

Prof. dr hab. Sławomir Szymański
Instytut Chemii Organicznej PAN
u. Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa

Warszawa, 8 sierpnia 2016 r.

Ocena osiągnięć doktora Włodzimierza Makulskiego, w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego

1. Wstęp

Włodzimierz Makulski ukończył w 1976 r. studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, a w 1983 r. uzyskał tam stopień doktora. Zarówno jego praca magisterska jak i doktorska dotyczyły zagadnień z dziedziny radio- i fotolizy substancji gazowych. W roku akademickim 1985/86 odbył staż podoktorski na Uniwersytecie Quebec, gdzie nadal zajmował się fotolizą substancji organicznych. Po powrocie ze stażu podjął pracę na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego i pracuje tam do dzisiaj. Od końca lat 80 ubiegłego wieku jego zainteresowania naukowe dotyczą zastosowań w chemii spektroskopii NMR dużej zdolności rozdzielczej. W lutym 2016 dr Włodzimierz Makulski złożył do Centralnej Komisji d/s Stopni i Tytułów Naukowych wniosek o nadanie stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych (w dyscyplinie - chemia), na podstawie osiągnięcia naukowego "Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ^{17}O i ^{33}S prostych cząsteczek w fazie gazowej i ciekłej", przedstawionego w postaci cyklu 13 publikacji współautorstwa/autorstwa habilitanta.

2. Ocena jednotematycznego cyklu prac zgłoszonego do postępowania habilitacyjnego

Wspomniany w nagłówku cykl prac składa się z 13 pozycji opublikowanych po uzyskaniu doktoratu, w latach 1997 - 2014; 12 z nich ukazało się w czasopiśmie indeksowanym w JCR. W dwóch publikacjach dr Makulski jest jedynym autorem, a w pozostałych - współautorem. Udział procentowy w każdej z tych ostatnich, zgłoszony przez habilitanta, zawierający się w granicach 20 - 70 %, jest zgodny z deklaracjami pozostałych autorów. Na podstawie danych procentowych, w 7 spośród 11 prac ze współautorami należy

przypisać habilitantowi rolę wiodącą. W świetle tych danych zgłoszony do postępowania habilitacyjnego dorobek naukowy nie budzi zastrzeżeń formalnych.

Tematem cyklu jest spektroskopia NMR jąder ^{17}O i ^{33}S w prostych cząsteczkach, badanych przede wszystkim w fazie gazowej. Oba nuklidy należą do grupy tzw. „jąder trudnych”, z racji niskich wartości współczynników magnetogyrycznych, niezerowych elektrycznych momentów kwadrupolowych i niewielkiego rozpowszechnienia w przyrodzie. Ta ostatnia właściwość ma szczególne znaczenie wobec faktu że pozostałe trwałe izotopy siarki i tlenu są pozbawione właściwości magnetycznych. Zarazem i siarka i tlen są pierwiastkami o podstawowym znaczeniu w chemii, częstokroć determinującymi specyfikę molekuł, w których występują. Z tego punktu widzenia podjęcie przez habilitanta badań tych właśnie obiektów należy szczególnie docenić. Badania rezonansu jąder ^{33}S przedstawione w pracy habilitacyjnej dra Makulskiego można zaliczyć do przedsięwzięć pionierskich.

Podana w autroreferacie habilitanta charakterystyka jego udziału w poszczególnych publikacjach współautorskich jest raczej lakoniczna. Formułowanie pogłębionej opinii o kompetencjach i dokonaniach naukowych dra Makulskiego warto rozpocząć od omówienia jego dwóch samodzielnych publikacji wchodzących w skład zgłoszonego cyklu (pozycje Q.16 i Q.18 w Załączniku 3). W jednej z nich (Q.16) przedmiotem badań są trzy izotopomery eteru dimetylowego: perprotio, perdeuterio, oraz mieszany. Praca dotyczy pomiarów NMR nie tylko dla tlenu, ale również dla węgla, deuteru i protonu. Zamiarem autora było wyznaczenie wartości przesunięć chemicznych wspomnianych jąder w izolowanych molekułach eteru, wyznaczenie efektów izotopowych, ocena wpływu na ekranowanie przejścia od gazu do cieczy, a także zbadanie wpływu oddziaływań międzymolekularnych na niektóre stałe sprężenia. W temperaturze pomiarów (300 K) i pod normalnym ciśnieniem, eter dimetylowy jest gazem, a w stan ciekły przechodzi dopiero pod ciśnieniem powyżej 5-6 atm. Związek ten stanowi przykład reprezentatywny dla większości substancji, o których mowa w ocenianym cyklu publikacji i dlatego przeprowadzone dla niego badania będą omówione dokładniej. Dla zrealizowania postawionych celów, dla każdego z badanych izotopomerów przygotowano kilka zatopionych ampuł zawierających pary substancji o ściśle określonych stężeniach w zakresie 0.03 - 0.26 M, a także próbki badanych substancji w stanie ciekłym pod wysokim ciśnieniem. Zgodnie z oczekiwaniami, pomiary widm NMR dla próbek gazowych wykazały w przybliżeniu liniową zależność przesunięcia chemicznego każdego z jąder od stężenia (ciśnienia). Jako ocenę tych parametrów dla molekuł izolowanych przyjęto ekstrapolowane do stężenia zerowego wartości przesunięć chemicznych. Podobnie postąpiono ze stałymi sprężenia. Wyznaczony współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność od stężenia,

po odliczeniu poprawki na zmienną ze stężeniem objętościową podatność magnetyczną, mierzy wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych w gazie na wielkość ekranowania. Wyznaczone przesunięcia chemiczne dla izolowanych molekuł przeliczono na absolutne stałe ekranowania, posilując się zaczerpniętymi z literatury aktualnie najdokładniejszymi wartościami absolutnych stałych ekranowania dla substancji wzorcowych. Wartości wyznaczonych parametrów dla molekuł izolowanych porównano z dostępnymi ówczynie danymi z obliczeń kwantowo-chemicznych. Zmierzone wartości zmian ekranowania dla przejścia gaz - ciecz przedyskutowano w aspekcie oddziaływań międzymolekularnych w cieczy. Podano także dokładne wartości efektów izotopowych dla przesunięć chemicznych i stałych sprzężenia. Druga samodzielna publikacja habilitanta (Q.18, Załącznik 3) porusza podobne problemy w odniesieniu do perprotio i perdeuterio metanolu. Niska prężność par metanolu w temperaturze pomiarów (300 K) nie pozwoliła wykonać pomiarów NMR gazowych próbek czystej substancji. Przebadano układy binarne - niewielka ilość metanolu w postaci pary w mieszaninie z gazem buforowym (fluorometan i trifluorometan) - w funkcji ciśnienia. Wyniki pomiarów ekstrapolowane liniowo do ciśnienia zerowego uznano za wartości dla izolowanych molekuł metanolu. Podobnie jak w pracy wyżej omówionej, przesunięcia chemiczne w molekułach izolowanych przeliczono na absolutne stałe ekranowania.

Bez popadania w konflikt z deklaracjami samego habilitanta można przyjąć, że w pozostałych 11 pozycjach jednotematycznego cyklu jego udział miał podobny charakter, jak w powyżej omówionych pracach indywidualnych. Dr Makulski był przede wszystkim odpowiedzialny za eksperymentalną część pracy, a w szczególności za przygotowywanie próbek do pomiarów w gazach. Ten rodzaj udziału w omawianych przedsięwzięciach badawczych zasługuje na szczególne pokreślenie, bo w większości przypadków pomiary w gazach dotyczyły serii próbek, zawierających albo czystą substancję, albo mieszaninę z gazem buforowym. Habilitant perfekcyjnie opanował technikę przygotowywania serii próbek gazowych o ściśle określonych parametrach, co świadczy o jego eksperymentatorskich uzdolnieniach. Ponieważ dane z pomiarów gazowych miały na ogół podstawowe znaczenie dla interpretacji całości zebranego materiału eksperymentalnego, nie będzie przesadą stwierdzić, że niezależnie od oszacowanego udziału procentowego, wkład habilitanta w powstanie poszczególnych prac miał wymiar krytyczny już w aspekcie samego przygotowania materiału do badań. Trudno przypuszczać, że były to czynności rutynowe, zważywszy szerokość spektrum przebadanych substancji (ponad 30) i zróżnicowanie ich fizykochemicznych właściwości. Ta ostatnia okoliczność może łączyć się z koniecznością

odpowiednich modyfikacji procedury przygotowywania próbek (choćby problem doboru gazu buforowego w przypadku próbek o niskiej prężności par). Z tej racji należy raz jeszcze podkreślić dokonania habilitanta w tej rzadko docenianej części pracy naukowej, która w publikacji jest zaledwie wzmiankowana w części eksperymentalnej.

Choć z deklaracji habilitanta nie wynika, aby podejmował samodzielnie głębsze interpretacje otrzymywanych wyników eksperymentalnych, przeprowadzając zaawansowane obliczenia kwantowo-chemiczne, z jego autoreferatu widać wyraźnie, że bardzo dobrze orientuje się w problematyce takich obliczeń, ich podstawach teoretycznych i stosowanych w nich przybliżeniach. Jednym z celów prac z ocenianego cyklu jest dostarczenie możliwie najdokładniejszych danych referencyjnych dla stale ulepszanych metod obliczeniowych chemii kwantowej nakierowanych na właściwości drugiego rzędu, do których należą stałe ekranowania oraz sprzężenia spinowo-spinowego. Wyznaczenie absolutnych skal ekranowania dla poszczególnych nuklidów ma bardzo istotne znaczenie dla spektroskopii NMR i jej rozlicznych zastosowań. W udokładnianiu skali kluczowym punktem jest wyznaczenie absolutnej stałej ekranowania dla typowego wzorca przesunięć chemicznych dla danego jądra, substancji w stanie ciekłym lub roztworze. Problemu tego nie sposób rozwiązać bez uciekania się do zaawansowanych metod obliczeniowych ekranowania, ewentualnie skojarzonych z eksperymentami spektroskopowymi w zakresie mikrofal. Absolutne wartości ekranowania wyznaczone w omawianych badaniach z udziałem habilitanta, są oczywiście obarczone aktualnym błędem w ustalaniu zera absolutnej skali ekranowania dla ^{17}O i ^{33}S . Jednakże przedstawione w formie przesunięć chemicznych, w miarę udokładniania absolutnej skali ekranowania nie tylko nie ulegną dezaktualizacji, ale będą zbliżać się do wartości rzeczywistych (bez zmiany wartości liczbowych!). Będzie to automatyczną konsekwencją każdorazowej korekcji absolutnej stałej ekranowania użytego wzorca. Udokładnianie tej ostatniej wielkości dokonuje się z reguły na podstawie obliczeń teoretycznych ekranowania dla wybranych związków o prostej strukturze, dla których znane są przesunięcia chemiczne względem tego wzorca w molekułach izolowanych. Ponieważ w zastosowaniach do prostych molekuł metody kwantowo-chemiczne ab initio stają się coraz dokładniejsze, znaczenie omawianych tu badań habilitanta należy widzieć w powyższej perspektywie. O ile chodzi o aktualną wielkość błędu absolutnej skali ekranowania dla tlenu, to wynosi ona około 5 ppm, co jest wartością niewielką w odniesieniu do rozpiętości tej skali sięgającej 2000 ppm. W przypadku siarki błąd skali wyrażony w ppm może być kilkakrotnie większy, przy czym rozpiętość skali nie jest jeszcze dokładnie oszacowana. Proces udokładniania skali dla siarki zyskuje kolejne cenne dane referencyjne w postaci wyznaczonych przez habilitanta

przesunięć chemicznych siarki w izolowanych molekułach COS i OCS (pozycje Q.8 i Q.12 w Załączniku 3).

Kończąc omawianie przedstawionego jednotematycznego cyklu prac, nie sposób nie wspomnieć o (procentowo niewielkim, ale istotnym - vide supra) udziale habilitanta w pracy na temat wyznaczania poprawionych wartości momentów magnetycznych jąder na podstawie pomiarów NMR (Q.17, Załącznik 3). Wyznaczone przez niego przesunięcia chemiczne siarki w gazowym sześciofluorku siarki i tlenu w gazowej wodzie, w izolowanych molekułach posłużyły do znacznego udokładnienia tablicowych wartości momentów magnetycznych ^{17}O i ^{33}S .

Podsumowując treść tego fragmentu Opinii, warto wspomnieć, że choć prace z omawianego jednotematycznego cyklu były na ogół publikowane w czasopismach o niewysokim współczynniku IF, uzyskały dość znaczną liczbę cytowań "obcych", tj. bez autocytowań. Nie licząc specyficznej pracy Q.17 poświęconej momentom magnetycznym jąder (32 cytowania obce do końca lipca 2016 r), pozostałe 12 prac z cyklu uzyskały łącznie około 120 cytowań obcych w okresie do końca lipca 2016 r., co świadczy o znacznym zainteresowaniu ze strony specjalistów.

3. Ocena całości dorobku naukowego i dydaktyczno-organizacyjnego habilitanta

Jako długoletni pracownik Wydziału Chemii (na stanowiskach technicznych, naukowych, a ostatnio dydaktycznych) dr Włodzimierz Makulski przez wiele lat prowadził ćwiczenia dla studentów Wydziału, w zakresie kilku wyspecjalizowanych dziedzin chemii fizycznej i spektroskopii molekularnej. Sprawował opiekę nad trzema pracami magisterskimi a w kolejnych dwóch był kierownikiem naukowym. Otrzymał liczne nagrody dziekana Wydziału Chemii, rektora UW, oraz Rady Naukowej Wydziału Chemii za osiągnięcia naukowe, dydaktyczne i organizacyjne. Uczestniczył w realizacji sześciu projektów naukowych finansowanych m.in. przez KBN i NCN. Trzy projekty typu BW (projekty wewnętrzne Wydziału Chemii UW) wykonał samodzielnie.

Dominująca część dorobku Włodzimierza Makulskiego z okresu po uzyskaniu doktoratu dotyczy dziedziny specyficznej - spektroskopii NMR w gazach - w której międzynarodowa konkurencja jest wyjątkowo słaba. Taki stan rzeczy nie świadczy bynajmniej o małej istotności owej dziedziny. Przeciwnie, dotyka ona problemów podstawowych dla całej spektroskopii NMR a także, jak już wspomniano, dostarcza danych referencyjnych dla znacznej części przedsięwzięć badawczych obliczeniowej chemii

kwantowej z użyciem metod *ab initio* wychodzących poza przybliżenie DFT. Stosunkowo niewielka popularność badań NMR w stanie gazowym ma dwie główne przyczyny. Po pierwsze, liczba substancji, dla których pomiary NMR w gazach są w ogóle możliwe jest nieporównywalnie mała w stosunku do tych, które można badać w roztworach czy w stanie stałym. Po drugie, wymogi polityki naukowej, opartej w coraz większym stopniu o ilościowe mierniki aktywności naukowej, stosowane w sposób czysto mechaniczny, odwodzą badaczy od wyboru dziedzin, w których trudno uzyskać wysoką liczbę cytowań czy imponujący indeks Hirscha. O wysokie wskaźniki bibliometryczne łatwiej w dziedzinach "modnych", przyciągających całe zastępy badaczy z licznych ośrodków naukowych o niekoniecznie wysokiej renomie.

W wyżej zarysowanym kontekście wskaźniki habilitanta - ponad 50 publikacji w czasopiśmie notowanych przez JCR, indeks Hirscha 14 czy ponad 350 cytowań obcych - należy uznać za w pełni satysfakcjonujące, jeśli nawet wziąć pod uwagę długi, bo ponad trzydziestopięcioletni okres jego stażu naukowego. Niezbyt wysoki średni wskaźnik IF = 1.44 dla całości opublikowanego dorobku habilitanta należy rozpatrzyć w perspektywie historycznej. Gwałtowny wzrost wartości tego indeksu dla pewnej grupy czasopism fizykochemicznych, jaki wystąpił w ostatnich latach, narzuca siłą rzeczy skalę porównawczą, na której wartości IF przed wielu lat (a takie dominują w średniej dla dorobku dra Makulskiego) nie wyglądają imponująco.

Habilitant jest samodzielnym autorem 7 doniesień konferencyjnych, z których 2 zaprezentował na konferencjach zagranicznych. Jest ponadto współautorem 33 doniesień konferencyjnych przedstawionych w kraju (23) i zagranicą (10). Aktywność dra Makulskiego na tym polu zasługuje na dobrą ocenę.

Należy podkreślić, że dr Makulski ma pokaźny dorobek naukowy nie wchodzący w skład cyklu prac zgłoszonego do postępowania habilitacyjnego. W istotnej części (10 pozycji z 38 publikacji) dotyczy on dziedzin innych niż spektroskopia NMR, w zakresie której mieści się całość jego dokonań przedstawionych jako praca habilitacyjna. Należy odnotować na korzyść habilitanta, iż jego kwalifikacje badawcze nie ograniczają się do tylko jednej dziedziny.

W ogólnym zarysie sylwetka habilitanta ma cechy typowe dla sumiennego i kreatywnego pracownika naukowo-dydaktycznego wyższej uczelni. Oceniając wspomniane wyżej aspekty curriculum dra Makulskiego, nie sposób dopatrzeć się w nich braków, które stawałyby pod znakiem zapytania zasadność jego aplikacji o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

3. Konkluzja

W podsumowaniu stwierdzam, że habilitant wykazał się wystarczającymi kwalifikacjami zarówno w zakresie samodzielnego prowadzenia badań naukowych, jak i we współpracy z innymi naukowcami z kraju i zagranicy, a także posiada liczący się dorobek naukowy i dydaktyczny. Zgłoszone do postępowania habilitacyjnego osiągnięcie naukowe, zatytułowane "Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ^{17}O i ^{33}S prostych cząsteczek w fazie gazowej i ciekłej", ma znaczną wartość merytoryczną. W moim przekonaniu, osoba doktora Włodzimierza Makulskiego spełnia ustawowe kryteria warunkujące nadanie stopnia doktora habilitowanego. W związku z tym wnioskuję do komisji habilitacyjnej, powołanej w sprawie przeprowadzenia przewodu habilitacyjnego doktora Włodzimierza Makulskiego, o wystąpienie do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego z wnioskiem o nadanie habilitantowi stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie: chemia.

Stawomir Lypnawski