



UNIwersYTET
WARSAWSKI
Wydział Chemii



dr hab. Paweł W. Majewski, prof. ucz.

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa
pmajewski@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 10 stycznia, 2024

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr Jeeny Varghese

pt. „*Mechanical properties of polymer colloidal
crystals exposed to supercritical fluids*”

przygotowanej pod opieką prof. UAM dr hab. Bartłomieja Graczykowskiego
w zakładzie Biofizyki Molekularnej na Wydziale Fizyki i Astronomii Uniwersytetu im. Adama
Mickiewicza w Poznaniu

Cykl publikacji

Autorka rozprawy złożonej formie omówienia wyników zawartych w dwóch recenzowanych i opublikowanych prac naukowych skupiła się na przedstawieniu właściwości mechanicznych polimerowych kryształów koloidalnych (ang. colloidal crystals, CC), które zostały poddane działaniu gazów pod wysokim ciśnieniem w warunkach nadkrytycznych. Autorka pracy zbudowała specjalistyczny układ do pomiarów drgań termicznych CC w atmosferze helu, azotu lub argonu pod ciśnieniem od 1 do 1000 atmosfer i wykorzystując nieniszczącą i bezkontaktową metodę optyczną - nieelastyczne rozpraszanie światła Brillouina (ang. Brillouin light scattering, BLS) przeprowadziła eksperymenty pozwalające precyzyjnie prześledzić zmiany parametrów mechanicznych m.in. efektywnego modułu Younga trójwymiarowych super kryształów złożonych ze sfer polistyrenowych o rozmiarze od 100 do 800 nm oraz właściwości mechanicznych samych nanocząstek. Dodatkowo, dzięki opisanym badaniom udało się Autorce uzyskać ilościową ocenę wpływu wielkości nanocząstek polistyrenowych i rodzaju wykorzystanego gazu na plastyfikację i efektywne scalanie (*lutowanie na zimno*) kryształów koloidalnych. Oprócz wyżej wymienionych osiągnięć warto podkreślić, że zastosowana w pracy metoda pozwoliła na eksplorowanie przestrzeni eksperymentalnej trudno dostępnej za pomocą innych technik, co niewątpliwie stanowi jej duży atut. Interesującym i wartościowym elementem prac Autorki i niejako *wynikiem ubocznym* jej pracy są również systematycznie stabelaryzowane wartości parametrów fizycznych w funkcji ciśnienie m.in., współczynnika załamania światła badanych gazów i szkła oraz ich impedancji akustycznej.



W pierwszej pracy zatytułowanej „*Size-dependent nanoscale soldering of polystyrene colloidal crystals by supercritical fluids*” opublikowanej w 2023 roku w *Journal of Colloid and Interface Science* Autorka (pierwsza na liście autorów) skupiła się zagadnieniu ciśnieniowego spajania CC przy użyciu nadkrytycznych gazów – helu i argonu, które pod wpływem uplastyczniania polimeru działaniem wzmacniają delikatne kryształy koloidalne bez konieczności stosowania chemicznych środków sieciujących. Głównym celem badań było zrozumienie wpływu rozmiaru cząstek i odpowiedzi na specyficzny gaz dla uzyskania najefektywniejszego efektu scalania bez utraty uporządkowania struktury CC. Badania wykazują, że zmiany w module sprężystości są związane z rozmiarem cząstek, a najbardziej efektywne lutowanie występuje dla cząstek o średnicy około 600 nm. Nadkrytyczny argon, będący dobrym rozpuszczalnikiem dla polistyrenu, umożliwia efektywne scalanie sąsiadujących ze sobą sfer, podczas gdy poddawanie CC wysokiemu ciśnieniu helu, będącego słabym rozpuszczalnikiem dla PS, jest całkowicie odwracalne. W kolejnej pracy pt. „*Mechanical reinforcement of polymer colloidal crystals by supercritical fluids*” , będącej pierwszą w chronologii publikacji (2020), opublikowanej w *Journal of Colloid and Interface Science* mgr Varghese jest drugą autorką. Praca ta dotyczy wzmocnienia mechanicznego trójwymiarowych kryształów koloidalnych z polistyrenu za pomocą tzw. "zimnego lutowania" przy użyciu wysokociśnieniowego azotu lub argonu w temperaturach znacząco niższych niż temperatura zeszczenia polistyrenu w powietrzu pod ciśnieniem atmosferycznym. W pracy tej wykorzystano rozpraszanie światła Brillouina do monitorowania w czasie rzeczywistym drgań mechanicznych kryształu, co pozwoliło określić preferencyjne zakresy ciśnienia, temperatury i czasu dla procesu lutowania, czyli tworzenia fizycznych połączeń między nanocząstkami, przy jednoczesnym zachowaniu kształtu sfer polimerowych i uporządkowania kryształu. Z punktu widzenia materiałoznawstwa i nauki o polimerach bardzo ciekawym jest wyznaczenie punktu mięknięcia materiału polimerowego za pomocą pomiaru BLS zmian częstotliwości jednego z modów drgań nanocząstki przedstawione w tej pracy daleko odbiegająca od tradycyjnych metod zglebnikowych wymagających makroskopowych próbek materiału.

W dorobku Autorki, poza tym będącym podstawą rozprawy doktorskiej można wyróżnić „*Progress and perspectives on phononic crystals*” opublikowaną w czasopiśmie *Journal of Applied Physics* jest praca przeglądową opublikowaną w 2021 roku. Pani Verghese jest drugą współautorką tej pracy stanowiącej świetne wprowadzenie do tematyki kryształów fononicznych, o czym świadczy jej wysoka cytowalność (86 cytowań do 12.2024). Kolejną pracą jest rozdział książki „*Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials*” wydanej w 2022 roku przez wydawnictwo Elsevier w serii *Micro and Nano Technologies* zatytułowany „*Brillouin spectroscopy: probing the acoustic vibrations in colloidal nanoparticles*”. Autorka pracy jest pierwszą z trzech współautorów tej publikacji. Tekst ten omawia rozwój spektroskopii Brillouina oraz jej zastosowania m.in. w charakteryzacji nanocząstek koloidalnych. Współautorstwo monografii naukowej jest niewątpliwie dużym wyróżnieniem dla doktorantki.



Podsumowując, opublikowane prace Autorki będące przedmiotem jej rozprawy doktorskiej są tematycznie spójne i dotyczą analizy propagacji fononów w ustrukturyzowanych kryształach koloidów za pomocą spektroskopii BLS i wykorzystania otrzymanych wyników do analizy zmian termo-mechanicznych zachodzących w tych układach ze szczególnym uwzględnieniem eksperymentów z nadkrytycznymi gazami.

Omówienie treści teoretycznych i badań zawartych w rozprawie

We wstępie pracy Autorka omawia znaczenie samoorganizacji cząsteczek koloidalnych oraz różne aspekty związane z budową i zastosowaniami kryształów koloidalnych. W szczególności opisuje trójwymiarowe kryształy koloidalne wykorzystywane w aplikacjach fotonicznych i fononicznych i występującą tych ostatnich fononiczną przerwę wzbronioną. Kolejno przedstawione są również metody uzyskiwania kryształów koloidalnych dwuwymiarowych, zwanych monowarstwami koloidalnymi i ich zastosowania. Autorka, motywując cel podjętej pracy, zaznacza, że jednym z wyzwań związanych z kryształami koloidalnymi jest ich wzmocnienie strukturalne, a jednym z podejść do tego problemu jest zastosowanie ich scalania na drodze tzw. "zimnego spawania" (cold soldering), polegającego na plastycznym odkształceniu cząsteczek polimerowych pod wpływem nadkrytycznych gazów, co prowadzi do zwiększenia obszaru kontaktu między nimi i wzmacnia strukturę kryształu koloidalnego. W tej części pracy wymienione są również inne metody wzmocnienia kryształów koloidalnych wraz z ich zaletami i wadami.

W rozdziale pt. „Teoria elastyczności” autorka omawia fundamentalne pojęcia elastyczności ciał stałych oraz ich związki z odkształceniem w wyniku działania sił zewnętrznych. Kluczowe zagadnienia obejmują tensorowy opis naprężenia i odkształcenia związanych z deformacją ciał stałych pod wpływem sił zewnętrznych, elastyczność liniową opisana przez prawo Hooke'a, stosowaną do małych odkształceń, współczynniki Lamé'a, moduł ścianania, moduł odkształcenia objętościowego, moduł Younga, współczynnik Poissona oraz zależności między nimi.

Następnie w sekcji "Spektroskopia wibracyjna kryształów koloidalnych" autorka omawia różne aspekty związane z badaniem oscylacji elastycznych kul koloidalnych za pomocą technik rozpraszania światła nieelastycznego oraz technik pomiarowych typu "pump-probe". Ponadto, omawia wibracje w ciałach o kształcie sferycznym i wprowadza koncepcję modów Lamba dla obiektów sferycznych oraz przedstawia koncepcję kryształów fononicznych jako elastycznych odpowiedników kryształów optycznych, które pozwalają na kontrolowaną propagację fal akustycznych w określonych częstotliwościach poprzez periodyczne zmiany modułów elastyczności lub gęstości w sieci CC. W dalszych podrozdziałach Autorka przedstawia wyniki badań nad zależnością częstotliwości wibracyjnych modów od temperatury i wykorzystanie technikę BLS do identyfikacji temperatury mięknięcia i przejścia szklistego oraz wpływu temperatury na strukturę i właściwości kryształów koloidalnych.



Na koniec przedstawione jest wzmocnienie mechaniczne CC złożonych z polistyrenowych kul za pomocą nadkrytycznych gazów m.in. azotu i argonu pod wysokim ciśnieniem.

Rozdział 2 dotyczy teorii nieelastycznego rozpraszania światła na falach akustycznych w ciałach stałych będącej podstawą spektroskopii Brillouina. W tym rozdziale w przejrzysty sposób omówiono stokesowskie i antystokesowskie rozpraszanie fotonów przez termicznie fonony akustyczne oraz układ eksperymentalny stosowany w pracy do pomiarów BLS, w tym interferometr Fabry'ego-Pérota (FPI) i jego zastosowanie oraz zasadę działania tandemu dwóch FPI wykorzystującego synchronizowane skanowanie w celu uzyskania wyższej rozdzielczości widm BLS.

W Rozdziale 3 Autorka omówiła syntezę koloidalnych kul polistyrenowych (PS) w procesie polimeryzacji emulsyjnej bez surfaktantu oraz przygotowanie próbek kryształów koloidalnych PS do badań BLS i SEM. Zsyntetyzowano i zbadano 6 próbek PS CC o różnych wielkościach w zakresie od 143 do 810 nm. Do pomiarów BLS przygotowano próbki 3D CC przez odparowanie roztworu, podczas gdy do badań SEM przygotowano próbki dwuwymiarowe początkowo osadzone na granicy faz powietrze-woda. Pierwsza charakteryzacja próbek przedstawiona przez BLS i SEM dostarczyła informacji na temat średnicy cząstek i efektywnego modułu sprężystości. Godne uwagi jest, że pomiar BLS dla czystych próbek pozwalał na dokładny pomiar średnicy cząstek PS, zgodny z danymi SEM, walidując przyjętą metodykę badań.

W Rozdziale 4 przedstawiono właściwości akustyczne gazów (He, N₂ i Ar) mierzonych w różnych ciśnieniach za pomocą BLS a także wyznaczono wartości współczynnika załamania światła, prędkości akustycznych fal podłużnych i impedancji akustycznej gazów dla ciśnień od 1 bar do 1000 bar. Wyniki te zostały tabelaryzowane w pracy i wykorzystane do dalszej analizy kryształów koloidalnych eksponowanych na działanie plynów nadkrytycznych.

W Rozdziale 5 omówiono eksperymenty BLS przeprowadzone na kryształach koloidalnych PS poddawanych działaniu helu o wysokim ciśnieniu. Wyniki BLS i SEM wykazały, że ten gaz jako słabo rozpuszczalny w polistyrenie nie powoduje plastyfikacji i zimnego lutowania CC. Chociaż działanie helu jest odwracalne i nie powoduje lutowania, Autorka opracowała model pozwalający na ocenę wpływu ciśnienia hydrostatycznego na kryształy koloidalne. Widma drgań kryształów koloidalnych eksponowanych na działanie helu pochodzą od konkurencyjnych efektów nieliniowego odkształcenia elastycznego, zwiększenia kontaktów międzycząstkowych przez ściskanie i wycieku energii akustycznej z CC do gazu. Zaobserwowano zachowanie zależne od wielkości cząstek PS na działanie helu. Szczególnie większa powierzchnia swobodna większych nanocząstek sprawia, że wyciek akustyczny jest bardziej istotny. Dodatkowo, kontrast impedancji akustycznej rośnie wraz z ciśnieniem, co sprawia, że wyciek akustyczny jest bardziej widoczny przy wyższych ciśnieniach.



UNIwersytet
WARSAWski

Wydział Chemii



Ponieważ gazy argon i azot są dobrymi rozpuszczalnikami polistyrenu, ekspozycja kryształów koloidalnych PS na te gazy prowadzi do plastyfikacji PS. W rozdziale 6 autorka omówiła efekty ekspozycji kryształów koloidalnych PS na nadkrytyczny argon, a w rozdziale 7 na nadkrytyczny azot. W obu przypadkach uzyskano efektywne zimne lutowanie CC złożonych z kul PS o wszystkich badanych średnicach. Przedstawiając zależność wielkości obszaru scalenia CC, Autorka stwierdza, że scalanie okazało się najbardziej efektywne dla cząstek o średnicy około 600 nm. Efektywny moduł sprężystości kryształów koloidalnych ekspozycyjnych na nadkrytyczny argon poprawił się o ponad 90% w porównaniu do próbki wyjściowej. Wykazała też, że zachowanie zależne od wielkości można wiązać z zanieczyszczeniami produkcyjnymi, które przyczyniają się do powstawania kontaktów między cząstkami, oprócz sił adhezyjnych van der Waalsa. Dodatkowo, zmniejszają one powierzchnię swobodną dostępną do plastyfikacji a wraz ze zmniejszaniem się wielkości cząstek, lutowanie staje się mniej skuteczne.

Z obowiązku recenzenta i naukowca pracującego w dyscyplinie nauk chemicznych, chciałbym zwrócić uwagę na trzy kwestie, które zwróciły moją uwagę w trakcie czytania pracy i wymagałyby doprecyzowania. Pierwszą z nich jest pochodzenie i charakter zanieczyszczeń powierzchni (*surface impurities*) w próbkach PS-CC o małej średnicy mających istotny wpływ na proces zimnego spawania CC. Czy są to zanieczyszczenia pochodzące z zewnątrz (opisywane jako post-syntetyczne) mogą być związane z procesem fabrykacji CC, czy być może są one manifestacją rosnącego wpływu chropowatości powierzchni w przypadku mniejszych kul PS? Drugą jest pytanie dotyczące nie wzmiankowanych w tekście rozprawy stopnia polimeryzacji (średniej masy cząsteczkowej) wytworzonego w wyniku polimeryzacji emulsyjnej polimeru i jego wpływu na gęstość i objętość swobodną badanego materiału (*free volume*); parametr ten może mieć istotny wpływ na obserwowane eksperymentalnie punkty mięknięcia plastyfikacji CC a także na stopień spęcznienia kul PS. Ostatnią kwestią jest wspomniane spęcznienie, często prowadzące do kilkukrotnego wzrostu objętości polimeru, obserwowane powszechnie w układach polimer-dobry rozpuszczalnik i ostatecznie prowadzące do roztworzenia materiału i nieodwracalnej utraty kształtu obiektu poddawanego działaniu oparów rozpuszczalnika. Czy w przypadku omawianego układu PS-nadkrytyczny azot lub argon zaobserwowano tego typu zjawisko i czy częściowe usieciowane struktury PS mogłyby w takim przypadku pełnić rolę w utrzymywaniu odwracalnej deformacji tego typu struktur?



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



Z przyjemnością stwierdzam, że nie znalazłem w pracy znaczących błędów stylistycznych lub językowych a na wyróżnienie zasługują zarówno klarowny i zwięzły język pracy jak i jej strona graficzne – staranne i czytelne przygotowane w jednolitym formacie.

Podsumowując, uważam, że praca doktorska mgr Varghese pt. „*Mechanical properties of polymer colloidal crystals exposed to supercritical fluids*” w pełni spełnia wymogi zapisane w Ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* z 20 lipca 2018 r. dotyczące nadania stopnia doktora w dyscyplinie nauk fizycznych. Doktorantka wykazała się wysoką jakością pracy eksperymentalnej przeprowadzając samodzielnie eksperymenty BLS oraz umiejętnością analizy i syntezy zgromadzonych danych zawartych w cyklu tematycznie spójnych publikacji naukowych. Dlatego wnoszę do Rady Dyscyplin Nauki Fizyczne i Astronomia Uniwersytetu Adama Mickiewicza o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Paweł Majewski

Paweł W. Majewski