



Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Zakład Katalizy na Metalach (Zakład V)
Prof. dr hab. inż. Zbigniew Karpiński, Kierownik Zakładu

ul. Kasprzaka 44/52, 01 224 Warszawa

Tel.: +(22) 343 3356

Fax: +(22) 343 3333

e-mail: zkarpiński@ichf.edu.pl

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

9 października 2014

Wpłynęło dnia 15.10.2014
L. dz. 531/WFT:Ms/SN/2014
Zał. —

RECENZJA

rozprawy habilitacyjnej pt.

„Teoretyczne badania elektronowej i oscylacyjnej spektroskopii organicznych barwników i związków kompleksowych metali przejściowych”, oraz

OCENA

dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego

dr. Juliena Guthmullera

ubiegającego się o uzyskanie stopnia naukowego doktora habilitowanego

Informacje wstępne dotyczące Habilitanta

Dr Julien Guthmuller (rocznik 1979, narodowość francuska), pracownik naukowy Wydziału Fizyki Teoretycznej i Matematyki Politechniki Gdańskiej, uzyskał w roku 2006 stopień naukowy doktora fizyki (w dziedzinie fizyka molekularna), po przedłożeniu i obronie pracy doktorskiej pt. „Theoretical study of conjugated molecules of biological interest for nonlinear optics”. Badania te wykonane na uniwersytecie Claude’a Bernarda w Lionie pod kierunkiem prof. Daniela Simona dotyczyły, między innymi, zbadania i przeprowadzenia obliczeń teoretycznych nieliniowych właściwości szeregu chromoforów w oparciu o dane spektroskopowe wykorzystujące drugą harmoniczną. Prawie pięcioletni w sumie staż podoktorski Habilitant odbył na uniwersytetach w Namur i w Jenie, pracując w grupach prof. prof. Benoît Champagne i Leticii González nad teoretyczną interpretacją rezonansowych widm Ramana szeregu cząsteczek organicznych oraz spektroskopii generacji częstości dzięki jej sumowaniu. Znaczną część uzyskanych tam wyników dr Guthmuller wykorzystał do opracowania rozprawy habilitacyjnej. Po przyjeździe do Gdańska w roku 2011, dr Guthmuller został zatrudniony w grupie prof. Józefa Sienkiewicza, podejmując badania teoretyczne w zakresie spektroskopii fotoelektronów małych cząsteczek organicznych.

Ocena osiągnięcia naukowego (rozprawy habilitacyjnej)

Recenzowana rozprawa habilitacyjna ma formę zbioru jedenastu spójnych tematycznie publikacji, ponumerowanych od H1 do H11. Publikacjom towarzyszy obszernie omówienie, pełniące rolę „przewodnika” po nich. W autoreferacie Habilitant przedstawia genezę i znaczenie swoich badań. Przygotowanie takiego omówienia jest niezwykle ważną sprawą, ponieważ całościowe przedstawienie motywacji dla podjęcia tematyki badawczej wchodzącej w zakres rozprawy habilitacyjnej nie jest możliwe w pojedynczym artykule źródłowym, który jest ukierunkowany jedynie na zagadnienia w nim poruszane. Gruntowne przemyślenie całości problematyki pozwala na odpowiednie pogrupowanie zagadnień, którymi Autor się zajmował. Świadczy to pozytywnie o pracowniku naukowym, którego dojrzałość naukowa kształtowała się w ciągu prawie dekady od momentu uzyskania doktoratu, prowadząc do samodzielnego formułowania tematów badawczych, ich rozwiązywania dzięki rzetelnie przeprowadzonym badaniom teoretycznym i gruntownej analizie wyników, oraz opracowania publikacji naukowych wydanych w czasopismach o obiegu światowym.

Poza pracą H4, wszystkie publikacje składające się na rozprawę habilitacyjną są wieloautorskie. W siedmiu pracach (H1-H4, H7, H10 i H11) dr Guthmuller jest pierwszym autorem i, jednocześnie, autorem korespondencyjnym. Jest to zgodne z oświadczeniem wskazującym na dominującą rolę Habilitanta w powstaniu tych artykułów. Jeśli chodzi o prace H5, H6, H8 i H9, pozostali autorzy (w tym korespondencyjni) złożyli oświadczenia, z których również wynika znaczący udział dr. Guthmullera w powstaniu tych publikacji.

Niniejszej recenzji towarzyszy spojrzenie fizykochemika-doświadczalnika, który wprawdzie nie prowadzi badań teoretycznych¹, ale któremu wydaje się, że rozumie ich znaczenie dla interpretacji ważnych problemów doświadczalnych związanych ze spektroskopią Ramana oraz spektroskopią fotoelektronów.

Koncepcja badań wchodzących w zakres habilitacji została przejrzysto przedstawiona w autoreferacie Habilitanta. Interpretacja danych uzyskanych za pomocą nowych metod spektroskopowych w istotny sposób zależy od rozwijania metod symulacyjnych, bazujących na obliczeniach kwantowo-mechanicznych, w tym na obliczeniach typu DFT i TDDFT. Informacje dotyczące struktury i dynamiki stanów rezonansowych stanów elektronowych, modów oscylacyjnych umożliwiają uzyskanie informacji odnośnie działania układów chromoforowych w różnych stanach ich biografii. Są to zagadnienia nader aktualne i każdy krok naprzód w kierunku rozwijania bardziej efektywnych metod musi być odnotowany z

¹ Jest to powód, dla czego recenzent nie może odnieść się do technicznej poprawności przyjętych przez Habilitanta założeń teoretycznych oraz samych obliczeń komputerowych.

wielkim uznaniem. Bardzo dobre przygotowanie, jakie dr Julien Guthmuller zdobył w trakcie wykonywania pracy magisterskiej i doktorskiej (w grupie prof. Simona w Lionie) oraz w okresie bezpośrednio po nim, z pewnością przyczyniło się do tego, że w stosunkowo krótkim czasie mógł zaproponować i zrealizować szeroki program badawczy.

W pracy habilitacyjnej dr. Guthmullera można wydzielić trzy większe wątki, których najważniejsze rezultaty, jako istotne dla rozprawy, chciałbym w skrócie skomentować.

Pierwszy, moim zdaniem najważniejszy, wątek podjęty w rozprawie obejmuje wkład Habilitanta do rozwoju teoretycznych i obliczeniowych metod stosowanych w opisie rezonansowych widm Ramana (RR), techniki szeroko używanej techniki do badania dynamiki i struktury istotnych z punktu widzenia fotofizyki elektronowych stanów wzbudzonych cząsteczek. Habilitant rozwinął techniki obliczeniowe (programy komputerowe) natężeń widm RR potrzebnych dla interpretacji danych doświadczalnych, korzystając z wibronowej teorii rozpraszania Ramana, prowadząc obliczenia *ab initio* i metodą TDDFT. Pierwsze zastosowanie (praca H1) dotyczyło chromoforu typu „push-pull” (julolidinemalononitrylu), dla którego za pomocą metody DFT zostały zbadane efekty wynikające z obecności rozpuszczalnika. Uzyskane w tej pracy wyniki wydają się być kluczowe dla rozprawy, ponieważ pozwoliło to Habilitantowi na sprawdzenie i uwiarygodnienie metody, jak również na ustalenie dokładności przeprowadzonych obliczeń. Następną pracą H2 dotyczyła badań efektów sprzężeń wibronowych (elektronowo-oscylacyjnych), jakie odgrywają istotną rolę w wzmacnianiu natężeń widm RR, pokazane na przykładzie barwnika rodaminy 6G. Publikacja H3 opisuje zastosowanie rozwiniętego teoretycznego podejścia dla interpretacji widma RR technologicznie ważnych kompleksowych związków metali przejściowych. Kolejna publikacja H4 opisuje badania teoretyczne dotyczące wydajności różnych metod obliczeniowych do otrzymywania gradientów stanów wzbudzonych, zaś praca H5 ilustruje wyniki badań doświadczalnych i teoretycznych dotyczących kompleksów rutenu. Publikacja H6 dotyczy porównania różnych metod określenia energii stanów wzbudzonych, ich gradientów oraz natężeń widm RR. Zbiór prac H1-H6, oprócz dostarczenia nowych wyników, przyczynił się do stworzenia bardzo solidnej bazy warsztatowej dla obliczania i predykcji właściwości fotofizycznych stanów wzbudzonych chromoforów. Według recenzenta jest to bardzo ważny wkład Habilitanta w rozwój reprezentowanej przez niego dziedziny nauki.

Drugi wątek rozprawy, obecny w pracach H7-H9, jest związany z interpretacją teoretyczną widm IR/UV SFG (= sum frequency generation spectroscopy), spektroskopii niezwykle przydatnej do badania struktury samoorganizujących się, zaadsorbowanych

warstw monomolekularnych na metalach. Realizując ten wątek, Habilitant współpracował z grupą doświadczalników, którzy przeprowadzali stosowne badania spektroskopowe. Struktury uzyskane z tych badań mogły być udokładnione dzięki przeprowadzonym przez Habilitanta studiom teoretycznym, szczególnie w aspekcie wyznaczenia orientacji zaadsorbowanej cząsteczki. W pracy H7 Habilitant zaproponował teoretyczne podejście dla interpretacji i obliczeń widm SFG dla różnych układów polaryzacji. Zależność struktury oscylacyjnej SFG względem orientacji cząsteczki została obliczona dla cząsteczek p-nitrotiofenolu oraz 2,4-dinitroaniliny. Opisana w pracy H7 metoda została z powodzeniem zastosowana w pracach H8 i H9, również łączących badania doświadczalne z teoretycznymi. Teoretyczny wkład w pracy H8 to pionierskie wyznaczenie orientacji molekuł (dodekantiolu i para-nitrotiofenolu) adsorbowanych na powierzchni metali (platyny i złota) za pomocą zależnej od polaryzacji spektroskopii SFG.

Znajomość składowych tensora hiperpolaryzowalności jest kluczowa dla ilościowej interpretacji widm SFG cienkich organicznych warstw zaadsorbowanych. Publikacja H9 jest pracą teoretyczną, która zawiera badania przydatności kilku modeli molekularnych opartych na różnych wariantach metody DFT w celu wyznaczenia orientacji cząsteczek zakończonych grupą metylową. Przy „zamrożeniu” udziału reszty łańcucha alifatycznego pozwoliło to określić modów wibracyjnych w grupie metylowej. Natomiast kiedy terminalna grupa metylowa została „zamrożona”, a reszta łańcucha drgała, można było określić wpływ tych drgań na drgania rozciągające w grupie metylowej. Autor słusznie zauważa, że takie badania są konieczne do oszacowania jakości informacji o orientacji cząstki wykrytych metodami teoretycznymi. Istotne różnice pomiędzy numerycznymi wynikami otrzymanymi za pomocą metody DFT a rezultatami uzyskanymi metodą analityczną potwierdzają znaczenie obliczeń elementów tensora hiperpolaryzowalności dla grupy metylowej za pomocą metod chemii kwantowej.

Trzeci wątek badawczy przedstawiony w habilitacji dotyczy obliczeń struktury wibronowej widm absorpcyjnych dimerów cząsteczek za pomocą modelu ekscytonowego (prace H10 i H11). Habilitant stworzył program do obliczenia wielowymiarowych czynników Francka-Condon w połączeniu z obliczeniami metodą TDDFT. Wykorzystując osiągnięcia pierwszego wątku habilitacji związanego z interpretacją rezonansowej spektroskopii ramanowskiej, dr Guthmuller stworzył i rozwinął wibronową teorię ekscytonowo sprzężonych dimerów cząsteczek dla określenia widm absorpcji. W pracy H10, która była związana z przewidywaniem właściwości kryształów organicznych, Habilitant porównał metody supramolekularne i ekscytonowe, aby mieć możliwość scharakteryzowania

dokładności metod. Publikacja H11 przedstawia udoskonalenie opisu struktury wibronowej poprzez rozszerzenie rozmiaru bazy funkcyjnej dla dimeru.

Prace wchodzące w skład rozprawy są wieloautorskie. Wynikało to nie tylko z faktu prowadzenia pracy zespołowej, ale również z konieczności wykorzystania technik eksperymentalnych i teoretycznych dla uzyskania komplementarnych wyników pozwalających na całościową i bardzo gruntowną analizę mechanizmu badanych zjawisk. Fakt ten odzwierciedla umiejętności Habilitanta w prowadzeniu wspólnych badań oraz do zainteresowania innych swoją tematyką badawczą.

Reasumując, całość rozprawy dostarcza wielu nowych, bardzo ciekawych teoretycznych podejść, wyników i korelacji ważnych dla interpretacji widm spektroskopowych. Rozprawa habilitacyjna wnosi znaczący wkład do dziedziny naukowej reprezentowanej przez dr. Juliana Guthmullera, tzn. fizyki teoretycznej, szczególnie w odniesieniu do jej roli w wyjaśnieniu i predykcji czynników wpływających na charakter widm elektronowych i oscylacyjnych substancji chemicznych lub na strukturę warstw monomolekularnych. Jest on cenionym w świecie teoretykiem w zakresie rezonansowej spektroskopii Ramana. Intensywna współpraca z doświadczalnikami świadczy o tym, jest on zainteresowany praktycznym znaczeniem swoich badań. Badania prowadzone przez Habilitanta odgrywają istotną rolę w projektowaniu nowych cząsteczek chemicznych szczególnie o dużych rozmiarach (np. białka) i materiałów o pożądanych właściwościach (np. nanorurki węglowe). Wyniki pracy dr. Guthmullera przyniosły ważne rezultaty dla badaczy, którzy są zainteresowani interpretacją widm spektroskopii elektronowej i oscylacyjnej.

Ocena dorobku naukowego

Osiągnięcia naukowo-badawcze Habilitanta obejmują autorstwo i współautorstwo publikacji naukowych w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR). Pod tym względem, biorąc ponadto młody wiek Habilitanta, jego dorobek naukowy należy uznać za znaczący. Z przekazanych mi dokumentów wynika, że dr Guthmuller jest współautorem 33 publikacji. Natomiast obecnie w wykazie Web of Science jest już 36 publikacji p. Guthmullera, po dodaniu trzech artykułów opublikowanych w 2014 roku. Większość swoich prac dr Guthmuller opublikował w prestiżowych czasopismach, bardzo cenionych przez fizyków i fizykochemików: *Angewandte Chemie, Int. Ed.*, *Journal of Chemical Physics*, *Journal of Physical Chemistry B i C*, *Coordination Chemistry Reviews*, *Journal of Chemical Theory and Computation*, *Chemical Communications* oraz szereg innych. Czasopisma te, w których opublikowano olbrzymią większość prac po uzyskaniu

doktoratu (31+3 pozycji), charakteryzują się wysoką wartością współczynnika wpływu (*Impact Factor*). Łączny *Impact Factor* opublikowanych prac Habilitanta wyniósł 134.124 +11.417 (za nie uwzględnione we wniosku 3 najnowsze publikacje), z czego zasadnicza część IF została zebrana po uzyskaniu doktoratu. Według Web of Knowledge, po mojej aktualizacji, łączna liczba cytowań dr Guthmullera wynosi 472, z czego 366 bez autocytowań. Liczby te, łącznie z wysoką wartością indeksu Hirscha (13) należy uznać za znaczące, często obserwowane u kandydatów ubiegających się o tytuł profesora. Wysoka wartość indeksu Hirscha jest dowodem na to, że również inne (tj. nie wchodzące w skład osiągnięcia naukowego, jakim jest rozprawa habilitacyjna) artykuły Habilitanta są cytowane. Dlatego uważam, że dr Julien Guthmuller jest liczącym się w świecie naukowcem pracującym w dziedzinie fizyki/fizykochemii teoretycznej, którego prace znajdują szeroki oddźwięk w literaturze naukowej. Zapraszanie dr. Guthmullera do recenzowania artykułów w ważnych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym potwierdza jego wysoką reputację.

Poza materiałem wchodzących w zakres niniejszej rozprawy należy wysoko ocenić wkład Autora w badania teoretyczne dotyczące poznania korelacji typu struktura a nieliniowe właściwości optyczne szeregu układów molekularnych, w różnych rozpuszczalnikach.

Należy z uznaniem odnotować duży udział dr. Guthmullera w konferencjach naukowych (41 prac z jego współautorstwem). Większość współautorskich prezentacji (komunikatów ustnych i posterów) była prezentowana przez Habilitanta. Kilka wystąpień ustnych odbyło się na zaproszenie.

Dr Guthmuller brał aktywny udział w realizacji projektów badawczych, finansowanych przez stosowne ciała decyzyjne w różnych krajach, najpierw jako wykonawca, a następnie kierownik. Niektóre z uzyskanych grantów należy uznać za prestiżowe. Dlatego zauważa się intensywne pozyskiwanie przez Habilitanta środków na badania.

Dr Guthmuller jest zapraszany do recenzowania manuskryptów przesyłanych do ważnych czasopism naukowych o zasięgu międzynarodowym, takich jak JACS, JPC, CPL czy PCCP. Recenzował projekt podoktorski dla Czeskiej Akademii Nauk. Od grudnia 2012 jestem członkiem Polskiego Towarzystwa Fizycznego.

Jako pracownik naukowo-dydaktyczny uczelni wyższej dr Guthmuller z obowiązku wykazuje aktywność na polu dydaktycznym. Jego zajęcia ze studentami kilku kierunków studiów obejmują prowadzenie wykładów i ćwiczeń ze wstępu do metod numerycznych ćwiczeń audytoryjnych i laboratoryjnych z podstaw chemii, chemii nieorganicznej dla studentów różnych lat studiów. Kierował trzema pracami magisterskimi i jedną inżynierską. W czasie wykonywania pracy doktorskiej w Lionie, a następnie w trakcie stażu

postdoktorskiego na uniwersytecie w Jenie również prowadził zajęcia ze studentami oraz współsprawował opiekę naukową nad jedną pracą doktorską.

Do najważniejszych osiągnięć organizacyjnych dr. Guthmullera należy uznać Jego członkostwo w lokalnym Komitecie organizacyjnym konferencji w ramach akcji Nano-IBCT 2013 "Radiation damage of biomolecular systems: Nano-scale insights into Ion Beam Cancer Therapy", 20-24 Maj 2013, Sopot, oraz członka lokalnego komitetu organizacyjnego konferencji w ramach akcji XLIC 2014 "XUV/X-ray light and fast ions for ultrafast chemistry", 10-12 Wrzesień 2014, Gdańsk.

W moim przekonaniu rozprawa habilitacyjna dr. Julienu Guthmullera spełnia warunki określone w art. 20 ust. 5a pkt. 2 *Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. R.P. nr 65, poz. 595 ze zm. w Dz. U. z 2005 r., nr 164, poz. 1365)*. Ponadto w mojej ocenie dorobek naukowy, dydaktyczny i organizacyjny Habilitanta uzasadnia nadanie Mu stopnia naukowego doktora habilitowanego. Jego plany badawcze na następne lata związane z rozwijaniem teorii i obliczeń ukierunkowanych na poznanie struktury wibronowej widma fotoelektronów dla małych i średnich cząsteczek wydają się ciekawe i ważne dla rozwoju podstaw spektroskopii molekularnej. Dlatego wnoszę do Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Politechniki Gdańskiej o **dopuszczenie dr. Julienu Guthmullera** do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Karpiński