



Wroclaw, dnia 5 lutego 2019 r.

Prof. dr hab. inż. W. Andrzej Sokalski
Katedra Inżynierii i Modelowania Materiałów Zaawansowanych W3/K1
Wydział Chemiczny
Politechnika Wroclawska
Wyb. Wyspiańskiego 27
50-370 Wroclaw

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Sławomira Bojarowskiego pt. "Application of simplified models of electron density for estimation of the electrostatic properties of molecules" wykonanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem dr hab. Pauliny Dominiak, prof. UW.

Systematyczne doświadczalne i kwantowo-chemiczne badania molekularnego rozkładu gęstości elektronowej prowadzone na wysokim poziomie w zespole kierowanym przez Panią Profesor Paulinę Dominiak stwarzają znakomite warunki do konstrukcji nowych metod obliczeniowych i ich weryfikacji z wynikami eksperymentalnymi.

Większość współcześnie stosowanych metod modelowania dużych układów molekularnych o praktycznym znaczeniu wykorzystuje pola siłowe, których część niewiążąca odpowiada za opis oddziaływań międzycząsteczkowych. Wykonane przez Zgarbovą i współpracowników (Phys.Chem.Chem.Phys., 2012,12,10476) analizy powszechnie stosowanych empirycznych funkcji potencjalnych wykazały, że są one obarczone dużymi błędami, m.in. z uwagi na nieobecność niektórych składowych. Innym źródłem błędów mogą być też arbitralnie przyjęte analityczne postacie funkcji (J.Mol.Model., 2015,21,197). Jednymi z nieobecnych, ale chyba najważniejszymi członami w polach siłowych, są multipolowe i penetracyjne składowe



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wroclaw

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



oddziaływań elektrostatycznych. Pomimo wielu prób pojawiających się ostatnio w literaturze, nadal brak jest możliwie prostego sposobu opisu oddziaływań penetracyjnych, nadającego się do praktycznej implementacji w istniejących pakietach oprogramowania.

Dlatego też tematyka rozprawy mgr Sławomira Bojarowskiego jest szczególnie aktualna.

Głównym celem rozprawy była analiza informacji zawartych w bazie danych multipoli Hansena-Coppensa UBDB oraz próba ich wykorzystania do opisu oddziaływań elektrostatycznych, a w szczególności składowej penetracyjnej. Warto dodać, że opracowana na Uniwersytecie w Buffalo baza UBDB od 2007 r. rozwijana jest w Uniwersytecie Warszawskim.

Rozprawa mgr Bojarowskiego składa się z 4 stronicowego wstępu z podsumowaniem w języku polskim, jednostronicowego streszczenia w języku angielskim, słownika skrótów oraz spisu treści.

Następnie na 20 stronach Autor w oparciu o 76 pozycji literaturowych, w tym 19 z ostatnich 5 lat, przedstawia w skrócie elementy teorii oddziaływań międzycząsteczkowych, kilka wariantów rozwinięć multipolowych i pól siłowych oraz baz danych opisujących rozkłady gęstości elektronowej.

Główną część rozprawy stanowią trzy publikacje:

„Interplay of point multipole moments and charge penetration for intermolecular electrostatic interaction energies from the University at Buffalo pseudoatom databank model of electron density” opublikowana w *Acta Crystallographica B* 73 (2017), 598-609 wspólnie z Prashantem Kumarem i Prof. Pauliną Dominiak.

“A universal and straightforward approach to include penetration effects in electrostatic interaction energy estimation” opublikowaną w *ChemPhysChem*, 17 (2016) 2455-2460 wspólnie z Prashantem Kumarem i Prof. Pauliną Dominiak.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska

Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 000001614

NIP: 896-000-58-51

Bank Zachodni WBK S.A.

37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



“Universal method for electrostatic interaction energies estimation with charge penetration and easily attainable point charges” opublikowaną w *Journal of Chemical Theory and Computation*, 14 (2018) 6336-6345 wspólnie z wspólnie z Prashantem Kumarem, Claudią Wandke, prof. Birgerem Dittrichem i Prof. Pauliną Dominiak.

W końcowej części rozprawy Autor dołączył 75 stron dodatkowych materiałów towarzyszących wspomnianym wyżej publikacjom oraz oświadczenia współautorów tych prac określających wiodącą rolę mgr Bojarowskiego w ich powstaniu.

Do najważniejszych osiągnięć Autora można zaliczyć zaproponowany w rozprawie model aug-PROmol. Dzięki prostej postaci analitycznej, model umożliwia przybliżony opis oddziaływań elektrostatycznych niskim kosztem obliczeniowym. Wykonane testy wskazują, że metoda ta odtwarza referencyjne wyniki ze stosunkowo dobrą precyzją oraz cechuje się wysoką przenaszalnością w obrębie atomów znajdujących się w podobnym otoczeniu molekularnym. Z tego powodu tak uzyskany człon elektrostatyczny też mógłby być użyteczny przy konstrukcji nowej generacji pól siłowych. Niemniej, zamiast sugerowanej przez Autora reparametryzacji pozostałych empirycznych elementów konwencjonalnych pól siłowych, bardziej sensowne wydaje się zastosowanie nieempirycznych funkcji potencjalnych, opisujących składowe energii oddziaływań precyzyjnie zdefiniowane np. w ramach rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii.

Wykonane przez mgr Bojarowskiego testy modelu aug-PROmol wykorzystującego ładunki atomowe RESP, IPC oraz AM1-BCC, pozwalają na odtworzenie referencyjnych wartości członu elektrostatycznego uzyskanego w ramach rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii (ang. SAPT) oraz wartości molekularnego potencjału elektrostatycznego, szczególnie dla większych odległości. Z uwagi na przyjęty punktowy model ładunków atomowych, nie jest pewne czy taki model odtworzyłby prawidłowo nieliniową strukturę dimeru fluorowodoru.

Do opisu oddziaływań Autor zastosował rozwinięcie multipolowe ograniczone do momentów wybranego rzędu (ang.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

www.pwr.edu.pl

REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434



moment truncated). Według Maillarda i Silviego (Mol.Phys. 40, 933 (1980), lepiej zbieżne są jednak rozwinięcia ograniczone do członów o tej samej zależności od odległości R (ang. exponent truncated). Wtedy dla uzyskania kompletnego opisu członów dipol-kwadrupol wykazujących zależność od R^{-4} konieczne byłoby uwzględnienie członów typu ładunek-oktupol. Natomiast do członu oddziaływań kwadrupol-kwadrupol o zależności R^{-5} należałoby dodać jeszcze człony ładunek- heksadekapol oraz dipol- oktupol. Z tego punktu widzenia wiarygodne mogą być tylko człony R^{-1} , R^{-2} i R^{-3} . Natomiast same człony dipol-kwadrupol oraz kwadrupol-kwadrupol mogą być uznane za niekompletne.

Przechodząc do oceny recenzowanej rozprawy mgr Sławomira Bojarowskiego stwierdzam, że wnosi ona istotny wkład do rozwoju metod obliczeniowych, mogących znaleźć zastosowanie w modelowaniu oddziaływań międzycząsteczkowych w dużych układach molekularnych o potencjalnym zastosowaniu w praktyce.

O wartości wyników zawartych w rozprawie może świadczyć fakt, że zostały one już opublikowane m.in. w najbardziej renomowanym czasopiśmie naukowym w dziedzinie chemii obliczeniowej: Journal of Chemical Theory and Computation (IF=5.399) oraz Acta Crystallographica B (IF=6.467) i ChemPhysChem (IF=2.947).

Autor rozprawy przedstawił oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazał się gruntowną wiedzą teoretyczną w reprezentowanej przez siebie dziedzinie naukowej oraz umiejętnością prowadzenia pracy naukowej, a w szczególności znajomością szerokiego zestawu współczesnych technik obliczeniowych oraz świadomością istniejących w tym zakresie ograniczeń.

Wymienione wcześniej uwagi mają wyłącznie charakter dyskusyjny i nie podważają wysokiej merytorycznej wartości pracy.

W konkluzji uważam, że przedstawiona praca spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim w Ustawie o stopniach i tytułach naukowych i wnoszę o dopuszczenie mgr Sławomira Bojarowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej obrony rozprawy doktorskiej.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Wroclawska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
www.pwr.edu.pl
REGON: 00001614
NIP: 896-000-58-51
Bank Zachodni WBK S.A.
37 1090 2402 0000 0006 1000 0434