

Prof. dr hab. inż. M. Łapkowski
Katedra Fizykochemii i Technologii
Polimerów
Wydział Chemiczny
Politechnika Śląska

Ocena rozprawy habilitacyjnej
”Od widm laserowo indukowanej fluorescencji, do geometrii i dynamiki
wzbudzonych cząsteczek: badania cząsteczek kwasu antranilowego
schłodzonych w naddźwiękowej wiązce molekularnej” oraz całokształtu
dorobku naukowego dr. Przemysława Kolka

Pan dr Przemysław Kolek ukończył studia na Wydziale Chemii, Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod koniec lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku. Na tym Uniwersytecie został najpierw zatrudniony w 1997 roku, jako asystent stażysta, a w roku następnym rozpoczął studia doktoranckie oraz realizację pracy doktorskiej pt.: *”Widma elektronowo-oscyłacyjne schłodzonych cząsteczek cyjanowych pochodnych aniliny”*, której promotorem był prof. dr hab. Jan Najbar. Praca została obroniona w 2003 roku na macierzystej Uczelni. Po obronie pracy doktorskiej wyjechał na ponad dwuletni staż postdoktorski w Uniwersytecie w Bazylei (Szwajcaria), gdzie pracował w Instytucie Chemii Fizycznej w Grupie Astrochemii pod kierunkiem prof. dr Johna P. Maiera. Po powrocie do Kraju w 2005 roku, został zatrudniony na stanowisku asystenta w Uniwersytecie Jagiellońskim, na Wydziale Chemii, w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii, w Zespole Badań Fotochemicznych i Luminescencyjnych, gdzie pracował do końca września 2009 roku. Od października tego roku przeniósł się na stanowisko adiunkta w Instytucie Fizyki Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Rzeszowskiego, a 10 lat później do Kolegium Nauk Przyrodniczych, w Instytucie Nauk Fizycznych tegoż Uniwersytetu. Oprócz stażu postdoktorskiego odbył również kilka dłuższych lub krótszych wyjazdów do ośrodków naukowych krajowych (Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, grupa prof. dr hab. Andrzeja L. Sobolewskiego, oraz Uniwersytet Jagielloński, Zespół Femtochemii, grupa dr hab. Marka Maca) oraz zagranicznych (Université Paris-Est Marne la Vallée (Paryż, Francja, Laboratorium Chemii Teoretycznej, grupa prof. dr hab. Paveła Rosmusa). Aktualnie pracuje w Kolegium Nauk Przyrodniczych, w Instytucie Nauk Fizycznych, na stanowisku starszego wykładowcy/adiunkta w grupie dydaktycznej.

Jeszcze w trakcie realizacji pracy dyplomowej dr Kolek zajmował się badaniami stanów wzbudzonych wybranych wielopodstawionych pochodnych benzenu. Po zatrudnieniu w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii, w Zespole Badań Fotochemicznych i Luminescencyjnych Uniwersytetu Jagiellońskiego tę tematykę rozwijał dalej, co doprowadziło do realizacji pracy doktorskiej, której promotorem był prof. dr hab. Jan Najbar. Po przeniesieniu się do Rzeszowa kontynuował tę tematykę w Instytucie Nauk Fizycznych Uniwersytetu Rzeszowskiego modyfikując ją o próbę ilościowego wyznaczenia zmian geometrii równowagowej cząsteczki kwasu antranilowego w pierwszym singletowym stanie wzbudzonym, opierając się na wynikach doświadczalnych. Zajął się również wyznaczeniem zmian związanych ze znacznym wzmocnieniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N–H...O na skutek wzbudzenia, oraz deformacji tworzących je podstawników. Rozszerzył swoje dotychczasowe badania o modelowanie czynników Francka-Condon (FC) w modelu wielowymiarowym na podstawie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych ab initio dla przejść $S_0 \rightarrow S_1(\pi-\pi^*)$ w kwasie antranilowym i jego pochodnych. Badania geometrii i dynamiki cząsteczek we wzbudzonych stanach elektronowych dają wgląd we właściwości wzbudzonych cząsteczek oraz w zmiany wywołane przez wzbudzenie elektronowe, co jest istotne dla zrozumienia procesów fotochemicznych. Takie badania dostarczają informacji o stałych siłowych wiązań w stanie wzbudzonym, a co za tym idzie, tzw. mocy wiązań, a także ich lokalizacji/delokalizacji, co umożliwia określenie struktury elektronowej cząsteczek, oraz właściwości i reaktywności chemicznej.

Badania geometrii i dynamiki cząsteczek we wzbudzonych stanach elektronowych są prowadzone od dawna i zaliczają się do ważnych zagadnień spektroskopii molekularnej, jednak precyzyjne wyznaczenie geometrii cząsteczek w stanach wzbudzonych możliwe jest tylko dla cząsteczek kilkuatomowych. Zmiany geometrii równowagowej pomiędzy stanami podstawowym i wzbudzonym dla większych cząsteczek można wyznaczyć na podstawie analizy intensywności pasm elektronowo-oscylacyjnych oraz modelowania całek Francka-Condon. Można również zastosować obliczenia kwantowo-chemiczne stosując różne metody, oraz w obrębie różnych modeli czynników Francka-Condon (FC) i/lub sprzężenia wibronowego Herzberga-Tellera. Wyznaczone tymi metodami zmiany geometrii cząsteczki umożliwiają także obliczenie parametrów geometrii cząsteczki w stanie wzbudzonym, ponieważ geometria stanu podstawowego jest na ogół znana. Trudności związane z obliczeniami teoretycznymi dla stanów wzbudzonych są związane z koniecznością przeprowadzenia optymalizacji geometrii i obliczeń drgań normalnych cząsteczki, z zastosowaniem takich metod chemii kwantowej, które pozwalają otrzymać prawidłowy i zbalansowany opis struktury elektronowej stanu wzbudzonego oraz geometrii i struktury oscylacyjnej cząsteczki w tym stanie. Wymaga to

uwzględnienia zarówno wielokonfiguracyjnej postaci elektronowej funkcji falowej dla stanu wzbudzonego, jak też statycznej oraz dynamicznej korelacji elektronów.

Dr Kolek wybrał kwas antranilowy i jego pochodne, jako główny obiekt badawczy. Związki te mają duże znaczenie technologiczne i farmaceutyczne. Są powszechnie stosowane do produkcji organicznych barwników, wskaźników kwasowo-zasadowych, sacharyny, środków ochrony roślin oraz inhibitorów korozji metali. Są też wykorzystywane do otrzymywania niesteroidowych leków przeciwzapalnych i nieopiodowych środków przeciwbólowych a także do produkcji sulfonamidów i diuretyków pętlowych. Dzięki swoim właściwościom fotochemicznym, cząsteczki kwasu antranilowego wykorzystywane są jako molekularne sondy fluorescencyjne w procesie rezonansowego przekazywania energii wzbudzenia w układach białkowych. W cząsteczkach tworzących wewnątrz-cząsteczkowe wiązanie wodorowe, które może występować w pochodnych kwasu antranilowego, bardzo często pod wpływem wzbudzenia elektronowego, siła tego wiązania zostaje wyraźnie wzmocniona. Przeprowadzone w ostatnich latach doświadczalne fotofizyczne i spektroskopowe badania cząsteczki kwasu antranilowego dostarczyły wiele informacji dotyczących dynamiki cząsteczki w stanie wzbudzonym, jednak brak jest informacji strukturalnych dotyczących geometrii stanu wzbudzonego oraz zmian geometrii w wyniku wzbudzenia.

Właśnie rozwinięcie tej tematyki oraz próba uzyskania strukturalnych informacji ilościowych stanowi podstawę przedstawionej do oceny rozprawy habilitacyjnej, której główną częścią jest 50 stronicowy autoreferat pod tytułem „Od widm laserowo indukowanej fluorescencji, do geometrii i dynamiki wzbudzonych cząsteczek: badania cząsteczek kwasu antranilowego schłodzonych w naddźwiękowej wiązce molekularnej”, oraz zestaw 7 publikacji w czasopismach naukowych.

Muszę przyznać, że dr Kolek podszedł do osiągnięcia postawionego sobie celu kompleksowo, to znaczy wykorzystał zawansowane metody spektroskopii wysokiej rozdzielczości do otrzymania widm wzbudzenia laserowo indukowanej fluorescencji (LIF) cząsteczek izolowanych od oddziaływań międzycząsteczkowych i schłodzonych do temperatur kriogenicznych, oraz przeprowadził obliczenia kwantowo-chemiczne dla molekuł w elektronowych stanach wzbudzonych, wielokonfiguracyjnymi metodami chemii kwantowej, uwzględniającymi ponadto dynamiczną korelację elektronów z modelowaniem wiązania wodorowego. Ponadto modelował wielowymiarowe czynniki FC metodami spektroskopii teoretycznej. Przeprowadzone pomiary oraz obliczenia są dobrze opisane w Autoreferacie oraz załączonych publikacjach i nie wymagają

szczegółowego opisanie, szczególnie, że były już recenzowane przed akceptacją do publikacji.

Na dorobek naukowy Kandydata składa się 25 publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Report (JCR), z których 7 stanowią podstawę rozprawy habilitacyjnej oraz 50 komunikatów ustnych i posterowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Dorobek jest umiarkowany jednak wszystkie artykuły zostały ogłoszone w specjalistycznych czasopismach naukowych. Również wybrane do habilitacji artykuły zostały opublikowane w dobrych czasopismach, dla których sumaryczny współczynnik wpływu (Impact Factor) wynosi 16,25, czyli na jeden artykuł $IF = 2,32$. Jest to wynik przeciętny, co świadczy, że Habilitant opublikował swoje wyniki w czasopismach o niewysokim rankingu. Wszystkie artykuły są wieloautorskie, w których w 5 Pan dr Kolek figuruje na pierwszym miejscu listy autorów, a w 6 jest wymieniany, jako corresponding author. Świadczy to o dużym wkładzie Habilitanta w opracowanie koncepcji pracy, wykonanie pomiarów, opracowanie wyników, oraz redagowanie artykułów, a oświadczenia współautorów jednoznacznie potwierdzają jego często decydujący wkład w pracach wieloautorskich.

Dane doświadczalne związane z otrzymaniem widm cząsteczek izolowanych od oddziaływań międzycząsteczkowych i schłodzonych do temperatur kriogenicznych dr Kolek, uzyskał z użyciem techniki swobodnego, impulsowego strumienia naddźwiękowego, polegającej na gwałtownym rozprężaniu strumienia gazu, od ciśnienia kilku atmosfer, aż do wysokiej próżni. W takich warunkach strumień gazu, nie napotykając oporu, ulega bardzo szybkiemu adiabatycznemu rozprężaniu, powodującemu jego bardzo szybkie schładzanie co prowadzi do znacznego wydłużenia średniego czasu między zderzeniami, powodując, że przewyższa on wielokrotnie typowe czasy życia cząsteczek w elektronowych stanach wzbudzonych, w związku z czym molekuly są izolowane od oddziaływań międzycząsteczkowych. Pomiar widm w tak rozrzedzonej gazie wymagają zastosowania metod spektroskopii laserowej, zapewniającej aparaturową rozdzielczość spektralną rzędu 10^{-4} nm, porównywalną ze stałymi rotacyjnymi cząsteczek kilkunastoatomowych. Widma cząsteczek uzyskane tą metodą nie są ograniczone rozdzielczością aparaturową, a tylko szerokością profilu rotacyjnego, wynikającą z fundamentalnych zależności fizycznych. Pierwszą część pomiarów Habilitant wykonał w Uniwersytecie Jagiellońskim, jednak pozostałe

pomiary przeprowadził na nowo zbudowanej przez siebie aparaturze, znajdującej się w Centrum Innowacji i Transferu Wiedzy Techniczno-Przyrodniczej przy Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Rzeszowskiego.

Ważną częścią pracy były obliczenia kwantowochemiczne cząsteczek w stanach wzbudzonych. Do rozwiązania tego zagadnienia Habilitant podszedł kompleksowo, gdyż dla stanu wzbudzonego $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ wymagane są obliczenia wielokonfiguracyjnymi metodami chemii kwantowej, uwzględniającymi wszystkie istotne konfiguracje pojedynczo wzbudzone. Zastosował takie metody chemii kwantowej jak: metoda mieszania konfiguracji pojedynczo wzbudzonych, przybliżoną perturbacyjną metodą sprzężonych klasterów CC2, oraz metodami DFT i CC2 z użyciem szeregu baz Dunninga: cc-pVXZ(X=D,T,Q) i aug-cc-pVXZ(X=D,T). Obliczenia intensywności pasm w modelu wielowymiarowych czynników FC daje zwykle niedoszacowanie wymodelowanych intensywności pasm, co wynika ze zbyt małych wartości zmian geometrii, obliczonych metodami chemii kwantowej. Dlatego dr Kolek przeprowadził modelowanie intensywności pasm w badanych widmach w oparciu o macierzowe równania rekurencyjne do obliczeń wielowymiarowych czynników FC we współrzędnych kartezyjskich. Po uzyskaniu zgodności obliczeń z danymi doświadczalnymi wyznaczał różnice geometrii równowagowej pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym badanej cząsteczki.

Publikacje, stanowiące podstawę habilitacji, zostały ogłoszone w specjalistycznych czasopismach z Listy Filadelfijskiej:

1. *Chemical Physics Letters*; IF = 2,438,
2. *Journal of Molecular Spectroscopy*; IF = 1,636,
3. *Journal of Chemical Physics*; IF = 3,093,
4. *Chemical Physics*; IF = 1,758,
5. *Journal of Physical Chemistry, A*; IF = 2,836,
6. *Journal Of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*; IF = 2,955,

Przedstawione do oceny dorobek został uzyskany w latach 2004-20, a jego wartość merytoryczną należy uznać za średnią, jak dla Kandydata do stopnia naukowego doktora habilitowanego, szczególnie, jeśli chodzi o jakość czasopism, w których został opublikowany. Trzeba dodać, że jedna z publikacji została zgłoszona

przed uzyskaniem stopnia doktora (opublikowana rok później), jednak według dr. Kolka, wyniki w niej umieszczone i wykorzystane do habilitacji, nie były użyte w rozprawie doktorskiej. Tematyka cyklu publikacji jest bardzo nowoczesna i mająca duże znaczenie teoretyczne, co świadczy o dobrym rozeznaniu dr. Kolka w najnowszych ważnych trendach badawczych związanych z tematyką habilitacji. W dodatku Kandydat nie skupił się na jednym specyficznym zagadnieniu badawczym, czy teoretycznym, ale zaprezentował kilka różnych sposobów osiągnięcia założonego celu. Tematyka publikacji jest monotematyczna i nie ma żadnych wątpliwości, że spełnia warunek „Ustawy z dnia a 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (Dz. U. Nr 1668), o którym mowa w Art. 219 punkt 2b, o „cyklu powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach naukowych”. W autoreferacie oraz kolejnych artykułach Pan dr Kolek opisuje, w jaki sposób osiąga postawione sobie cele badawcze. Ponieważ wszystkie artykuły są wieloautorskie Habilitant omawia szczegółowo wkład własny wniesiony do realizacji postawionych celów. Pozostaje ocenić wagę merytoryczną dorobku co zostanie przedstawione poniżej.

Przeglądając publikacje wchodzące w skład habilitacji można znaleźć kilka istotnych innowacji wprowadzonych przez Autora, z których najważniejsze moim zdaniem to:

- oszacowanie wkładu doświadczalnych intensywności pasm do zmian geometrii równowagowej i zbadanie kompletności wymodelowanych zmian geometrii wzbudzonych cząsteczek.

- uzyskanie spójnych ilościowo modelowań czynników FC i oszacowań zmian geometrii równowagowej na skutek wzbudzenia, na podstawie doświadczalnych intensywności pasm w widmach LIF, oraz drgań normalnych obliczonych metodami chemii kwantowej.

- analiza rozrzutu wyników modelowań zmian geometrii równowagowych spowodowanych użyciem różnych metod chemii kwantowej, różnych modeli czynników FC oraz serii baz funkcyjnych.

Wymienione powyżej udoskonalenia i innowacje stanowią istotny wpływ Habilitanta w rozwój wiedzy o procesach fotochemicznych. Można więc stwierdzić, że warunek zawarty w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym, mówiący o wkładzie Kandydata w rozwój dyscypliny naukowej, jest spełniony.

Pozostały dorobek naukowy dr. Kolka, uzyskany po otrzymaniu stopnia naukowego doktora, składa się z 13 publikacji ogłoszonych po uzyskaniu stopnia doktora. Jest to dorobek średni dla podobnych wniosków, które miałem okazję recenzować. Ponadto należy dodać, że kilka artykułów zostało opublikowanych w dobrych czasopismach o obiegu międzynarodowym, takich jak *Royal Society Of Chemistry Advances* (IF = 3,049), *Physical Chemistry Chemical Physics*, (IF = 2,519) *Journal of Physical Chemistry, A* (IF = 2,989) i *Journal Of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* (IF = 2,600). Można stwierdzić, że ten dorobek uzupełnia osiągnięcia naukowe Kandydata.

Według bazy danych ISI Web of Science na dzień 12.10.2021 r., artykuły Pana dr Kolka uzyskały ponad 197 niezależnych cytowań (z czego znacząca część dotyczy cytowań artykułów przedstawionych, jako rozprawa habilitacyjna), co daje około 8 cytowań na artykuł, oraz Indeks Hirsha = 10. Jest to wynik słaby, jednak należy zwrócić uwagę na rosnącą ilość cytowani po uzyskaniu stopnia naukowego doktora. Są to wyniki poniżej wartości średniej wymaganej od kandydata do stopnia doktora habilitowanego. Podsumowując całość przesłanego do oceny materiału, oceniam go jednak pozytywnie z następujących powodów:

- Kandydat uzyskał interesujące i nowatorskie osiągnięcia naukowe,
- Tematyka badawcza jest bardzo nowoczesna i przyszłościowa,
- Tematyka rozprawy ma duże znaczenie teoretyczne,
- Habilitant opracował samodzielnie unikalną i nowoczesną aparaturę spektroskopową.
- Kandydat brał udział w kilku projektach europejski, jako wykonawca lub post-doc.

Dorobek dydaktyczny dr. Kolka był bardzo szeroki, gdyż prowadził szereg zajęć z chemii fizycznej, *spektroskopii laserowej*, *spektroskopii materiałów oraz spektroskopii molekularnej oraz fotochemii*. Zajęcia były prowadzone zarówno w formie wykładów jak i ćwiczeń. Można powiedzieć, że były to zajęcia klasyczne dla młodego pracownika naukowego Uniwersytetu. Brał również udział w kilku programach związanych z rozwojem potencjału dydaktycznego Uniwersytetu Rzeszowskiego, oraz jest autorem lub współautorem skryptu i materiałów dydaktycznych do przedmiotu chemia.


Prowadził również kurs wyrównawczy z chemii dla studentów kierunku Inżynieria Materiałowa. Brał też udział w projektach infrastrukturalnych, mających na celu rozwój potencjału naukowo-badawczego i bazy aparaturowej Uniwersytetu Rzeszowskiego, które były współfinansowane z funduszy Unii Europejskiej.

Zgodnie z Ustawą O Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym Oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki, która w Rozdziale 3, Art. 219.. P.2 jednoznacznie stwierdza, że Kandydat do stopnia naukowego dr. habilitowanego powinien posiadać *„osiągnięcia naukowe lub artystyczne, uzyskane po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiące znaczny wkład autora w rozwój określonej dyscypliny naukowej”*, lub P.3 *„wykazuje się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej”*, obowiązkiem recenzenta jest stwierdzenie czy ten fakt ma miejsce. Można to wykazać obserwując ilość cytowań prac, które są postawą rozprawy habilitacyjnej. Liczba cytowań tych prac jest niska pomimo tego, że w bazie Web of Science jest indeksowanych około ponad 2400 artykułów, gdzie w pracy pojawia się termin *„laser-induced fluorescence excitation spectra”* oraz ponad 2700 publikacji zawierających sformułowanie *„supersonic molecular beam”*. Na podstawie tego kryterium można więc uznać, że dorobek habilitacyjny Kandydata nie spełnienia warunku, który jest stawiany przez Ustawodawcę.

Drugim kryterium, którym recenzent może się kierować w ocenie spełnienia warunku stawianego w Ustawie jest ranga czasopism, w których zostało ogłoszone osiągnięcie Kandydata. W tym przypadku ten warunek jest moim zdaniem spełniony, gdyż wszystkie artykuły zostały umieszczone w czasopismach renomowanych i uznanych w branży, do której są adresowane badania dr. Kolka. W takich czasopismach dba się o poziom merytoryczny zamieszczanych artykułów. Można więc oczekiwać, że najnowsze prace znajdą uznanie w najbliższym czasie, a ich oddźwięk w środowisku naukowym będzie coraz większy. Poza tym istotnym elementem osiągnięcia naukowego jest skonstruowanie przez Habilitanta unikalnej aparatury i pomyślnie wykorzystanie jej do badań.

Podsumowując wszystkie elementy konieczne do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego można stwierdzić, że dorobek naukowy dr. Kolka jest bardzo przeciętnej wartości, natomiast osiągnięcia dydaktyczne są typowe dla pracownika

naukowo dydaktycznego Wyższej Uczelni. Natomiast wyróżniającym się składnikiem dorobku Kandydata jest skonstruowanie działającej aparatury do badań widm wzbudzenia laserowo indukowanej fluorescencji, oraz widm spektralnie rozdzielonej fluorescencji z pojedynczych poziomów wibronowych fluorescencji, uzyskiwanych w naddźwiękowej wiązce molekularnej, która posłużyła do uzyskania danych eksperymentalnych będących przedmiotem rozprawy habilitacyjnej. Jest to dość rzadki przypadek wymagający podkreślenia. Poza tym dr Kolek pracował w dwóch znaczących Uczelniach krajowych oraz odbył kilka zagranicznych staży naukowych. Tym samym uważam, że przedstawiona do oceny rozprawa habilitacyjna dr. Kolka świadczy, że jest on zdolny do podejmowania poważnych zadań naukowych, umie je realizować bądź samodzielnie, bądź w większych zespołach oraz wykazuje się znaczną pomysłowością i wyobraźnią konieczną w realizacji nowatorskich projektów badawczych. Jego dorobek naukowy, opublikowany w specjalistycznych czasopismach, wnosi bardzo często nowatorski wkład do poznania zjawisk związanych z badaniami geometrii i dynamiki cząsteczek wzbudzonych, co jest istotne w wielu procesach fotochemicznych. Stawiam więc wniosek o dalsze procedowanie rozprawy zgodnie z ustawowymi wymogami.



Mieczysław Łapkowski