

Wrocław, 01.01.2019

Prof. dr hab. inż. Wojciech Bartkowiak,  
Zakład Chemii Fizycznej i Kwantowej  
Politechnika Wrocławska

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Mateusza Snamina zatytułowanej „*Nowe metody obliczeń mikroelektrostatycznych dla zastosowań interpretacyjnych w spektroskopii i fotofizyce kryształów molekularnych*”**

**Praca została zrealizowana na Uniwersytecie Jagiellońskim w Zakładzie Chemii Teoretycznej im. Kazimierza Gumińskiego pod kierunkiem prof. Piotra Petelenza i dr Grzegorza Mazura**

Na samym wstępie chciałbym podkreślić, iż lektura recenzowanej rozprawy, choć momentami niełatwa i wymagająca dużej koncentracji, sprawiła mi dużą przyjemność. Źródła tej satysfakcji mają wieloraki charakter. Po pierwsze tekst rozprawy jest napisany pod względem stylistycznym bardzo dobrze. Można powiedzieć odwołując się do tematyki rozprawy, iż liczba niepożądanych domieszek, wakancji czy dyslokacji w materiale tekstowym jest na poziomie nieistotnym. Po drugie struktura pracy i w konsekwencji jej logiczna spójność, mimo jej wielowątkowości i miejscami bardzo szczegółowej dyskusji, jest moim zdaniem optymalnie rozwiązana. Wreszcie jej zawartość merytoryczna stoi na bardzo wysokim poziomie, co lokuję ją w absolutnej czołówce rozpraw doktorskich jakie miałem okazję czytać czy też recenzować. W moim przekonaniu wykonana praca jednoznacznie wskazuje na dojrzałość doktoranta w formułowaniu celów badawczych (zarówno tematów o charakterze ogólnym jak i problemów natury punktowej) oraz sposobów ich realizacji, pracy z literaturą naukową oraz na jego bardzo duże umiejętności warsztatowe z zakresu fizyki chemicznej materii skondensowanej – w szczególności molekularnych ciał stałych. Tematyka badawcza rozprawy wynika z ogromnej tradycji badań realizowanych w Zakładzie Chemii Teoretycznej im. K. Gumińskiego, a w szczególności w Zespole Półprzewodników Organicznych, który bez wątpienia stanowi czołową szkołę naukową w tym zakresie.

Tytuł rozprawy wskazywałby na jej charakter wybitnie obliczeniowy, związany z budową i realizacjami numerycznymi nowych metod obliczeniowych bezpośrednio odnoszących się do stosunkowo wąskiego zbioru obiektów jakim są kryształy molekularne. W istocie rzeczy jednym z głównych osiągnięć zrealizowanej rozprawy doktorskiej jest wprowadzenie/zaproponowanie metody Redystrybucji Multipoli (określanego akronimem MR) w celu ilościowej analizy i modelowania oddziaływań elektrostatycznych w układach klasterowych, które stanowią podstawowy wątek strukturalny kryształów molekularnych. Jednakże, moim zdaniem, jest to obraz zbyt uproszczony.

Osnowę pracy stanowi dyskusja dwóch zjawisk, niezwykle istotnych nie tylko ze względu na aspekty poznawcze, ale również z punktu widzenia zastosowań praktycznych (fotowoltaika). Pierwsze z tych zjawisk dotyczy szeroko dyskutowanego, na bardzo różnych poziomach (w szczególności w ramach modelu dimerowego), procesu rozszczepienia ekscytonu singletowego w kryształach i materiałach molekularnych o różnym stopniu złożoności. Drugi element stanowi opis stanów z przeniesieniem ładunku (CT), w kontekście ich roli w procesie tego rozszczepienia, w warunkach obecności otoczenia krystalicznego. Podstawą wszelkich analiz był kryształ pentacenu. Układ absolutnie modelowy, dla którego zgromadzono bardzo szeroki materiał doświadczalny i wiele wyników teoretycznych. Autor po bardzo głębokiej analizie stanu wiedzy zawartej w literaturze dostrzegł istotne luki i niekonsekwencje związane z opisem, a właściwie jego brakiem, wpływu otoczenia krystalicznego na dimeryczne centra reakcyjne rozszczepienia singletu. W istocie praca poświęcona jest wielowątkowej jakościowej i ilościowej analizie wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych (zredukowanych do opisu elektrostatycznego) na fotofizykę i energetykę układów molekularnych o skończonych rozmiarach, ale z uwzględnieniem również efektów dalekozasięgowych. Z mojego punktu widzenia, przedstawia ona bardzo bogaty materiał teoretyczny (konfrontowany często z danymi doświadczalnymi) o charakterze wybitnie oryginalnym, w którym dostrzec można pewne elementy odkrycia naukowego. Co ważne, dyskusja wyników obfituje w szereg obserwacji szczegółowych oraz o charakterze bardziej uogólniającym, które wynikają zarówno z eksperymentów numerycznych, jak i analiz formalnych problemów fizycznych wynikających z natury przyjętych modeli teoretycznych w kontekście zarówno strukturalnym, jak i obrazu oddziaływań. Metodologia obliczeniowa budowana jest na fundamentach wiedzy oraz wynikach uzyskanych przez innych uczonych pracujących w obszarach badawczych istotnych dla realizacji celów postawionych w rozprawie. W tym kontekście uderza podczas lektury bardzo rzetelna i przede wszystkim krytyczna analiza oryginalnych publikacji, co pozwala uniknąć przyczynkowości i koncentracji na problemach już w istocie rozwiązanych czy istotnie wydyskutowanych. Ponadto autor, zadość czyniąc rzetelności naukowej, nie unika dyskusji związanej z naturalnymi ograniczeniami, wykorzystywanych bądź proponowanych modeli teoretycznych zarówno w ich warstwie koncepcyjnej (formalnej) jak i realizacyjnej (obliczeniowej). Wieloaspektowa analiza źródeł błędów w uzyskiwanych za ich pomocą wynikach budzi moje uznanie. Nie brak tutaj również rozważań teoretycznych prowadzących do sformułowań o charakterze analitycznym bezpośrednio odwołujących się do dokonań w zakresie fizyki ośrodków ciągłych. Analiza w tej sferze jest bardzo rzetelna i detaliczna. To istotne cechy rozprawy, które uważam za bardzo ważne. Podsumowując tę wstępną, bardzo ogólną ocenę dysertacji chciałbym stwierdzić, iż jest to dzieło, z którego można się wiele nauczyć i które powinno stanowić punkt wyjścia (jako lektura obowiązkowa) dla planowanych w przyszłości badań z zakresu modelowania oddziaływań elektrostatycznych w kryształach molekularnych. Ważnym do odnotowania jest fakt, iż zasadnicza część rozważań koncepcyjnych i wyników obliczeń zostało już zrelacjonowanych w przynajmniej

sześciu publikacjach zamieszczonych w wiodących czasopismach z zakresu chemii fizycznej, fizyki chemicznej oraz chemii obliczeniowej, których współautorem jest mgr Mateusz Snamina.

Kompozycja rozprawy liczącej 129 stron ma budowę raczej klasyczną. Składają się na nią: cztery zasadnicze części (oznaczone od I do IV) zawierające wyniki badań własnych wraz z ich dyskusją, dobrze napisany wstęp zawierający opis stanu wiedzy, zakres badań oraz precyzyjnie określone cele pracy wraz prezentacją motywacji, które skłoniły doktoranta do ich podjęcia, syntetyczne podsumowanie oraz dwóch dodatków, które zawierają istotne elementy formalizmów teoretycznych uzupełniających zasadnicze rozważania zawarte w podstawowych częściach rozprawy. Całość dysertacji dopełnia literatura cytowana (88 pozycji) z pełnymi tytułami prac oryginalnych i przeglądowych. Bibliografia, która jest fundamentem każdego dzieła naukowego jest adekwatnie dobrana, co oznacza, iż odzwierciedla w ogromnej mierze aktualny stan wiedzy oraz stanowi rzetelne retrospektywne spojrzenie na obszar badań, w którym porusza się autor dysertacji. Tym niemniej, analizując podejmowane zagadnienia w recenzowanej dysertacji natknąłem się na, moim zdaniem, ważną publikację zamieszczoną w czasopiśmie *Nature Communications* w 2017 roku (8 (2017) 15171) zatytułowaną: *Unified model for singlet fission within a non-conjugated covalent pentacene dimer*. W przywołanej publikacji zaprezentowano, posiłkując się wynikami optycznej spektroskopii rozdzielczej w czasie oraz spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego, zaproponowano model zjawiska rozszczepienia singletu dla kowalencyjnie związanego dimeru pentacenu. Pozycja ta nie znalazła się na liście bibliograficznej zamieszczonej w pracy (nie jest to bynajmniej zarzut), ale chciałbym poznać zdanie doktoranta na jej temat, jako eksperta w tej dziedzinie. Pracą o charakterze przeglądowym, która mogłaby również z powodzeniem znaleźć się w zestawieniu literatury cytowanej jest artykuł zatytułowany: *Theoretical modeling of singlet fission*, zamieszczony w czasopiśmie *Chemical Review* (118 (2018) 7164). W artykule tym cytowane są oryginalne publikacje, których doktorant jest współautorem, a stanowią one podstawę jego dysertacji.

Jak już wspomniałem we wstępnym fragmencie recenzji, wiodącym osiągnięciem recenzowanej rozprawy było opracowanie nowej metody obliczeniowej (metoda Redystrybucji Multipoli; MR) dla poprawnego opisu ilościowego wpływu pola krystalicznego na energie stanów z przeniesieniem ładunku w kryształach molekularnych. Choć model MR swoimi korzeniami sięga do klasterowego podejścia mikroelektrostatycznego zaproponowanego przez Soosa i wsp. w 2001 roku (metoda Redystrybucji ładunków), jest bez wątpienia nową jakością w zagadnieniach modelowania efektów otoczenia w niekowalencyjnych kryształach i klasterach molekularnych. Należy podkreślić, iż molekularne ciało stałe jest jednym z trudniejszych obiektów do badań teoretycznych – zdecydowanie bardziej złożonych niż modelowanie roztworów. Mimo, iż pewne jego cechy wskazywałyby na coś zupełnie innego. W kryształach molekularnych cząsteczki go tworzące zachowują, w dużej mierze, swoje cechy indywidualne (zdefiniowane dla sytuacji ich pełnej izolacji). W takiej sytuacji wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych, w pierwszym przybliżeniu, może być opisywany przez

niewielkie ilościowe poprawki perturbacyjne. Możemy pójść jeszcze dalej i rozpatrywać kryształ molekularny w ramach modelu gazu zorientowanego (bez uwzględnienia oddziaływań!). Jednak takie ujęcie zagadnienia, na co wskazują wieloletnie badania, nie prowadzi zwykle do wyników o charakterze ilościowym. Ponadto kryształy molekularne posiadają dobrze zdefiniowaną budowę przestrzenną z cechami symetrii. Jednakże, podstawowym tutaj zagadnieniem jest ogromna różnorodność związana z morfologią tych obiektów oraz praktycznie nieograniczony zbiór molekuł, które mogą je tworzyć (nie wspominając już o kokryształach). Ten fakt niezwykle utrudnia konstrukcję ogólnych modeli teoretycznych, które nie byłyby ograniczone, np. przez specyficzną parametryzację, tylko do poszczególnych kryształów bądź ich wąskiej grupy. Dodatkowo sprawa się komplikuje, gdy staramy się opisać w kryształach np. stany energetyczne z przeniesieniem ładunku. Pojawienie się pary skorelowanych ładunków, w postaci ekscytonu, w przestrzeni kryształu prowadzi do drastycznych zmian w rozkładzie gęstości elektronowej molekuł, a w konsekwencji do istotnie innego obrazu oddziaływań. Doktorant rekapitułując dokonania wielu innych uczonych oraz korzystając z wiedzy swoich promotorów, zaproponował oryginalną metodologię obliczeniową (model MR) mającą cechy ogólności i prowadząca do dużej dokładności wyników. Metodologia ta uwzględnia w opisie oddziaływań elektrostatycznych obok ładunków atomowych, wyższe atomowe multipola (do kwadrupoli włącznie) oraz konsekwentnie ujmuje efekty polaryzacyjne (w ramach liniowej odpowiedzi molekuł na działanie zewnętrznego pola elektrycznego). Dość złożone obliczenia prowadzone są w ramach procedury samouzgodnienia pola elektrostatycznego. Wykonane testy numeryczne i obliczenia jednoznacznie wskazują na poprawność przyjętych założeń metody oraz wskazują, na obecnym etapie, na znakomitą jakość i dokładność (rzędu dziesiątek milielektronowoltów) uzyskiwanych wyników. Metoda jest wewnętrznie spójna tzn. nie korzysta z szerokiego zbioru parametrów oraz jest realizowana, w odróżnieniu do wielu innych podejść, w obrębie jednej metody kwantowo-chemicznej, dla której zdefiniowano adekwatne bazy funkcyjne. Ta cecha wskazuje na potencjalną możliwość modelowania w zasadzie dowolnych układów klasterowych i molekularnych ciał stałych. Autor w ostatnim akapicie trzeciej części swojej rozprawy, poświęconej konstrukcji modelu MR napisał: „... mam nadzieję, że może ona wejść do standardu w zakresie metodologii modelowania elektrostatyki molekularnych ciał stałych (a być może, po kilku uogólnieniach, również cieczy)”. Uważam, iż entuzjazm doktoranta jest w tym aspekcie uzasadniony. Niezwykle ważnym elementem rozprawy jest prezentacja realizacji numerycznej modelu MR. W świecie problemu wielu ciał, rozważanego zarówno klasycznie jak i kwantowo-chemicznie, wyniki ilościowe były i są zawsze okupione ogromnym wysiłkiem obliczeniowym, który stanowi integralny element dociekań źródeł zjawisk i procesów zachodzących zarówno na poziomie atomowym jak i materiałowym. W swojej zawodowej działalności analizowałem szereg kodów numerycznych, będących realizacją metod klasycznych i kwantowo-chemicznych, jak również zdarzyło mi się pracować nad ich budową. Dzięki temu doświadczeniu mogę stwierdzić, iż realizacja numeryczna, w szczególności modelu MR (ale również innych wykorzystywanych w pracy technik obliczeniowych),

dokonana przez doktoranta jest bardzo istotnym osiągnięciem recenzowanej rozprawy i odzwierciedla jego dużą biegłość oraz kompetencje w opisywanym zakresie.

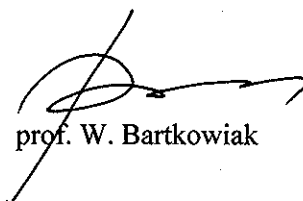
Do najistotniejszych osiągnięć rozprawy, obok opisywanego już sformułowania modelu MR, należy zaliczyć:

- 1) Wykazanie, ponad wszelką wątpliwość, iż otoczenie krystaliczne dimeru, który w ramach powszechnie przyjętego modelu, jest definiowany jako centrum rozszczepienia singletu, może w istotny sposób modyfikować energię jego konfiguracji z przeniesieniem ładunku. Tym samym została silnie podważona teza zawarta w publikacji Zenga i wsp. (cytowanie [25]), iż izolowany dimer jest wystarczającym modelem dla opisu procesu rozszczepienia singletu w kryształach molekularnych.
- 2) Zdefiniowanie hierarchii oddziaływań międzycząsteczkowych istotnych w ilościowym opisie i przewidywaniu wartości rozszczepienia stanów z przeniesieniem ładunku w kryształach molekularnych. W szczególności wykazanie wiodącej roli oddziaływań typu ładunek-kwadrupol (obok oczywistych oddziaływań typu ładunek-ładunek) w tym kontekście. Jest to, moim zdaniem, najszersze do tej pory ujęcie tego zagadnienia, które również stanowiło istotny punkt wyjścia do budowy modelu MR.
- 3) Pokazanie ogromnej czułości, w ramach wstępnych analiz, szybkości rozszczepienia singletu na morfologię kryształów oraz na obecność wakancji, domieszek polarnych i niepolarnych w kryształach molekularnych. Jest to istotny krok, dokonany na bazie rozważań teoretycznych (częściowo już potwierdzonych eksperymentalnie; cytowanie [61]), w kierunku racjonalnego projektowania układów/materiałów domieszkowanych, w których mamy do czynienia z katalizowaniem procesu rozszczepienia singletu.
- 4) Oszacowanie, przede wszystkim na drodze formalnych rozważań opartych na teorii ośrodków ciągłych (dielektryków), poprawek do efektu polaryzacyjnego wynikających z obecności odległych sfer koordynacyjnych pary kation-anion, które ze względów rozmiarowych nie mogą być obliczane na drodze numerycznej.

W każdej rozprawie doktorskiej, nawet najlepiej napisanej, można dostrzec pewne mankamenty. Uwypuklane są one w zależności od indywidualnych preferencji, przyzwyczajzeń czy upodobań recenzentów. To zjawisko zupełnie naturalne. Chciałbym podkreślić, iż mimo wysiłków, które powinien czynić wnikliwy recenzent, nie zidentyfikowałem w trakcie lektury rozprawy, istotnych błędów formalnych, metodologicznych czy interpretacyjnych, które mogłyby rzutować na jej bardzo pozytywną ocenę. W tym miejscu chciałbym zwrócić uwagę tylko na kilka aspektów, które być może warto poruszyć w ramach dyskusji podczas publicznej obrony. Autor w swojej pracy koncentruje uwagę, w opisie oddziaływań, na elektrostatyce. Jest to ze wszech miar słuszne postępowanie ze względu na opis, w pierwszym rzędzie, stanów z przeniesieniem ładunku. Tym

niemniej jak się wydaje oddziaływania dyspersyjne w układach klasterowych (w szczególności bogatych w układy sprzężonych wiązań  $\pi$ -elektronowych) stanowią istotny wkład do energii ich oddziaływania/stabilizacji. Autor miejscami, zauważając to zagadnienie, wspomina o ich roli w sposób lakoniczny. W związku z tym zachodzi pytanie: czy w kontekście fotofizyki i spektroskopii kryształów molekularnych ten aspekt oddziaływań był głębiej analizowany w literaturze bądź przez autora rozprawy? Wydaje się to ciekawym zagadnieniem. Autor analizował wnikliwie problem wyboru bazy funkcyjnej w kontekście jakości uzyskiwanych wyników, tym niemniej wyniki obliczeń w ramach modelu MR były uzyskane przy użyciu metody bazującej na przybliżeniu jednoelektronowym (HFR). Czy istnieje jakieś szersze doświadczenie związane z użyciem funkcjonałów korelacyjno-wymiennych w ramach teorii DFT bądź metod opartych na funkcji falowej uwzględniających korelację elektronową w obliczeniach mikroelektrostatycznych w kontekście metody MR? Wartości dystrybuowanych multipoli w oczywisty sposób będą zależały od przyjętej metody obliczeń. Korelacja elektronowa zmienia obraz gęstości elektronowej opisującej molekuły (zwykle „wyrzuca” gęstość elektronową poza obszar wiązania). Delikatnym aspektem jest również problem zależności rozwinięcia multipolowego od wyboru układu współrzędnych. Dla cząsteczek jonowych bądź posiadających moment dipolowy (takie obiekty molekularne są analizowane w rozprawie) momenty kwadrupolowe, w ogólności, będą zależały od takiego wyboru. Czy ten aspekt może być istotny z punktu widzenia konstrukcji modelu MR?

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa mgr Mateusza Snamina spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim przez obecnie obowiązujące przepisy prawne i zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Jagiellońskiego z jednoznacznym wnioskiem o dopuszczenie mgr Mateusza Snamina do dalszych etapów przewodu doktorskiego. *Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny rozprawy i uzyskane pionierskie rezultaty wnoszę o jej wyróżnienie.*



prof. W. Bartkowiak