

Kraków, 10 kwietnia 2017.

Dr hab. Zenon Matuszak
Katedra Fizyki Medycznej i Biofizyki
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica,
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30,
e-mail: Zenon.Matuszak@fis.agh.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Aleksandry Kubicy-Misztal
z tytułem: "Electron Spin Resonance spectroscopy for transition
metal complexes in solution and ^2H Nuclear Magnetic Resonance
spectroscopy – line of theoretical analogies"

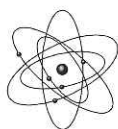
1. Uwagi ogólne. Charakterystyka pracy.

Praca doktorska mgr A. Kubicy-Misztal została wykonana na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Promotorem pracy jest dr hab. Danuta Kruk, Profesor Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Prof. D. Kruk jest uznanym specjalistą w dziedzinie relaksacji magnetycznej.

Praca doktorska P. A. Kubicy-Misztal opiera się o cykl 8 prac wieloautorskich (prace I do VIII, str. i, ii) oraz dwu dodatkowych osiągnięć (str. iii), które także zostały zaprezentowane w przedstawianej tezie. W każdym z wymienionych przypadków Autorka dokładnie udokumentowała osobisty wkład wniesiony w przygotowanie kolejnych publikacji. Prace były publikowane w bardzo dobrych czasopismach: Solid State Nuclear Magnetic Resonance (1 praca, IF= 2.25), Acta Physica Polonica A (1 praca, IF=1.0) oraz Journal of Chemical Physics (6 prac, IF= 2.3). Wszystkie publikacje, których treść jest używana w prezentowanej w rozprawie przeszły ostre specjalistyczne sito selekcyjne.

Przedstawione prace oraz rozprawa doktorska tworzą spójny tematycznie zbiór, właściwa rozprawa doktorska jest podsumowaniem i rozszerzeniem, niektórych spośród zagadnień omawianych w pracach I-VIII. Zorganizowana w ten sposób struktura pracy pozwala Autorce na umieszczenie w pracy rysunków i tabel, które były publikowane w/w czasopismach. Do każdej ilustracji dołączona jest odpowiednia deklaracja zezwalająca na publikację (List of Figures, str. 103-106, List of Tables, str. 107-108, pokazano także reprinty odpowiednich licencji (str.109-112).

Ze względu na fakt, że publikacje (od I do VIII) zamieszczone jako podstawa rozprawy są pracami wieloautorskimi (odpowiednio: I- 6,II-6,III-5,IV-6,V-4,VI-6,VII-10,VIII-5 autorów) a wyniki opisane w przytoczonych pracach stanowią jej rdzeń i są dyskutowane w pracy,



obowiązkiem Recenzenta było dokładniejsze przyjrzenie się roli Doktorantki, jej udziału w realizacji wymienionych prac.

Każda z prac (strony i, ii) ma opisany wkład Autorki w jej realizację. Na podstawie analizy poszczególnych oświadczeń stwierdzam, że wkłady Doktorantki są znaczące dla całości wymienionych prac, w niektórych przypadkach decydują o istocie pracy i co jest ważne, warte podkreślenia, wkład Autorki w poszczególne prace jest jednorodny tematycznie, obejmuje zagadnienia symulacji i analizy widm ESR, czasów relaksacji ^1H , obliczenia kwantowo-mechaniczne parametrów hamiltonianu spinowego itd., czyli wybrane problemy teoretyczne związane ze spektroskopią rezonansów magnetycznych.

W świetle dokonanej przeze mnie analizy wkładu Doktorantki w powstanie poszczególnych prac (od I do VIII), mogę stwierdzić, że rola Autorki w powstaniu prac jest znacząca i spójna. Pani mgr A. Kubica-Misztal posiada wiedzę i umiejętności specjalistyczne i co dodatkowo istotne wykazała się umiejętnością prowadzenia samodzielnej pracy naukowej w dużym zespole badawczym. Potwierdzeniem tych umiejętności jest przedstawiona rozprawa doktorska, której treść odzwierciedla i podsumowuje spójny wkład Autorki w powstanie i realizację prac publikowanych w ciągu wielu lat.

2. Organizacja pracy

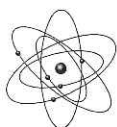
Praca jest napisana w języku angielskim. Zasadniczą część pracy stanowi sześć rozdziałów, cztery dodatki oraz bibliografia (90 pozycji). Tekst podstawowy liczy w sumie 109 numerowanych stron (numeracja arabska). Pracę rozpoczyna rozdział Abstract, który zarysowuje tematykę podejmowaną w kolejnych rozdziałach rozprawy, kończy Podsumowanie (Summary, str. 67-69).

Praca doktorska Pani A. Kubicy-Misztal jest starannie zredagowana, w logiczny sposób przedstawia kolejne partie omawianego materiału. Praca zwiera nie tylko analizę problemów przedstawionych w wspomnianych wyżej artykułach ale także pewne nowe wyniki obliczeń, uzupełniające i zgodne z zaplanowaną logiką rozprawy.

Praca podejmuje szeroko pojętą tematykę teorii relaksacji w układach spinowych i stanowi systematyczny wykład metod i sposobów ich użycia w celu symulacji widm rezonansów magnetycznych w rozmaitych warunkach, gdy relaksacja, a zatem i kształt linii rezonansowych jest uwarunkowany różnymi typami rodzajami oddziaływań magnetycznych wewnątrz układu spinów a oddziaływanie te są modulowane stochastycznie na skutek oddziaływania z rezerwuarem ciepła (siecią). Rozważane są procesy relaksacyjne w układach ciekłych (procesy brownowskie, typu Markowa).

3. Szczegółowa analiza rozprawy. Omówienie kolejnych rozdziałów.

Roz.1. Rozdział pierwszy i drugi stanowią wprowadzenie do tematyki pracy. W rozdziale 1-szym (str. 3-9) Autorka omawia problematykę oddziaływań spinowych uwzględnianych w budowie hamiltonianu



spinowego (HS) (HS- Spin Hamiltonian), podstawowego narzędzia analizy widm EPR/ESR (Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego/ Spinowego). Opisano postać podstawowych składników HS: zeemanowski (H_Z), nadsubtelny (H_{HF}) oraz rozszczepienia w polu zerowym (H_{ZFS}). Ten ostatni wkład H_{ZFS} omówiony został bardziej szczegółowo ze względu na wiodącą rolę problematyki rozszczepienia w polu zerowym ZFS (ZFS - Zero Field Splitting) w prezentowanej rozprawie (Roz. 3.3, Roz. 4,5,6). Autorka wprowadziła niezbędne formuły, używane w dalszej części pracy: reprezentację hamiltonianu H_{ZFS} w języku tensorów sferycznych, odpowiednie formuły transformacyjne pomiędzy układami współrzędnych (macierze Wignera), podział ZFS na część statyczną (permanent) zanikająca w przypadku układów w wysokiej symetrii oraz przejściową (transient), zawsze obecną. Podział taki jest przydatny w zrozumieniu relaksacji kompleksów paramagnetycznych w roztworach; tematyka ta jest przedmiotem innych części pracy.

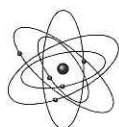
Uwagi:

*) Nieścisłość : Zdanie (str.3) "Transition metal ions are characterized by electron spin quantum number ranging between $S=1$ (Ni) and $7/2$ (Gd)"

Autorka jak sądzę miała na myśli spiny elektronowe tylko dwu rodzajów jonów rozważanych w pracy, gdyż zasadniczo dla metali przejściowych wartość spinu elektronowego zmienia się od $S=0$ do $S=7/2$?

*) Spiny jądrowe są oznaczane w pracy literą P (str. 4) zarówno dla spinu jąder azotu, jak też innych w miejsce używanej zwyczajowo litery I. Podobna uwaga odnosi się do oznaczeń Principal Axis System (PAS) tensora D nie (P) bo się myli z P jako oznaczeniem spinu jądra, może lepiej użyć pełnego PAS zamiast P. Można prosić o wyjaśnienie takiego wyboru?

Roz.2. Rozdział drugi (str.11-19) wprowadza czytelnika w ogólną teorię relaksacji w układach spinowych. Wprowadzono kolejno pojęcia podstawowe dla współczesnego ujęcia teorii relaksacji spinowej: operator gęstości, równanie ewolucji dla operatora gęstości (master equation) w pracy zwane reprezentacją w przestrzeni Hilberta (Hilbert space), równanie superoperatorowe Liouville-von Neumanna (LvN), przejście do układu wirującego (reprezentacji oddziaływania). Omówiono zarówno ujęcie relaksacji magnetycznej bazujące na teorii zaburzeń zależnych od czasu i znane jako teoria Redfielda lub WBR (Wangsness-Bloch-Redfield) (Roz.2.2), jak też oparte na ogólniejszym podejście tzw. Stochastyczne Równaniu Liouville'a (SLE) (SLE-Stochastic Liouville Equation), w którym używana jest superoperatorowa postać równania LvN, a którego zastosowanie nie jest ograniczone warunkami stosowalności teorii zaburzeń (spełnienie tzw. warunku Redfielda, gdy relaksacja jest powolniejsza aniżeli ruch ją wywołujący (str.15).



W paragrafie 2.4 (str.17) zdefiniowano ogólne wyrażenie na postać linii widmowej EPR w języku SLE wraz z postaciami elementów macierzowych odpowiednich superoperatorów reprezentujących poszczególne wkłady do całkowitego superoperatora odpowiedzialnego za zjawisko EPR, w pracy oznaczonego jako M_{ESR} (str.17). Na str.18 i 19 przytoczono także ogólne uzyskane z użyciem twierdzenia Wignera-Eckarta, formuły dla elementów macierzowych superoperatorów, L_Z , L_{ZFS} oraz superoperatorów reprezentujących sieć, odpowiednio procesy reorientacji (L_R) i wibracji (L_D). Przedyskutowano krótko zakres stosowalności teorii perturbacji. Oba omówione w Roz. 2 podejścia do teorii relaksacji paramagnetycznej są wykorzystywane dyskutowane i porównywane na wybranych przykładach pochodzących z publikacji włączonych do rozprawy oraz na przykładach dodatkowych obliczeń przeprowadzonych przez Autorkę.

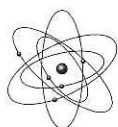
Omawiane rozdziały są napisane poprawnie, zwięzłe i zrozumiałe, prezentowane ujęcie problematyki zgodne ze współczesnymi standardami, oparte jest na cytowanej w rozdziałach literaturze, której część stanowią prace jednego ze współautorów cyklu publikacji (J. Kowalewski). Rozbudowany Roz.2 mógłby służyć jako wprowadzenie dydaktyczne do zaawansowanego kursu teorii relaksacji magnetycznej. Aparat teoretyczny omówiony w tym rozdziale jest stosowany w dalszych częściach pracy, w których dyskutowane są przykłady pokazujące użyteczność wprowadzonych formalizmów.

Uwagi: Inne formalizmy teoretyczne używane w teorii relaksacji magnetycznej nie są omawiane np. techniki funkcji Greena, nierównowagowych operatorów statystycznych (Zubarijew) itd., najprawdopodobniej ze względu na fakt, że formalizmy te nie były przez Autorkę używane w prowadzonych symulacjach, mają one znaczenie bardziej ogólnoteoretyczne. Prosiłbym o komentarz do tego problemu.

Roz. 3.

Pierwszym z takich przykładów jest omówiony w kolejnym rozdziale (Roz.3.1, str. 21-29) jest opis kształtu linii ESR rodnika nitroksylowego (RN) w roztworze, z zastosowaniem obu podejść opisanych w Roz.2 pracy: podejścia perturbacyjnego (Redfield) oraz SLE. Analizowano widma RN ^{15}N ($I=1/2$) i ^{14}N ($I=1$). W przypadku RN relaksacja jest zdominowana przez część anizotropową skalarnego oddziaływania nadsubtelnego (hamiltonian zaburzenia).

W Roz.3.1 omówione są szczegóły rachunków: formy użytych hamiltonianów, funkcja gęstości spektralnej (model ruchu typu izotropowego ruchu koziółkującego (isotropic molecular tumbling), formy wyrażen na szybkości relaksacji itd. Pokazano wyniki porównujące podejście perturbacyjne oraz SLE do symulacji widm ESR analizowanych rodników (postacie widm dla różnych funkcji



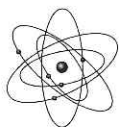
czasów korelacji rotacyjnej). Rezultatem obliczeń jest **ważny wniosek** (Rys.3.1 i 3.2, str., 26,27) pokazujący załamanie się użyteczności podejścia perturbacyjnego Redfielda. Graniczny czas korelacji rotacyjnej, $\tau_R \approx 2.8 \times 10^{-9}$ s. Linia widmowa ESR RN nie może już być opisana superpozycją linii Lorentza i należy stosować pełną teorię SLE. Wniosek ten potwierdzono (praca VII) symulując widma rodnika nitroksylowego 4-oxoTEMPO- d_{16} - ^{14}N (^{15}N). Efekt pokazują wyniki opisane w pracy (Rys.3.3, 3.4 i Tabela 3.1, str.28,29). Symulacje zostały przeprowadzone z wykorzystaniem oprogramowania rozwiniętego w grupie prof. J. Freeda (www.acert.cornell.edu).

Uwagi redakcyjne : Składowe tensora oddziaływania nadsubtelnego opisane są albo w mT (str.26-27) albo w MHz (str.28-29). Rys. 3.1,3.2 zostały włączone do tezy jako nowe wyniki, recenzent nie odnalazł ich w pracach I-VIII. Symulacje widma ESR RN na Rys. 3.1, 3.2 w obszarze szybkich ruchów („fast motion”) prowadzono z użyciem pakietu EasySpin, S. Stoll, <http://www.easyspin.org/>, informacja z pracy VII), czy też z użyciem pakietu wykorzystującego podejście SLE?

Prezentowane podejście rozszerzono na układy o spinie 7/2 badając perturbacyjnie wpływ relaksacji wywołanej Rozszczepieniem w Polu Zerowym ZFS. Elementy macierzowe układu $H_0 = H_Z + H^{(S)}_{ZFS}$ są podane w Dodatku A, str.81-82. Zastosowano obie metody symulacji kształtu linii ESR, metodą perturbacyjną i SLE, określając zakres ich stosowności i porównując wyniki (Rys.3.5, str. 31, przypadek szybkiej rotacji). Konkluzje mają podobny charakter, podejście perturbacyjne można stosować, gdy spełniony jest warunek Redfielda, iloczyn częstości ruchów i czasów korelacji i dla obu części ZFS powinien być mniejszy od jedności.

Problemem wpływu ZFS na procesy relaksacyjne (kształt linii ESR) dla układów spinowych jest poświęcony podrozdział następny 3.3. Badano wpływ członów perturbacyjnych 4-rzędu, istotnych szczególnie, gdy wartość spinu elektronowego przekracza 2. Procedurę zastosowano do układu o spinie $S=7/2$. Wymaga ona złożonych rachunków albowiem H_{ZFS} jest opisywany tensorem sferycznym rzędu 4-tego. Elementy macierzowe opisano w Dodatku B, str. 83-89. Stwierdzono silny wpływ (rozważano przypadek bardzo powolnej rotacji) na kształt linii rezonansowej (Rys.3.6,3.7, str.33) i przypisano ten fakt wpływowi członów 4-tego rzędu na układ poziomów energetycznych spinu, fakt ten zilustrowano na Rys.3.8-3.10.

Dyskutowany rozdział pokazuje w bardzo poglądowy sposób ograniczenia teorii perturbacyjnej w interpretacji widm ESR. Fakt, że należy być ostrożnym i sprawdzać założenia stosowności formalizmu, został pokazany na załączonych rysunkach rezultatów symulacji układów o spinie 7/2 (Rys. 3.6,3.7). Wykresy te zostały

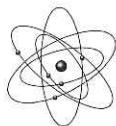


specjalnie dołączone do pracy (anonasowane jako „new tasks” na stronie iii) i nie były wcześniej były zamieszczone w publikacjach I-VIII cytowanych na początku pracy.

Wyniki pokazane w Roz.3. są istotne z merytorycznego punktu widzenia, pokazują bowiem na dobranych przykładach, że teoria relaksacji magnetycznej w uproszczonej formie, a ta często bywa stosowana do analizy różnych układów bez sprawdzenia zakresu jej stosowalności, ze względu na relatywną prostotę obliczeniową, w porównaniu do pełnej teorii SLE oraz istniejące oprogramowanie posiada istotne ograniczenia, które muszą być brane pod uwagę, jeżeli wyniki mają być prawidłowo interpretowane. Opisane rezultaty stanowią ważny dorobek pracy.

Roz. 4. W Roz. 4. Autorka podejmuje problem obliczeń wartości wielkości Rozszczepienia w Polu Zerowym ZFS metodami chemii kwantowej. Omawia rezultaty obliczeń wartości ZFS dla serii kompleksów kompleksów Ni(II) ($S=1$). Rezultaty są opisane w tezie oraz w pracy V. Praca VIII z listy (str. ii), która jest poświęcona obliczeniom ZFS dla kompleksów Gd(III) i używająca podobnych metod obliczeniowych nie jest dyskutowana w tekście prezentowanej tezy ale stanowi także wkład Autorki w rozwiązywanie problemu obliczeń ZFS. Pani A. Kubica-Misztal jest współautorem pracy VIII.

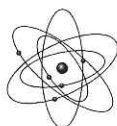
Uwagi wstępne Recenzenta: Kwantowo-mechaniczne obliczenia parametrów efektywnych hamiltonianów spinowych (SH), używających pojęcia spinu efektywnego (fikcyjnego) mają długą historię ze względu na rolę jako odgrywają rezonanse magnetyczne w nowoczesnej fizykochemii, biofizyce molekularnej oraz z powodu trudności opisu zjawiska EPR z pozycji teorii podstawowej. Hamiltonian spinowy dobrze parametryzuje eksperyment EPR. W schemacie używającym hamiltonianu spinowego człony spinowe są poprzedzane współczynnikami, efektywnymi tensorami parametryzującymi wewnątrz-stanową energetykę, i które są włączane w orbitalną część funkcji falowej. ZFS parametryzuje oddziaływanie, które znosi degenerację $2S+1$ składowych multipletu spinowego z całkowitym spinem S (rozszczepienia o energii, $0-25\text{ cm}^{-1}$). Człon H_{ZFS} w hamiltonianie spinowym jest charakterystyczny dla układów z więcej aniżeli jednym niesparowanym elektronem ($2S+1$ podpoziomów), np. dla wielu jonów metali przejściowych, ze stanem podstawowym o multiplikatywności $S>1/2$, dla związków organicznych, są to stany trypletowe ($S=1$). Jest dodawany do członu zeemanowskiego H_Z z formalnego punktu widzenia H_{ZFS} ma wygląd oddziaływania spin-spin tzn. jest dwuliniowy w spinie efektywnym S . Należy wspomnieć, że obliczenia parametrów rezonansów magnetycznych z pierwszych zasad z jednej strony wzmacniają użyteczność technik rezonansowych wypadkach, gdy interpretacja empiryczna okazuje się niewystarczająca, z drugiej, ze względu na swoją specyfikę, obliczenia parametrów widm NMR i EPR odgrywają rolę w rozwoju i zastosowaniach tworzonych technik teoretycznych dla potrzeb obliczeń własności molekularnych w



ogóle. Obliczenia kwantowo-mechaniczne wzmacniają ilość informacji, które może być uzyskane z analizy widm, moc analityczną i interpretacyjną danego rodzaju spektroskopii. Jak sądzę (ZM), motywy te kierowały także uwagę Autorki (także współautorów prac) na problem obliczeń parametrów ZFS kompleksów niklu(II), następnie kompleksów Gd(III). Dodać można także komentarz o ważności tego typu badań dla biologii: enzymy niklowe i inne metaloorganiczne oraz środki kontrastowe dla potrzeb obrazowania magnetyczno-rezonansowego MRI (MRI-Magnetic Resonance Imaging). Powszechnie wiadomo, że kompleksy Gd(III), także te, które są badane w pracy VIII, są powszechnie stosowanymi środkami kontrastowymi w badaniach MRI. Badania omawiane w Roz. 4, stanowią część istotnej tematyki znanej jako Paramagnetyczne Wzmocnienie Relaksacji PRE (PRE-Paramagnetic Relaxation Enhancement). Dodatkowo zainteresowanie obliczeniami ZFS wzrosło w związku z rozwojem problematyki magnesów molekularnych. Należy podkreślić, że obliczenia ZFS są nietrywialne z teoretycznego punktu widzenia ze względu na fakt, że do określenia całkowitej wartości ZFS niezbędne jest wyliczenie udziału dwu składowych oddziaływania: spin-orbita (SO- Spin Orbit Coupling) i spin-spin (SSC-Spin-Spin Coupling). Są to oddziaływania włączające elementy macierzowe operatorów dwu-elektronowych zależnych od spinu (niediagonalizowalnych w całkowitym spinie), zatem angażujących włączenie wielu różnych stanów spinowych w obliczenia, a obliczane całki są naprawdę skomplikowane. Ogólnie mówiąc, o ile obliczenia kwantowo-mechaniczne parametrów spektroskopowych widm EPR, tensora g, stałych struktury nadsubtelnej HFC (HFC - Hyperfine Constants) osiągnęły stosunkowo wysoki stopień zaawansowania, ZFS okazało się parametrem trudnym do modelowania metodami chemii kwantowej.

W prezentowanej pracy obliczenia wartości ZFS przeprowadzono z użyciem programu ORCA (wersja 3.0.01, <https://orcaforum.cec.mpg.de/>, prof. F. Neese, obecnie dostępna jest wersja 4.00), który służy do obliczeń metodami ab initio, funkcjonałów gęstości DFT (Density Functional Theory) oraz pół-empirycznymi SCF-MO (Self Consistent Field - Molecular Orbitals) i jest standardem obliczeniowym w dyskutowanej dziedzinie. Parametry obliczane z użyciem tego oprogramowania są np. importowane do programów obliczeniowych symulujących widma rezonansów magnetycznych np. Easy Spin. W pracy obliczano udział obydwu składowych H_{ZFS} : SO i SSC.

Na początku rozdziału Autorka wprowadza krótko Czytelnika w podstawowe reguły obliczeniowe chemii kwantowej, przybliżenie Borna-Oppenheimera, cząstek niezależnych (wyznaczniki Slatera), równania Hartree-Focka (HF) oraz sposoby uwzględnienia korelacji elektronowych CI (CI-Configuration Interaction), które z kolei prowadzą do różnych metod przybliżonych między innymi takimi jak te właśnie zostały użyte w

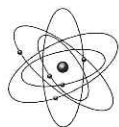


obliczeniach prezentowanych w pracy (wymienione powyżej) i w pracach wspomnianych we Wstępie (pozycje V,VIII).

Metody użyte w pracach V,VIII (praca doktorska omawia wyniki tylko dla kompleksów Ni(II): są oparte zarówno na obliczeniach bazujących na koncepcji funkcji falowej typu MCSCF (Multi-Configurational SCF) (CASSCF- Complete Active Space Self Consistent Field, NEVPT2-N-Electron Valence State Perturbation Theory), jak też z użyciem teorii funkcjonału gęstości DFT. Ogólną metodologię z wyszczególnieniem metod MCSCF i DFT a także użytych baz funkcyjnych schematycznie pokazano na Rys.4.2 (str.42). W przypadku metod MCSCF testowano różne przestrzenie aktywnych orbitali: typu 8(20) elektronów i 11 orbitali, w przypadku obliczeń z użyciem DFT, rozmaite zbiory baz (np. TZVP,Def2-TZVPP,Def2-TZVP itd.) i rodzajów funkcjonałów (B3LYP,BLYP,BPE0,PBE,B3P) wybierając na końcu czyste funkcjonały DFT (PBE,BYLP i BP80) oraz hybrydowe (B3LYP i B3P) z odpowiednimi bazami do końcowych obliczeń. Szczegóły są opisane na str.44,45 i w pracy V.

Przykłady stosowania pakietu ORCA podano w dodatkach: (1) Dodatek C (str.91): współrzędne kartezyjańskie kompleksów jednego z analizowanych kompleksów :Ni (II)- Ni(H₂O)₄F₂; (2) Dodatek D (str.93-99): format plików wejściowych i wyjściowych dla obliczeń NEVPT2 w bazie QZVP dla kompleksów Ni(H₂O)²⁺₆ (grupa punktowa T_h, analiza dla grupy S₆) oraz Ni(H₂O)₄F₂ (grupa punktowa D_{4h}) a także kod Matlaba obliczający wartości składowych ZFS, SOC i SSC. Dodatkowo stosując podobne metody. obliczano wartość ZFS dla pięcio-koordynowanego kompleksu Ni(iPrtaen)X₂ (X=Cl, Br, NCS). Dla wszystkich kompleksów przeprowadzono obliczenia SOC,SSC, wartości członu aksjalnego ZFS D oraz rombowego E (pokazano wartości stosunku E/D) , schematy poziomów energii stanów singletowych i trypletowych dla rozważanych kompleksów. Wyniki umieszczono w serii Tabel i Rysunków (Tab. 4.1- 4.9, rys. 4.5-4.12, str.45-55).

Geometrię kompleksów optymalizowano z użyciem DFT lub metodami dynamiki molekularnej (MD-Molecular Dynamics, metoda Carr-Parinello). W przypadku hydroksykompleksu Ni(H₂O)²⁺₆ dodatkowo pokazano wpływ hydratacji (pierwszej i drugiej strefy koordynacyjnej) na wartości energii stanu podstawowego (Tab.4.6), wartość współczynnika D i stosunku E/D (Tab. 4.7); na rozkład poziomów energii oraz wartość stałej sprzężenia SO (Rys.4.9) a także związany z tym wpływ geometrii kompleksu na wartość współczynnika D obliczanego różnymi metodami (Rys.4.10). Wyniki obliczeń wykazują znaczne zróżnicowanie i można się pokusić o generalny wniosek z obliczeń wartości ZFS : o ile metody ab-initio prowadzą do stosunkowo rozsądnych wyników, porównywalnych z rezultatami doświadczalnymi, to metody oparte o DFT w obecnej formie nie prowadzą do wiarygodnych rezultatów (Tab.4.8,4.9 , Rys.4.12). Dzieje się tak nawet w

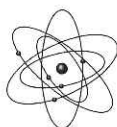


przypadku „stosunkowo łatwego jonu Ni(II)”, jak określają problem autorzy w pracy V. Jest to istotny rezultat, potwierdzający wyniki innych autorów testujących skuteczność metod obliczeniowych chemii kwantowej w zastosowaniu do obliczeń wartości ZFS dla innych rodzajów jonów. Wniosek potwierdza, że stan obecny chemii kwantowej raczej nie pozwala na precyzyjne przewidywanie wartości ZFS a procedury obliczeniowe należy raczej traktować jako formę eksperymentu numerycznego. Problem pozostaje ważny, a praca V została uznana za istotny wkład w problematykę obliczeń wartości ZFS, rezultatem są liczne jej cytowania, została jak dotąd zacytowana 8 razy (Web of Science, stan na marzec 2017 rok).

Roz. 5. Rozdział (str.57-60) jest próbą opisu relaksacji (widm ESR) pod wpływem ZFS dla dwu różnych modeli ruchu reorientacyjnego, dyfuzji swobodnej (free diffusion) i dyfuzji skokowej (jump diffusion)(Rys.5.1). Wymulowano widma ESR dla układu o spinie $S=7/2$ z użyciem podejścia opartego na SLE dla tej samej wartości pola zeemanowskiego $B_0=0.34$ T oraz określonych wartości części przejściowej (D_T) oraz statycznej (D_S) rozszczepienia w polu zerowym (ZFS). W obu przypadkach stwierdzono bardzo wyraźne zróżnicowanie kształtu widm ESR, silną wrażliwość kształtu widma na stosowany model ruchu, dyfuzji swobodnej i skokowej (Rys.5.2, 5.3, str. 59) dla D_T oraz D_S (Rys. 5.4,5.5, str. 60). Zmiany kształtu widma zaznaczały się silnie dla dłuższych czasów korelacji τ (założono rotację swobodną).

Roz.6. Konsekwencja rozważań przedstawionych w Roz. 5 jest Roz.6, w którym Autorka podejmuje problem rozszerzenia zastosowania teorii SLE na obszar Jądrowego Rezonansu Kwadrupolowego (NQR – Nuclear Quadrupole Resonance), występującego dla jąder o spinie $I \geq 1$. Rezonans ten jest w przypadku jąder deuteru ($^2\text{HNQR}$) unikalną techniką w badaniu procesów dynamiki molekularnej. Z dwu powodów, względnie łatwego deuterowania wielu substancji oraz faktu, że relaksacja jest tym przypadku zdominowana przez oddziaływanie jednospinowe, kwadrupolowe. Szczególnie interesujący badawczo, także dla biologii, jest obszar ruchów pośrednich, pomiędzy ruchami szybkimi (fast motion) i obszarem ruchów powolnych sztywnym (rigid limit – dublet Pake’a). Dla ruchów szybkich i dla przypadku ruchu powolnego, teoria perturbacyjna dobrze się sprawdza a linie rezonansowe są lorentzowskie. Obszar ruchów pośrednich nie podlega warunkom stosowalności teorii zaburzeń i do analizy widm NQR powinna być użyta pełna teoria oparta o SLE, która z kolei wymaga właściwego postawienia problemu SLE dla warunków NQR.

Rozdział zaczyna się krótkim wprowadzaniem do NQR, wprowadzony zostaje hamiltonian NQR (str.61). Podkreślone zostają formalne (matematyczne) analogie pomiędzy ZFS i oddziaływaniem kwadrupolowym (wyszczególnienie różnic i podobieństw pomiędzy ESR jonów metali przejściowych a NQR podano w Tabeli 6.1 (str. 66). Pomimo różnic w fizycznym pochodzeniu zjawisk, źródłem ZFS jest



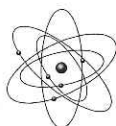
magnetyczne oddziaływanie skalarne, natomiast NQR ma pochodzenie elektrostatyczne, formalne opisy matematyczne są podobne dla obu zjawisk. Następnie sformułowana została teoria obliczenia kształtu linii NQR z pomocą formalizmu SLE, mającego zastosowanie w obszarze niestosowalności teorii zaburzeń (zbyt długi czas korelacji). Zastosowania podejścia SLE zilustrowano na kilku przykładach, (Rys. 6.1, 6.2, 6.3, str. 64, 65), podstawą była praca II). Pokazano efektywność metody SLE w obliczaniu zmian kształtu linii $^2\text{HNQR}$, wpływ zmiennych czasów korelacji na kształt widma NQR; przejście od linii Lorentza do dubletu Pake'a (Rys.6.1), oraz wrażliwość kształtu linii NQR na sposób ruchu (dyfuzja swobodna i skokowa), dla różnych czasów korelacji (Rys.6.2, 6.3).

Pracę kończy krótkie i bardzo treściwe podsumowanie.

Uwagi: Miałbym prośbę o komentarz: Jak postrzega Pani problem rozkładu czasów relaksacji: od reżimu ruchów szybkich do powolnych. Pytanie o fizykę dynamiki heterogenicznej i jej związek z niestosowalnością teorii perturbacyjnej, która faktycznie często bywa nadużywana w interpretacji widm (uwaga na str.68).

Merytoryczna ocena całości rozprawy (dorobku).

1. Praca i opis rezultatów ma charakter techniczny, pokazany jest aparat teoretyczny, jego skuteczność a także ograniczenia w stosowaniu do określonych warunków. Przykłady zostały dobrane starannie i dobrze ilustrują tezy sygnalizowane już w tytule pracy. Podsumowując, Autorka wykonała szereg symulacji i obliczeń w sposób przemyślany i systematyczny. Uważam, że jest to bardzo cenny wkład do ogólnej metodologii symulacji kształtu linii rezonansów magnetycznych. Pewien niedosyt budzi brak oceny przedstawionych wyników na tle wcześniejszych dokonań (częściowo zrobiono to w pracach od I do VIII) co utrudnia ocenę nowatorstwa pokazanych rezultatów i wymusza na recenzencie studia nad stanem obecnym omawianych zagadnień (skutecznie).
2. Autorka, Pani Aleksandra-Kubica Misztal wykazała się bardzo dobrym zrozumieniem aparatu teoretycznego oraz opanowaniem warsztatu symulacyjnego niezbędnego do efektywnej pracy w dziedzinie relaksacji paramagnetycznej, zarówno w obszarze spektroskopii ESR, jak też NMR/NQR oraz znaczna biegłością w obliczeniach kwantowo-mechanicznych parametrów hamiltonianu spinowego z uwzględnieniem trudnego problemu ZFS.
3. Autorka, jest to wniosek z analizy treści recenzowanej rozprawy, a także z oświadczeń o wkładzie i charakterze wkładu pracy w publikowane artykuły, posiada obecnie bardzo pożądaną cechę, jaką jest umiejętność prowadzenia samodzielnych badań w ramach dużego zespołu badawczego.

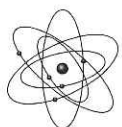


4. Chciałbym podkreślić jeszcze jedną zaletę pracy, posiada ona także walory dydaktyczne, omówiona teoria oraz dyskutowane przykłady, po odpowiednim rozbudowaniu dostarczają w miarę kompletnego obrazu poczyniń jakie powinny być zrobione w celu wykonania pełnej analizy procesów relaksacji, zatem do uzyskania pełnych kwalifikacji do pracy naukowych w danej dyscyplinie. Przytoczone pełne formuły postać plików wejściowych dla symulacji w programie ORCA stanowią doskonały przewodnik dla Czytelnika, chcącego podjąć poważne próby w dziedzinie symulacji widm rezonansów ESR czy NQR. Swoją drogą złożona postać wyrażen może ewentualnego kandydata na początku nieco deprimować i odstraszać.
5. Tematyka poruszona w pracy ma bardzo szeroki zakres. Widoczna jest postępująca specjalizacja Autorki, obejmowanie coraz szerszego zakresu zagadnień, których znajomość jest niezbędna do podejmowania w pełni samodzielnej pracy naukowej w uprawianej dziedzinie.
6. Rozprawa zawiera nowe i cenne wyniki naukowe. Do najważniejszych zaliczyłbym: wykorzystanie analogii pomiędzy ZFS oraz oddziaływaniem kwadrupolowym (NQR), podjęcie trudnego problemu obliczeń kwantowo-mechanicznych ZFS oraz uwrażliwienie czytelnika (badacza) na zakres stosowalności teorii perturbacyjnych w analizie widm ESR/NQR i konieczność użycia bardziej złożonych teorii np. SLE.
7. Poprawność metodyki i ocenę faktu, że wyniki są naprawdę interesujące dokonano już na etapie akceptacji prac do renomowanych czasopism. Dodatkowym atutem jest niewątpliwe odbiór opublikowanych prac, ich recepcja przez społeczność naukową, prace są cytowane 20 razy (wg. Web of Science, marzec 2017).

Uwagi:

Nie mam większych zastrzeżeń do tekstu i organizacji pracy, język jest może zbyt uproszczony, techniczny, co czyni pracę miejscami trudną w odbiorze i wymaga przygotowanego i bardzo uważnego czytelnika. Strona publikacyjna pracy jest bez zarzutu, Praca jest bardzo dobrze zredagowana, uchybienia edytorskie są niewielkie i przytoczone w recenzji tylko dla ilustracji.

Chętnie widziałbym więcej dyskusji podstaw fizycznych omawianych problemów, szerszej dyskusji ogólnej problemu relaksacji, ale na podstawie lektury, zgadzam się, że nie było to celem zasadniczym



pracy. Miała ona przede wszystkim charakter metodyczny i podsumowujący dokonania Autorki.

Załączone uwagi dotyczą raczej pożądaných komentarzy, które umieściłem w tekście recenzji i dotyczą one szczegółów prezentowanej metodyki. Nie wpływają one na końcową bardzo dobrą ocenę pracy.

Wniosek końcowy: W opinii Recenzenta, spełnia ona i przekracza wymagania stawiane ustawowo rozprawom doktorskim (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r o stopniach i tytule naukowym., Dz.U. z 2003 roku, nr 65., poz.595 z późniejszymi zmianami), wnioskuję zatem o dopuszczenie Pani mgr Aleksandry-Kubica Misztal do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy.

Podsumowując uważam, że praca doktorska Pani mgr Aleksandry Kubicy-Misztal zasługuje na wyróżnienie.

Uzasadnieniem wniosku są wartościowe oryginalne wyniki uzyskane w pracach I do VIII, ich odbiór przez środowisko naukowe (liczne cytowania) oraz wykazane przez Autorkę w przedstawionej rozprawie, w której omawia szeroki zakres problemów z zakresu relaksacji magnetycznej, kompetencje naukowe znacznie przekraczające wymagania stawiane zwyczajowo i ustawowo pracom doktorskim.

A. Huttenlocher

