

(Pierwsza strona dokumentu)

(Logo i napis: „STU FCHPT”)

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATYSLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE

List recenzencki do rozprawy doktorskiej „Zastosowanie metod krystalografii kwantowej do wykrywania efektów relatywistycznych i opisu oddziaływań aurofilowych dla modelowych struktur krystalicznych z atomami ciężkimi” autorstwa mgr Sylwii Pawlędzio.

Praca doktorska mgr Sylwii Pawlędzio miała na celu różne techniki krystalografii kwantowej w celu uzyskania solidnego opisu związków zawierających ciężkie atomy. Wykazano, że pomimo specyfiki obecności ciężkiego pierwiastka, krystalografia kwantowa może być wykorzystana do uzyskania reprezentacji struktury kryształu, dynamiki sieci i gęstości elektronowej, w tym szczegółowego rozważenia zakresu różnych efektów i interakcji. Praca liczy 156 stron (w tym trzy w pełni związane z doktoratem publikacje autorki, dodatkowo 87 stron załączników zawierających informacje uzupełniające do uwzględnionych publikacji, wypowiedzi współautorów oraz CV mgr Sylwii Pawlędzio). Praca oferuje dobry przegląd różnych aspektów krystalografii kwantowej. Struktura pracy jest bardzo dobrze określona. Część Wprowadzenie i cele jest dobrze wyważona i przedstawiona w wystarczającym zakresie (tutaj wymieniono już 61 pozycji literaturowych). Podstawy eksperymentalne (krystalografia) i teoretyczne (chemia kwantowa) zostały podsumowane na 42 stronach. Następnie rozważane jest udokładnienie metodą atomów Hirshfelda, w tym szczegółowy opis stanu techniki. Uwzględnione oryginalne publikacje naukowe, których mgr Sylwia Pawlędzio jest pierwszym autorem każdej, weryfikują relatywistyczne udokładnienie metodą atomów Hirshfelda w przypadku związku organicznego złota (I), rozważają dalsze osobliwości eksperymentalne dla związku organicznego złota (I) i pokazują zastosowanie krystalografii kwantowej do opisu interakcji aurofilowych. Na podkreślenie zasługuje spis literatury (222 pozycji) oraz 18 publikacji mgr Sylwii Pawlędzio wymienionych łącznie. Ponadto jej CV wymienia pięć staży, 14 nagród i stypendiów, 15 konferencji (z czterema prezentacjami ustnymi i 11 graficznymi) oraz siedem studiów i warsztatów.

Praca jest wybitnej jakości (bardzo nieliczne literówki nie obniżają jakości). Można trochę kwestionować potrzebę uwzględnienia 87 stron załączników, które dostarczają informacji potwierdzających trzy wymienione publikacje, i nie miałbym nic przeciwko temu, aby rozważyć błąd superpozycji zbioru bazowego lub interakcje międzycząsteczkowe w części dotyczącej podstaw chemii kwantowej. Trzy artykuły stanowiące integralną część pracy zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych, stąd nie widzę obaw co do wartości naukowej pracy przedstawionej przez mgr Sylwię Pawlędzio. Gdyby wyniki nie były nowe, nigdy by ich nie opublikowano!

(Druga strona dokumentu)

Za istotne uważam również to, że zostało jasno określone, jaki jest wkład mgr Sylwii



Pawłędzio w tych publikacjach. Uwzględnione publikacje są w pełni adekwatne do tematu i tytułu pracy doktorskiej. Co więcej, pełna lista jej obecnych osiemnastu recenzowanych publikacji wskazuje na wysoki poziom naukowy i umiejętności autorki (jestem całkiem pewien, że tak długiej listy publikacji naukowych wysokiej jakości nie widziałem jeszcze na obronie doktoratu). Muszę więc stwierdzić, że sama praca jest kompilacją unikalnego wkładu mgr Sylwii Pawłędzio w dziedzinie krystalografii kwantowej związków zawierających pierwiastki ciężkie. Absolutnie nie przeszkadza mi to, że wybrany i badany jest jeden związek z wielu różnych perspektyw, ze wskazaniem krytycznych problemów, z którymi trzeba się uporać, gdy krystalografia kwantowa zajmuje się związkami zawierającymi ciężkie pierwiastki.

Chciałbym zadać następujące pytania lub sugestie dotyczące ogólnej dyskusji:

1. Jakiego rodzaju obliczenia relatywistyczne (skalarnie lub dwuskładnikowe) wykonała Pani za pomocą hamiltonianu IOTC?
2. Jak poważna jest absorpcja w porównaniu z innymi efektami w związkach pierwiastków ciężkich (takich jak Au w Pani przypadku)? Jak bardzo istotne są różne składniki *ALPE* (Absorption-Lorentz-Polarization-Extinction) równania 1.26? Czy rzeczywiście można określić ilościowo poszczególne udziały w uzyskanych intensywnościach dyfrakcji? Jak ważne jest tutaj modelowanie anomalnej dyspersji przed rozważeniem dynamiki sieci, zaburzenia, korelacji elektronów czy teorii względności?

Pozwolę sobie na koniec stwierdzić, że rozprawa doktorska mgr Sylwii Pawłędzio stanowi cenny wkład w istniejący stan badań nad krystalografią kwantową związków zawierających pierwiastki ciężkie. Pracę oceniam na „A” i rekomenduję ją jako podstawę do publicznej obrony pracy mgr Sylwii Pawłędzio. Po udanej obronie proponuję nadanie mgr Sylwii Pawłędzio stopnia naukowego „Doktor” w dziedzinie chemii (zakres pracy 13.3; klasyfikacja przedmiotu: krystalografia).

W Bratysławie

21 września 2022 roku

doc. dr inż. Lukáš Bučinský

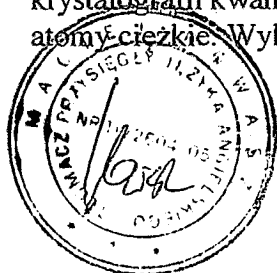
(Trzecia strona dokumentu)

(Logo i napis: „STU FCHPT”)

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATYSLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE

Rekomendacja wyróżnienia rozprawy doktorskiej „Zastosowanie metod krystalografii kwantowej do wykrywania efektów relatywistycznych i opisu oddziaływań aurofilowych dla modelowych struktur krystalicznych z atomami ciężkimi” autorstwa mgr Sylwii Pawłędzio.

Praca doktorska mgr Sylwii Pawłędzio miała na celu zapoznanie się z różnymi technikami krystalografii kwantowej wykorzystywanymi do prawidłowego opisu związków zawierających atomy ciężkie. Wykazano, że pomimo specyfiki obecności ciężkiego pierwiastka,



krystalografia kwantowa może być z powodzeniem zastosowana do uzyskania stałej reprezentacji struktury krystalicznej, dynamiki sieci i gęstości elektronowej, w tym szczegółowego rozważenia zakresu różnych występujących efektów oraz interakcji. Praca zawiera dobry przegląd różnych aspektów krystalografii kwantowej, o standardowej strukturze (stan techniki, podstawy teoretyczne i prezentacja/podsumowanie wyników) oraz zestawia trzy publikacje, które są w pełni adekwatne do tematu rozprawy doktorskiej (mgr Sylwia Pawłędzio jest pierwszym autorem każdej z nich i wyraźnie widać, że jest głównym autorem z dominującym wkładem). Muszę podkreślić wykaz pozycji literatury (w liczbie 222) uwzględniony w rozprawie oraz liczbę jej łącznie 18 publikacji. Ponadto jej CV wymienia pięć staży, 14 nagród i stypendiów, 15 konferencji (z czterema prezentacjami ustnymi i 11 graficznymi) oraz siedem studiów i warsztatów.

Kompletny wykaz jej obecnych osiemnastu recenzowanych publikacji wskazuje na wysoki poziom naukowy i warsztat autorki (jestem pewien, że tak długiej listy publikacji naukowych wysokiej jakości nie widziałem jeszcze na obronie doktoratu). Trzy opracowania zawarte bezpośrednio w pracy pokazują doskonałość uzyskanych wyników i prezentacji pracy. Uzyskane wyniki w zakresie pozyskiwania danych badanego związku Au(I), w tym analizy różnych efektów (dyspersja anomalna, zaburzenie, anharmoniczność, efekty relatywistyczne czy korelacja elektronowa) są unikalnym wkładem w dziedzinie krystalografii kwantowej związków pierwiastków ciężkich. Wspomnę jeszcze o ocenie oddziaływań międzycząsteczkowych w badanym związku oraz o dokładnej ocenie możliwości relatywistycznego udokładnienia metodą atomów Hirshfelda.

Ze względu na ilość pracy (łącznie 18 publikacji) i zakres wkładu w te prace, który został wyraźnie zadeklarowany w przypadku trzech wymienionych i w pełni adekwatnych publikacji, zdecydowanie rekomenduję rozprawę doktorską „Zastosowanie metod krystalografii kwantowej do wykrywania efektów relatywistycznych

(Czwarta strona dokumentu)

i opisu oddziaływań aurofilowych dla modelowych struktur krystalicznych z atomami ciężkimi” mgr Sylwii Pawłędzio do przyznania wyróżnienia. Mgr Sylwia Pawłędzio nabyła ogromną wiedzę specjalistyczną zarówno w dziedzinie krystalografii, jak i chemii kwantowej, co staje się oczywiste biorąc pod uwagę rozmiar jej wkładu naukowego (artykuły/wykłady ustne) oraz liczbę nagród.

W Bratysławie

21 września 2022 roku

doc. dr inż. Lukáš Bučinský

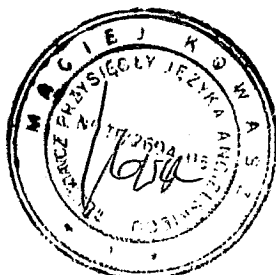
Niniejszym potwierdzam zgodność powyższego tłumaczenia z przedłożonym mi w dniu 16 listopada 2022 roku oryginałem dokumentu w języku angielskim.

Tłumacz przysięgły języka angielskiego

Mgr Maciej Kowasz

Nr uprawnień: TP/2604/05

Dnia: 16 listopada 2022 roku



Review letter to the PhD thesis “Application of quantum crystallography methods for the detection of relativistic effects and description of aurophilic interactions for model crystal structures with heavy atoms” by Sylvia Pawłędzio, MSc.

PhD thesis of Sylvia Pawłędzio, MSc. was aimed at different techniques of Quantum crystallography to obtain a robust description of compounds containing heavy atoms. It is shown that despite the peculiarity of the presence of heavy element, quantum crystallography can be used to obtain a representation of the crystal structure, lattice dynamics and electron density, including a detailed consideration of the extent of the different effects and interactions present. The thesis has 156 pages (including three fully relevant publications of the author, in addition there is 87 pages of appendices which provide the supporting information for the accounted publications, co-authors statements and the CV of Sylvia Pawłędzio, MSc.). The thesis offers a nice overview of different aspects of quantum crystallography. The structure of the thesis is very well defined. The Introduction and Aims section are well balanced and presented in a sufficient extent (here 61 references are already listed). The experimental (Crystallography) and theoretical background (Quantum chemistry) is summarized on 42 pages. Subsequently, the Hirshfeld atom refinement is considered, including a detailed description of the state of the art. The accounted original scientific publications, where Sylvia Pawłędzio, MSc. is the first author in each of them, validate the relativistic Hirshfeld atom refinement for an organo-gold(I) compound, consider further experimental peculiarities for the organo-gold(I) compound and show the application of Quantum Crystallography to the description of aurophilic interactions. I have to highlight the list of references (222 in number) and the number of 18 publications of Sylvia Pawłędzio, MSc. listed in total. In addition, her CV lists five interships, 14 awards and scholarships, 15 conference (with four oral and 11 poster presentations) and seven schools and workshops.

The the thesis is of an outstanding quality (the very few typos do not lower the quality). One can question a bit the need to account for 87 pages of appendices which provide the supporting information of the three publications listed, and I would not mind it to consider the basis set super position error or inter-molecular interactions in the section on quantum chemistry background. The three publications accounted for as the inherent part of thesis have been published in peer reviewed scientific journals, hence, I do not see any concern about the scientific value of the work presented by Sylvia Pawłędzio, MSc. If the results would not be new, they would be never ever be published! I find it also important

that it is clearly stated what are the contributions of Sylvia Pawłędzio, MSc. in these publications. The accounted publications are fully relevant to the topic and the title of the PhD. thesis. Furthermore, the complete list of her eighteen peer reviewed current contents publications points toward a great scientific level and skill of the author (I am quite sure that I have not seen such a long list of high quality scientific publications at a PhD. Defence yet). Thus, I must conclude that the thesis itself is a compilation of a unique contributions of Sylvia Pawłędzio, MSc. within the field of Quantum crystallography of heavy element containing compounds. I absolutely do not mind it, that a single compound is chosen and studied from many different perspectives, with pointing out critical issues which one has to be treated when Quantum crystallography deals with heavy element containing compounds.

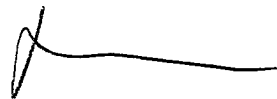
I would have the following questions or suggestions for the general discussion:

- 1; What kind of relativistic calculations (scalar or 2-component) did you performed with the IOTC Hamiltonian?
- 2; How severe is absorption comparing to other effects in heavy element compounds (such as Au in the your case)? How much relevant are the different *ALPE* (Absorption-Lorentz-Polarization-Extinction) terms of equation 1.26? Can one actually quantify the individual contributions in the obtained diffraction intensities? How important is modelling of the anomalous dispersion here, prior considering lattice dynamics, disorder, electron correlation or relativity?

Let me finally conclude, that the PhD thesis of Sylvia Pawłędzio, MSc. represents a valuable contribution to the existing state of the art research on Quantum crystallography of heavy element containing compounds. I evaluate the thesis with “grade A” and I recommend it as the admission basis for the public dissertation defence of Sylvia Pawłędzio, MSc. After a successful defence I propose awarding Sylvia Pawłędzio, MSc. the academic degree “Philosophiae doctor (PhD)” in the field of Chemistry (thesis domain 13.3; subject classification: Crystallography).

In Bratislava

21th September 2022



doc. Ing. Lukáš Bučinský, PhD.

Recommendation to award distinction to the PhD thesis “Application of quantum crystallography methods for the detection of relativistic effects and description of aurophilic interactions for model crystal structures with heavy atoms” by Sylvia Pawlędzio, MSc.

PhD thesis of Sylvia Pawlędzio, MSc. was aimed at different techniques of Quantum crystallography used for the proper description of compounds containing heavy atoms. It is shown that despite the peculiarity of the presence of heavy element, quantum crystallography can be successfully applied to obtain a solid representation of the crystal structure, lattice dynamics and electron density, including a detailed consideration of the extent of the different effects and interactions present. The thesis offers a nice overview of different aspects of quantum crystallography, with a standard structure (state of the art, theoretical background and results presentation/summary) and compiles three publications which are fully relevant to the topic of the PhD thesis (Sylvia Pawlędzio, MSc. is the first author in each of them, and it is clear that she is the main author with the dominant contribution). I have to highlight the list of references (222 in number) accounted for in the thesis and the number of her 18 publications listed in total. In addition, her CV lists five interships, 14 awards and scholarships, 15 conference (with four oral and 11 poster presentations) and seven schools and workshops.

The complete list of her eighteen peer reviewed current contents publications points toward a great scientific level and skill of the author (I am quite sure that I have not seen such a long list of high quality scientific publications at a PhD. defence yet). The three papers included directly within the thesis show on the excellence of the obtained results and work presentation. The obtained results with respect to data acquisition of the studied Au(I) compound, including the analysis of different effects (anomalous dispersion, disorder, anharmonicity, relativistic effects or electron correlation) are an unique contribution in the field of Quantum crystallography of heavy element compounds. Let me also mention the evaluation of intermolecular interactions in this compound which has been studied and the precise evaluation of the capability of relativistic Hirshfeld atom refinement.

Regarding the amount of work (18 publications in total) and the extent of contributions in these works, which were clearly declared for the three listed and fully relevant publications, I absolutely recommend the PhD thesis “Application of quantum crystallography methods for the detection of relativistic effects

and description of aurophilic interactions for model crystal structures with heavy atoms” of Sylvia Pawlędzio, MSc. for awarding a distinction. It is the great expertise in both crystallography and quantum chemistry that Sylvia Pawlędzio, MSc. has acquired and which becomes obvious upon the number of her scientific contributions (papers / oral lectures) and awards.

In Bratislava

21th September 2022



doc. Ing. Lukáš Bučinský, PhD.