



Instytut Fizyki Molekularnej PAN

ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

tel. 61 8695 100, fax 61 8684524

mail: office@ifmpan.poznan.pl Internet: <http://www.ifmpan.poznan.pl>

Poznań, dnia 5.05.2017 r.

Dr hab. Maria Augustyniak-Jabłokow
Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Aleksandry Kubicy-Misztal

Electron Spin Resonance spectroscopy for transition metal complexes in solution and ^2H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy – line of theoretical analogies

Praca doktorska mgr Aleksandry Kubicy-Misztal poświęcona jest zagadnieniu teoretycznego opisu zjawiska elektronowego rezonansu spinowego (ESR) i kwadropolowego rezonansu jądrowego (NQR). Rozpatrywane są cztery problemy. Pierwszy to określenie zakresu stosowalności rachunku zaburzeń, drugi to obliczanie teoretycznych wartości parametrów rozszczepienia w polu zerowym, trzeci związany jest z wpływem dynamiki kompleksów paramagnetycznych w roztworze na kształt sygnału ESR, a czwarty związany jest z zastosowaniem ogólnej teorii kształtu sygnału rezonansowego, bazującej na stochastycznym równaniu Liouville'a do opisu zjawiska NQR

Napisana w języku angielskim praca doktorska zawiera siedem rozdziałów poprzedzonych streszczeniem i uzupełnionych czterema załącznikami.

W Rozdziale 1 zatytułowanym „Spin Interactions and Electron Spin Resonance” omówiony jest Hamiltonian spinowy i jego składowe; człon zeemanowski i człony opisujące oddziaływania między spinem elektronowym i spinem jądrowym (hf (hfs) – oddziaływanie nadsubtelne) i między spinami elektronowymi centrów paramagnetycznych o spinie całkowitym $S \geq 1$ (ZFS – rozszczepienie w polu zerowym). Następnie wyprowadzone są przekształcenia Hamiltonianów umożliwiające opis uśredniających fluktuacji kompleksów paramagnetycznych w roztworze.

W rozdziale 2, „Relaxation theory and ESR lineshape”, omówione są najpierw formalizmy Gilberta i Liouville'a używane dalej w opisie zjawisk. W kolejnym podrozdziale omówiona jest teoria relaksacji Redfielda. Natomiast podrozdział zatytułowany „Lattice Dynamics” odnosi się do stochastycznych fluktuacji sieci odpowiadających przypadkowym odkształceniom i reorientacjom kompleksów w roztworze opisanych przy użyciu operatorów Markova. Odpowiednie równania wprowadzone są przy użyciu formalizmu Liouville'a. Te wstępne rozdziały pozwalają autorce przejść do podrozdziału zatytułowanego ESR lineshape, w którym przedstawiona jest ogólna teoria kształtu linii ESR bazująca na stochastycznym równaniu Liouville'a. Teorię tą można zastosować do centrum paramagnetycznego o dowolnej liczbie kwantowej S , dowolnej symetrii otoczenia, przy uwzględnieniu dowolnego oddziaływania a obliczenia można wykonać dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego, czyli dla różnych pasm stosowanych w spektroskopii ESR. W tym

podrozdziale podana jest postać funkcji opisującej kształt widma ESR w przypadku centrum wykazującego rozszczepienie w polu zerowym (ZFS) i postaci wszystkich składowych tej funkcji.

Prezentacja wyników pracy doktorskiej rozpoczyna się od trzeciego rozdziału: „Perturbation description of ESR lineshape” poświęconego określeniu zakresu stosowalności rachunku zaburzeń w opisie kształtu sygnału ESR. W podrozdziale zatytułowanym „Perturbation approach”, przedstawione są przekształcenia hamiltonianu spinowego struktury nadsubtelnej prowadzące do funkcji kształtu linii. Wyprowadzone równania zostały wykorzystane w programie pozwalającym symulować kształt linii i dostępnym na stronie internetowej. Następnie, na dwóch rysunkach przedstawione jest porównanie widm rodników nitroksydowych, wykazujących anizotropię oddziaływań nadsubtelnych pochodzących od izotopów ^{15}N (Figure 3.1) i ^{14}N (Figure 3.2). Widma te zostały wygenerowane przy użyciu metody perturbacyjnej i metody bazującej na stochastycznym równaniu Liouville’a dla różnych rotacyjnych czasów korelacji i dla pól zewnętrznych odpowiadających pasmom X i Q. Zgodność między kształtem widm jest lepsza dla krótkich czasów korelacji, a już około dwukrotne wydłużenie tego czasu powoduje znaczące rozbieżności.

Omawiany w tym rozdziale problem jest interesujący z bardzo praktycznych przyczyn. Kształt linii rezonansowej jest dobrze zdefiniowany tylko w dwóch przypadkach: bardzo wolnej i bardzo szybkiej dynamiki. W pośrednich przypadkach kształtu linii nie można opisać ani przy pomocy kształtu Lorentza, ani Gaussa. Takie linie wyglądają jak złożone z kilku niezależnych sygnałów co często prowadzi do nadinterpretacji wyników doświadczalnych. Dodatkowo, dopasowanie teoretycznej linii do doświadczalnej pozwala uzyskać takie parametry jak czasy charakteryzujące dynamikę centrum paramagnetycznego. Do możliwych zastosowań tej metody dodałabym opis widma jonów wykazujących dynamiczny efekt Jahn-Tellera. Niestety tak w podpisach jak i w tekście brak jest jakiegokolwiek informacji o tym, które linie (czerwona lub czarna) odpowiadają danemu modelowi.

Porównanie widm teoretycznych z widmem doświadczalnym 4-oxy-TEMPO- d_{16} , rozpuszczonego w glikolu propylenowym, przedstawione jest na Rysunku 3.3. Tutaj większa dokładność odwzorowania kształtu linii przy zastosowaniu podejścia opartego o stochastyczne równie Liouville’a wydaje się być oczywiste. Wydaje się, bo jak wynika z opisu, widma obliczone przy użyciu metody perturbacyjnej nie uwzględniają anizotropii tensora g . Czyli, niestety, to porównanie nie niesie potrzebnej informacji.

Dopasowania teoretycznych przebiegów do widm doświadczalnych przedstawione są na Rysunku 3.4, który, zgodnie z informacją w podpisie, zaczerpnięty został z pracy opublikowanej w 2013 w *J. Chem. Phys.*. Dla dłuższych czasów korelacji, odpowiadających niższym temperaturom dopasowanie jest bardzo dobre. Zastanawia jednak słabe dopasowania dla temperatur powyżej 278 K, czyli dla czasów krótszych niż 4×10^{-10} s. Proszę o komentarz na ten temat. Dodatkowo, chciałabym zauważyć, że rysunek przedstawiony w pracy doktorskiej różni się od rysunków ze wspomnianej publikacji, które zawierają znacznie więcej informacji. Np. pokazują dla wybranych widm efekty nieuwzględnienia anizotropii tensora g , jak również próby dopasowania kształtu linii przy użyciu podejścia opartego o rachunek zaburzeń. Zaprezentowanie tych rysunków było by odpowiedzią na wszystkie pytania jakie pojawiły się w związku z Rysunkiem 3.3

W podrozdziale 3.2 zatytułowanym “Perturbation theory of ESR lineshape for the electron spin quantum number $S = 7/2$ ” wprowadzony jest Hamiltonian rozdzielaający rozszczepienie w polu zerowym na dwie części, statyczną, H_{ZFS}^S , i dynamiczną, określoną terminem „transient” H_{ZFS}^T , działającą jako mechanizm relaksacyjny. Elementy macierzowe hamiltonianu uwzględniającego rozszczepienie w polu zerowym, użyte do generacji widma ESR, przedstawione są w Załączniku A. Wyniki tych symulacji przedstawione są w formie

porównania widm uzyskanych z pomocą rachunku zaburzeń z tymi uzyskanymi w oparciu o SLE. Celem tego porównania jest pokazanie, że oba podejścia są zgodne tak długo, jak długo spełniony jest warunek Retfield'a. Widma hipotetycznego centrum o spinie elektronowym $S=7/2$ mają postać pojedynczej linii. Jedyńm komentarzem wyjaśniającym przyczynę takiego kształtu sygnału jest uwaga, że obliczenia są wykonane dla przypadku szybkiej rotacji. W takim przypadku podany czas $\tau_R=100\text{s}$ jest drukarską pomyłką.

W kolejnym podrozdziale 3.3 „4th order ZFS term” rozważany jest wpływ wyrazów wyższego rzędu w rachunku zaburzeń na kształt sygnału ESR. Obliczone kształty widm przedstawione są na Rysunkach 3.6 i 3.7. Dodatkowo, na rysunkach 3.8-3.10 przedstawiony jest wpływ poszczególnych członów na energię poziomów energetycznych struktury nadsubtelnej. Autorka zwraca uwagę, że kształty widma są czułe na wielkość parametrów czwartego rzędu rozszczepienia w polu zerowym, które wpływają również na przesunięcia poziomów energetycznych.

Rozdział 4, „Quantum Chemistry Methods of calculating Zero Field Splitting” dotyczy metod i możliwości uzyskania teoretycznych wartości parametrów rozszczepienia w polu zerowym. W trzech pierwszych podrozdziałach przedstawiane są trzy metody chemii kwantowej zastosowane później do obliczeń parametrów rozszczepienia w polu zerowym. Czwarty podrozdział dotyczy badań kompleksów dwuwartościowego niklu w różnej koordynacji. Najpierw omówiona jest metodologia obliczeń i podane szczegóły metod wyliczeniowych. Obliczenia zostały wykonane dla trzech koordynacji jonu Ni^{2+} : $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ i pięciokrotnej koordynacji niklu w $\text{Ni}(\text{iprtacn})\text{NCS}_2$. Zastanawia mnie wybór tych kompleksów, bo szybki przegląd literatury nie ujawnił żadnych prac doświadczalnych związanych z pierwszym z kompleksów. Czy kompleks $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2$ występuje w jakichś związkach? Podejrzewam, że to jest hipotetyczny układ pozwalający przetestować różne metody obliczeniowe. Muszę też zauważyć, że duża liczba skrótów jest męcząca i dla kogoś, kto nie zajmuje się metodami obliczeniowymi ten rozdział jest trudno zrozumiały. Wynika jednak z niego, że metody *ab initio* i DFT dają bardzo różne wartości parametru rozszczepienia w polu zerowym.

Kolejny kompleks $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ występuje w wielu związkach. W przedstawionej pracy struktura poziomów energetycznych i parametry rozszczepienia w polu zerowym są badane z uwzględnieniem dwóch stref hydracji. Wyniki, przedstawione w Tabeli 4.7 są zaskakujące. Szkoda, że brak tutaj dyskusji tych wyników a autorka odsyła do opublikowanego artykułu.

Ostatnim z analizowanych układów jest nikiel w pięciokrotnym otoczeniu. Dla tego kompleksu obliczenia wykonane metodami *ab initio* i DFT znowu wykazały duże rozbieżności a porównanie z danymi doświadczalnymi wskazuje modele dające wyniki najbliższe doświadczeniu. Doktorantka podkreśla, że metody DFT nie pozwalają na uzyskanie prawidłowej wartości parametrów rozszczepienia w polu zerowym.

Podrozdziały omawiające wyniki napisane są bardzo hermetycznym językiem. Masa skrótów, nie zawsze wyjaśnionych i błędy drukarskie (takie jak FDMS zamiast FDMRS) utrudniają zrozumienie. Dopiero lektura artykułu umożliwiła mi zrozumienie i ocenienie danych zawartych w Rozdziale 4.

Rozdział 5 zatytułowany „General theory of calculating ESR lineshape in the presence of ZFS” dotyczy wpływu dyfuzji na kształt sygnału centrów ze spinem $S=7/2$. W podrozdziale 5.1 wprowadzone są dwa modele dyfuzji i sposób ich opisu przy zastosowaniu formalizmu Liouville'a. W podrozdziale 5.2 przedstawione są symulacje, dla różnych parametrów dyfuzji, wykonane w oparciu o stochastyczne równanie Liouville'a (SLE). Brak jest niestety dyskusji uzyskanych wyników po za konkluzją, że kształt widma zależy od

użytego modelu. Szkoda, że te widma nie zostały porównane z widmami rzeczywistych układów, co pozwoliło by niezależnie zweryfikować stosowane modele i metody.

W rozdziale 6 zatytułowanym „Extension of the SLE theory to Nuclear Quadrupole Resonance (NQR)” doktorantka wykazuje formalną zgodność hamiltonianu opisującego oddziaływanie kwadrupolowe z hamiltonianem opisującym rozszczepienie w polu zerowym. W podrozdziale 6.1 przedstawione są podstawy zjawiska NQR. Kolejny podrozdział dotyczy podobieństw w opisie dwóch wymienionych wyżej hamiltonianów i wyprowadzone są w nim, dla zjawiska NQR, równania teorii bazującej na SLE. Następnie przedstawione są teoretyczne widma absorpcyjne dla jądra deuteru ^2H wykazującego zjawisko kwadrupolowego rezonansu jądrowego. Doktorantka zauważa, że użyty formalizm może być zastosowany do innych jąder, takich jak ^{14}N , czy nawet do ^{35}Cl . Znowu brakuje dyskusji a czytelnik jest odsyłany do publikacji, która zawiera więcej danych i więcej szczegółów. W publikacji tej pokazane są dobre dopasowania do doświadczalnych krzywych absorpcji, których bardzo mi brakuje w tej pracy.

W ostatnim podrozdziale pokazany jest wpływ różnych mechanizmów dyfuzji i jej tempa na kształt sygnału absorpcji. Rozdział zakończony jest tabelą zestawiającą podobieństwa i analogie między Elektronowym rezonansem spinowym i spektroskopią kwadrupolowego rezonansu jądrowego dla deuteru. Dyskusja sprowadza się do podkreślenia, iż widma uzyskane przy założeniu swobodnej lub przeskokowej (jump) dyfuzji nie mogą być odtworzone przy zastosowaniu modelu izotropowej dyfuzji.

Pracę zamyka dwustronicowy rozdział 7, „Summary”, który jest jedyną formą dyskusji uzyskanych wyników. Trzeba jednak przyznać, że jest to najlepiej napisana część pracy i bez niej trudno powiązać wcześniejsze rozdziały w logiczną całość.

Praca doktorska została napisana w języku angielskim co oszczędziło doktorantce problemów ze znajdowaniem polskiej terminologii, ale mogło być przyczyną nadmiernej zwięzłości i wpłynąć na precyzję wystawiania się. I temu przypisuję kilka rażących błędów. Błąd w pierwszym słowie, pierwszego zdania abstraktu: „I” zamiast „In” nie ma właściwie znaczenia.

Poniżej wskażę te błędy edytorskie, które mają wpływ na znaczenie przekazywanej informacji, a nie wskazałam ich w trakcie omawiania poszczególnych rozdziałów

Takim przykładem jest wartość logiczna zdania z podrozdziału 1.4; „*The electron spin number S of these ions varies from $S=1$ to $S=7/2$* ”. W kontekście w jakim się to zdanie znajduje, oznacza ono, że jony metali przejściowych nie wykazują spinu $S=1/2$. Domyślam się, że autorka miała na myśli, że wśród jonów metali przejściowych znajdziemy jony ze spinami od $S=1$ do $S=7/2$.

Są też błędy gramatyczne takie jak w trzeciej linijce od dołu strony 14, gdzie w nawiasie znalazła się dziwna konstrukcja „*it does not function depend of the initial time point*”. Co to właściwie miało znaczyć?

W podpisach do Rysunków 3.1 i 3.2, a także w tekście odnoszącym się do tych rysunków brak jest informacji o tym, który kolor odnosi się do którego z zastosowanych modeli.

W podrozdziale 4.4.4 i podpisie do Rysunku 4.9 brak jest jakiegokolwiek wyjaśnienia czym jest „MD geometry”. Czym różni się od geometrii S_6 ? Skrót MD też nie jest nigdzie wyjaśniony.

W Tabeli 4.8 zamiast FDMS powinno być FDMRS. Znaczenie tego skrótu jest wyjaśnione w artykule, ale w pracy brak jest nawet wyjaśnienia, że tak oznaczone dane są danymi doświadczalnymi.

Wielu stosowanych skrótów brakuje w „List of Symbols and Abbreviations” zamieszczonej na stronach 101 i 102.

Widma na Rysunkach 5.3 i 5.4 liczone są dla czasu $\tau_R = 10^7 \text{ ps} = 10^4 \text{ ns}$ a te z Rysunków 5.4 i 5.5 dla $\tau_R = 5 \text{ ns}$. Tymczasem widma policzone dla czasu dyfuzji $\tau = 0 \text{ s}$ wydają się być bardzo podobne. Czy to znówu jakieś błędy drukarskie (maszynowe)?

Brak też konsekwencji w używanej terminologii. W tytułach wszystkich rysunków w Rozdziale 3, oprócz rysunków 3.6 i 3.7, termin ESR spectrum/spectra jest używany dla pochodnej krzywej absorpcji mikrofalowej.

Oceniając przedłożoną do recenzji pracę doktorską chcę podkreślić, że wysoko oceniam rozdziały opisujące stosowane metody i samo podsumowanie. Te rozdziały wskazują na głęboką znajomość problemu, dobrą znajomość literatury przedmiotu i doskonałą orientację w możliwościach stosowanych metod. Dużo niżej oceniam rozdziały prezentujące wyniki. Niestety podane są one bez jakiegokolwiek dyskusji. To bardziej raport z badań niż praca doktorska.

Osiągnięcia doktorantki docenić można dopiero po lekturze artykułów, gdzie te same wyniki zaprezentowane są w stosownym kontekście i z właściwą dyskusją. Pozwalają one stwierdzić, że badania doktorantki dostarczają wyników ważnych dla spektroskopii ESR i NQR. Obliczone kształty linii rezonansowych wyraźnie uświadamiają ograniczony zakres stosowalności rachunku zaburzeń. Świadomość wpływu dynamiki centrów i ich dyfuzji na kształt sygnałów ESR i NQR jest istotna tak w badaniach układów biologicznych, jak i w bardziej ogólnym problemie „miękkiej materii”. Wysoko oceniam też badania dotyczące określania parametrów rozszczepienia w polu zerowym. Oprócz dowodów na niemożność uzyskania właściwych wyników metodami DFT i porównania efektywności różnych metod *ab initio*, wykonane badania uświadamiają znaczenie chwilowych deformacji kompleksu i wpływ kolejnych stref hydratacji na parametr rozszczepienia D. Jest to świadomość, która może być niezwykle przydatna w pracy doświadczalnej. Dlatego temat pracy doktorskiej oceniam jako ciekawy i ważny a uzyskane wyniki za wartościowe.

Podsumowując, stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Aleksandry Kubicy-Misztal, pomimo moich krytycznych uwag, odnoszących się głównie do strony edycyjnej, spełnia kryteria merytoryczne określone w art. 13. ust. 1. Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym i wnioskuję o dopuszczenie rozprawy doktorskiej do publicznej obrony.

Maria Augustyniak-Jabłokow