



Kraków, 25 maj 2022

Dr hab. Władysław Węglarz, prof. instytutu

Recenzja pracy doktorskiej mgr Piotra Puta
zatytułowanej „Ultra-Low and Truly Zero-Field Nuclear Magnetic Resonance”,
wykonanej pod kierunkiem dr hab. Szymona Pustelnego

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy zero- i ultra-niskopolowego magnetycznego rezonansu jądrowego (zero and ultra-low field nuclear magnetic resonance - ZULF NMR). W szerokim obszarze zagadnień związanych z magnetycznym rezonansem jądrowym (MRJ) jest to technika dość egzotyczna, eksplorująca obszary ciągle jeszcze wymagające metodologicznych opracowań, pełna wyzwań ale też potencjalnych nowych możliwości. W przeciwieństwie do konwencjonalnego MRJ w wyższych polach magnetycznych, gdzie oddziaływanie z zewnętrznym polem magnetycznym jest dominujące, w ZULF NMR, ewolucja spinów rządzona jest przez oddziaływanie spin-spin (sprężenie J). Zależność polaryzacji spinów, a co za tym idzie bezwzględnej amplitudy sygnału MRJ, od wielkości zastosowanego pola magnetycznego powoduje generalną tendencję do stosowania coraz wyższych pól magnetycznych w dominujących obecnie zastosowaniach technik pomiarowych opartych na MRJ. W przypadku ZULF NMR gdzie takie rozwiązanie nie jest z definicji możliwe, niezbędne są inne sposoby zwiększenia polaryzacji spinów, takie jak pre- czy hiperpolaryzacja. Wszystkie te uwarunkowania wymuszają specyficzne rozwiązania związane z detekcją sygnału MRJ jak i jego interpretacją i analizą. W rozprawie przedstawione są ostatnie osiągnięcia w tej dziedzinie, uzyskane przez Doktoranta przy użyciu technik magnetometrii atomowej, rozwijanych przez niego w ramach doktoratu.

Rozprawa ma charakter monografii, całościowo opisującej zagadnienie ZULF NMR. W pierwszych trzech rozdziałach zawarty jest wstęp teoretyczny, zaś w kolejnych czterech część eksperymentalna pracy, zakończona krótkim podsumowaniem oraz nakreśleniem perspektyw metody w rozdziale ósmym. Następnie, po spisie literatury, zawierającym ponad 180 pozycji umieszczone zostały trzy dodatki obejmujące kolejno: kody oprogramowania, procedury optymalizacji pomiarów oraz rysunki techniczne skonstruowanych w trakcie pracy elementów.

Rozdział pierwszy to krótki wstęp teoretyczny w którym Doktorant przedstawia w zwięzły ale dość szczegółowy sposób podstawy opisu kwantowo-mechanicznego w kontekście momentu pędu i spinu jądrowego. Rozdział drugi zawiera wprowadzenie do klasycznego opisu eksperymentów MRJ i oddziaływania spinu $\frac{1}{2}$ z zewnętrznym polem magnetycznym, a także zwięzłą ale szczegółową specyfikację poszczególnych członów hamiltonianu oddziaływań spinowych. Końcowa część rozdziału zawiera klasyfikację reżimów pracy, w zależności od relacji pomiędzy wielkością zewnętrznego pola magnetycznego a oddziaływaniami spinowymi, pozycjonując zakres pracy przedstawionej w rozprawie w zakresie zerowego i ultra-niskiego pola magnetycznego. Rozdział trzeci zawiera obszerny opis podstaw i uwarunkowań realizacji eksperymentów ZULF NMR, w tym technik polaryzacji spinów, detekcji sygnału i jego cech charakterystycznych. Rozdział czwarty zawiera praktyczny opis



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

realizacji eksperymentów ZULF NMR, w tym opis spektrometru, przygotowania i polaryzacji próbek, a także opisy zastosowanych rozwiązań technicznych i oprogramowania, umożliwiających przeprowadzenie badań. Wyniki badań przedstawione są w kolejnych trzech rozdziałach. I tak rozdział piąty zawiera analizę chemiczną, w związkach z naturalną abundancją izotopową. Przedstawiono tutaj wyniki zero-polowej spektroskopii MRJ związków organicznych fosforu, z naturalnie występującym jądrem ^{31}P ze spinem $\frac{1}{2}$, wykorzystując termiczną pre-polaryzację. Związki w naturalnej abundancji ^{13}C i ^{15}N (0.3%) zostały natomiast zmierzone w zero-polowych warunkach po hiperpolaryzacji z użyciem parawodoru. W rozdziale szóstym zostały zaprezentowane pierwsze zarejestrowane widma zeropolowego MRJ biomolekuł: metabolitów, aminokwasów oraz cukrów. Przedstawiono też możliwość pośredniego wykrywania rozcieńczonych roztworów poprzez niskopolową relaksometrię rozpuszczalnika. Zbadano również rolę wymiany protonów w widmie zeropolowym. W rozdziale siódmym Doktorant zawarł wyniki precyzyjnych badań w obszarze fizyki wybiegającym poza tradycyjną domenę zastosowań licznych implementacji metod eksperymentalnych MRJ. Mianowicie, niskopolowe sygnały MRJ zostały tu użyte do poszukiwania fizyki poza modelem standardowym.

Podstawowymi osiągnięciami Doktoranta w przedstawionej pracy było opracowanie od strony teoretycznej i wdrożenie szczegółowej metodologii przeprowadzenia eksperymentów w zerowym i ultra-niskich polach magnetycznych oraz praktyczne ich przeprowadzenie z wykorzystaniem szeregu skonstruowanych w tym celu magnetometrów atomowych. Prace te doprowadziły między innymi do uzyskania pionierskich wyników w zakresie spektrometrii z wykorzystaniem jąder ^{31}P i ^1H przy naturalnej abundancji. Dla jąder ^{13}C i ^{15}N których naturalna abundancja jest bardzo niska (odpowiednio 1.1% i 0,3%), Doktorant wykazał że hiperpolaryzacja indukowana parawodorem, które to rozwiązanie jest znacznie mniej kosztowne niż inne metody hiperpolaryzacji, pozwala uzyskać znaczne wzmocnienie sygnału, a co za tym idzie widma satysfakcjonującej jakości, bez potrzeby wzbogacania izotopowego badanych próbek. Kolejnym pionierskim osiągnięciem Doktoranta było uzyskanie widm istotnych biologicznie związków chemicznych: metabolitów, aminokwasów i cukrów. Dodatkowo analizie zostały poddane procesy wymiany chemicznej, mające duże znaczenie w molekułach związków biologicznie czynnych. Wykazał również że w przypadku braku hetero-jądrowego sprzężenia spinowego, pośredni sposób wnioskowania o własnościach takich substancji, w oparciu o badania procesów relaksacyjnych ich roztworu jest możliwy. Ostatnim oryginalnym osiągnięciem Doktoranta, zaprezentowanym w pracy jest skonstruowanie ko-magnetometru cieczowego i wykorzystanie go do uzyskania wstępnych wyników pomiarów sprzężenia spinowo-grawitacyjnego, pokazując, że już taki pomiar jest w stanie poprawić obecne limity na siłę tych hipotetycznych sprzężeń. Pomiar ten wiąże się bezpośrednio z poszukiwaniem odpowiedzi na nierozwiązane zagadnienia współczesnej fizyki, dotyczące między innymi wyjścia poza model standardowy cząstek elementarnych, unifikacji oddziaływań czy nierównowagi między materia i antymateria w Wszechświecie.

Warty podkreślenia jest fakt opublikowania znacznej części wyników zawartych w rozprawie, w pięciu artykułach (z których w trzech Doktorant jest pierwszym autorem), w renomowanych czasopiśmie, jak i plany wysłania kolejnych publikacji z materiału do tej pory nieopublikowanego. Sama rozprawa, zredagowana w języku angielskim, może być potraktowana jako monograficzna publikacja poświęcona zagadnieniom związanym z ZULF NMR.



INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Jako recenzent, nie mam istotnych zastrzeżeń do zawartości merytorycznej pracy. Uważam że przedstawia ona bardzo dobrze zaprojektowany i przeprowadzony wielowątkowy projekt, w obszarze badań i metodologicznego rozwoju technik związanych z MRJ, który pomimo niewątpliwego zainteresowania badaczy od szeregu lat, ciągle jeszcze wymaga pełnego określenia jego potencjalnych zastosowań, możliwości i ograniczeń. Przedstawiona praca jest milowym krokiem w tym kierunku. W tym kontekście mam pytanie do Doktoranta, jak na obecnym etapie ocenia perspektywy wykorzystania rozwijanej przez niego techniki ZULF NMR? Czy przewiduje że będzie to raczej niszowa metoda badawcza, dedykowana do bardzo specyficznych (aczkolwiek bardzo interesujących dla badaczy) zagadnień z zakresu fizyki, chemii może biologii, czy też, co wydaje się sugerować w niektórych fragmentach swojej rozprawy, może znaleźć szersze, bardziej rutynowe zastosowania, podobnie jak to się stało z innymi technikami opartymi na MRJ?

Jeśli chodzi o stronę redakcyjną to rozprawa jest bardzo starannie zredagowana. Pomimo bardzo dużej szczegółowości jest czytelna dzięki logicznej, sekwencyjnej strukturze. Widać w niej dbałość o komfort czytelnika, który jest prowadzony krok po kroku, od zagadnień podstawowych do końcowych wniosków, bez nadmiernie rozbudowanych opisów. Przy uważnym studiowaniu daje się jednak wychwycić, stosunkowo nieliczne, potknięcia redakcyjne takie jak np. niewłaściwy znak przed członem opisującym relaksację podłużną w równaniach Blocha na str. 14, brak nawiasów w równaniu 2.25, czy (nieliczne) literówki w tekście.

Uchybienia te nie umniejszają wysokiej w mojej ocenie wartości merytorycznej pracy, w której Doktorant zaproponował i z sukcesem zrealizował nowatorskie rozwiązania problemu detekcji sygnału w zero- i ultra-niskopolowym MRJ oraz wykorzystał je do uzyskania pionierskich wyników, wskazując na dalsze potencjalne kierunki rozwoju tej techniki, jak i obszarów jej zastosowań.

Reasumując stwierdzam że przedstawiona przez mgr Piotra Puta rozprawa doktorska zatytułowana „Ultra-Low and Truly Zero-Field Nuclear Magnetic Resonance”, wykonana pod opieką dr hab. Szymona Pustelnego, spełnia kryteria stawiane kandydatom w ustawie o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2016 r. poz. 882) i wnioskuję o dopuszczenie go do dalszych etapów postępowania.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę jej pionierski w wielu aspektach charakter oraz wysoką wartość merytoryczną przedstawionych wyników, co wyspecyfikowałem w tekście recenzji, wnioskuję o jej wyróżnienie.

Dr hab. Władysław Węglarz