

Kraków, 14 listopada 2019 r.

Dr hab. Barbara Blicharska, prof. UJ

Instytut Fizyki UJ, Kraków

## Recenzja

rozprawy habilitacyjnej i dorobku naukowego

dr Anety WOŹNIAK-BRASZAK

### 1. Ocena osiągnięcia naukowego pod tytułem:

„Technika NMR poza rezonansem jako metoda do badania wolnych ruchów molekularnych w układach homo- i heterojądrowych”

Dr Aneta Woźniak-Braszak dyplom magistra fizyki uzyskała w 1990 r. na Wydziale Matematyki i Fizyki Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu na podstawie rozprawy magisterskiej pt. „Magnetyczny rezonans jądrowy a struktura i dynamika molekularna w krystalicznych modelach błon lipidowych na przykładzie chlorków alkiloamoniowych  $C_9H_{19}ND_3Cl$  i  $C_{11}H_{23}ND_3Cl$ ”, której promotorem był prof. dr hab. Stefan Jurga.

Tytuł doktora fizyki uzyskała w 2005 r. na Wydziale Fizyki UAM na podstawie rozprawy doktorskiej pt. „Badania procesów relaksacyjnych w mieszaninach poli(naftalenian etylenu) – poliwęglan”, której promotorem był prof. dr hab. Kazimierz Jurga.

Podstawę przedstawionej rozprawy habilitacyjnej dr Anety Woźniak-Braszak stanowi 7 prac opublikowanych w latach 2011-2017, w tym dwie prace samodzielne i cztery prace jako „pierwszego autora” z jej udziałem wynoszącym 70% i 80%. Dotyczą one badań strukturalnych i dynamiki molekularnej metodami relaksacyjnymi NMR ciał stałych, w szczególności techniką NMR poza rezonansem w układzie wirującym. Technika ta, znana od lat 60-tych ubiegłego wieku, a zapoczątkowana teoretycznymi pracami Alfreda Redfielda pozwala, na podstawie zgodności danych z

eksperymentu z wyliczeniami teoretycznymi, na oszacowanie funkcji gęstości spektralnej i innych parametrów dynamiki molekularnej m.in. czasów korelacji wolnych ruchów w zakresie  $10^{-2}$ - $10^{-8}$  s .

Numeracja przedstawionych prac H1-H7 nie jest chronologiczna, kolejność ich oparta jest na stopniu rozwoju osiągnięcia habilitacyjnego, którym jest opis techniki NMR poza rezonansem jako metody badań wolnych ruchów molekularnych w układach homo- i heterojądrowych. Na str.10 swojego autoreferatu habilitantka umieściła Tabelę 1., zawierającą w pierwszej kolumnie zestawienie eksperymentów NMR zastosowanych w pracach uszeregowanych w w/w kolejności. Oczywiście wszystkie z nich zawierają metodę  $^1\text{H}$  NMR poza rezonansem uzupełnioną dodatkowo innymi metodami, i tak: pomiarami  $^1\text{H}$  NMR w rezonansie (prace H1,H3,H4), różnicową kalorymetrią skaningową DSC (prace H1,H2,H3), metodą fali ciągłej  $^1\text{H}$  NMR (praca H1), dynamiczną mechaniczną analizą termiczną DMTA (praca H3), pomiarami przy ciągłym nasyceniu fluorów (prace H4,H5,H6), NOE<sub>p</sub> (prace H5,H6,H7) i krótkim nasyceniem fluorów (praca H7). Kolumny 4 i 5 w tej tabeli dają także możliwość rozważenia innego podziału prac ze względu np. na zmierzone parametry dynamiki molekularnej albo rodzaj badanego materiału. Wtedy oczywiście inne byłoby spojrzenie na „materiał habilitacyjny”, jednakże myślę, że ambicją dla dobrego fizyka – eksperymentatora, a takim jest dr Aneta Woźniak-Braszak, jest opracowanie i przetestowanie takiej metody badań, która stanie się nowym narzędziem laboratoryjnym do otrzymywania cennych informacji o naturze świata, w którym żyjemy. Dlatego umieszczenie tego zestawienia we wstępie autoreferatu dr Anety Woźniak-Braszak uważam za bardzo dobry pomysł!

Tabela 1 ilustruje stopnie rozwoju i możliwości zastosowanej metody NMR poza rezonansem w badaniach materiałów polimerowych, nanokompozytów i żeli polimerowych, które znajdują coraz większe praktyczne zastosowanie. Cenną pomocą bowiem w wykorzystaniu tego potencjału jest dobre poznanie ich struktury i dynamiki molekularnej, stąd potrzeba opracowania zaawansowanych metod nowoczesnej fizyki. Przykładem tego jest praca H3 poświęcona badaniom żelowych soczewek kontaktowych, a jej wynikiem jest stwierdzenie, że w soczewkach używanych od 1 do 4 tygodni zmienia się stosunek ilości wody swobodnej do wody związanej względem soczewek nowych. Tutaj do interpretacji dynamiki molekularnej zastosowano teorię Lipari-Szabo, która zakłada, że szybkie ruchy molekularne dają się opisać za pomocą



parametru porządku i czasów korelacji. Zestawienie oszacowanych parametrów dla nowej i używanej soczewki (Tabela 4 w autoreferacie) pozwoliło na wyciągnięcie wniosku, że czas ich używania powinien być zgodny z zaleceniami producenta.

Zastosowanie techniki NMR poza rezonansem wiązało się jednak z pokonaniem kilku problemów natury technicznej. Są to: grzanie się próbki pod wpływem silnego pola magnetycznego wysokiej częstotliwości, ograniczone pasmo przenoszenia spektrometru i konieczność szybkiego przyłączania radioimpulsów dużej mocy o zbliżonej częstotliwości. W tym celu w laboratorium, kierowanym przez prof. dr hab. Kazimierza Jurę, zbudowano unikatową głowicę pomiarową, która daje możliwość zastosowania trzech, nieznacznie różniących się od siebie częstotliwości bez ich wzajemnej interferencji. Zawiera ona układ dwóch cewek oraz dwa przełączniki mocy wysokiej częstotliwości. Ta część aparatury ma kluczowe zadanie w eksperymentach NMR dla ciała stałego poza rezonansem.

Pozostałe cztery prace (H4, H5, H6 i H7). opisują zastosowanie metody NMR poza rezonansem do układów heterojądrowych w ciele stałym. Samodzielna praca H4 dr Anety Woźniak-Braszak zawiera teoretyczną analizę roli relaksacji skrośnej w układzie heterojądrowym (protony i jądra fluoru) i jej wpływu na dynamikę molekularną w ciele stałym w układzie laboratoryjnym. Z rozważań tym wynika, że jeśli w eksperymencie zastosowany zostanie długi impuls stale nasycający jądra fluoru, to doprowadzi on do znacznego uproszczenia wzorów teoretycznych. Pozwala to na porównanie ich z otrzymanymi wynikami doświadczalnymi i umożliwia wyliczenie czynnika NOE oraz czasów korelacji.

Przeprowadzone pomiary wykonane zostały dla częstotliwości rezonansu protonowego 30,2 MHz i rezonansu fluorowego 28,41 MHz dla kwasu 3(trifluoro-o-) benzoowego. Relaksacja wzajemna w układzie dipolowo sprzężonych jąder powoduje wielowykładnicze zmiany czasowe magnetyzacji i utrudnia interpretację stałych czasowych. Wykorzystując specjalnie w tym celu zaprojektowaną i zbudowaną, wspomnianą już wyżej, głowicę spektrometru przy zastosowaniu ciągłego nasycenia jąder fluorowych i jednoczesnym pobudzeniu oraz polaryzacji protonów otrzymywano jedno-eksponencjalne zmiany czasowe magnetyzacji, co pozwoliło wyznaczyć szybkości relaksacji skrośnej, zmierzyć czasy relaksacji spinowo-spinowej, współczynnik NOE i czasy korelacji w laboratoryjnym układzie współrzędnych.

W pracy H5 przedstawiona została dalsza metodologia badań układów heterojądrowych w ciałach stałych w wirującym układzie współrzędnych. Przy ciągłym nasyceniu fluorów zanik magnetyzacji w polu efektywnym był jednoeksponencjalny także i w guanidynie  $[\text{CNH}_2]_3^+\text{BF}_4^-(\text{GHBf}_4)$ . Na podstawie dyspersji szybkości relaksacji spin-sieć poza rezonansem oraz dyspersji efektu Overhausera  $\text{NOE}_p$  w wirującym układzie współrzędnych wyznaczony został dla tej substancji czas korelacji rzędu  $5,9 \cdot 10^{-7} \text{s}$ , co mogło zostać zweryfikowane i rzeczywiście jest zgodne z „literaturowymi” wynikami pomiarów, otrzymanymi przez innych autorów.

W dalszej pracy H6 opisana została metoda wyznaczania parametrów ruchów molekularnych z funkcji gęstości przy wykorzystaniu znanej już wcześniej z pracy H3 teorii Lipari-Szabo. Ostatnia praca H7, samodzielnego autorstwa dr Anety Woźniak-Braszak, opisuje eksperyment NMR poza rezonansem, w którym jądra fluorowe nasycane były w krótkim okresie czasu. Badaną substancją był stały 3(trifluoromethyl)benzoic acid. Bazując na danych eksperymentalnych dyspersji szybkości relaksacji spinowo-sieciowej protonów poza rezonansem, szybkości relaksacji jąder fluoru poza rezonansem wyznaczono współczynnik relaksacji skrośnej w układzie wirującym.

W autoreferacie dr Aneta Woźniak-Braszak przedstawia obszerny teoretyczny opis podstaw metody NMR poza rezonansem. Rozdział 4.3.1 autorka kończy wzorem na szybkość relaksacji spinowo-sieciowej w wirującym układzie współrzędnych dla małych kątów  $\Theta$ . Wynika z niego, że eksperymenty poza rezonansem można wykonywać albo przy stałym kącie  $\Theta$ , zmieniając częstość rezonansową i wartość amplitudy pola  $B_1$ , albo zmieniać kąt  $\Theta$  i stąd wyliczyć, niezależną od prędkości kątowej, wartość gęstości spektralnej. Rozdziały 4.3.2 i 4.3.3 przedstawiają opisy magnetycznej relaksacji jądrowej w układzie heterojądrowym w laboratoryjnym układzie współrzędnych, na końcu których podane są wzory na wzmocnienie Overhausera (wzór 11), a z nich wyliczyć można czasy korelacji oraz w układzie wirującym, gdzie podany jest wzór na szybkość relaksacji skrośnej.

Podrozdział 4.3.3.1 teoretycznie opisuje eksperyment NMR poza rezonansem z ciągłym nasyceniem fluorów. W wyniku dopasowania zależności teoretycznej do danych doświadczalnych uzyskanych na podstawie pomiarów amplitudy sygnału w funkcji trwania impulsu można wyliczyć szybkość relaksacji spin-sieć w wirującym układzie współrzędnych poza rezonansem i szybkość relaksacji skrośnej. W



następnym podrozdziale 4.3.3.2 podany jest wzór na jądrowy efekt Overhausera  $\text{NOE}_q$  w wirującym układzie współrzędnym, zaś w podrozdziale 4.3.3.3 opisano eksperyment NMR poza rezonansem z nasyceniem jader fluoru w krótkim czasie (praca H7). Autorka pokazuje tutaj zastosowaną zmodyfikowaną sekwencję impulsów i wylicza wzór na czasową zależność mierzonej w tym eksperymencie, amplitudy magnetyzacji.

Po tych podrozdziałach, w autoreferacie habilitantka umieszcza też dokładny opis i schemat głowicy, specjalnie zbudowanej i wykorzystywanej w eksperymentach NMR poza rezonansem.

Zastosowanie pól efektywnych do badania oddziaływań homo- i heterojądrowych to ostatni temat, który przedstawiony jest w autoreferacie dr Anety Woźniak-Braszak. Jest to omówienie prac H1-H7 z rysunkami ilustrującymi krzywe dyfuzji spinowej jako funkcji czasu mieszania i krzywe dyspersji szybkości relaksacji spin-sieć w wirującym układzie współrzędnym poza rezonansem dla dwóch różnych temperatur i dla różnych mieszanin. Zamieszczone tu tabele pokazują wartości parametrów dynamiki molekularnej, głównie czasy korelacji dla próbek badanych substancji.

**Kończąc przegląd tej części rozprawy habilitacyjnej stwierdzam, że osiągnięcie naukowe dr Anety Woźniak-Braszak w pełni znalazło potwierdzenie w prezentowanych pracach H1-H7 i w jej autoreferacie. Materiał naukowy zawarty w nich jest bardzo obszerny, dlatego nie sposób wyczerpująco przedyskutować mniej ważnych punktów na łamach tej recenzji. Jednakże metoda NMR w wirującym układzie współrzędnym poza rezonansem została przedstawiona przez habilitantkę wyczerpująco, zarówno od strony eksperymentalnej, jak i od strony teoretycznej. Cytowana w autoreferacie literatura w postaci 59 cytowań świadczy o solidnej wiedzy i bardzo dobrym rozeznaniu problemów dotyczących prezentowanej metody przez autorkę.**

## 2. Ocena istotnej aktywności naukowej

### Publikacje naukowe

Dr Aneta Woźniak-Braszak po uzyskaniu dyplomu magistra fizyki w 1990 roku i przed doktoratem w 2004 roku opublikowała 3 prace w czasopismach znajdujących się w bazie JCR. Jej liczba publikacji w okresie od 2005 do chwili obecnej w czasopismach z dobrym IF, wynosi już 22 prace. Razem, w tym okresie było ich 25, co oznacza że pojawiały się średnio po 1,7 publikacji rocznie. W 11-tu pracach szacowany udział habilitantki wynosił ponad 50%. Należy tu podkreślić, że są to prace zawierające wyniki eksperymentalne, wymagające wielu godzin spędzonych w laboratorium przy spektrometrze!

Dodatkowo habilitantka opublikowała 4 prace w polskich czasopismach nie posiadających współczynnika IF oraz jest współautorką podręcznika dla studentów oddanego do druku w Wydawnictwie UAM 2019.

Podsumowanie: Sumaryczny IF, według JCR, wynosi 51,116, zaś liczba cytowań (WoS) 83, bez auto-cytowań 35.

### Granty

Dr Aneta Woźniak-Braszak w latach 2001-2017 była wykonawcą 7 grantów (PCSS nr 140 i nr 242, KBN, grantów wydziałowych: proinnowacyjnego i dydaktycznego oraz grantu ZIBJ Dubna) oraz w latach 2017-2019 kierownikiem dwóch grantów Pełnomocnego Przedstawiciela RP w ZIBJ i Dyrekcji ZIBJ w Dubnej. Powyższe granty dotyczą badań materiałowych polimerów, materiałów biologicznych i innych, metodami NMR w ciałach stałych oraz rozpraszania neutronów SANS.

### Działalność konferencyjna

Jeśli chodzi o aktywność Dr Anety Woźniak-Braszak w prezentowaniu otrzymanych wyników swoich badań to jest ona znaczna, są to aż 32 referaty na konferencjach międzynarodowych i 36 referatów na konferencjach krajowych (razem 68 prezentacji), które udokumentowane zostały w materiałach konferencyjnych. Bez prezentacji uczestniczyła także w 8 konferencjach krajowych. Ponadto habilitantka wygłosiła 6 wykładów zaproszonych na konferencjach tematycznych w Politechnice Poznańskiej i Uniwersytecie Techniczno-Przyrodniczym w Bydgoszczy oraz na



zagranicznych wizytach naukowych w ZIBJ w Dubnej (Rosja) i North Carolina State University (USA).

#### Współpraca naukowa

W ramach współpracy międzynarodowej dr Aneta Woźniak-Braszak utrzymuje kontakty naukowe z Uniwersytetem w Pretorii (Afryka Południowa), Zjednoczonym Instytutem Badań Jądrowych w Dubnej (Rosja), Uniwersytetem Johannes Kepler w Linz (Austria) oraz uniwersytetami amerykańskimi: stanu Floryda, stanu Karolina Północna oraz US Naval Research Laboratory w Waszyngtonie.

Dr Aneta Woźniak-Braszak odbyła jako studia podoktorskie 5 krótkich zagranicznych staży naukowych w w/w Uniwersytetach. W Polsce współpracuje z Politechniką Poznańską, Uniwersytetem Medycznym w Poznaniu i Uniwersytetem Technologiczno-Przyrodniczym w Bydgoszczy.

#### Osiągnięcia dydaktyczne

Dr Aneta Woźniak-Braszak ma duży i różnorodny dorobek dydaktyczny, prowadziła zarówno ćwiczenia rachunkowe jak i laboratoryjne dla studentów fizyki I i II roku, oraz wykłady specjalistyczne dla wyższych lat studiów biofizyki. Była promotorem prac licencjackich i 7-miu magisterskich. Sprawowała opiekę naukową nad 13-ma magistrantami i dwoma doktorantami. Brała również czynny udział w organizacji procesów kształcenia, jak również, w studiach uzupełniających kierunków biofizyka, fizyka medyczna i optometria.

Uczestniczyła także w 4 programach operacyjnych dotyczących potencjału dydaktycznego uczelni, programu akademickiego wsparcia szkolnego ruchu naukowego i szkolenia kadry dydaktycznej UAM. Za swoje osiągnięcia dydaktyczne otrzymała dwukrotnie nagrodę III stopnie Rektora UAM.

#### Popularyzacja nauki

Dr Aneta Woźniak-Braszak brała czynny udział w Targach Edukacyjnych, 7-krotnie organizowała Festiwale „Nauki Przyrodnicze na Scenie” oraz przygotowywała wystawę naukową „Od monokryształu Jana Czochrajskiego do grafenu”.

Oceniając zaprezentowane publikacje i opisany dotychczasowy dorobek i działalność naukowo-dydaktyczną dr Anety Woźniak-Braszak należy podkreślić jej istotną aktywność naukową po uzyskaniu doktoratu. W tym czasie bardzo efektywnie zajmowała się badaniami struktury i dynamiki molekularnej polimerów i nanokompozytów, nie tylko metodami NMR, ale korzystała też, dla porównania i weryfikacji swoich wyników, z innych metod fizycznych. Ilość i jakość publikacji, duża aktywność dydaktyczna i organizacyjna świadczy o jej dojrzałości naukowej. Kończąc autoreferat dr Aneta Woźniak-Braszak pisze w podsumowaniu o swoich planach naukowych na przyszłość, mam nadzieję, że jako w pełni samodzielny naukowiec będzie mogła, korzystając ze swojej szerokiej i rzetelnej wiedzy oraz zdobytego doświadczenia z sukcesem je realizować.

Kończąc ocenę osiągnięcia habilitacyjnego oraz **aktywności dydaktycznej i organizacyjnej dr Anety Woźniak-Braszak stwierdzam, że spełnione zostały kryteria** zawarte w ustawie o szkolnictwie wyższym dotyczące nadania stopnia naukowego doktora habilitowanego. Wniosuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

*Barbara Blicharska*

Dr hab. Barbara Blicharska, prof. UJ