

Prof. dr hab. Artur Michalak  
Zakład Chemii Teoretycznej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Jagielloński  
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
tel. +48-12-686-2381  
fax. +48-12-686-2750  
e-mail: michalak@chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

Kraków, 21 czerwca 2024 r.

Wydział Chemii

**Recenzja rozprawy doktorskiej**  
**mgr. inż. Mateusza Jędrzejewskiego**  
**zatytułowanej**

***„Metoda analizy reorganizacji wiązań na ścieżce reakcji chemicznej”***

Rozprawa doktorska mgr. inż. Mateusza Jędrzejewskiego przygotowana została w Katedrze Chemii Fizycznej i Kwantowej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej Promotorską opiekę sprawował prof. dr. hab. Ludwik Komorowski, a rolę promotora pomocniczego pełnił dr inż. Piotr Ordon.

Praca doktorska mgr. inż. Mateusza Jędrzejewskiego wpisuje się w obszar chemii teoretycznej / chemii kwantowej. W ciągu ostatnich dwóch dekad w ramach chemii teoretycznej wyraźnie wykształcił się nurt często określany jako chemia obliczeniowa, w ramach którego badania teoretyków dotyczą zastosowania znanych i rozwiniętych już metod obliczeniowych chemii kwantowej w rozwiązywaniu problemów z szerokiego zakresu zainteresowań nauk chemicznych. Często są to zastosowania spektakularne prowadzone w ścisłej współpracy z badaniami doświadczalnymi i publikowane w najlepszych czasopismach. Tym niemniej, niestety, nurt ten zdecydowanie dominuje w chwili obecnej nad badaniami związanymi z rozwojem nowych metod i - w szczególności - zupełnie nowych koncepcji teoretycznych – badaniami, które są dość niewdzięczne, gdyż często obarczone są znacznie większym ryzykiem, a ich wyniki najczęściej publikowane są w bardziej specjalistycznych czasopismach, zwykle ocenianych niżej. Tym bardziej docenić należy trud Doktoranta i jego

ul. Gronostajowa 2  
30-387 Kraków  
tel. +48 12 686 26 00  
fax +48 12 686 27 50  
sekretar@chemia.uj.edu.pl  
www.chemia.uj.edu.pl

Promotorów, gdyż oceniana praca teoretyczna dotyczy właśnie rozwoju zupełnie nowych koncepcji teoretycznych związanych z opisem zmian struktury elektronowej reagentów w trakcie reakcji chemicznych. Punktem wyjścia do badań prowadzonych przez mgr. inż. Mateusza Jędrzejewskiego były koncepcje rozwijane w zespołach prof. Petera Politzera i prof. Alejandro Toro-Labbe oparte na pojęciu tzw. siły reakcji, a także wcześniejsze prace autorstwa Promotorów. **Wśród głównych osiągnięć ocenianej rozprawy wymienić należy zdefiniowanie wkładów atomowych do siły reakcji oraz stałej siłowej reakcji, prowadzące dalej do nowych koncepcji tzw. podatności reakcyjnej atomów i wiązań chemicznych (*Reaction fragility*) i macierzy połączeń DFT (*DFT connectivity matrix*) oraz tzw. widma podatności reakcyjnej (*Fragility Spectrum*).** W tym miejscu warto podkreślić, iż dyskusja wkładów atomowych do różnych własności zwykle wymaga przyjęcia jakiejś, arbitralnej definicji atomów w molekuale, zwykle dokonuje się tego poprzez podział gęstości elektronowej pomiędzy atomy w przestrzeni funkcyjnej (poprzez orbitale atomowe), lub w przestrzeni fizycznej. **Istotnym elementem nowości w ocenianej pracy doktorskiej jest także wykorzystanie dywergencji odpowiednich wektorów sił działających na atomy, co eliminuje konieczność podziału gęstości elektronowej.** Wydaje się dość prawdopodobne, że takie niezwykle oryginalne podejście może być wykorzystane w przyszłości w innych zastosowaniach, do obliczania rozmaitych wielkości charakteryzujących atomy w cząsteczce, także przez innych autorów, a tym samym wywrzeć znaczący wpływ na dalszy rozwój dyscypliny, czego szczerze życzę Autorom.

Praca doktorska mgr. inż. Mateusza Jędrzejewskiego przygotowana została w tradycyjnej formie rozprawy, co należy szczególnie docenić, biorąc pod uwagę fakt, że Autor jest współautorem 6 publikacji, z których 5 związanych jest bezpośrednio z materiałem doktoratu. Publikacje te ukazały się w renomowanych czasopismach: *J. Phys Chem. A* (3 prace), *J. Chem. Phys.*, *PCCP* w latach 2016-2020. Znaczna część prezentowanych w rozprawie wyników badań naukowych Doktorana przeszła zatem proces recenzji, zatem spełnione zostały wysokie wymagania stawiane w renomowanych czasopismach międzynarodowych co do poziomu naukowego prezentowanych wyników. Należy podkreślić, że prace te są już cytowane przez innych autorów. **Łączna liczba cytowań publikacji Doktoranta wynosi 52 (22 bez autocytowań), a indeks Hirsha wynosi 4 (wg. Scopus w momencie przygotowywania recenzji).** Najbardziej cytowaną pracą jest publikacja w *J. Phys. Chem. A* opublikowana w 2016 r., cytowana była już 14 razy. Dwie kolejne (*PCCP* 2016, *J. Chem. Phys.* 2017) cytowane były po 11 razy, a te najnowsze (*J. Phys Chem. A* 2020) – odpowiednio 4 i 3 razy. Cytowania prac stanowiących podstawę

rozprawy doktorskiej przez innych autorów **potwierdzają aktualność podjętej tematyki badawczej oraz wkład Doktoranta w rozwój dyscypliny.**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Mateusza Jędrzejewskiego, napisana w języku polskim, przygotowana została w sposób bardzo zwięzły. Główna część tekstu rozprawy obejmuje łącznie zaledwie 70 stron maszynopisu, co nie stanowi mankamentu pracy, lecz zaletę. **Praca napisana jest w sposób bardzo starannie, poprawnym językiem, czyta się ją z dużą przyjemnością.** Jak to zwykle bywa w przypadku dłuższych tekstów, Autorowi nie udało się uniknąć kilku drobnych usterek, których nie będę szczegółowo wymieniał. **Należy szczególnie podkreślić, że rozwijany formalizm teoretyczny przedstawiony jest bardzo starannie i konsekwentnie. Należy także podkreślić bardzo dobrą szatę graficzną pracy oraz jakość rysunków prezentujących wyniki.**

Tekst pracy podzielony jest na krótką część określającą cel pracy (*Cel pracy*, 2 strony), rozdział wprowadzający (*Ewolucja układu na ścieżce reakcji i elementy teorii reaktywności chemicznej (cDFT)*, 12 stron) przedstawiający najważniejsze dla tej rozprawy koncepcje teoretyczne oraz część opisującą badania autora (4 rozdziały, łącznie 36 stron). Zasadniczą część rozprawy kończy część przedstawiająca szczegóły obliczeniowe oraz przygotowane oprogramowanie (*Metody Obliczeniowe*, 2 strony) oraz rozdział podsumowujący wyniki pracy (*Podsumowanie*, 6 stron), w którym krótko omówione są również dalsze prace, stanowiące kontynuacje badań Doktoranta, prowadzone w zespołach Promotorów rozprawy. Lista bibliograficzna przedstawiona na końcu rozprawy obejmuje **141 pozycji literaturowych, które stanowią głównie prace oryginalne; dobór cytowanej literatury należy uznać za właściwy. Odstępstwem od zwyczajowo przyjętej struktury pracy doktorskiej jest brak streszczenia w języku polskim i angielskim.**

Przejdę teraz do bardziej szczegółowego omówienia poszczególnych części pracy. Rozdział wprowadzający (*Ewolucja układu na ścieżce reakcji i elementy teorii reaktywności chemicznej (cDFT)*) krótko przedstawia formalizm IRC, zagadnienia związane z siłą reakcji i stałą siłową reakcji oraz podstawowe wielkości używane w teorii indeksów reaktywności (tzw. *Conceptual DFT*) ze szczególnym zwróceniem uwagi na pochodne energii w reprezentacji współrzędnych jądrowych. **Uważam, że dobór diskutowanych zagadnień oraz sposób ich przedstawienia jest właściwy i stanowi bardzo dobre wprowadzenie do dalszych rozważań przedstawionych w ocenianej rozprawie.**

W początkowej części rozdziału 2 (*Pochodne energii na drodze reakcji*) przedstawione są podstawowe charakterystyki ścieżek IRC dotyczące dwóch reakcji, które Doktorant wykorzystał w rozprawie: reakcji  $\text{HF} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOF}$  oraz  $\text{HONS} \rightarrow \text{ONSH}$ . Przedstawione są tutaj zmiany odległości międzyatomowych oraz indeksów rzędów wiązań wzdłuż ścieżki reakcji, a także zmiany ładunków atomów z trzech metod analizy populacyjne. **W tym miejscu mam pytanie do Autora: w całym tekście rozprawy używane jest określenie „rzędy wiązań**

**Wiberga”, czy rzeczywiście prezentowane są rzędy wiązań wg. oryginalnej definicji Wiberga, czy raczej Mayera (lub Gopinatana-Juga)?**

W dalszej części rozdziału 2 przedstawiane są już nowe koncepcje rozwijane w grupie wrocławskiej : przestawiony jest formalizm prowadzący do rozkładu siły reakcji oraz stałej siłowej reakcji na przyczynki atomowe oraz odpowiednie wyniki dla dwóch badanych reakcji. Oprócz wkładów atomowych prezentowane są odpowiednie przyczynki charakteryzujące grupy atomów: HF/CO oraz H/ONC odpowiednio dla pierwszej i drugiej badanej reakcji, a w przypadku stałej siłowej – atomów oraz wiązań,

W rozdziale 3 (*Zmiana globalnej twardości oraz miękkości na ścieżce reakcji*) przedstawione i przedyskutowane są zmiany globalnej twardości i miękkości (z zastosowaniem dwóch przybliżeń, ale także strumienia elektronowego (*reaction electronic flux*) oraz polaryzowalności elektronowej.

Rozdział 4 (*Wkłady elektronowy i jądrowy do energii oraz jej pochodnych*) przedstawia rozważania teoretyczne związane z podziałem siły reakcji oraz stałej siłowej reakcji na przyczynki elektronowe i jądrowe, z siłą Hellmanna-Feynmana oraz strukturą macierz Hessianu. Rozważania te prowadzą do definicji tzw. macierzy połączeń DFT. Odpowiednie rozważania teoretyczne ilustrowane są dla dwóch badanych reakcji.

W „finałowym” rozdziale 5 (*Widmo podatności reakcji dla wiązań i atomów*) przedstawione są zmiany elementów macierzy połączeń wzdłuż ścieżki reakcji oraz zdefiniowane zostają tzw. podatności (*fragilities*) dla atomów i wiązań stanowiące podstawę analizy tzw. *widm podatności reakcji (fragility spectra)*. Wprowadzone wielkości są zilustrowane i zinterpretowane dla badanych reakcji; przedstawiona jest też teoretyczna analiza widm podatności reakcji w kontekście wielkości używanych w teorii indeksów reaktywności. Podstawowa interpretacji widm podatności reakcji zgodnie z konkluzjami Autora pozwala m.in. na interpretacje zmian struktury wiązań chemicznych wzdłuż ścieżki reakcji, tj. pęknięcia lub tworzenia odpowiednich wiązań, co zostało odpowiednio zilustrowane dla badanych reakcji. Tutaj jednak rodzi się kilka pytań:

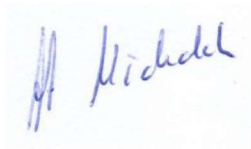
- 1) na czym polega przewaga zaproponowanego formalizmu w stosunku do analizy indeksów rzędów wiązań, które najczęściej poprawnie odzwierciedlają „intuicję chemiczną”?
- 2) jak należy interpretować rozbieżności pomiędzy obrazem wynikającym z przedstawionego formalizmu a zmian indeksów rzędów wiązań? W szczególności obraz tworzenia wiązania CF w reakcji 1 (rys. 5.3, 5.4, gdzie tworzenie wiązania obserwuje się dopiero w ostatniej fazie reakcji,  $\zeta = 3.40$ ) wydaje się być różny od tego

wynikającego z indeksów rzędów wiązań (rys. 2.2, gdzie obserwuje się monotoniczny, prawie liniowy wzrost wartości indeksu rzędu wiązania CF dla całej ścieżki IRC).

- 3) Jestem również ciekaw zdania Doktoranta na temat tego, jak interpretacja przedstawionego formalizmu ma się do interpretacji w ramach modelu ASM (*Activation strain model*) Bückelhaupta oraz obrazu zmian struktury wiązań opartych na różnych metodach podziału energii oddziaływania (EDA)?

**Podsumowując, moja ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Mateusza Jędrzejewskiego jest zdecydowanie pozytywna. Pewien niedosyt co prawda budzi fakt, że Autor nie pokusił się, aby na zakończenie zastosować wypracowany formalizm dla bardziej złożonej reakcji chemicznej, czy dla reakcji budzących kontrowersje literaturowe. Jednak Autor podjął bardzo ambitną tematykę badawczą, i zademonstrował w swojej rozprawie umiejętność prowadzenia badań naukowych na wysokim poziomie. Wyniki pracy uważam za bardzo wartościowe, ciekawe, inspirujące i wnoszące istotny wkład do nauki.**

Uważam zatem, że **przedstawiona rozprawa spełnia zarówno wymagania stawiane zwyczajowo pracom doktorskim, jak i obowiązujące wymagania ustawowe. W związku z tym wnioskuje o dopuszczenie mgr. inż. Mateusza Jędrzejewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom rozprawy, szeroki zakres przeprowadzonych rozważań teoretycznych, fakt publikacji wyników badań Autora w sześciu artykułach naukowych oraz istotny wkład wyników Doktoranta do nauki, wnioskuje o wyróżnienie rozprawy.**



Prof. dr hab. Artur Michalak