

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marzeny Marchaj zatytułowanej
“Stabilność anionów superhalogenowych i jej wpływ na przebieg
wybranych procesów fizykochemicznych”.**

Promotorem przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej jest Profesor dr hab. Piotr Skurski a promotorem pomocniczym dr Sylwia Freza. Została ona wykonana w Pracowni Chemii Kwantowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Rozprawa mgr Marzeny Marchaj liczy 101 stron i oparta jest na czterech doskonałych pod względem merytorycznym artykułach opublikowanych w *J. Phys. Chem.* (jedna praca) i *Chem. Phys. Lett.* (trzy prace). Wspomniane publikacje zostały dołączone jako integralna część rozprawy w formie załączników wraz z istotnymi materiałami uzupełniającymi do artykułu czwartego, który został wyróżniony przez redakcję *Chem. Phys. Lett.* jako Editor's Choice a następnie bardzo pozytywnie skomentowana przez Davida Bradleya w *ChemistryViews*.

Proszę jednak nie odnieść wrażenia, że na wspomnianą wyżej objętość rozprawy składa się krótki komentarz i reprints publikacji. Wręcz przeciwnie, jest to klasyczna rozprawa doktorska opisująca wnikliwie stan badań w chwili rozpoczęcia pracy nad rozprawą, przesłanki, jakie kierowały doktorantką przy wyznaczaniu celu badań oraz wyborze metod teoretycznych mających doprowadzić do jego osiągnięcia. Następnie mgr Marchaj jasno i bezbłędnie opisuje swoje wyniki i wnioski, jakie z nich wynikają. Wspomniane wyżej załączniki stanowią zaś tylko ułatwienie dla czytelnika w przypadku gdyby chciał pogłębić wiadomości na któryś z poruszanych w rozprawie tematów. Ponadto przedłożoną do recenzji rozprawę cechują, świetny styl, bezbłędna polszczyzna i niemal bezbłędna korekta i wręcz piękna edycja!

Jedną z najbardziej fascynujących cech cząsteczkowych układów chemicznych jest występowanie w nich elektronowych liczb magicznych, od których wartości zależą w znacznym stopniu właściwości chemiczne i fizyczne układów cząsteczkowych. Jedną z konsekwencji występowania elektronowych liczb magicznych jest dążenie do osiągnięcia trwałych układów zamknięto powłokowych kosztem utraty elektro-obojętności, co prowadzi niekiedy do trwałych i nie koniecznie oczywistych dla chemików stanów kationowych lub anionowych. O ile jednak stany kationowe w chemii cząsteczek są bardzo bogate i od dawna badane eksperymentalnie i teoretycznie to wieloatomowe stany anionowe stanowią obszar intensywnych badań dopiero od niedawna a promotor recenzowanej dysertacji jest jednym z ważnych pionierów tej tematyki na świecie.

Wspomniana wyżej nierównowaga ma swoje historyczne źródła zarówno po stronie eksperymentu jak i teorii. Jak wiadomo wyjaśnienie i matematyczny opis efektu fotoelektrycznego zawdzięczamy Albertowi Einsteinowi, który w 1905 roku wykorzystał do tego hipotezę kwantów wysuniętą przez Maxa Plancka w 1900 roku. Krótko po okresie akceptacji interpretacji Einsteina powstała idea budowy spektrometru do badania fotoelektronów jednak trudności techniczne związane z koniecznością pomiaru ilości emitowanych elektronów w funkcji ich energii kinetycznej zostały przezwyciężone dopiero



DZIEKANAT

Wydziału Chemii UG

Wpłynęło dn.: 19.03.2015
L.dz. 8010-HCH/KC-383/15

na przełomie lat pięćdziesiątych i sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Ten nowy rodzaj spektroskopii fotoelektronów (PES) umożliwił precyzyjne badania eksperymentalne nad energiami wiązania elektronów w cząsteczkach oraz umożliwił powiązanie tych badań z teorią poprzez twierdzenie (przybliżenie) Koopmansa. Wspomniany wyżej postęp aparaturowy doprowadził między innymi do znanych sukcesów chemii kwantowej w interpretacji struktury elektronowej cząsteczek oraz wywodzących się z nich kationów. Analogiczne badania eksperymentalne stanów anionowych cząsteczek musiały poczekać jeszcze około dwadzieścia lat do momentu wynalezienia spektroskopii transmisji elektronów (ETS).

Drugim ze źródeł nierównowagi pomiędzy stanem wiedzy na temat wieloatomowych jonów dodatnich i ujemnych są większe trudności w zastosowaniu metod teoretycznych dla form anionowych. Pierwsza z tych trudności to problem odpowiedniej bazy funkcyjnej, która powinna umożliwić precyzyjne modelowanie interesującego fragmentu przestrzeni Hilberta potrzebnej do opisu struktury elektronowej badanego jonu wieloatomowego. Tą bardzo żmudną fazę badań teoretycznych, zwykle pokonuje się metodą prób i błędów w oparciu o konfrontację wyników obliczeń z wiarygodnymi danymi eksperymentalnymi. Cóż jednak począć, jeśli nie posiadamy odpowiednio wiarygodnych danych eksperymentalnych? Teoretycznie można tak uzupełniać bazę funkcyjną, aby dojść w pobliże limitu Hartree-Focka ale dla dużych układów jest to bardzo żmudna i czasochłonna procedura czasami wręcz nie wykonalna. Powszechnie przyjętą praktyką jest w takim przypadku użycie „gotowej” znanej z literatury bazy funkcyjnej zoptymalizowanej dla obojętnych cząsteczek, która obejmuje atomy występujące w badanym jonie cząsteczkowym z nadzieją, że sprawdzi się ona również w przypadku jonu? Jednak taka praktyka, nie daje jednakowych szans na sukces w przypadku kationu i anionu. O ile przechodząc od obojętnej cząsteczki do kationu, ilość funkcji bazy przypadająca na jeden opisywany elektron rośnie to w przypadku anionu maleje. Ponadto, ponieważ w procesie jonizacji elektrony są usuwane lub dodawane do orbitali granicznych w przypadku kationu nie pojawiają się nowe stany wirtualne a w przypadku anionu tak. Kolejnym utrudnieniem w przypadku badania stanów anionowych są rosnące trudności z samo-uzgodnieniem pola elektrycznego gdyż nowe stany wirtualne są często słabo związane i leżą bardzo blisko limitu jonizacji.

Podsumowując powyższe informacje należy stwierdzić, że istniejąca w literaturze nierównowaga pomiędzy ilością wiedzy na temat stanów kationowych i anionowych cząsteczek wynika zarówno z istniejących trudności pomiarowych jak i obiektywnych trudności występujących w obliczeniach. Nie jest, zatem niczym dziwnym, że istniejąca luka w stanie wiedzy kusiła od dawna dobrych teoretyków, możliwością odkrycia nowych, nieznanych wcześniej, trwałych stanów anionowych cząsteczek o wysokiej energii wiązania nadmiarowego elektronu. Jednym z większych sukcesów tych badań było odkrycie anionów „super-halogenowych” o wzorze sumarycznym MX_{k+1}^- przez Gutseva i Boldyreva w 1981. Aniony te dla M oznaczającego metal grupy głównej lub pobocznej oraz X atom fluorowca charakteryzują się ekstremalnie dużymi wartościami wertykalnych energii oderwania nadmiarowego elektronu sięgającymi do około 14 eV. Ponieważ wzór zaproponowany przez autorów koncepcji super-halogenów pozwala na „proste projektowanie” tego typu połączeń w następnych latach ruszył wyścig w dziedzinie poszukiwań nowych super-halogenów metodami teoretycznymi z położeniem głównego nacisku na bicie rekordu wartości wertykalnej energii oderwania nadmiarowego elektronu często z pominięciem bardzo ważnych aspektów trwałości elektronowej i termodynamicznej proponowanego połączenia.

Dostrzegając wady powyższego podejścia, w oparciu o szerokie i solidne studia literaturowe obejmujące 299 pozycji cytowanych w rozprawie, mgr Marzena Marchaj postanowiła w niej wykazać, że najważniejszym czynnikiem determinującym możliwości zastosowania super-halogenów jest ich stabilność elektronowa i termodynamiczna. Z kolei w

przypadku super-halogenów tworzących stabilne i trwałe aniony, postanowiła zademonstrować, znaczenie, jakie dla możliwości tworzenia nowych soli ma wielkość energii wiązania nadmiarowego elektronu. Ponadto, postanowiła ona wskazać nowe możliwości zastosowania super-halogenów jako inicjatorów reakcji substytucji rodnikowej węglowodorów udowadniając, że przebieg tych procesów oraz rodzaj tworzonych w nich produktów pośrednich jest uzależniony od ich stabilności elektronowej.

Ponadto postanowiła zrealizować następujące cztery cele szczegółowe:

1. Dokonanie weryfikacji stabilności jedno-centrowych anionów super-halogenowych z atomami IV grupy głównej układu okresowego w roli atomów centralnych.
2. Zaproponować układy super-halogenowe umożliwiające efektywną jonizację klasterów wody.
3. Rozstrzygnąć kwestię możliwości tworzenia jonowych połączeń super-halogenów z chloro-pochodnymi metanu.
4. Zweryfikować stabilność i trwałość nie-stechiometrycznych układów anionowych nowego typu MX_{k+2}^- .

Z punktu widzenia światowego stanu badań nad anionami super-halogenowymi należy ocenić postawione przez doktorantkę cele bardzo wysoko!

Wykonując badania stabilności geometrycznej, termodynamicznej i elektronowej mgr Marchaj, zastosowała metodę Hartree-Focka uzupełnioną o rachunek zaburzeń Møllera-Plesseta rzędu drugiego w celu częściowego uwzględnienia efektów korelacyjnych na etapie optymalizacji geometrii i analizy wibracyjnej. Podczas obliczeń stosowała ona bazy funkcyjne opracowane przez Poplea i współpracowników, wzbogacone o funkcje polaryzacyjne i dyfuzyjne w kombinacjach z dwoma i trzema członami o różnych wykładnikach. W celu zwiększenia dokładności oszacowania energii wiązania pomiędzy komponentami układów reakcyjnych, stosuje doktorantka dodatkowo metodę sprzężonych klasterów uwzględniając pojedyncze, podwójne i potrójne wzbudzenia elektronowe w formie nie iteracyjnej. Wertykalne energie wiązania nadmiarowego elektronu oblicza doktorantka stosując perturbacyjne metody drugiej kwantyzacji lub z różnicy energii układu obojętnego i jonu liczonej metodą klasterów sprzężonych dla równowagowych geometrii.

Dobór metod obliczeniowych zastosowanych przez autorkę rozprawy jest optymalny i budzi szacunek recenzenta. Szczególnie podziwiam „odporność” na panującą dość powszechnie modę nie zawsze rozważnego stosowania metod obliczeniowych opartych na funkcjonalach gęstości elektronowej.

Kolejnym przykładem dojrzałości naukowej doktorantki jest zastosowanie analizy populacyjnej Merza-Singha-Kollmana, w której przyporządkowanie ładunków cząstkowych poszczególnym atomom prowadzi do odtworzenia potencjału elektrostatycznego wokół molekuly. Jest to eleganckie fizycznie podejście, które pozwoliło na oszacowanie wielkości przepływu ładunku pomiędzy donorem i akceptorem gęstości elektronowej w badanych układach.

Podsumowując stwierdzam, że wszystkie cele, które postawiła sobie doktorantka zostały osiągnięte a pojawiające się po drodze do celu problemy rozwiązane. Rozprawa doktorska została napisana logicznie oraz z należytą uwagą i troską o ścisłość wypowiedzi. Przeprowadzone wywody są jasne i w pełni zrozumiałe dla czytającego. Jako recenzent nie znajduje w niej żadnych błędów logicznych lub formalnych. Ponadto pani mgr Marzena Marchaj pokazała jak powinny być przeprowadzane kompleksowe badania nad stabilnością i

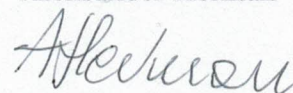
właściwościami chemicznymi anionów super-halogenowych w celu otwarcia drogi dla ich zastosowań. Jej przemyślane i konsekwentne podejście do tego typu badań ma szansę stać się standardem w literaturze światowej! Recenzowana rozprawa doktorska jest dla mnie dowodem, że mgr Marzena Marchaj jest bardzo dobrze przygotowana do samodzielnego prowadzenia wymagających wysokich kwalifikacji badań naukowych oraz do prezentacji swoich wyników w elegancki sposób.

Wnioski końcowe:

W mojej opinii wyniki przedstawione w pracy są prawidłowe, nowe i interesujące. Rozprawa jest napisana w sposób jasny i bez-błędny. Ponadto sądzę, że publikacje będące podstawą rozprawy doktorskiej staną się w krótkim czasie pewnym punktem odniesienia lub nawet wzorcem dla innych badaczy stanów anionowych cząsteczek.

Podsumowując powyższe fakty, stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania formalne i zwyczajowe stawiane tego typu pracom. Rekomenduję, zatem dopuszczenie pani mgr Marzeny Marchaj do dalszych etapów procedury prowadzącej do nadania jej stopnia doktora.

Aleksander Herman



Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Marzeny Marchaj.

Nie miałem dotychczas przyjemności poznać pani mgr Marzeny Marchaj tym niemniej mogę domniemywać, że cechuje ją niezwykle wysoki poziom etyki naukowej. Mając w dorobku wspomniane wyżej cztery znakomite publikacje mogła bez najmniejszego ryzyka przedstawić swoje wyniki w formie manuskryptów opatrzonych krótkim komentarzem. Taka forma jest w pełni dopuszczalna przez polskie prawo i często wykorzystywana przez doktorantów mających przed obroną dostatecznie duży dorobek naukowy. Pomimo wspomnianej wyżej możliwości mgr Marzena Marchaj zdecydowała się napisać klasyczną rozprawę doktorską na tak dobrym poziomie, że obroniłaby się ona również przed napisaniem i opublikowaniem wspomnianych wyżej artykułów.

Zatem biorąc pod uwagę jakość rozprawy oraz towarzyszących jej publikacji oraz sumaryczny dorobek doktorantki w postaci współautorstwa w ośmiu artykułach wnioskuję o jej wyróżnienie.

Aleksander Herman

