

Dr hab. Anna Kaczmarek-Kędziera, prof. UMK
Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy
E-mail: teoadk@chem.umk.pl

Toruń, 19. czerwca 2023

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. Dawida Farona
pod tytułem "Projektowanie *in silico* związków o nietypowej stechiometrii
zawierających metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych"
wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Iwony Anusiewicz
w Katedrze Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego**

Przedłożona do recenzji praca doktorska, powstała w Pracowni Chemii Kwantowej UG, dotyczy zagadnienia projektowania nowych związków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych za pomocą metod chemii teoretycznej. Tematyka projektowania molekuł o pożądanych, racjonalnie zaplanowanych cechach wpisuje się w nowoczesne trendy w chemii, związane z rosnącymi wymaganiami środowiskowymi i ekonomicznymi, nakładanymi na produkowane chemikalia oraz materiały funkcjonalne. Gwałtownie rosnąca w ostatnich latach liczba wskazań dla hasła *rational molecular design* w bazie Web of Knowledge jednoznacznie wskazuje na ogromną potrzebę poprzedzenia badań eksperymentalnych teoretycznym przewidywaniem struktury i właściwości nowych cząsteczek chemicznych i materiałów. Wśród takich cząsteczek, superzasady i superhalogeny zajmują wyjątkowe miejsce, odpowiednio ze względu na ich niższy potencjał jonizacji i wyższe powinowactwo do elektronu, niż atomy alkaliczne i atomy halogenów. Związki takie mogą być z powodzeniem stosowane między innymi jako silne reduktory, układy do magazynowania azotu czy dwutlenku węgla, a także materiały wykazujące nieliniowe właściwości optyczne.

Rozprawa doktorska wpisuje się w tematykę realizowaną od lat przez Promotorkę, prof. Iwonę Anusiewicz i innych członków Pracowni Chemii Kwantowej UG, we współpracy z Profesorem Jackiem Simonsem z University of Utah w Salt Lake City, światowej sławy ekspertem w dziedzinie teoretycznego opisu anionów molekularnych i fantastycznym dydaktykiem.

Praca składa się z trzech powiązanych tematycznie artykułów, **P1-P3**, których Doktorant jest współautorem, oraz poprzedzającego je omówienia, pełniącego rolę przewodnika po opublikowanych wynikach. Publikacje zostały przedstawione w czasopiśmie o uznanej renomie w dziedzinie chemii fizycznej i modelowania molekularnego: *J. Phys. Chem. A* oraz *J. Mol. Model.* (dwie prace). Omówienie wyników składa się z pięciu rozdziałów o logicznej i uporządkowanej strukturze, uzupełnionych o bibliografię, dołączone prace **P1-P3** oraz oświadczenia współautorów. Zgodnie z oświadczeniem Doktoranta, jego wkład do przedstawionych prac polegał na przeprowadzeniu większości obliczeń, przygotowaniu rysunków i analizie wyników. Zaskakuje brak wkładu Doktoranta w przygotowanie choćby wstępnej wersji manuskryptu, chociaż w ostatniej chronologicznie pracy.

Całkowity współczynnik wpływu prac **P1-P3** wynosi 7.34. Powstały one w latach 2019-2021 i w sumie zostały zacytowane pięć razy. W procesie publikacyjnym zostały one dogłębnie ocenione

przez recenzentów, zatem rolą pozostałą recenzentom rozprawy doktorskiej jest ocena przedstawionych osiągnięć Doktoranta w świetle wymagań Ustawy o stopniach i tytułach naukowych.

Wstęp pracy został podzielony na trzy podrozdziały, dotyczące stechiometrii związków chemicznych, funkcjonalizacji cząsteczek oraz zastosowań badanych przez Doktoranta układów. Taka konstrukcja wprowadzenia nie pozwala mieć wątpliwości, że dla Doktoranta najciekawszym wątkiem pracy były zagadnienia związane z projektowaniem cząsteczek (nieorganicznych) o pożądanych właściwościach. Podstawowe prawa: zachowania masy, stosunków stałych, stosunków wielokrotnych czy teoria atomistyczna Daltona i teoria wiązań chemicznych, przywoływane są we wstępie przez Doktoranta jako zbiór zasad i reguł budowy związków chemicznych o stechiometrycznym składzie. W opozycji do tych regularnych układów, Doktorant dyskutuje następnie możliwości uzyskiwania niestechiometrycznych połączeń oraz wynikające z niestechiometryczności zalety tak uzyskanych materiałów.

Zamysł autora, żeby stworzyć wstęp dobrze osadzający temat badań i podjęty problem badawczy na szerokim tle chemii ogólnej, jest bardzo ambitny, jednak nie jestem pewna, czy udało się w tej kwestii osiągnąć cel. Moje wątpliwości budzi na przykład bardzo pobieżne i ogólne potraktowanie tematu funkcjonalizacji cząsteczek i materiałów. Zagadnieniu temu poświęcane są całe podręczniki, dla materiałów każdego typu istnieją różne techniki i konteksty. Podrozdział zatytułowany przez Doktoranta bardzo ogólnie, *Funkcjonalizacja cząsteczek*, zawiera na dwóch pierwszych stronach przegląd pełnej wiedzy na ten temat, poczynając od przykładów nanomateriałów o różnej ilości wymiarów (co nie do końca zgadza się z tytułem podrozdziału, mającym przecież dotyczyć cząsteczek), poprzez model cząstki w pudle, w celu zaznaczenia nieciągłej natury poziomów energetycznych w nanomateriałach, aż do metod funkcjonalizacji wspomnianych jednym zdaniem. Dopiero dalsze cztery strony skupiają się na funkcjonalizacji superatomów, kluczowej z punktu widzenia podjętych przez Doktoranta badań. Wydaje mi się, że tak szerokie podejście do tematu (podobnie jak w przypadku pierwszego podrozdziału o związkach stechiometrycznych i niestechiometrycznych), wprowadza chaos i powierzchowność, których można było łatwo uniknąć, ograniczając się do zagadnień, które mają bezpośredni związek z przedstawianymi w dalszej części dysertacji badaniami własnymi Doktoranta. Z tego podejścia też wynikają lapsusy językowe takie jak *"coraz bardziej dyskretne"* poziomy elektronowe przy przejściu ze skali makro- do nano-.

Podczas lektury wstępu zwraca uwagę dobór źródeł bibliograficznych, bardzo bogaty, zawierający klasyczne prace na temat podstawowych praw chemii fizycznej i budowy materii, np. pracę Daltona o teorii atomistycznej czy Lewisa o teorii kwasów i zasad. Jeśli faktycznie Doktorant dotarł do tych materiałów źródłowych i poświęcił wysiłek na ich przestudiowanie i zrozumienie – a często pisane są archaicznym językiem (nie tylko po angielsku) – należą mu się wyrazy uznania za docieklivość naukową. Dodatkowo, w czasach zalewu środowiska naukowego ogromną liczbą prac o pośledniej jakości, należy podkreślić, że prace cytowane w omawianej rozprawie, pochodzą z dobrych czasopism czołowych wydawnictw i dobrane są nieprzypadkowo.

Rozdział drugi pracy precyzyjnie określa cel badań podjętych przez Doktoranta, wraz ze wskazaniem celów szczegółowych, które przyświecały realizacji kolejnych projektów.

Trzeci rozdział pracy, zatytułowany *Metody badawcze*, zawiera nad wyraz zwięzłe omówienie metod chemii obliczeniowej wykorzystanych do realizacji zadań badawczych Doktoranta oraz modeli zastosowanych do oszacowania pożądanych właściwości badanych układów. Wybrane metody są standardowo stosowane w chemii kwantowej i pozwalają na uzyskanie korzystnej równowagi pomiędzy kosztem obliczeń (np. optymalizacja geometrii za pomocą powszechnie stosowanego funkcjonału DFT: B3LYP) a jakością uzyskanych wyników (np. energie elektronowe na poziomie CCSD(T), powszechnie uważanym za złoty standard chemii kwantowej). Chciałabym poprosić Doktoranta o komentarz dotyczący wyboru baz funkcyjnych. Dlaczego obliczenia CCSD(T) prowadzone były w bazie Pople'a typu *triple zeta*? Zgodnie z pracami np. Helgakera czy Sherilla, w przypadku metody CCSD(T) łatwo stracić jej pożądaną dokładność poprzez zastosowanie zbyt małej bazy funkcyjnej. Uzyskanie rezultatów, które mogą służyć za punkt odniesienia, często wymaga używania baz typu *quadruple zeta*, żeby zapewnić równoczesne wysycanie efektów korelacyjnych i bazowych. Jak to wygląda w kontekście przedstawionych w tej dysertacji wyników? Czy Doktorant w ramach badań wstępnych prowadził ocenę stabilności uzyskiwanych wyników względem zmian wielkości i elastyczności bazy funkcyjnej, czy opierał się na dostępnych w literaturze danych?

Kolejną rzeczą metodologiczną, o której skomentowanie poproszę podczas obrony, jest wybór w pracy **P3** do wyznaczania energii wiązania nadmiarowego elektronu metody opartej na formalizmie funkcji Greena. Nie jest to standardowo używana w chemii obliczeniowej metoda, chociaż dzięki implementacji w pakiecie Gaussian stała się łatwo dostępna. Chciałabym się dowiedzieć, jakie według Doktoranta ma ona zalety w stosunku do klasycznie stosowanego podejścia opartego na funkcji falowej, czemu metoda OVGf zawdzięcza dobre wyniki dla tej właśnie właściwości, o czym mówi wskazany przez Doktoranta w pracy parametr PS ang. *pole strength*, oraz czy zdaniem Doktoranta wykorzystanie OVGf we wcześniejszych pracach **P1** i **P2** mogłoby przynieść jakieś korzyści.

Rozdział czwarty pracy zawiera omówienie wyników badań własnych Doktoranta, opublikowanych w pracach **P1-P3**. Celem pracy **P1** było zbadanie wpływu funkcjonalizacji tlenków żelaza, kobaltu i niklu za pomocą atomów litu i sodu na ich właściwości redukujące, charakterystycznych dla litowców. Szczegółowa analiza geometrii zaprojektowanych związków w formie obojętnej i kationowej, rozkładu ładunków cząstkowych, momentów dipolowy oraz badanie stabilności nowych cząsteczek względem różnych ścieżek dysocjacji poprzedzają studium adiabatycznych potencjałów jonizacji. Uzyskane wyniki wskazują na zmniejszenie potencjału jonizacji pod wpływem funkcjonalizacji o ponad 30% (ok. 3 eV) - jest to znaczący efekt.

Praca **P2** miała doprowadzić do weryfikacji właściwości kwasowo-zasadowych tlenków berylu, magnezu i wapnia za pomocą modyfikacji tlenkiem litu, sodu i potasu. Wyznaczone przez Doktoranta wartości zasadowości w fazie gazowej przewyższają te obserwowane dla 1,8-bis(dimetyloamino)naftalenu - jednej z najsilniejszych zasad organicznych - dla wszystkich układów - o 10 do ponad 30%.

Trzecia praca, **P3** dotyczyła modyfikacji właściwości wodorków boru, glinu i galu za pomocą wprowadzenia atomów magnezu i wapnia. Powstające w takich układach nietypowe wiązania koordynacyjne, w których para elektronów z orbitalu s berylowca tworzy wiązanie z wykorzystaniem wolnego orbitalu typu $2p$ atomu boru, glinu i galu, wywołują nieintuicyjną geometrię układów zawierających wapń, przypominającą kształtem parasol, oraz skutkują istotnym wzrostem stabilności odpowiednich anionów.

Każda z tych prac wnosi nowe informacje dotyczące superatomów: zaprojektowane w trakcie badań modyfikowane tlenki wykazują się znacznie silniejszymi właściwościami redukcyjnymi niż wyjściowe tlenki żelaza, kobaltu i niklu, mieszane tlenki litowców i berylowców mogą zostać zakwalifikowane jako superzasady, natomiast wodorki borowców, mimo ich zamkniętopowłokowej struktury, mogą być funkcjonalizowane również zamkniętopowłokowymi atomami berylowców, dając układy o wysokich wartościach powinowactwa do elektronu. Znaczące zmiany badanych parametrów pod wpływem modyfikacji wyjściowych związków dowodzą nieprzypadkowego wyboru układów do analizy - stawiane w każdym z projektów hipotezy badawcze oparte są na silnych podstawach. Otrzymane rezultaty wskazują na potencjalne możliwości zastosowania zaprojektowanych związków w katalizie, bateriach czy magazynowaniu energii i - tym samym - potwierdzają znaczenie wykorzystywania technik chemii obliczeniowej do projektowania nowych materiałów o pożądanym właściwościach.

W opisie obliczeń dla struktur wszystkich tych cząsteczek zabrakło mi informacji na temat sposobu generowania geometrii wejściowych do obliczeń. W przeciwieństwie do na przykład konwencjonalnych cząsteczek organicznych, gdzie wartościowości pierwiastków są niezmiennie, a geometria optymalnej konfiguracji zwykle łatwa do uchwycenia przy sprawnie działającej intuicji chemicznej badacza, tu – ze względu na nieoczywistą strukturę połączeń nieorganicznych układów niestechiometrycznych – należy zwrócić szczególną uwagę na rozważenie wszystkich możliwych znaczących (stabilnych) struktur, także takich, które wymykają się intuicji chemicznej. Czy optymalizacja geometrii była prowadzona dla struktur wygenerowanych dzięki doświadczeniu Doktoranta lub jego współpracowników, czy też wykorzystane zostały jakieś narzędzia automatycznie przeszukujące powierzchnię energii potencjalnej dla badanych superatomów? Wiele doniesień literaturowych wskazuje, że lokalizacja minimum globalnego w układach tego typu pozostaje zadaniem nietrywialnym, szczególnie dla układów zawierających kilkanaście lub więcej atomów (np. Zhang & Glezkaou, *Int. J. Quantum Chem.* 2020, 121, 26553; Calaminici et al., *J. Chem. Phys.* 2009, 131, 124126).

W uwagach końcowych rozprawy Doktorant wskazuje na osiągnięcie zamierzonych celów, a także wyraża *nadzieję* na przekonanie ogółu do przydatności metod chemii obliczeniowej w projektowaniu cząsteczek i *wiarę*, że jego wyniki mogą mieć znaczenie w praktycznym poszukiwaniu superatomów. Mimo słów wieszczca, nauka nie opiera się na wierze i nadziei. Na przydatność metod chemii teoretycznej wskazywać mogłoby zainteresowanie eksperymentatorów uzyskanymi przez Doktoranta wynikami lub podjęcie prób syntezy opisanych w tej dysertacji układów. Ponieważ prace **P1-P3** są stosunkowo świeże i nie uzyskały jeszcze znaczącej liczby cytowań, chciałabym zakoń-

czyć pytaniem natury polemicznej. Znane są setki prac dotyczących teoretycznego przewidywania właściwości nowych cząsteczek i materiałów, ale tylko nieliczne z nich prowadzą do faktycznych odkryć w dziedzinie chemii materiałów, przesuwania granic poznania czy tworzenia nowej jakości w nauce, medycynie czy technologii. Jak, zdaniem Doktoranta, ten problem wygląda w przypadku zaprojektowanych przez niego układów? Czy - w jego opinii - praktyczne otrzymanie takich superatomów jest możliwe, jakie ograniczenia czy wyzwania zostaną napotkane w związku z naturą niezbędnego eksperymentu/ścieżki syntezy? Czy taki eksperyment będzie wymagał stworzenia jakichś wyjątkowych warunków (laser evaporation, ionic beams, niskie/wysokie ciśnienie, podłoże?), czy będzie miał szczególne zalety (oprócz wspomianej przez Doktoranta ekonomicznej strony syntezy), czy wreszcie obecność w środowisku reakcji innych innowudów chemicznych: reagentów, rozpuszczalników, katalizatorów, nie zaburzy prostoty przedstawionego przez Doktoranta zaprojektowanego układu, nie wpłynie na jego charakterystykę lub wręcz nie uniemożliwi jego syntezy? Tego typu problemy (np. drastyczna zmiana właściwości zaprojektowanej teoretycznie ze szczególną uwagą pojedynczej cząsteczki pod wpływem choćby jej samoagregacji w środowisku reakcji lub oddziaływań z rozpuszczalnikiem lub podłożem) napotykanie są regularnie w każdym interdyscyplinarnym zespole, złożonym z teoretyków i eksperymentatorów i komentarz Doktoranta dotyczący jego przemyśleń i doświadczeń na ten temat będzie dla mnie bardzo cenny.

Należy wspomnieć, że prace **P1-P3** to nie jedyne publikacje Doktoranta. W jego *curriculum* według bazy *Web of Knowledge* znajdują się dwie dodatkowe współautorskie prace, powiązane tematycznie, przedstawione w *Frontiers of Chemistry* (2022), w numerze specjalnym poświęconym superhalogenom i superzasadom oraz w czasopiśmie *Polyhedron* (2019).

Podsumowując, Doktorant wykazał się znajomością metod i modeli chemii teoretycznej, przeprowadził badania wykorzystując odpowiednie narzędzia, poddał uzyskane wyniki krytycznej analizie i osiągnął zamierzony cel badawczy. Przedstawiona praca mgr. Dawida Farona pt. "Projektowanie *in silico* związków o nietypowej stechiometrii zawierających metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych" stanowi oryginalne opracowanie problemu naukowego i spełnia wymagania stawiane przez Art. 187 ustawy z dn. 20. lipca 2018 Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2022, poz. 574). Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie mgr. Dawida Farona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.