

Prof. Wojciech Bartkowiak,  
Kierownik Katedry Chemii Fizycznej  
i Kwantowej, Wydział Chemiczny,  
Politechnika Wrocławska

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Macieja Kamińskiego zatytułowanej: „Widma Chiralooptyczne Niewielkich, Elastycznych Molekuł Organicznych”**

*Praca została wykonana w Pracowni Spektroskopii i Oddziaływań Międzycząsteczkowych Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. Magdaleny Pecul-Kudelskiej*

Na samym wstępie chciałbym podkreślić, iż rozprawę doktorską mgra Macieja Kamińskiego liczącą 139 stron, która została przedłożona mi do recenzji, przeczytałem z dużą przyjemnością. Wynika to z faktu, iż jest to tekst napisany bardzo precyzyjnie zarówno pod względem merytorycznym jak i stylistycznym (choć odnotowałem niewielką liczbę uchybień w tym względzie). Muszę przyznać, iż była to lektura dość wymagająca. Musiałem poświęcić sporo czasu, aby przemyśleć wiele aspektów formalnych związanych z szeroko rozumianą dziedziną dotyczącą analizy widm chiralooptycznych i ich podstaw teoretycznych. Od wielu lat zajmuję się problemami związanymi z symulacjami widm jedno- i dwufotonowych z uwzględnieniem efektów otoczenia oraz różnymi aspektami wibracji molekuł w kontekście ich nieliniowej odpowiedzi optycznej, ale dotychczas nie prowadziłem badań teoretycznych bądź eksperymentalnych związanych z aktywnością optyczną molekuł w kontekście interpretacji tak specyficznych widm. Wykonanie recenzji tej dysertacji stało się okazją do znacznego poszerzenia mojej wiedzy w tym obszarze.

Już na wstępie recenzji chciałbym jednoznacznie podkreślić, iż rozprawę doktorską pana Macieja Kamińskiego oceniam bardzo pozytywnie. Opinia ta jest odzwierciedleniem analizy wielu aspektów przedstawionej dysertacji. Po pierwsze, tematyka rozprawy jest niezwykle aktualna. O istotnym znaczeniu komplementarnych badań (teoretyczno-eksperymentalnych) związanych z interpretacją oscylacyjnych i elektronowych widm chiralooptycznych nie trzeba nikogo przekonywać. Techniki eksperymentalne w tym zakresie stały się niezwykle ważnym narzędziem badawczym w większości profesjonalnych

laboratoriów (nie tylko chemicznych). Po drugie, wykonanie obliczeń/symulacji widm w oparciu o formalizm teorii funkcji odpowiedzi z uwzględnieniem efektów otoczenia, wymagało od doktoranta opanowania dość złożonego warsztatu teoretycznego i obliczeniowego. To stwierdzenie odnosi się również do eksperymentalnych aspektów dysertacji. Po trzecie, uzyskane wyniki teoretyczne i eksperymentalne stanowią oryginalny i istotny wkład do spektroskopii, której podstawą są techniki oparte na elektronowym i wibracyjnym dichroizmie kołowym zarówno w kontekście absorpcji, jak i emisji promieniowania elektromagnetycznego. Po czwarte, jak już wspomniałem, rozprawa w aspekcie językowym i strukturalnym jest bardzo dobrze zbudowana. Ponadto wyniki obliczeń oraz pomiary eksperymentalne zostały opublikowane w dwóch artykułach zamieszczonych w prestiżowych czasopismach z zakresu fizyki chemicznej i chemii fizycznej (*The Journal of Physical Chemistry B* oraz *Physical Chemistry Chemical Physics*), w których doktorant jest wiodącym autorem. Chciałbym jednak odnotować fakt, iż upłynęło sporo czasu od opublikowania tych prac (2012 i 2015 r.) do momentu powstania rozprawy doktorskiej (2022 r.). Analizując, dość wnikliwie, tekst rozprawy doktorskiej zastanawiałem się czy ma ona jakieś istotne mankamenty natury formalnej, obliczeniowej lub interpretacyjnej, które można wskazać i które mogą rzutować na jej całościową ocenę. Mogę stwierdzić, iż nie doszukałem się takich istotnych uchybień.

Rozprawa doktorska mgra Macieja Kamińskiego napisana w języku angielskim i w zasadzie ma dość typową strukturę. Pierwsza część pracy (rozdziały I-III), obok precyzyjnie zdefiniowanego celu rozprawy i uzasadnieniu motywacji do podjęcia badań (rozdział I), obejmuje retrospektywne spojrzenie na zagadnienia dotyczące aktywności optycznej molekuł oraz sposobu ich interpretacji. Historyczne eseje dotyczące rozwoju teorii, technik eksperymentalnych i obliczeniowych w szczególności dotyczących elektronowego i wibracyjnego dichroizmu kołowego stanowią bardzo cenny element pracy. Oprócz tego, że są dobrze napisane, pozwalają spojrzeć na obecny stan wiedzy w tym zakresie w kontekście chronologii odkryć i rozwoju instrumentarium zarówno eksperymentalnego, jak i teoretycznego. Widać tu wyraźnie erudycję autora i bardzo głęboką znajomość literatury przedmiotu (cytowana literatura obejmuje ogółem aż 234 pozycje). Druga część rozprawy obejmuje opis oryginalnych wyników badań autora oraz przedstawienie wniosków z nich wypływających (rozdziały IV i V). Mamy tu dwa zasadnicze wątki badawcze. Pierwszy, o charakterze wybitnie teoretyczno-obliczeniowym, dotyczy teoretycznego opisu zjawiska spinowo wzbronionego dichroizmu kołowego i fosforescencji spolaryzowanej kołowo. Drugi wątek badawczy poświęcony jest badaniom struktury cysteiny w roztworach zwykłej i ciężkiej

wody o różnej kwasowości przy wykorzystaniu technik wibracyjnej spektroskopii chiralooptycznej (ramanowska aktywność optyczna i wibracyjny dichroizm kołowy). Badania w tym zakresie zostały wykonane przy użyciu technik eksperymentalnych i skonfrontowane z wynikami symulacji komputerowych. Rozprawę uzupełniają również elementy porządkujące: trzy dodatki (oznaczone jako A, B i C) oraz zestawienie rysunków i tabel wraz z opisami, a kończy literatura cytowana. Szkoda, iż autor nie pokusił się o podanie pełnych tytułów publikacji. Niezwykle ważnym, w moim przekonaniu, elementem rozprawy doktorskiej jest określenie wkładu intelektualnego autora do relacjonowanych badań (dodatek A, str. 125). Pozwala to recenzentowi na o wiele bardziej precyzyjne określenie rzeczywistego udziału doktoranta, jak również zaangażowanego warsztatu, w badaniach prowadzonych w szerszych zespołach badawczych, co jest dzisiaj normą. Spotykam się pierwszy raz z taką sytuacją w odniesieniu do recenzowanych dysertacji doktorskich i oceniam to bardzo pozytywnie.

W moim przekonaniu najciekawszym wątkiem rozprawy, choć jest to subiektywna opinia, są teoretyczne rozważania dotyczące jakości obliczeń wielkości fizycznych związanych ze spinowo wzbronionym dichroizmem kołowym (fosforescencją spolaryzowaną kołowo). Jako testowe układy wykorzystano nadtlenuk wodoru oraz siedem ketonów bicyklicznych o różnej strukturze elektronowej. Jest to istotne zagadnienie ponieważ wiedza w tym obszarze jest ograniczona, co odzwierciedla raczej skromna literatura naukowa w tym przedmiocie. Z punktu widzenia teoretycznego, jak również obliczeniowego ilościowy opis zjawiska fosforescencji spolaryzowanej kołowo, gdzie mamy do czynienia ze spinowo wzbronionym przejściem promienistym, jest znacznie większym wyzwaniem w porównaniu do opisu zjawiska fluorescencji (przejście promieniste między stanami o takiej samej multipletowości). Wymagane jest tutaj przeformułowanie opisu formalnego w ramach teorii funkcji odpowiedzi (wprowadzenie zarówno stanu trypletowego i singletowego) oraz uzupełnienie formalizmu o efekt relatywistyczny jakim jest sprzężenie spinowo-orbitalne, który najczęściej uwzględnia się w obliczeniach na drodze rachunku zaburzeń. Autor rozprawy wraz ze współpracownikami opisał takie podejście formalne w odniesieniu do teorii funkcji odpowiedzi i zbudował odpowiedni protokół obliczeniowy zintegrowany z pakietem obliczeniowym DALTON, który umożliwia obliczenia luminescencji spolaryzowanej kołowo i dichroizmu kołowego w sytuacji spinowo wzbronionych przejść elektronowych. Dzięki temu doktorant mógł wykonać szereg obliczeń dla wskazanych już modelowych układów i wskazać szereg obserwacji o charakterze diagnostycznym. Uzyskane rezultaty mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych analiz, ale przede wszystkim są wskazaniem dla innych uczonych chcących ilościowo analizować różne

aspekty widm luminescencji spolaryzowanej kołowo. W szczególności autor przeanalizował, w ramach zaproponowanego protokołu obliczeniowego, wrażliwość obliczanych parametrów widmowych na wybór bazy funkcyjnej – jej jakość i rozmiar. Z tym, że wybór baz funkcyjnych ograniczony został do rodziny konsystentnych korelacyjnie baz Dunninga. Jest to dobry wybór z wielu powodów. Jednak uważam, iż w przypadku obliczeń metodami opartymi na teorii funkcjonału gęstość równie dobre, jak nie lepsze rezultaty można by otrzymać przy użyciu baz PC-n opracowanych przez Jensena. Autor porównał również dwa przybliżenia stosowane w opisie sprzężenia spinowo-orbitalnego, które oparte są o formalizm średniego pola oraz efektywnego ładunku. Oba te przybliżenia zostały skonfrontowane z ogólniejszym opisem sprzężenia spinowo-orbitalnego poprzez dwuelektronowy operator Breita-Pauliego. Ponadto zaprezentowane badania zostały uzupełnione o ilościową analizę zachowania niezmienniczości cechowania dla operatora elektrycznego momentu dipolowego wyrażonego poprzez operator długości i pędu. To ważna kwestia zarówno z punktu widzenia teoretycznego, jak i obliczeniowego ponieważ istnieje tu pewna swoboda wyboru ścieżki obliczeniowej. Testowe obliczenia w tym zakresie zostały wykonane dla cząsteczki nadtlenu wodoru.

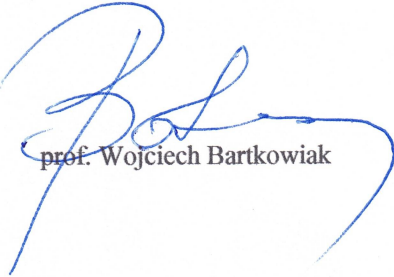
Istnieje tutaj pewna wątpliwość dotycząca ogólności/universalności zaprezentowanych wniosków i obserwacji. Wynika ona z faktu, iż wykonane przez autora obliczenia partę są na jednym hybrydowym funkcjonałe gęstości określanym akronimem B3LYP. Oczywiście jest to jeden z najbardziej uniwersalnych funkcjonałów i chyba najczęściej stosowanych w rutynowych obliczeniach. Tym niemniej w literaturze wielokrotnie wskazywano na szereg istotnych ograniczeń obecnie skonstruowanych funkcjonałów gęstości, w tym dla B3LYP, w ilościowym opisie szeroko rozumianych procesów związanych z oddziaływaniem (rezonansowym i nierezonansowym) promieniowania z materią. W tym aspekcie rodzi się istotne pytanie o wrażliwość uzyskanych wyników na wybór funkcjonału gęstości wziętego pod uwagę w obliczeniach. W przypadku ketonów bicyklicznych autor optymalizował geometrię oraz obliczał parametry spektroskopowe przy użyciu funkcjonału CAM-B3LYP. Skąd taki wybór dla obliczeń geometrii badanych układów? Wydaje mi się, iż w tym przypadku dokonałbym optymalizacji geometrii stosując funkcjonał B3LYP. Mam nadzieję ten aspekt rozprawy przedyskutować podczas publicznej obrony pracy.

Druga część pracy doktorskiej relacjonuje wyniki wielowątkowych badań, zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych, dotyczących struktury cząsteczki cysteiny w roztworach wodnych (zwykłej i ciężkiej wody) o różnej kwasowości (pH). W tym celu zastosowano techniki wibracyjnej spektroskopii chiralooptycznej. Istotnym elementem tych

badan było przedstawienie możliwości ilościowego opisu otrzymanych widm przy użyciu dostępnych kwantowo-chemicznych metod obliczeniowych z uwzględnieniem efektów otoczenia (rozpuszczalnika wodnego). Należy podkreślić, iż problem badawczy w tym kontekście jest nietrywialny. Chemia teoretyczna i obliczeniowa w ostatnich latach, w odniesieniu do badań struktury elektronowej cząsteczek małych i o średniej wielkości, może poszczycić się wynikami na poziomie dokładności chemicznej. Dotyczy to jednak sytuacji, w której analizujemy cząsteczki izolowane i zajmujemy się aspektami energetycznymi. W przypadku analizy widm absorpcyjnych i emisyjnych układów molekularnych znajdujących się w otoczeniu chemicznym, niezależnie w jakim zakresie częstotliwości promieniowania elektromagnetycznego pracujemy, stajemy przed o wiele trudniejszym wyzwaniem. Symulacja widm z tzw. zasad pierwszych, która prowadzi do dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi jest bardzo złożonym procesem. Odtworzenie eksperymentalnego widma molekularnego, nie mówiąc już o jego przewidywaniu, wymaga nie tylko prawidłowego oszacowania maksimów pasm absorpcji/emisji (energii pobudzeń lub emisji), ale również odtworzenia kształtu i wyznaczenia intensywności tych pasm. Pasma widmowe rejestrowane w roztworach charakteryzują się tzw. poszerzeniem niehomogenicznym, które wynika głównie z obecności oddziaływań międzycząsteczkowych. Opis tych oddziaływań w układzie wielu cząsteczek tworzących układ: cząsteczka rozpuszczona - cząsteczki rozpuszczalnika jest granicznie trudny dla metod chemii kwantowej. Z tego względu opisując teoretycznie widmo molekularne w roztworze odwołujemy się do różnych przybliżonych modeli rozpuszczalnika, które w naturalny sposób niosą w sobie szereg ograniczeń. Autor w swoich rozważaniach zastosował szeroką gamę takich właśnie modeli: model ciągły rozpuszczalnika (ang. PCM), klasyczną dynamikę molekularną z polem siłowym AMBER, model supermolekularny oraz kombinację tych modeli. Dało to możliwość szerokiego przedyskutowania możliwości predykcyjnych oraz istotnych ograniczeń tych przybliżeń. To istotna okoliczność wynikająca z przeprowadzonych badań. W przypadku cząsteczki cysteiny zachodzi jeszcze dodatkowa trudność związana z jej strukturą. Jest to cząsteczka „miękka” charakteryzująca się w naturalnych warunkach dużą zmiennością konformacyjną. Stąd zaistniała konieczność określenia przestrzeni konformacyjnej dla różnych form (ładunkowych) cząsteczki cysteiny przed przystąpieniem do obliczeń parametrów widmowych. Autor wykonał w tym kontekście ogromną pracę obliczeniową. Widma wibracyjnego dichroizmu kołowego oraz aktywności ramanowskiej aktywności optycznej obliczane były w ramach przybliżenia harmonicznego w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (funkcjonał B3LYP). Należy podkreślić, iż autor dokonał również wnikliwego opisu tradycyjnych widm IR oraz Ramana dokonując odpowiednich

przypisać drgań normalnych. W wielu przypadkach, biorąc pod uwagę złożoność problemu, udało się uzyskać co najmniej dobrą zgodność widm obliczonych z eksperymentalnymi. Autor bardzo wnikliwie analizuje szereg aspektów związanych z przyjętymi protokołami obliczeniowymi diagnozując bardzo precyzyjnie ich ograniczenia oraz wskazuje kierunki ich modyfikacji prowadzące do lepszego ilościowego opisu analizowanych widm. Wydaje mi się, iż jednym z istotnych ograniczeń i źródłem błędów w przyjętych protokołach obliczeniowych, których autor w zasadzie nie dyskutuje, jest przyjęcie przybliżenia harmonicznego w opisie drgań molekularnych oraz sama metoda obliczeniowa oparta o teorię funkcjonału gęstości. Chciałby również w tym aspekcie poznać opinię doktoranta. Rzadko się zdarza, iż osoba realizująca pracę doktorską posiada kompetencje zarówno w zakresie teorii, jak i eksperymentu. Zapoznając się z opisem technik eksperymentalnych uwzględniającym zarówno aspekty sprzętowe, jak i problemy metodologiczne pomiarów, uważam, iż w przypadku mgra Macieja Kamińskiego tak właśnie jest.

Uważam, że uzyskane wyniki badań przez mgra Macieja Kamińskiego stanowią oryginalny i zarazem istotny wkład do chemii obliczeniowej i spektroskopii molekularnej. Ponadto mogą stanowić dobry punkt wyjścia do dalszych badań o charakterze poznawczych oraz aplikacyjnym. Analizowana rozprawa doktorska jest bardzo dobrym, oryginalnym i ze wszech miar rzetelnym opracowaniem. Uważam również, iż doktorant, w toku realizacji recenzowanej rozprawy, w ogromnym stopniu opanował warsztat teoretyczny i eksperymentalny w zakresie spektroskopii molekularnej i chemii obliczeniowej. Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa mgra Macieja Kamińskiego spełnia, w sposób niebudzący wątpliwości, wymagania formalne i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim i zwracam się do Rady Naukowej Dyscyplina Nauki Chemiczne UW z jednoznacznym wnioskiem o dopuszczenie mgr Macieja Kamińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



prof. Wojciech Bartkowiak