



WYDZIAŁ CHEMII UAM Zakład Chemii Teoretycznej

Prof. dr hab. Jerzy Konarski
Uniwersytet im. A. Mickiewicza
60-780 Poznań, ul. Grunwaldzka 6
tel. (+4861)82-91-461, fax (+4861) 86-58- 008
E-mail: konarski@rovib.amu.edu.pl

Poznań, dnia 17.04.2005

OCENA

pracy habilitacyjnej dr Przemysława KĘDZIORY
pt. „Zastosowanie nieliniowej spektroskopii dielektrycznej do badań dynamiki
fluktuacji molekularnych w fazie izotropowej ciekłych kryształów”, oraz jego dorobku
naukowego.

Dr Przemysław KĘDZIORA z Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu przedstawił rozprawę habilitacyjną pt. „Zastosowanie nieliniowej spektroskopii dielektrycznej do badań dynamiki fluktuacji molekularnych w fazie izotropowej ciekłych kryształów” w formie 11 publikacji (oznaczonych H1 – H11) z których dwie ostatnie są autorstwa samego habilitanta, zaś 9 pozostałych to prace współautorskie. Wszystkie one podejmują zagadnienia mieszczące się w temacie pracy habilitacyjnej, można więc uznać, że jest to realizacja art.16 p. 2 ustawy z 14.03.2003 o tytule i stopniach naukowych.

Biorąc pod uwagę to, że:

1. habilitant jest autorem bądź współautorem 41 publikacji (z tego 11 wchodzi w skład pracy habilitacyjnej) opublikowanych w dobrych czasopismach o obiegu międzynarodowym,
2. przedstawił prace habilitacyjną o tytule podanym wyżej zawierającą wyniki 11 publikacji oznaczonych jako H1 – H11,
3. ma wyraźne osiągnięcia naukowe do których zaliczam:
 - wykazanie przydatności opisu Coffey’a Paranjape oraz Kielicha i wsp. do analizy nieliniowych dielektrycznych zjawisk wywołanych nasyceniem orientacji dipoli w silnych polach elektrycznych w funkcji częstości tego pola (prace H1, H2, H3),
 - badanie zjawisk przedprzejściowych w roztworach substancji mezogennych co pokazało, że dynamika tych zjawisk jest identyczna przy dochodzeniu do tej fazy albo przez obniżenie temperatury, albo przez zwiększenie stężenia (prace H4, H6). Ten wynik ma bardzo ciekawe reperkusje termodynamiczne wynikające z równoważnych zmian entropii czy informacji oby tych procesów. Należy żałować, że Autorzy nie podjęli tego wątku w swoich pracach,
 - pokazanie w cyklu prac (nr 9, 18, 22) że oddziaływanie dipolowe w cieczy prowadzące do powstania silnie związanych układów cząsteczkowych jest odpowiedzialne za mocne nieliniowe efekty.

Biorąc powyższe pod uwagę uważam, że uzyskane przez dr Przemysława Kędziore wyniki przedstawione w jego publikacjach spełniają wymóg art. 17 p. 1 ustawy o tytule i stopniach naukowych z 14.03.2003 i dlatego wnoszę o przeprowadzenie dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Moja pozytywna ocenę opieram na poniżej przedstawionej szczegółowej analizie osiągnięć naukowych habilitanta.

Ocena dorobku naukowego.

Dr Przemysław KĘDZIORA jest autorem bądź współautorem 41 prac z których 11 wchodzi w skład pracy habilitacyjnej. Wszystkie te publikacje ukazały się w dobrych czasopiśmie o obiegu międzynarodowym. Podejmują one zagadnienie efektów nieliniowych w roztworach cząsteczek organicznych tworzących układy ciekło – krystaliczne.

Za najciekawsze prace z tego zakresu aktywności naukowej habilitanta uważam prace nr. 9, 18, 35 i 36 (wg spisu publikacji).

W pracy nr 9 (Liquid Cryst. 8, 445 (1990)) Autorzy zajęli się badaniem budowy asocjatów cząsteczkowych 4 – n pentyl-4'-cyanobifenyłu w benzenie. Badając dielektryczną anizotropię można było ocenić kwadrat pozornego momentu dipolowego w funkcji koncentracji pochodnych cyanobifenyłu i w funkcji temperatury. Otrzymana zależność (por. rys. 2 z pracy 9) pozwoliła na badanie pojawiających się asocjatów. Analiza kinetyki tego procesu (por. wz. 2 – 4 z pracy 9) doprowadziła do wzoru na pozorny moment dipolowy mieszaniny. Porównanie danych doświadczalnych i teoretycznych pokazuje na dobrą zgodność modelu i rzeczywistości do stężeń w granicach 2 – 2.5 M. Wyższe koncentracje dają wyniki inne niż przewiduje to zastosowany prosty model. Szkoda, że Autorzy nie przeanalizowali tego zagadnienia dla wyższych koncentracji bo jak wynika to z rys. 2 im wyższa temperatura tym rozbieżność mniejsza, co oznacza pojawienie się przy tych wyższych koncentracjach kolejnej generacji agregatów cząsteczek rozpuszczonych i rozpuszczalnika.

Pojawia się pytanie dlaczego Autorzy nie rozważali innych kinetyk niż ta najprostsza ze wz. 2. Byłbym wdzięczny za komentarz do tego zagadnienia.

W pracy nr 18 (Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97, 864 (1993)) Autorzy zajmują się podobnym zagadnieniem ale badają inną cyanowa pochodną bifenyłu rozpuszczoną w benzenie. Przyjęty przez nich model kinetyki asocjacji wydaje mi się mocno wątpliwy, szczególnie w tym miejscu w którym zakłada się addytywność lokalnych momentów dipolowych prowadzących do pozornego momentu dipolowego (por. wz. 2 i 3 z tej pracy). Alifatyczne pochodne cyanowe po przez hiperkoniugację na grupach metylowych budują własny swój sumaryczny moment dipolowy trochę inaczej. Widać to wyraźnie na rys. 2 i 3 z pracy na których podano wartości czynnika korelacji Kirkwooda g od koncentracji związku. Tak jak można zaakceptować przyjętą metodę budowy pozornego momentu dipolowego dla układów pierścieniowych (dolna krzywa) tak dla alifatycznych obserwuje się zasadnicze rozbieżności teorii i doświadczenia już przy koncentracjach 0.2M (rys. 2) i 2 M (rys.3). Otrzymany wynik jest ciekawy i pokazuje wkład hiperkoniugacji do globalnego momentu dipolowego. Szkoda, że Autorzy nie uwzględnili go w swoich obliczeniach.

Prace 35 i 36 (Phys. Rev. E66, 021709 (2002), ibid 031702 (2002)) pokazują zastosowanie nieliniowej dielektrycznej spektroskopii do badania struktur wewnętrznych związków mezogennych. Otrzymano bardzo ciekawy wynik wskazujący na to, że wzrost koncentracji tych związków w roztworze benzenu prowadzi do

zachowań podobnych do stanów krytycznych. Ten pogląd udowodniono stosując opis Landaua – de Gennes. Zgodność przewidywań teoretycznych z danymi doświadczalnymi jest bardzo dobra.

Reasumując tę część dorobku naukowego dr Przemysława Kędziory uważam, że spełnia on wymagania art. 16 ustawy z dnia 14.03.2003 o tytule i stopniach naukowych.

Ocena pracy habilitacyjnej.

Praca habilitacyjna dr Przemysława KĘDZIORY to zbiór 11 artykułów z lat 1998 – 2005 opublikowanych w dobrych czasopismach. Dwie z tych prac są autorstwa habilitanta pozostałe to współautorskie w 7 z nich jest on pierwszym autorem, zaś w 2 pozostałych drugim. Publikacje te są poprzedzone polskim streszczeniem co wypełnia formalne wymagania przedstawienie polskojęzycznego streszczenia prac publikowanych w języku obcym.

Temat pracy „Zastosowanie nieliniowej spektroskopii dielektrycznej do badań dynamiki fluktuacji molekularnych w fazie izotropowej ciekłych kryształów” wskazuje na ześrodkowanie się habilitanta na nieliniowej spektroskopii dielektrycznej. Jest to dobry wybór gdyż ta metoda może pomóc w modelowaniu wewnętrznych przemian struktury cieczy pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego, a także „zobaczyć” pole wewnętrzne roztworu.

Za najważniejsze osiągnięcie habilitanta w pracy habilitacyjnej uważam pokazanie, że dość stara teoria zajmująca się reorientacją cząsteczek roztworów pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego jest poprawna i dobrze opisuje dynamikę przemian wewnętrznych.

Niepokoi mnie jeden problem. Teoria Coffery’ a wychodzi z teorii Smoluchowskiego – Deby’ a , która zakłada małe stężenia substancji rozpuszczonej gdyż tylko wtedy można mówić o prawie swobodnej rotacyjnej dyfuzji w cieczach. To założenie jest spełnione również dla roztworów których składniki bardzo słabo oddziałują ze sobą. Tymczasem ta teoria stosowana jest do roztworu 4,4’-n-hexylcyano bifenylu w benzenie (praca H3) , a przecież te cząsteczki bardzo silnie oddziałują ze sobą, a więc teoria ta może być stosowana jedynie dla bardzo małych stężeń. Widać to wyraźnie na rys. 1 (praca H3) na którym już przy stężeniach 0.25 M mamy wyraźne odchylenie od teorii natomiast przy stężeniu 0.45M teoria idzie swoją drogą, a doświadczenie swoją. Pełną ocenę zgodności czy też nie można by było zrobić gdyby były znane błędy pomiarowe, ale tego na wykresach nie ma. Zastosowanie takiego podejścia przy stężeniu 1% części mola (0.01 części mola) (praca H2) daje dobrą zgodność teorii z doświadczeniem (por. rys. 3 z tej pracy).

Analogiczna sytuacja jest obserwowana w roztworze 4-(trans – 4’ – n – heksylocykloheksyl)-izotiocyanobenzenie w benzenie (prace H6 i H8) z tym, że w pierwszej stosowano duże stężenia a w drugiej małe.

Mam więc pytanie jakimi przesłankami kierowali się Państwo przy takim a nie innym wyborze koncentracji, bo przecież z góry było wiadomo, że teoria musi się różnić od doświadczenia dla większych stężeń.

Za ważne osiągnięcie pracy habilitacyjnej uważam wynik przedstawiony w pracy H11 (jednej z samodzielnych) w której habilitant pokazał , że dynamika zjawisk przedprzejściowych w roztworach substancji mezogennych jest taka sama przy

obniżaniu temperatury jak i przy wzroście stężenia. Należy żałować, że Autor nie zajął się termodynamiką tego zagadnienia gdyż analiza entropii procesu oparta o sumę statystyczną pozwoliła by na otrzymanie interesujących wniosków o przemianach energii wewnętrznej w procesie zbliżania się do fazy neematycznej.

Reasumując osiągnięcia habilitanta wchodzące w skład pracy habilitacyjnej uznaję za wystarczające do spełnienia wymogów art. 17 p.1 ustawy o tytule i stopniach naukowych.

Łączna ocena tak pracy habilitacyjnej jak i osiągnięć naukowych jest pozytywna i dlatego wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu o przeprowadzenie dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.


Jerzy Konarski