

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego
we Wrocławiu

Adres Instytutu: ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Tel. 71 3435021

E-mail: intibs@intibs.pl

Website: <https://intibs.pl>

Prof. dr hab. Marek Wołczyr
Oddział Badań Strukturalnych
Instytut Niskich Temperatur
i Badań Strukturalnych PAN
Wrocław

Wrocław, 23 stycznia 2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Szymona Sutuly
pt. „On the accuracy and precision of X-ray and neutron single crystal glycine results” („O dokładności i precyzji rezultatów rentgenowskich i neutronowych badań dyfrakcyjnych wykonanych na monokryształach glicyny”)

Mgr Szymon Sutula przedstawił do recenzji rozprawę doktorską przygotowaną na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod opieką naukową prof. dr. hab. Krzysztofa Woźniaka, przy współudziale kopromotorki, dr Maury Malińskiej. Rozprawa została opracowana w postaci liczącego 233 strony manuskryptu w języku angielskim uzupełnionego o 7-stronicowe streszczenie w języku polskim.

Celem Doktoranta była ocena jakości i wiarygodności udokładnień struktury (a co za tym idzie także dyfrakcyjnych procedur pomiarowych) wykonanych w oparciu o dane rentgenowskie oraz neutronowe. Ważnym elementem pracy był wysokociśnieniowy pomiar synchrotronowy, a Doktorant nie ograniczył się do klasycznych metod obliczeniowych analizy strukturalnej, lecz wybrał nowoczesne i dostarczające pełniejszej informacji o strukturze modele udokładnienia: model anharmoniczny z zastosowaniem rozwinięcia Grama-Charliera oraz model multipolowy prowadzący do udokładnienia gęstości elektronowej.

Rozprawa mgr. Szymona Sutuly przygotowana jest bardzo starannie: z dbałością o poziom edytorski i dobry poziom języka angielskiego; zawiera dużą liczbę czytelnych ilustracji i tabel, bogatą bibliografię oraz dodatek zawierający dane o nieco mniejszym znaczeniu dla zasadniczego tekstu.

1. Ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie nauki chemiczne

Manuskrypt rozprawy zawiera 73-stronicową część teoretyczną w której Doktorant opisuje w bardzo kompetentny sposób zagadnienia związane metodologią pomiarów dyfraktometrycznych na monokryształach oraz obliczeń z zastosowaniem złożonych modeli strukturalnych. W opisie tym Doktorant wychodzi daleko poza klasyczne metody analizy strukturalnej opisując zwięźle, lecz z dbałością o wszystkie niezbędne elementy: model anharmoniczny, model multipolowy, analizę topologiczną i wiele innych. W tej części znalazło się także miejsce na krótki opis metodyki pomiarów neutronowych i wysokociśnieniowych, oraz na opis stosowanych w analizie danych programów obliczeniowych.

Część ta napisana jest na tyle obszernie, a dobór materiału na tyle trafny, że stanowić może dobre wprowadzenie do metod współczesnej krystalografii. Daje to bardzo dobre świadectwo o ogólnej wiedzy Doktoranta z zakresu nowoczesnej krystalografii chemicznej.

Także dalsza część rozprawy, analiza wyników eksperymentalnych i ich dyskusja świadczą o bardzo dobrej wiedzy ogólnej Doktoranta.

2. Ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Doktoranta

Doktorant w ciekawy sposób postawił sobie cel pracy, którym nie było odkrycie i zbadanie nieznanych zjawisk czy materiałów, lecz opracowanie dające wskazówki innym badaczom co do precyzji i dokładności znanych i szeroko stosowanych procedur dyfrakcyjnej analizy strukturalnej. Cel ten Doktorant z powodzeniem zrealizował w trzech punktach;

- w pierwszym, pokazując jak zastosowanie modelu anharmonicznego dla atomów wodoru w cząsteczce glicyny wpływa na jakość udokładnienia, a więc na jego dokładność,
- w drugim, pokazując w jakim stopniu zastosowanie modelu multipolowego poprawia dokładność udokładnienia, w szczególności dla ciągle nie rutynowego pomiaru wysokociśnieniowego,
- w trzecim, skupiając się na ocenie precyzji pomiarów prowadzonych przy pomocy promieniowania rentgenowskiego i neutronowego.

By zrealizować swój cel Doktorant zaplanował serię eksperymentów na liniach neutronowych (ILL oraz ISIS), linii synchrotronowej (Soleil) oraz na laboratoryjnych dyfraktometrach rentgenowskich, zdobył granty pomiarowe na ich przeprowadzenie, a następnie z powodzeniem zrealizował. Wykazał się także znaczną sprawnością obliczeniową

prowadząc redukcję danych, a następnie obliczenia krystalograficzne przy użyciu co najmniej 7 programów obliczeniowych. Analiza uzyskanych wyników przeprowadzona została wnikliwie, ze znajomością rzeczy oraz literatury przedmiotu.

Zawartość rozprawy wskazuje więc, że Doktorant jest sprawnym badaczem wykazującym umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

3. Ocena wraz z uzasadnieniem, czy rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego

Wyniki rozprawy dostarczają ciekawych wniosków, które mogą stać się wskazówkami dla krystalografów planujących eksperymenty dyfrakcyjne, chcących zadbać o ich wysoką jakość.

W pierwszym z zadań badawczych wymienionych w poprzednim punkcie recenzji Doktorant pokazał, że zastosowanie modelu anharmonicznego przesunięć atomów wodoru poprawia dokładność uzyskanych danych strukturalnych przy wyższej z zastosowanych temperatur (200 K), kiedy anharmonizm staje się silniejszy. Pokazuje także, że ważne jest zadbanie o odpowiednio wysoką rozdzielczość eksperymentu.

W drugim zadaniu badawczym Doktorant pokazał, że można uzyskać zadowalającą dokładność wyznaczenia gęstości elektronowej w pomiarze wysokociśnieniowym pomimo niskiej kompletności danych. Warunkiem jest jednak przeprowadzenie krytycznej redukcji danych.

Trzecie zadanie badawcze poświęcone jest przede wszystkim ocenie precyzji pomiarów rentgenowskich i neutronowych szacowanej bezpośrednio na podstawie obliczeń opartych na ośmiu pomiarach rentgenowskich i ośmiu pomiarach neutronowych. Doktorant zestawia rozkłady analizowanych parametrów (parametrów sieci, atomowych czynników przesunięciowych, długości wiązań, kątów walencyjnych i kątów torsyjnych), porównuje je z dokładnościami dostarczanyymi przez programy obliczeniowe i formułuje ogólniejsze wnioski dotyczące relacji między nimi.

Rozprawa mgr. Szymona Sutuły stanowi zatem oryginalne rozwiązanie sformułowanego jako cel pracy problemu naukowego.

4. Dodatkowe uwagi recenzenta

Powyższe punkty 1-3 wypełniają zalecenia Rady Doskonałości Naukowej zawarte w publikacji „*Recenzje w postępowaniach o awans naukowy. Poradnik*” z 2022 r. a dotyczące merytorycznej oceny rozprawy doktorskiej. Uwagi zawarte w punkcie 4 stanowią więc moje uwagi, które nie wpływają zasadniczo na ocenę rozprawy, ale mogą stanowić punkt wyjścia do dyskusji z Doktorantem podczas publicznej obrony pracy doktorskiej.

(1) Zastanawia mnie fakt, dlaczego Doktorant nie opublikował wyników swojej pracy w krystalograficznych czasopismach naukowych. Przecież dwie konferencyjne prezentacje plakatowe (ECM i Kongres IUCr) nie pozwalają na szersze upowszechnienie uzyskanych wyników.

(2) Jestem ciekaw, jak Doktorant łączy ze sobą trzy zadania badawcze wchodzące w skład rozprawy doktorskiej z punktu widzenia nadrzędnej dla pracy idei określenia precyzji i dokładności eksperymentu dyfrakcyjnego. Skąd taki wybór zagadnień, co mają ze sobą wspólnego, jak się uzupełniają?

(3) Czy w przypadku udokładnienia anharmonicznego sensownym byłoby zastosowanie tego modelu także do cięższych atomów?

(4) Jak udokładniano dane neutronowe w zadaniu 3? Czy zastosowano model multipolowy? Jeśli nie, to jak wpływa to na porównanie wyników udokładnień?

(5) Czy w pełni niezależne pomiary, wykonane na 16 różnych kryształach dałyby inne rezultaty niż te zaprezentowane w rozprawie?

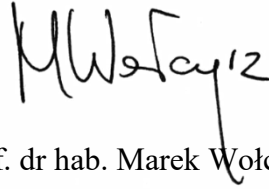
(6) Co wniosłaby nowego analiza udokładnień zawartych w bazach danych? Baza CSD zawiera przynajmniej 5 takich udokładnień.

(7) Rentgenowskie i neutronowe rozkłady *ssd* powinny się przynajmniej częściowo pokrywać. Jakie mogą być powody rozdzielenia się tych rozkładów, inne niż te wymienione w rozprawie?

5. Konkluzja

Podsumowując, mogę stwierdzić, że **przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. Szymona Sutuly spełnia warunki określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” oraz zalecenia Rady Doskonałości Naukowej, pozytywnie**

oceniam ją we wszystkich aspektach, które podlegają ocenie recenzenta i wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M Wołczyr' with a stylized flourish at the end.

Prof. dr hab. Marek Wołczyr