

Prof. dr hab. M.Śliwińska-Bartkowiak  
Wydział Fizyki  
Uniwersytet im. A.Mickiewicza w Poznaniu

Poznań, dnia 18. 11. 2019



## Recenzja

### dorobku naukowego i rozprawy habilitacyjnej doktor Anety Woźniak-Braszak

Pani dr Aneta Woźniak-Braszak w roku 1990 ukończyła studia na Wydziale Matematyki i Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, uzyskując dyplom magistra fizyki. Jej praca magisterska, wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Stefana Jurgi dotyczyła badań struktury krystalicznych błon lipidowych metodą magnetycznego rezonansu jądrowego. Dyplom doktora nauk fizycznych uzyskała w roku 2005 na Wydziale Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu na podstawie rozprawy doktorskiej pt. „Badanie procesów relaksacyjnych w mieszaninach poli(naftalenian etylenu) – poliwęglan” wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Kazimierza Jurgi. Od roku 1990 – do chwili obecnej pracuje w Zakładzie Fizyki Wysokich Ciśnień na Wydziale Fizyki UAM, początkowo jako asystent, a od roku 2012 na stanowisku adiunkta.

Działalność naukowa dr Anety Woźniak-Braszak po doktoracie związana jest nadal z badaniami procesów relaksacyjnych w układach złożonych przy zastosowaniu technik magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). W szczególności Autorka zastosowała technikę badawczą NMR w polach efektywnych  $B_{\text{ef}}$  w wirującym układzie współrzędnych (tzw. NMR poza rezonansem), które powstaje w wyniku przyłożenia do układu spinów jądrowych, znajdujących się w zewnętrznym stałym polu magnetycznym  $B_0$ , równoległym do osi „z”, silnego zmiennego pola magnetycznego  $B$  o częstości różniącej się od częstości rezonansowej  $\omega_0$  w płaszczyźnie prostopadłej do pola  $B_0$ . Technika ta, pozwala badać wolne ruchy molekularne, odbywające się w zakresie  $10^{-2}\text{s} - 10^{-8}\text{s}$ , istotne w przypadku badań polimerów i układów złożonych. Duże trudności techniczne towarzyszące zastosowaniu tej metody badawczej zapoczątkowanej i rozwijanej w grupie prof. dr hab. Kazimierza Jurgi na Wydziale Fizyki UAM, związane m.in. z długimi czasami przełączania pól magnetycznych i możliwość ich zastosowań w bardzo krótkich czasach, gdy zachodzi polaryzacja i relaksacja, powodują ograniczenie tej metody tylko do badań niektórych układów. Zastosowana technika badań NMR poza rezonansem w ciele stałym jest metodą stosowaną w kilku tylko ośrodkach naukowych, mimo, że uzyskiwane wyniki stanowią ważną charakterystykę układów złożonych, uwzględniającą wolne ruchy molekularne. Dr Woźniak-Braszak, jako aktywny członek tej grupy badawczej opracowała i rozwinęła znacząco zastosowanie techniki NMR poza rezonansem do badań wolnych ruchów molekularnych w wybranych układach homo- i heterojądrowych w fazie skondensowanej. Badania Pani dr Woźniak-Braszak dotyczące

dynamiki molekularnej i struktury wielu nowych materiałów polimerowych (zróżnicowane nanokompozyty polimerowe, polimery termoplastyczne, kopolimery blokowe), nowej rodziny kryształów ferroicznych a także układów biologicznych, przeprowadzane były przy użyciu również innych technik eksperymentalnych a mianowicie: metody rezonansowej  $^1\text{H}$  NMR, szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, dynamiczno-mechanicznej analizy termicznej DMTA oraz metody skanningowej kalorymetrii DSC, co pozwoliło scharakteryzować również lokalne ruchy molekularne zachodzące w badanych układach.

Wyniki wykonanych przez Autorkę badań zostały dotąd opublikowane w 28 współautorskich (w większości) publikacjach naukowych, w czasopiśmie o wysokiej randze naukowej (wg. bazy Journal Citation Report, Impact Factor dla znaczącej większości tych prac wynosił ponad 2) i prezentowane były na prawie 80 konferencjach zagranicznych i krajowych. Liczba cytowań tych prac (bez autocytowań) wynosi wg. Web of Science 42 a indeks Hirscha wg. tej bazy wynosi 6. Wydaje się, że liczba dotychczasowych cytowań może wiązać się z ograniczonym zasięgiem stosowanej przez Autorkę głównej metody badawczej, której rozwój i innowacyjność jest teraz intensywnie wykazywana.

Jako swoje osiągnięcie naukowe wynikające z art.16 ust.2 z dnia 14 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym, dr A.Woźniak-Braszak wskazała 7 publikacji naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe pt. **Technika NMR poza rezonansem jako metoda do badania wolnych ruchów molekularnych w układach homo- i heterojądrowych**. Są to prace opublikowane w ostatnich siedmiu latach, pięć z nich to prace współautorskie, w których, jak wykazują oświadczenia współautorów udział dr Woźniak-Braszak wynosi średnio ponad 70%, dwie z nich są pracami monoautorskimi. W pracach tych wymienionych jako [H1] – [H7] przedstawiono metodologię badań i zastosowania techniki NMR poza rezonansem. Pomiary czasów relaksacji spin-sieć  $T_{1\rho}^{\text{off}}$  w wirującym układzie współrzędnych wykonane zostały w funkcji zmiennego pola efektywnego  $\mathbf{B}_{\text{ef}}$  odchylonego o stały kąt  $\Theta$  od kierunku zewnętrznego stałego pola magnetycznego  $\mathbf{B}_0$  przy zmianie wartości częstości i amplitudy zmiennego pola magnetycznego  $\mathbf{B}_1$ . Badania przeprowadzane były również w funkcji zmiennego pola efektywnego  $\mathbf{B}_{\text{ef}}$  przy zmiennym kącie  $\Theta$ , co dawało możliwość selektywnego badania różnych mechanizmów relaksacji. W warunkach uśrednienia oddziaływań dipolowych ( $\Theta = 54,7^\circ$ ) uzyskiwano informacje o bardzo wolnych ruchach molekularnych o czasach korelacji rzędu  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  s a zastosowanie kąta  $\Theta = 35,2^\circ$  pozwoliło uśrednić oddziaływania skrośne (wzajemne oddziaływania między dwoma układami spinów jądrowych). Dla  $\Theta = 90^\circ$  spełniony jest warunek dla NMR w rezonansie i pole efektywne  $\mathbf{B}_{\text{ef}}$  jest równe  $\mathbf{B}_1$ .

W pracach H1 (**Journal of Non-Crystalline Solids, 2011**) oraz H2 (**European Polymer Journal, 2015**) przedstawione zostały techniki NMR w rezonansie i poza rezonansem w zastosowaniu do badań układów homojądrowych, gdzie wyznaczono parametry aktywacyjne wolnych ruchów molekularnych w nanokompozytach polimerowych, mieszaninach polimerowych i w żelach polimerowych. Analiza pomiarów dyspersji szybkości relaksacji spin-sieć wykazała istnienie czasów korelacji rzędu  $10^{-4}$  -  $10^{-8}$  s, opisujących wolne ruchy molekularne w tych układach, a mianowicie: oscylacje pierścieni fenylenowych, izomeryzacje *trans-gauche* grup  $\text{CH}_2$  w łańcuchu polimerowym, oscylacje fragmentów łańcuchów polimerowych, ruchy segmentalne łańcuchów polimerowych i rotacje całych molekuł.

Wyznaczono również wielkości domen fazy amorficznej nanokompozytów. Wyniki uzyskane różnymi technikami  $^1\text{H}$  NMR umożliwiły określenie dyfuzji spinowej między fazą amorficzną i krystaliczną badanych nanokompozytów. W pracy H2 technikę NMR poza rezonansem zastosowano do badań ruchów molekularnych w mieszaninach polimerów termoplastycznych, gdzie porównano własności mieszanin uzyskiwanych przy użyciu kompatybilizatora lub bez. Na podstawie pomiarów DMTA opisano też procesy relaksacyjne w badanych układach, wykazując, że procesy relaksacyjne związane z ruchami lokalnych łańcuchów polimerowych są różne od relaksacji segmentalnych ruchów fragmentów łańcuchów polimerowych. W pracy H3 (**European Polymer Journal**, , 2016) zastosowano technikę NMR w rezonansie i poza rezonansem do badania wpływu procesu starzenia się hydrożelowych soczewek kontaktowych na ich własności fizykochemiczne i użytkowe. Z przebiegu zależności stosunku magnetyzacji równowagowych wyznaczonych w laboratoryjnym i wirującym układzie współrzędnych, przy zastosowaniu funkcji gęstości Lipari-Szabo, Autorka wyznaczyła parametr uporządkowania, określający geometrię ruchu wewnątrz molekuly, wolny czas korelacji określający ruch całej molekuly a także czas korelacji związany z szybkim ruchem wewnątrzmolekularnym, wykazując relatywnie dużą zmianę parametru porządku w soczewkach dłużej używanych w stosunku do nowych. Praca ta jest najczęściej cytowana z omawianych tu 7 publikacji co potwierdza znaczenie aplikacyjne zastosowanych przez Autorkę metod badawczych.

W pracach [H4-H7] przedstawiona jest głównie metodologia i opracowanie techniki pomiarowej do badań dynamiki molekularnej w układach heterojądrowych w wirującym układzie współrzędnych. W pracy H4 (**Solid State NMR**, 2013) przedstawiono wyniki badań uzyskane przy zastosowaniu nowej, oryginalnej głowicy spektrometru NMR pozwalającej uzyskać zróżnicowane częstotliwości. Zastosowanie w eksperymentach NMR ciągłego nasycenia jąder fluorowych przy jednoczesnym pobudzaniu lub polaryzacji spinów wodorowych prowadziło do otrzymania jednoeksponecjalnych zmian czasowych magnetyzacji. Dużym osiągnięciem Autorki jest wykazanie na podstawie dopasowań równań teoretycznych i danych eksperymentalnych wartości szybkości relaksacji spin-sieć i szybkości relaksacji skrośnej w laboratoryjnym układzie współrzędnych. Rozwiązanie różniczkowych równań Salomona pozwoliło Autorce opisać proces powrotu układu spinów do stanu równowagi przy różnych warunkach początkowych eksperymentu. Zbadany został tzw. efekt Overhausera (NOE), zmiany natężenia sygnału NMR spinów jądrowych wskutek zakłócenia stanu równowagi termodynamicznej sprzężonych z nimi dipolowo spinów, co umożliwiło wyznaczenie czasów korelacji badanego układu. Praca stanowi interesujący opis metodologiczny zastosowanej przez Autorkę techniki i wskazuje duże możliwości tej techniki dla opisu układów heterojądrowych. W pracy H5 (**Solid State NMR**, 2015) przedstawiono wyniki badań w wirującym układzie współrzędnych poza rezonansem wykonane dla guanidyny w warunkach ciągłego nasycenia atomów fluoru (przy radioimpulsie o częstotliwości rezonansowej fluorów). Wykazano, że przy ciągłym nasyceniu fluoru, magnetyzacja w polu efektywnym zanika jednoeksponecjalnie. Na podstawie dyspersji szybkości relaksacji spin-sieć oraz jądrowego efektu NOE w wirującym układzie współrzędnych wyznaczono czas korelacji rzędu  $10^{-7}$ s, zgodny z literaturowymi wynikami eksperymentalnymi. W pracy H6 (**Applied Magnetic Resonance**, 2016) badania cross-relaksacji wykonano w warunkach ciągłego nasycenia spinów fluorowych. Na podstawie wprowadzonej funkcji gęstości Lipari-Szabo do badań oddziaływań skrośnych wyznaczono parametr porządku oraz czasy korelacji

badanego układu. Analiza ruchów molekularnych metodą NMR poza rezonans w układzie heterojądrowym, w którym układ spinów fluorowych nasycany był w krótkim czasie przedstawiona w pracy H7 (**Solid State NMR, 2017**) pozwoliła wyznaczyć wartości szybkości relaksacji spin-sieć dla wodoru a także dla fluoru w wirującym układzie współrzędnych poza rezonans. Uzyskanie wyników badań prezentowanych w omawianych pracach uwarunkowane było nowatorskimi rozwiązaniami wielu problemów technicznych jak zastosowanie wspomnianej głowicy spektrometru (zgłoszenie patentowe), czy zastosowanie spektrometru z układem bezpośredniej syntezy cyfrowej DDS do badań oddziaływań skrośnych w układach wielospinowych. Takie rozwiązania pozwoliły Autorce opracować metodologie nowych, oryginalnych badań i przedstawić bardzo interesujące wyniki. Pewien niedosyt budzi tu brak bardziej uogólnionych wniosków czy sugestii dotyczących struktur i procesów zachodzących w układach, których dynamika została tak wielostronnie scharakteryzowana przez Autorkę. Badania dotyczą układów złożonych, głównie kompozytów polimerowych czy układów biologicznych o dużym znaczeniu aplikacyjnym i jak wynika z dalszej działalności i planów naukowych dr Woźniak-Braszak, są już przez Nią intensywnie wdrażane.

Pani dr Woźniak-Braszak aktywnie współpracuje z kilkoma ośrodkami naukowymi w kraju (Politechnika Poznańska, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy) i zagranicą (University of South Africa, Pretoria, US Naval Research Laboratory in Washington Chemistry Division). Odbiła również kilkutygodniowe staże w zagranicznych ośrodkach naukowych takich jak Zjednoczony Instytut Badań Jądrowych w Dubnej, Uniwersytet Stanowy w Karolinie Północnej czy Uniwersytet Stanu Floryda, Gainesville. Wygłosiła też referaty na kilku konferencjach krajowych i w wizytowanych ośrodkach zagranicznych. Była głównym wykonawcą w dwóch grantach PCSS i dwóch grantach KBN kierowanych przez prof.dr hab.K.Hołdernerę-Natkaniec i prof.dr hab.K.Jurgę oraz kilku grantach wydziałowych a także kierownikiem grantu Pełnomocnego Przedstawiciela RP w ZIBJ w Dubnej.

Dorobek dydaktyczny i popularyzatorski dr Woźniak-Braszak jest znaczący. Prowadziła ćwiczenia do wykładu Elektryczność i Magnetyzm, ćwiczenia laboratoryjne w Pracowni Eksperymentu Fizycznego oraz laboratorium NMR w Pracowni Fizycznej i Elektroniki Cyfrowej. Prowadziła również wykłady: „Wstęp do fizyki polimerów” dla studentów IV roku fizyki, „Fizyka układów makromolekularnych” i „Materiały polimerowe w optyce” dla studentów specjalności Optometria i Fizyka Okularowa, „Zastosowania polimerów w medycynie” dla studentów I roku studiów uzupełniających Fizyka Medyczna i Optometria oraz „Fizyka polimerów” dla studentów II roku Biofizyki Molekularnej. Dr Woźniak-Braszak była dotąd promotorem 7 prac magisterskich i pracy licencjackiej oraz opiekunem kilku prac magisterskich i doktorskich oraz recenzentem pracy licencjackiej. Była kilkakrotnie członkiem komisji egzaminacyjnych na studia II stopnia a także komisji przeprowadzającej egzaminy licencjackie. W celu podnoszenia swoich kwalifikacji dydaktycznych uczestniczyła w kilku projektach szkoleniowych dla kadry dydaktycznej, organizowanych przez UAM w ramach programów międzynarodowych i krajowych. Brała aktywny udział przy organizacji festiwalu Physics on Stage oraz wystaw naukowych na Wydziale Fizyki. Dr Woźniak-Braszak jest współautorką opracowania zbiorowego podręcznika „Pracownia Podstaw Eksperymentu

Fizycznego” oddanego do druku w Wydawnictwie UAM w 2019 roku. W latach 2011 i 2012 za osiągnięcia w pracy dydaktycznej uzyskała Nagrodę III stopnia Rektora UAM. W latach 2010-2018 recenzowała 5 publikacji do czasopism międzynarodowych i krajowych, jest członkiem komitetu redakcyjnego Archives of Pharmacy and Pharmaceutical Science.

**W konkluzji, oceniając osiągnięcie naukowe Pani dr Woźniak-Braszak pt. Technika NMR poza rezonansem jako metoda do badania wolnych ruchów molekularnych w układach homo- i heterojądrowych chciałabym podkreślić, że stanowi ono wielostronną, wnikliwą metodologiczną analizę technik pomiarowych NMR w zastosowaniu do badań dynamiki molekularnej w układach złożonych o dużym znaczeniu aplikacyjnym. Uważam, że działalność naukowa i dydaktyczna dr Woźniak-Braszak świadczy o pełnym przygotowaniu Autorki do prowadzenia samodzielnych badań naukowych i całkowicie spełnia warunki określone w art.16 ust. 2 o stopniach i tytułach naukowych. Stawiam zatem wniosek o dopuszczenie Pani dr. Anety Woźniak-Braszak do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.**

*Olga Szlomska-Bożkowska*