

Prof. dr hab. Elżbieta Jartych
Zakład Elektroniki i Fizyki Technicznej
Katedra Elektroniki i Technik Informatycznych
Wydział Elektrotechniki i Informatyki
Politechnika Lubelska
ul. Nadbystrzycka 38 A
20-618 Lublin
e.jartych@pollub.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Patrycji Bogusz pt:
"Spektroskopia mössbauerowska jako metoda odróżniania prawdziwych meteorytów od niesklasyfikowanych próbek meteorytopodobnych"**

Recenzja została przygotowana na zlecenie Pana Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne prof. dr hab. inż. Tomasza Wolińskiego z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej (pismo z dn. 31.01.2022 r.) na podstawie uchwały Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Fizyczne z dn. 27 stycznia 2022 r.

Ocena układu rozprawy doktorskiej

Rozprawa na 143 stronach zawiera: 92 rysunki, 71 tabel (przy czym 43 rysunki i 40 tabel zawarto w 5 załącznikach) oraz 21 wzorów. Składa się ze wstępu, pięciu rozdziałów oraz podsumowania. Załączniki Nr 1 – Nr 5 stanowią ok. 30 % objętości rozprawy. We wstępie rozprawy określono tematykę badań dotyczącą zastosowania spektroskopii mössbauerowskiej w analizie faz mineralnych w meteorytach zawierających żelazo i jego związki. W pierwszym rozdziale podano definicję meteorytu, opisano procesy prowadzące do powstania różnego rodzaju meteorytów, podano klasyfikację meteorytów oraz opisano właściwości chondrytów zwyczajnych, aubrytów i meteorytów marsjańskich. Drugi rozdział jest poświęcony spektroskopii mössbauerowskiej, parametrom oddziaływań nadsubtelnych i parametrom spektralnym. Następnie opisano szczegóły techniczne prowadzenia pomiarów z użyciem spektrometru mössbauerowskiego. Zasadniczą częścią rozprawy są dwa rozdziały przedstawiające wyniki pomiarów i ich analizę. Praca kończy się podsumowaniem i wnioskami. Układ rozprawy oceniam pozytywnie.

Ocena zastosowanego piśmiennictwa w ramach rozprawy doktorskiej

Bibliografia zawiera 68 pozycji opublikowanych w latach 1972-2021, cztery starsze prace cytowane są ze względów historycznych. W spisie znajduje się 6 źródeł internetowych, z których zaczerpnięto fotografie meteorytów. Wymienionych jest 11 prac opublikowanych w latach 2017-2021, których współautorką jest mgr inż. Patrycja Bogusz (z d. Rzepecka). Prace, które ukazywały się sukcesywnie w *Acta Societatis Meteoriticae Polonorum* (4 prace), *Acta Physica Polonica A* (1 praca), *Meteoritics and Planetary Science* (1 praca) oraz *Hyperfine Interactions* (5 prac) stanowią oparcie dysertacji i świadczą o dużym zaangażowaniu Doktorantki w długotrwały proces badawczy wymagający systematyczności i rzetelności.

Wskazanie oraz ocena celu pracy kandydata

Celem rozprawy doktorskiej było pokazanie, że spektroskopia mössbauerowska jest dobrą metodą odróżniania prawdziwych meteorytów (chondrytów) od niesklasyfikowanych próbek meteorytopodobnych. Cel jest jasno określony, jednak został on raczej zawarty w tytule dysertacji a nie wyłuszczone we wstępie rozprawy. Cel badań jest zasadny i aktualny, ponieważ na Ziemię wciąż spadają meteoryty a poszukiwacze, którzy natknęli się na jakiś nietypowy kamień, bez specjalistycznych badań nie są w stanie stwierdzić, czy pochodzi on z kosmosu. Spektroskopia mössbauerowska, obok spektrometrii masowej, mikroskopii elektronowej z mikrosondą czy badań termofizycznych, stanowi rzetelną metodę badawczą, dzięki której można uzyskać odpowiedź na pytanie, czy znaleziony kamień jest meteorytem, czy zwykłą skałą.

Wskazanie oraz ocena zastosowanych metod badawczych

Główną metodą badawczą wykorzystaną w niniejszej pracy w badaniach próbek meteorytów jest spektroskopia mössbauerowska. Jest to metoda właściwa do rozpoznawania żelaza metalicznego, żelaza w postaci tlenków i wodorotlenków oraz faz mineralnych zawierających w swym składzie żelazo, takich jak: oliwin, piroksen, kamacyt, taenit, troilit, itd. W zmierzonym widmie mössbauerowskim danego meteorytu można zaobserwować wiele różnych składowych podwidm, które niosą informację o konkretnej fazie mineralnej czy metalicznej. Udział procentowy danej składowej może być oszacowany z powierzchni linii widmowych. Jednak taka informacja nie wystarczyłaby do rozpoznania typu chondrytu (H, L czy LL). W tym celu opracowano i zastosowano metodę 4M, za pomocą której dokonano wielowymiarowej analizy dyskryminacyjnej, określono odległość Mahalanobisa i poziom podobieństwa danego chondrytu do jednego z typów. Z kolei zastosowanie metody 4M nie byłoby możliwe bez bazy danych, którą utworzono w oparciu o pomiary własne oraz wyniki opublikowane przez innych badaczy. Zgromadzono dane o udziale procentowym podwidm konkretnych faz mineralnych i metalicznych. Rozsądnie uzasadniono powtarzalność wyznaczania powierzchni spektralnych dla danej fazy zarówno w obrębie jednej grupy badawczej, jak i pomiędzy różnymi grupami badawczymi. Główny cel pracy, tj. stwierdzenie czy 4 próbki są czy nie są meteorytami osiągnięto (1) porównując widma mössbauerowskie tych próbek z widmami czterech chondrytów zwyczajnych oficjalnie sklasyfikowanych metodą klasyczną oraz (2) stosując metodę 4M. Zastosowane w niniejszej pracy doktorskiej metody oceniam jako trafne, jednak są one ograniczone do chondrytów zwyczajnych. Inne rodzaje chondrytów wymagają powiększenia zakresu stosowanych metod badawczych.

Ocena części rozprawy doktorskiej dotyczącej omówienia wyników badań

W pracy przedstawiono wyniki wieloletnich badań grupy, do której należy autorka dysertacji. W formie tabeli (o numerach 5-4, 5-5 i 5-6) zgromadzono dane dotyczące udziału procentowego powierzchni spektralnych oliwinu, piroksenu, fazy metalicznej i troilitu w widmach mössbauerowskich 22 chondrytów zwyczajnych typu H, 20 chondrytów typu L oraz 17 chondrytów typu LL. W zbiorze danych zawierającym 59 pozycji znajduje się 41 zbiorów danych uzyskanych z pomiarów oraz 18 zaczerpniętych z literatury. Autorka zaproponowała i przedstawiła nową bazę danych obejmującą 81 pozycji (podano błędną liczbę 78), w tym 29 danych dla chondrytów typu H, 30 dla typu L oraz 22 dla typu LL. Do starej bazy dołączono 22 wyniki, z których 8 stanowią dane z własnych pomiarów, 14 wyników pochodzi z literatury. Sporządzenie bazy danych wymagało dużego nakładu

pracy i staranności. Załączniki Nr 1, Nr 2 i Nr 3 zawierają 40 widm mössbauerowskich dla poszczególnych typów chondrytów. Na rysunkach dla danego meteorytu zaznaczono każde składowe podwidmo odzwierciedlające fazę mineralną bądź metaliczną występującą w badanej próbce. Opracowanie numeryczne widm pozwoliło uzyskać parametry oddziaływań nadsubtelnych poszczególnych faz i oszacować ich powierzchnie spektralne. Wyniki tej analizy przedstawiono w 40 tabelach. Ponadto dla wybranych meteorytów przedstawiono widma mössbauerowskie zmierzone dwukrotnie w celu udowodnienia powtarzalności wyznaczania powierzchni spektralnych składowych podwidm w ramach grupy badawczej, do której należy autorka dysertacji. Uzyskano rozbieżności od 0,1 % do 3,3 % w zależności od rodzaju fazy i badanego meteorytu. Poruszono też problem powtarzalności wyznaczania powierzchni spektralnych przez badaczy różnych grup naukowych, co jest ważnym zagadnieniem w odniesieniu do tworzenia bazy danych i dołączania do niej wyników opublikowanych przez specjalistów z całego świata. Dla wybranych meteorytów porównano wyniki własne z wynikami uzyskanymi w grupie badawczej z Radomia. Stwierdzono, że nawet przy zastosowaniu różnych programów (Normos, PolMöss czy Recoil) do dopasowywania składowych podwidm i wyznaczaniu ich udziału procentowego największe rozbieżności wyników pomiędzy różnymi grupami badawczymi są rzędu 1 %.

Informacje dotyczące praktycznego zastosowania uzyskanych wyników badań

Głównym wynikiem przeprowadzonych badań jest udowodnienie, że spektroskopia mössbauerowska wraz z metodą 4M jest dobrym sposobem odróżniania prawdziwych meteorytów od niesklasyfikowanych próbek meteorytopodobnych. Ma to ważne znaczenie praktyczne, ponieważ uzyskuje się wiedzę na temat surowców pozaziemskich, co w dłuższej perspektywie może doprowadzić do eksploatacji i przerabiania surowców w przestrzeni kosmicznej. Ponadto uzyskane wyniki badań wnoszą wkład do ogólnego stanu wiedzy na temat powstawania Układu Słonecznego, procesów w nim zachodzących i panujących w nim warunków.

Informacje o nieprawidłowościach w ocenianej rozprawie

Uwagi merytoryczne:

- (1) W dysertacji przydałyby się chociaż przykładowe wyniki badań meteorytów za pomocą mikrosondy elektronowej, co wzbogaciłoby rozprawę.
- (2) W podrozdziale 3.6 opisano oddziaływania nadsubtelne, czyli oddziaływania jądra atomowego z otaczającym jądro polem elektrycznym i magnetycznym. Termin „struktura nadsubtelna” dotyczy poziomów energetycznych jądra atomowego, które w wyniku oddziaływań z otoczeniem ulegają przesunięciom i rozszczepieniom. Tak więc tytuły podrozdziałów: 3.6.1. Przesunięcie izomeryczne linii rezonansowej, 3.6.2. Rozszczepienie kwadrupolowe linii rezonansowej oraz 3.6.3. Rozszczepienie magnetyczne linii rezonansowej uważam za błędne, ponieważ nie linia rezonansowa ulega przesunięciu bądź rozszczepieniu tylko poziom energetyczny jądra, a mössbauerowskie linie widmowe tylko odzwierciedlają te efekty.
- (3) W nagłówkach tabel z wynikami analizy widm mössbauerowskich brakuje opisu symboli parametrów oddziaływań nadsubtelnych i parametrów widma (IS, QS, B, Θ , w, A). Żeby nie powtarzać za każdym razem tego opisu nad tabelą, powinno być to

zrobione jednorazowo w tekście (zrobiono to nie do końca na str. 46, gdzie opisano tylko przesunięcie izomeryczne (IS), rozszczepienie kwadrupolowe (QS) i nadsubtelne pole magnetyczne (B); na str. 50 także Θ).

- (4) Nie zgadza się liczba pozycji w proponowanej nowej bazie danych. Skoro do starej bazy składającej się z 59 widm dodano 22 wyniki, to nowa baza ma 81 pozycji, a nie 78. W nowej bazie brakuje meteorytu Shisr 176-a, jest jeden meteoryt Chelyabinsk zamiast dwóch Chelyabinsk-a i Chelyabinsk-b oraz brak meteorytu NWA 4883.
- (5) Istnieją rozbieżności w wartościach parametrów (głównie procentowości A) dla poszczególnych faz w widmie próbki nr 1, która spadła w okolicach Leoncina i którą oficjalnie sklasyfikowano jako chondryt zwyczajny typu LL (Tabela 5-22, str. 83) a danymi dla chondrytu Leoncin z bazy danych (Tabela 9-5, str. 122). Podobnie jest w przypadku meteorytu Hyattville – por. Tabela 5-29 (str. 90) i Tabela 8-6 (str. 109).
- (6) Widmo mössbauerowskie magnetytu składa się z dwóch sekstetów związanych z nierównoważnymi pozycjami chemicznymi atomów Fe, tj. tetraedrycznej Fe_A (dla której $IS = 0,27$ mm/s i $B = 48,8$ T) i oktaedrycznej Fe_B (dla której $IS = 0,65$ mm/s zaś $B = 45,7$ T). W Tabeli 5-25 na str. 86 wymieniono fazę magnetytu opisaną parametrami jednego sekstetu zamiast dwóch.
- (7) Informacje podane w tekście rozprawy na temat krajowych i zagranicznych konferencji poświęconych spektroskopii mössbauerowskiej uważam za zbędne.

Uwagi natury redakcyjnej:

- (1) Brak odniesień w tekście do niektórych rysunków (np. Rys. 2-1, Rys. 2-2), fotografii (od Rys. 2-3 do Rys. 2-9) i tabel (np. Tabela 2-1).
- (2) Brak nazwy wydawnictwa w spisie bibliograficznym str. 139 (Hrynkiewicz A.) oraz pomyłka w roku wydania w poz. Baker J (str.138)
- (3) Pomyłka w numeracji Tabeli 5-2 (jest: Tabela 5-7) oraz podrozdziału 5.1.3.1.2 (jest 5.1.3.2).
- (4) Pomyłka w podpisie Rys. 5-20 – powinno być „Zależność ilości ferrosilitu w piroksenie względem ilości fajalitu w oliwinie”
- (5) Błędy stylistyczne (str. 26 – „zasada nieoznaczoności Heisenberga mówi”, str. 37 – „w tak zwanych holderkach mössbauerowskich”, str. 38 – „w drivie”, str. 50 – „można potwierdzić nie prędzej niż w czasie dopasowywania”, str. 51 – 54 – „dla pomierzonych meteorytów”, str. 64 – „w tym rozdziale 5.1.2.2 odpowiemy sobie na pytanie”).
- (6) Nieliczne literówki (str. 62 – „Satatov” zamiast „Saratov”, str.11 i 139 – „Hyperfine Interaction” zamiast „Hyperfine Interactions”), błąd wielkiej litery (str. 9 – „układ słoneczny” zamiast „Układ Słoneczny”), błąd ortograficzny (str. 133 – „uzyskali byśmy” zamiast „uzyskalibyśmy” oraz błędy interpunkcyjne.

Ocena oryginalności rozwiązania problemu naukowego

Autorka dysertacji wchodzi w skład grupy fizyków z Politechniki Warszawskiej współpracującej z geologami i astronomami. Oryginalnym pomysłem interdyscyplinarnej grupy badaczy było połączenie wyników spektroskopii mössbauerowskiej z wielowymiarową analizą dyskryminacyjną i odległością Mahalanobisa. Dzięki temu powstała nowatorska metoda ilościowa (metoda 4M), dzięki której można określić poziom podobieństwa badanego chondrytu do jednego z typów H, L lub LL.

Ocena ogólnej wiedzy kandydata w dyscyplinie oraz umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

Przedstawiona do oceny praca doktorska pokazuje, że badania przeprowadzono starannie i systematycznie. Autorka wykonała ogrom pracy podczas numerycznego dopasowania widm mössbauerowskich przyporządkowując poszczególne składowe do właściwych faz mineralnych i metalicznych. Wyniki tego dopasowania posłużyły następnie do sporządzenia rysunków oraz tabel z parametrami oddziaływań nadsubtelnych i parametrami spektralnymi. Otrzymane wnioski znajdują pełne potwierdzenie w danych doświadczalnych a wyznaczony cel pracy został osiągnięty. Na podstawie ocenianej rozprawy doktorskiej mogę stwierdzić, że poziom ogólnej wiedzy mgr inż. Patrycji Bogusz jest zadowalający a zdobyte w ciągu lat pracy nad dysertacją doświadczenie pozwoli Jej na samodzielne prowadzenie pracy naukowej.

Podsumowanie

Pomimo przedstawionych wcześniej drobnych zastrzeżeń natury merytorycznej i redakcyjnej **rozprawę doktorską mgr inż. Patrycji Bogusz z uwagi na aktualność i znaczenie badań, ich aspekt aplikacyjny oraz uzyskane interesujące wyniki oceniam pozytywnie i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Lublin, 12.04.2022



Elżbieta Jartych