

Dean, Prof. Pawel Kulesza
Department of Chemistry
University of Warsaw

Concerning the PhD thesis by Anna A. Hoser

Opinion on the PhD thesis submitted to the University of Warsaw by Anna Agnieszka Hoser entitled "*Optimisation of the Refinement procedure of charge density data and examples of its application*", under the supervision of Prof. Krzysztof Wozniak, University of Warsaw.

As part of the relatively small charge density community I am certainly familiar with the excellent work carried out in this field by the group led by Prof Wozniak, but I have never worked or published with him or any of his students. Thus, I can easily declare complete absence of conflicts of interest between me and the Warsaw group and provide an unbiased opinion on the work by Anna Hoser.

The thesis itself is composed of two major parts, an introductory part with seven chapters and a results part. The first introductory part (~55 pages) gives a detailed account of the methods used in the research that is covered in the thesis, in particular the X-ray diffraction method and the ensuing charge density modeling using multipole parameters. The thesis has overall found a nice level of detail such that it is easily recognized that the PhD student has an understanding of the material while not overwhelming the reader with too many specific details. It is particularly clear that Anna has focus on the problems related to charge density data collection and analysis. The introductory part ends with a review of the very limited literature representations of charge density studies of polymorphic systems, or more specifically studies of both polymorphs, since there are undoubtedly many published CD studies of single crystals for which polymorphs exist but these have not been studied with these methods.

The second part describes the results in a clear and lucid way. The PhD project as a whole is presented as a complete package centered around the way that hydrogen atoms are treated in experimental charge density studies, having a first chapter that provides detailed procedures for the treatment and then followed up by two chapters on separate charge density studies of two unrelated polymorphic small organic mole-

Department of Chemistry

Jacob Overgaard

Senior Scientist

Date: 30 September 2013

Direct Tel.: +45 87155937
Mobile Tel.: +45 25881826
Fax: +45 86196199
E-mail: jacobo@chem.au.dk

Web:
au.dk/en/jacobo@chem

Sender's CVR no.: 31119103

Page 1/5

cules. The reader is left with the clear impression that the student has carried out thorough and independent work.

In the following I will outline the items that I felt require a more detailed explanation than given in the thesis, or points on which I disagree with the written text.

Chapter 1

1. There is a danger associated with such a short introductory chapter that things become implicit. My two questions are: (p20): "Measurements must be performed to the highest possible resolution with special care for even the most subtle details". What is specifically meant with the last part of this sentence?
2. Second question a little further in the text: "..., the obtained model of the charge density will be biased by several significant errors" Again, what is meant with the last part. Could you please expand on this.

Chapter 2

1. On p25 in sect 2.4 you write that "X-ray radiation is mostly scattered by the electron density..." Could you please expand on this statement.
2. On p31, in your description of the details of the Hansen-Coppens model, you mention naturally also the kappa parameters. You write in the details: "When the valence or deformation density of an atom expands, $\kappa > 1$. Analogously, the contraction of an atomic shell manifests as $\kappa < 1$." Do you still agree with this description?

Chapter 3

1. On p33 there are some fine observations about the pros and cons on crystal selection and use for experiment. However, the two first points are a little less scientific with words like "usually" and "diffract better". Could you come up with a particular structure factor that tells you about the scattering power without resorting to these less well-defined terms.
2. In addition, the absorption and extinctions are depending on other factors besides the crystal size. Which other parameters are within in your control?
3. What is your view on synchrotron radiation, and are there cases where it is absolutely essential? Your reference 55 is mentioned as an example of a study using synchrotron radiation. Are you sure this is correct?
4. On p34 in sect 3.2. you mention precision and accuracy. How do you distinguish these and control if the data are indeed both precise and accurate?
5. Could you please comment on the difference in using 100 vs 90 K experimental conditions? Does it make a difference?
6. On p35, in sect 3.4 there is a rough description of the data reduction, which seems to be entirely correct. Would you care to comment on a couple of additional important points in this process, such as the choice of box size in the integration, and also how you treated the data after integration and absorption correction, i.e. how the redundant data were merged, if they were so? A keyword for your explanation could be the final sigmas, how they were achieved.

7. In relation to the latter, you comment on p38 that the Goof is between 1 and 2 and use the applied weighting scheme to argue for this increase. Is this always seen? Using your second version of equation 3.13, can you explain what factors affect the Goof?

Page 3/5

Chapter 4

1. I noted that ref 60 is rather peculiar. Was this chosen for any particular reason?
2. Figure 8 on p42 shows a static and a dynamic deformation density map. What would you normally expect as a difference between these two types of plotting?
3. Why is there no reference to the source function analysis in sect 4.5?

Chapter 5

1. The use of low temperature is clearly advocated in this chapter. What, in your opinion, is the main reason for going to low temperatures.
2. On p54, line 3-4 you write "...used different types of approximations to the neutron diffraction data." I am not sure I fully understand this sentence.
3. On the middle of p55, it is said that scaling of adps from neutrons needs to be scaled. Is there a physical explanation for this, and did you use scaling in your systems in later chapters? Did you use scaling of adps in your studies?
4. Could you, based on eq 5.9 on page 58, comment on the expected values of R12 and S12, and what values are good and which are less good.

Chapter 6+7

No comments.

Chapter 8

1. Based on your findings, would you still recognize the hydrogen atom treatment as one of the most important problems in charge density research?
2. What made you choose, on page 80 in the description of the refinement types, that for MI_RB a cutoff of $\sin(\theta)/\lambda$ of $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ for a high order refinement?
3. In Table 2 on page 81, for DMANH+tCA- I noticed that RB_Q looks surprisingly good. Are the refined quadropoles physically reasonable?
4. I was not entirely sure whether you used all quadropoles in the model you call NEUT_Q or only the Q20 bond directed one. Do you have any explanation why the values of rho and Laplacian are so dependent on the use or not of quadropoles for hydrogen?
5. One thing I would liked to have seen was the behavior of rho along the bond path. Have you ever plotted this?
6. On p91 you state that integrated charges are dependent on how the hydrogen atoms are treated. Could you imagine a straightforward explanation for this?
7. A general question: If adps from SHADE are different from Neutron adps, is it then reasonable to use them at all? Is it not simply biasing the results?

Chapter 9

1. On page 96 you state that kappa for Cl refines to 2.5. Is this a physically reasonable value? To me it reads as if you actually use this model. Maybe you can clarify this?
2. In the packing diagram of DMANH⁺ they look very similar. (Figure 35) What are the major differences in structure, or in other words could they be overlaid easily?
3. On the relative stability of the two structures, I am not sure which is the most strongly bound crystal? Is that known? What other measurements could be used to study the stability?
4. In table 6, I see no value for R(int) for the triclinic polymorph?
5. In Table 7, I think the N-H distances have been reversed?
6. From the sentences on p105-106, you discuss the character of the strong O-H...O HB in the Zundel ion. It does not seem to have reached a conclusion, perhaps you could expand on this subject? Is it ionic or covalent? Do you know of any covalent bonds where the Laplacian is not negative in the whole interatomic region?
7. In my experience, the values of rho and Laplacian at the bcp is very much dependent on the position of the bcp. Is that also the case for these bonds. On page 107 it is written that the value of rho and Laplacian depends on the choice of hydrogen atom treatment, but I wonder if it also partly caused by a change of the position of the bcp?
8. In your second Figure 43a, how to you interpret the feature between H and Cl?
9. Do you see basis set dependency of the results?

Chapter 10

1. Do you see polar flattening of the density around Cl?
2. About significance: On page 122 you say that differences of 0.1 with an esd of 0.05 are significant differences. Is that strictly true?
3. On page 124 you write that for N-H...Cl H_{bcp} is negative and therefore the interaction is attractive. Is that the definition of an attractive interaction?
4. Please comment on Figure 51c.
5. In Table 17, can you comment or correlate the interlayer interaction energy with the surface energy? How do you explain that 001 has largest E(surface) but the face is visible for TP.
6. Are the crystals all with the same morphology?

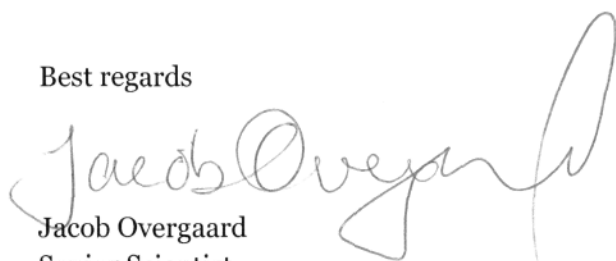
Chapter 11

1. Comment on a) the usability of SHADE2, and b) the limitations of this otherwise fine method.

After this list of negatives, I think it is time for some positive comments. My overall feeling after having read the thesis is that the work is scientifically sound, and very well fulfills the criteria for a successful PhD thesis. The bottom line is that at the core of the thesis is scientific work at the highest level and it has also deservedly been published in recognized scientific journals. The presentation in itself is excellent, both graphically and linguistic, with the number of errors kept at an absolute minimum. I will therefore use the opportunity here to congratulate Anna on a splendid thesis which contains science that has taken a central position in the ongoing improvement of the charge density approach by highlighting the necessity of dealing with the otherwise unimportant hydrogen atoms in a proper and stringent fashion. Scientific studies are about solving problems and that is exactly what has been demonstrated herein. I would also like to appreciate the pragmatic approach, which I personally also encourage my students to use, and which is best exemplified in the beginning when Anna writes that she decided to look at things that could be changed, not things outside her control. Well done.

Page 5/5

Best regards



Jacob Overgaard
Senior Scientist
Department of Chemistry
Aarhus University
Denmark

30/09/2013r.

Prof. Jacob Overgaard
Wydział Chemii
Uniwersytet w Aarhus
Dania

Tel: +45 87155937

Mobile: +45 25881826

E-mail: jacob@chem.au.dk

Dotyczy: Rozprawy doktorskiej Pani Anny A. Hoser.

Opinia na temat rozprawy doktorskiej Pani Anny Agnieszki Hoser zatytułowanej:
"Optimisation of the refinement procedure of charge density data
and examples of its applications"

wykonanej pod kierunkiem prof. Krzysztofa Woźniaka z Uniwersytetu Warszawskiego

W ramach stosunkowo małej społeczności zajmującej się badaniami gęstości elektronowej z całą pewnością jestem zaznajomiony z doskonałymi pracami prowadzonymi w tym zakresie przez zespół prof. Woźniaka, jednakże nigdy nie pracowałem i nie publikowałem z nim lub z którymkolwiek z jego uczniów. W związku z tym, mogę zadeklarować całkowity brak konfliktu interesów między mną, a grupą w Warszawie i zapewnienie bezstronnej opinii na temat pracy doktorskiej Anny Hoser.

Praca składa się z dwóch głównych części: części wprowadzającej (składającej się z siedmiu rozdziałów) i części dotyczącej wyników. Pierwsza część wprowadzająca (~ 55 stron) zawiera szczegółowe omówienie metod badawczych, które są wykorzystywane w pracy, w szczególności metody dyfrakcji rentgenowskiej i związanego z nią udokładnienia gęstości ładunku przy użyciu modelowania multipolowego. Praca prezentuje odpowiedni poziom szczegółowości - można stwierdzić, że doktorant rozumie materiał, jednakże nie przytłacza czytelnika zbyt wieloma specjalistycznymi szczegółami. Widać wyraźnie, iż Anna skupiła się na problemach związanych ze zbieraniem i analizą danych wykorzystywanych do badań gęstości elektronowej. Wprowadzenie kończy się przeglądem literatury dotyczącej badań gęstości elektronowych układów polimorficznych, ograniczonym do badań substancji, dla których gęstości zostały wyznaczone dla obydwu odmian polimorficznych. Bez wątpienia istnieje również wiele opublikowanych badań, w których gęstości są opublikowane dla jednej odmiany polimorficznej, podczas gdy pozostałe istniejące odmiany polimorficzne nie były badane przy użyciu tych metod.

W drugiej części pracy wyniki opisane są w sposób jasny i przejrzysty. Projekt doktorski stanowi kompletną całość, ukierunkowaną na sposób traktowania atomów wodoru w eksperymentalnych badaniach gęstości ładunku. W pierwszym rozdziale szczegółowo opisana zo-

stała procedura zaproponowana do modelowania atomów wodoru w trakcie udokładnienia multipolowego, a następnie zastosowana w dwóch kolejnych rozdziałach w badaniach gęstości ładunku dwóch różnych układów polimorficznych małych cząsteczek organicznych. Czytelnik pozostaje z jasnym wrażeniem, że doktorant przeprowadził dokładne i samodzielne badania.

Poniżej przedstawię fragmenty pracy, które moim zdaniem wymagają bardziej szczegółowych wyjaśnień lub punkty, w których nie zgadzam się z tym, co jest napisane:

Rozdział 1

1. Krótki rozdział wprowadzający może zagrażać tym, iż niektóre rzeczy nie są do końca jasno napisane. Moje dwa pytania: (str.20) "Pomiary muszą być przeprowadzone do najwyższej możliwej rozdzielczości ze szczególną starannością i dbaniem o nawet najbardziej subtelne szczegóły". Co konkretnie oznacza druga część tego zdania?
2. Trochę dalej w tekście: "...uzyskane gęstości elektronowe będą zafałszowane przez kilka istotnych błędów" Ponownie, co oznacza ostatnia część zdania. Czy mogłabyś rozwinąć ten wątek?

Rozdział 2

1. Na stronie 25 w paragrafie 2,4 piszesz, iż "Promieniowanie rentgenowskie jest rozproszone głównie przez gęstość elektronową..." Czy mogłabyś rozwinąć to stwierdzenie?
2. Na stronie 31 przy opisie szczegółów modelu Hansena - Coppensa, wspominasz oczywiście również parametry kappa. Piszesz: "Gęstość deformacja atomu rozszerza się gdy $\kappa > 1$. Analogicznie, następuje kontrakcja gęstości elektronowej, gdy $\kappa < 1$." Czy nadal zgadzasz się z tymi opisami?

Rozdział 3

1. Na stronie 33 wypisałaś pewne drobne uwagi na temat wyboru odpowiedniego kryształu. Jednak dwa pierwsze punkty brzmią mało naukowo używasz takich słów jak "zwykle" i "rozpraszają lepiej". Czy możesz podać postać czynnika struktury, która opisuje natężenie promieniowania rozproszonego, bez uciekania się do mniej dobrze zdefiniowanych terminów?
2. Ponadto, absorpcja i ekstynkcja zależą także od innych czynników niż tylko wielkość kryształów. Jakże inne parametry jesteście w stanie kontrolować?
3. Jak jest Twoja opinia na temat promieniowania synchrotronowego. Czy są przypadki, w których jest to absolutnie niezbędne? Referencja 55 jest wymieniana jako przykład badań z użyciem promieniowania synchrotronowego. Czy na pewno jest to odpowiednia referencja?

4. Na stronie 34 w paragrafie 3,2 wymieniasz precyzję i dokładność. Jaka jest różnica pomiędzy precyzją i dokładnością i jak można stwierdzić, czy dane są rzeczywiście zarówno precyzyjne i dokładne?
5. Czy mogłabyś skomentować różnicę pomiędzy pomiarami w 100K oraz tymi w 90 K? Czy taka różnica ma znaczenie?
6. Na stronie 35, w akapicie 3,4 jest krótki opis procedury redukcji danych, który wydaje się być całkowicie prawidłowy. Czy mogłabyś dodać kilka słów na temat innych ważnych punktów w tym procesie: takich jak wybór wielkości pola w integracji oraz, w jaki sposób traktowane są dane po integracji i korekcji absorpcji, czyli jak dane były uśredniane, jeśli były? Kluczowe dla wyjaśnienia mogłyby być ostateczne błędy (sigmy), w jaki sposób zostały one obliczone.
7. W nawiązaniu do poprzedniego paragrafu skomentowałaś na stronie 38, że Goof jest pomiędzy 1 a 2. Wzrost Goof uzasadniasz innym schematem ważenia. Czy zawsze to obserwowałaś? Korzystając z drugiej wersji równania czy mogłabyś wyjaśnić, jakie czynniki wpływają na Goof?

Rozdział 4

1. Można zauważyć, że ref. 60 jest dość osobiwa. Czy ta referencja wybrana została z jakiegoś szczególnego powodu?
2. Rysunek 8 przedstawia statyczne i dynamiczne mapy gęstości deformacyjnej. Jakich różnic można spodziewać się pomiędzy takimi mapami?
3. Dlaczego nie ma odniesienia do analizy funkcji źródła w paragrafie 4,5?

Rozdział 5

1. W rozdziale tym zalecane jest zastosowanie niskiej temperatury pomiarów. Co, Twoim zdaniem, jest głównym powodem, dla którego warto stosować niską temperaturę?
2. Na stronie 54, w liniach 3-4 piszesz "stosowane są się różne rodzaje przybliżeń do dane uzyskiwanych z dyfrakcji neutronów." Nie jestem pewien, czy w pełni zrozumiałem to zdanie.
3. Na środku strony 55 piszesz, że ADPs z neutronów muszą być skalowane. Czy istnieje fizyczne wyjaśnienie tego? Czy używasz skalowania dla systemów opisywanych w kolejnych rozdziałach? Czy używasz skalowania ADPs w swoich badaniach?
4. Czy możesz na podstawie równania 5.9 na stronie 58, skomentować oczekiwane wartości R12 i S12. Jakie wartości są poprawne?

Rozdział 6 + 7

Brak uwag.

Rozdział 8

1. Czy po przeprowadzonych badaniach nadal uważasz, że problem udokładniania atomów wodoru jest jednym z najważniejszych problemów w eksperymentalnych badaniach gęstości ładunku?

2. Czym sugerowałaś się na stronie 80 w opisie typów modeli udokładniania, wybierając obcięcie $\sin(\theta)/\lambda$ od $0,6 \text{ \AA}^{-1}$ dla udokładniania na wysokich kątach?
3. W tabeli 2 na stronie 81 dla $\text{DMANH}^+ \text{ TCA}^-$ zauważyłem, że RB_Q daje zaskakująco dobre wyniki. Czy udokładniane kwadrupole mają wartości zgodne z intuicją fizyczną?
4. Nie byłem do końca pewien, czy udokładniane były wszystkie kwadrupole w modelu NEUT_Q czy tylko te wzdłuż wiązania?. Czy umiesz wyjaśnić, dlaczego wartości gęstości i Laplasjanu są tak uzależnione od zastosowania lub nie stanowi kwadrupoli dla atomów wodoru?
5. Jak zmienia się gęstość elektronowa wzdłuż ścieżki wiązania? Czy kiedykolwiek wykreślałaś to?
6. Na stronie 91 można zauważyć, że własności zintegrowane są uzależnione od sposobu traktowania atomów wodoru. Czy można w jakiś prosty sposób wyjaśnić to?
7. Ogólne pytanie: Jeśli ADPs uzyskane z programu SHADE różnią się od ADPS uzyskanych dzięki dyfrakcji neutronowej to czy jest to uzasadnione, aby je wykorzystywać w ogóle? Czy nie zakłóca to po prostu wyników?

Rozdział 9

1. Na stronie 99 piszesz, że κ_{prim} dla Cl udokładnia się do wartości 2,5. Czy to fizycznie uzasadniona wartość? Brzmi to tak, jakbyś rzeczywiście korzystała z tego modelu, czy możesz wyjaśnić to?
2. Na Rys. 35 obydwie odmiany polimorficzne DMANH^+ wyglądają bardzo podobnie. Jakie są główne różnice w pomiędzy strukturami obydwu odmian polimorficznych, lub innymi słowy, czy można łatwo nałożyć jedną strukturę na drugą?
3. Względna stabilność dwóch struktur. Nie jestem pewien, który jest najbardziej silnie związany kryształ? Czy jest to wiadome? Jakie inne pomiary mogą być wykorzystane do badań względnej stabilności polimorfów?
4. W Tabeli 6, nie widzę wartości R_{int} dla trójskośnej odmiany polimorficznej?
5. W Tabeli 7, wydaje mi się, że odległości N-H zostały zamienione?
6. Na stronach 105-106, dyskutowany jest charakter wiązania w H_5O_2^+ (w jonie Zundel) wydaje się, że dyskusja ta nie prowadzi do konkluzji, może mogłabyś rozwinąć ten temat? Czy wiązanie O-H-O jest jonowe czy kowalencyjne? Czy znasz jakiś przykład kowalencyjnego wiązania, dla którego Laplasjan nie jest ujemny w całym regionie międzyatomowym?
7. Z mojego doświadczenia wiem, iż wartości gęstości i Laplasjanu w punkcie krytycznym wiązania bardzo zależy od położenia punktu krytycznego. Czy jest tak również w tym przypadku? Na stronie 107 zaznaczasz, iż wartości gęstości i Laplasjanu, zależą od metody traktowania atomów wodoru, ale zastanawiam się, czy też częściowo nie są spowodowane zmianą położenia punktu krytycznego?
8. Na rysunku 4.3a jak zinterpretować laplasjan pomiędzy H i Cl?
9. Widzisz zależność wyników od użytych baz?

Rozdział 10

1. Czy zaobserwowałaś polaryzację/wyrównanie gęstości koło Cl?

2. O istotności: Na stronie 122 piszesz, że różnice 0,1 z odchyleniem standardowym 0,05 są istotne statystycznie. Czy jest to prawda?
3. Na stronie 124 piszesz, że dla oddziaływania N-H...Cl H gęstość energii całkowitej w punkcie krytycznym jest ujemne, a zatem oddziaływanie jest przyciągające. Jaka jest definicja oddziaływania przyciągającego?
4. Proszę o komentarz do rysunku 51c .
5. W tabeli 17, czy możesz skomentować jak korelują energię oddziaływań między warstwami z energią powierzchniową? Jak wytłumaczyć, że 001 ma największą energię powierzchniową, ale ściana jest obserwowana dla TP.
6. Czy wszystkie kryształy miały taką samą morfologię?

Rozdział 11

1. Skomentuj a) przydatności SHADE2 oraz b) ograniczenia tego programu.

Po tej liście uwag krytycznych, myślę, że nadszedł czas na pozytywne komentarze. Moje ogólne uczucie po przeczytaniu pracy jest takie, że praca jest ważna z naukowego punktu widzenia i bardzo dobrze spełnia kryteria dla bardzo udanej pracy doktorskiej. Rdzeń rozprawy jest pracą naukową na najwyższym poziomie i zasłużenie wyniki te były opublikowane w renomowanych czasopiśmie naukowych. Prezentacja wyników jest doskonała, zarówno graficznie jak i językowo, z liczbą błędów ograniczoną do minimum. Chciałbym zatem wykorzystać okazję, żeby pogratulować Annie wspaniałej pracy, która zawiera wyniki naukowe, które zajęły centralną pozycję w nieustającym procesie ciągłej poprawy metod badań gęstości ładunku, podkreślając konieczność traktowania ignorowanych wcześniej atomów wodoru w odpowiedni i rygorystyczny sposób. Badania naukowe powinny rozwiązywać postawione problemy i to jest dokładnie to, co zostało zrobione w tej pracy. Chciałbym także docenić podejście praktyczne, którego osobiście jestem zwolennikiem i do którego zachęcam moich uczniów, które najlepiej wyjaśniła Anna na początku pracy, pisząc, że zdecydowała się zająć problemami, które może rozwiązać, na które może mieć wpływ, które można kontrolować, a nie tymi, na które wpływu nie ma. Dobra robota.

Najserdeczniejsze pozdrowienia

Jakub Overgaard

Wydział Chemii

Unwersytet Aarhus

Dania

Prof. dr hab. Wojciech Wolf
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej
Politechnika Łódzka
ul. Żeromskiego 116
90-924 Łódź

Łódź, 23 września 2013 roku

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Anny Agnieszki Hoser
„Optimisation of the refinement procedure of charge density data and
examples of its application”**

Praca doktorska Pani mgr Anny Agnieszki Hoser poświęcona jest udoskonaleniu metod obliczania dokładnych rozkładów gęstości elektronowej w kryształach na podstawie wysokorozdzielczych danych dyfrakcyjnych. W części dotyczącej metod definiowania atomów wodoru ma ona istotny charakter metodyczny. Uzyskane i opublikowane wyniki mogą bowiem zostać wykorzystane do projektowania lepszych protokołów udokładniania i w konsekwencji otrzymywania dokładniejszych i bardziej wiarygodnych rozkładów gęstości elektronowej w kryształach.

Eksperymentalne wyznaczanie i analizowanie gęstości elektronowej w kryształach stanowi ważną dziedzinę współczesnej krystalografii i krystalochemii. Została ona zapoczątkowana w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia pionierskimi pracami Hirshfelda, Stewarta, Coppensa, Lecomte’a, Hansena oraz wielu innych badaczy. Po długim i trudnym okresie początkowym, w ostatnich latach nastąpił rozkwit badań nad gęstością elektronową stymulowany rozwojem synchrotronowych i klasycznych źródeł promieniowania oraz odpowiednich programów komputerowych. Chciałbym w tym miejscu podkreślić, że zarówno tematyka recenzowanej pracy doktorskiej jak i przede wszystkim działalność doskonałej i cieszącej się międzynarodową renomą grupy badawczej stworzonej na Uniwersytecie Warszawskim przez profesora Krzysztofa Woźniak dobrze odzwierciedla drogę rozwoju metody.

Układ pracy oceniam jako prawidłowy. Ma ona w znacznym stopniu charakter tradycyjny. Ważną, początkową część pracy stanowi dokładny i kompetentny opis metod stosowanych w badaniach gęstości elektronowej. Został on oparty o szeroki przegląd literatury poczynając od klasycznych prac z połowy ubiegłego stulecia, kończąc na współczesnych

publikacjach. Ta część pracy może być z pożytkiem wykorzystana jako poradnik dla osób prowadzących tego typu badania. Autorka przedstawiła nie tylko ewolucję formalizmu stosowanego w badaniach gęstości elektronowej poczynając od fundamentalnych prac Hirshfelda i Stewarta, ale przede wszystkim zwięźle i kompetentnie omówiła najszerzej obecnie stosowany model Hansena i Coppensa. Wymieniła także oraz podała odnośniki literaturowe do praktycznie wszystkich programów komputerowych stosowanych do wyznaczania i analizowania rozkładów gęstości elektronowej w kryształach.

W rozdziale trzecim pracy doktorskiej Autorka opisuje sposób przeprowadzania pomiarów dyfrakcyjnych oraz metody numeryczne służące do obliczania eksperymentalnych czynników struktury. Analizując czynniki, które powinny być uwzględnione podczas pomiaru intensywności promieni dyfrakcyjnych zwraca uwagę na jakość i wielkość kryształu sugerując, że powinien on być mniejszy od średnicy wiązki rentgenowskiej stosowanej w danym dyfraktometrze. Ten przez wiele lat funkcjonujący dogmat, w ostatnich latach został podważony przez powszechne stosowanie empirycznej poprawki absorpcyjnej wykorzystującej wielokrotny pomiar refleksów równoważnych. Właściwe zastosowanie tej metody, opracowanej przez Blessinga w Buffalo na potrzeby dokładnych pomiarów dyfrakcyjnych, wymaga zarejestrowania refleksów należących do pełnej sfery Ewalda i umożliwia w znacznym stopniu uwzględnienie zmian intensywności wynikających ze zmieniającej się objętości kryształu omywanego przez wiązkę promieniowania rentgenowskiego.

W krótkim rozdziale dotyczącym teoretycznych metod obliczania gęstości elektronowej Autorka ogranicza się do zestawienia podstawowych wzorów i pojęć stosowanych w chemii kwantowej słusznie podkreślając znaczenie programu CRYSTAL stosowanego do obliczeń układów periodycznych. Pewien niedosyt recenzenta wywołuje tutaj brak omówienia nowych funkcjonałów stosowanych we współczesnych obliczeniach metodami DFT, zwłaszcza tych które w miarę poprawnie odzwierciedlają słabe oddziaływania niewiążące. Wiele spośród nich jest dostępnych w powszechnie stosowanych pakietach programów takich jak GAUSSIAN czy CRYSTAL. Coraz większego znaczenia nabierają także intensywnie rozwijane m.in. w grupie profesora Truhlara tzw. zdwojone funkcjonały hybrydowe.

Ważną część recenzowanej pracy stanowią badania układów polimorficznych. W zwięźle napisanym rozdziale siódmym pracy Autorka podaje podstawowe fakty dotyczące polimorfizmu. Bardzo trafnie przytacza przełomową definicję sformułowaną w latach sześćdziesiątych ubiegłego stulecia przez McCrone'a. Szkoda tylko, że pomija nowsze prace,

zwłaszcza bardzo kompetentnie napisaną i ostatnio wznowioną przez wydawnictwo Międzynarodowej Unii Krystalograficznej monografię profesora Bernsteina na temat polimorfizmu kryształów molekularnych oraz publikacje ilustrujące bardzo ożywioną dyskusję dotyczącą polimorfizmu i pseudopolimorfizmu zapoczątkowaną przez profesora Desiraju.

Część badawcza pracy koncentruje się wokół czterech głównych zagadnień. W ramach pierwszego Autorka przedstawia wyniki użycia różnych schematów udokładniania do udokładnia soli utworzonych przez kation 1,8-bis(dimetyloamino)naftalenu z anionami kwasu 4,5-dichloroftalowego, sacharyny oraz kwasu piromelitowego. Rentgenograficzne oraz neutronograficzne dane dyfrakcyjne zostały zarejestrowane z udziałem profesora Woźniaka i udostępnione doktorantce do dalszych obliczeń.

W drugiej części Autorka przedstawia wyniki udokładniania dwóch polimorficznych kryształów chlorowodorku 1,8-bis(dimetyloamino)naftalenu. W tym przypadku Doktorantka zarejestrowała wysokorozdzielcze dane dyfrakcyjne samodzielnie korzystając z dyfraktometru rentgenowskiego stanowiącego wyposażenie Laboratorium Badań Strukturalnych Uniwersytetu Warszawskiego. Dla odmiany jednoskośnej w Laboratorium Appletona i Rutheraforda zostały także zarejestrowane dane neutronograficzne. Umożliwiło to określenie dokładnych położeń atomów wodoru w kryształach tego polimorfu.

Trzeci fragment części eksperymentalnej dotyczy badań dichlorowodorku benzydyny. Występuje on w postaci dwóch odmian polimorficznych, trójskośnej oraz rombowej. Autorka przeprowadziła badania rozkładów gęstości elektronowej w kryształach obu polimorfów.

Dla wszystkich czterech związków obliczone zostały także rozkłady gęstości elektronowej w oparciu o czynniki struktury otrzymane za pomocą metody DFT wykorzystującej periodyczne warunki brzegowe, zaimplementowanej w programie CRYSTAL. Stwierdzono, że eksperymentalne i teoretyczne wartości gęstości elektronowej oraz jej drugiej pochodnej w punktach krytycznych różnią się od siebie. Natomiast w ramach tej samej metody i dla odpowiadających sobie par polimorfów parametry te przyjmują podobne wartości, różne są natomiast rozkłady molekularnego potencjału elektrostatycznego rzutowanego na izo-powierzchnie gęstości elektronowej. Potwierdza to fakt, że wzrost kryształów molekularnych oraz zjawisko ich polimorfizmu zależy od wielu subtelnych oddziaływań, których ocena wymaga starannej analizy dostępnych danych eksperymentalnych oraz teoretycznych.

W napisanym po polsku podsumowaniu Autorka nie ustrzegła się określeń o charakterze kolokwialnym. Należy do nich sformułowanie o „oddziaływaniu promieniowania

rentgenowskiego z gęstością elektronową molekuł tworzących sieć krystaliczną”. Należy podkreślić, że sieć przestrzenna kryształu jest pojęciem matematycznym używanym do opisu jego struktury i właściwości. Obiektem materialnym jest kryształ zbudowany z cząsteczek lub jonów albo pojedynczych atomów. Natomiast zgodnie z teorią dyfrakcji promieniowanie rentgenowskie oddziałuje z elektronami atomów, które wchodzi w skład kryształu. Gęstość elektronowa jest natomiast parametrem opisującym rozkład przestrzenny elektronów.

W końcowej części pracy Doktorantka przedstawia zastosowanie nowych metod służących do obliczania parametrów przesunięć atomowych (ADP) dla atomów wodoru bez stosowania trudnych do uzyskania i kosztownych danych neutronograficznych. Główną rolę odgrywa w tym przypadku rodzina programów typu SHADE. Zdaniem recenzenta najciekawsze i najbardziej perspektywiczne możliwości generowania ADP dla atomów wodoru są związane z wykorzystaniem obliczeń kwantowych w układach periodycznych. Autorka wykazała, że dla badanych przez nią związków to podejście daje wyniki bardzo zgodne z danymi neutronograficznymi. Jest to jeden z najciekawszych i najbardziej perspektywicznych wyników przedstawionych w pracy doktorskiej.

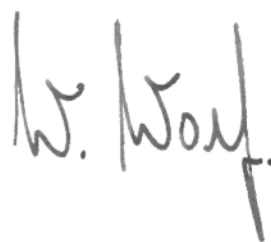
Recenzowana praca napisana jest poprawnym językiem angielskim, w przejrzysty i czytelny sposób. Zawiera niezbędne wiadomości wprowadzające, a jednocześnie nie jest przeładowana zbytnim nagromadzeniem danych literaturowych. Uzyskane wyniki zostały opublikowane w postaci czterech prac, które ukazały się w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Publikacje to zostały zauważone przez środowisko krystalochemików. Dotyczy to zwłaszcza opublikowanej w 2009 roku w czasopiśmie *Acta Crystallographica A* pracy „Towards the best model for H atoms in experimental charge-density refinement”, która zgodnie z danymi zaczerpniętymi z bazy Scopus została zacytowana trzydzieści razy. Świadczy to dobrze o dojrzałości naukowej Pani Anny Agnieszki Hoser oraz o znaczeniu i aktualności tematyki będącej przedmiotem pracy doktorskiej.

Na podkreślenie zasługuje zastosowanie do rozwiązania postawionego problemu naukowego szeregu nowoczesnych technik badawczych, takich jak analiza rentgenograficzna, obliczenia kwantowo-chemiczne prowadzone na poziomie *ab initio* metodą funkcjonału gęstości elektronowej dla układów periodycznych, analiza rozkładów potencjału elektrostatycznego w najbliższym otoczeniu cząsteczki oraz analizy populacyjnej metodą Atoms in Molecules opracowanej przez profesora Badera. Dzięki temu Autorka nie tylko zyskała dobre rozeznanie na temat struktury badanych układów, ale także mogła pokusić się o porównanie wyników uzyskiwanych za pomocą różnych protokołów udokładniania.

Wniosek końcowy.

Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Pani mgr Anny Agnieszki Hoser pt. „Optimisation of the refinement procedure of charge density data and examples of its application” stwierdzam, że w pełni spełnia ona wymagania stawiane pracom doktorskim i stawiam wniosek o dopuszczenie w/w rozprawy do publicznej obrony.

Biorąc pod uwagę znaczenie pracy dla rozwoju metodyki badań nad dyfrakcyjnymi metodami wyznaczania dokładnych rozkładów gęstości elektronowej w kryształach oraz fakt opublikowania wyników w renomowanych czasopismach specjalistycznych o zasięgu międzynarodowym składam jednocześnie wniosek o wyróżnienie recenzowanej pracy.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'W. Wolf', is positioned in the lower right area of the page. The signature is fluid and cursive, with a long, sweeping tail on the final letter.