



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Prof. dr hab. inż. Jarosław Chojnacki,
Katedra Chemii Nieorganicznej,
Wydział Chemiczny PG

Gdańsk, 30.06.2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej p.t.
„Projektowanie *in silico* związków o nietypowej stechiometrii zawierających metale alkaliczne
i metale ziem alkalicznych”
mgra Dawida Farona

Ocena formalna

W związku z prowadzonym przez Radę Dyscypliny Nauki Chemiczne UG postępowaniem doktorskim dla Pana magistra Dawida Farona, z Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, otrzymałem do recenzji komplet wymaganych dokumentów, zgodny z Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego Dz.U z dnia 30 sierpnia 2018 r., poz. 1669.

Manuskrypt rozprawy doktorskiej zawiera 71 numerowanych stron i ma układ dość typowy dla tego typu prac. Dokument rozpoczynają, wymagane od strony formalnej, streszczenia pracy doktorskiej w języku polskim i angielskim. Część literaturowa obejmuje 17 stron, a część eksperymentalna to kolejne 48 stron. Opis literatury badanego zagadnienia jest wyważony i skoncentrowany na zagadnieniach związanych z tematem doktoratu i zawiera 185 pozycji literaturowych. Cel pracy został sformułowany w punkcie drugim, po czym w punkcie trzecim następuje opis metodyki stosowanych obliczeń, a następnie w punkcie czwartym Autor przechodzi do opisu wyników badań. Punkt ten zakończony jest podsumowaniem, po czym umieszczono uwagi końcowe oraz spis cytowanej literatury i kopie publikacji własnych, będących podstawą rozprawy doktorskiej.

Celem tej recenzji jest ustalenie spełnienia kryteriów wymienionych w odpowiedniej Ustawie (Art. 187.1 stwierdza, że rozprawa doktorska „prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie albo dyscyplinach oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej” a jej przedmiotem jest „jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego...”). Autor jako formę przedstawienia pracy wybrał „zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych”. Przedstawiona praca jest omówieniem i podsumowaniem trzech opublikowanych prac z podaniem szerszego kontekstu naukowego. Poniżej opisałem szczegółowo stopień spełnienia wyżej wymienionych kryteriów przez mgra Dawida Farona.

Ocena merytoryczna

Problem funkcjonalizacji prostych związków chemicznych (jak tlenki czy wodorki) należy do ważnych wątków badawczych współczesnej chemii i ma swoje odniesienia do poszukiwania nowych katalizatorów oraz bardziej ogólnie do teorii i praktyki projektowania „superatomów” takich jak np. superalkalia lub superhalogeny. Takie twory, będące klastrami atomów tanich pierwiastków, pozwoliłyby uniknąć użycia pierwiastków występujących w niewielkiej ilości w skorupie Ziemskiej, wpisując się dobrze w ideę projektowania nowych technologii opartych na unikaniu eksploatacji rzadkich surowców kopalnych. Co więcej, takie superatomy mogą mieć niektóre właściwości korzystniejsze niż czyste pierwiastki (np. jako silniejsze reduktory niż cez czy silniejsze utleniacze niż chlor). Rozważano również użycie „superatomów” do magazynowania wodoru. Ich użyteczność może być rozszerzona na projektowanie nowych cieczy jonowych czy nowych superkwasów. Zdaniem recenzenta badania te mogą mieć również znaczenie w detekcji substancji obecnych w przestrzeni kosmicznej, gdzie występowanie związków o nietypowej dla Ziemi stechiometrii jest całkiem prawdopodobne. Poza tym warunki próżni kosmicznej będą preferowały fazę gazową a nie skondensowaną. O ile badanie jednoskładnikowych klastrów metali (np. Au_{12} , Au_{36} , Al_{13} , Al_{77} , czy Ga_{84}) jest mocno zaawansowane zarówno teoretycznie jak i poprzez syntezy, które zostały z sukcesem przeprowadzone praktycznie, to w badaniach związków (układów wieloskładnikowych) o nietypowej stechiometrii jest jeszcze sporo do zrobienia. Wskazane jest, aby synteza tego typu superatomów była poprzedzona poprzez obliczenia kwantowo-chemiczne wskazujące potencjalne właściwości fizyko-chemiczne i dopasowanie układu do danego zastosowania jeszcze przed przystąpieniem do drogiego testowania praktycznego. Obserwowana do tej pory zgodność wyników eksperymentalnych z wynikami obliczeń teoretycznych w tej klasie związków jest doskonała, pod warunkiem zastosowania odpowiednio zaawansowanych metod obliczeniowych (uwzględnianie korelacji elektronowej) oraz odpowiednich baz funkcyjnych. Nie jest to trywialna sprawa, zwłaszcza że związki zawierające pierwiastki z bloku *d* najczęściej zawierają niesparowane elektrony, czyli należą do układów otwartopowłokowych. Tematyka projektowania superatomów jest od szeregu lat rozwijana w Katedrze Chemii Teoretycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego m.in. przez prof. Piotra Skurskiego oraz prof. Iwonę Anusiewicz, która pełni rolę promotora w obecnym przewodzie doktorskim. Profesor Iwona Anusiewicz jest znaną i uznaną autorką szeregu prac oryginalnych i przeglądowych w tej tematyce. Dodam, że profesor Skurski jest autorem rozdziału „Superhalogens – Enormously Strong Electron Acceptors” w monografii wydanej przez „John Villey&Sons” z 2021 roku „Superatoms. Principles, Synthesis and Applications”, co świadczy o tym, że wyniki prac zespołu z UG w tej tematyce cieszą się uznaniem międzynarodowym.

Rozprawa doktorska Dawida Farona zawiera trzy główne wątki badawcze.

Pierwszy wątek dotyczy funkcjonalizacji tlenków metali bloku *d* (FeO, CoO i NiO) za pomocą metali alkalicznych (Li, Na) w celu uzyskania układów typu atom superalkaliczny i wyznaczeniu ich właściwości. Przebadano układy zawierające jeden lub dwa dodatkowe atomy litowca w cząsteczce. Wyznaczono potencjały jonizacji, momenty dipolowe, energię i geometrię równowagową oraz wyznaczono stabilność termodynamiczną tych układów w odniesieniu do najbardziej prawdopodobnych procesów fragmentacji. Wyniki tej pracy opisane są szczegółowo w publikacji P1. Do obliczeń końcowych energii zastosowano metodę klastrów sprzężonych CCSD(T), która należy do zaawansowanych metod obliczeniowych i jest zalecana dla otrzymania wiarygodnych wyników dla badanych związków przy akceptowalnym koszcie obliczeniowym. Geometrię równowagową wyznaczano metodami DFT z funkcjonałem B3LYP. Stwierdzono termodynamiczną stabilność

wszystkich cząstek powstałych po dodaniu atomu litowca (lub dwóch atomów) do tlenków FeO, CoO i NiO. Przy wyznaczaniu geometrii równowagowej cząsteczek oznaczanych MOA (A = Li, Na), uzyskano ciekawy wynik wskazujący na zgięty charakter cząsteczek CoONa oraz NiONa (pozostałe MOA były liniowe). Dodajmy, że po jonizacji do kationu typu MOA⁺ wszystkie cząsteczki miały budowę liniową.

Potencjał jonizacji FeOLi, FeONa, CoOLi, CoONa, NiOLi, NiONa są niskie i leżą w zakresie 5.4-6.2 eV a po podstawieniu dwóch atomów litowca (czyli FeOLi₂, FeONa₂, CoOLi₂, CoONa₂, NiOLi₂, NiONa₂) są jeszcze niższe: 3.96 - 4.85 eV. Wartości IP plasują te układy w kategorii układów superalkalicznych, a energia jonizacji w porównaniu do odpowiedniego tlenku metalu FeO, CoO czy NiO uległa obniżeniu o ponad 2 eV. Obliczenia mgra Dawida Farona (oparte o analizę orbitali naturalnych NBO *natural bond orbital*) umożliwiły również wykazanie, że w dekorowanych sodem czy litem tlenkach metali nadal stosunkowo duży spinowy moment magnetyczny znajduje się na atomach Fe, Co lub Ni. Co więcej, stwierdzono, że po dodaniu 2 atomów metalu alkalicznego multipletowość superatomu jest taka sama, jak w wyjściowym tlenku. (Na marginesie dodam, że w opublikowanej pracy P1 w *Summary* w podpunkcie *ii* zamiast związków niklu ponownie wymieniono związki żelaza).

Drugi wątek polega na badaniu modyfikacji właściwości kwasowo-zasadowych układów, będących tlenkami berylowców (BeO, MgO i CaO) funkcjonalizowanymi tlenkami litowców (Li₂O, Na₂O i K₂O) oraz ich protonowanych lub uwodorowanych pochodnych. Wybór BeO wydaje się być mało atrakcyjny w potencjalnych zastosowaniach z powodu silnej toksyczności związków berylu, nie wspominając o znikomej zawartości tego pierwiastka w skorupie ziemskiej. Dodam, że układy powstałe przez dodanie atomu metalu alkalicznego do BeO, MgO i CaO opisano już w poprzednio (Nowiak, Skurski, Anusiewicz, *J Mol Model*, 2019, doi: 10.1007/s00894-016-2955-7).

Właściwości kwasowo-zasadowe określono poprzez wyznaczenie charakterystycznych parametrów dla tych układów. Obliczano zarówno powinowactwo związków do protonu (H⁺), PA, jak powinowactwo protonowanych form do jonu wodorkowego (H⁻), HA. Zasadowość/kwasowość analizowano przy użyciu albo zmian wartości entalpii swobodnej ΔG deprotonowania związku BH⁺ (GPB = gas phase basicity) lub zmian energii elektronowej dla tego procesu PA (proton affinity), oraz zmian entalpii swobodnej dla procesu odrywania anionu wodorkowego od BH₂ (GPE = gas phase electrophilicity) w fazie gazowej lub zmian energii elektronowej tego procesu (HA = hydride affinity). Wyznaczano również stabilność termodynamiczną tlenków mieszanych oraz związków zawierających wodór względem najbardziej prawdopodobnych reakcji rozkładu. Wyniki opisano w publikacji P2.

Stwierdzono, że dimeryzacja tlenków wapnia i magnezu zwiększa zasadowość (wyrażaną przez GPB) w porównaniu do CaO i MgO, podczas gdy BeO zmniejsza swą zasadowość po dimeryzacji. Tylko MgO i CaO spełniają kryteria superzasad (zasadowość większa od 1,8-bis(dimetylamino)naftalenu, gąbki protonowej) BeO jest mniej zasadowy. Jest to zgodne z ogólną wiedzą na temat BeO, który jako jedyny tlenek w drugiej grupie układu okresowego ma właściwości amfoteryczne.

Dla tlenków mieszanych, zawierających również Na₂O, K₂O lub Li₂O (oznaczane przeze mnie dalej jako A₂O), zasadowość wszystkich układów wzrasta na tyle, że można je zaliczyć do kategorii „gąbek protonowych”. Bardziej konserwatywny chemik nazwałby te związki berylanami, magnezanami czy wapnianami (gdyby badano BaO, należałoby użyć nazwy barany) i stosował wzory typu Na₂BeO₂ itp. choć to nie zmienia istoty sprawy. Atom berylowca nie występuje w pozycji terminalnej w stabilnych strukturach (z wyjątkiem propozycji izomeru 2 na Rys. 3). Wykazano, że zasadowość układów MOA₂O wzrasta ze wzrostem liczby atomowej metalu alkalicznego i jest większa niż w przypadku dimerów tlenku (jedego metalu).

Obliczenia dotyczące rozkładu tlenków mieszanych na substraty wykazały, że entalpie swobodne procesu rozkładu są dodatnie, czyli związki są trwałe.

Kwasowość Lewisa protonowanych związków o wzorze $[MOA_2O]H_2$ (gdzie M = Be, Mg, Ca, A = Li, Na, K) zmniejsza się wraz ze wzrostem zasadowości tlenku berylowca. Poprzez obliczenia entalpii swobodnej najbardziej prawdopodobnych ścieżek rozpadu stwierdzono, że uwodorowane związki typu $[MOA_2O]H_2$ są termodynamicznie trwałe w 298 K i nie ulegają samorzutnemu rozkładowi z wydzieleniem wodoru ani wody, chociaż rozpad z wydzieleniem wodoru jest łatwiejszy niż utrata cząsteczki wody.

Trzeci wątek polegał na badaniu właściwości wodorków wybranych pierwiastków 13 grupy układu okresowego (BH_3 , AlH_3 i GaH_3) funkcjonalizowanych atomami magnezu lub wapnia (M'). Obliczenia obejmowały również aniony wspomnianych superatomów. Podobnie jak poprzednio badano stabilność termodynamiczną oraz trwałość tych związków względem najbardziej prawdopodobnych procesów fragmentacji. Wyniki opublikowano w pracy P3.

Wykazano, że związki o wzorze ogólnym $M'-MH_3$ i ich aniony $M'MH_3^-$ są termodynamicznie trwałe, choć entalpie swobodne dysocjacji są niewielkie: ΔG^{298} leżą w zakresie 2,3 – 13 kcal/mol dla cząsteczek oraz 15-29 kcal/mol dla anionów).

W tych badaniach natrafiono na nieoczekiwane geometrie równowagowe zarówno dla związków $M'-MH_3$, jak i dla odpowiednich anionów. Opis geometrii uprościło wprowadzenie dla tych cząstek (o symetrii C_{3v}) definicji kąta θ , opisującego ilościowo odchylenie jednostki MH_3 od płaskości. Związki magnezu tworzyły cząsteczki o spodziewanej geometrii piramidy trygonalnej z dodatnimi wartościami kąta θ . W przypadku związków zawierających atom wapnia zaobserwowano (z wyjątkiem $CaBH_3$) wystawanie atomu grupy 13 poniżej płaszczyzny podstawy piramidy (MH_3) co dawało ujemne wartości kąta θ . Autorzy wyjaśniają to zjawisko przez donowanie pary elektronowej typu s z atomu Ca lub Mg na wolny orbital p atomu borowca (B, Al, Ga) z utworzeniem wiązania. Ten typ wiązania rzadko jest opisywany w literaturze. Wyjaśnienie poparte jest analizą NBO orbitali cząsteczkowych oraz analizą geometrii orbitali HOMO i SOMO odpowiednich związków. Dodatkowo taka nietypowa geometria stabilizowana jest poprzez elektrostatyczne przyciąganie cząstkowo ujemnie naładowanych atomów wodoru przez dodatnio naładowany atom wapnia. To samo zjawisko występuje również dla anionów $M'MH_3^-$.

Z obowiązku recenzenta dodam, że znalazłem pojedyncze drobne błędy literowe, które w żaden sposób nie umniejszają mojej wysokiej oceny jakości pracy.

Strona 48. W tytule tabeli 6 jest zapowiedź, że tabela będzie zawierała wartości GPA w kcal/mol, podczas gdy w ostatniej kolumnie mamy nazwę GPE, co jest mylące. Skrót GPA pojawia się tylko dwukrotnie: nad tabelą i w niej, późniejszy tekst zawiera tylko skrót GPE (również w publikacji P2 używany jest skrót GPE). Pojęcia: GPA *gas phase acidity* oraz GPE *gas phase electrophilicity* oznaczają chyba praktycznie to samo.

Strona 43, 18 linia od dołu jest: „w wyniku przyłączenie atomu” powinno być „w wyniku przyłączenia atomu”.

Po przeczytaniu całości pracy stwierdzam, że wszystkie cele pracy zdefiniowane w punkcie 2 (str 24) zostały zrealizowane.

Parametry bibliometryczne, aktywność naukowa, inne badania. Działalność w dziedzinie popularyzacji nauki oraz dydaktyczna

Wypełniając obowiązki recenzenta, oprócz analizy dostarczonych materiałów, przeprowadziłem niezależną ocenę całości aktywności naukowo-publikacyjnej mgra Daniela Farona przy użyciu bazy Web of Science. W przedziale czasowym 2019-2023 znalazłem w Jego dorobku 5 publikacji z listy JCR: opublikowanych w 2022, 2021, 2020 i dwie w 2019, indeks Hirscha 2, liczba cytowań 8, co jest dość dobrym wynikiem na tym poziomie kwalifikacji. Dane te są rozszerzeniem tego, co przedstawiono w materiałach, w których pominięto dwie prace o tematyce nie związanej z doktoratem. Pierwsza dotyczy oddziaływania PCl_5 i PF_5 z wodą (tu mgr Faron jest pierwszym autorem). Drugą pracę opublikowano w „Frontiers of Chemistry” na temat anionów superhalogenów zawierających wewnętrzny łańcuch $-(\text{BF}_2\text{NF}_2)_n$.

Artykuły naukowe są zamieszczone w dobrych czasopismach, a sumaryczny współczynnik oddziaływania IF wynosi 7,288 (15,808 z uwzględnieniem prac pobocznych). Publikacje powiązane z doktoratem doczekały się już (stan na 27czerwca 2023) 5 cytowań a dalsze 3 cytowania dotyczyły pracy o oddziaływaniu halogenków fosforu z wodą.

JMolModel(2019) IF2021 = 2.172 (Q3 in Chemistry multidisciplinary), 2 cytowania P1

JMolModel(2021) IF2021 = 2.172 (Q3 in Chemistry multidisciplinary), 0 cytowań, P2

JPhysChemA IF2021 = 2.944 (Q2 in Physics, Atomic, Molecular & Chemical), 3 cytowania, P3

FoCh IF2021 = 5.545 (Q2 in Chemistry) 3 cytowania

Polyhedron(2019) IF2021 = 2.975 (Q2 in Chemistry Inorganic, nuclear) 0 cytowań

Ponieważ wszystkie prace związane z doktoratem są wieloautorskie, więc konieczne jest przeanalizowanie wkładu magistra Dawida Farona w ich powstanie. Z załączonych oświadczeń współautorów wynika, że Doktorant był odpowiedzialny za przeprowadzenie obliczeń, przygotowanie oprawy graficznej do publikacji oraz samą interpretację wyników, co świadczy o tym, że potrafi On samodzielnie przeprowadzić kluczowe etapy badań naukowych. Wykorzystanie możliwości konsultacji z bardziej doświadczonymi naukowcami jest rzeczą naturalną i należy nierozdzielnie do procesu poszukiwania prawdy i rozwoju naukowego.

Nie mam informacji o działalności dydaktycznej, popularyzującej naukę, czy stażach naukowych, więc nie mogę ocenić tych aspektów aktywności Doktoranta.

Zagadnienia, pytania do wyjaśnienia lub dyskusji:

1. Czy pojęcia GPA i GPE oznaczają to samo?
2. Czy w Tabeli 2 na str 27 porównywano wartości obliczone momentów magnetycznych z wartościami zmierzonymi w fazie gazowej czy dla ciała stałego? Jakie właściwości magnetyczne ma NiO w objętościowej fazie stałej a jakie w postaci nanocząstek?
3. Wyjaśnij zakres znaczeniowy pojęć: energia swobodna Gibbsa, energia swobodna i entalpia swobodna. Opisz, w zarysie, jak te parametry wyznacza się w obliczeniach kwantowo-chemicznych.
4. Nazewnictwo (np. str. 48): czy lepiej jest używać nazwy anion wodorowy czy anion wodorkowy?

5. W jakich warunkach związek o wzorze BH_3 może być trwały?
6. Jak ustalano optymalną wartość całkowitego spinu cząsteczki?
7. Jaki wg Doktoranta powinien być zakres stosowalności pojęć „związki niestechiometryczne” „związki o niecałkowitych współczynnikach stechiometrycznych” i „związki o nietypowej stechiometrii”?
8. Czy propozycja izomeru 2 na Rys. 3 była najstabilniejszą energetycznie geometrią dla jakiegoś związku?

Uwagi końcowe, podsumowanie

Przedstawiony mi do recenzji manuskrypt pracy doktorskiej reprezentuje wysoki poziom naukowy oraz edytorski i zawiera kompetentny i wielostronny opis struktur rozważanych w rozprawie doktorskiej oraz podaje ich podstawową charakterystykę fizykochemiczną.

Stwierdzam, że magister Dawid Faron potrafi prowadzić badania naukowe w zakresie chemii kwantowej. Doktorant zaprojektował *in silico* szereg związków o nietypowej stechiometrii poprzez wyznaczenie m.in. ich właściwości fizykochemicznych (kwasowo-zasadowych oraz redoks) oraz geometrii równowagowych. Zastosowane metody obliczeniowe wydają się być adekwatne dla badanych układów. Należy dodać, że badane struktury są wymagające od strony obliczeniowej, gdyż zawierają zarówno układy otwartopowłokowe jak i często dotyczą cząsteczek naładowanych ujemnie, które dla uzyskania dobrych wyników stwarzają konieczność stosowania rozbudowanych funkcji bazowych.

Opracowanie tematu podjętego przez Doktoranta stanowi oryginalny wkład w badania fizykochemiczne związków o nietypowej stechiometrii i rozszerza wiedzę na temat chemii i fizyki „superatomów”. Za szczególnie ciekawe uważam wyniki uzyskane dla połączeń wodorków borowców z magnezem lub wapniem. Połączenia te mają nie tylko ciekawe właściwości jako superatomy, ale również wykazują rzadko spotykany typ wiązania donorowego oraz niezwykle geometrię. Magister Dawid Faron zgromadził wartościowy dorobek naukowy, który, oprócz badań opisanych w niniejszym doktoracie, obejmuje również inne prace badawcze, udokumentowane publikacjami, co świadczy o jego szerszych zainteresowaniach.

Z lektury przedstawionej rozprawy doktorskiej wynika, że Kandydat dysponuje zarówno wiedzą ogólną w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych (świadczy o tym część literaturowa) jak i szczegółową wiedzą w zakresie chemii obliczeniowej oraz umiejętnościami zaplanowania i wykonania projektu badawczego z wykorzystaniem metod chemii kwantowej. Co ważne, potrafi doskonale zinterpretować wyniki tych badań i wyciągnąć wnioski oraz uogólnienia dotyczące większych zespołów danych.

Paca magistra Dawida Farona jest na wysokim poziomie naukowym i właściwie została już pozytywnie zrecenzowana na etapie publikowania wyników przez międzynarodowy zespół ekspertów. Moim zdaniem materiał w niej zawarty zasługuje na wyróżnienie, ale formalnie nie jest spełniony warunek regulaminu wyróżniania doktorantów na Wydziale Chemicznym UG mówiący o występowaniu doktoranta w trzech pracach jako autora na pierwszym miejscu. W pracy P3 jest on wymieniony jako drugi autor, chociaż występuje jako pierwszy autor w pracy na temat hydrolizy PF_5 i PCl_5 (Polyhedron 2019), spoza tematyki doktoratu. Prawdą jest też, że nigdzie nie jest zaznaczony

jako autor korespondencyjny. Myślę, że wskazana byłaby szersza dyskusja na temat możliwości wyróżnienia dysertacji w gronie Komisji Doktorskiej.

W związku z powyższym stwierdzam, że Pan Magister Dawid Faron spełnia ustawowe (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 roku, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz. U. 2018, poz. 1668 z późniejszymi zmianami) wymagania stawiane kandydatom podczas ubiegania się o stopień doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie – chemia. Wnoszę więc do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Gdańskiego w Gdańsku o dopuszczenie Go do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z wyrazami szacunku

Jarosław Chojnacki

