Prof. dr hab. Szczepan Roszak
Katedra Inżynierii i Modelowania Molekularnego Materiałów Zaawansowanych
Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej
e-mail: szczepan.roszak@pwr.wroc.pl

Wrocław, 6-05-2015 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej pani **mgr Marzeny Marchaj** pt. „Stabilność anionów superhalogenowych i jej wpływ na przebieg wybranych procesów fizykochemicznych"

Rozprawa doktorska pani mgr Marzeny Marchaj zawiera 101 stron tekstu. Jej integralną częścią są, dodatkowo, cztery publikacje zamieszczone w czasopismach naukowych o cyrkulacji światowej (trzy prace w Chem. Phys. Lett. i jedna w J. Phys. Chem. A). Praca recenzenta jest zatem uproszczona jako, że publikacje przeszły już przez sito surowych recenzentów pism. Doktorantka jest również współautorką czterech prac nie włączonych formalnie do rozprawy, miały one jednak wpływ na Jej ukształtowanie naukowe i rozwój.

Recenzowana dysertacja posiada 30 stronicowy wstęp rozpoczynający się fundamentalnym zdaniem „Aniony odgrywają bardzo ważną rolę w chemii". Duża część wstępu to szczegółowe uzupełnienie wiedzy zebranej we wcześniejszych przeglądach. Materiał ten (250 cytowanych prac) może stanowić bazę dla rozsądnej publikacji przeglądowej. Już w obecnej formie może być on przydatny dla zainteresowanego anionami czytelnika. Co ważniejsze, materiał umożliwia wykonanie pewnych ogólnych obserwacji i takie próby zostały już w pracy podjęte. We wstępie poddano analizie definicje podstawowych pojęć. Umożliwi to dalsze czytanie dysertacji. Wykonany przegląd ilustruje fakt, że w uprawianej przez Doktorantkę dziedzinie teoria wyprzedza badania eksperymentalne i wiele idei jest efektem modelowania. Hipotezy teoretyczne mogą być zatem zródłem inspiracji dla prac laboratoryjnych. Sytuacja taka jest bardzo korzystna, jeśli nie komfortowa, dla kreatywnego badacza. Zaprezentowany wstęp potwierdza dobrą znajomość obszaru nauki w którym mgr Marchaj wykonała swoje badania.

DZIEKANAT
Wydziału Chemii UG
Wpłynęło dn. 12.05.2015
L.dz. 8010-WCH/IP-811/15

SR

W rozdziale „Cel pracy" Autorka określa cel ogólny dotyczący roli powinactwa elektronowego (które Doktorantka lubi nazywać stabilnością elektronową). Zapowiadana jest również polemika z pewnymi utartymi poglądami. Autorka wymienia też kilka celów szczegółowych, które, jak sądzę, posłużą do ilustracji celu ogólnego. Ponieważ każdy z celów szczegółowych jest zilustrowany publikacją, można oczekiwać, że uogólnienie wyników znajdzie się w dysertacji.

„Metodyka badań" zawiera szczegółowy opis stosowanych metod. Badania oparto na standardowych, dostępnych w pakiecie Gaussian, metodach jednowyznacznikowych – MP2, CCSD(T) oraz OVGF. Zastosowano, również standardowe, średnich rozmiarów bazy funkcyjne. Zaprezentowana metodologia odpowiada zaawansowaniu, powszechnie stosowanemu w badaniach kwantowo-chemicznych małych układów molekularnych i powinna być wystarczająca do opisu badanych układów. Doktorantka nie analizuje metod, słusznie zakładając, że będąc w grupie zajmującej sie od wielu lat badaniem podobnych układów można skorzystać z doświadczeń innych osób jak choćby promotorów. Jako analizę populacyjną, we wszystkich pracach wykorzystano procedurę Merza-Singha-Kollmana. Doktorantka nie podaje powodu takiego wyboru. Wszystkie tego typu wybory są arbitralne i każda inna analiza również pozwala na ilościowe oszacowanie wielkości przepływu ładunku. Autorka dysertacji w małym stopniu wykorzystuje informacje dostępne z analizy funkcji falowej. Wydaje się celowe aby w przyszłości rozszerzyć swoje narzędzia teoretyczne (n.p. mapy elektronowej gęstości spinowej). Dołączone do rozdziału „Informacje uzupełniające" są bardzo przydatne, szczególnie w przypadku gdyby ktoś planował powtórzyć obliczenia. Dla recenzenta zaskoczeniem jest małe zanieczyszczenie spinowe, jako, że w przypadku metody MP2 efekt ten potrafi być znaczny.

Dyskusja własnych wyników składa się z czterech części i w dużym stopniu dubluje informacje zawarte w publikacjach. Pierwszy problem dotyczy różnic trwałości anionów CX_5^-, SiX_5^-, GeX_5^- dla X=F i Cl. Konsekwentne zastosowanie tej samej matody badawczej upraszcza interpretację wyników. Otrzymane rezultaty są interesujące ale nie prowadzą do stworzenia ogólnego modelu dla tego typu połączeń. W przyszłości warto byłoby rozważyć jeszcze inne problemy jak np.:

1. Najniżej energetyczne kanały dysocjacji są znacznie niższe niż energie dysocjacji wiązań dla cząsteczek. Podejście do układów w ramach teorii oddziaływań molekularnych mogłoby dostarczyć interesujących informacji.

2. Orbital HOMO w jednym kompleksie nie musi mieć tej samej natury jak w innych. Rozważenie większej liczby orbitali zapełnionych i orbitalu LUMO może prowadzić być pouczające.
3. Kompleksy SiX_5^- i GeX_5^- odpowiadają geometrii stanów przejściowych w reakcji SN2. Czy coś z tego wynika?

Badania anionów $(MF_{k+2})^-$ mieszczą się się w ramach „innowacyjności" uprawianej przez doktorantkę dziedziny. Jony takie, jeśli są trwałe to wbrew intuicji i niestety badania to potwierdzają. We wniosku (vi) Autorka pisze „badane układy ... wydają sie być mało interesujące ..., głównie ze względu na swoją niestabilność termodynamiczną". Cała analiza przedstawiona w Dysertacji i komplementarnej publikacji jest oparta na badaniach termodynamicznych. Szkoda, że nie przeprowadzono elektronowej analizy populacyjnej, a nawet bardziej, analizy struktury orbitali molekularnych. Ciekawe, czy struktura LiF_3^- jest demonstracją efektu Jahna-Tellera?

Z powodu dużej wartości energii jonizacji, jonizacja klasterów wody przez superhalogeny jest nieoczywista. Oblicznia racjonalizujące taką możliwość niewątpliwie rozszerzają naszą wiedzę o kompleksach anionowych. Podobna idea jest wykorzystana dla zastosowania halogenów jako cząsteczek inicjujących proces substytucji rodnikowej.

Rozwiązując szereg szczegółowych problemów Doktorantka miała przywilej pracować w prawie dziewiczej dziedzinie. Uzyskane wyniki są interesujące i zachęcające. Autorka dostarcza cennych informacji strukturalnych i termodynamicznych. Mało wyeksploatowana wydaje się część informacji dotyczącej rozkładu gęstości elektronowej i natury wiązań chemicznych. Praca kończy się jednostronicowymi „Uwagami końcowymi". Są one próbą sformułowania ogólnych wniosków zapowiadanych jako „Ogólny cel" rozprawy. Relacja pomiedzy „Celem" a „Uwagami końcowymi" niewątpliwie istnieje. Cel ogólny został w dużym stopniu osiągnięty.

Praca jest napisana przyjaznym dla czytelnika językiem, jest przejrzysta i poprawnie skonstruowana. Jedynym błędem, na który koniecznie należy zwrócić uwagę, jest raportowanie energii w jednostkach kcal/mol z precyzją dwóch miejsc po przecinku. Niestety uwaga ta dotyczy również opublikowanych już prac.

Prezentowane prace zostały zauważone przez środowisko naukowe i były już wielokrotnie cytowane. Dorobek doktorantki świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu merytorycznym oraz o posiadaniu bardzo dobrego warsztatu naukowego.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska pani mgr Marzeny Marchaj stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i w pełni spełnia wymogi ustawy z dnia

14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki" (Dz. U. z 2003 r. nr 65 poz. 595 ze zm. w Dz. U. z 2005r, nr 164, poz. 1365) i wnioskuję do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie pani mgr Marzeny Marchaj do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Osiągnięcia Pani Marzeny Marchaj z nawiązką spełniają wymogi Wydziału Chemii UG i proponuję Radzie Naukowej wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej.

Szczepan Roszak

Szczepan Roszak