

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Katarzyny Filipeckiej-Szymczyk

1. Wstęp

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Filipeckiej-Szymczyk zatytułowana "Właściwości strukturalne i optyczne materiałów hydrożelowych na bazie HEMA do zastosowań okulistycznych" zawiera 218 ponumerowanych stron, składa się z oświadczenia, spisu dorobku naukowego Autorki oraz jej wystąpień konferencyjnych, informacji o projektach badawczych którymi kierowała, spisu treści, wykazu oznaczeń, streszczenia w języku polskim i angielskim, piętnastu rozdziałów, podsumowania, literatury, oraz spisu tabel i rysunków. Krótkie streszczenie i zbliżone w treści podsumowanie udanie prezentują główne osiągnięcia rozprawy. Rozdziały pierwszy i drugi zawierają wprowadzenie do zagadnienia hydrożeli, ich właściwości i zastosowań. Bogata lista odnośników literaturowych świadczy o dobrej znajomości literatury przedmiotu przez Doktorantkę. Rozdziały trzeci i czwarty mają charakter metodologiczny - wprowadzają podstawowe pojęcia z zakresu teorii i symulacji metodami dynamiki molekularnej (MD) oraz chemii kwantowej. W ważnym, krótkim i dobrze napisanym piątym rozdziale został jasno sformułowany ambitny cel pracy - analiza struktury modelowych hydrożeli w kontekście transportu tlenu w soczewkach kontaktowych, przy zastosowaniu modelowania molekularnego. Rozdział szósty poświęcono zagadnieniu modelowania kilku strukturalnych wariantów uwodnionych łańcuchów homopolimeru HEMA oraz kopolimerów P(VP-co-HEMA) i P(MPC-co-HEMA). Stosowane były metody optymalizacji geometrii (zbyt skromnie opisane) i symulacje MD w zespole (NpT). Wyniki badań struktur trójwymiarowych przedstawiono w rozdziałach 7 - 14. Dotyczą one, z jednej strony, właściwości strukturalnych uwodnionych łańcuchów polimerowych: ich upakowania (rozdział ósmy), przestrzennego rozkładu trzech typów wody (rozdział 9), wiązań wodorowych (rozdział 10) i wolnych objętości (rozdział 11). Szeroko rozumianej dynamice badanych układów poświęcono rozdział jedenasty (dynamika łańcuchów), trzynasty (dynamika cząsteczek wody), oraz czternasty (widma oscylacyjne i elektronowe). Rozdział siódmy, poświęcony badaniu temperatury przejścia szklistego, nie jest bezpośrednio związany z głównym nurtem badań. W ostatnim, piętnastym rozdziale przedstawiono wyniki badań struktury (i częściowo dynamiki) cienkich warstw polimerowych.

Rozprawa stanowi logiczną kontynuację wieloletnich badań grup prof. dr. hab. J. Filipeckiego oraz grupy Promotora, prof. dr. hab. M. Makowskiej-Janusik.

Przedstawione w rozprawie wyniki są oryginalne i, z wyjątkiem pozycji 12 w liście publikacji Doktorantki, nie zostały jeszcze opublikowane.

Wpłynęło 07.09.2021 S

BCV

2. Ocena wagi oraz aktualności rozpatrywanych zagadnień

Rozprawa dotyczy badań struktury materiałów hydrożelowych metodami dynamiki molekularnej i chemii kwantowej. Zagadnienie to jest ważne w związku z zastosowaniami hydrożeli w oftalmologii, do konstrukcji soczewek kontaktowych. Jest ono również aktualne, gdyż w literaturze przedmiotu systematyczne badania używające molekularnych metod symulacyjnych są ciągle skromnie reprezentowane.

3. Ocena merytoryczna wybranych części rozprawy

Weryfikacja hipotez sformułowanych przez Doktorantkę wymagała wręcz benedyktyńskiej pracy. W rozprawie przedstawiono dużą liczbę bardzo szczegółowych wyników wraz z ich interpretacją, lub też jej próbą. Jest to typowa sytuacja w przypadku zaawansowanych symulacji komputerowych. Mgr Filipecka-Szymczyk nie ograniczyła się jedynie do prezentacji wyników, a zmierzyła się z nietrywialnym problemem krótkiej ale wnikliwej ich syntezy. Każdy z rozdziałów kończy kilkoma krótkimi logicznymi wnioskami, mającymi często (z metodologicznego punktu widzenia) "binarny" charakter - mam tu na myśli sformułowania typu "rośnie - maleje", "zależy - nie zależy", "wpływa - nie wpływa". Oceniam te podsumowania jako istotne. Co więcej, duża (zbyt duża, jak na pracę doktorską!) liczba badanych efektów powoduje, że podsumowania dają podstawę do syntezy wyników, prowadząc do możliwości sformułowania obrazu fizycznego dotyczącego struktury hydrożeli na bazie kopolimerów homopolimeru PHEMA. Ten stosunkowo niewielki zbiór faktów daje dobry punkt wyjścia do dużo szerszego spojrzenia na fizykę/fizykochemię hydrożeli. W moim odczuciu jest to znaczące osiągnięcie rozprawy.

Przejdę do szczegółów, ograniczając się do najważniejszych, w mojej opinii, wyników. Pierwszoplanową rolę w badaniach odgrywała woda w hydrożelu, jej struktura, rozkład przestrzenny i dynamika. Krok po kroku, w kolejnych rozdziałach przedstawiono wyniki dotyczące, w różnych kontekstach, wpływu wody na własności hydrożeli. Struktura nośnika - polimerów - była badana w rozdziale ósmym, w większości przypadków za pomocą funkcji rozkładu radialnego wybranych atomów w merach HEMA, VP i MPC. Analizowane był wpływ stopnia uwodnienia na zmianę długości grup bocznych, ich sztywność oraz prostowanie albo zwijanie merów. Pokazano, że promień żyrcacji jest istotnym parametrem charakteryzującym elastyczność polimeru oraz jego zdolność do wchłaniania wody. Analizę struktury wody w hydrożelu, zawartą w dziewiątym rozdziale, przeprowadzono również za pomocą funkcji rozkładu radialnego, dla atomu tlenu cząsteczki wody i atomów merów. Istotnym wynikiem jest określenie obszarów gromadzenia się wody (między merami HEMA oraz MPC). Radialne funkcje korelacji były stosowane do analizy przestrzennego rozkładu wiązań wodorowych, wpływających na właściwości hydrożelu (rozdział dziesiąty). Stosowane było kryte-

rium geometryczne. Znaleziono zostały preferowane miejsca tworzenia wiązań wodorowych typu woda-polimer oraz woda-woda, w zależności od stopnia uwodnienia.

Powyższe wyniki charakteryzują strukturę hydrożelu na poziomie molekularnym w języku radialnych funkcji rozkładu. Z drugiej strony, istotną rolę w dynamice procesów zachodzących w polimerach odgrywa struktura wolnej objętości (FFV). Zagadnienie wolnej objętości jest, w mojej opinii, jednym z najważniejszych nierozwiązanych zagadnień fizyki polimerów. Uważam, że wyniki dotyczące wolnej objętości, przedstawione w dwunastym rozdziale, są interesujące, i to nie tylko w kontekście hydrożeli. Zastodowano metodę sondy Connolly'ego o różnych promieniach. Pokazano, że kopolimeryzacja może zarówno zwiększyć, jak i zmniejszyć wolną objętość. Najistotniejsze wyniki przedstawiono na wykresach 12.2 oraz 12.5, reprezentujących zależność FFV od promienia sondy. Jest to, z drugiej strony, typ funkcji (gęstości) prawdopodobieństwa. A więc, pojawia się możliwość badania wolnej objętości w języku statystyki matematycznej. Szkoda, że ograniczono się do maksymalnego promienia sondy wynoszącego 3Å ! Drugi aspekt wolnej objętości to jej morfologia, przedstawiona na rysunkach 12.1, 12.4. Jej analiza ma charakter jakościowy, tym niemniej prowadzi do ważnego wniosku - wolne przestrzenie mogą łączyć się w kanały dyfuzyjne, ważne dla procesów transportu. Uważam, że prace nad wolną objętością powinny być kontynuowane, przy użyciu bardziej zaawansowanych metod statystyki matematycznej.

Druga część rozprawy dotyczy dynamiki polimerów (rozdział jedenasty) oraz cząsteczek wody (rozdział trzynasty). Ruchliwość polimerów charakteryzowano za pomocą czasowej zależności średnich kwadratowych przesunięć (MSD) wybranych atomów oraz funkcji korelacji van Hove'a. Tę pierwszą analizowano zakładając potęgową zależność od czasu; wyniki interpretowano na podstawie teorii dynamiki polimerów. Pokazano, że dynamika wybranych atomów grup bocznych ma charakter subdyfuzyjny (Rys. 11.2 - 11.4). Otrzymane zależności potęgowe (wykładniki) należy traktować z pewną rezerwą (reguła trzech dekad czasowych). Z dystansem należy również podejść do interpretacji obserwowanych zachowań dynamicznych w ramach modelu Zimm'a, w którym oddziaływania hydrodynamiczne grają kluczową rolę. To samo dotyczy hipotezy, że układ jest w reżimie reptacyjnym. Kolejny ważny wynik, zwiększenie ruchliwości polimerów przy wzroście stopnia uwodnienia, otrzymano analizując funkcję korelacji van Hove'a.

Najważniejsze (w mojej ocenie) wyniki rozprawy dotyczą dynamiki/transportu cząsteczek wody w polimerach (rozdział trzynasty). Na wstępie Doktorantka zwięźle nakreśliła obraz fizyczny transportu cząsteczek wody, a następnie analizuje hipotetyczną zależność potęgową MSD od czasu (Rys. 13.1 - 13.3, 13.4 - 13.6). Najistotniejszym wynikiem o dużym znaczeniu metodologicznym jest pokazanie, że przy wzroście stopnia uwodnienia hydrożelu dynamika zmienia się od subdyfuzyjnej do zwykłej. Ten efekt został przypisany zmianie koncentracji trzech typów wody w hydrożelu. Pokazano, że współczynnik dyfuzji własnej rośnie wraz ze wzrostem stopnia uwodnienia. Nasuwa

się tu pewna wątpliwość - czy dla niskiego stopnia hydratacji wyznaczanie współczynnika dyfuzji ma sens, biorąc pod uwagę subdyfuzyjny charakter dynamiki? Ta uwaga nie dotyczy wyższych koncentracji wody, ponieważ dyfuzja staje się wówczas normalną. W pozostałej części rozdziału charakteryzowano dynamikę cząsteczek wody za pomocą funkcji korelacji van Hove'a, co doprowadziło do eleganckiej (i oczekiwanej) interpretacji ruchu w terminach przeskoków cząsteczek między chwilowymi klatkami dla mało uwodnionych hydrożeli oraz dyfuzji dla wyższych koncentracji wody. Jak poprzednio, efekt ten związany jest z różnymi typami wody w hydrożelu.

Ostatni, piętnasty rozdział rozprawy, poświęcono badaniu cienkich warstw hydrożeli, stosując metody użyte dla układów objętościowych. Istotnym wynikiem jest pokazanie, że woda gromadzi się na powierzchni cienkiej warstwy hydrożelu, oraz że dyfuzja staje się, po upływie krótkiego czasu, dyfuzją normalną.

Rozdziały siódmy i czternasty, w których przedstawiono wyniki badań dotyczące, odpowiednio, przejścia szklistego oraz własności optycznych hydrożeli, nie są bezpośrednio związane z głównym motywem rozprawy - rolą wody i jej struktury w hydrożelach.

Omówienie wyników zakończę kilkoma uwagami o charakterze krytycznym. Po pierwsze, brakuje informacji na temat niepewności wyników symulacyjnych w tabelach, na przykład w tabeli 13.1, oraz na wykresach, co utrudnia interpretację niektórych wyników. Na przykład, czy promień żyracji z Rys. 8.8 zależy od zawartości wody? Z kolei, temperaturę przejścia szklistego określano (str. 80) na podstawie wykresów, których nie ma w pracy - dlaczego? Na str. 138 Doktorantka stwierdza, że "Jak pokazano na Rys. 13.7, zależność współczynnika D_w od $\frac{1}{FVV}$ ma charakter wykładniczy...". Ten wniosek jest błędny. I, na koniec, zdanie (str. 113) "W nieliniowych równaniach anomalnej dyfuzji pochodna ułamkowa występuje jako operator ewolucji polimeru w czasie" nie powinno się pojawić w tej rozprawie.

4. Ocena innych aspektów rozprawy

Szata graficzna rozprawy zasługuje na wyróżnienie. Układ tekstu w rozdziałach jest przejrzysty, rysunki są wykonane bardzo starannie, podpisy do nich zawierają istotne informacje. Język rozprawy jest z reguły zadowalający - niewielka liczba niejasnych/nietrafnych sformułowań nie ma znaczenia. Organizacja rozprawy mogłaby być bardziej przejrzysta - na przykład zawierać oddzielne części dotyczące metodologii, struktury oraz dynamiki.

Dużą zaletą rozprawy są przemyślane i dobrze napisane krótkie podsumowania wyników w poszczególnych rozdziałach.

Pewien niedosyt pozostawia po sobie zbyt lakoniczny styl niektórych sformułowań, bardziej typowy dla artykułów przeglądowych niż dla rozpraw doktorskich. Na przykład (str. 157): "Z Tab. 14.5 można zauważyć ... i LUMO". Jest ich więcej. W szczególności, brak informacji w jaki sposób

obliczono dyfraktogramy rentgenowskie (str. 89). W rozprawie doktorskiej bardziej szczegółowe wyjaśnienia byłyby na miejscu.

Zauważyłem jedynie kilka drobnych niedociągnięć, z reguły o charakterze redakcyjnym: nie-liczne literówki, brak przecinków/kropek po wzorach matematycznych, brak oznaczeń wektorów w rozdziałach 3.6.4 i 4.1, $(NVT) \rightarrow (NpT)$ (str. 58), brak oznaczeń na Rys. 3.7, niewłaściwe indeksy we wzorze (3.1), pochodna cząstkowa zamiast zwyczajnej (wzór (3.3)), $r \rightarrow r_1$ we wzorze (4.18), niedokładne odnośniki do paragrafów: 2.2 \rightarrow 2.3, 3.6.8 \rightarrow 3.6.7 (str. 123). I dalej, na Rys. 12.3 na osi poziomej powinna być zawartość wody. Równanie Schroedingera (4.1) zazwyczaj formułuje się ogólnie. I na koniec, sformułowanie (str. 30) "...liczba Abbego jest odwrotnie proporcjonalna do współczynnika załamania" jest co najmniej nieprecyzyjne.

5. Wniosek

Doktorantka otrzymała ważne i ciekawe wyniki, które mogą być podstawą kilku publikacji w dobrych czasopismach. Spełniają one, z dużym nadmiarem, merytoryczne wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Doktorantka wykazała się imponującą znajomością zaawansowanych technik symulacji molekularnych. Sposób przedstawienia wyników w rozprawie jest dobry. Zasygnalizowane wcześniej braki nie mają wpływu na pozytywną ocenę wyników otrzymanych przez Doktorantkę.

Uważam, że recenzowana rozprawa mgr Katarzyny Filipeckiej-Szymczyk zatytułowana "Właściwości strukturalne i optyczne materiałów hydrożelowych na bazie HEMA do zastosowań okulistycznych" spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie mgr Katarzyny Filipeckiej-Szymczyk do dalszych etapów obrony.

A. C. h. 

