



Dr hab. Anna Kaczmarek-Kędziera, prof. UMK

Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy

E-mail: teoadk@chem.umk.pl

Toruń, 8. grudnia 2024.

**Ocena dorobku naukowego dr. inż. Dawida Zycha
oraz jego osiągnięcia naukowego pod tytułem „Wpływ podstawienia mono-, di-, tri- i tetra-
podstawionych pirenów w obszarze węglowym oraz non-K na ich właściwości fotofizyczne”
stanowiącego podstawę wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego**

Dr Dawid Zych ukończył studia magisterskie na Uniwersytecie Śląskim w roku 2016, a następnie w 2019 uzyskał stopień doktora na tej samej uczelni. Zarówno jego praca inżynierska i magisterska, jak i rozprawa doktorska były poświęcone eksperymentalnym badaniom syntezy związków organicznych oraz związków kompleksowych irydu, osmu i rutenu z ligandami organicznymi. Od razu po obronie doktoratu dr Zych wyjechał na półroczny staż postdoktorski do Institute Silicon Photovoltaics, Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie GmbH, Berlin, gdzie prowadził badania nad funkcjonalizacją warstw aktywnych w ogniwach słonecznych za pomocą związków organicznych. Wynikiem tego stażu jest seria sześciu publikacji ([P19], [P20], [P22], [H5], [H8] i [H9]) z afiliacjami z tego instytutu.

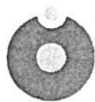
Po powrocie dr Zych był zatrudniony jako adiunkt najpierw przez rok we Wrocławskiej Wyższej Szkole Informatyki Stosowanej, a następnie od 2021 roku na Uniwersytecie Opolskim.

Ocena osiągnięcia habilitacyjnego

Oceniane osiągnięcie habilitacyjne dr. Zycha zatytułowane „Wpływ podstawienia mono-, di-, tri- i tetra- podstawionych pirenów w obszarze węglowym oraz non-K na ich właściwości fotofizyczne” składa się z jedenastu artykułów w recenzowanych czasopismach z listy JCR, opublikowanych w latach 2019-2024. We wszystkich pracach dr Zych jest pierwszym autorem i autorem korespondencyjnym, ponadto w cyklu znajdują się trzy prace samodzielne Habilitanta. Artykuły są powiązane tematycznie i dotyczą syntezy i właściwości pochodnych pirenu badanych pod kątem ich zastosowania w uczulanych barwnikami organicznymi ogniwach słonecznych. Osiągnięcie zostało podsumowane przez Habilitanta w czterdziestostronicowym omówieniu celu pracy i najważniejszych wyników przeprowadzonych badań. Oświadczenia o wkładzie Habilitanta jednoznacznie wskazują, że był on pomysłodawcą i głównym wykonawcą projektów.

Ocena tego osiągnięcia jest przeze mnie prowadzona z punktu widzenia osoby zajmującej się obliczeniami kwantowochemicznymi i blisko współpracującej z chemikami organikami.

Celem badawczym podstawionym przez dr. Zycha było określenie wpływu liczby, charakteru i pozycji podstawników heteroarylowych na właściwości fotofizyczne pochodnych pirenu. Narzędzia badawcze obejmowały metody syntezy organicznej, spektroskopię absorpcyjną i emisyjną, analizę



termiczną oraz narzędzia obliczeniowe oparte na teorii funkcjonału gęstości. Zamiar przeprowadzenia systematycznej analizy i racjonalizacji podejścia do funkcjonalizacji pirenu był realizowany w dwóch (niechronologicznych) etapach: najpierw badany był wpływ podstawników jednego typu, a w dalszej części rozważań Habilitant analizował znaczenie wprowadzenia dwóch różnych podstawników w tetrapodstawione pireny. Ponieważ nie przedstawiono w omówieniu prac miary wypełnienia celu, trudno stwierdzić, czy i w jakim stopniu cel badań został osiągnięty. Na pewno przebadane zostały różne serie pochodnych pirenu, różniące się ilością, położeniem i charakterem podstawników i na podstawie uzyskanych wyników można wskazać, które ze zbadanych związków wykazują potencjał aplikacyjny, a które nie zasługują na dalszą uwagę w tej dziedzinie. Nie ma natomiast w przewodniku po pracach cyklu habilitacyjnego żadnego ogólnego podsumowania, zawierającego próbę generalizacji zgromadzonych obserwacji ani wytyczenia dalszych kierunków badawczych, opartych na dotychczasowych doświadczeniach Habilitanta.

We wszystkich pracach z cyklu habilitacyjnego widać dużą swobodę, z jaką Habilitant posługuje się technikami stosowanymi w syntezie organicznych związków fotoczułych oraz podstawowymi narzędziami do charakterystyki badanych związków. Nie można tego samego powiedzieć o narzędziach chemii kwantowej. W tej części zarówno autoreferatu, jak i źródłowych publikacji z cyklu [H1]–[H11], znaleźć można wiele nieścisłości oraz niedostatków w dyskusji uzyskanych wyników. Wyniki przeprowadzonych przez Habilitanta obliczeń kwantowochemicznych przedstawione są w licznych tabelach i na ilustracjach, świadczących o dużej ilości wysiłku i mocy obliczeniowych włożonych w ich uzyskanie, ale bez głębszej refleksji na temat znaczenia i sensu uzyskanych danych teoretycznych.

Chociaż prace wchodzące w cykl habilitacyjny były recenzowane przez specjalistów w procesie publikacyjnym, wydaje się, że specjalnością recenzentów była raczej dziedzina inna niż chemia teoretyczna, zatem pozwolę sobie zwrócić na uwagę kilka istotnych niedociągnięć, podważających wiarygodność diskutowanych wyników:

1. Symetria cząsteczek wskazywana przez Habilitanta *explicite* np. w pracy [H6] (poświęconej wyłącznie obliczeniom teoretycznym) stanowi źródło konfuzji. Grupa punktowa D_{2h} zawiera wśród elementów symetrii środek symetrii. W cząsteczkach centrosymetrycznych moment dipolowy z definicji jest równy zero. Zrozumiałe jest, że w pracach Habilitanta stabelaryzowane wartości momentów dipolowych są niewielkie, ale niezerowe – tak dzieje się, jeśli symetria nie jest ściśle zachowana. Jednak cząsteczka **P1** w Tabeli 2. w pracy [H6] nie wykazuje symetrii D_{2h} – nie ma one ani środka symetrii, ani nawet płaszczyzny. Zatem czy omawiane wyniki dotyczą innych izomerów, czy ilustracja cząsteczki w tabeli nie odpowiada diskutowanemu izomerowi, czy wreszcie grupa punktowa D_{2h} znalazła się w dyskusji wyników w tej pracy przez pomyłkę? Zdania takie jak *This observation is consistent with the completely centrosymmetric structure of P1 where there a slight change in the dipole moment upon excitation should appear.* jest błędne (abstrahując od stwierdzenia 'completely centrosymmetric') – jeśli cząsteczka wykazuje obecność środka symetrii, to rozkład gęstości ładunku zarówno w stanie podstawowym, jak i podczas wzbudzenia będzie zachowywał się centrosymetrycznie, a więc



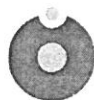
moment dipolowy będzie równy zero i nie będzie się zmieniał. Chyba, że pobudzenie zachodzi ze złamaniem symetrii i taka też opcja jest włączona w obliczeniach teoretycznych (ale nie ma na ten temat komentarza w żadnej z prac wchodzących w skład cyklu). Ten błąd podważa wiarygodność pozostałych wyników i generuje kolejne pytania badawcze, na które należałoby odpowiedzieć przed opublikowaniem wyników: Czy omawiane w pracach konformery są najbardziej stabilne dla badanych związków? Jeśli nie, to jaka jest najbardziej korzystna energetycznie forma (być może właśnie taka, która zawiera środek/płaszczyznę symetrii)? Jaka jest zawartość diskutowanego konformeru w mieszaninie reakcyjnej w warunkach pomiaru? Czy właściwości fotofizyczne różnych konformerów są zbliżone do siebie (bo zmiana momentu dipolowego podczas wzbudzenia może być wyraźnie różna w zależności od grupy punktowej symetrii)?

2. Stany wzbudzone, dla których prowadzona jest optymalizacja. Nigdzie nie jest wprost napisane, czy interesują Habilitanta stany singletowe, czy trypletowe i jakie mechanizmy dezaktywacji rozważa. Taka sytuacja ma miejsce na przykład w pracy [H6] oraz [H11]. Fotofizyka pirenu jest bardzo ciekawa np. w kontekście wykazywanej przez niego emisji wbrew regule Kashy (np. Barbatti et al., JCP 2022, 157, 154305), może być więc warto przyjrzeć się temu również w przypadku analizowanych przez Habilitanta pochodnych.

W pracy [H6] mowa jest o zoptymalizowanych strukturach bez podawania w opisie metodologii szczegółów dotyczących np. stanów wzbudzonych rozważanych w przybliżeniu adiabatycznym. Stosowane np. w tekście i w Tabeli 10. symbole stanów S_1 , S_5 itp. sugerują, że do czynienia w dyskusji wyników mamy ze stanami singletowymi. Widma na Rys. 3. wraz z czasami życia i stałymi dezaktywacji promienistej w Tabeli 12. oraz komentarze w tekście wskazują na dominującą rolę fluorescencji. Natomiast w Tabeli 4. z zaskoczenia i bez związku z jakimkolwiek fragmentem dyskusji w tekście pojawia się zestawienie rozkładów gęstości spinowej w stanie trypletowym dla badanych cząsteczek. Czy stany trypletowe są istotne w badanych układach? Jak jest prawdopodobieństwo przejścia międzysystemowego? Ten wątek wskazuje, że Habilitant rozwija swój warsztat teoretyczny i poznał kolejne narzędzie teoretyczne, używane przy opisie fluoroforów, ale nie bardzo umie je świadomie wykorzystać w opisywanym przypadku.

3. Porównanie widm absorpcyjnych w przybliżeniu wertykalnym w ramach przybliżenia TD-DFT, uzyskanych z różnymi funkcjami DFT (praca [H6]).

Komentarz z pracy [H6]: *Comparison of theoretical data has shown that CAM-B3LYP, ω B97XD, and M06 methods gave the rational description of $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_0 \rightarrow S_2$, but did not include the $S_0 \rightarrow S_3$. Otherwise, the B3LYP method provided the description of three transitions even the simulated absorption spectra are shifted around 40 nm with respect to experimental data.* jest błędny. Jeśli położenie pasm wyznaczone z funkcjami CAM-B3LYP i ω B97X-D jest przesunięte hipsochromowo o ok. 60 nm względem odpowiednich pasm dla funkcjonału B3LYP,



to pobudzenie do stanu singletowego S_3 powinno się pojawić w okolicy 190 nm, czyli poza zakresem osi odciętych na rysunkach w Tabeli 8 z pracy [H6]. Nie ma go więc na ilustracji, ale to nie wskazuje, że wyniki CAM-B3LYP są jakościowo niezgodne z B3LYP.

4. W pracy [H6] we wstępie pojawia się zdanie ... *which allowed to select optimal parameters of quantum-chemical calculations to obtain the reasonable theoretical results for 1,3-disubstituted (...) pyrene derivatives*. – praca nie dotyczy żadnej parametryzacji metod teoretycznych i nie wiadomo zupełnie, jakie parametry Habilitant ma na myśli. Jedyne parametry obecne w tych obliczeniach kwantowochemicznych to parametry w funkcjonatach DFT, trójparametrowym B3LYP czy 35-parametrowym funkcjonale z Minnesoty – ale tych parametrów Habilitant w żaden sposób nie modyfikuje, tylko używa gotowych funkcjonatów zaimplementowanych w Gaussianie. Jeśli to tylko lapsus językowy, to nadal wprowadza w błąd czytelników i nie powinien się zdarzać w przygotowanej starannie pracy, opublikowanej w recenzowanym czasopiśmie.
5. Mam również wątpliwości odnośnie dużego przywiązania Habilitanta do modelu orbitalnego. Jest to najprostszy stosowany już na poziomie szkoły średniej model, na podstawie którego w wielu wypadkach z dobrą zgodnością jakościową można tłumaczyć pewne właściwości cząsteczek chemicznych. Poleganie jednak wyłącznie na tym modelu w interpretacji widm absorpcyjnych i emisyjnych związków organicznych przy jednoczesnym stosowaniu teorii liniowej odpowiedzi do opisu stanów wzbudzonych, wydaje się przynajmniej nieuzasadnione. W celu dogłębnego zrozumienia zalet i wad modelu orbitalnego warto zapoznać się z pracami Felixa Plassera, np. JCTC 2023, 19, 2340. Wydaje się jednak, że w przypadku omawianych przez Habilitanta związków nawet ten prosty model jest używany automatycznie, bez głębszego zastanowienia się nad sensem uzyskanych wyników. Czemu ma służyć – jaką informację niesie – szerokie opisywanie w każdej z prac z fragmentem obliczeniowym z cyklu [H1]–[H11] wkładów poszczególnych części cząsteczek (rdzenia pirenowego i podstawników) do poszczególnych orbitali molekularnych? Nie ma to większego znaczenia dla fotofizyki układu, oprócz powtarzanej wielokrotnie przed Habilitanta mało odkrywczej prawidłowości, że im więcej podstawników, tym mają większy wpływ na rozkład gęstości elektronowej w cząsteczce. Ponadto, skoro prowadzona była optymalizacja stanów wzbudzonych (jak można wyczytać między wierszami w pracach cyklu habilitacyjnego) i – prawdopodobnie – wyznaczany był hesjan dla potwierdzenia charakteru punktów stacjonarnych, można zamiast najbardziej uproszczonymi energiami orbitali HOMO i LUMO w celu oszacowania przerwy energetycznej posługiwać się energiami adiabatycznymi wyznaczonymi z poprawką na energię zerowego poziomu wibracyjnego. Ponadto konfuzję wywołuje równoległe dyskusowanie w jednej pracy orbitali HOMO i LUMO, a następnie zaraz obok – obrazu opartego o naturalne orbitale przejść dla tych samych cząsteczek.



6. Praca [H7] poświęcona jest wpływowi powierzchni półprzewodnika, na której osadzone są badane fluorofory w ogniwach słonecznych na ich właściwości emisyjne. Zrozumiałe jest poszukiwanie przez Habilitanta prostego modelu powierzchni tlenku tytanu, na której można modelować adsorpcję pochodnych pirenenu. Jednak decyzja, aby powierzchnię półprzewodnika modelować poprzez cztery małe fragmenty $(\text{TiO}_2)_9$, połączone z czterema podstawnikami w pirenieniu wydaje się być nadużyciem, które nie ma żadnego związku z faktyczną sytuacją w rzeczywistym układzie eksperymentalnym. Takie podejście nie pokaże ani właściwego oddziaływania barwnika z powierzchnią (ponieważ modelowa 'powierzchnia' jest istotnie mniejsza od barwnika), ani przepływu ładunku choćby zbliżonego do realnego układu. Jaki w takim razie cel przyświecał Habilitantowi przy takim budowaniu modelu, pozostaje niejasne. Powoduje to także, że uzyskane w ten sposób wyniki w moim odczuciu nie mają żadnej wartości poznawczej, szczególnie w świetle tytułu pracy [H7]: Wpływ ilości grup kotwiących... – kotwienie na powierzchni półprzewodnika nie ma tu żadnego sensu, ponieważ każda grupa kotwi się do niezależnego izolowanego fragmentu tlenku, nie doświadczając żadnych więzów związanych z usztywnieniem struktury adsorbentu czy uporządkowaniem zaadsorbowanych (wielu) cząsteczek na powierzchni. Owszem, model $(\text{TiO}_2)_9$ był stosowany w innych pracach z powodzeniem, ale na przykład dla badań znacznie od pochodnych pirenenu mniejszego katecholu. Jednak nawet i tam (PCCP 2011, 13, 1506) przeprowadzone zostały szczegółowe badania wpływu rozmiaru klasterów tlenku tytanu na poprawność uzyskanych wyników i konkluzja autorów wskazywała, że minimalnym niezbędnym do poprawnego opisu charakteru właściwości fotofizycznych rozmiarem jest klaster $(\text{TiO}_2)_{15}$. Habilitant w swojej pracy pozostawia wybór modelu bez żadnego komentarza, co znów powoduje wątpliwości co do wiarygodności uzyskanych w ten sposób wyników.
7. Funkcjonał $\omega\text{B97X-D}$, używany przez Habilitanta do większości obliczeń, jest we wszystkich pracach cyklu oraz w autoreferacie błędnie oznaczany jako $\omega\text{B97X-D}$. ω w akronimie nie jest przypadkowym symbolem i to nie wszystko jedno, jaką literę tam wstawimy – oznacza ona konkretny nieliniowy parametr w funkcjonale, związany z rozdzieleniem części lokalnej i nielokalnej (tzw. *range-separation parameter*, Chai i Head-Gordon, PCCP 2008, 10, 6615). Zatem dla zachowania porządku w publikacji nie należy go dowolnie zamieniać na literę 'w'.

W kontekście wyżej wymienionych niedociągnięć i nieścisłości w części teoretycznej opublikowanych wyników widać wyraźnie brak formalnego wykształcenia Habilitanta w dziedzinie chemii kwantowej.

Ponadto wśród wyników eksperymentalnych także znajdują się takie, których interpretacja jest wątpliwa. Należy do nich na przykład zjawisko agregacji, wykluczone na podstawie pomiarów widm emisyjnych w rozpuszczalnikach o rosnącej polarności w pracy [H3]. Zmniejszenie wydajności kwantowej emisji wraz ze wzrostem polarności medium jest interpretowane przez Habilitanta jako dowód na brak tworzenia agregatów. Jednak gwałtowna zmiana wydajności kwantowej przy ułamku molo-



wym wody przekaczającym 60% wskazuje raczej właśnie na tworzenie agregatów molekularnych, których cechą jest wygaszanie fluorescencji (ang. *aggregation-caused quenching*).

Do najciekawszych konkluzji prac dr. Zycha zaliczyć można wniosek z pracy [H5], wynikający z porównania wyników teoretycznych obliczeń kwantowochemicznych dla dipodstawionych pochodnych pirenu w różnych pozycjach: 1,6-, 1,8- i 1,3- (trudne do uzyskania na drodze syntezy organicznej). Rozważania teoretyczne wskazują, że 1,3-pochodne nie powinny przewyższać właściwościami fotofizycznymi izomerów 1,6- i 1,8-, a zatem ich wymagająca synteza nie jest warta podjęcia. To właśnie – oprócz wyjaśnienia mechanizmów procesów obserwowanych eksperymentalnie – czyli zaprojektowanie nowej cząsteczki i zbadanie jej właściwości *in silico* przed prowadzeniem żmudnej syntezy i kosztownych eksperymentów, jest w mojej opinii najcenniejszym wykorzystaniem powszechnie stosowanej teorii funkcjonału gęstości przez Habilitanta.

Trudno jest z góry zaplanować spójną tematykę badawczą, która następnie będzie podstawą do uzyskiwania kolejnych stopni naukowych, szczególnie jeśli praca jest rozciągnięta w czasie. Habilitant jednak złożył dokumentację w związku z postępowaniem o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego zaledwie pięć lat po otrzymaniu stopnia naukowego doktora. Zatem można przypuszczać, że działania dr. Zycha w celu stworzenia cyklu prac [H1]–[H11] były precyzyjnie zaplanowane przynajmniej przez dużą część tego okresu. W tym kontekście zastanawia niedopracowanie warsztatu, wyraźnie widoczne w części obliczeń teoretycznych, ale także niekiedy podczas dyskusji wyników eksperymentalnych. Być może krótki czas od złożenia pracy doktorskiej do skompletowania dokumentacji habilitacyjnej, wypełniony aktywną działalnością publikacyjną, nie pozwolił na metarefleksję i nabycie dojrzałości w kontekście wykorzystania narzędzi chemii kwantowej.

Ocena pozostałego dorobku naukowego

Przed uzyskaniem stopnia doktora dr Zych opublikował szesnaście współautorskich artykułów naukowych w recenzowanych czasopismach naukowych, natomiast po – czternaście, oprócz prac wchodzących w skład osiągnięcia habilitacyjnego. Dane bibliometryczne przytoczone przez Habilitanta wskazują na wysoki sumaryczny współczynnik oddziaływania (152.214), indeks Hirscha (16) oraz całkowitą liczbę cytowań bez autocytowań, świadczącą o znaczeniu publikowanych przez Habilitanta badań dla środowiska naukowego (wg bazy Scopus – 443 cytowania). Większość prac opublikowanych przez Habilitanta po doktoracie dotyczy tematyki projektowania efektywnych fotouczulaczy organicznych do celów projektowania materiałów pod kątem wykorzystania odnawialnych źródeł energii.

Dr Zych jest także współautorem szesnastu patentów (w tym 10 po obronie doktoratu i 6 przed).

Habilitant prowadzi również aktywną działalność recenzencką – jest autorem 390 recenzji w czasopismach naukowych, zarówno od uznanych wydawnictw takich jak Elsevier czy Wiley-VCh, jak i z MDPI (aż 134 recenzje).

Na uwagę zasługuje także skuteczne poszukiwanie przez Habilitanta źródeł finansowania badań naukowych. Obecnie dr Zych jest kierownikiem grantu NCN Sonata na projekt dotyczący projektowania i syntezy fluoroforów na bazie azapirenu. Ponadto, jako członek Royal Society of Chemistry dr

Zych uzyskał finansowanie w ramach RSC Research Fund Grant oraz RSC Sustainable Laboratories Grant. Wcześniej, przed doktoratem, był także kierownikiem projektu ETIUDA 6 finansowanego przez NCN. Pełnił także rolę eksperta biorącego udział w ocenie wniosków grantowych w NCBiR oraz RSC.

Ocena działalności dydaktycznej

Dr Zych pełnił rolę promotora prac dyplomowych siedmiorga studentów oraz opiekuna w kolejnych sześciu pracach dyplomowych. Prowadzenie zajęć dydaktycznych z Chemii ogólnej, organicznej, nieorganicznej, Biochemii, Katalizy, a także z Modelowania molekularnego i Chemii kwantowej na Uniwersytecie Śląskim, Wrocławskiej Wyższej Szkole Informatyki Stosowanej i Uniwersytecie Opolskim świadczą o dużej wszechstronności Habilitanta. Dr Zych jest także aktywnym opiekunem Koła Naukowego Chemików Uniwersytetu Opolskiego oraz chętnie podejmuje działania popularyzujące naukę np. podczas Festiwalu Nauki.

Podsumowanie

Należy podkreślić, że zaprezentowany jako osiągnięcie habilitacyjne cykl prac [H1]–[H11] stanowi realizację dobrze zdefiniowanego i spójnego projektu badawczego, który stanowi istotny wkład w rozwój dyscypliny naukowej Nauki chemiczne. Tematyka podjęta przez Habilitanta jest aktualna, a opublikowane przez niego prace wywołują zainteresowanie środowiska naukowego. Tym samym dr Zych spełnia punkt 2. Art. 219 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Jego staż postdoktorski natomiast wypełnia wymagania punktu 3. ww. artykułu ustawy. Wnioskuje zatem o nadanie dr Dawidowi Zychowi stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dziedzinie nauk chemicznych.



PODPIS ZAUFANY
ANNA
KACZMAREK-KĘDZIERA
23.12.2024 10:45:44 [GMT+1]
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym