

Dr hab. Maciej J. Nowak
Instytut Fizyki
Polskiej Akademii Nauk
Al. Lotników 32/46
02-668 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Artura Makarewicza
z tytułem „Struktura, widma elektronowe i fotofizyka N-tlenków
2-alkiloamino-4-nitropirydyny. Badania metodami chemii kwantowej”**

Rozprawa doktorska mgr. Artura Makarewicza została wykonana w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie pod kierownictwem dr hab. Ireny Deperasińskiej. Czytając recenzowaną pracę doktorską, widać wyraźnie, że teoretyczne badania mgr. Makarewicza nad właściwościami N-tlenków 2-alkiloamino-4-nitropirydyny mają ścisły związek z uzyskanymi wcześniej wynikami doświadczalnymi dotyczącymi widm elektronowych i fotofizyki tych cząsteczek. Obliczenia miały na celu dostarczenie informacji pozwalających zbudować model opisujący procesy zachodzące po wzbudzeniu cząsteczki. Ten cel pracy został osiągnięty i schemat procesów w stanie wzbudzonym cząsteczki wyjaśniający obserwowane zjawiska spektroskopowe został przedstawiony w końcowej części rozprawy. Realizując swoje zamierzenia, mgr. A. Makarewicz zaplanował obliczenia, których wynikiem miało być podanie możliwych struktur w stanie podstawowym i elektronowo wzbudzonym oraz uzyskanie parametrów spektroskopowych następujących cząsteczek: N-tlenek 2-metyloamino-6-metylo-4-nitropirydyny (zastosowany skrót: **2M6M**), N-tlenek 2-butyloamino-6-metylo-4-nitropirydyny (**2B6M**), N-tlenek 2-metyloamino-5-metylo-4-nitropirydyny (**2M5M**), N-tlenek 2-butyloamino-5-metylo-4-nitropirydyny (**2B5M**), N-tlenek 2-metyloamino-3-metylo-4-nitropirydyny (**2M3M**), N-tlenek 2-butyloamino-3-metylo-4-nitropirydyny (**2B3M**). I właśnie te dane posłużyły interpretacji znanych wcześniej wyników doświadczalnych.

Przedstawiona praca ma układ typowy dla rozpraw doktorskich. W części wstępnej doktorant podał przegląd opublikowanych do tej pory danych doświadczalnych dotyczących badanych przez niego N-tlenków oraz omówił próby interpretacji zaobserwowanych własności spektroskopowych omawianej grupy związków. Te informacje były podstawą do sformułowania celów pracy. W drugiej części wstępu zostały wymienione i krótko opisane metody teoretyczne, które doktorant zastosował w swojej pracy.

Następne rozdziały stanowią prezentację uzyskanych wyników optymalizacji geometrii N-tlenków w stanie podstawowym i w stanach wzbudzonych, oraz uzyskanych energii i sił oscylatora dla przejść elektronowych. Najwięcej uwagi zostało poświęcone obliczeniom dotyczącym cząsteczki **2B6M**. Do optymalizacji struktur cząsteczek w stanie podstawowym stosowane były metody Hartree-Focka (HF) i teoria funkcjonału gęstości [DFT(B3LYP)], a w stanie wzbudzonym opowiadające im metody oddziaływania konfiguracji CIS i zależna od czasu teoria funkcjonału gęstości [TD DFT(B3LYP)]. W obliczeniach tych stosowano bazy 6-31G(d,p) i 6-31++G(d,p). Cząsteczka **2M6M** jest znacznie mniejsza, dlatego można

było dodatkowo zastosować metodę bardziej zaawansowaną jaką jest przybliżona metoda sprzężonych klasterów (CC2). W tych obliczeniach została użyta baza cc-pVDZ.

Ostatni z tych rozdziałów dysertacji, które są poświęcone wynikom, dotyczy obliczeń własności pozostałych cząsteczek. Okazało się że rezultaty obliczeń dla tej serii cząsteczek są podobne, za wyjątkiem związków **2M3M** i **2B3M**. Modelowanie teoretyczne pokazało, że w tych dwóch cząsteczkach grupa nitrowa jest wykrecona z płaszczyzny pierścienia, ze względu na przeszkodę steryczną jaką stanowi grupa metylowa w pozycji 3.

Dla wszystkich badanych cząsteczek w stanie podstawowym, najbardziej stabilna zoptymalizowana struktura odpowiada formie „normalnej” tzn. takiej jaka wynika z nazwy chemicznej (forma N). Na powierzchni energii potencjalnej stanu podstawowego znaleziono inne minima, których wartości energii są wyższe niż 30kJ/mol w porównaniu z energią formy N, więc nie są one obsadzone w warunkach normalnych. Odpowiadają one formie „tautomerycznej” z przeniesionym atomem wodoru w mostku wodorowym (forma T) oraz strukturze bez wewnętrznego wiązania wodorowego z obróconą grupą alkiloaminową (forma R). W stanie wzbudzonym S_1 znaleziono minima odpowiadające tym samym formom, oznaczone w pracy N^* , T^* , R^* . Ponadto w stanie wzbudzonym znaleziono jeszcze inne minima energii potencjalnej. Jedno odpowiada formie podobnej do N^* , ale różniącej się strukturą grupy nitrowej – forma ta została oznaczona K^* . Udało się też zoptymalizować dwie inne struktury w stanie wzbudzonym, gdzie grupa nitrowa ma orientację prawie prostopadłą do płaszczyzny pierścienia, nazwano je X^* i Y^* .

Obliczenia, prezentowane w tej pracy, dotyczą cząsteczek w próżni, natomiast doświadczenia prowadzone były dla cząsteczek w roztworze lub kryształ. Mgr Makarewicz zdaje sobie sprawę z tego, że jego wyniki nie odpowiadają w pełni warunkom doświadczalnym, dlatego podjął obliczenia własności dimeru **2B6M**, aby móc je porównać z danymi otrzymanymi dla monomeru. Teoretycznie zoptymalizowana przez niego struktura dimeru jest bliska do struktury znanej z badań rentgenowskich. Przewidziane w obliczeniach przesunięcie spektralne dimer – monomer okazało się jakościowo zgodne z obserwowanym w widmach doświadczalnych przesunięciem roztwór – kryształ.

Dużą część rozprawy stanowi rozdział poświęcony dyskusji nad uzyskanymi wynikami. Dokonane w nim zostały porównania obliczeń z danymi doświadczalnymi, przedyskutowane widma elektronowe w świetle obserwacji doświadczalnych i pokazany charakter przejść elektronowych. Mgr Makarewicz przedstawił schematycznie wygląd powierzchni energii potencjalnej badanych N-tlenków w stanie podstawowym S_0 i wzbudzonym S_1 . Naniesione na ten schemat relacje energetyczne między izomerami, obliczone bariery energetyczne i przejścia elektronowe pozwoliły zrozumieć zjawiska zachodzące w po wzbudzeniu cząsteczki. Doktorant zaproponował kinetyczny schemat procesów w stanie wzbudzonym cząsteczki N-tlenku. Dysertację kończy krótki rozdział – podsumowanie i konkluzje.

Praca doktorska zajmuje ok. 120 stron tekstu, w którym jest 119 odniesień do innych publikacji. Całość jest uzupełniona bardzo obszernym dodatkiem zawierającym 22 tabele z parametrami geometrycznymi wszystkich struktur cząsteczek, które były zoptymalizowane w tej pracy. Muszę stwierdzić, że do wykonania tej pracy konieczne było przeprowadzenie ogromnej liczby czasochłonnnych obliczeń kwantowochemicznych.

Rozprawa jest napisana dość przejrzyście, co nie było łatwe do osiągnięcia biorąc pod uwagę liczbę wyników, na podstawie których została ona napisana. Niewątpliwym sukcesem tej pracy i jej najważniejszym wnioskiem jest zaproponowany schemat procesów zachodzących w stanie wzbudzonym badanych N-tlenków. Autor podał drogi dezaktywacji promienistej i bezpromienistej wzbudzonej cząsteczki. Pokazał, że forma K^* odgrywa szczególną rolę w dezaktywacji bezpromienistej. Promienista dezaktywacja formy T^* , która jest populowana po przeniesieniu protonu w stanie wzbudzonym, odpowiada za obserwowane doświadczalnie pasmo fluorescencji o dużym przesunięciu Stokesa. Fotofizyka wynikająca z podanego schematu dobrze zgadza się z obserwacjami eksperymentalnymi.

Mgr Makarewicz uzyskał wiele informacji na temat badanych układów, nie uważam, aby była potrzeba wymieniać je wszystkie w recenzji, są one dobrze przedstawione w podsumowaniu, które zamieścił w swojej dysertacji.

W trakcie czytania rozprawy nasunęło mi się kilka uwag. Autor najwięcej pracy poświęcił i uzyskał najwięcej wyników dla cząsteczki **2B6M**. Jest to duża cząsteczka, więc nie było możliwe zastosowanie bardziej zaawansowanych metod obliczeniowych. Cząsteczka **2M6M** ma o 9 atomów mniej, a jej własności spektroskopowe i elektronowe są bardzo zbliżone. Wydawałoby się więc, że to ona powinna być głównym obiektem zainteresowania, gdyż jest łatwiej przeprowadzić dla niej obliczenia i być może, można by dodatkowo użyć bardziej zaawansowanej metody CC2. Prawdopodobnie, największe zainteresowanie cząsteczką **2B6M** wynikało z tego, że gdy mgr Makarewicz rozpoczynał pracę doktorską, znane były wyniki doświadczalne tylko dla tej cząsteczki.

Brakuje mi w tej pracy przeglądu literatury na temat dokładności i wiarygodności metod zastosowanych do obliczeń stanu podstawowego i stanów wzbudzonych cząsteczek. Chociaż z tekstu dysertacji wynika, że autor zdaje sobie sprawę z ograniczeń i niedoskonałości metod przez niego używanych, nie mniej wsparcie tej świadomości oceną metod podaną w literaturze byłoby na miejscu w pracy doktorskiej. Metoda TD DFT wciąż jest testowana, a opinie na temat jej przydatności są różne (np. w przypadku, gdy w stanie wzbudzonym następuje przeniesienie ładunku CT).

W części podsumowującej pracę, mgr Makarewicz napisał, że jego obliczenia nie pozwoliły wyjaśnić wpływu polarności rozpuszczalnika objawiającego się dominacją emisji formy T^* w ośrodkach o dużej polarności. Zastanawiam się, czy oddziaływania z rozpuszczalnikiem polarnym nie mogą wpływać na barierę między formami N^* i T^* . Obniżenie tej bariery w środowisku polarnym spowodowałoby łatwiejszą populację formy T^* i wzrost natężenia emisji, co jest obserwowane w

doświadczeniach. Nie wiem natomiast w jaki sposób można by obliczyć wpływ rozpuszczalnika na bariery na powierzchni energii potencjalnej stanu wzbudzonego cząsteczki.

Zauważyłem w tekście dysertacji kilka drobnych niedociągnięć, które mają charakter edytorski i jakkolwiek nie wpływają one na moją ocenę pracy doktorskiej, niektóre z nich wymienię.

- Mgr Makarewicz pisząc o długości wiązania wodorowego powinien określić jak tę długość definiuje. Na podstawie podanych wartości można się domyślić, że chodzi o odległość między atomami O...H.
- Dwa równania są oznaczone w tekście tym samym numerem 47 – na stronie 35 i 42.
- Dlaczego porównując otrzymane wartości energii przejść elektronowych w zależności od zastosowanej bazy w Tabeli 5, podano tylko dwa aktywne przejścia omijając pozostałą część widma (patrz Rys. 11) – str. 44.
- Pomyłka w równaniach na str. 50.
- W Tabeli 11 powinny być podane jednostki energii, ponadto w ostatnim wierszu tej tabeli znajdują się błędne liczby, które nie zgadzają się z wartościami podanymi w Tabeli 7 – str. 61.
- Rysunek 19 lepiej by informował o orientacjach cząsteczek w dimerach 2B6M gdyby był podany jeszcze jeden rzut – str. 64.
- W Tabeli 14 nie podano żadnego kąta torsyjnego, dlatego trudno sobie wyobrazić przestrzenną strukturę dimeru – str. 68.
- W podpisie do Tabel 20a i 20b powinna pojawić się informacja, że dotyczą one stanu podstawowego – str. 86.
- Rysunek 30 byłby bardziej zrozumiały, gdyby był podany jeszcze jeden rzut – str. 99.

Podsumowując, bardzo dobrze oceniam pracę doktorską mgr. Artura Makarewicza, uważam, że jej wnioski będą miały znaczenie dla innych badań, a w szczególności dla badań doświadczalnych. Mgr Makarewicz część swoich wyników zamieścił w trzech artykułach naukowych, z których dwa są opublikowane w Acta Physica Polonica i w Journal of Molecular Structure, trzeci artykuł został przyjęty do druku w Journal of Physical Chemistry A.

Stwierdzam, że rozprawa mgr. Artura Makarewicza pt. „Struktura, widma elektronowe i fotofizyka N-tlenków 2-alkiloamino-4-nitropirydiny. Badania metodami chemii kwantowej” spełnia warunki określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wnioskuje do Rady Naukowej Instytutu Fizyki o dopuszczenie mgr. Artura Makarewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Warszawa, dnia 5 marca 2009 r.

