

## Posudek oponenta disertační práce

<b>Masarykova univerzita Přírodovědecká fakulta</b>	
<b>Doktorský studijní obor</b>	Univerzita Karlova, Matematicko-Fyzikální fakulta Obor: Biofyzika, chemická a makromolekulární fyzika
<b>Student</b>	Mgr. Petr Dvořák
<b>Disertační práce (název)</b>	Dynamika vodíkově vázaných sítí pohledem NMR spektroskopie
<b>Oponent</b>	doc. RNDr. Mgr. Jozef Hritz, Ph.D.
<b>Pracoviště oponenta</b>	Ústav Chemie, Přírodovědecká Fakulta, Masarykova Univerzita

### Text posudku (rozsah dle zvážení oponenta) ...

Dizertační práce Petra Dvořáka sa zaoberá tromi oblast'ami. Prvá sa zaoberá chemickou výmenou v zmesiach ľahkej a ľažkej vody. Druhá rieši korekciu Stokes-Einsteinovho vzťahu pre difúziu tak, aby bol platný aj pre malé molekuly s rozmermi porovnateľnými s molekulami rozpúšťadla. Tretia sa zaoberá relaxivitou magnetických nano-častíc.

Práca má pomerne veľký rozsah, 115 strán bez referencií, s tradičným členením na Teoretickú časť, Výsledky, Diskusiu a Záverečnú časť. Vysoko som oceňoval detailný teoretický popis všetkých relevantných metodológií. Ku tejto teoretickej časti mám jedinú malú otázku: **‘Prečo sa v pulznej NMR sekvencii na Obr 1.1. doba D1 nazýva opakujúcou dobou?’**

Za netradičné som považoval dva aspekty predloženej dizertačnej práce: i) ide asi o vôbec prvú dizertačnú prácu, ktorú som vo svojej kariére videl nenapísanú v angličtine. Avšak rozumel som tomu, že pod časovým tlakom sa študentovi ľahšie písalo v češtine. Na druhej strane obzvlášť prvá výsledková kapitola, ktorej výsledky neboli uzatvorené a teda ani opublikované, tak pre vedeckú komunitu by si zaslúžila byť dostupná nie len česky hovoriacim vedcom.

ii) V tématickej oblasti dizertačnej práce Petr Dvořák opublikoval 5 publikácií. Jeho hlavnou prvoautorskou publikáciou je: P. Dvořák, M. Šoltésová, and J. Lang: Microfriction correction factor to the Stokes–Einstein equation for small molecules determined by NMR diffusion measurements and hydrodynamic modelling. *Mol. Phys.*, vol. 117, no. 7–8, 868–876, 2019, doi: 10.1080/00268976.2018.1510144, ktorá zhrňuje veľmi pekné výsledky druhej študovanej oblasti. Ďalšie 4 spoluautorské publikácie súvisia s treťou študovanou oblasťou. Trošku neštandardné je, že z 5tich publikácií je len jedna z nich spoločná s jeho školiteľom. Zvyšné 4 publikácie boli vypracované s iným autorským kolektívom.

Uvedené faktory ale neznižujú kvalitu vypracovanej dizertačnej práce.

Keďže prvú tématickú oblasť zaoberajúcu sa chemickou výmenou v zmesiach ľahkej a ľažkej vody sa nepodarilo uzavrieť do publikovanej formy, tak oceňujem, že jej študent

venoval najväčší rozsah svojej dizertačnej práce. Z jej opisu vidieť, že študent investoval veľké úsilie do prípravy ultra čistých vzoriek mixov ľahkej a ťažkej vody. A aj keď to obzvlášť nezdôrazňoval, tak zvládol aj technicky náročnú manipuláciu s kremenným sklom, kde už len zatavovanie kremennej NMR kyvety je omnoho náročnejšie ako u bežnej sklenenej kyvety. Pri analýze pripravovaných vzoriek študent starostlivo zmeral aj také 'nezjavné' potrebné veci pre správnu interpretáciu meraní ako bolo experimentálne stanovenie relatívneho izotopového zastúpenia atómov  $^{17}\text{O}$  v použitej vzorke  $\text{D}_2\text{O}$  na 0,000645. Bolo tam ale zjavne zvládnutých omnoho viac technicky náročných úkonov vrátane úspešne navrhutej metódy potlačenia radiačného tlmenia pri NMR meraniach. **'Tu sa chcem opýtať, či sa dá aspoň približne kvantifikovať stupeň potlačenia radiačného tlmenia prezentovanou metódou?'**

Následne boli namerané NMR relaxačné data na precízne pripravených ultra čistých vzorkách zmesi ľahkej a ťažkej vody. Napriek zjavne veľkému úsiliu ako prípravy vzoriek, tak aj samotných relaxačných NMR meraní, získané dáta vykazujú viacero zvláštností, ktoré sa zo značnej časti nepodarilo objasniť, čo je aj dôvod, že táto veľmi zaujímavá štúdia nie je zatiaľ publikovaná. Napriek komplexnosti problematiky je táto sekcia popísaná veľmi pútavým spôsobom, ktorý aj oponenta motivoval rozmýšľať nad možnými dôvodmi pozorovaných závislostí, viackrát sa vracal ku predošlým sekciám a výsledkom sú nie len otázky, ale možno aj doporučenia ku budúcim meraniam.

- i) Na Grafe 2.1 je veľmi zvláštny ten výrazný odskok medzi najčerstvejšou vzorkou reprezentovanou čiernou krivkou voči hneď nasledujúcimi krivkami v sivej a hnedej farbe. Naznačuje to minimálne dva rozdielne relaxačné procesy v radoch hodín aj desiatok dní. To je pekne vidieť aj vo vynesenom grafe 2.2 závislosti  $R_2$  na čase medzi prípravou vzorky a jej meraním. Technický dotaz: **'S ohľadom na fakt, že prvý relaxačný proces je pomerne rýchly na časovej škále hodín, tak nebolo by vhodnejšie realizovať prvú sadu meraní po kratších časových rozostupoch ako bolo ~22hodín?'**
- ii) Vôbec mi nedávalo zmysel, prečo sú v Tabuľke 2.11 teplotné závislosti rýchlostnej konštanty chemickej výmeny pre rôzne pripravené vzorky úplne rozdielne a nevidieť tam žiaden systematický trend (niektoré majú rastúci trend, iné klesajúci a iné sú nemonotónne). **'Chcem sa opýtať nakoľko ide o reprodukovateľné sa chovanie. T.j. ako vyzerá rovnaká tabuľka pre inú, úplne nezávislú sadu vzoriek pripravených rovnakým postupom?'**  
A ešte dodatočný technický dotaz **'Prečo je u vzorky 2 hodnota  $k_{\text{ex}}(281,6\text{K})=670+-560 \text{ s}^{-1}$ , určená s tak veľkou relatívnou chybou?'**

Študent so svojím školiteľom vylúčili množstvo možných artificálnych faktorov, no zjavne niektoré ostali prítomné. Oponenta napadli už len dva ďalšie vplyvy, o ktorých by rád nechal študenta diskutovať: **'a) Či tak výrazné odlišné teplotné závislosti u rôznych vzoriek by nemohli byť spôsobené aj tým ako sú pripravované pri dialýze vody, kde je veľmi ťažké zabezpečiť reprodukovateľnosť a je tu možnosť tvorby dost' rozdielnej klastrovej štruktúry vody. b) Nech už sú po príprave vzoriek akékoľvek faktory nerovnovážneho stavu – nie je možné ich dostať omnoho rýchlejšie do rovnovážneho stavu ohriatím vzoriek na vysokú teplotu, tesne pod bod varu na niekoľko hodín a následne ochladiť na cieľovú teplotu? Ak by to viedlo k predpokladanému rovnovážnemu stavu, tak by to mohla byť aj cesta ku konzistentnejším a reprodukovateľnejším výsledkom.'**

- iii) V rámci interpretácie boli diskutované tri modely chemickej výmeny odvodenými od Meiboomovej interpretácie. **'Môže študent bližšie objasniť vzťah**

**R2\_CSA=(7/6)R1\_CSA na strane 67?’ a tiež: ‘Čo presne sa dá interpretovať z faktu, že Model 2 a 3 výrazne lepšie zodpovedali nameraným NMR dátam ako Model 1 pre chemickú výmenu?’**

Druhá časť výsledkovej sekcie predloženej dizertačnej práce sa zaoberá korekciou Stokes-Einsteinovho vzťahu pre difúziu tak, aby bol platný aj pre malé molekuly s rozmermi porovnateľnými s molekulami rozpúšťadla. Veľmi sa mi páčilo elegantné riešenie, že konkrétny charakter molekúl bol do teoretických modelov vnesený pomocou programov HydroNMR a DiTe. Táto štúdia viedla aj ku už spomínanému prvoautorskému článku Petra Dvořáka. K tejto časti mám len dve otázky: **‘Uvedené zovšeobecnenie Stokes-Einsteinovho vzťahu pre difúziu bolo ukázané pre molekuly v organických rozpúšťadlách. Bola testovaná jeho platnosť aj v rozpúšťadlách, ktorých molekuly medzi sebou interagujú silnými vodíkovými väzbami, ako napr. voda?’** A druhý dotaz: **‘Nakoľko existujúce parametre silových polí používané v molekulovej dynamike vedia reprodukovať tieto difúzne hodnoty z NMR experimentov?’**

V tretej časti výsledkovej sekcie zaoberajúcej sa relaxivitou magnetických nanočastíc oxidov železa bola navrhnutá čo najoptimálnejšia metóda potlačenia radiačného tlmenia pre merania NMR relaxačných dôb. Tu študent zúžitkoval svoje skúsenosti z popísanej prvej sekcie svojej výsledkovej časti. To umožnilo stanoviť relaxivitu širšieho spektra týchto nanočastíc a aj ich detailne ocharakterizovať. Výsledky takýchto charakterizácií boli pre rôzne nanočastice prezentované v štyroch publikáciách, kde je Peter Dvořák spoluautorom.

**Zhrnutie:** Druhú a tretiu výskumnú časť predloženej dizertačnej práce, PhD študent úspešne uzavrel a výsledky boli prezentované v niekoľkých publikáciách. Dôvodom, že zatiaľ neboli publikované výsledky aj prvej výsledkovej časti nebol nedostatok úsilia a veľmi precíznej prípravy experimentov, ale komplexnosť a náročnosť samotného vedeckého problému. Napriek tomu autorom silne želim, aby sa im aj toto výrazné úsilie podarilo časom pretaviť do publikačného výstupu. **Predloženú dizertačnú prácu Petra Dvořáka plne doporučujem k obhajobe.**

## Záver

V disertačnej práci student prokázal tvůrčí schopnosti v dané oblasti výzkumu:

ANO

NE

Disertačnej práci doporučuji k obhajobě:

ANO

NE

Datum 20/03/2023



.....  
Podpis

Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta

Kotlářská 267/2, 611 37 Brno

E: veda@sci.muni.cz, www.sci.muni.cz

Bankovní účet: KB Brno, číslo účtu: 85636621/0100, IČ: 00216224, DIČ: CZ00216224