

Kraków, 25 kwietnia, 2012 r.

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Adameczyk  
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN  
ul. Niezapominajek 8  
30-239 Kraków

## OCENA

Rozprawy habilitacyjnej, zatytułowanej:

**„Fizykochemiczne właściwości układów micelarnych modyfikowanych dodaniem elektrolitów. Specyficzne efekty jonowe (efekty Hofmeistera)”** oraz dorobku naukowego Pani dr Anny Jakubowskiej-Kozik.

### 1. Analiza rozprawy habilitacyjnej.

Praca habilitacyjna dr Anny Jakubowskiej-Kozik jest oparta jest na 9 oryginalnych publikacjach w czasopismach z listy filadelfijskiej o określonym wskaźniku cytowań IF. Publikacje te ukazały się w latach 2002 -2010 w następujących czasopismach:

ChemPhysChem (trzy prace), wskaźnik cytowań z roku 2005-2008, IF = 3,5, liczba cytowań: 5,

Journal of Colloid and Interface Sci. (jedna praca), wskaźnik cytowań z roku 2010, IF = 3.1, liczba cytowań 1,

Colloid Polym. Sci. (jedna praca), wskaźnik cytowań z roku 2002, IF = 1,7, liczba cytowań: 48,

J.Chem.Eng.Data (jedna praca), wskaźnik cytowań z roku 2010, IF = 2,1,

Z.phys.Chem. (dwie prace), wskaźnik cytowań z roku 2009, IF = 1,1, liczba cytowań: 4, oraz Polish J.Chem. (jedna praca), wskaźnik cytowań z 2005 roku 0,51.

Jak można się zorientować na podstawie przytoczonych wskaźników, są to czasopisma o dobrym poziomie naukowym, w dziedzinie badań objętej rozprawą habilitacyjną. Należałoby jednak wspomnieć, że w dorobku stanowiącym rozprawę brak jest jednak jakichkolwiek prac przeglądowych, rozdziałów w monografiach, itp.

Warto podkreślić, że w siedmiu publikacjach habilitantka jest jedynym autorem. Poza tym, w dwóch publikacjach wchodzących w skład rozprawy, występuje jako współautor, Prof. E. Dutkiewicz. W związku z powyższym do rozprawy dołączone jest oświadczenie, w którym Prof. E. Dutkiewicz stwierdza, że jego udział sprowadzał się do: „...dyskusji niektórych fragmentów pracy podczas jej przygotowania do publikacji oraz na konsultacjach i interpretacji niektórych wyników...”. W obydwu tych publikacjach habilitantka była autorem korespondencyjnym.

Powyższe fakty pozwalają dosyć jednoznacznie stwierdzić, że udział habilitantki we wszystkich pracach wchodzących w skład rozprawy był dominujący.

Podsumowując analizę formalną rozprawy należy wspomnieć, że całkowity wskaźnik cytowań prac wchodzących w jej skład wynosi ok. 20, a całkowita liczba cytowań 58. Należy jednak zauważyć, że tylko jedna praca z 2002 r. może się poszczycić imponującą liczbą cytowań (48). Wszystkie pozostałe, jednoautorskie prace są słabo cytowane (około jednego cytowania na pracę w przeciągu paru lat), co wskazuje, że nie zostały włączone do obiegu nauki międzynarodowej.

Na podstawie powyższej analizy można wnioskować, że potencjał naukowy dysertacji Pani dr Jakubowskiej-Kozik jest na granicy lub poniżej minimalnych oczekiwań stawianych tego typu opracowaniom.

## 1. Analiza merytoryczna rozprawy habilitacyjnej.

Jak wspomniano, praca habilitacyjna dr Anny Jakubowskiej-Kozik oparta jest na dziewięciu publikacjach naukowych opatrzonych obszernym wstępem. Niestety, wstęp ten jest napisany w sposób niestaranny, niegramatyczny i nielogiczny. Pojawia się wiele kontrowersyjnych lub wręcz nieprawdziwych sformułowań. Najbardziej uderza koncentracja autorki na szeregu Hofmeistera, który jest niczym innym, jak empiryczną regułą, sformułowaną w celu ułatwienia jakościowej analizy danych doświadczalnych. Do tej pory, pomimo niezliczonej ilości badań, obejmujących okres ponad stu lat, nie udało się znaleźć jakiegoś jednoznacznego uzasadnienia fizykochemicznego dla tej reguły. Zaryzykowałbym nawet stwierdzenie, że nie uda się to też uczynić w przewidywalnej przyszłości przy zastosowaniu czysto empirycznego podejścia prezentowanego w rozprawie, opartego na pomiarach makroskopowych pewnych uśrednionych wielkości nie mających charakteru termodynamicznego, np. przewodnictwa elektrycznego. Konieczne byłyby do tego pomiary umożliwiające wniknięcie w strukturę samej miceli oraz warstwy podwójnej, ją otaczającej poparte symulacjami numerycznymi prowadzonymi w oparciu np. o metodę dynamiki molekularnej lub dynamiki Brownowskiej.

Ze względu oraz brak myśli przewodniej opisanych badań dotyczących luźno ze sobą związanych zagadnień, takich jak: stopień agregacji micel, adsorpcja przeciwjonów, hydratacja/dehydratacja kationów metali alkalicznych i przejściowych, powstawanie i stabilność faz irydujących, trudno jest określić co stanowi elementy oryginalności naukowej. Sama habilitantka nie ułatwia tego zadania, gdyż we wstępie do rozprawy nie formułuje *explicite* jakiejś ogólniejszej tezy badawczej, pisząc jedynie, że celem pracy była próba zbadania i wyjaśnienia specyficznych efektów jonowych w roztworach micelarnych.

Jeżeli chodzi o same publikacje wchodzące w skład rozprawy to pierwsza z nich, a zarazem najbardziej obszerna i dobrze cytowana, dotyczy powszechnie badanego zagadnienia micelizacji anionowego surfaktantu SDS w roztworach elektrolitów, takich jak: NaCl, KCl, NaF, NaClO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub> ClO<sub>4</sub> oraz Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Krytyczne stężenie micelizacji

habilitantka określa jedynie na podstawie pomiarów przewodnictwa elektrycznego, nie podejmując prób pomiaru napięć powierzchniowych roztworów SDS, co jest znacznie precyzyjniejszą i powszechnie stosowaną metodyką badawczą. Podobną tematyką zajmuje się w następnej pracy, poświęconej określeniu stopnia agregacji micel SDS przy pomocy metody wygaszania fluorescencyjnego (pomiarzy spektrofлуorymetryczne) oraz pomiarom oddziaływania cząsteczek surfaktantu z przeciwnami prowadzonych przy użyciu metody ESI-MS (electrospray ionization mass spectrometry). Podobnemu zagadnieniu, przy użyciu tej samej techniki, poświęcona jest praca trzecia (SDS, ten sam zestaw elektrolitów). W kolejnej pracy, przeprowadza przy użyciu metody konduktometrycznej oraz metody ESI-MS badania asocjacji przeciwnów w roztworach SDS oraz CTAB (surfaktantu kationowego).

Praca piąta jest krótkim komunikatem nie wnoszącym niczego istotnego do istoty rozprawy.

Z kolei praca szósta dotyczy zagadnienia hydratacji/dehydratacji kationów metali alkalicznych oraz Ag i Cu, badanych przy pomocy tej samej metody ESI-MS. W siódmej pracy habilitantka zajmuje się z kolei hydratacją/dehydratacją kationów metali przejściowych oraz wapniowców. Są to zagadnienia nie mające wiele wspólnego z poprzednimi poza zastosowaniem tej samej techniki badawczej.

Dwie ostatnie prace dotyczą jeszcze innego, zupełnie niezwiązanego z poprzednimi, badania zjawiska irydyzacji roztworów surfaktantu niejonowego (C<sub>14</sub>DMAO) w rozpuszczalnikach niewodnych (mieszanina dekanu i heksanolu), co związane jest z tworzeniem tzw. micel plastrowych. W drugiej z nich autorka bada wpływ elektrolitów 1:1 na stabilność faz micel plastrowych, co okazuje się zagadnieniem dosyć skomplikowanym ze względu na procesy separacji faz, zachodzące w tym układzie.

Bardziej dogłębna analiza metodyki pomiarów oraz wyników prac wchodzących w skład rozprawy zmusza niestety recenzenta do sformułowania wielu zastrzeżeń, zarówno metodologicznych oraz merytorycznych. Lista ta jest dosyć długa, w związku z tym pozwolę sobie przedstawić jedynie najważniejsze z nich:

- Brak wyraźnie zaznaczonych elementów oryginalności naukowej, bowiem tematyka objęta rozprawą jest uprawiana od dziesiątek lat w niezliczonej ilości

ośrodków krajowych i zagranicznych (w Polsce, np. na Politechnice Warszawskiej, przy użyciu znacznie bardziej wyrafinowanych metod badawczych, pozwalających na określenie np. profilu stężeń jonów w pobliżu granic międzyfazowych). Autorka we wstępie nie wspomina o tych pracach.

- Analizę wpływu poszczególnych jonów na krytyczne stężenie micelizacji (cmc) oraz ich właściwości dla poszczególnych surfaktantów należałoby koniecznie rozpocząć od przedstawienia własnych lub literaturowych danych nt. izoterm napięcia powierzchniowego. Pozwoliłoby to nie tylko na określenia stopnia czystości surfaktantu (obecności niejonowych domieszek, co jest bardzo częste w przypadku np. SDS), ale stanowiłoby również dodatkową metodę określenia cmc. Metoda taka, jako praktycznie jedyna dostępna obecnie, ma jednoznaczne uzasadnienie termodynamiczne.
- Brak prób ilościowej analizy danych doświadczalnych w oparciu o istniejące modele teoretyczne, czy nawet znane dobrze parametry fizykochemiczne, takie jak: polaryzowalność i promienie jonowe hydratywowanych jonów. Autorka całkowicie unika też najprostszej, ale bardzo istotnej analizy geometrii cząsteczek surfaktantów, np. ich rozmiarów i konformacji, objętości, przekroju łańcucha, itp. Umożliwiłoby to prawidłową analizę danych doświadczalnych bez uciekania się do bardzo uproszczonych wzorów (np. wzór 3 we wstępie), dających dosyć zaskakujące wyniki. Np. najprostsze rozważania geometryczne wskazują, że oszacowania promienia  $r_m$  podane w Tabeli 1, są bardzo zaniżone (prawie dwa razy).
- Dane na temat stopnia dysocjacji podawane w pracy są mało przydatne, gdyż efektywny ładunek micel jest znacznie mniejszy, ze względu na efekt tzw. kondensacji jonowej (adsorpcji przeciwjonów), o którym autorka nawet nie wspomina. Rzeczywisty ładunek micel może stanowić jedynie 10% ładunku nominalnego, obliczonego ze stopnia dysocjacji, co może całkowicie zmienić interpretację danych doświadczalnych przedstawioną w rozprawie.
- Wiele cennych informacji na temat parametrów fizykochemicznych układów micelarnych np. promienia hydrodynamicznego micel, można zdobyć na

podstawie pomiarów rozpraszania światła, np. DLS (dynamic light scattering). Z kolei istotny wgląd w strukturę warstwy podwójnej oraz informację o ładunku elektrycznym nieskompensowanym, można uzyskać na podstawie pomiarów ruchliwości elektroforetycznej. Istnieje wiele, ogólnie dostępnych urządzeń pozwalających na pomiar zarówno DLS jak i ruchliwości elektroforetycznej. W pracy nie wspomina się nawet o takich możliwościach pomiarowych, choć prawdopodobnie w literaturze jest wiele tego typu prac.

- Zastosowanie metodyki pomiarowej opartej na ESI-MS (electrospray ionization mass spectrometry) do analizy oddziaływań przeciwciał z micelami, co według habilitantki jest najbardziej znaczącym osiągnięciem jest nieuzasadnione. Ładunki elektryczne oraz stopień agregacji micel w fazie ciekłej nie ma praktycznie żadnego związku z tym co zachodzi w fazie gazowej, a tym bardziej w próżni. Jak wspomniałem efekty te można w prosty i jednoznaczny sposób określić na drodze pomiarów ruchliwości elektroforetycznej micel (potencjału zeta).
- Brak analizy statystycznej uzyskiwanych wyników, co pozwoliłoby na określenie stopnia powtarzalności pomiarów oraz błędu pomiarowego. Wiele wykresów opartych jest na paru punktach pomiarowych o znaczącym rozrzucie, połączonych w sposób przypadkowy liniami.

Ze względu na powyższe zastrzeżenia nie można jednoznacznie stwierdzić, że wyniki badań teoretycznych i eksperymentalnych przedstawione w rozprawie habilitacyjnej dr Anny Jakubowskiej-Kozik stanowią znaczący i oryginalny wkład do dziedziny dynamiki układów micelarnych.

## 2. Ocena dorobku naukowego

Dorobek naukowy dr Anny Jakubowskiej-Kozik obejmuje łącznie 16 publikacji w recenzowanych czasopismach naukowych, o określonym wskaźniku cytowań (IF), w tym 13 publikacji po uzyskaniu doktoratu. Tak więc, oprócz prac będących podstawą habilitacji, autorka ma w dorobku jedynie siedem innych publikacji. Ponadto w jej dorobku jest jeszcze dwa artykuły w monografiach o zasięgu lokalnym (Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych) oraz współautorstwo i autorstwo sześciu skryptów akademickich, min. „*Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*„.

Całkowita liczba cytowań wszystkich prac habilitantki wynosi 98, a Jej wskaźnik  $H = 5$ .

Można więc stwierdzić, że dorobek naukowy kandydatki jest raczej skromny, zważywszy na fakt, że doktorat obroniła w roku 1997. Przeciętnie daje to mniej, niż jedną publikację na rok.

Ponadto habilitantka przedstawiła 8 komunikatów na konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych, przy czym ostatni z nich ponad z czego ostatni prawie 20 lat temu (konferencja lokalna, krajowa).

Mankamentem, wyraźnie dającym się odczuć działalności naukowej kandydatki jest również brak współpracy naukowej z ośrodkami naukowymi zagranicznymi. Jedyny, dwumiesięczny staż badawczy odbyła w 1989 roku, a więc jedenaście lat przed doktoratem.

Zainteresowania naukowe kandydatki związane są głównie z zagadnieniami micelizacji, w szczególności wpływu elektrolitów na te procesy.

Jej praca magisterska (obroniona w 1998 r.) dotyczyła kinetyki reakcji chemicznych w roztworach micelarnych, na przykładzie hydratacji aldehydów alifatycznych. Podobna tematyką zajmowała się w ramach swojej pracy doktorskiej, zatytułowanej: „*Aktywność wody w wodnych roztworach elektrolitów jednorodnych i niejednorodnych*”. Promotorem tej pracy, którą broni na Wydziale Chemii UAM w 1997 r. był Prof. dr hab. Edward Dutkiewicz.

Również późniejsza tematyka badawcza była w dużym stopniu kontynuacją prac zapoczątkowanych w trakcie realizacji pracy doktorskiej. Kandydatka badała min. wpływ różnych elektrolitów na procesy micelizacji określając stopień upakowania surfaktantów w micelach, ich przewodnictwo jonowe oraz skład warstwy Sterna.

W okresie późniejszym zajmuje się mechanizmami tworzenia tzw. micel plastrowych, hydratacją jonów oraz rozwija metodykę badawczą opartą na spektrometrii mas, którą stosuje w niekonwencjonalny sposób do określenia powinowactwa jonów do surfaktantów i micel.

Aczkolwiek prace te mają pewne znaczenie akademickie, poszerzając naszą wiedzę na temat szeregu Hofmeistera, ich oryginalność jest raczej ograniczona, gdyż podobnymi zagadnieniami zajmuje się wiele ośrodków naukowych, krajowych i zagranicznych od dziesiątek lat. Trudno jest też dostrzec jakieś aspekty aplikacyjne tych badań.

Skromnie przedstawia się również działalność dydaktyczna i organizacyjna kandydatki. Prowadzi ćwiczenia laboratoryjne i rachunkowe z chemii fizycznej dla studentów drugiego i trzeciego roku chemii oraz pierwszego roku biologii, a także bioinformatyki i biotechnologii.

Jeżeli chodzi o działalność organizacyjną to można wymienić udział kandydatki w dniach otwartych (1998-2005) oraz warsztaty laboratoryjne dla uczniów szkół średnich. Brak jest jednak jakichkolwiek wzmianek o istotnym aspekcie organizacji konferencji naukowych, czy udziale w projektach badawczych krajowych, bądź zagranicznych.

Reasumując, zarówno dorobek naukowy, jak przede wszystkim dydaktyczny i organizacyjny jest nieadekwatny, nie spełniający nawet minimalnych oczekiwań dla pracownika naukowego o tak długoletnim stażu badawczym. Niestety, nie można też wysunąć przypuszczenia, że habilitantka w jakiejś określonej perspektywie czasu może w znaczący sposób powiększyć te skromne osiągnięcia.



#### 4. Wniosek końcowy.

Podsumowując analizę rozprawy habilitacyjnej oraz dorobku naukowego dr Anny Jakubowskiej-Kozik można stwierdzić, że uzyskała wyniki, mające pewne znaczenie akademickie dla określenia wpływu wybranych elektrolitów na procesy micelizacji surfaktantów jonowych.

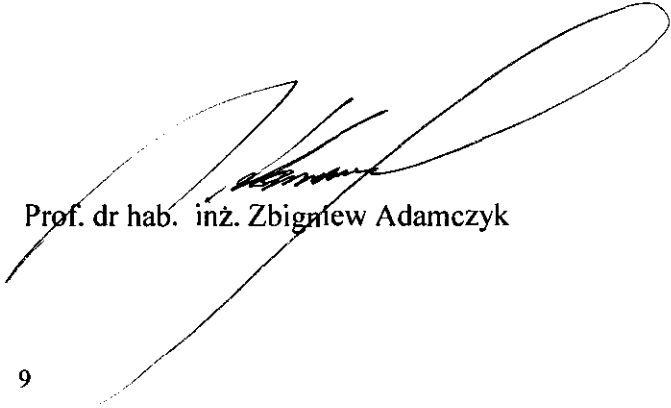
Jednakże, brak jest w Jej skromnym dorobku naukowym publikacji o szerszym znaczeniu poznawczym, dotyczących określenia mechanizmów rozpatrywanych procesów. Znajduje to odzwierciedlenie w skromnej ilości cytowań prac Habilitantki, co nie wskazuje aby jej wyniki weszły one na trwałe do obiegu nauki światowej.

Analiza wyników prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej kandydatki nasuwa wiele istotnych zastrzeżeń, zarówno metodologicznych, jak również merytorycznych. Najważniejsze z nich to brak tezy dysertacji, brak podstawowych pomiarów izoterm napięć powierzchniowych badanych surfaktantów, ograniczone spektrum zastosowanych metodyk doświadczalnych, nie podjęcie prób ilościowej analizy danych doświadczalnych w oparciu o istniejące lub własne modele teoretyczne, itp.

Trudno jest więc w związku z powyższym zdefiniować elementy nowości naukowej i określić co jest trwałym i oryginalnym wkładem kandydatki do fizykochemii surfaktantów, w szczególności układów micelarnych.

Podobnie, dorobek dydaktyczny i organizacyjny kandydatki są nieadekwatne, nie spełniający minimalnych oczekiwań dla pracownika naukowego o tak długoletnim stażu badawczym.

**Uwzględniając te fakty, nie można sformułować wniosku, że recenzowana rozprawa spełnia wymogi formalne i merytoryczne stawiane tego typu opracowaniom, a tym samym wnioskować o dopuszczeniu dr inż. Anny Jakubowskiej-Kozik do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.**



Prof. dr hab. inż. Zbigniew Adamczyk