

Ocena pracy doktorskiej

mgr. Mikołaja Jędrusiaka

pt.

„Eksperymentalne i modelowe badanie dynamicznych niestabilności w reakcjach chemicznych z udziałem nadtlenu wodoru”,

wykonanej w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Marka Orlika.

Przedstawiona mi do oceny praca doktorska mgr. Mikołaja Jędrusiaka ma objętość 141 stron podzielonych na szereg części: Wstęp i cele pracy, Wstęp teoretyczny, Badania własne, Podsumowanie i wnioski, Źródła ilustracji, Publikacje naukowe związane z rozprawą doktorską, Bibliografia. Omówię kolejno poszczególne części pracy.

W pierwszej części pracy „Wstęp i cele pracy” Autor stwierdza, że celem było „zbadanie przejawów dynamicznych niestabilności w oscylacyjnych reakcjach chemicznych z udziałem nadtlenu wodoru”. Przedmiotem badań były dwa układy $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaSCN-NaOH-CuSO}_4$ („rodankowy”) i $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$ („tiosiarczanowy”), dla których Orban w 1986 r. i Orban i Epstein w 1987 r. wykryli i opisali zachowania oscylacyjne. Praca jest kontynuacją badań prowadzonych w Pracowni Elektroanalizy Chemicznej Wydziału Chemii UW pod kierunkiem prof. dr. hab. Marka Orlika.

Problem reakcji oscylacyjnych jest ważny z co najmniej dwóch powodów. Po pierwsze odkrycie reakcji oscylacyjnych zmieniło/rozszerzyło paradygmat kinetyki chemicznej, który przyjmował, że stężenia substratów i produktów monotonicznie zdążają do stanu równowagi lub stanu stacjonarnego. Po drugie oscylatory chemiczne są blisko związane z oscylatorami biochemicznymi np. wywołującymi skurcze mięśnia sercowego lub zmiany napięcia błon komórek nerwowych. Wyjaśnienie złożonych mechanizmów oscylacji znanych oscylatorów chemicznych oraz poszukiwanie nowych oscylatorów ma istotne znaczenie dla rozwoju kinetyki chemicznej.

Część druga pracy „Wstęp teoretyczny” jest wprowadzeniem do metod i wyników badań przedstawionych w pracy. Paragraf II.2.5 „Reakcje oscylacyjne z udziałem nadtlenu wodoru” przedstawia istotne informacje bezpośrednio odnoszące się do badanych układów, a sekcja II.3 „Reakcja chemiczna jako układ dynamiczny” oraz sekcja II.4 „Analityczne metody badania modelu kinetycznego” przedstawiają informacje odnoszące się do metody badań. Sekcje te są czytelnie napisane i stanowią dobry wstęp do prezentacji metody i analizy wyników.

Niektóre informacje przedstawione w części „Wstęp teoretyczny” są zbyt elementarne jak na wstęp do pracy doktorskiej. Do takich należą paragrafy II.1.1-5. „Reakcje elementarne”, „Równania kinetyczne”, „Reakcje złożone”, Reakcje odwracalne i równowaga chemiczna”, „Wyznaczanie stałej szybkości reakcji i postaci równania kinetycznego”. Podobna uwaga dotyczy paragrafów 1-3 w sekcji II.8 „Podstawy teoretyczne pomiarów elektrodowych”, przedstawiającej informacje, które można znaleźć w kursowych podręcznikach chemii fizycznej. Także paragraf II.2.1 „Zarys historii reakcji oscylacyjnych” przedstawia w części wiedzę podręcznikową np. z wymienionego w pozycji 6 Bibliografii podręcznika Atkinsa „Chemia Fizyczna”.

Niektóre informacje przedstawione w części „Wstęp teoretyczny”, choć interesujące, nie odnoszą się bezpośrednio do wyników prezentowanych w pracy. Na przykład paragraf II.1.6 „Wyprowadzenie stałej szybkości reakcji z zasad pierwszych” nie jest nigdzie wykorzystywany. Podobnie sekcja II.6 „Samo-porządkowanie się układów w przestrzeni” i sekcja II.7 „Chaos deterministyczny” nie wnoszą wiele do zrozumienia i analizy wyników uzyskanych w pracy.

Mieszane uczucia pozostawia lektura sekcji II.5 „Metody numeryczne rozwiązywania równań różniczkowych”. Omawiane metody Eulera i Rungego-Kutty na ogół nie nadają się do badania układów oscylacyjnych, chyba że metoda Rungego-Kutty z adaptowanym krokiem czasowym. Domyślam się, że w pracy użyto pakietu Mathematica jako czarnej skrzynki do rozwiązywania problemów numerycznych, wierząc w reputację tego narzędzia.

Sądzę, że część „Wstęp teoretyczny” skorzystałby na opuszczeniu informacji elementarnych i uwypukleniu treści odnoszących się metod i wyników prezentowanych w pracy.

Część trzecia „Badania własne” jest najważniejszą częścią pracy. W sekcji III.3 „Konstrukcja modelu minimalnego oscylatora $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaSCN-NaOH-CuSO}_4$ ”, Autor przedstawia wyniki opublikowane w dwóch pracach w 2015 roku. W jednej z nich jest drugim z czterech autorów, a w drugiej pierwszym z trzech współautorów. Niestety, w tej części (ani w pozostałych) nie znalazłem informacji, które pozwoliłyby docenić rolę mgr. Jędrusiaka w uzyskaniu wyników?

Celem prac omawianych w sekcji III.3 było uproszczenie modelu zaproponowanego w grupie badawczej prof. Orlika. Pierwotny model operujący dziewięcioma indywiduami kinetycznymi został zredukowany do modelu z pięcioma indywiduami, a następnie do modelu minimalnego, który operuje trzema indywiduami. Redukcja złożonego modelu kinetycznego jest ważnym etapem analizy, gdyż

pomaga wskazać na istotne etapy kinetyczne, które decydują o złożonym przebiegu reakcji. Interesujące są dywagacje Autora na temat pojęcia modelu minimalnego.

W sekcji III.4 „Otrzymywanie struktur czasowo-przestrzennych w reakcji $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$ ”, Autor opisuje eksperyment z niejednorodnym rozkładem przestrzennym temperatury w reaktorze cienkowarstwowym prezentowane w dwu-autorskiej publikacji z 2017 w Journal of Physical Chemistry B, gdzie mgr Jędrusiak jest pierwszym autorem. Zmiana temperatury wzdłuż naczynia reakcyjnego doprowadziła do zróżnicowania szybkości reakcji i w efekcie do przesuwania się obszaru obniżonego pH od cieplejszego do chłodniejszego końca reaktora. Wskaźnikiem pH był błękit tymolowy, który zmienia kolor od żółtego, przez zielony do niebieskiego przy przechodzeniu od roztworu kwaśnego do zasadowego. Efekt czasowo-przestrzenny zinterpretowano jako wynikający z różnych lokalnych, zależnych od temperatury, czasów indukcji reakcji, a nie ze sprzężenia reakcji i dyfuzji. Sądzę, że wyniki te są istotnym wkładem do rozprawy, gdyż opisują kombinację oryginalnych badań eksperymentalnych i modelowania kinetycznego złożonego układu. Stosując model uproszczony, udało się uzyskać półilościową zgodność z eksperymentem.

Sekcja II.5 „Przesunięcie fazowe odpowiedzi różnych elektrod wskaźnikowych w reakcji $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$ ”, przedstawia wyniki trój-autorskiej publikacji, gdzie mgr Jędrusiak jest pierwszym autorem. W Sekcji II.5 Autor porównuje oscylacje sygnału różnych elektrod w reaktorze przepływowym, gdzie zaobserwowano przesunięcia fazowe zależne od szybkości przepływu. Połączenie oryginalnego eksperymentu i modelowania numerycznego pozwoliło na interpretację tego efektu i wskazało na użyteczność/konieczność wielowymiarowego monitorowania układów oscylacyjnych.


Sekcja VI przedstawia odsyłacze do czterech publikacji w specjalistycznych czasopismach o obiegu międzynarodowym, w których przedstawiono wyniki omawiane w pracy doktorskiej. Trzy publikacje pochodzą z International Journal of Chemical Kinetics IF=1,386, a jedna z Journal of Physical Chemistry B, IF= 3,177. Pełne opublikowanie przedstawionych wyników w czasopismach specjalistycznych bardzo dobrze świadczy o poziomie uzyskanych wyników.

Część VII Bibliografia zawiera 73 pozycje. Pozycje literatury są dobrze dobrane.

Pozytywnymi elementami przedstawionej mi do oceny pracy są interesująca tematyka oraz jakość i ilość uzyskanych wyników, które już zostały poddane ocenie w specjalistycznych czasopismach. Za słabszą stronę uważam formę prezentacji oraz brak istotnych informacji pozwalających odtworzyć wyniki i pomocnych w ocenie udziału Autora w pracy zespołowej.

Praca doktorska omawia wyniki przedstawione już w opublikowanych pracach. Prostsza forma doktoratu byłby doktorat „z publikacji”, tym bardziej że tekst pracy doktorskiej nie wnosi wiele nowego w stosunku do publikacji. Jeśli Autor zdecydował się na format klasyczny, to mógł przedstawić pełniejszą informację o wynikach i ich analizie. Np.: Na ile wyniki eksperymentalne były powtarzalne i jakie miary powtarzalności stosowano? Jakie metody numeryczne były stosowane przy rozwiązywaniu układów równań kinetycznych. Czy kody stosowanych programów są udostępnione/planowane do udostępnienia? Jak dobierano parametry kinetyczne: metodą prób i błędów, czy też zastosowano jakieś obiektywne metody np. metodę najmniejszych kwadratów? Czy dla badanych modeli istnieją inne zestawy parametrów, równie dobrze odtwarzające dane eksperymentalne? Czy dla analizowanych danych eksperymentalnych istnieją alternatywne modele kinetyczne?

W podsumowanie jestem przekonany, że mgr Mikołaj Jędrusiak przedstawił szereg nowych, istotnych wyników dotyczących eksperymentów, jak i modelowania reakcji oscylacyjnych. Uzyskane wyniki, jak i forma ich prezentacji w rozprawie doktorskiej, wypełniają formalne i zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim i dlatego wnioskuję o dopuszczenie pracy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Poznań 25.06.2017

Prof. dr hab. Andrzej Molski
Zakład Chemii Fizycznej,
Wydział Chemii UAM