

Prof. dr hab. Joanna Sadlej
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy UKSW
Szkoła Nauk Ścisłych
Prof. emeryt. Wydział Chemii UW

Warszawa, 22.07.2016

RECENZJA

rozprawy habilitacyjnej dr Włodzimierza Makulskiego
*pt. Magnetyczny rezonans jądrowy ^{17}O i ^{33}S prostych cząsteczek
w fazie gazowej i ciekłej*
oraz ocena dorobku naukowego i dydaktycznego Habilitanta

I. Podstawowe dane o Habilitancie

Pan dr Włodzimierz Makulski jest pracownikiem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Tytuł magistra uzyskał w 1976 r. na Wydziale Chemii UW, zaś tytuł doktora nauk chemicznych w 1983 r. Promotorem pracy był prof. dr hab. Karol Jackowski. Autor odbył roczny staż po-doktorski na Wydziale Przyrodniczym Uniwersytetu Quebec w Kanadzie, pracując w zespole prof. G. J. Collina. Następnie, w okresie 1994 – 2005 r. zatrudniony był na etacie adiunkta, a od 2005 r. zatrudniony jest na etacie starszego wykładowcy w macierzystej uczelni. Tempo kariery naukowej Habilitanta należy uznać obecnie za nietypowe.

Habilitant jest autorem lub współautorem 51 publikacji; po uzyskaniu stopnia doktora opublikowanych zostało 45 prace. Publikował wyniki swoich badań w tak prestiżowych czasopismach naukowych jak: *J. Phys. Chem.*, *Magn. Reson. Chem.* Świadczy to o istotności i aktualności poruszanych przez dr Makulskiego problemów badawczych, a równocześnie jest gwarancją, że wyniki jego badań były recenzowane przez wybitnych światowych specjalistów. Podany przez Autora sumaryczny IF tych publikacji wynosi 73.55 i cytowane one były 353 (bez autocytowań, dn. 02.2016). Indeks Hirscha jest równy 14. Są to liczbowe parametry dobre, choć oczywiście obejmują wiele lat działalności Autora.

Wchodzący w skład rozprawy habilitacyjnej zbiór 13 publikacji opublikowanych w latach 1997-2014 jest owocem pracy zbiorowej. W większości publikacji prof. Jackowski, były promotor i opiekun, jest autorem korespondentem; tylko dwie publikacje są mono-autorskie, a w trzech Habilitant jest autorem korespondencyjnym. Taki wybór publikacji, jako materiału do rozprawy habilitacyjnej z znacznie większego zbioru opublikowanych prac podporządkowany był tytułowi rozprawy: NMR jąder tlenu i siarki. Po zapoznaniu się z załączonymi oświadczeniami współautorów publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej stwierdzam, że *udział intelektualny i wykonawczy Habilitanta w publikacjach współautorskich, składających się na rozprawę habilitacyjną jest istotny i spełnia wymogi formalne stawiane przez Ustawę.*

II. Ocena merytoryczna rozprawy habilitacyjnej

Rosnące zainteresowanie spektroskopią NMR jest niewątpliwie przyczyną szeregu prób przezwyciężenia trudności zarówno doświadczalnych jak i obliczeniowych. Jednakże pełne wykorzystanie parametrów JRM (stałe ekranowania i stałe sprzężenia spin-spin) w badaniach problemów chemicznych związane jest z opracowaniem metod ich wyznaczania, a także ich obliczania i interpretacji. Do tej klasy problemów zaliczyć należy recenzowaną rozprawę habilitacyjną. Autor zdecydował się na zbadanie rezonansu kwadрупolowych jąder tlenu ^{17}O i siarki ^{33}S . Jądra te charakteryzują się niskimi wartościami współczynników magnetogirycznych oraz niewielkim rozpowszechnieniem w przyrodzie. Z tych powodów rejestracja ich widm JRM wymaga odpowiedniej czułości stosowanej aparatury i była wyzwaniem. Dlatego też w pełni doceniam celowość prac podejmowanych w tym zakresie i jednocześnie uważam za w pełni uzasadniony podstawowy cel prac Autora. *Celem tym było opracowanie schematu wyznaczania stałych ekranowania i sprzężenia spin-spin JRM jąder tlenu i siarki w związkach w stanie gazowym.* Nie ulega dla mnie wątpliwości, że temat ten jest wart badania i dotyczy zagadnień związanych ze spektroskopią JRM, *mieszcząc się w nurcie aktualnych naukowych tematów badawczych.*

Rozprawę stanowi tekst 28-stronicowy, do którego załącznikami są teksty 13 prac opublikowanych na przestrzeni 17 lat, powiązanych tematycznie badaniami rezonansu wymienionych wyżej jąder magnetycznych, głównie w fazie gazowej. Publikacje Autor przedstawia w porządku chronologicznym.

Ja podzielę zebrane publikacje na 3 główne podgrupy. Do podgrupy pierwszej zaliczę prace poświęcone wyznaczeniu przesunięcia chemicznego ^{17}O w związkach zawierających

grupę karbonylową, hydroksylową lub małe cząsteczki (Q7, Q10, Q14, Q16 i Q 18). W drugiej podgrupie mogą się znaleźć publikacje poświęcone badaniu widm JRM cząsteczki COS i SF₆ wykorzystując w tym celu parametry ³³S (Q8, Q9, Q11, Q12, Q13, Q15 i Q19). Ostatnią podgrupę tworzy publikacja Q17.

Interpretacje parametrów widma JRM w fazie gazowej Autor dokonuje w ramach modelu oddziaływań binarnych, czyli w ramach teorii ekranowania Raynesa, Buckinghama i Bernsteina (RBB). Teoria, opracowana dla fazy gazowej, przedstawia zmianę stałej ekranowania pod wpływem rozpuszczalnika w postaci szeregu potęgowego względem odwrotności objętości molowej. W rozwinięciu tym, człon pierwszy - to oczywiście stała ekranowania dla izolowanej molekuly, człon drugi oznacza zmianę stałej ekranowania powodowaną kolizją dwóch molekuł, ect. Ten ostatni człon można z kolei zapisać w postaci sumy czterech udziałów: wkładu do ekranowania wynikającego z podatności magnetycznej, magnetycznej anizotropii sąsiednich molekuł, efektu pola elektrycznego oraz wkładu od oddziaływań dyspersyjnych. W ramach tak sformułowanego modelu Dr Makulski podjął próbę interpretacji zmian ekranowania pod wpływem oddziaływań.

Pierwszym krokiem w otrzymaniu absolutnych wartości stałej ekranowania jąder ¹⁷O w fazie gazowej była analiza serii małych cząsteczek, które są w temperaturach pokojowych gazami: CO₂, N₂O, CO, OCS (Q7). Otrzymane wyniki ilustruje liniową zależność ekranowania jądra tlenu od stężenia gazu, co oznacza, że drugi i wyższe współczynniki w równaniu wirialnej zależności ekranowania od objętości/stężenia można zaniedbać. Wartość stałej ekranowania w przypadku gazu „izolowanego” otrzymuje się z ekstrapolacji tej zależności do ciśnienia zerowego, a z nachylenia liniowej zależności Autorzy wnioskują o oddziaływaniach pomiędzy cząsteczkami gazu. W podobny sposób Autorzy otrzymali dane w przypadku cząsteczek SO₂ i SO₃ (Q15), H₂O (Q14) oraz w serii eterów metylowych (Q16) i metanolu (Q18).

Do drugiej podgrupy zaliczyłam publikacje opisujące podobne badania związków zawierających jądra ³³S i wyznaczenie absolutnych stałych ekranowania tego jądra. Stałą ekranowania jądra siarki w cząsteczce siarczku karbonylu COS zostało uzupełnione o obliczenia kwantowo-chemiczne poprawek wibracyjnych i opublikowane w 1998 r. (Q8). Wpływ fazy skondensowanej na widma JRM badany był także w publikacji (Q12). Ciekawe wyniki dostarczył pomiar stałej ekranowania dla jądra siarki w SF₆, bowiem okazało się, że jest istotna rozbieżność pomiędzy wynikiem doświadczalnym a obliczonym 10-30 ppm. (Q11). Kwestia ta pozostaje nadal do wyjaśnienia. W przypadku tej cząsteczki Autorzy

podjęli próbę wyznaczenia stałej sprzężenia spin-spin, znajdując wartość ekstrapolowaną $J(S-F)$ w fazie gazowej oraz w cieczy (Q11) i w tym przypadku rozbieżność z wartością obliczoną jest znaczna.

Publikacja Q17 stanowi trzecią podgrupę. Publikacja ta zapoczątkowała serię prac, w których zaproponowano wyznaczanie jądrowych momentów magnetycznych z widm MRJ. W tej publikacji, w której wkład Habilitanta polegał na rejestracji widm cząsteczek H_2O , D_2O , CS_2 i SF_6 , wyznaczone zostały jądrowe momenty magnetyczne jąder tlenu i siarki.

Podsumowując te część opinii, za najważniejsze osiągnięcie rozprawy Habilitanta uważam zgromadzenie wiedzy o ekranowaniu jąder tlenu i siarki i wynikającą stąd interpretację problemów chemicznych. Wyniki badań uzyskane przez Habilitanta poszerzają dotychczasową wiedzę w dziedzinie obliczania parametrów NMR. Dr Makulski wykazał dobrą znajomość literatury przedmiotu i umiejętność realizowania interesujących badań we współpracy z zespołem.

Autoreferat, czyli komentarz do złożonych publikacji własnych czyta się z przyjemnością. Zawiera najważniejsze wątki pojawiające się w rozprawie. Zwrócę tylko uwagę na pewne punkty:

1. Na str. 23 Autor wspomina o wkładach do członu drugiego współczynnika wirialnego ekranowania jądra „ σ_1 w postaci oddziaływania typu van der Waalsa i elektrycznych pochodzących od cząsteczkowej anizotropii sąsiednich molekuł”. Tu należałoby dodać mały komentarz, co Autor rozumie pod nazwą „elektryczny” i rozwinąć bardziej szczegółowo tę myśl.
2. Na str. 24 Autor przytacza rozwinięcie stałych sprzężenia spin-spin w szereg funkcji gęstości gazu w analogii do rozwinięcia stałej ekranowania jąder. Brak jest podania źródła takiego rozwinięcia, brak argumentacji w sprawie jego postaci.
3. Na str. 27 błąd „mniejsza elektroujemność siarki względem tlenu” zamiast „w przeciwieństwie do tlenu” lub „w porównaniu do tlenu”.

Rozprawę oceniam pozytywnie pod względem jej wartości naukowej. Wkład Autora do badań istotnych z poznawczego punktu widzenia metodami MRJ nie budzi wątpliwości.

III. Ocena naukowej działalności Habilitanta

Z 45 artykułów naukowych opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora 13 stanowi

podstawę rozprawy, a w pozostałych formalnie wyodrębnionych publikacjach Habilitant jest współautorem. Ich tematyka koncentruje się również wokół badania różnych problemów metodą JRM, np. w ostatnich latach opublikowane były prace poświęcone wyznaczaniu jądrowych momentów magnetycznych jąder kryptonu, ksenonu, wodoru, ^{13}C . Są też w omawianym zbiorze publikacje jedno-autorskie. Uważam, że wydzielony od rozprawy habilitacyjnej dorobek naukowy jest poważny, choć dość różnorodny. Nie ulega dla mnie wątpliwości, że Habilitant ma już własną tematykę i opanowany warsztat badawczy. Dodatkowo prowadzenie współpracy naukowej z ośrodkami zagranicznymi i polskimi jest wyrazem umiejętności pracy Habilitanta w zespole, jak i otwartego podejścia do badań naukowych.

IV. Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej

Dr Makulski prowadził różnorodne zajęcia dydaktycznych w macierzystej Uczelni w trakcie wykonywania doktoratu i habilitacji. Były to zajęcia z chemii analitycznej i spektroskopii, a także ostatnio - analiza instrumentalna dla makrokierunku Inżynieria Nanostruktur i Energetyka & Chemia Jądrowa. Był kierownikiem dwóch i opiekunem trzech prac magisterskich. Rozumiem, że obecnie ma wokół siebie studentów, którzy pod Jego kierownictwem wykonują prace magisterskie.

Przez wiele lat dr Makulski był Przewodniczącym Komisji Wydziałowej NSZZ „Solidarność” na Wydziale Chemii UW oraz Z-ca Przewodniczącego na UW.

V. Ocena końcowa

Podsumowując, uważam, że dorobek naukowy dr W. Makulskiego jest wartościowy i stanowi wkład w tematykę badania parametrów JRM. Ocena ta, w połączeniu z przytoczoną wyżej pozytywną oceną rozprawy habilitacyjnej oraz działalności dydaktycznej prowadzi do wniosku, że spełnione są wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dn. 14 marca 2003 (Dz.U. z 2003 nr 65 poz. 595 oraz z Dz.U. z 2005 r. nr 164 poz.1365). Wnoszę przeto o dopuszczenie dr Makulskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Joanna Sadlej



