



Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

tel.: (61) 86-95-100, fax: (61) 86-84-524

Internet: <http://www.ifmpan.poznan.pl>

Prof. dr hab. Jadwiga Tritt-Goc

Poznań, dnia 1 marca 2016 r.

Recenzja

Rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Korpały

**pt.: „Procesy relaksacji protonowej w roztworach rodników azotowych
– efekt izotopowy $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ ”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, pod kierunkiem naukowym dr hab. Danuty Kruk, profesor Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego. Praca dotyczy procesów relaksacji protonowej w roztworach rodników nitroksylowych i ma charakter teoretyczno-doświadczalny. Jej Autorka postawiła sobie dwa cele do realizacji: rozwój teorii relaksacji protonowej w roztworach rodników nitroksylowych, uwzględniającej wszystkie możliwe oddziaływania zachodzące pomiędzy spinami molekuł rozpuszczalnika i molekuł rodnika, oraz przetestowanie tej teorii, do analizy danych doświadczalnych, dla wybranych układów: roztworów 4-oxo-TEMPO w dekalinie, glicerolu oraz w glikolu propylenowym. Dane doświadczalne, to czasy protonowej relaksacji spin-sieć rozpuszczalnika w badanych roztworach, zmierzone w funkcji temperatury i częstości pola magnetycznego, przy zastosowaniu metody cyklowania pola magnetycznego, zwanej metodą relaksometrii Magnetycznego Rezonansu Jądrowego lub po ang. *Fast Field Cycling (FCC)*.

Pierwsza teoria, opisująca wpływ oddziaływania dipolowego zachodzącego pomiędzy spinem jądrowym i niesparowanym spinem elektronu, na relaksację spinu jądrowego, tzw. "efekt paramagnetycznego wzmocnienia relaksacji", po ang. *Paramagnetic Relaxation Enhancement*, została opracowana w 1955 roku przez Solomona, Bloembergena i Morgana (teoria SBM). Największym jej ograniczeniem jest zakres stosowalności. Służy do opisu relaksacji mierzonej tylko w wysokich polach magnetycznych, w których wszystkie inne oddziaływania poza dipolowymi są do zaniedbania, w porównaniu z oddziaływaniem zeemanowskim. Przez lata, ograniczenie to nie sprawiało problemów, bowiem pomiar

relaksacji był prowadzony w wysokich polach magnetycznych, w funkcji temperatury. Sytuacja odmieniła się z chwilą wprowadzenia metody *FFC*, która umożliwia pomiar czasów relaksacji w szerokim zakresie pól magnetycznych wyrażonych poprzez częstość Larmora (10 - 40 MHz, dla protonów). W zakresie niskich pól magnetycznych, wykorzystywanych w metodzie *FFC*, nie można stosować założeń teorii SBM. Doświadczenie wymogło, więc potrzebę dalszego rozwoju teorii paramagnetycznego wzmocnienia relaksacji, m. innymi w roztworach rodników nitroksylowych. Recenzowana rozprawa doktorska jest odpowiedzią na to zapotrzebowanie. Dlatego uważam, że jej tematyka jest bardzo aktualna a uzyskane wyniki teoretyczne i doświadczalne niezwykle ważne Pani mgr Agnieszka Korpała, bez wątpienia, wniosła swój wkład w rozwój teorii relaksacji, w roztworach rodników nitroksylowych.

Dorobek naukowy mgr Agnieszki Korpały jest znaczący. Jest ona współautorem 8 artykułów w *Journal of Chemical Physics*, uznanym czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej (35 p. wg MNiSW, IF = 3.0). Prace ukazały się drukiem w latach 2012 – 2014 i były dotąd cytowane około 10 razy.

Rozprawa doktorska napisana została w języku angielskim a jej oryginalny tytuł brzmi: *¹H Relaxation Processes in Solutions of Nitroxide radicals – ¹⁴N/¹⁵N Isotope Effect*. Kompozycja rozprawy doktorskiej jest przemyślana a dobór rysunków, schematów i tabel uzasadniony. Praca liczy 148 stron, rozpoczyna ją strona tytułowa, dalej znajduje się oświadczenie Autorki o oryginalności rozprawy, streszczenie w języku angielskim i polskim, podziękowania i spis treści. Zasadnicza, naukowa część rozprawy, została przedstawiona w 9 rozdziałach zakończonych spisem literatury, załącznikiem zawierającym programy źródłowe napisane przez Doktorantkę i wykorzystywane do obliczeń, rozdziałem dotyczącym analizy błędów oraz spisem rysunków. Rozprawę kończy wykaz prac naukowych autorstwa Doktorantki oraz zgody czasopisma na wykorzystanie opublikowanych wyników w pracy doktorskiej. Rozprawa została przygotowana bardzo starannie i ciekawie pod względem szaty graficznej. Jest ilustrowana 67 kolorowymi rysunkami, na które składają się schematy i liczne wykresy. Należy podkreślić, że wykresy są czytelne i dobrze podpisane. Cytowana przez Panią mgr Agnieszkę Korpałę literatura jest obszerna, zawiera 80 aktualnych pozycji. Zauważyłam jednak, że nie zawsze są one cytowane w tekście rozprawy zgodnie z kolejnością podaną w spisie literatury. Np. na str. 22, Autorka cytuje pozycje 43 i 49 a wcześniej nie były cytowane pozycje 42 i 44 do 48. Nie znalazłam w tekście rozprawy cytowania pozycji literaturowych nr 42 i 69.

W pierwszych pięciu rozdziałach, na 44 stronach rozprawy doktorskiej, jej Autorka przybliży czytelnikowi podstawy Magnetycznego Rezonansu Jądrowego, ze szczególnym

uwzględnieniem relaksacji w układzie spinów jądrowych. Rozdziały 1 do 3 zawierają opis kwantyzacji momentu magnetycznego spinów i ruchu wektora magnetyzacji w polu magnetycznym, opis hamiltonianu oddziaływania w układzie spinowym, wprowadzenie pojęcie funkcji korelacji i funkcji gęstości spektralnej z postaciami tych funkcji dla różnych modeli dynamicznych oraz opis teorii relaksacji dla układu dwóch spinów: proton-proton i elektron-proton, w przypadku, gdy mechanizmem relaksacji jest oddziaływanie dipol-dipolowe. Rozdział 4 przedstawia przegląd literatury dotyczącej teorii relaksacji spinów jądrowych w obecności centrów paramagnetycznych (teoria SBM). Teoria paramagnetycznego wzmocnienia relaksacji w roztworach rodników nitroksylowych, uwzględniająca wpływ izotropowego i anizotropowego oddziaływania nadsubtelnego, pomiędzy spinem jądra azotu ^{14}N lub ^{15}N i niesparowanym spinem elektronowym na relaksację protonową, została opisana w rozdziale 5. Uwzględnienie tego oddziaływania w analizie wyników badań czasów relaksacji protonowej w funkcji częstości pola magnetycznego badanych układów, jak pokazała Autorka, jest bardzo istotne. Przedział częstości, w której prowadzi się badania relaksacji protonowej, (co najmniej 10-20 MHz) odpowiada przedziałowi częstości dla elektronów od 6.5 do 13 GHz a wartości współczynnika izotropowego oddziaływania nadsubtelnego, badanych w pracy roztworów rodników nitroksylowych, są rzędu 50 MHz.

Część teoretyczna pracy jest napisana zwięźle, ale bardzo zrozumiale a uzupełnienie opisu schematami oraz licznymi wykresami symulowanych funkcji gęstości spektralnych i profili szybkości czasów relaksacji spin-sieć, bardzo ułatwia jej zrozumienie.

W 6 rozdziale rozprawy, Doktorantka krótko opisała wykorzystywaną w badaniach czasów relaksacji metodę cyklowania pola magnetycznego uzupełniając opis odpowiednimi schematami oraz wykresami zaniku i odrostu magnetyzacji. Przedstawiła też schemat molekuly 4-oxo-TEMPO zawierającej rodniki nitroksylowe oraz schematy rozpuszczalników: dekaliny, glicerolu i glikolu propylenowego. Pomiar relaksacji protonowej spin-sieć, dla roztworów deuterowanego 4-oxo-TEMPO (zawierającego izotopy ^{14}N i ^{15}N) w wymienionych rozpuszczalnikach, były przedmiotem badań doświadczalnych Autorki, które wykonała w szerokim zakresie temperatury i pola magnetycznego.

Opis uzyskanych wyników oraz ich interpretację opartą na rozwiniętej wcześniej teorii relaksacji mgr Agnieszka Korpała przedstawiła w rozdziale 7 rozprawy. Na 45 stronach Autorka prezentuje wyniki relaksacji protonowej kolejno dla roztworów 4-oxo-TEMPO w dekalinie, w glicerolu oraz 4-oxo-TEMPO w glikolu propylenowym oraz dla czystych rozpuszczalników. Doktorantka, celem uzyskania wkładu paramagnetycznego do relaksacji protonowej, w badanych roztworach, odejmuje w danej temperaturze, od mierzonej

doświadczalnie efektywnej szybkości relaksacji, wkład diamagnetyczny, czyli wyniki zmierzone dla czystych rozpuszczalników. Mam następujące pytania do tej procedury:

- czy Autorka dokonała w celu odjęcia wkładu diamagnetycznego pełnej analizy czasów relaksacji protonowej czystych rozpuszczalników?
- jeśli tak, to jaki model dynamiczny zastosowała do opisu ruchu translacyjnego rozpuszczalników? Zakładam, z treści rozprawy, że model twardych sfer.
- jak wyznaczona z dopasowania najmniejsza odległość zbliżenia oddziaływujących molekuł, czyli parametr d_{ls} koreluje z ich wymiarem? Jakie są wartości czasów korelacji translacyjnej dla czystych rozpuszczalników?
- jakie są uzyskane z dopasowania wartości czasu korelacji rotacyjnej dla dekaliny ?

Przedstawienie, nie tylko wartości czasów korelacji rotacyjnej, ale także translacyjnej, dla czystych roztworów i porównania ich z odpowiednimi wartościami uzyskanymi w procedurze dopasowania relaksacji protonowej w roztworach rodników nitroksylowych, w oparciu o rozbudowaną teorię relaksacji a także porównanie uzyskanych w tej samej procedurze dopasowania wartości d_{ls} z wymiarami (promieniami) oddziaływujących molekuł, jeszcze bardziej uwiarygodniłoby słuszność stosowanej teorii. Procedura dopasowania, odpowiednich równań tej teorii do punktów doświadczalnych, zawiera kilka parametrów dopasowania.

W takiej sytuacji łatwo można otrzymać bardzo dobrą zgodność krzywej dopasowania z punktami doświadczalnymi, ale parametry dopasowania nie muszą mieć sensu fizycznego. Podane w pracy parametry licznych dopasowań oraz porównanie ich wartości z odpowiednimi, zmierzonymi innymi metodami, świadczą o tym, że Pani Agnieszce Korpale udało się uniknąć takiej sytuacji.

Przedstawiając wyniki relaksacyjne dla roztworu rodnika w dekalinie, Autorka na str. 58 rozprawy pisze „*In Fig. 7.3 1H spin-lattice relaxation dispersion profiles for decalin solutions of 4-oxo-TEMPO- d_{16} - ^{15}N (left part) and 4-oxo-TEMPO- d_{16} - ^{14}N (right part) are shown [32].*” Zdanie to kończy odnośnik do publikacji Autorki, pozycja 32 wg spisu literatury, sugerujący, że zostały w niej przedstawione te same wyniki. Jest to pewna niezręczność, bowiem pomijając fakt, że wykresy na Rys. 7.3 w rozprawie przedstawiają efektywną szybkości relaksacji, (czyli wkład diamagnetyczny i paramagnetyczny) a na Rys. 2 w publikacji, już tylko wkład paramagnetyczny, to przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki relaksacji dotyczą roztworu o koncentracji rodnika 20 mM a w publikacji: 10 mM. W dalszej części rozprawy, na Rys. 7.6, zostały przedstawione przebiegi dyspersyjne relaksacji, ale już tylko wkładu

paramagnetycznego, znormalizowane do 1 mM koncentracji rodnika, razem z najlepszymi krzywymi dopasowania. Tabela 7.1 przedstawia parametry dopasowania (czasy korelacji rotacyjnej, translacyjnej, parametry d_{IS} oraz wartości parametru f , który określa efektywny wpływ ruchu rotacyjnego na modulację oddziaływania dipol-dipolowego protonu i elektronu) ze wspomnianej wcześniej publikacji 32, które dotyczą jednak roztworu 4-oxo-TEMPO w dekalinie, ale o koncentracji rodnika 10 mM. Autorka pokazała, na Rys.7.5 w rozprawie, że szybkość relaksacji paramagnetycznej zależy liniowo od koncentracji rodnika.

Dlatego proszę o wyjaśnienie, jak to jest możliwe, że parametry dopasowania do punktów doświadczalnych protonowej relaksacji roztworów 4-oxo-TEMPO w dekalinie o koncentracji rodnika 10 mM i 20 mM są takie same?

Analizując dyspersję czasu relaksacji protonowej dla roztworu 4-oxo-TEMPO w glicerolu, Pani mgr Agnieszka Korpała wykazała, że do pełnej interpretacji wyników poniżej temperatury 328 K, koniecznym jest, poza dyfuzją translacyjną molekuł rozpuszczalnika i rodnika, uwzględnienie dodatkowego źródła modulacji oddziaływania dipolowego proton-elektron, tzn, anizotropowej części oddziaływania nadsubtelnego zachodzącego pomiędzy spinem jądra azotu ^{14}N lub ^{15}N i niesparowanym spinem elektronowym. To oddziaływanie zmienia się w czasie wskutek rotacji molekuly rodnika i prowadzi to relaksacji elektronowej, wpływając pośrednio również na relaksację protonową rozpuszczalnika. Uwzględnienie tego wkładu do relaksacji protonowej znacznie redukuje szybkości czasu relaksacji w zakresie niskich częstotliwości i dobrze opisuje lokalne maksimum dyspersji obserwowane około 1 MHz. W analogiczny sposób Autorka analizowała wyniki relaksacji protonowej dla 4-oxo-TEMPO w glikolu propylenowym.

W rozdziale 8, na 3 stronach pracy, Doktorantka przedstawiła podsumowanie rozprawy doktorskiej a w kończącym ją rozdziale 9, przedstawiła propozycję dalszych badań. Pani mgr Agnieszka Korpała uważa, że aktualnie istniejąca teoria procesów relaksacyjnych dla roztworów monomerowych rodników nitroksylowych stanowi dobry punkt wyjścia do opracowania teorii dla roztworów bardziej złożonych, podwójnych rodników nitroksylowych, np. TOTAPOLU.

Rozprawa doktorska Pani mgr Agnieszki Korpały zawiera bogaty materiał doświadczalny przedstawiający wyniki dyspersji czasów relaksacji protonowej dla roztworów rodników nitroksylowych w trzech rozpuszczalnikach, które różnią się własnościami fizycznymi i dzięki temu dynamiką molekularną. Badania relaksacji prowadzone w funkcji temperatury i w szerokim zakresie częstotliwości, umożliwiły Doktorantce zbadanie dynamiki

rotacyjnej i translacyjnej molekuł paramagnetycznych i molekuł rozpuszczalnika, w szerokim przedziale czasowym, czyli szybką i bardzo wolną dynamikę. Autorka wykazała, że czasy relaksacji spin-sieć protonów dla roztworów rodników nitroksylowych wykazują znaczną dyspersję w zakresie 10 kHz do 20 MHz, w przeciwieństwie do czystych rozpuszczalników. Ponadto, w zakresie niskich częstości dyspersje czasów relaksacji protonowej dla roztworów 4-oxo-TEMPO zawierających izotop ^{14}N różnią się od analogicznych dla 4-oxo-TEMPO zawierających izotop ^{15}N , ale w obu wypadkach obserwuje się, w zakresie wolnych ruchów, występowanie lokalnego maksimum relaksacji, w zakresie 200 kHz do 3 MHz.

Uzyskane przez Autorkę wyniki doświadczalne dyspersji czasów relaksacji zostały zinterpretowane w oparciu o rozwiniętą teorię paramagnetycznego wzmocnienia relaksacji w roztworach rodników nitroksylowych. Mechanizmem relaksacji spin-sieć protonów w takich roztworach jest oddziaływanie dipolowe pomiędzy protonami rozpuszczalnika i niesparowanym spinem elektronowym rodnika. Oddziaływanie to jest modulowane w czasie wskutek ruchów translacyjnych molekuł rozpuszczalnika i molekuł rodnika, ich ruchami rotacyjnymi oraz dynamiką spinu elektronowego. Dynamika rotacyjna moduluje w czasie oddziaływania proton-elektron wynikające z niecentralnego położenia spinów w molekułach, ale także wywołuje fluktuacje anizotropowej części oddziaływania nadsubtelnego, które prowadzi do relaksacji elektronowej, która z kolei jest czynnikiem modulującym oddziaływanie dipolowe proton-elektron i w sposób pośredni wpływa na relaksację protonową. Wpływ oddziaływania nadsubtelnego wzrasta, gdy dynamika badanego układu maleje.

Na przykładzie zmierzonych dyspersji czasów relaksacji badanych układów, Autorka wykazała, w jakim zakresie temperatur i częstości pola magnetycznego poszczególne wkłady do relaksacji odgrywają istotną rolę i kiedy należy je włączyć do interpretacji wyników doświadczalnych, a kiedy można pominąć. Np. w zakresie wysokich temperatur, odpowiadających szybkiej dynamice badanego układu, wkład do relaksacji protonowej pochodzący od relaksacji spinu elektronowego jest nieistotny. Liczne symulacje protonowej dyspersji czasów relaksacji, wykonane z uwzględnieniem poszczególnych wkładów do relaksacji pochodzących od oddziaływania protonów z niesparowanymi elektronami, bardzo dobrze pokazują ich wpływ na relaksację, w określonym przedziale częstości pola magnetycznego. Ponadto, Autorka wykazała, że w roztworach zawierających paramagnetyczne centra, metoda *FFC* wykorzystana do badania cieczy z centrami paramagnetycznymi pozwala badać bardzo szybko procesy dynamiczne nie możliwe do zbadania innymi metodami a także nieosiągalne dla cieczy diamagnetycznych.

Uważam, że przeprowadzenie bardzo szczegółowej analizy dużej liczby danych doświadczalnych, w oparciu o rozwiniętą teorię paramagnetycznego wzmocnienia relaksacji w roztworach rodników nitroksylowych, popartej licznymi symulacjami, stanowi najważniejsze osiągnięcie Doktorantki. Należy również podkreślić, że zdecydowana większość wyników doświadczalnych prezentowanych w rozprawie doktorskiej została wykonana przez Autorkę. Nie często zdarza się łączyć zdolności eksperymentatora i teoretyka. Pani Korpała, łączy obie te cechy. To sprawia, że publikacje, których jest współautorką, nie tylko zawierają nowe elementy teorii, ale równocześnie pokazują jej wykorzystanie do interpretacji danych doświadczalnych.

Lektura recenzowanej rozprawy doktorskiej pozwala mi stwierdzić, że cel rozprawy został zrealizowany. Rozprawa dotyczy spójnej tematyki, zawiera szeroki, poprawnie zinterpretowany materiał eksperymentalny w oparciu o teorię paramagnetycznego wzmocnienia relaksacji uzupełniony o liczne symulacje komputerowe. Pani mgr Agnieszka Korpała wykazała się bardzo dobrym opanowaniem warsztatu eksperymentalnego i teoretycznego.

W podsumowaniu stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska dokumentuje kompetencje jej Autorki, Pani mgr Agnieszki Korpały, w zakresie procesów relaksacyjnych Magnetycznego Rezonansu Jądrowego w cieczach, w szczególności w roztworach rodników nitroksylowych oraz zawiera oryginalne i cenne wyniki naukowe. Stwierdzam, że rozprawa w pełni spełnia warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Agnieszki Korpały do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

