego nauk fizycznych**

#### **1. Charakterystyka drogi naukowej dra Adama Rachockiego**

Pan dr Adam Racocki studiował fizykę na Wydziale Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w latach 1996-2000, uzyskując tytuł magistra fizyki, broniąc przedłożoną do oceny pracę pt. *„Badanie dynamiki molekularnej wybranych cytostatyków metodą NMR”*.

W latach 2000-2005 jako doktorant w Środowiskowym Laboratorium Badań Radiospektroskopowych Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, pod kierunkiem prof. dr hab. Jadwigi Tritt-Goc obronił pracę doktorską w czerwcu 2006 pt.: *„Molekularne mechanizmy jądrowej relaksacji magnetycznej i relaksacji dielektrycznej w celulozie i jej pochodnych”*.

Od 2006 roku dr Adam Rachocki jest zatrudniony na stanowisku adiunkta w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, gdzie prowadzi badania głównie z użyciem technik spektroskopowych NMR.

Dr Adam Rachocki odbył staż naukowy na Uniwersytecie Technicznym w Darmstadt w Niemczech w 2001 oraz w 2011 roku. Ponadto w roku 2009 odbył staż we Włoszech w siedzibie firmy Stelar zajmującej się produkcją spektrometrów NMR do pomiaru dyspersji czasów relaksacji. Staże te znacząco przyczyniły się do efektywnego wykorzystania technik związanych z fast-field-cycling NMR w Poznaniu oraz znacząco podniosły Jego

umiejętności naukowe.

Dr Adam Rachocki w 2016 roku przedstawił rozprawę habilitacyjną „*Wpływ powierzchni granicznych oraz molekuł wody na dynamikę molekularną i transport ładunku w przewodnikach jonowych z molekułami heterocyklicznymi*”, w postaci przewodnika po 9-ciu oryginalnych publikacjach o zasięgu międzynarodowym. Obecny dorobek naukowy Kandydata obejmuje 25 publikacji, w tym 20 po uzyskaniu stopnia naukowego doktora nauk fizycznych.

## **2. Ocena rozprawy habilitacyjnej**

Przesłana mi do recenzji rozprawa habilitacyjna dra Adama Rachockiego p.t. „*Wpływ powierzchni granicznych oraz molekuł wody na dynamikę molekularną i transport ładunku w przewodnikach jonowych z molekułami heterocyklicznymi*”, została przedstawiona w postaci przewodnika do cyklu 9-ciu oryginalnych publikacjach o zasięgu międzynarodowym takich jak: Applied Magnetic Resonance (2008), Journal of Physics-Condensed Matter (2008), Carbohydrate Research (2011), Solid State Ionics (2012), Crystengcomm (2013), Crystal Growth & Design (2014), Journal of Chemical Physics (2014), Electrochimica Acta (2015), European Polymer Journal (2015). W przewodniku prace te uporządkowane są w kolejności chronologicznej jako [H1] do [H9]. Publikacje te są współautorskie, a w pięciu z nich dr Adam Rachocki jest pierwszym autorem, natomiast w ośmiu autorem korespondencyjnym. W załączniku nr 5 (plik: Oświadczenia współautorów), Kandydat zawarł oświadczenia wszystkich współautorów powyższych artykułów, z których wynika w porównaniu do informacji zawartych w załączniku nr 6 (plik: Dane bibliograficzne i lista publikacji ze wskazaniem udziału własnego) o Jego indywidualnym udziale w każdym z tych artykułów. Na podstawie tego porównania, mogę stwierdzić, iż Kandydat wielokrotnie pełnił funkcje inspirującą, był inicjatorem wielu działań, a także osobą odpowiedzialną za wykonanie większości pomiarów, analiz danych eksperymentalnych, dyskusję uzyskanych wyników oraz przygotowanie ich do publikacji. Wniosek ten, potwierdza jego rola w 8 publikacjach, jako tzw. „autora korespondencyjnego”.

Kandydat w Przewodniku w sposób klarowny przedstawił problem badawczy, cel naukowy, wybrane substancje do badań, oraz wykorzystane techniki eksperymentalne. Przewodnik w zasadniczej części składa się z opisu uzyskanych wyników (rozdział 5.6 części A, B i C), prezentowanych w publikacjach [H1]-[H9] oraz ich dyskusji, z podziałem



na badaną problematykę: efekty powierzchniowe, rola wody i dyfuzja powierzchniowa. Przewodnik kończy się podsumowaniem oraz listą źródeł literaturowych odnoszących się do omawianego tematu, cytowanych w Przewodniku.

Głównym celem prac w ocenianym cyklu publikacji było określenie wpływu powierzchni granicznych na transport jonów w przewodnikach jonowych, oraz wpływu wody w różny sposób związanej z badanymi układami na proces dyfuzji jonów, z wykorzystaniem różnych technik spektroskopii NMR oraz innych metod eksperymentalnych, takich jak: spektroskopia dielektryczna, spektroskopia impedancyjna, spektroskopia podczerwieni, kalorymetria oraz rentgenografia jak i metody obliczeniowe.

Wszystkie omawiane prace dotyczą badań substancji zawierających związki imidazolowe lub ich pochodne, które można zaliczyć do nowych przewodzących układów protonowych otrzymywanych na bazie molekuł heterocyklicznych, które z kolei można wykorzystywać w różnych celach w temperaturach powyżej temperatury wrzenia wody (Tabela 1.). Stawiane przez Habilitanta cele dotyczące natury fazy nieuporządkowanej są dobrze osadzone na gruncie istniejącej w tym zakresie wiedzy i dobrze wpisują się w całokształt badań związków modyfikowanych podstawnikami heterocyklicznymi. Wybrane do badań materiały były syntezowane w ramach podjętych prac przez współpracowników dra Adama Rachockiego, z kolei zastosowane metody eksperymentalne pozwoliły na realizację postawionych celów badawczych. Zarówno podjęta problematyka badawcza wpisująca się w kwestie gromadzenia energii w układach paliwowych, przewodnictwa jonowego elektrolitów jak i dobór metod badawczych (Rys. 5.) świadczą o dużej dojrzałości naukowej i umiejętnościach eksperymentalnych Kandydata. Opis wyników Habilitant przeprowadził stosując podział części 5-tej autoreferatu na trzy podrozdziały: A) Efekty powierzchniowe w materiałach z grupy I, B) Rola wody w układach z grupy I-III; C) Dyfuzja powierzchniowa w układach z grupy IV. Taki sposób prezentacji, podyktowany przyjętym zestawem celów, jest czytelny i jak najbardziej prawidłowy.

W części pierwszej (A) Kandydat przedstawił badania rentgenograficzne (prace H1, H2, H5 i H6) badanych układów a otrzymane wyniki porównał z danymi literaturowymi, określił zakres zmienności strukturalnej i jej wpływ na obecność dyskutowanej fazy nieuporządkowanej. W dalszej kolejności przedstawił wyniki dynamiki molekuł widzianych technikami NMR, reprezentowanych dwu-eksponencyjnym odrostem magnetyzacji protonowej w pomiarach czasów relaksacji spin-siatka. Wyznaczone parametry aktywacyjne, czasy korelacji, energie aktywacji poparte są wynikami SEM oraz analizami badań NMR węgla  $^{13}\text{C}$  w ciele stałym. Są one w dobrej zgodzie z wynikami GIPAW.

Badania te pozwoliły na określenie pochodzenia odpowiednich faz oraz oszacowanie ich udziału, co było przedmiotem analiz w pracach [H5] i [H6]. Wyniki te posłużyły w dalszych pracach do przeprowadzania analiz wyników impedancyjnych, pozwalających określić opór i pojemność części krystalicznej oraz pochodzących od obszarów powierzchni ziaren, jak i pojemności  $C_2$  określającej pojemność obszarów granicznych. To z kolei umożliwiło wyznaczenie wkładu do przewodnictwa protonowego pochodzącego od fazy uporządkowanej i nieuporządkowanej. Także Autor określił i opisał procesy dyfuzji i „drogi ścieżki” dyfuzyjnej.

W drugiej części (B), Habilitant skupił się na określeniu wpływu wody w różny sposób związany lub niezwiązany w badanych układach. Wyniki tych badań oraz ich analiz, zawarte są w publikacjach [H1], [H4], [H3] i [H8]. Klasycznie w układach dwuskładnikowych wielokrotnie obserwuje się dwu-eksponencjalny odrost magnetyzacji, związany z dwoma rezerwuarami spinowymi, które niekoniecznie istotnie różnią się co do otoczenia chemicznego, dając różne sygnały NMR w widmie wysokiej zdolności rozdzielczej  $^1\text{H}$ . Z tego powodu zastosowanie przez Autora analizy rozkładów czasów korelacji jest jak najbardziej właściwe i odpowiednie. Jeden z ciekawszych wniosków dotyczy molekuł wody uwikłanych w strukturę poprzez wiązania z molekułami heterocyklicznymi, gdzie są one termicznie bardziej stabilne w kompozycie *Im-CELL* niż cząsteczki wody uczestniczące tylko w wiązaniach z łańcuchami polimerowymi. Częściowo obserwacje te są zgodne z wynikami spektroskopii w podczerwieni, gdzie pasma  $1649$  i  $1590\text{ cm}^{-1}$  związane są z różnym stopniem adsorpcji cząsteczek wody. O ile pasmo  $1649\text{ cm}^{-1}$  ma dużą intensywność i związane jest z silnie umiarkowanym wiązaniem wodorowym (*Aggregated Water with moderate strong hydrogen bond*), to pasmo  $1590\text{ cm}^{-1}$  znajduje się w zakresie modów dla wody swobodnej. Tym samym, zgodnie z zaprezentowanymi na Rys. 22. widmami FTIR, w niskich temperaturach woda swobodna nie występuje, zaś w temperaturach wysokich ( $105\text{ }^\circ\text{C}$ ), nie powinna być już obserwowana. Być może, w mojej ocenie, ujawniające się pasmo ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ) ma swoje źródło od wody swobodnej, która „wychodzi” ze struktury, a nie jak pisze Kandydat wody na powierzchni, która jest zaangażowana w wiązania. Kwestię tę należy jednak rozważyć oddzielnie. Jak wynika z tekstu Przewodnika Kandydat zamierza przeprowadzić w kolejnych planowanych przez siebie badaniach takie analizy, co jest przejawem dojrzałości i dociekliwości naukowej Kandydata.

W części trzeciej Przewodnika (C), Autor opisuje Przewodnika opisuje zagadnienie dyfuzji powierzchniowej w układach z grupy IV w oparciu o wyniki badań zawartych w artykułach [H9] oraz [H8]. W tych pracach Kandydat stosował technikę pomiaru czasów



relaksacji spin-siatka wykorzystując relaksometrię NMR, pozwalającą rejestrować sygnały NMR w polach o indukcji z zakresu od 0.235 mT do 0.7 T, tym samym znacznie poszerzające okno obserwacyjne czasów korelacji NMR. Wyniki pomiarów przy użyciu tej metody eksperymentalnej zostały wsparte obliczeniami teoretycznymi współczynnika dyfuzji na podstawie modelu FFHS, co pozwoliło na „separację” ich wartości dla kationu jak i anionu. Ponadto zastosowanie powyższego modelu pozwoliło z wiązać wartości czasów relaksacji  $T_1$  i współczynników dyfuzji ze strukturą matrycy i określić współczynnik dyfuzji powierzchniowej. Określenie to jednak nie jest do końca ścisłe, ponieważ powierzchnia w układach matrycowych kojarzy się jednoznacznie z powierzchnią polimeru/matrycy, a nie ze ścianą porów, w której to pory są „zatopione”. Dobrym wnioskiem jest propozycja występowania procesów sprzyjających powstawaniu daleko-zasięgowych ścieżek przewodnictwa jonowego.

W ostatniej części Przewodnika Habilitant w podsumowaniu (rozdział 5.7), szczegółowo opisuje osiągnięte przez siebie cele. Są to: a) scharakteryzowanie dynamiki molekuł heterocyklicznych, b) powiązanie ich dynamiki z własnościami elektrycznymi otrzymanych materiałów.

Pragnę podkreślić, że przedstawione wyniki badań oraz ich analiza dobrze pokazują umiejętności naukowe jak i biegłość w wielu aspektach badań naukowych Habilitanta.

Przedstawione w Przewodniku wyniki badań i ich analizy, stanowią w mojej ocenie istotny krok w zrozumieniu zjawisk przewodnictwa jonowego, w powiązaniu do dynamiki molekularnej i właściwości elektrycznych jonowych przewodników imidazolowych. Autor Przewodnika w jednym ze zdań podsumowujących stwierdza: *„Dogłębna analiza i zrozumienie procesów fizycznych zachodzących w tych obszarach na poziomie molekularnym może być pomocna przy projektowaniu nowych materiałów jonowo-przewodzących z przeznaczeniem do zastosowania w różnego typu urządzeniach elektrochemicznych”*. Pogląd ten osobiście podzielam.

Sposób prowadzonych przez Habilitanta badań, warsztat pracy oraz koncepcja i forma prezentacji powyższego materiału naukowego nie budzi moich wątpliwości i zasługuje na pochwałę.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa habilitacyjna dra Adama Rachockiego przedstawiona w formie Przewodnika do cyklu 9 oryginalnych monotematycznych publikacji **spełnia** kryteria oceny w zakresie osiągnięć naukowo--badawczych habilitanta.

### 3. Ocena dorobku naukowego

Kandydat opublikował łącznie 25 publikacji w czasopismach o cyrkulacji międzynarodowej takich jak: *European Polymer Journal* (2015), *Electrochimica Acta* (2015), *Soft Matter* (2014), *Journal of Chemical Physics* (2014), *Food Chemistry* (2014), *Crystal Growth & Design* (2014), *Crystencomm* (2013), *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2012), *New Journal of Chemistry* (2009), dla których współczynnik wpływu jest większy niż 3, a także innych z listy *Journal Citation Reports* (JRC) i jednej z poza tej listy. Dorobek publikacyjny obejmuje 5 publikacji, które zostały opublikowane przed uzyskaniem stopnia dr nauk fizycznych, pozostałe 20 po jego uzyskaniu.

Wyniki badań naukowych Kandydata prezentowane w powyższych publikacjach, były cytowane przez innych autorów ponad 128 razy. Indeks Hirscha omawianego dorobku wynosi  $H=7$ . Sumaryczny *Impact Factor* (IF) omawianych czasopism według *Journal Citation Reports* (JCR), w których opublikowano artykuły, wynosi 51.54.

Do dorobku naukowego Kandydata zaliczam także udział w dwóch projektach badawczych finansowanych przez MNiSW, w pierwszym z nich jako kierownik projektu (N202 203738 w latach 2010-2013), w drugim jako główny wykonawca (N N202 144133 w latach 2007-2009). Także, należy tutaj wspomnieć o wykonanych ekspertyzach dla przedsiębiorstw w latach 2012 i 2007, oraz Jego udziale w zespole eksperckim NMR, podczas spotkania 17th „AK Treffen” w Łagowie w 2012 roku.

Według informacji, jakie zawarł Kandydat w autoreferacie, był on 10-krotnie osobą wygłaszającą referat na międzynarodowych jak i krajowych konferencjach (L1, L4-L9, oraz O1-O3), według załącznika nr 8, plik: Pozostałe informacje) Duża ilość doniesień konferencyjnych (krajowych jak i międzynarodowych w formie plakatów), aktywny udział w konferencjach, szkołach i sympozjach, działalność w charakterze recenzenta, wieloletnia współpraca z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami badawczymi, uczestnictwo w projektach badawczych, a także liczne wystąpienia seminaryjne dobrze wspierają omówiony dorobek publikacyjny. Szczególnie pragnę podkreślić aktywny udział Habilitanta w Międzynarodowych Szkołach Letnich NMR w Zakopanem, na których prowadził wykłady z podstaw obrazowania i relaksometrii NMR, a także prezentował własne osiągnięcia badawcze.

Omówioną powyżej działalność naukową Kandydata oceniam wysoko. Stwierdzam, że dorobek naukowy dra Adama Rachockiego **jest znaczny i został istotnie powiększony** od czasu uzyskania stopnia doktora nauk fizycznych.



#### 4. Charakterystyka dorobku dydaktycznego i organizacyjnego

Dr Adam Rachocki aktywnie uczestniczył w procesie dydaktycznym realizowanym w swojej macierzystej placówce naukowej, którą jest Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (opiekun pomocniczy w przewodzie doktorskim – 2015; prelegent cyklu wykładów „*Przykłady zastosowania spektroskopii, relaksometrii i dyfuzjometrii NMR w badaniu cieczy i ciał stałych*”; opiekun stażu studenckiego – 2011, opiekun praktyk studenckich – 2010, 2011); oraz wiele innych, jak również w Centrum NanoBioMedycznym UAM w Poznaniu (wykłady dla słuchaczy Środowiskowego Interdyscyplinarnego Studium Doktoranckiego w zakresie eksperymentalnej nanotechnologii-elektroniki i fotowoltaiki semestr letni X-XI 2015). Ponadto dr Adam Rachocki wielokrotnie współpracował z Wydziałem Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu im. Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydziałem Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Na uwagę zasługuje jego działalność pro-edukacyjna realizowana dla uczniów poznańskich szkół podstawowych, gimnazjalnych, licealnych, oraz studentów uczelni wyższych, realizowana w latach 2008-2014.

Dr Adam Rachocki od początku swojej działalności naukowej aktywnie angażował się w działalność organizacyjną wielu konferencji naukowych w tym *Poznańskie Sympozja Polimerowe* (2014, 2011, 2008, 2005, 2002), *AMPERE NMR School* (2010 i 2008), *School on Polymers and Composites for Microelectronics and Robotics*, Wierzba 2005, *International Conference on Radio- and Microwave Spectroscopy RAMIS* (2007, 2005, 2003). Ponadto był współodpowiedzialny za szeroko pojętą reorganizację i uruchomienie laboratorium ciała stałego NMR oraz relaksometru NMR w IFM PAN.

Za działalność naukową Dyrektor Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu cztery razy wyróżnił dra Adama Rachockiego, przyznając stosowną nagrodę.

#### 5. Wniosek końcowy

Po zapoznaniu się z przesłaną mi do oceny rozprawą habilitacyjną oraz pozostałymi dokumentami, stwierdzam, że zarówno osiągnięcie habilitacyjne jak i dorobek naukowy, dydaktyczny i organizacyjny dra Adama Rachockiego spełniają kryteria określone w artykułach 16. i 17. „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z 14 marca 2003 roku (Dz. U. nr 65, poz. 595) oraz rozporządzenia Ministra NiSW z dnia 1 września 2011 w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora habilitowanego (Dz. U. nr 196, poz. 1165). W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

