

Jerzy Górecki, prof. dr hab.
Instytut Chemii Fizycznej PAN
Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa
jgorecki@ichf.edu.pl

Warszawa 08-07-2017

**Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Mikołaja Jędrusiaka pt.:
Eksperymentalne i modelowe badanie dynamicznych niestabilności w
reakcjach chemicznych z udziałem nadtlenu wodoru.**

Rozprawa doktorska mgr Mikołaja Jędrusiaka pt.: „Eksperymentalne i modelowe badanie dynamicznych niestabilności w reakcjach chemicznych z udziałem nadtlenu wodoru”, napisana pod kierunkiem profesora dr hab. Marka Orlika, poświęcona jest obserwacjom eksperymentalnym i modelowaniu numerycznemu zjawisk dalekich od równowagi obserwowanych w wybranych reakcjach chemicznych.

Rozprawa mgr Mikołaja Jędrusiaka liczy 141 stron, a jej struktura jest typowa dla prac doktorskich. Na początku znajdujemy wstęp do chemii nieliniowej i podstawy pojęcia teorii układów dynamicznych (67 stron). Wstęp sprawia wrażenie kompilacji z różnych, przypadkowo dobranych źródeł. Zawiera wiele nieprecyzyjnych sformułowań, które wyliczam w dalszej części recenzji. W moim odczuciu wstęp jest zbyt długi w stosunku do części zawierającej wyniki oryginalne. Zawiera wiele informacji, jak np. omówienie chaosu w przekształceniach odcinka $[0,1]$ w $[0,1]$, które nie są potrzebne do zrozumienia wyników oryginalnych autora rozprawy. Część informacji, np. dotycząca metod numerycznego rozwiązywania równań różniczkowych zwyczajnych mogłaby być zastąpiona odnośnikami do porządnego źródła. Z drugiej strony we wstępie zabrakło miejsca dla krótkiego omówienia strategii redukcji liczby zmiennych w układzie dynamicznym, w tym podstawowego twierdzenia Tichonowa.

Wyniki własne doktoranta obejmują trzy problemy:

Pierwszym z nich jest redukcją modeli oscylacji w układzie nadtlenu wodoru - roduanek sodu. Model tej reakcji, znany z literatury, używa 9 zmiennych będących koncentracjami odpowiednich reagentów. Istotą redukcji modelu było podanie takich kombinacji liniowych reakcji, aby występowało w nich mniej reagentów niż w modelu oryginalnym, co zmniejsza liczbę zmiennych. Nie rozumiem dlaczego w odniesieniu do jednego z modeli zaprezentowanych w rozprawie mgr Jędrusiak używa nazwy "model o 5 zmiennych dynamicznych" skoro tylko 4 zmienne są niezależne. Kolejnym krokiem redukcji było doprowadzenie modelu do 3 zmiennych i wprowadzenie zmiennych bezwymiarowych.

Zastosowana metoda redukcji zmiennych ma charakter intuicyjny i jak pisze autor rozprawy (str. 81) ścisłe metody redukcji liczby zmiennych układu dynamicznego nie były przez niego stosowane. Recenzent uważa, że warto taką próbę podjąć, gdyż podejście formalne dostarcza wskazówek (np. tw. Tichonowa) jak należy zmieniać prawe strony równań kinetycznych. W przypadku metody zastosowanej przez autora nasuwają się wątpliwości, czy prawo działania mas opisujące kinetykę reakcji składowych nadal będzie stosować się do reakcji złożonej (równania (III.3.3.1->5)). Wątpliwości potwierdza rysunek III.3.3.2 ilustrujący, że portret fazowy modelu bazującego na 9 zmiennych jest jakościowo zgodny z modelem zredukowanym, ale ilościowe różnice przekraczają rząd wielkości. Argumentem za zastosowaniem prawa działania mas do zapisu prawych stron równań kinetycznych może być fakt, że reakcje modelu rozbudowanego też nie są reakcjami elementarnymi więc stosowanie do nich prawa działania mas wydaje się równie wątpliwe.

Mgr Jędrusiak przeprowadził wiele eksperymentów, aby potwierdzić stosowalność zredukowanego modelu do opisu oscylacji w układzie nadtlenu wodoru - rodnika sodu i otrzymał jakościową zgodność wyników.

Kolejnym zagadnieniem będącym przedmiotem badań doktoranta były struktury przestrzenne w reakcji nadtlenu wodoru- tiosiarczanu sodu. Ta część rozprawy zawiera w mojej opinii najciekawsze wyniki. Doktorant zaobserwował wpływ temperatury na szybkość procesu. Wykorzystał ten fakt do zaproponowania układu doświadczalnego, w którym obserwowana jest ewoluująca w czasie przestrzenna struktura stężenia jonów wodorowych. Szkoda, że doktorant nie miał dostępu do kamery termowizyjnej, co pozwoliłoby zmierzyć przestrzenne rozkłady temperatury i dostarczyłoby danych eksperymentalnych dla zmian rozkładu temperatury płytki poliwęglanowej w czasie. Aby opisać obserwowaną falę barwy wskaźnika pH w układzie z niejednorodną temperaturą mgr Jędrusiak przyjął założenie że reakcja jest aktywowana termicznie. Na podstawie eksperymentów wyznaczono energię aktywacji i pokazano, że model z odpowiednio dobranymi parametrami dobrze zgadza się z eksperymentem. Nawet przy zaniedbaniu zjawisk transportu ciepła i reagentów opracowany model reakcji pozwolił na jakościowe opisanie ewolucji czasowej obserwowanych zmian przestrzennych pH wywołanych gradientem temperatury.

Trzecim z rozważanych problemów było wyjaśnienie przesunięcia fazowego odpowiedzi różnych elektrod w układzie nadtlenu wodoru- tiosiarczanu sodu. Porównując eksperymenty z modelem procesu autor wyjaśnia, że przyczyną efektu może być kompleksowanie jonów miedzi. Zatem zastosowanie różnych typów elektrod i porównanie ich wyników może dostarczyć ważnych informacji o badanym układzie.

Wyniki badań własnych autora opublikowano w 4 pracach: trzech w *International Journal of Chemical Kinetics* i jednej w *Journal of Chemical Physics B*. Autorami tej ostatniej pracy, dotyczącej wspomnianych wyżej struktur czasowo-przestrzennych byli mgr Jędrusiak i Promotor jego rozprawy.

Podsumowanie wyników rozprawy jest bardzo zwięzłe i zajmuje tylko jedną stronę.

Spis literatury jest niezbyt obszerny ale zawiera podstawowe pozycje. Trochę mnie dziwi, że mgr Jędrusiak nie umieścił w nim podręcznika "Reakcje oscylacyjne - porządek i chaos" autorstwa swojego Promotora, jednej z niewielu książek poświęconych chemii układów nieliniowych napisanych w języku polskim.

Wstęp teoretyczny zawiera wiele stwierdzeń o dyskusyjnym brzmieniu. Przedstawiam poniżej wybrane, tak aby autor mógł dokładniej przedstawić swoje stanowisko w czasie obrony.

str.6 : Stwierdzenie, że: "reakcja chemiczna jest przemianą jednej formy materii w drugą" a następnie podanie przemian jądrowych jako przykładu reakcji jednocząsteczkowej sugeruje, że autor rozprawy włącza do chemii procesy jądrowe. Czy taka jest koncepcja autora rozprawy?

str.9 : Równania (II.1.4.3) i (II.1.4.4) są błędne, bo nie uwzględniają początkowego stężenia reagenta P.

str.9 : Stwierdzenie, że stan równowagi nigdy nie jest osiągnięty jest błędne, bo nie uwzględnia możliwości występowania fluktuacji.

W rozdziałach II.1.6.1 i II.1.6.2 - te same oznaczenia (R, T, k_B) są kilkakrotnie definiowane.

równania: II.1.6.1.4 oraz II.1.6.2.10 opisujące kinetykę reakcji dwucząsteczkowej różnią się zależnością temperaturową (\sqrt{T} vs. T). Która z tych zależności jest w opinii autora poprawniejsza?

podpis rysunku II.3.5.1 - Ostatnie zdanie jest błędne ponieważ niestabilny cykl graniczny do obszaru przyciągania stabilnego cyklu granicznego nie należy.

str. 33 Jaka jest definicja "obszaru odpychania"? Dlaczego autor rozprawy nie zaliczył punktów z przedziału $(-\sqrt{p}, \sqrt{p})$ do "obszaru odpychania" \sqrt{p} .

str. 35 Równania (II.3.8.2) i (II.3.8.5). Czy człon $b \cdot r^2$ jest niezbędny do uzyskania opisanego typu bifurkacji?

str. 42. Trudno zgodzić się ze stwierdzeniem: "Jeżeli część rzeczywista jest zerowa, należy uznać, że trajektoria zachowuje stałą odległość od stanu stacjonarnego". Zerowa część rzeczywista oznacza tylko tyle, że zmiany małych zaburzeń zmieniają się wolniej niż wykładniczo. Tak jest dla układu: $dx/dt = -x^2$

str.43 : Co autor ma na myśli pisząc: " przynajmniej jedno ze stężeń w stanie stacjonarnym musi wynosić zero, LUB BYĆ UJEMNE ".

str. 49: Błędy w równaniach (II.5.1.1) i (II.5.1.2). Powinny być w nich odpowiednio człony $O(h^2)$ i $O(h^3)$.

str. 50 : Komentarz pod równaniem (II.5.3.2) jest błędny. W metodzie niejawniej nie interesuje nas $x(t)$, a $x(t+h)$.

str 54. Rysunek II.6.1.2. Czy możliwe są oscylacje wokół izokliny przedstawione na rysunku? Jak wyjaśnić "zębaty" charakter narysowanej trajektorii?

str 55. Rysunek II.6.1.5. Wykres po lewej: Dlaczego punkty A i C nie leżą na izoklinie? Wykres po prawej: Dlaczego punkty II, A, B, C i D łączą linie proste ?

str. 60. Co oznaczają symbole x_i we wzorze (II.7.1.1)?

str.61 Zakres zmiennych typowego układu chaotycznego jest ograniczony. Jak zatem interpretować równanie (II.7.2) mówiące, że różnice między nimi rosną do nieskończoności z liczbą iteracji?

str. 61 Stwierdzenie, że "dowolnie wybrany punkt początkowy w trakcie kolejnych ewolucji (recenzent: przekształceń) zbliży się dowolnie blisko do każdego innego" jest błędne. Własności takiej nie ma np. $x_0 = 0$.

str. 64. Rysunek II.7.3.1 i tekst pod nim. Czerwoną linię narysowano dla $r=4$, a nie 3.57.

str. 66. Brak oznaczeń osi rysunku II.7.4.1.

Część oryginalna pracy jest napisana dużo precyzyjniej. Mam do niej tylko kilka uwag:

str. 70. Wydaje się, że po prawej stronie reakcji (III.3.2.4.1) powinny pojawić się 4 jony rodankowe.

str.92 Co autor ma na myśli stwierdzając "chęć odzwierciedlenia oscylacji za pomocą tylko jednego równania wiąże się ... z użyciem równania kinetycznego w postaci innej niż suma iloczynów". Czy oscylacje mogą wystąpić w układzie dynamicznym opisywanym jedną zmienną?

str. 109 : Co oznacza termin "pierwsza stromizma krzywej" (podpis pod rysunkiem III.4.4.2.1)? Podobnie str. 110, podpis pod rysunkiem III.4.4.2.2, jak zdefiniowana jest "odległość między stromizmami".

Lektura rozprawy pozwala mi stwierdzić, że magister Mikołaj Jędrusiak opanował nowoczesny warsztat chemii nieliniowej. zaproponował on oryginalne metody eksperymentalne. Zademonstrował swoje umiejętności w zakresie tworzenia modeli matematycznych obserwowanych zjawisk i ich redukcji polegającej na wyborze najistotniejszych procesów, tak aby analiza dynamicznych niestabilności była możliwa do przeprowadzenia. Kończąc recenzję stwierdzam, że rozprawa doktorska magistra Mikołaja Jędrusiaka odpowiada warunkom określonym w ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych (Dz. U. z 2016 roku, poz 882 z późniejszymi modyfikacjami). Wnioskuje o dopuszczenie doktorska magistra Mikołaja Jędrusiaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jerzy Gorecki