

Załącznik 4

Zaprojektowanie i zbadanie metodami chemii kwantowej superatomów do zastosowań jako silne czynniki redoks

dr Celina Sikorska

Gdańsk 2023

Spis treści

1. IMIĘ I NAZWISKO	3
2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE – Z PODANIEM PODMIOTU NADAJĄCEGO STOPIEŃ, ROKU ICH UZYSKANIA ORAZ TYTUŁU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.....	3
3. INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH LUB ARTYSTYCZNYCH ...	4
4. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE (DZ. U. Z 2021 R. POZ 478 Z PÓŹN. ZM.).....	4
4.1 TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO	4
4.2 CYKL PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO	4
4.3 ZNACZENIE NAUKOWE PRZEDSTAWIANEGO OSIĄGNIĘCIA	6
4.4 ZAKRES I CELE BADAŃ	7
4.5 OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W PRACACH PRZESTAWIONYCH W HABILITACJI	9
4.5.1 Przewidywanie stabilności elektronowej superhalogenów na podstawie topologii [H1]	10
4.5.2 Zaprojektowanie superhalogenów zawierających atomy gazów szlachetnych [H2]	14
4.5.3 Zaprojektowanie superhalogenów zawierających alternatywne ligandy [H3]	16
4.5.4 Wielocentrowe superhalogeny i mieszane ligandy [H4, H5].....	17
4.5.5 Zaprojektowane superhalogeny jako silne utleniacze [H5, H6, H7]	19
4.5.6 Superhalogeny jako elektrolity baterii litowych [H8]	22
4.5.7 Superatomy jako elementy budulcowe materiałów [H9].....	24
4.5.8 Superalkalia jako element budulcowe perowskitu [H10]	29
4.5.9 Nowe wielocentrowe układy superalkaliczne [H11]	32
4.5.10 Kryształy molekularne versus superatomowa sieć krystaliczna [H12].....	34
4.6 PODSUMOWANIE -ELEMENTY NOWOŚCI NAUKOWEJ	36
4.7 LITERATURA	37
4.8 PRZYSZŁE KIERUNKI BADAŃ	40
5. INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ, W SZCZEGÓLNOŚCI ZAGRANICZNEJ.....	41
6. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ .	47
6.1 OSIĄGNIĘCIA DYDAKTYCZNE	47
6.2 DZIAŁALNOŚĆ POPULARYZUJĄCA NAUKĘ.....	48
6.3 OSIĄGNIĘCIA ORGANIZACYJNE.....	48

1. Imię i nazwisko

Celina Sikorska

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

Stopień/ tytuł zawodowy	Uczelnia, Wydział	Specjalność	Data uzyskania
Doktor nauk chemicznych (doktorat z wyróżnieniem)	Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii	Chemia teoretyczna	05.06.2012
<p><u>Tytuł rozprawy doktorskiej:</u> <i>Stabilność wybranych połączeń boru i glinu indukowana elektronoakceptorowymi właściwościami BX_4 i AlX_4 ($X=F, Cl$)</i></p> <p><u>Promotor:</u> Prof. dr hab. Piotr Skurski</p> <p><u>Recenzenci:</u> Dr hab. Jerzy Karpiuk (Instytut Chemii Fizycznej PAN) Prof. dr hab. Janusz Rak (Uniwersytet Gdański)</p>			
magister (studia ukończone z pierwszą lokatą)	Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii	chemioinformatyka	05.06.2008
<p><u>Tytuł pracy magisterskiej:</u> <i>Aniony superhalogenowe AlX_4^- and BX_4^- ($X=F, Cl, Br$)</i></p> <p><u>Promotor:</u> Prof. dr hab. Piotr Skurski</p> <p><u>Recenzent:</u> Prof. dr hab. Jerzy Ciarkowski (Uniwersytet Gdański)</p>			

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

Okres zatrudnienia	Kraj	Miejsce zatrudnienia	Stanowisko
01-03-2023 – obecnie	Polska	Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii	Adiunkt
01-03-2023 – obecnie	Nowa Zelandia	University of Auckland, Department of Physics	Honorary academic (adiunkt bez wygrozdzenia)
01-02-2019 – 28-02-2023	Nowa Zelandia	University of Auckland, Department of Physics	Pracownik naukowy
15-03-2014 – 30-04-2019	Polska	Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii	Adiunkt
01-11-2012 – 31-03-2013	Polska	Uniwersytet Gdański, Instytut Ochrony Środowiska i Zdrowia Człowieka	Staż podoktorski

09-03-2013 – 07-03-2014 – przerwa w pracy naukowej związana z przebywaniem na urlopie macierzyńskim


4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz. U. z 2021 r. poz 478 z późn. zm.)

Osiągnięcie naukowe stanowi cykl 12 powiązanych tematycznie publikacji, traktujących o zaprojektowaniu wieloatomowych układów molekularnych o silnych właściwościach elektronoakceptorowych (superhalogeny) lub elektronodonorowych (superalkalia) oraz możliwości zastosowania w chemii materiałowej. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego zostały wymienione w punkcie 4.2 i opisane tematycznie w punkcie 4.3.

4.1 TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

Zaprojektowanie i zbadanie metodami chemii kwantowej superatomów do zastosowań jako silne czynniki redoks

4.2 CYKL PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

[H1] Sikorska, C.  (2015). Toward predicting vertical detachment energies for superhalogen anions exclusively from 2-D structures. *Chemical Physics Letters*, 625, 157-163.

DOI: [10.1016/j.cplett.2015.03.002](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.03.002)

IF₂₀₂₁= 2.8

IF_{5-letni}=2.3

MEiN=70

Liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: 4

- [H2] Sikorska, C. ✉ (2016). Are noble gas molecules able to exhibit a superhalogen nature? *RSC Advances*, 6, 103418-103427. DOI:[10.1039/c6ra21933k](https://doi.org/10.1039/c6ra21933k)
IF₂₀₂₂= 3.9 IF_{5-letni}=3.9 MEiN=100 Liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: 11
- [H3] Sikorska, C. ✉ (2015). Utilizing fluoroxyl groups as ligands in superhalogen anions: an *ab initio* study of the M(OF)_{k+1}⁻ systems (M = Li, Na, K, Be, Mg, Ca, B, Al). *Chemical Physics Letters*, 638, 179-186. DOI:[10.1016/j.cplett.2015.08.043](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.08.043)
IF₂₀₂₂= 2.8 IF_{5-letni}=2.3 MEiN=70 Liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: 8
- [H4] Sikorska, C. ✉ (2019). Magnesium-based oxyfluoride superatoms: design, structure, and electronic properties. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 59, 2175-2189. DOI:[10.1021/acs.jcim.9b00083](https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00083)
IF= 5.6 IF_{5-letni}=5.9 MEiN=100 Liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: 1
- [H5] Sikorska, C. ✉ (2018). Mg₃F₇: a superhalogen with potential for new nanomaterials design. *International Journal of Quantum Chemistry*, 118, e25728. DOI:[10.1002/qua.25728](https://doi.org/10.1002/qua.25728)
IF₂₀₂₂= 2.2 IF_{5-letni}=2.0 MEiN=70 Liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: 9
- [H6] Sikorska, C. ✉ (2016). When a nanoparticle meets a superhalogen: a case study with C₆₀ fullerene. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 18, 18739-18749. DOI:[10.1039/c6cp00380j](https://doi.org/10.1039/c6cp00380j)
IF₂₀₂₂= 3.3 IF_{5-letni}=3.3 MEiN=100 Liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: 12
- [H7] Sikorska, C. ✉ (2018). Oxidizing metal oxides with polynuclear superhalogen: an *ab initio* study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122, 7328-7338. DOI:[10.1021/acs.jpca.8b05095](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b05095)
IF= 2.9 IF_{5-letni}=2.5 MEiN=100 Liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: 4
- [H8] Sikorska, C. ✉ (2019). Magnesium-based clusters as building blocks of electrolytes in lithium-ion batteries. *Chemphyschem: a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 20, 2236-2246. DOI:[10.1002/cphc.201900318](https://doi.org/10.1002/cphc.201900318)
IF₂₀₂₁= 3.5 IF_{5-letni}=3.0 MEiN=100 Liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: 4
- [H9] Sikorska, C. ✉, & Gaston, N. (2020). Modified Lennard-Jones potentials for nanoscale atoms. *Journal of Computational Chemistry*, 41, 1985-2000. DOI:[10.1002/jcc.26368](https://doi.org/10.1002/jcc.26368)
IF₂₀₂₁= 3.0 IF_{5-letni}=3.3 MEiN=100 Liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: 3
- [H10] Sikorska, C. ✉, & Gaston, N. (2021). Bimetallic superalkali substitution in the CsPbBr₃ perovskite: Pseudocubic phases and tunable bandgap. *The Journal of Chemical Physics*, 155, 174307. DOI:[10.1063/5.0067708](https://doi.org/10.1063/5.0067708)
IF₂₀₂₂= 4.4 IF_{5-letni}=3.5 MEiN=100 Liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: 4
- [H11] Sikorska, C. ✉, & Gaston, N. (2020). N₄Mg₆M (M = Li, Na, K) superalkalis for CO₂ activation. *The Journal of Chemical Physics*, 153, 144301. DOI:[10.1063/5.0025545](https://doi.org/10.1063/5.0025545)
IF₂₀₂₂= 4.4 IF_{5-letni}=3.5 MEiN=100 Liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: 12
- [H12] Sikorska, C. ✉, & Gaston, N. (2022). Molecular crystals vs. superatomic lattice: a case study with superalkali-superhalogen compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 24, 8763-8774. DOI:[10.1039/d1cp05761h](https://doi.org/10.1039/d1cp05761h)
IF₂₀₂₂= 3.3 IF_{5-letni}=3.3 MEiN=100 Liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: 2

✉ autor korespondencyjny

4.3 ZNACZENIE NAUKOWE PRZEDSTAWIANEGO OSIĄGNIĘCIA

Superatom to grupa atomów, która zachowuje się jak pojedynczy atom.¹⁻³ Właściwości superatomu można precyzyjnie kontrolować, dodając, zastępując lub usuwając pojedynczy atom w superatomie. Dwie główne klasy superatomów to superalkalia i superhalogeny. Superalkalia naśladują właściwości chemiczne litowców, natomiast superhalogeny – halogenowców. Przykładami układów superalkalicznych są FLi_2 ,⁴ OLi_3 ,⁵ and SiLi_5 ,⁶ a superhalogeny reprezentują LiF_2 ,⁷ MgCl_3 ,⁸ AlCl_4 .⁹ Superalkalium/superhalogen ma o jeden elektron więcej/mniej niż potrzebne jest do zamknięcia powłoki elektronowej i spełnienia reguły oktetu elektronowego. W rezultacie, energie jonizacji (IE) superalkaliów są niższe niż IE atomów metali alkalicznych (<3.89 eV dla atomu cezu), natomiast powinowactwo elektronowe (EA) superhalogenów jest większe od EA halogenowców (>3.61 eV dla atomu chloru). Dlatego superalkalia mogą pełnić rolę reduktora reakcji chemicznych,^{10,11} a superhalogeny mają właściwości utleniające.^{12,13}

W roku 1981 przewidziano istnienie układów superhalogenowych dzięki rozważaniom teoretycznym i zaproponowano prostą formułę chemiczną, MX_{k+1} , opisującą jedną z klas superhalogenów (czyli obojętnych układów molekularnych tworzących silnie związane aniony).¹⁴ We wzorze tym atom centralny **M** jest metalem (grupy głównej lub pobocznej), **X** – fluorowcem, natomiast **k** oznacza maksymalną wartościowość atomu **M**. Od początku lat 80. ubiegłego wieku wiele anionów zostało zidentyfikowanych w fazie skondensowanej i gazowej, takich jak BF_4^- , AlCl_4^- , SiCl_5^- czy AsF_6^- .¹⁴⁻¹⁷ Aniony superhalogenowe charakteryzują się bardzo dużymi wartościami wertykalnej energii odrywania elektronu (ang. *vertical electron detachment energy*, VDE) ze względu na delokalizację nadmiarowego ładunku ujemnego pomiędzy elektroujemne ligandy w zamkniętopowłokowym, naładowanym ujemnie indywiduum.^{7,9,17-22} W roku 1999, grupa Wanga zarejestrowała po raz pierwszy widma fotoelektronowe układów MX_2^- (gdzie $\text{M} = \text{Li, Na}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$), potwierdzając wyniki uzyskane wcześniej dla tych samych układów przez Boldyreva i Simonsa na drodze obliczeń *ab initio*.¹⁶ Identyfikacja eksperymentalna anionów superhalogenowych przyczyniła się do zwiększenia ilości badań nad tą klasą indywiduów chemicznych. Przykładem są prace dotyczące anionów superhalogenowych metali przejściowych MCl_4^- ($\text{M} = \text{Sc, Y, La}$)²³, anionów angażujących tlen w roli ligandów BO_2^- ²⁴, oraz układy wielocentrowe takie jak $[\text{Na}_x\text{Cl}_{x+1}]^-$ ($x=1-4$).²⁵

Reduktory pełnią istotną rolę w chemii. Silne reduktory mają niską energię jonizacji. W układzie okresowym pierwiastków chemicznych najniższą energię jonizacji mają metale alkaliczne (3,89–5,39 eV). Superalkalia mają niższą energię aktywacji niż atomy metali alkalicznych. W roku 1982, Gutsev i Boldyrev zaproponowali wzór ML_{k+1} opisujący jedną z klas związków superalkalicznych, gdzie **M** oznacza **k**-walencyjny elektroujemny atom centralny otoczony **k+1** atomami metali alkalicznych (**L**).²⁶ Układ ML_{k+1} ma dużą skłonność do odłączenia jednego elektronu walencyjnego z utworzeniem wysoce stabilnego kationu ML_{k+1}^+ . Istnienie układów superalkalicznych OL_3 ($\text{L} = \text{Li, Na, K}$), ML_2 ($\text{M} = \text{F, Cl, Br, I}$; $\text{L} = \text{Li, Na, K}$), SLi_3 , Li_3F_2 , Li_2CN , i Na_2CN zostało potwierdzone eksperymentalnie.²⁷ W ciągu ostatnich 40 lat, zakres badań nad tą klasą związków został rozszerzony m.in. o dwucentrowe superalkalia ($\text{M}_2\text{L}_{2k+1}$)^{28,29}, układy wielocentrowe (YL_{k+1} , gdzie **k** oznacza walencyjność grupy anionowej lub klastra) posiadające różne grupy wieloatomowe (**Y**)^{30,31} w roli rdzenia centralnego otoczonego elektrodanymi atomami (**L**). Ostatnio, badania dotyczące układów superalkalicznych ukierunkowane są na projektowanie alternatywnych superalkaliów takich jak niemetaliczne kationy³², aromatyczne superalkalia³³, jony Zintala (P_7^{3-}) otoczone organicznymi ligandami (takimi jak CH_3 , CH_2CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)³⁴, przeprowadzono również badania dla układów, w których atom boru pełni rolę atomu centralnego.³⁵ Pomimo rozwoju w dziedzinie molekuł superalkalicznych, wskazane jest projektowanie nowych superalkaliów o możliwie niskiej energii jonizacji.

Projektowanie nowych superhalogenów/superalkaliów ma na celu dostarczenie wiedzy na temat możliwości zastosowania tych cząsteczek w reakcjach redoks w roli utleniaczy/reduktorów związków

chemicznych oraz ich roli jako elementów budulcowych materiałów chemicznych. Niska energia jonizacji superalkaliów czyni je kandydatami na katalizatory procesu konwersji dwutlenku węgla w paliwa lub inne związki chemiczne. Duże powinowactwo elektronowe superhalogenów czyni je silnymi utleniaczami zdolnymi to wiązania i usuwania toksycznych związków ze środowiska. **Zastosowanie superatomów do budowy materiałów powstałych z połączenia klastrów atomów** (ang. *cluster-assembled materials*) stwarza możliwość **uzyskania właściwości materiałów zbudowanych z atomów** (takich jak przewodnictwo czy potencjał katalityczny) jednocześnie mając większą elastyczność w osiągnięciu wyższej wydajności. Superatomy mogą być zamiennikami atomów jako cegiełki budulcowe, ponieważ mogą mieć naśladować funkcje atomów (włączając aktywność redoks). Ponadto, na Ziemi **istnieje mniej niż sto naturalnie** występujących stabilnych **pierwiastków** chemicznych, podczas gdy **różnorodność superatomów jest niemalże nieskończona**. Materiały zbudowane z superatomów stanowią obietnicę możliwości dużej regulacji (ang. *tunning*), atomowej precyzji i ściśle określonej architektury krystalicznej. Wiedza uzyskana w ramach niniejszego osiągnięcia naukowego pozwoli eksperymentalistom na stworzenie nowych materiałów do zastosowania w dziedzinach takich jak energia i zmiany klimatu.

4.4 ZAKRES I CELE BADAŃ

Przedmiotem badań ujętych w moim wniosku habilitacyjnym są związki chemiczne wykazujące ekstremalne właściwości fizykochemiczne, związane z procesami przyłączania i odrywania elektronu – duże powinowactwa elektronowe (EA) oraz niewielkie energie jonizacji (IE). Praca obejmuje problematykę zarówno projektowania takich związków, dokładnego oszacowywania energii wiązania nadmiarowego elektronu i energii jonizacji oraz oceny ich możliwości aplikacyjnych. Wszystkie zagadnienia rozwiązane zostały przy użyciu metod obliczeniowych chemii kwantowej typu *ab initio*.

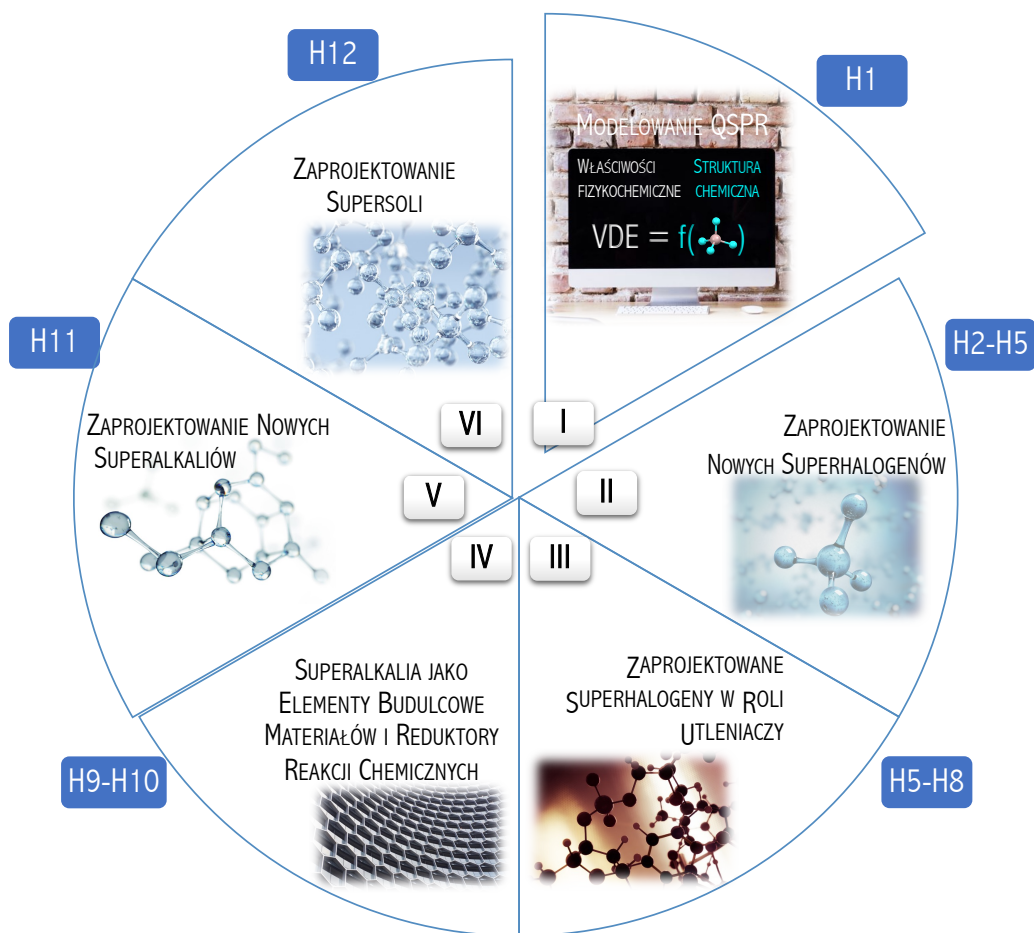
Pomimo iż układy superatomowe (superalkalia i superhalogeny) od lat 80. ubiegłego wieku wzbudzają szerokie zainteresowanie w chemii a od niedawna znajdują zastosowanie w chemii materiałowej, to wciąż jednak istnieją pewne niezidentyfikowane dotąd w literaturze zagadnienia dotyczące tych naśladowujących atomy pierwiastków związków chemicznych. Wśród najważniejszych wyzwań związanych z projektowaniem nowych substancji chemicznych o użytecznych, w ujęciu aplikacyjnym, właściwościach fizycznych, chemicznych wymienić należy te związane z stabilnością (geometryczną, termodynamiczną i elektronową) projektowanych molekuł, a także złożonością relacji struktura elektronowa – właściwości fizykochemiczne. W przypadku wieloatomowych układów molekularnych, duża liczebność atomów w cząsteczce implikuje trudności w przeprowadzeniu rzetelnej oceny stabilności w oparciu o wysokoskorelowane obliczenia kwantowo-mechaniczne. Silną motywacją do prowadzenia dokładnych obliczeń kwantowo-mechanicznych do projektowania nowych superatomów jest ich zdolność do tworzenia nowych materiałów, które będą tańszymi i skuteczniejszymi katalizatorami w procesach chemicznych. Pallad, który jest katalizatorem w silnikach odrzutowych kosztuje 400 PLN za gram. Tlenek cyrkonu, który może go zastąpić, kosztuje 0,08 PLN za gram. Tlenek cyrkonu, będący izoelektronowym z palladem, jest zatem 5000 razy tańszy od palladu. Dlatego **projektowanie związków chemicznych, które naśladowają właściwości innych pierwiastków** stwarza możliwość **projektowania nowych materiałów o pożądanym z przemysłowego punktu widzenia właściwościami**.

Zdefiniowane powyżej wyzwania oraz unikatowa charakterystyka superatomów naśladowujących atomy litowców (superalkalia) i halogenowców (superhalogeny) pozwoliły mi wyznaczyć sześć kluczowych obszarów tematycznych stanowiących odzwierciedlenie celów i zakresu badań przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy habilitacyjnej. Były to:

- I. Opracowanie metodyki przewidywania powinowactwa elektronowego superhalogenów z wykorzystaniem modelowania ilościowej zależności struktura - stabilność elektronowa anionów superhalogenowych;
- II. Zaprojektowanie nowych alternatywnych superhalogenów o dużym powinowactwie elektronowym;
- III. Ocena możliwości zastosowania zaprojektowanych superhalogenów jako utleniaczy w reakcjach chemicznych;
- IV. Ocena możliwości zastosowania superalkaliów jako elementów budulcowych materiałów oraz czynników redukujących;
- V. Zaprojektowanie związków o niskich potencjałach jonizacji (superalkaliów);
- VI. Ocena możliwości tworzenia stabilnych struktur krystalicznych zbudowanych z kationów superalkalicznych i anionów superhalogenowych

Na szczególne podkreślenie zasługuje fakt, że wyodrębnione obszary tematyczne nie tylko nie są rozłączne, ale wzajemnie się przenikają, a nawet uzupełniają, dzięki czemu oferują możliwość kompleksowego spojrzenia na temat elektronoakceptorowych właściwości superatomów oraz zrównoważonego projektowania nowych materiałów funkcjonalnych w oparciu o superatomy jako elementy budulcowe stanowiące alternatywę dla drogich lub niedostępnych pierwiastków chemicznych (takich jak metale szlachetne).

Uzyskane wyniki, które zostały przedstawione w postaci cyklu 12 powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w latach 2015-2022 są efektem realizacji badań przeprowadzonych podczas **czteroletniego stażu podoktorskiego** na *University of Auckland* (Nowa Zelandia) oraz dwóch **grantów badawczych**, których byłam **kierownikiem** (SONATA 4 i IUVENTUS PLUS). Schemat organizacyjny prac stanowiących osiągnięcie naukowe przedstawia *Rys. 1*.



Rys. 1 Schemat prac [H1-H12] stanowiących osiągnięcia naukowe.

4.5 OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W PRACACH PRZESTAWIONYCH W HABILITACJI

Niniejszy komentarz stanowi zwięzłą charakterystykę osiągnięcia naukowego. Pełne omówienie uzyskanych wyników (w tym dane liczbowe, tabele, rysunki, równania) i opis stosowanej metodologii zawarte są w załączonych publikacjach **H1–H12**. Wszystkie zawarte w komentarzu odniesienia do rysunków, równań bądź tabel zamieszczonych w pracach **H1–H12** oznaczałam stosując następujący klucz: **HX.Tab/Fig/EqY**, gdzie **X** oznacza numer artykułu; Tab, Fig, Eq – odpowiednio tabelę, rysunek lub równanie o numerze **Y** (na przykład zapis **H5.Tab1** oznacza tabelę nr 1 w publikacji **H5**).

4.5.1 PRZEWIDYWANIE STABILNOŚCI ELEKTRONOWEJ SUPERHALOGENÓW NA PODSTAWIE TOPOLOGII [H1]

Pierwszym etapem mojego osiągnięcia naukowego było zbadanie zależności właściwości (powinowactwa elektronowego) superhalogenów od ich struktury i składu. W tym celu zastosowałam modelowanie ilościowej zależności pomiędzy strukturą chemiczną a właściwością fizykochemiczną (ang. *quantitative structure-property relationship*, QSPR). Podejście QSPR matematycznie łączy właściwości fizykochemiczne ze strukturą cząsteczki (Rys. 2). Deskryptory są wielkościami które reprezentują cechy molekuł i pomagają w ustaleniu zależności matematycznej. Użyteczność modelowania QSPR została potwierdzona dla wielu cząsteczek chemicznych (takich jak nanocząstki).³⁶⁻³⁹

W pracy [H1] sprawdziłam użyteczność podejścia QSPR, aby zaproponować efektywną metodę do przewidywania energii wiązania nadmiarowego elektronu przez superhalogeny.

Opracowałam model QSPR wiążący strukturę chemiczną superhalogenów z wertykalną energią odrywania elektronu (ang. *vertical electron detachment energy*, VDE) dla anionów superhalogenowych MX_4^- (M = B, Al; X = F, Cl, Br). Zastosowana metodologia została schematycznie przedstawiona na Rys. 2 i obejmuje: (i) zebranie zestawu danych (tj. wartości VDE dla anionów MX_4^-); (ii) obliczenie deskryptorów molekularnych dla wszystkich badanych anionów; (iii) podział cząsteczek na zbiór testowy i walidacyjny; (iv) opracowanie modelu QSPR; (v) walidacja wewnętrzna i zewnętrzna modelu z wykorzystaniem odpowiednio związków z zbioru testowego i walidacyjnego.

W pracy [H1] użyłam algorytmu genetycznego w połączeniu z techniką wielokrotnej regresji liniowej do wyboru deskryptorów i opracowania modelu QSPR. Opierając się na ewolucyjnej metodzie krzyżowania i mutacji, wybrałam optymalny zestaw deskryptorów pozwalających na wyjaśnienie różnic w stabilności elektronowej anionów ze zbioru uczącego. Najlepszy model QSPR przedstawia Rów. 1:

$$\text{VDE} = 4,875(\pm 0,101) + 4,287(\pm 0,166) \cdot \text{SpMax4_Bh}(s) + 1,708(\pm 0,157) \cdot \text{ATS1m} \quad \text{Rów. 1}$$

N = 20 R² = 0,975 Q²_{CV} = 0,968 Q²_{EXT} = 0,960

RMSE_C = 0,146 RMSE_{CV} = 0,167 RMSE_{EXT} = 0,190

Deskryptory (SpMax4_Bh(s), ATS1m) zależą od topologii i zostaną omówione w dalszej części osiągnięcia (Rów. 2-4). Wartości współczynnika determinacji modelu (R²=0,975), współczynnika walidacji krzyżowej (Q²_{CV}=0,968), współczynnika walidacji zewnętrznej (Q²_{EXT}=0,960) mają wartości bliskie jedności, a odpowiadające im średnie kwadratowe błędy kalibracji (RMSE_C), walidacji krzyżowej (RMSE_{CV}) i walidacji zewnętrznej (RMSE_{EXT}) mają jednocześnie małe i zbliżone wartości (0,146-0,190). Dobry model QSAR, tzn. dobrze dopasowany, stabilny oraz posiadający duże zdolności prognostyczne, powinien charakteryzować się jednocześnie możliwie bliskimi jedności wartościami współczynnika determinacji modelu (R²) oraz współczynników walidacji wewnętrznej i zewnętrznej (Q²_{CV} i Q²_{EXT}). Obliczone wartości statystyczne

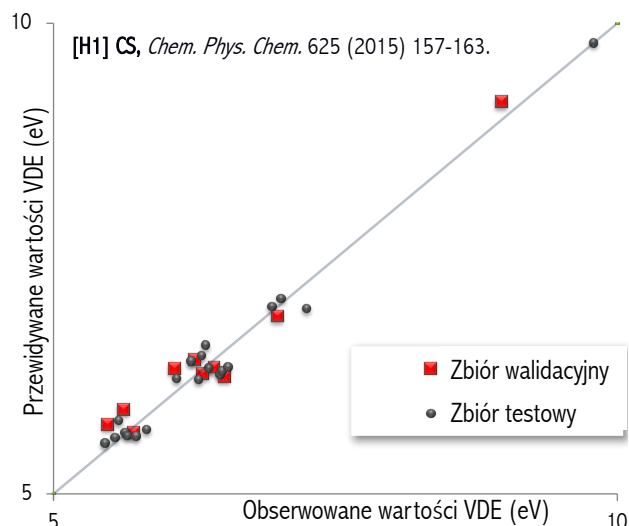


Rys. 2 Idea modelowania QSPR.

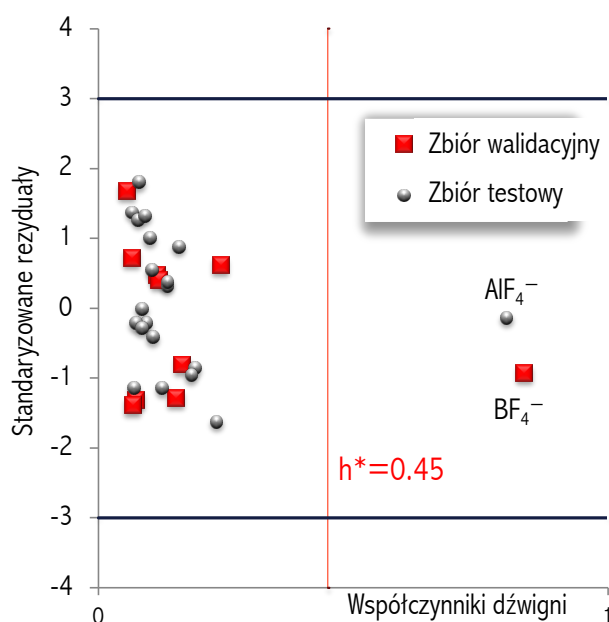
potwierdzają dobrą jakość dopasowania modelu, stabilność i zdolności prognostyczne modelu. Wartości VDE przewidziane modelem QSPR wykazują wysoką zgodność z wartościami literaturowymi, co zostało przedstawione na Rys. 3.

W pracy [H1] zweryfikowałam dziedzinę opracowanego modelu QSPR w oparciu o wykres Williamsa.⁴⁰ Na wykresie Williamsa (Rys. 4) zestawiałam wartości współczynników dźwigni dla związków ze zbioru uczącego (szare kółka) i testowego (czerwone kwadraty) z wartościami standaryzowanych odchyleń z obydwu zbiorów. Większość standaryzowanych odchyleń należących do obu zbiorów (uczącego i testowego), zawiera się w granicach wyznaczanych przez trzykrotność odchylenia standardowego ($\pm 3s$) z jednej strony, zaś z drugiej – przez krytyczną wartość współczynnika dźwigni ($h^*=0.45$, czerwona linia na Rys. 4). Tym samym uzyskane wyniki dowodzą wiarygodności przewidywań dla molekuł strukturalnie podobnych do zbioru uczącego, dla których wartości współczynnika dźwigni (h) są mniejsze od wartości krytycznej h^* . Na wykresie Williamsa, jeden związek ze zbioru testowego (AlF_4^-) znajduje się poza granicami optymalnej przestrzeni predykcyjnej modelu. Z uwagi na małą wartość odchylenia (0.010), ten punkt odbiegający można uznać za punkt stabilizujący, który zwiększa precyzję modelu QSPR.⁴¹ Innymi słowy, jeżeli współczynniki dźwigni (h_i) są większe od wartości krytycznej h^* i jednocześnie mają małe wartości odchyleń, takie cząsteczki określa się w literaturze³⁷ mianem punktów o korzystnym wpływie (ang. *good influence points*), które stabilizują model i czynią go bardziej precyzyjnym.

Najważniejszą zaletą opracowanego modelu QSPR jest możliwość przewidywania powinowactwa elektronowego superhalogenów na podstawie topologii. Deskryptory topologiczne są wartościami, które można obliczyć na podstawie reprezentacji cząsteczki w postaci grafu, z wierzchołkami w postaci atomów i krawędziami w postaci wiązań kowalencyjnych. Deskryptory topologiczne nie wymagają znajomości współrzędnych atomów w cząsteczce i są odpowiednie do badania cząsteczek bez konieczności optymalizacji ich struktur chemicznych. Deskryptor SpMax4_Bh został wyznaczony na podstawie macierzy Burdena, $\text{Bh}(I)$. Macierze Burdena są rozszerzonymi macierzami sąsiedztwa uwzględniającymi heteroatomy i wielokrotność wiązań chemicznych zgodnie z Rów. 2:



Rys. 3 Zależność pomiędzy obserwowanymi a przewidywanymi wartościami VDE (w eV) dla anionów MX_4^- .



[H1] CS, *Chem. Phys. Lett.* 625 (2015) 157-163.

Rys. 4 Dziedzina modelu wyznaczona w oparciu o wykres Williamsa.

$$[Bh(I)]_{ij} = \begin{cases} \sqrt{\pi_{ij}^*} & \text{if } (i,j) \in E(G) \\ I_i & \text{if } i = j \\ 0.001 & \text{if } (i,j) \notin E(G) \end{cases} \quad \text{Rów. 2}$$

Wartości na przekątnej opisują wewnętrzny stan atomów (ang. *intrinsic state of atoms, I-state*), natomiast pozostałe elementy macierzy (odpowiadające parom atomów połączonych wiązaniem chemicznym) są równe pierwiastkom kwadratowym rzędu wiązań π^* (np. równe jedności dla wiązań pojedynczych), pozostałe elementy macierzy (odpowiadające parom atomów niepołączonych wiązaniem chemicznym) są równe 0.001.⁴² Deskryptor SpMax4_Bh(s) jest czwartą w kolejności najwyższą wartością macierzy ważonej przez stan wewnętrzny atomów, I-state. Wartość wewnętrzna (I-state) i-tego atomu została wyznaczona z Rów. 3:

$$I_i = \frac{\left(\frac{2}{n_i}\right)^2 \delta_i^v + 1}{\delta_i} \quad \text{Rów. 3}$$

gdzie n_i jest główną liczbą kwantową ostatniej powłoki elektronowej, δ_i^v jest liczbą elektronów walencyjnych, a δ_i jest liczbą elektronów sigma i-tego atomu w cząsteczce.

Deskryptor SpMax4_Bh(s) silnie zależy od rodzaju ligandów w układzie superhalogenowym. Głównym czynnikiem determinującym różnice pomiędzy stanami wewnętrznymi fluorowców jest główna liczba kwantowa ostatniej powłoki elektronowej (n_i , Rów. 3). Istnieje silna zależność pomiędzy powinowactwem elektronowym superhalogenu a charakterystyką orbitali zaangażowanych w przyłączanie nadmiarowego elektronu. Główna liczba kwantowa określa energię i rozmiar orbitala (tj., odległość od jądra do pikę na wykresie radialnego rozkładu gęstości prawdopodobieństwa). Wraz ze wzrostem głównej liczby kwantowej wzrasta rozmiar orbitala i elektron spędza więcej czasu z dala od jądra. Wraz ze wzrostem głównej liczby kwantowej wzrasta również energia potencjalna elektronu i jest on słabiej związany z jądrem. Dlatego użycie ligandów o wyższej głównej liczbie kwantowej powoduje spadek wartości powinowactwa elektronowego wynikowego układu superhalogenowego.

Drugim deskryptorem opracowanego modelu QSPR jest deskryptor autokorelacji struktury topologicznej (ATS, ang. *autocorrelation of topological structure*).⁴³ Deskryptor ATS jest miarą prawdopodobieństwa znalezienia obiektów o określonych właściwościach w oznaczonej odległości pomiędzy atomami. Odległość międzyatomowa zdefiniowana jest jako liczba wiązań pomiędzy rozważanymi atomami (odległość topologiczna, tj. długość (liczba wiązań chemicznych) najkrótszej ścieżki pomiędzy parą atomów). Deskryptor ATS1m jest ważony na podstawie mas atomowych pary atomów połączonych wiązaniem chemicznym (tj. pary atomów, dla których odległość topologiczna jest równa 1). Wartość ATS1m uzyskałam poprzez zsumowanie wszystkich iloczynów $m_i \times m_j$ dla wszystkich par atomów i oraz j dla których odległość topologiczna jest równa jedności (tj. par atomów związanych wiązaniem chemicznym), Rów. 4:

$$ATS1m = \sum_{i=1}^{nAT-1} \sum_{j=i+1}^{nAT} m_i m_j \delta_{ij} \quad \text{Rów. 4}$$

gdzie nAT jest liczbą atomów w cząsteczce, natomiast δ_{ij} jest równe jedności dla pary atomów i oraz j połączonych wiązaniem chemicznym; w przeciwnym wypadku zero.

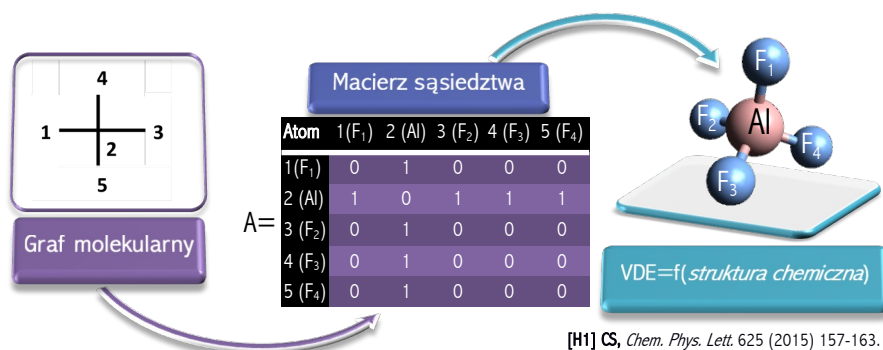
Wartość deskryptora ATS1m (Rów. 4) zależy od masy atomowej. Różne atomy centralne i ligandy wpływają na wartość wiązania nadmiarowego elektronu w anionie superhalogenowym. Przykładem są układy BX_4^- i AlX_4^- , gdzie zastąpienie atomu boru atomem glinu prowadzi do wzrostu energii wiązania nadmiarowego elektronu (VDE) z 6,218 eV (BCl_4^-) do 7,016 eV ($AlCl_4^-$). Taką samą zależność zaobserwowałam dla anionów BF_3Cl^- (VDE=6,428 eV) i AlF_3Cl^- (VDE=7,245 eV), jak również dla anionów

BF_2Cl_2^- (VDE=6,089 eV) i $\text{AlF}_2\text{Cl}_2^-$ (VDE=6,990 eV).⁴⁰ Dla każdej pary $\text{BX}_4^-/\text{AlX}_4^-$ (X = F, Cl, Br), wzrostowi wartości VDE towarzyszy wzrost masy atomowej atomu centralnego. W szczególności, atom boru (o masie atomowej równej 9 a.u.) jako atom centralny zapewnia znacznie mniejsze wartości VDE w porównaniu do układów, w których atomem centralnym jest aluminium (o masie atomowej równej 27 a.u.). Powyższa obserwacja jest zgodna z zmianami wartości ATS1m, które zostały zebrane w tabeli [H1.Tab 1]. Rozważając wpływ liganda na wartość VDE anionu superhalogenowego, w szeregu $\text{BF}_4^- / \text{BCl}_4^- / \text{BBr}_4^-$ i $\text{AlF}_4^- / \text{AlCl}_4^- / \text{AlBr}_4^-$, wartości VDE maleją odpowiednio od 8,975 do 5,625 eV oraz od 9,789 do 6,346 eV.⁹ Znaczący spadek wartości VDE spowodowany jest wprowadzeniem czterech atomów chloru (MCl_4^-) lub bromu (MBr_4^-) w miejsce czterech atomów fluoru (MF_4^-).

Interpretacja sensu fizycznego użytych w modelu QSPR deskryptorów pozwoliła mi na sformułowanie ogólnego wniosku o możliwości przewidywania stabilności elektronowej anionów MX_4^- (M = B, Al; X = F, Cl, Br) na podstawie masy atomowej atomów tworzących układ superhalogenowy. Najwyższych wartości VDE można się spodziewać dla układów, które jednocześnie zawierają atom centralny o dużej masie atomowej i ligandy o małej masie atomowej. Przykładem jest anion AlF_4^- (VDE=9,789 eV) o najwyższej wartości VDE spośród analizowanych układów, gdzie zastąpienie jednego atomu fluor atomem chloru lub bromu, prowadzące do powstania anionu AlF_3Cl^- (VDE=7,245 eV) lub AlF_3Br^- (VDE=6,519 eV), obniża wartość VDE o odpowiednio 2,544 i 3,270 eV. Oznacza to, że zastąpienie nawet jednego atomu liganda o małej masie atomowej większym ligandem jest wysoce niekorzystne i prowadzi do obniżenia stabilności elektronowej w wynikowym anionie superhalogenowym. Wpływ wprowadzenia różnych (mieszanych) ligandów na stabilność elektronową anionów superhalogenowych zostanie jeszcze szerzej omówiony w pracy [H5].

Opracowany w pracy [H1] model matematyczny pozwala na przewidywanie wartości VDE bezpośrednio z topologii układu molekularnego i jego fizyczna interpretacja jest zgodna z wcześniejszymi obserwacjami dotyczącymi anionów superhalogenowych.^{9,14} W szczególności, opracowany model potwierdza obserwację, iż większymi wartościami energii VDE będą charakteryzowały się układy superhalogenowe posiadające w swojej strukturze ligandy o mniejszej liczbie atomowej (czyli w tym przypadku fluor). W pracy [H1], dowiodłam, że wartość VDE jest ściśle związana z charakterystyką orbitala zaangażowanego w przyłączanie nadmiarowego elektronu. Najwyższą wartość VDE mają układy MF_4^- (M= B, Al) i obserwowana jest redukcja energii VDE anionów o wyższej głównej liczbie kwantowej ostatniej powłoki elektronowej liganda. Ponadto, masa atomowa atomu centralnego (B lub Al w tym przypadku) oraz masa atomowa ligandów są czynnikami determinującymi VDE anionu superhalogenowego.

W pracy [H1], na podstawie dwóch topologicznych deskryptorów, opracowałam model matematyczny do przewidywania stabilności elektronowej anionów superhalogenowych. Deskryptory topologiczne nie zależą od współrzędnych atomów i wyznaczone zostały na podstawie tylko informacji o rodzaju atomów i wiązań chemicznych. Opracowany model matematyczny pozwala na przewidywanie stabilności elektronowej anionów superhalogenowych na podstawie reprezentacji cząsteczki w postaci grafu (z wierzchołkami w postaci



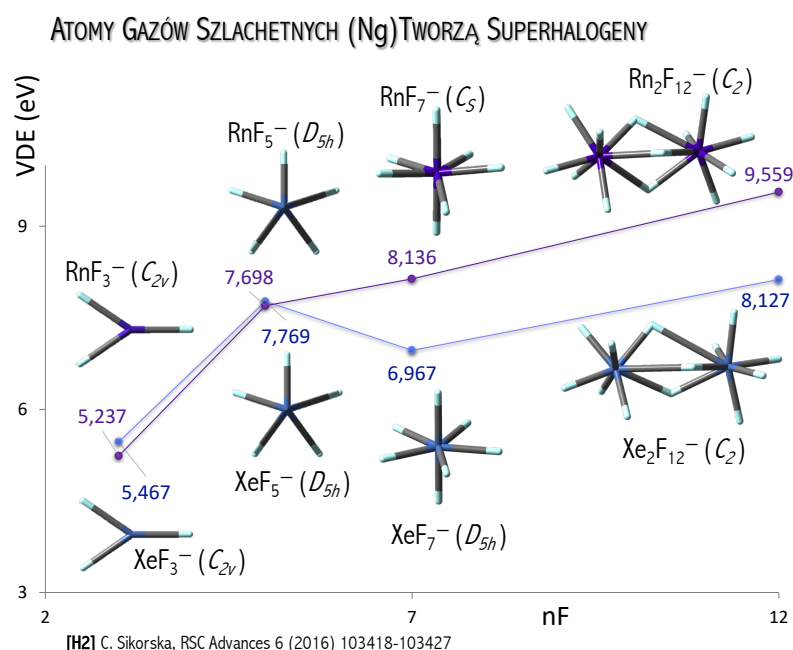
Rys. 5 Przewidywanie VDE anionów superhalogenowych na podstawie topologii.

atomów i krawędziami w postaci wiązań chemicznych, Rys. 5). Zaletą opracowanego podejścia QSPR jest fakt, że wymaga on jedynie wiedzy na temat topologii cząsteczki i nie jest zależne od wyników eksperymentalnych ani od obliczeń kwantowo-mechanicznych. Dlatego opracowany w pracy [H1] model matematyczny pozwala na uzyskanie wiarygodnych przewidywań wartości VDE anionów superhalogenowych w przypadku braku wyników teoretycznych (np. z powodu niewystarczających zasobów obliczeniowych). Ponadto, interpretacja znaczenia fizycznego użytych w modelu deskryptorów pozwala stwierdzić, że właściwościami atomowymi, które w największym stopniu determinują VDE anionu superhalogenowego są (i) masa atomowa atomów tworzących cząsteczkę oraz (ii) główna liczba kwantowa ostatniej powłoki elektronowej liganda. Opracowany model QSPR oraz jego interpretacja przedstawione w pracy [H1] mogą być pomocne przy projektowaniu nowych materiałów o silnych właściwościach elektronoakceptorowych.

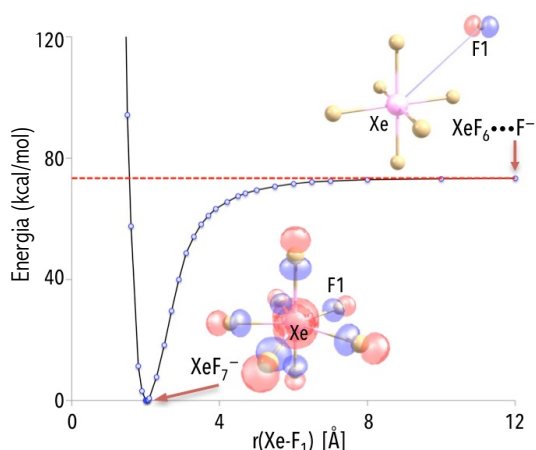
4.5.2 ZAPROJEKTOWANIE SUPERHALOGENÓW ZAWIERAJĄCYCH ATOMY GAZÓW SZLACHETNYCH [H2]

W pracy [H2] zaprojektowałam i zbadałam stabilność połączeń chemicznych angażujących atomy metali szlachetnych (Ng) w roli atomów centralnych anionów superhalogenowych. Na podstawie zbudowanego w pracy [H1] modelu QSPR założyłam, że zastosowanie ligandów fluorkowych (F) zapewni dużą stabilność elektronową wynikowych układów. W pracy [H2], na podstawie obliczeń *ab initio* potwierdziłam stabilność geometryczną, termodynamiczną oraz elektronową zaprojektowanych jedno- NgF_n^- ($n = 3, 5, 7$) oraz dwucentrowych $\text{Ng}_2\text{F}_{13}^-$ ($\text{Ng} = \text{Xe}, \text{Rn}$; Rys. 6) anionów w fazie gazowej.

W pracy [H2] wyjaśniłam mechanizm tworzenia superhalogenu NgF_7 na podstawie analizy zmiany energii jaka towarzyszy reakcji substratów (XeF_6 i F^-) prowadzącej do powstania anionu XeF_7^- . Mechanizm polega na bezpośrednim przyłączeniu anionu fluorkowego do obojętnego XeF_6 . Analiza profilu energetycznego reakcji $\text{XeF}_6 + \text{F}^- \rightarrow \text{XeF}_7^-$ wskazuje, że nadmiarowy ładunek ujemny zlokalizowany jest na atomie fluoru (dla oddalonych od siebie substratów F i XeF_6) z uwagi na wyższe powinowactwo elektronowe fluoru ($\text{EA}=3,401 \text{ eV}$ ²⁸) w porównaniu z XeF_6 . Lokalizacja najwyższego zajętego orbitala (HOMO) potwierdza, że nadmiarowy elektron związany jest z atomem fluoru (patrz Rys. 8) dla oddalonych od siebie substratów (F^- i XeF_6). Część nadmiarowego ładunku ujemnego jest przekazana na pozostałe atomy fluoru, kiedy odległy anion fluorkowy zbliża się do XeF_6 tworząc XeF_7^- . W konsekwencji, nadmiarowy elektron jest równomiernie zdelokalizowany (ze względu na symetrię) pomiędzy wszystkie ligandy F w anionie XeF_7^-



Rys. 6 Zależność wertykalnej energii odrywania elektronu (VDE w eV) anionów $\text{Xe}_n\text{F}_{6n+1}^-$ (niebieskie koła) i $\text{Rn}_n\text{F}_{6n+1}^-$ (fioletowe koła) od liczby atomów fluoru (nF). Wartości VDE wyznaczyłam metodą OVGF w połączeniu z bazą funkcyjną 6-311++G(3df,3pd)+ECPs.

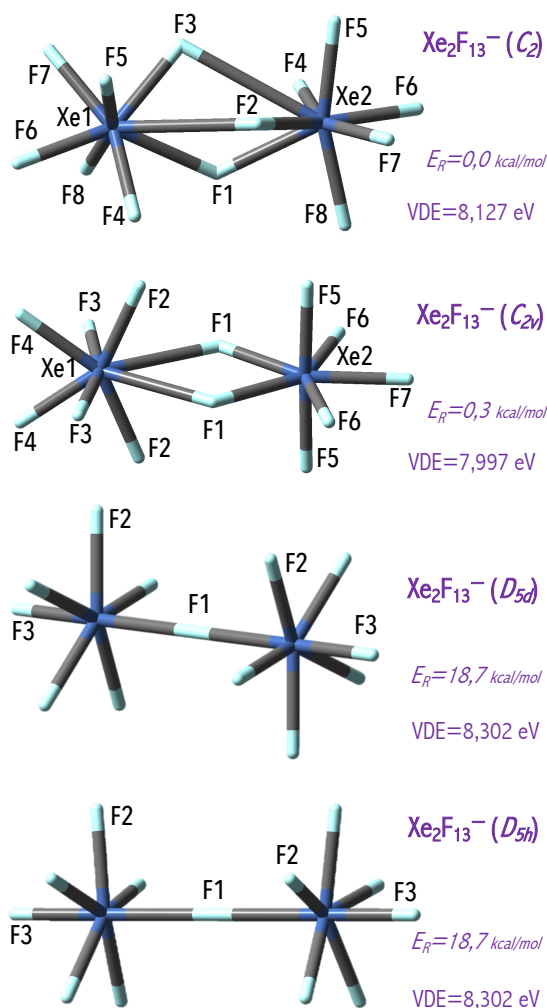


Rys. 8 Profil energetyczny reakcji $\text{XeF}_6 + \text{F}^- \rightarrow \text{XeF}_7^-$ obliczony metodą MP2 w bazie 6-311++G(3df,3pd)+ECP. Asymptota (czerwona linia) odpowiada sumie energii izolowanych substratów [XeF_6 ; F^-] i jest równa 73,4 kcal/mol. Orbital HOMO opisuje nadmiarowy ładunek ujemny w strukturze równowagowej ($r=2,026 \text{ \AA}$) oraz dla $r=12 \text{ \AA}$.

[H2] C. Sikorska, *RSC Advances* 6 (2016) 103418-103427

(patrz struktura równowagowa anionu XeF_7^- , Rys. 8). Energia potencjalna układu płynnie maleje, gdy dodatkowy atom F zbliża się do obojętnego XeF_6 i nie ma bariery energetycznej jaką należałoby pokonać w reakcji tworzenia anionu XeF_7^- . Ponieważ energia izolowanych substratów (XeF_6 i F^-) jest znacznie wyższa (o ok. 73 kcal/mol, Rys. 8) od energii struktury równowagowej anionu XeF_7^- oraz reakcja $\text{XeF}_6 + \text{F}^- \rightarrow \text{XeF}_7^-$ przebiega bezbarierowo, należy się spodziewać, że anion XeF_7^- będzie powstawał spontanicznie w fazie gazowej (jeżeli tylko anion fluorkowy znajdzie się w pobliżu cząsteczki XeF_6).

Oszacowane w pracy [H2] energie wiązania nadmiarowego elektronu w anionach $\text{Ng}_n\text{F}_{6n+1}^-$ ($\text{Ng} = \text{Xe}, \text{Rn}$) przekraczają wartość powinowactwa elektronowego atomu Cl (3,62 eV⁴⁴) i zawierają się przedziale 5,2-9,6 eV. Oszacowane wartości VDE zależą od użytego atomu centralnego i liczby atomów fluoru ($n\text{F}$, Rys. 6). Generalnie większy atom centralny (o wyższej liczbie masowej) zapewnia wyższą wartość VDE wynikowego anionu, co jest zgodne z opracowanym w pracy [H1] modelem matematycznym dla VDE anionu superhalogenowego. Ponadto wzrost liczby silnie elektroujemnych ligandów ($n\text{F}$) prowadzi do wzrostu stabilności elektronowej układów $\text{Rn}_n\text{F}_{6n+1}^-$ z uwagi na stabilizujący efekt delokalizacji nadmiarowego ładunku ujemnego pomiędzy większą liczbę ligandów. W szczególności, zastąpienie anionów jednocentrowych NgF_n^- układami dwucentrowymi $\text{Ng}_2\text{F}_{13}^-$ stwarza naturalną szansę związania większej liczby ligandów bez destabilizowania układu (przez czynniki takie jak silne odpychanie ligand-ligand). Wartość VDE anionu $\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ zależy od struktury geometrycznej i zawiera się w przedziale 7,997–8,302 eV, Rys. 7. Obserwacja ta jest zgodna z moimi późniejszymi badaniami teoretycznymi [H3-H4] wskazującymi, że VDE silnie zależy od struktury geometrycznej anionu superhalogenowego (jeżeli różne struktury są możliwe i stabilne).

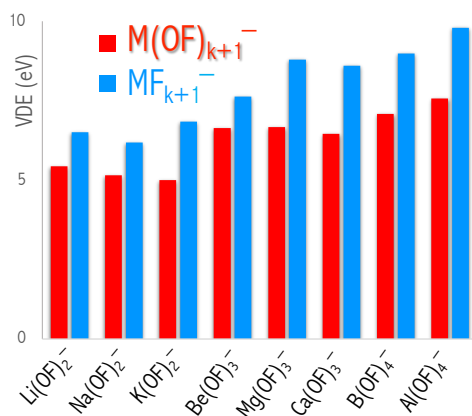


Rys. 7 Struktury równowagowe anionu $\text{Xe}_2\text{F}_{13}^-$ wyznaczone metodą MP2 w bazie 6-311++G(3df,3pd)+ECP. Energie względne (E_R , w kcal/mol) oszacowałam względem minimum globalnego (o symetrii C_2).

4.5.3 ZAPROJEKTOWANIE SUPERHALOGENÓW ZAWIERAJĄCYCH ALTERNATYWNE LIGANDY [H3]

Klasyczne superhalogeny (MX_{k+1}) zbudowane są z atomu centralnego (M) oraz atomów fluorowców (X) pełniących rolę ligandów.¹⁴ Jednakże, zarówno teoretyczne jak i eksperymentalne badania wykazały¹⁸, że obecność atomu metalu czy halogenowców nie jest konieczna, by układ posiadał naturę superhalogenową. Przykładem są zaprojektowane przez mnie aniony superhalogenowe zawierające atomy gazów szlachetnych, [H2]. W moim osiągnięciu habilitacyjnym zaprojektowałam nowe układy superhalogenowe wprowadzając grupy fluoroksyłowe w roli ligandów. Struktury stanowiące minima energetyczne układów $\text{M}(\text{OF})_{k+1}^-$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Al}$) wykazują wysoką symetrię i dużą stabilność elektronową (Rys. 9). Obliczone wartości VDE dla wszystkich anionów $\text{M}(\text{OF})_{k+1}^-$ przekraczają 5 eV, wskazując na ich naturę superhalogenową. Pomimo dużej stabilności elektronowej, aniony $\text{M}(\text{OF})_{k+1}^-$ wydają się być nietrwałe termodynamiczne ze względu na odrywanie anionu MF_{k+1}^- ([H3.Tab1]). Niestabilność termodynamiczna anionów $\text{M}(\text{OF})_{k+1}^-$ może być spowodowana relatywnie dużą energią wiązania nadmiarowego elektronu produktów fragmentacji (tj. anionów MF_{k+1}^-).

W pracy [H3] wykazałam, że elektroujemność ligandów wpływa na stabilność elektronową ligandów i determinuje stabilność termodynamiczną anionów superhalogenowych. Na Rys. 10 przedstawiałam porównanie VDE anionów $\text{M}(\text{OF})_{k+1}^-$ oraz MF_{k+1}^- . Zastąpienie ligandów fluorowych grupami fluoroksyłowymi zawsze prowadzi do zmniejszenia wartości VDE. Oznacza to, że VDE anionu superhalogenowego jest w głównej mierze determinowana przez elektroujemność jego ligandów. Ponadto, przyjmuje się, że w wyniku tzw. efektów kolektywnych (ang. *collective effects*)³⁰, wyższą wartość energii wiązania nadmiarowego elektronu w anionie zapewni relatywnie duża liczba silnie elektroujemnych podstawników. Dlatego zgodnie z intuicją, zastąpienie ligandów fluorkowych ($\text{EA}=3,401$ eV)⁴⁵ przez mniej elektroujemne podstawniki fluoroksyłowe ($\text{EA}=2,272$ eV³¹), prowadzi do spadku wartości VDE w wynikowym anionie (Rys. 10). W szczególności, w seriach $\text{Li}(\text{OF})_2^- / \text{Be}(\text{OF})_3^- / \text{B}(\text{OF})_4^-$ oraz $\text{LiF}_2^- / \text{BeF}_3^- / \text{BF}_4^-$, VDE wzrasta odpowiednio od 5,436 do 7,079 eV oraz od 6,510 do 8,975 eV^{9,46}, patrz Rys. 10. Pozwala to wnioskować, że znaczenie elektroujemności ligandów i efektów kolektywnych jest dominujące i przekłada się w prosty sposób na stabilność elektronową układu.



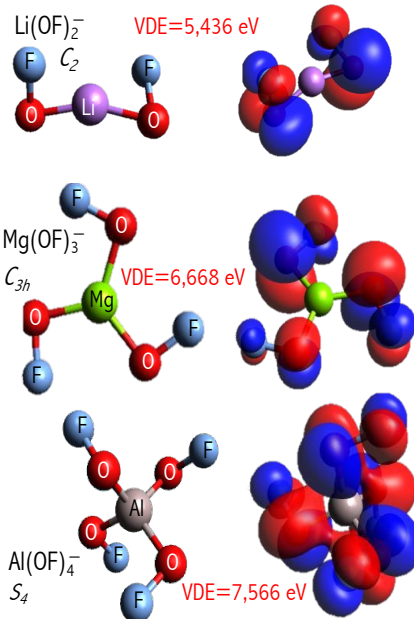
$$\text{EA}(\text{OF}) = 2,27 \text{ eV} < \text{EA}(\text{F}) = 3,40 \text{ eV}$$

$$\text{VDE}(\text{M}(\text{OF})_{k+1}^-) < \text{VDE}(\text{MF}_{k+1}^-)$$

[H3] C. Sikorska, *Chem. Phys. Lett.* 638 (2015) 179-186.

Rys. 10 Wartości VDE (w eV) anionów $\text{M}(\text{OF})_{k+1}^-$ (kolor czerwony) oraz MF_{k+1}^- (kolor niebieski) oszacowana metodą OVGF w połączeniu z bazą 6-311+G(3df).

ALTERNATYWNE LIGANDY: $\text{M}(\text{OF})_{k+1}^-$



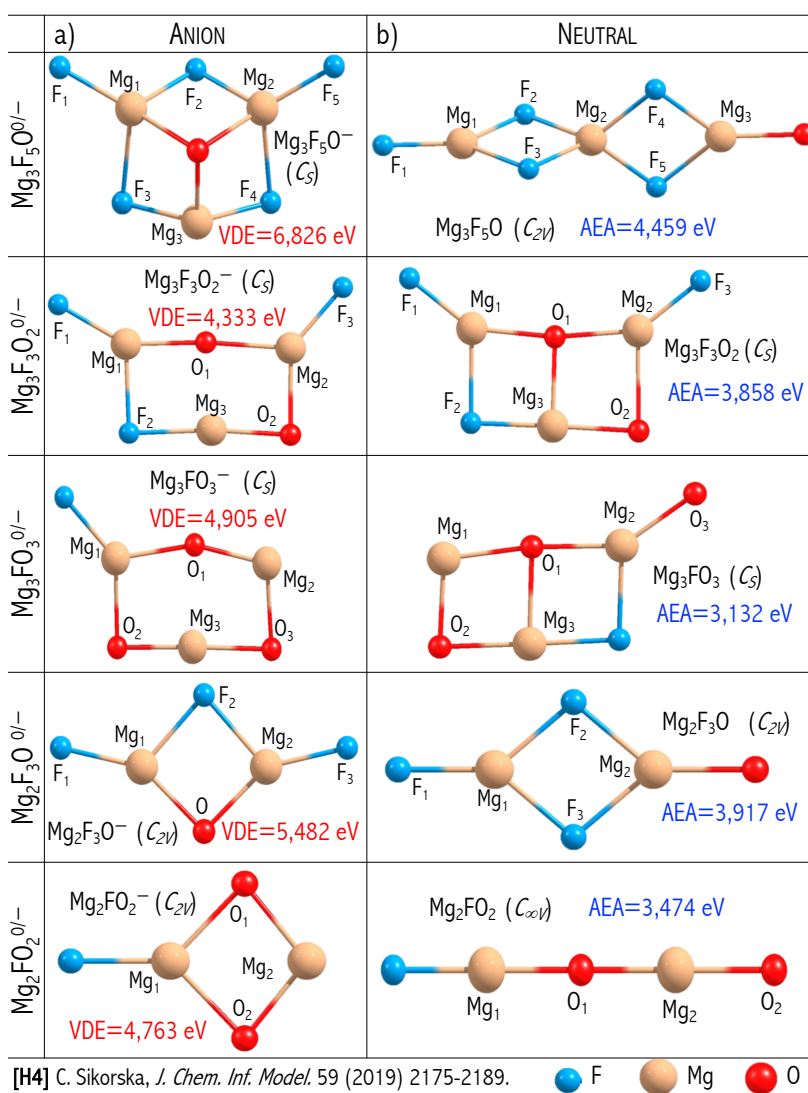
[H3] *CS*, *Chem. Phys. Lett.* 638 (2015) 179-186.

Rys. 9 Przykładowe struktury anionów $\text{M}(\text{OF})_{k+1}^-$ wyznaczone metodą MP2 w bazie 6-311+G(d).

4.5.4 WIELOCENTROWE SUPERHALOGENY I MIESZANE LIGANDY [H4, H5]

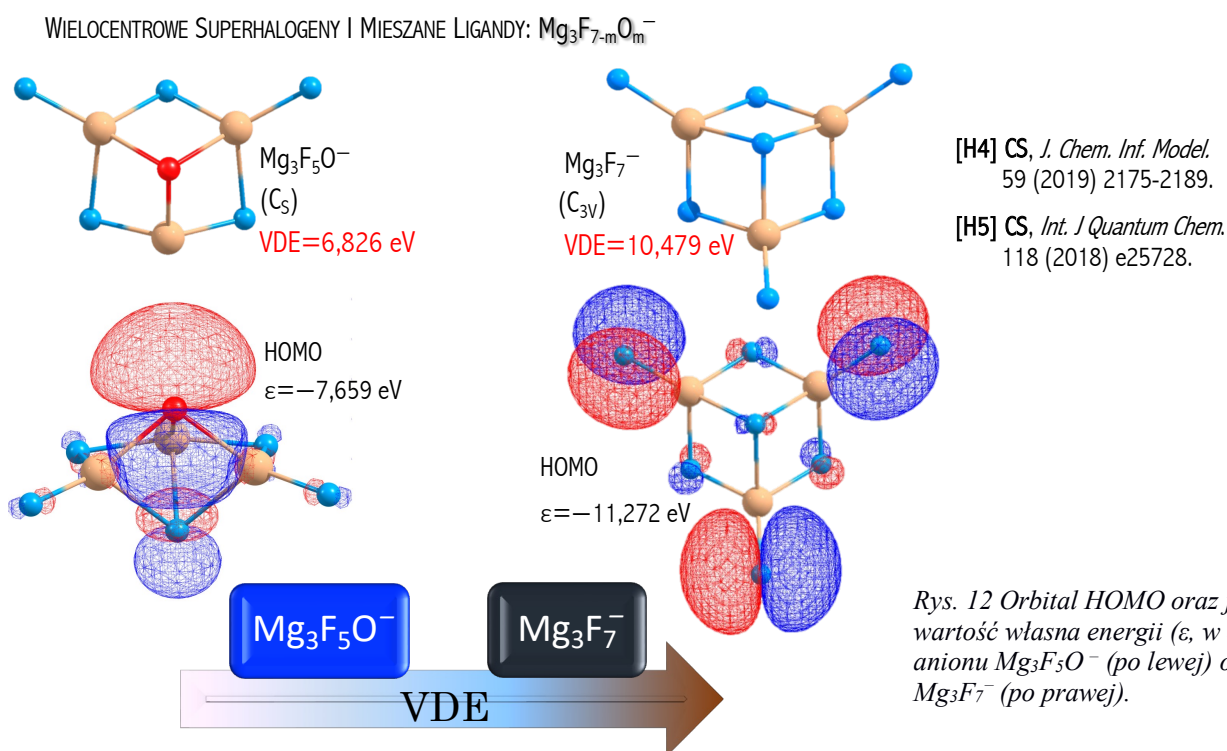
Projektowanie wielocentrowych anionów superhalogenowych stwarza możliwość maksymalizacji wartości energii wiązania nadmiarowego elektronu.^{17, 22} Zainspirowana wynikami uzyskanymi w pracy [H2] dla dwucentrowych anionów superhalogenowych, postanowiłam określić stabilność wielocentrowych anionów superhalogenowych typu $Mg_nL_{2n+1}^-$. Postanowiłam zatem sprawdzić czy wraz ze wzrostem liczby atomów centralnych (oraz ligandów, L) obserwowany będzie wzrost energii wiązania nadmiarowego elektronu. Ponadto, postanowiłam sprawdzić czy zastąpienie ligandów fluoroksylogowych atomami tlenu i fluoru w roli ligandów wpłynie na wzrost stabilności termodynamicznej układu. W pracy [H4], na podstawie przeprowadzonych obliczeń *ab initio*, dowiodłam, że zastąpienie grup OF mieszanymi ligandami (O i F) prowadzi do stabilnych termodynamicznie układów $Mg_nF_{2n+1-2m}O_m^-$ ($n=2, 3; m=1-3$). Dodatkowo wartości energii swobodnej Gibbsa (ΔG_r^{298} , [H4.Tab1-2]) dla kanału fragmentacji ($Mg_nF_{2n+1-2m}O_m^{0/-} \rightarrow Mg_{n-1}F_{2n-1-2m}O_m^{0/-} + MgF_2$) prowadzącego do oderwania MgF_2 potwierdzają, że superhalogeny $Mg_nF_{2n+1-2m}O_m^-$ i ich aniony powinny być tworzone spontanicznie. Oznacza to, że układy $Mg(F)O^{0/-}$ lub $Mg_2FO_2^{0/-}$ raz zsyntetyzowane, powinny spontanicznie przyłączać cząsteczki MgF_2 tworząc wielocentrowe układy $Mg_nF_{2n+1-2m}O_m^{0/-}$.

Zaprojektowane w pracy [H4] aniony $Mg_nF_{2n+1-2m}O_m^-$ charakteryzują się dużą stabilnością elektronową. Obliczone wartości VDE są w zakresie od 4,763 eV do 6,826 eV (Rys. 11) i znacząco przekraczają wartość powinowactwa elektronowego atomu chloru (3.62 eV⁴⁴). Wyznaczone wartości VDE są znaczące, jednakże mniejsze od VDE niemieszanych (ang. *non-mixed*) anionów $Mg_nF_{2n+1}^-$ opisanych w pracy [H5]. Różnica w stabilności elektronowej może być spowodowana różnicą w naturze najwyższego zajętego orbitala molekularnego (HOMO). W przypadku układów mieszanych $Mg_nF_{2n+1-2m}O_m^-$, HOMO ma charakter wiążący w odniesieniu do oddziaływań Mg-F oraz antywiązący dla oddziaływań Mg-O (Rys. 12). Natomiast, niemieszany anion $Mg_3F_7^-$ ma niewiązący orbital HOMO składający



Rys. 11 Minima globalne anionów a) $Mg_nF_{2n+1-2m}O_m^-$ oraz b) odpowiadających im układów nienaładowanych $Mg_nF_{2n+1-2m}O_m$. Wertykalna energia odrywania nadmiarowego elektronu (VDE w eV) oraz adiabatyczne powinowactwo elektronowe (AEA in eV) oszacowałam metodą OVGF w bazie 6-311+G(3df).

się wyłącznie z orbitali atomowych fluoru (Rys. 12). Zaobserwowana zmiana w naturze orbitala HOMO została po raz pierwszy opisana w grupie prof. Skurskiego i opisana w pracy Sylwii Frezy⁷ i wyjaśnia spadek stabilności elektronowej po wprowadzeniu ligandów mieszanych. Moje badania nad anionami wielocentrowymi stanowią potwierdzenie tej tezy i uzupełniają wiedzę na temat stabilizujących i destabilizujących czynników determinujących wartość energii wiązania nadmiarowego elektronu w układach superhalogenowych. Mianowicie, zastąpienie ligandów fluorkowych w anionach $\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1}^-$ mieszanymi ligandami (F i O) prowadzi do złamania symetrii orbitala HOMO w mieszanych układach $\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m^-$ i w konsekwencji obniżenia stabilności elektronowej (Rys. 12).



Mimo że wartości VDE zaprojektowanych superhalogenów tlenofluorkowych są niższe od wartości odpowiadających im VDE niemieszanych układów fluorkowych opisanych w pracy [H5], aniony $\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m^-$ mają jednak duże wartości VDE (sięgające 7 eV). Dlatego możliwość wykorzystania mieszanych superhalogenów w chemii powinna być obiecująca i została opisana w kolejnej części niniejszego osiągnięcia [H9].

Podsumowując część osiągnięcia dotyczącą nowych alternatywnych układów superhalogenowych, mogę stwierdzić, że duża stabilność elektronowa zaprojektowanych superhalogenów [H2–H5] jest związana z:

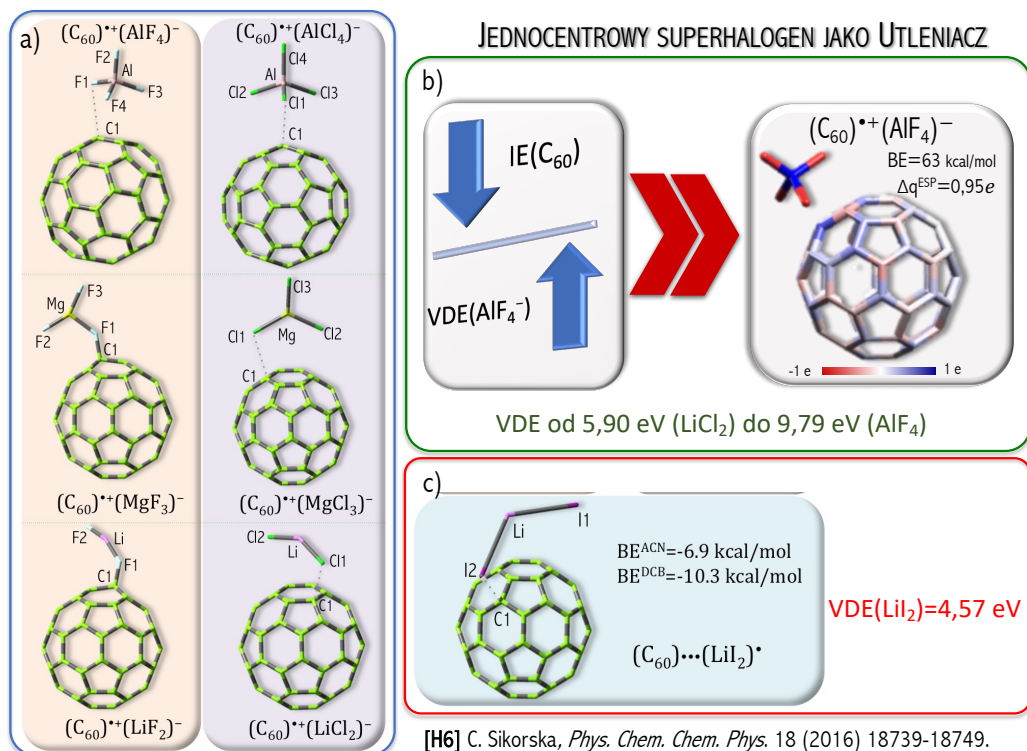
- (i) dużą elektroujemnością ligandów (F, O, OF), która skutecznie wspiera silne wiązanie nadmiarowego elektronu w anionie;
- (ii) dużą liczbą elektroujemnych ligandów zapewniającą efektywny rozkład ładunku ujemnego w anionie;
- (iii) charakter orbitala HOMO składającego się przede wszystkim z orbitali atomowych ligandów;
- (iv) dodatnie ładunki zlokalizowane na atomach metali zapewniające dodatkową stabilizację nadmiarowego elektronu zdelokalizowanego pomiędzy ligandy.

Powyższe czynniki mają efekt stabilizujący na zdolność wiązania nadmiarowego elektronu zaprojektowanych układów. Wertykalne energie odrywania elektronu dla $\text{Ng}_n\text{F}_{6n+1}^-$ ($\text{Ng}=\text{Xe}, \text{Rn}; n=1-2$; [H2]), $\text{M}(\text{OF})_{k+1}^-$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}; \text{B}, \text{Al}$ [H3]), $\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m^-$ ($n=2, 3; m=0-3$; [H4] i [H5]) przekraczają powinowactwo elektronowe atomu Cl ($3,62 \text{ eV}$ ⁴⁴) i pozwalają na klasyfikację tych anionów do grupy anionów superhalogenowych.

4.5.5 ZAPROJEKTOWANE SUPERHALOGENY JAKO SILNE UTLENIACZE [H5, H6, H7]

Zaprojektowane superhalogeny opisane w pracach [H2-H5] charakteryzują się dużym powinowactwem elektronowym. Dlatego w kolejnym kroku badawczym postanowiłam zweryfikować hipotezę badawczą w myśl której zaprojektowane superhalogeny mogą pełnić rolę utleniacza w reakcjach chemicznych. W szczególności zbadalam stabilność oraz przepływ ładunku w połączeniach typu [D][superhalogen], w których D jest atomem (np. Li) lub cząsteczką (tlenek metalu, fuleren C_{60}). Zdolność superhalogenu do efektywnej jonizacji molekuly z nim oddziałującej zależy od powinowactwa elektronowego superhalogenu, dlatego włączyłam do badań superhalogeny, których energia wiązania nadmiarowego elektronu (wyrażona przez VDE odpowiadających im anionów) wynosi $4,8 - 10,5 \text{ eV}$. Wybrałam układy jednocentrowe (LiCl_2 , LiF_2 , LiI_2 , MgCl_3 , MgF_3 , AlCl_4 , AlF_4) oraz wielocentrowy superhalogen Mg_3F_7 z uwagi na ich prostą budowę strukturalną oraz odpowiednie powinowactwo elektronowe.

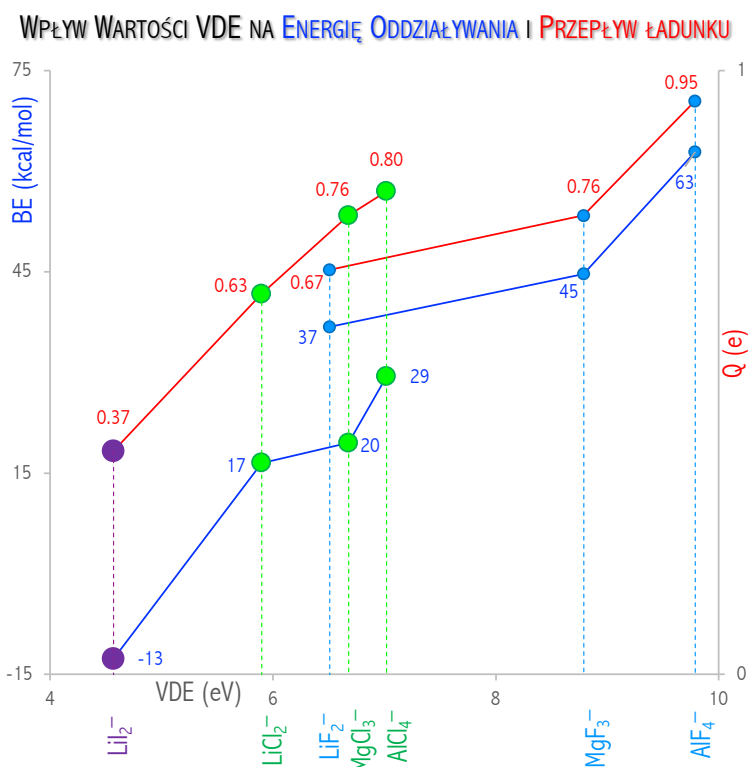
W pracach [H5] i [H6], zbadalam wpływ rodzaju superhalogenu (jednocentrowe i wielocentrowe) na możliwość efektywnego utleniania fulerenu C_{60} . Jonizacja nanocząstki fulerenu C_{60} ($\text{IE}=7,58 \text{ eV}$ ⁴⁷) wymaga zastosowania silnego utleniacza. Jak wykazałam, zastosowanie bardzo silnych elektronoakceptorów (jakimi są obojętne superhalogeny) prowadzi do całkowitej lub częściowej jonizacji nanocząstki fulerenu. W pracach [H5-H6] dowiodłam, że cząsteczka fulerenu C_{60} powinna tworzyć stabilne i silnie związane jonowe związki chemiczne typu $(\text{C}_{60})^{*+}(\text{superhalogen})^-$ w połączeniu z odpowiednio dobranym superhalogenem (pełniącym



Rys. 13 a) Minima globalne związków jonowych $(\text{C}_{60})^{*+}(\text{superhalogen})^-$, b) rozkład ładunku $(\text{C}_{60})^{*+}(\text{AlF}_4)^-$ oraz energia oddziaływania (BE), c) kompleks $(\text{C}_{60})^{*+}(\text{LiI}_2)^-$.

rolę utleniacza, Rys. 13a-b). Powyższy wniosek został sformułowany na podstawie przeprowadzonych obliczeń kwantowo-mechanicznych dotyczących: (i) strukturalnego odkształcenia superhalogenów i fulerenu pod wpływem procesu jonizacji, (ii) przewidywanego przepływu ładunku pomiędzy C_{60} a każdym z superhalogenów (co pozwala na oszacowanie wielkości przepływu gęstości elektronowej z nanocząstki w kierunku superhalogenu podczas procesu jonizacji) oraz (iii) energii oddziaływania pomiędzy superhalogenem a fulerem tworzących układ $(C_{60})^{+}(superhalogen)^{-}$.

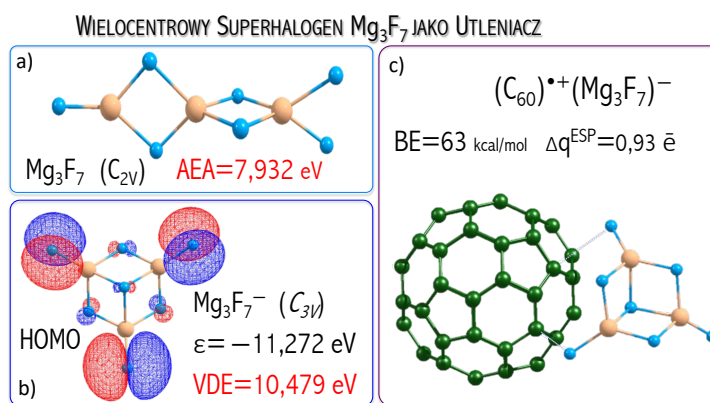
W pracach [H5] i [H6] dowiodłam, że czynnikiem determinującym stabilność i przepływ ładunku pomiędzy C_{60} a superhalogenem jest wartość wertykalnej energii odrywania elektronu w anionie superhalogenowym. Rys. 14 przedstawia wzrost wartości energii oddziaływania i przepływu ładunku wraz ze wzrostem wartości VDE. Proces wiązania fulerenu przez superhalogeny ($LiCl_2$, LiF_2 , LiI_2 , $MgCl_3$, MgF_3 , $AlCl_4$, AlF_4 , Mg_3F_7) posiadających VDE w zakresie 5,9–10,5 eV jest egzotermiczny (energia oddziaływania wynosi 19,5–62,9 kcal/mol w fazie gazowej, 7,9–87,4 kcal/mol dla acetonitrylu, 8,3–83,8 dla orto-dichlorobenzenu). Natomiast reakcja tworzenia kompleksu $(C_{60}) \cdots (LiI_2)^{\bullet}$ jest procesem endotermicznym (energia oddziaływania wynosi $-12,7$ kcal/mol (faza gazowa, Rys. 14), $-6,9$ kcal/mol (acetonitryl), $-10,3$ (orto-dichlorobenzen, Rys. 13). Oznacza to, że VDE (4,8 eV) anionu LiI_2^{-} jest niewystarczające by doprowadzić do efektywnego utlenienia cząsteczki fulerenu i superhalogen LiI_2 tworzy słabo związany kompleks $(C_{60}) \cdots (LiI_2)^{\bullet}$, patrz Rys. 13c. Natomiast, zastosowanie odpowiednio dobranego superhalogenu (tj. VDE powyżej 5,9 eV, Rys. 13b) prowadzi do silnie związanego połączenia jonowego typu $(C_{60})^{+}(superhalogen)^{-}$.



[H6] C. Sikorska, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 18739-18749.

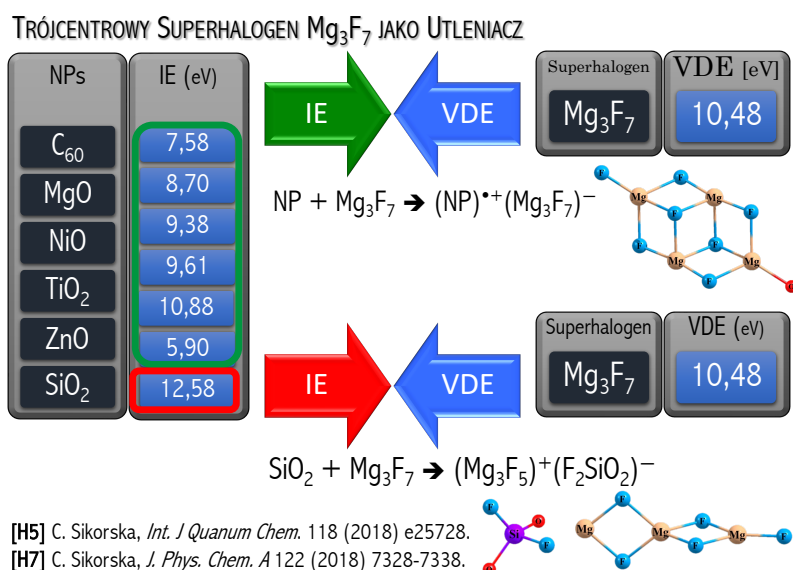
Rys. 14 Wpływ wartości VDE anionu superhalogenowego na energię oddziaływania (BE w kcal/mol, punkty połączone niebieską linią) i przepływ ładunku (Q w e, punkty połączone czerwoną linią) w układach C_{60} /superhalogen. Wyniki obliczone dla układów zawierających fluor, chlor i jod oznaczyłam odpowiednio jako niebieskie, zielone i fioletowe kółka.

Naturalną kontynuacją powyższych badań był projekt, w ramach którego została zbadana użyteczność hipotezy o możliwości wiązania i usuwania ze środowiska potencjalnie toksycznych nanocząstek tlenków metali. W pracy [H5] wykazałam, że zastąpienie jednocentrowych superhalogenów przez wielocentrowy układ Mg_3F_7 prowadzi do silniej związanych połączeń chemicznych $(C_{60})^{*+}(superhalogen)^-$, Rys. 15. W pracy [H7] zbadalam zdolność trójcentrowego superhalogenu Mg_3F_7 do utleniania cząsteczek mono- i ditlenków metali (CoO , CuO , MgO , NiO , ZnO , MnO_2 , SiO_2 , TiO_2). Przeprowadzona dla wielu połączeń typu $[MeO_n][Mg_3F_7]$ weryfikacja wypadła pozytywnie (Rys. 16). W szczególności, superhalogen Mg_3F_7 jest zdolny do wiązania i utworzenia stabilnych połączeń chemicznych z tlenkami metali, których energia jonizacji sięga 11 eV (Rys. 16). Natomiast superhalogen Mg_3F_7 nie jest zdolny do efektywnego utlenienia krzemionki SiO_2 , której energia jonizacji przekracza 12 eV (Rys. 16). Uzyskane w pracy [H7] wyniki umożliwiły sformułowanie wniosku o kluczowej roli zależności między potencjałem jonizacji tlenku metalu MeO_n a energią wiązania nadmiarowego elektronu superhalogenu, z którym MeO_n oddziałuje (Rys. 16).



[H5] C. Sikorska, *Int. J Quantum Chem.* 118 (2018) e25728.

Rys. 15. a) Superhalogen Mg_3F_7 , b) anion $Mg_3F_7^-$, c) związek jonowy $(C_{60})^{*+}(Mg_3F_7)^-$.

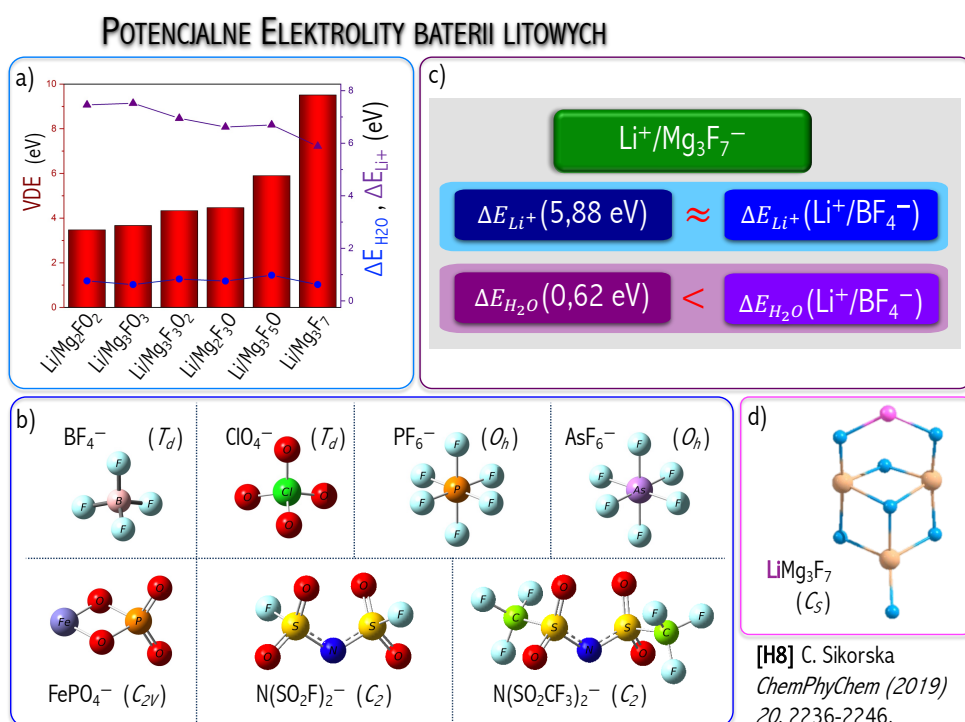


Rys. 16. Zależność pomiędzy energią jonizacji (IE w eV) nanocząstki (NP) a wertykalną energią odrywania elektronu (VDE w eV) anionu $Mg_3F_7^-$ w układach typu NP/ Mg_3F_7 .

Opisane w pracach [H5-H7] wyniki nie tylko tłumaczą stabilność (lub jej brak) układów chemicznych $[D][A]$ ($D=C_{60}$, CoO , CuO , MgO , MnO_2 , NiO , SiO_2 , TiO_2 , ZnO ; $A=LiF_2$, $LiCl_2$, LiI_2 , MgF_3 , $MgCl_3$, AlF_4 , $AlCl_4$, Mg_3F_7), ale pozwalają na przewidywanie trwałości niemal dowolnych układów chemicznych zbudowanych według schematu donator-akceptor ($D-A$) i mogą być użyteczne przy projektowaniu nowych nanomateriałów (np. binarnych nano-soli, co zostanie omówione w dalszej części osiągnięcia, praca [H12]).

4.5.6 SUPERHALOGENY JAKO ELEKTROLITY BATERII LITOWYCH [H8]

Baterie litowo-jonowe (ang. *lithium-ion batteries*, LIBs) są szeroko stosowane m.in. w telefonach, laptopach czy samochodach elektrycznych. Dlatego poszukuje się metod zwiększenia trwałości, pojemności, ilości cykli życia oraz obniżenia toksyczności baterii litowo-jonowych. Rozwiązaniem może być zastąpienie organicznych elektrolitów w LIB elektrolitami nieorganicznymi. Nieorganicznymi elektrolitami stosowanymi w akumulatorach litowo-jonowych są najczęściej aniony superhalogenowe (np. BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , FePO_4^- , patrz Rys. 17b). Jednakże większość stosowanych obecnie elektrolitów superhalogenowych wykazuje pewne ograniczenia. LiBF_4 ma obniżoną zdolność tworzenia warstwy pasywacyjnej na powierzchni elektrody (ang. *solid electrolyte interphases*, SEI), LiClO_4 jest wybuchowy, natomiast LiAsF_6 jest trujący.⁴⁸ LiPF_6 rozkłada się do PF_5 i LiF , podczas gdy PF_5 jest łatwo hydrolizuje z utworzeniem PF_3O i HF . Z kolei produkty rozpadu PF_3O i HF są bardzo reaktywne na powierzchni katody i anody, co ma negatywny wpływ na działanie elektrody.⁴⁹ Wadą LiFePO_4 jest efekt pamięci, powodując stopniową utratę pojemności baterii, jeśli bateria jest wielokrotnie ładowana po tylko częściowym rozładowaniu.⁵⁰ Ponadto, baterie litowo-jonowe mają ograniczoną wydajność w podwyższonych temperaturach oraz ograniczony czas życia (ze względu na zjawiska powierzchniowe na elektrodach). Dlatego w pracy [H8] zbadałam użyteczność i stabilność zaprojektowanych w pracach [H4-H5] wielocentrowych anionów $\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m^-$ ($n=2, 3$; $m=0-3$) jako alternatywnych elektrolitów baterii litowo-jonowych.

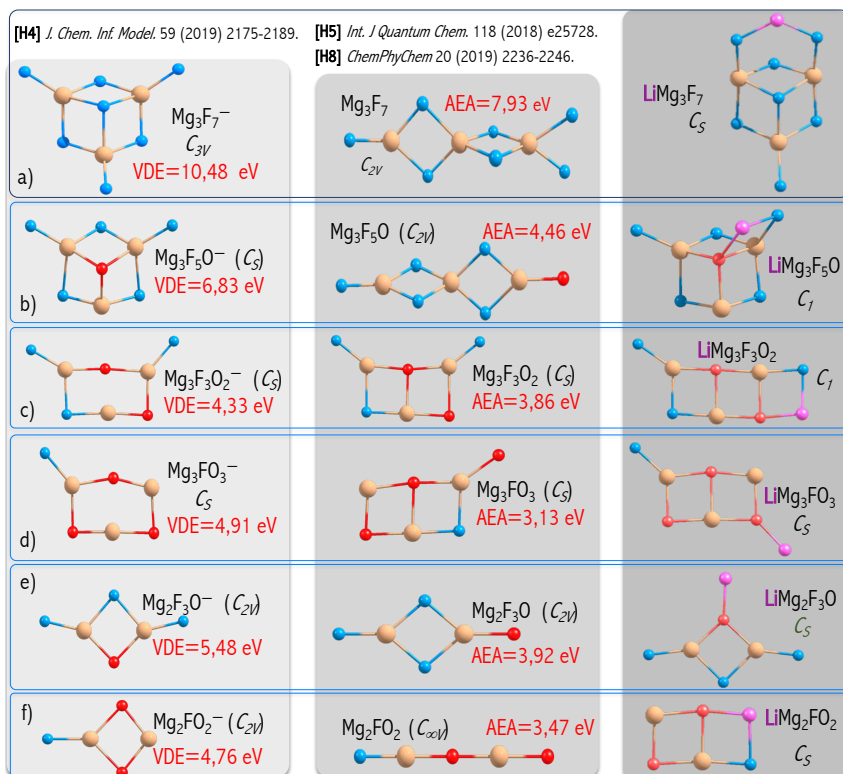


Rys. 17 a) Zależność pomiędzy wertykalną energią odrywania elektronu (VDE) anionów $\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m^-$ a energią wiązania jonu litu (ΔE_{Li^+}) oraz stabilnością w środowisku wodnym ($\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}$) w układach $[\text{Li}^+][\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m]^-$; b) komercyjnie stosowane elektrolity superhalogenowe; c) anion Mg_3F_7^- jako najlepszy kandydat na elektrolit w bateriach litowo-jonowych; d) struktura soli $[\text{Li}^+][\text{Mg}_3\text{F}_7]^-$.

W pracy [H8] zaprojektowałam i potwierdziłam na drodze obliczeń *ab initio* stabilność połączeń chemicznych o wzorze ogólnym $\text{Li}^+/\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m^-$ ($n=2, 3$; $m=0-3$), których minima globalne przedstawia, Rys. 18. Na podstawie obliczeń przeprowadzonych zarówno w próżni, jak i w środowisku wodnym,

wykazałam, że wielocentrowe aniony superhalogenowe mogą stanowić komponenty nowych elektrolitów w bateriach litowo-jonowych. Powyższa hipoteza badawcza została potwierdzona na podstawie:

- (i) stabilnych geometrycznie struktur równowagowych układów $\text{Li}^+/\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m^-$ (Rys. 18);
- (ii) nieznacznej modyfikacji geometrii anionu superhalogenowego pod wpływem interakcji z jodem litu (Rys. 18);
- (iii) nieznacznym przepływem ładunku ($\leq 0,01 e$) pomiędzy jodem litu a każdym z badanych anionów superhalogenowych $\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m^-$, co pozwala stwierdzić stabilność anionu superhalogenowego w soli litowej (z uwagi na znikomą wielkość gęstości elektronowej przekazanej z jonu Li^+ w wyniku interakcji z anionem superhalogenowym);
- (iv) wzrost wartości wertykalnego potencjału jonizacji (ang. *vertical ionization potential*, VIP) soli. Obecność przeciwjonu (Li^+) prowadzi do powstania bardziej stabilnych elektronowo układów $\text{Li}^+/\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m^-$ ($\text{VIP}^{\text{CCSD(T)}}=7,8-12,2 \text{ eV}$, [H8.Tab1]) w porównaniu do tworzących je anionów superhalogenowych ($\text{VDE}^{\text{CCSD(T)}}=3,471-9,515 \text{ eV}$, [H4], [H5]);
- (v) energii oddziaływania kationu Li^+ z anionem superhalogenowym (ΔE_{Li^+}) w zakresie od 5,884 do 7,456 eV (w próżni, Rys. 17a) i od 0,365 do 0,750 eV (w środowisku wodnym), [H8.Tab1]. Niższa wartość ΔE_{Li^+} wiązania jonu litu zapewnia wysokie przewodnictwo jonów Li^+ ;
- (vi) małej energii wiązania cząsteczki wody do elektrolitu ($\Delta E_{\text{H}_2\text{O}}=0,616-0,969 \text{ eV}$, Rys. 17a), co stanowi kryterium oceny czy badany elektrolit jest chemicznie obojętny na działanie wody;
- (vii) kryterium okna elektrochemicznego elektrolitu (ang. *electrolyte stability window*, EW, $\text{EW}=9,03-14,70 \text{ V}$, [H8.Tab3]) polegającego na uzyskaniu maksymalnej różnicy potencjałów pomiędzy elektrodami. Wysokie napięcie pracy ogniwa zostaje osiągnięte, jeżeli poziomy LUMO i HOMO elektrolitu są rozdzielone dużą przerwą energetyczną.



Rys. 18 Minima globalne anionów $\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m^-$ superhalogenowych (lewa kolumna), superhalogenów $\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m$ (środkowa kolumna) oraz związków litu $\text{Li}^+/\text{Mg}_n\text{F}_{2n+1-2m}\text{O}_m^-$ (prawa kolumna).

Na podstawie szczegółowej analizy i dyskusji uzyskanych wyników badań przedstawionych w pracy **[H8]** sformułowałam ogólną rekomendację dotyczącą stosowania wielocentrowych anionów superhalogenowych jako komponentów elektrolitów baterii litowo-jonowych. Konkurencyjna charakterystyka zaprojektowanych wielocentrowych anionów superhalogenowych pozwala na zastąpienie nimi wybuchowych i toksycznych komercyjnie stosowanych elektrolitów. Mając na uwadze ΔE_{Li^+} , ΔE_{H_2O} i EW, anion superhalogenowy $Mg_3F_7^-$ jest najbardziej obiecującym kandydatem na komponent baterii litowo-jonowych (Rys. 17c-d). W szczególności, energia potrzebna do dysocjacji jonu Li^+ z soli $Li^+/Mg_3F_7^-$ ($\Delta E_{Li^+}=5,884$ eV) oraz energia wiązania cząsteczki wody ($\Delta E_{H_2O}=0,618$ eV) przyjmują niższe wartości w porównaniu do komercyjnie używanych elektrolitów, takich jak $Li^+/FePO_4^-$ ($\Delta E_{Li^+}=6,686$ eV, $\Delta E_{H_2O}=0,779$ eV, **[H8.Tab2]**). Natomiast oszacowana wartość EW dla $Li^+/Mg_3F_7^-$ (EW=14,70 V) przekracza EWs komercyjnie używanych elektrolitów takich jak $LiClO_4$ (12,90 V), $LiFePO_4$ (10,43 V), $LiN(SO_2F)_2$ (12,98 V), $LiN(SO_2CF_3)_2$ (12,63 V) zapewniając wysokie napięcie pracy ogniwa. Reasumując, wielocentrowe aniony superhalogenowe spełniają wymagania na pełnienie roli efektywnego elektrolitu w bateriach litowo-jonowych. Najbardziej obiecującym kandydatem jest anion $Mg_3F_7^-$ (Rys. 17d), ponieważ może zapewnić wyższą stabilność chemiczną na działanie wody, zapewnia wyższe napięcie pracy ogniwa, wysokie przewodnictwo jonów Li^+ w porównaniu z komercyjnie używanymi elektrolitami.

4.5.7 SUPERATOMY JAKO ELEMENTY BUDULCOWE MATERIAŁÓW **[H9]**

Projektowanie nowych superatomów ma na celu zastąpienie nimi typowych atomów pierwiastków układu okresowego jako elementów budulcowych materiałów. Właściwości materiałów zbudowanych z superatomów mogą być precyzyjnie kontrolowane przez zastąpienia, usunięcie lub wprowadzenie pojedynczego atomu w superatomie. Dlatego superatomowe materiały stanowią obietnice atomowej precyzji, modyfikacji właściwości fizykochemicznych i projektowania funkcyjnych materiałów o żądanych z przemysłowego punktu widzenia właściwościach (zgodnie z ideą „safe-by-design”).

W ramach mojego osiągnięcia naukowego postanowiłam zbadać metodami *ab initio* czynniki determinujące strukturę krystaliczną oraz właściwości fizykochemiczne materiałów zbudowanych z klastrów metali przejściowych (Co_6Se_8 , Cr_6Te_8 , Ni_9Te_6) stabilizowanych przez ligandy ($P(C_2H_5)_3$). Inspiracją podjęcia tematu były zsyntetyzowane w laboratorium prof. Nuckollsa⁵¹ z klastrów atomów (C_{60} (B), $Co_6Se_8(P(C_2H_5)_3)_6$ (**1A**), $Cr_6Te_8(P(C_2H_5)_3)_6$ (**2A**), $Ni_9Te_6(P(C_2H_5)_3)_8$ (**3A**)) materiały o strukturze krystalicznej chlorku sodu ($NaCl$) oraz jodku kadmu (CdI_2). Klastry molekularne $Co_6Se_8(P(C_2H_5)_3)_6$ i $Cr_6Te_8(P(C_2H_5)_3)_6$ tworzą z cząsteczkami fulerenu C_{60} kryształy typu $[M^{2+}][X^-]_2$, natomiast $Ni_9Te_6(P(C_2H_5)_3)_8$ tworzy binarne połączenia z C_{60} typu M^+X^- (w analogii do soli kuchennej). Odmienne struktury krystaliczne materiałów przekładają się na różnice w ich właściwościach fizykochemicznych, gdyż $[Co_6Se_8(P(C_2H_5)_3)_6][C_{60}]_2$ i $[Cr_6Te_8(P(C_2H_5)_3)_6][C_{60}]_2$ są półprzewodnikami, natomiast $[Ni_9Te_6(P(C_2H_5)_3)_8][C_{60}]$ ma właściwości ferromagnetyczne. Wyniki eksperymentalne⁵¹ potwierdziły użyteczność klastrów molekularnych jako elementów budulcowych materiałów, jednakże nie tłumaczą fenomenu ich pseudoatomowej charakterystyki. Dlatego w pracy **[H9]** postanowiłam zweryfikować użyteczność podejścia teoretycznego do oceny efektu naśladowania cech pierwiastków przez klastry molekularne oraz ich natury superatomowej.

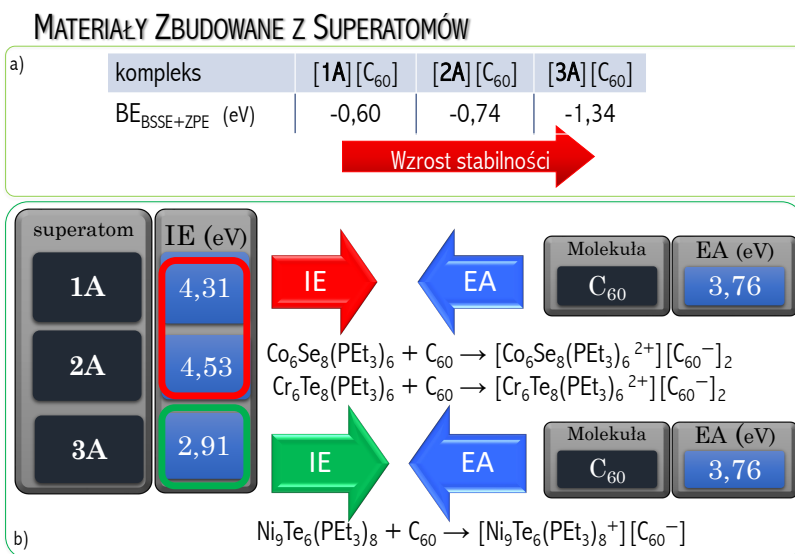
Istotą badań przedstawionych w pracy [H9] była ocena natury oddziaływań międzycząsteczkowych typu klastery metali–fuleren (A–B), klastery metali–klastery metali (A–A), oraz fuleren–fuleren (B–B). W tym celu zaproponowałam zastosowanie modelu potencjału typu Lennarda-Jonesa (LJ) zależności względnej energii kompleksu (1-3AB, 1-3AA, B/B) od odległości międzycząsteczkowej (r). Zadanie to nie było trywialne, jako że model LJ pierwotnie był zadedykowany do opisu słabych oddziaływań dwuatomowych atomów gazów szlachetnych. Stąd najlepsze dopasowanie do modelu typu LJ uzyskałam dla słabych oddziaływań par fuleren–fuleren (B/B), 1AB, 2AB, 2AA. Gorsze dopasowanie par 3AB, 1AA, 3AA wynika z obecności oddziaływań kulombowskich, znacznie silniejszych od oddziaływań van der Waalsa, patrz [H9.Fig 3–5]. Niemniej, opracowane i opisane w pracy [H9] modele typu 6-12 LJ pozwalają na jakościową ocenę różnic pomiędzy klastery metali. Sole typu $[M^{2+}][X^-]_2$ mają podobne wartości głębokości studni potencjału ($\varepsilon = 0,698 \text{ eV}$ dla 1AB i $\varepsilon = 0,806 \text{ eV}$ dla 2AB), natomiast znacznie wyższą wartość ε (1,313 eV) oszacowałam dla układu 3AB tworzącego sole typu M^+X^- , patrz Rys. 19.

W klasycznym potencjale 6-12 Lennarda-Jonesa (Rów. 5), zmiennymi są głębokość studni potencjału (minimalna energia układu, ε) oraz odległość σ dla której energia oddziaływania jest równa zero [H9.Fig 1]. Klasyczny potencjał typu 6-12 LJ dostarcza relatywnie prosty, aczkolwiek dokładny opis oddziaływań van der Waalsa i poprawnie opisuje oddziaływania w regionach asymptotycznych ($r \rightarrow 0$ i $r \rightarrow \infty$), ale zawodzi w zakresie pośrednim blisko studni potencjału, [H9.Fig 3–5]. W celu dostarczenia modelu zapewniającego pełny opis oddziaływań międzycząsteczkowych klastery molekularnych, zaprojektowałam nowe zmodyfikowane potencjały typu Lennarda-Jonesa (mLJ, Rów. 6)⁵² dla których oszacowałam nowe wykładniki (n) oraz wprowadziłam poprawkę (α) zwiększającą wartość σ (Rów. 6).

$$V_{LJ} = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{Rów. 5}$$

$$V_{mLJ} = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma + \alpha}{r} \right)^{2 \cdot n} - \left(\frac{\sigma + \alpha}{r} \right)^n \right] \quad \text{Rów. 6}$$

Modyfikacja klasycznego modelu potencjału Lannarda-Jonesa poprzez wprowadzenie wykładnika n równego 4 (tj. 4-8 LJ) pozwala na uzyskanie najlepszego dopasowania binarnych oddziaływań superatomowych, [H9.Fig 8–10]. Zgodnie z opracowanym modelem, energia oddziaływania przyciągającego $\left(\frac{\sigma + \alpha}{r} \right)^n$ zmniejsza się wraz z odległością (r) jak odwrotność czwartej potęgi (oddziaływania dipol-dipol i oddziaływania Coulomba), natomiast energia odpychająca $\left(\frac{\sigma + \alpha}{r} \right)^{2 \cdot n}$ - dominująca dla małych odległości r - maleje jak



[H9] C. Sikorska & N. Gaston, *J. Comput. Chem.* 41 (2020) 1985-2000.

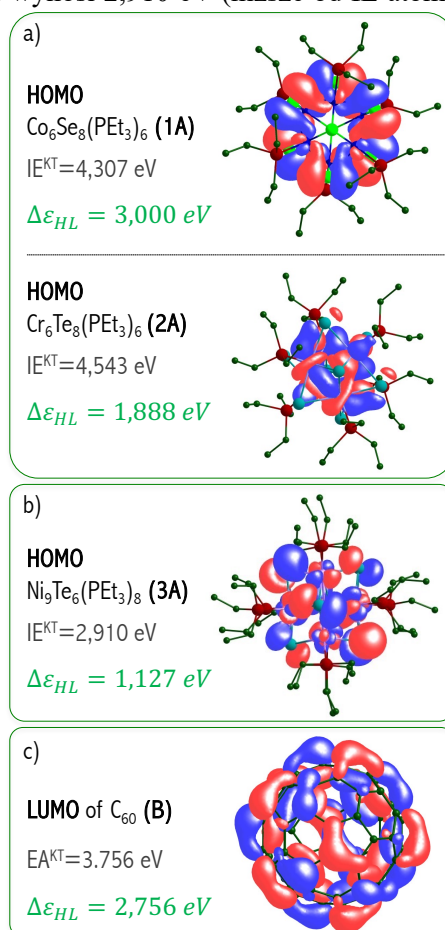
Rys. 19 a) Energia oddziaływania układów 1-3AB obliczona metodą B3LYP/DGDZVP+ECP z uwzględnieniem błędu superpozycji bazy (BSSE) i energii drgań zerowych (ZPE); b) wpływ energii jonizacji (IE) klastra molekularnego na rodzaj struktury krystalicznej materiału superatomowego.

odwrotność ósmej potęgi. W opracowanym modelu typu 4-8 LJ odległość międzycząsteczkowa r jest odległością pomiędzy najbliższymi położonymi dwoma atomami należącymi do oddziałujących molekuł.

W pracy [H9] zaproponowałam modele typu Lennarda-Jonesa, gdzie r jest odległością między środkami geometrycznymi cząsteczek. Z uwagi na pseudo-sferyczną naturę badanych klastrow molekularnych (1-3A and C₆₀), uznałam je za wielkoskalowe atomy i przyjąłam odległość - r - jako dystans pomiędzy geometrycznymi środkami superatomów. W tym podejściu najlepsze dopasowanie gwarantuje zastąpienie wykładnika $n=6$ wyższymi wartościami n (tj, 10-20 LJ, 11-22 LJ, 12-24 LJ, patrz [H9.Fig 8-10]). Poprawka na odległość (α) w opracowanych modelach m LJ odpowiada rozmiarowi superatomu. Średnica klastrow metali 1-3A wynosi 8,5 – 9,2 Å (zgodnie z pomiarem SCXRD)⁵¹, co jest zgodne z oszacowanymi wartościami α dimerów A/A ($\alpha=8,5 - 9,5$ Å dla modeli 12-24 LJ). Dlatego zmodyfikowane modele typu Lennarda-Jonesa (takie jak 12-24 LJ) powinny być stosowane - zamiast modelu 6-12 LJ - do opisu binarnych oddziaływań wielkoskalowych atomów dla odległości międzycząsteczkowych odpowiadających odległości pomiędzy środkami geometrycznymi molekuł.

Dodatkowym celem jaki zrealizowałam w ramach tej części osiągnięcia była ocena wpływu charakterystyki elektronowej klastrow metali na strukturę krystaliczną oraz właściwości fizykochemiczne materiałów superatomowych. W szczególności dowiodłam natury superalkalicznego układu 3A. Superalkalium jest układem wieloatomowym, którego energia jonizacji (IE) jest niższa od IE litowców. Superatom 3A (Ni₉Te₆(P(C₂H₅)₃)₈) posiada naturę superalkaliczną, ponieważ jego IE wynosi 2,910 eV (niższe od IE atomu cezu (3,9 eV)³⁴) i orbital HOMO ma antywiązący charakter oddziaływań Ni-Te, patrz Rys. 20b. Antywiązący charakter orbitala HOMO czyni cząsteczkę podatniejszą na proces jonizacji (obniża wartość IE). Z kolei dwa pozostałe klastry metali mają wyższą stabilność elektronową (IE(1A)=4,307 eV i IE(2A)=4,543 eV) i wiążący charakter orbitala HOMO względem oddziaływań Co-Se (1A) i Cr-Te (2A), patrz Rys. 20a. Dlatego w 1A i 2A elektrony walencyjne są silniej związane w porównaniu z chemicznie reaktywnym 3A. W konsekwencji, 1A i 2B tworzą w połączeniu z C₆₀ sole typu [M²⁺][X⁻]₂, natomiast 3AB powstaje z przeniesieniem ładunku z C₆₀ na 3A w analogii do soli M⁺X⁻, patrz Rys. 19b.

Elektronodonorowy charakter superatomu 3A potwierdziłam również na podstawie analizy najwyższego zajętego (HOMO) i najniższego nieobsadzonego (LUMO) orbitala molekularnego. Orbital HOMO wskazuje część cząsteczki dużej tendencji do oddania elektronu pełniąc rolę nukleofila. Analiza LUMO, z kolei, pozwala przewidzieć obszar cząsteczki o dużej tendencji do przyłączenia nadmiarowego elektronu (od nukleofila) pełniąc funkcję elektrofila. Dla struktury równowagowych połączeń 1AB i 2AB, orbital HOMO zlokalizowany jest wyłącznie na klastrze metali, natomiast LUMO - na fulerenu. Ta obserwacja potwierdza nukleofilowy charakter klastrow metali i elektrofilowy charakter fulerenu (EA=3,76 eV, Rys. 21c). Orbital HOMO soli 3AB (Rys. 21c) jest zdelokalizowany na całą cząsteczkę 3AB z powodu przepływu ładunku między składowymi fragmentami (Ni₉Te₆(P(C₂H₅)₃)₈ i C₆₀) z utworzeniem cząsteczki jonowej



[H9] CS, N. Gaston, *J. Comput. Chem.* 41 (2020) 1985.

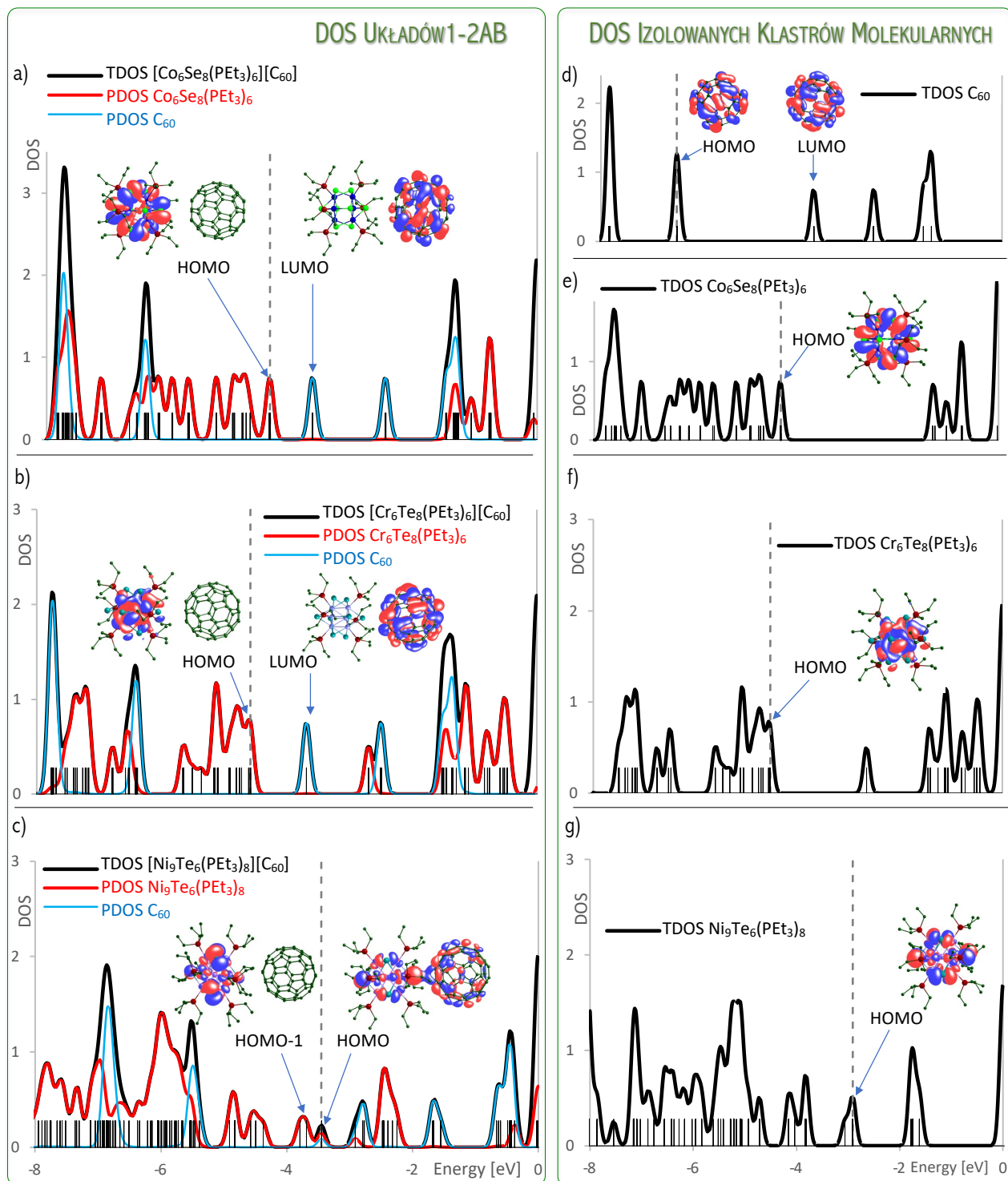
Rys. 20 a) orbital HOMO układów 1-2A, b) orbital HOMO superatomu 3A, c) orbital LUMO fulerenu.

$[\text{Ni}_9\text{Te}_6(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_8]^+[\text{C}_{60}]^-$. Dlatego fuleren jest silniej zredukowany w soli **3AB** niż w kompleksach **1AB** i **2AB**.

W pracy [**H9**], dowiodłam użyteczności metod *ab initio* do oceny energii aktywacji materiałów zbudowanych z klastrów metali. Przerwa energetyczna pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO ($\Delta\varepsilon_{HL}$) determinuje stabilność kinetyczną układu. Duża wartość $\Delta\varepsilon_{HL}$ warunkuje dużą stabilność kinetyczną i małą reaktywność cząsteczki z powodu kosztu energetycznego związanego z przeniesieniem elektronu na wysoko leżący orbital LUMO lub usunięciem elektronu z nisko-leżącego orbitala HOMO (w celu utworzenia aktywnego kompleksu potencjalnej reakcji chemicznej). Wartości $\Delta\varepsilon_{HL}$ (1,13-3,00 eV, Rys. 20a-c) tłumaczą niską energię wiązania kompleksu $\text{C}_{60}/\text{C}_{60}$ ($\text{BE}=0,31$ eV, $\Delta\varepsilon_{HL}(\text{C}_{60})=2,76$ eV) oraz względnie dużą reaktywność **3A** ($\Delta\varepsilon_{HL}=1,13$ eV). Ponadto $\Delta\varepsilon_{HL}$ jest ściśle związane z przerwą energetyczną w ciałach stałych. Sole **1A**• 2C_{60} and **2A**• 2C_{60} wykazują dobre przewodnictwo elektryczne i właściwości półprzewodnika z energią aktywacji Arrheniusa (E_g) równej 150 meV (**1A**• 2C_{60}) and 100 meV (**2A**• 2C_{60}).⁵¹ Oszacowane przez mnie wartości $\Delta\varepsilon_{HL}$ (68-89 meV, [**H9**.Fig.13]) dowodzą, że obie sole posiadają naturę półprzewodnika o małej przerwie energetycznej. Niemniej, biorąc pod uwagę fakt, iż zastosowane podejście teoretyczne prowadzi do zaniżonych wartości przerwy energetycznej [**H10**], oszacowane przez mnie wartości E_g poprawnie korelują z wartościami eksperymentalnymi energii aktywacji.

W pracy [**H9**] dowiodłam, że układy **1-3AB** wykazują monotoniczny spadek wartości $\Delta\varepsilon_{HL}$ wraz ze spadkiem wartości energii jonizacji klastra metali (**1-3A**). Wszystkie trzy układy **1-3AB** wykazują spadek wartości $\Delta\varepsilon_{HL}$ w porównaniu z izolowaną cząsteczką klastra metali A. Największy spadek wartości $\Delta\varepsilon_{HL}$ (do 0,48 eV) oszacowałam dla układu **3AB**, co dowodzi powstania nowego orbitala HOMO; w konsekwencji oryginalny orbital HOMO superatomu staje się orbitalem HOMO-1 i $\Delta\varepsilon_{HL}$ jest znacznie mniejsze niż w izolowanym superatomie. Oznacza to, że superatom **3A** powoduje obniżenie $\Delta\varepsilon_{HL}$ poprzez przeniesienie elektronu walencyjnego do fulerenu z utworzeniem nowego zajętego orbitala HOMO, patrz Rys. 21c. Stąd wniosek, że silne właściwości elektronodonorowe superalkalium umożliwiają obniżenie $\Delta\varepsilon_{HL}$ materiału i zwiększenie jego przewodnictwa.⁵³

Dalsza analiza orbitali HOMO badanych układów, doprowadziła do sformułowania wniosku o lokalnym charakterze kompleksów **1-2AB**. Ich orbitale HOMO zlokalizowane są wyłącznie w rejonie superatomu A i zbudowane są z orbitali atomowych klastra metali (tj. Co-Se, Cr-Te, patrz Rys. 21a-b), bez wkładów z anionu (C_{60}). Ponieważ dla jonowego ciała stałego należałoby oczekiwać również wkładów orbitali atomowych anionu, kompleksy **1-2AB** mają relatywnie mało jonowy charakter. Z kolei w przypadku układu **3AB**, orbital HOMO jest hybrydyzacją orbitali atomowych superatomu i fuleren, dowodząc obecności oddziaływania typu kowalencyjnego pomiędzy superatomem **3A** a fulerenem, patrz Rys. 21c).⁵⁴ Dlatego uzyskane w pracy [**H9**] wyniki obliczeń *ab initio* tłumaczą strukturę krystaliczną oraz właściwości fizykochemiczne materiałów zbudowanych z klastrów metali przejściowych $\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_6$ (**1A**), $\text{Cr}_6\text{Te}_8(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_6$ (**2A**), $\text{Ni}_9\text{Te}_6(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_8$ (**3A**).



[H9] CS, N. Gaston, *J. Comput. Chem.* 41 (2020) 1985-2000.

Rys. 21 Całkowita (TDOS) i częściowa (PDOS) gęstość stanów (a-c) układów 1-3AB oraz (d-g) izolowanych klastrów obliczona metodą B3LYP/DGDZVP+ECP.

Wyniki badań przedstawione w pracy [H9] potwierdziły funkcjonalność i użyteczność metod chemii kwantowej do oceny efektu naśladowania atomów przez klastry molekularne oraz pozwoliły na zbudowanie nowych modeli typu Lennarda-Jonesa dla superatomów. Wyznaczone przez mnie zmodyfikowane równania Lennarda-Jonesa (mLJ) mogą zostać wykorzystane do wielkoskalowych symulacji materiałów superatomowych.

4.5.8 SUPERALKALIA JAKO ELEMENT BUDULCOWE PEROWSKITU [H10]

Ze względu na kryzys energetyczny, poszukiwane są rozwiązania pozwalające na efektywne wykorzystanie odnawialnych źródeł energii. Jednym z rozwiązań są ogniwa perowskitowe wykorzystujące promieniowanie słoneczne do produkcji zielonej energii. Najczęściej rozpatrywane są perowskity metalohalogenkowe ABX_3 (takie jak $CsPbBr_3$) ze względu na ich ogromny potencjał związany z przekształceniem energii słonecznej w energię elektryczną. Efektywność konwersji fotoelektrycznej perowskitu ABX_3 może sięgać 24% i zależy w dużej mierze od struktury pasmowej (ang. *band structure*) perowskitu. W pracy [H10] zaproponowałam zastąpienie kationu Cs^+ przez kation superalkaliczny jako metodę modyfikacji struktury pasmowej perowskitu $CsPbBr_3$. Wybrałam kationy superalkaliczne ($LiMg^+$, $NaMg^+$, $LiCa^+$, and $NaCa^+$) z uwagi na ich prostą dwuatomową budowę oraz silne właściwości elektronodonorowe odpowiadających im nienaładowanych superalkaliów ($IE=4,57-4,92$ eV⁵⁵).

W pracy [H10] dowiodłam, że dwumetaliczne kationy superalkaliczne mogą zastąpić kation cezu w perowskicie $CsPbBr_3$. Stabilność geometryczną zaprojektowanych perowskitów zweryfikowałam na podstawie współczynnika tolerancji Goldschmidta (α , Rów. 7) określającego stopień deformacji perowskitu pod wpływem zmiany promienia jonowego kationu A:

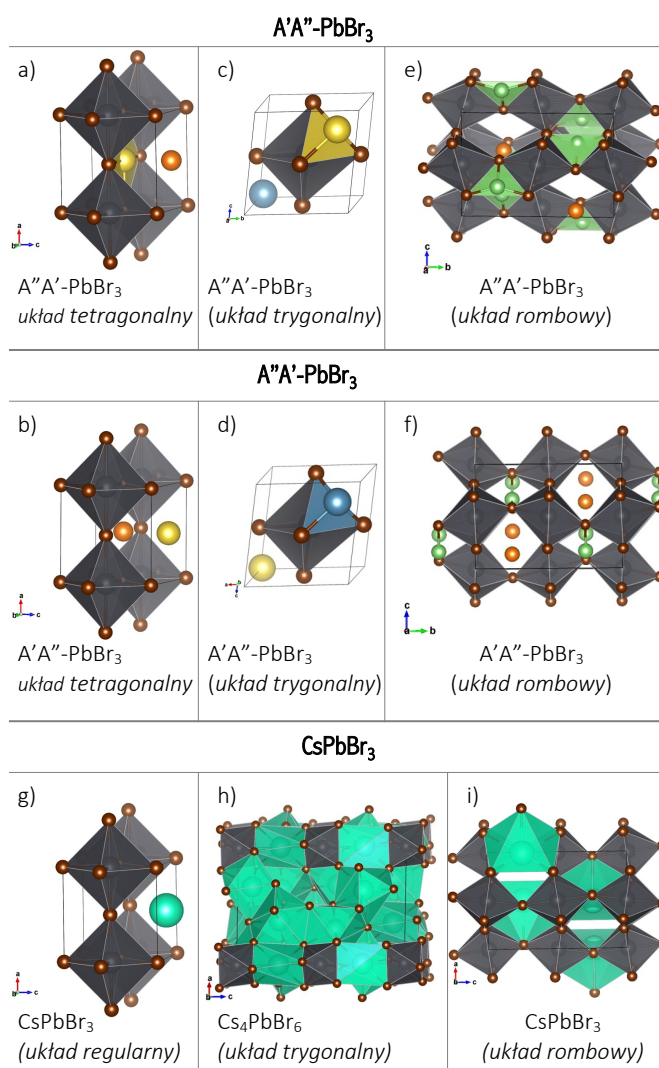
$$\alpha = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad \text{Rów. 7}$$

r_A – promień jonowy kationu A

r_B – promień jonowy kationu B

r_X – promień jonowy anionu X

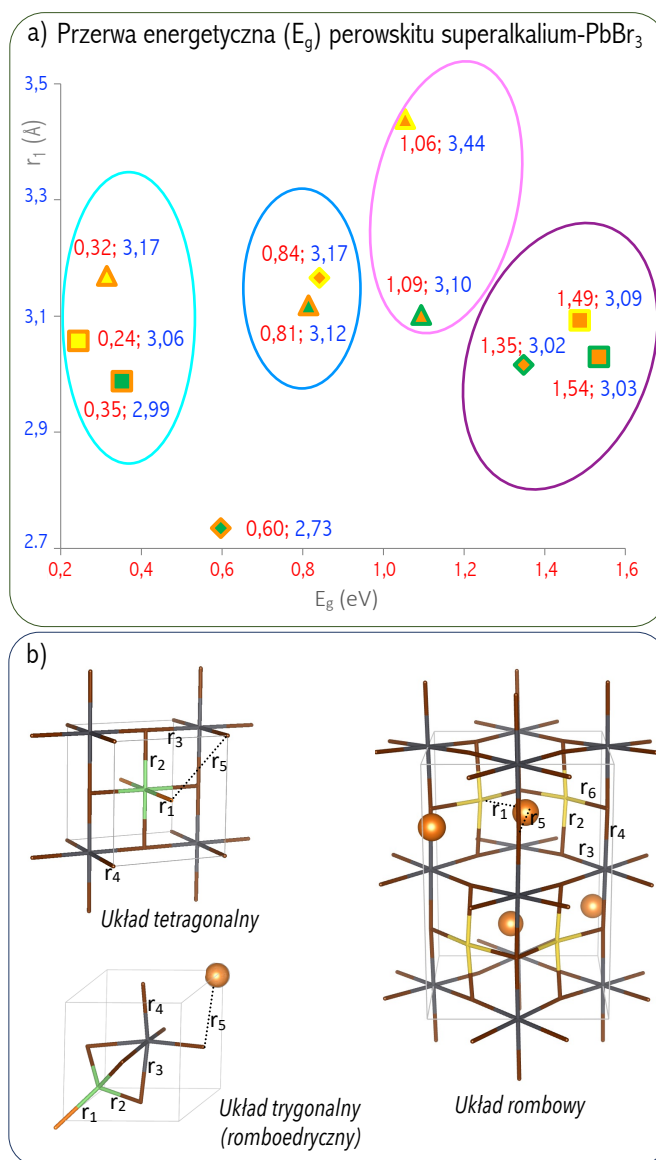
Stabilną strukturę perowskitu określa wartość współczynnika tolerancji $\alpha = 0,90-1,0$ (regularne) oraz $\alpha > 1,00$ (tetragonalne).⁵⁶ Oszacowane przeze mnie współczynniki tolerancji wynoszą 0,94 ($MgLi-PbBr_3$), 1,03 ($NaMg-PbBr_3$), 1,04 ($CaLi-PbBr_3$), oraz 1,07 ($CaNa-PbBr_3$), dowodząc, że kationy superalkaliczne są alternatywą dla kationu cezu w stabilnych perowskitach. Struktura superalkalicznego perowskitu jest, jednakże zdeformowana i zamiast regularnej struktury krystalicznej perowskitu ABX_3 , ma tetragonalną, trygonalną lub rombową strukturę krystaliczną (Rys. 22). Deformacja struktury krystalicznej wynika z zmiany promienia kationu A, która powoduje odkształcenie oktaedru BX_6 w następstwie relaksacji wiązania A-X.³³



Rys. 22 Wybrane struktury perowskitów (a)-(c) $A'A''-PbBr_3$ oraz (d)-(f) $A''A'-PbBr_3$. Struktura (g) regularna i (i) rombowa perowskitu $CsPbBr_3$ oraz (h) trygonalna (romboedryczna) Cs_4PbBr_6 zostały przedstawione dla porównania. Atomy oznaczyłam kolorem zielonym (Li), żółtym (Na), akwamaryna (Cs), pomarańczowym (Mg), niebieskim (Ca), szarym (Pb), i brązowym (Br). A' oraz A'' oznaczają odpowiednio atom litowca oraz berylowca.

Rozpatrywane w pracy [H10] kationy superalkaliczne są mniej elektrododatnie (energia wiązania elektronu jest w zakresie 4,57–4,92 eV¹⁴) w porównaniu z atomem cezu (IE=3,9 eV³⁴). Dlatego wprowadzenie kationu superalkalicznego prowadzi do zmniejszenia przerwy energetycznej (E_g) układów superalkalium-PbBr₃ w porównaniu do perowskitu CsPbBr₃ ($E_g=2,48$ eV²⁸). Kationy superalkaliczne LiMg⁺ oraz NaMg⁺ o mniejszym promieniu jonowym (odpowiednio 2,21 i 2,61 Å) tworzą półprzewodniki o przerwie energetycznej w zakresie od 0,25 do 1,54 eV. Kationy superalkaliczne o większym promieniu jonowym (tj. LiCa⁺ and NaCa⁺) tworzą przewodniki metaliczne. Uzyskane w pracy [H10] wyniki pozwoliły mi na sformułowanie rekomendacji o zastosowaniu dwumetalicznych kationów superalkalicznych o promieniu jonowym nie przekraczającym 2,6 Å do budowania stabilnych perowskitów o naturze półprzewodnikowej i małej przerwie energetycznej E_g , lub użycia większych kationów superalkalicznych (o promieniu jonowym sięgającym 2,7 Å) do zbudowania przewodników metalicznych.

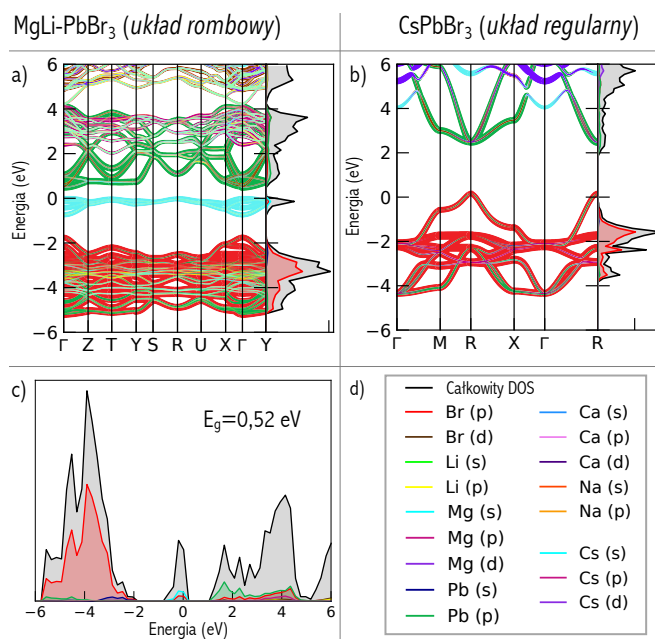
W pracy [H10], na podstawie szczegółowej analizy zależności pomiędzy długością wiązania atom litowca-atom berylowca (A'-A'') i szerokością pasma wzbronionego (E_g), sformułowałam rekomendacje dotyczące modyfikacji struktury elektronicznej i projektowania perowskitów o żądanych z przemysłowego punktu widzenia właściwościach. Najniższą wartość E_g (0,24–0,35 eV) można uzyskać dla perowskitów A'Mg-PbBr₃ o długości wiązania A'-A'' w zakresie 2,99–3,7 Å (oznaczone kolorem cyjanowym na Rys. 23). Z kolei najwyższą wartość E_g (1,35–1,54 eV, otoczone kolorem fioletowym na Rys. 23) można oczekiwać dla układów MgA'-PbBr₃ o bardzo wąskim zakresie wiązania A'-A'' (3,02–3,09 Å). Szerokość pasma zabronionego równa 0,8 eV odpowiada wąskiemu zakresowi wiązania A'-A'' 3,12–3,17 Å (otoczone kolorem niebieskim na Rys. 23) odpowiadającemu rombowej strukturze LiMg-PbBr₃ oraz trygonalnej strukturze MgNa-PbBr₃. Rombowym strukturom MgA'-PbBr₃ odpowiada E_g w zakresie 1,06–1,09 eV (otoczone kolorem karmazynowym na Rys. 23) dla których odległości A'-A'' różnią się o 0,34 Å. Na podstawie uzyskanych w pracy [H10] wyników oraz analizie zależności struktura-szerokość przerwy



Rys. 23 a) Zależność szerokości przerwy energetycznej (E_g , w eV) od odległości A'-A'' (r_1 , w Å) w układach superalkalium-PbBr₃. Kwadrat, romb, trójkąt reprezentują strukturę odpowiednio tetragonalną, trygonalną i rombowa. Wypełnienie kształtu reprezentuje atom znajdujący się w centrum struktury krystalicznej, natomiast kolor zarysu kształtu odpowiada atomowi współtworzącemu superalkalium A'A''. Atomy oznaczyłam kolorem zielonym (Li), żółtym (Na), i pomarańczowym (Mg). b) Schematyczne struktury perowskitów superalkalium-PbBr₃ wraz z numeracją wiązań chemicznych.

energetycznej, sformułowałam ogólny wniosek o użyteczności superalkaliów do projektowania perowskitów o żądanych właściwościach fotoelektrycznych.

Ważnym efektem wprowadzenia kationu superalkalicznego jest modyfikacja struktury elektronowej perowskitu. Perowskit CsPbBr_3 ma stany elektronowe cezu zlokalizowane głęboko w pasmie przewodnictwa (powyżej 2 eV od krawędzi pasma, Rys. 24b), stąd cezu nie bierze udziału w absorpcji światła i procesach elektrycznych. Jak dowiodłam w pracy [H10], wprowadzenie dwuatomowego kationu superalkalicznego w miejsce kationu cezu w perowskicie CsPbBr_3 prowadzi do utworzenia nowego pasma w zakresie od -2 do 0 eV w wynikowych perowskitach superalkalium-PbBr₃. W obszarze do 1 eV poniżej krawędzi pasm walencyjnego, stany elektronowe tworzone są przez orbitale s atomów metali alkalicznych (Li, Na, Rys. 24a). Superalkalium jako kation A perowskitu typu ABX_3 stanowi główną składową maksimum pasma walencyjnego (ang. *valence band maximum*, VBM) perowskitów superalkalim-PbBr₃, co stanowi czynnik stabilizujący i zapobiega rozpadowi struktury oktaedru PbBr_6 . W rezultacie, przepływ elektronu następuje w obszarze kationu A (zamiast w obszarze anionów halogenowych), co powoduje, że aniony Br^- nie są aktywowane pod wpływem światła.³² Jako że atomy halogenkowe nie biorą udziału w tworzeniu maksimum pasma walencyjnego i nie są aktywowane promieniami UW światła słonecznego, perowskity superalkalium-BX₃ powinny być stabilne w tych warunkach.



[H10] C. Sikorska, N. Gaston, *J. Chem. Phys.* 155 (2021) 174307.

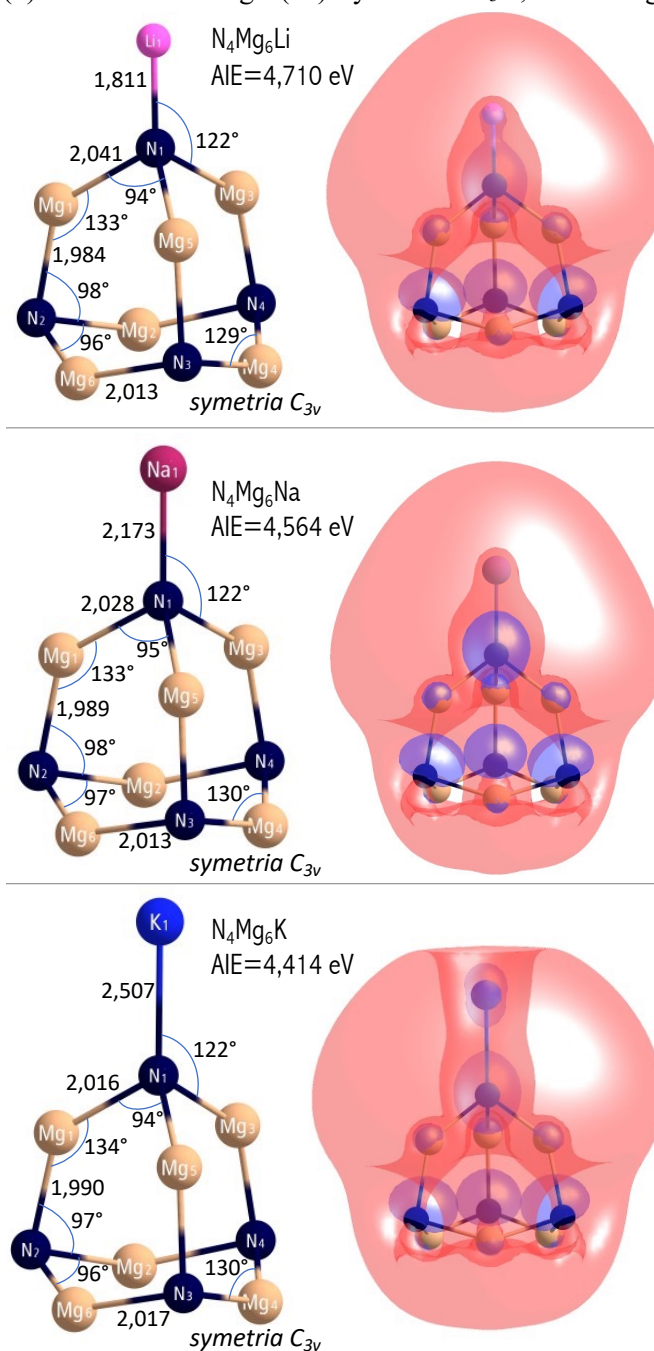
Rys. 24 a) Struktura pasmowa i gęstość stanów (DOS) a) struktury rombowej perowskitu MgLi-PbBr_3 oraz b) sześcienniej struktury CsPbBr_3 ; c) DOS wyznaczony metodą HSE06 dla struktury rombowej MgLi-PbBr_3 ; d) oznaczenie orbitali atomowych.

Obliczenia i dyskusja wyników przedstawiona w pracy [H10] pozwoliła mi na sformułowanie rekomendacji dotyczących modyfikacji właściwości elektronowych CsPbBr_3 perowskitu na drodze zastąpienia kationu cezu kationem superalkalicznym. Oszacowane wartości przerwy energetycznej (E_g) zależą od rodzaju użytego kationu superalkalicznego oraz struktury krystalicznej wynikowego perowskitu. Zastosowanie kationów superalkalicznych pozwala na modyfikację struktury elektronowej perowskitu z uwagi na tworzenie nowych stanów elektronowych kationu A, które determinują właściwości pasma przewodnictwa. Wprowadzenie dwuatomowych superatomów w miejsce kationu A perowskitu ABX_3 powoduje zmniejszenie przerwy energetycznej perowskitu bromkowego. W szczególności, zastosowanie superalkaliów LiMg i NaMg prowadzi do powstania półprzewodników o przerwie energetycznej E_g w zakresie 0,24–1,54 eV. Przerwy energetyczne układów MgLi-PbBr_3 (1,35 eV) i MgNa-PbBr_3 (1,06 eV) są niższe niż E_g perowskitu CsPbBr_3 (2,48 eV) i zawierają się w optymalnym zakresie E_g (i.e., 1,1–1,4 eV) dla ogniw słonecznych. Uzyskane przez mnie wyniki i opracowane wnioski stanowią pierwszy krok do zbudowania nowych nieorganicznych perowskitów o żądanych właściwościach fotoelektrycznych.

4.5.9 NOWE WIELOCENTROWE UKŁADY SUPERALKALICZNE [H11]

Typowe superalkalia opisywane są wzorem ML_{k+1} , gdzie L jest litowcem, k oznacza maksymalną wartościowość atomu centralnego (M).²⁶ Pierwszym opisanym w literaturze związkiem z nietypową liczbą atomów metalu (L) w stosunku do walencyjności (k) atomu centralnego (M) był układ Li_3O , dla którego eksperymentalnie wyznaczona wartość $IE=3,54\pm 0,3$ eV⁵⁷ jest niższa niż energia jonizacji atomu cezu (3,89 eV). Nieco później, istnienie tego związku, struktura oraz wartość energii jonizacji zostały zweryfikowane na drodze obliczeń kwantowo-mechanicznych (adiabatyczne i wertykalne energie jonizacji oszacowano w przedziale 3,45 – 3,603 eV^{58, 59}). Przykładem zbadanych zarówno teoretycznie, jak i eksperymentalnie superalkaliów są FLi_2 ⁶⁰ OLi_3 , ONa_3 , OK_3 ⁵, NLi_4 ⁵⁹, CLi_5 ⁶, Li_3F_2 ⁶¹. Z badań tych wynika, że najbardziej obiecujące pod względem uzyskiwania niskich energii jonizacji są związki wielocentrowe typu M_nL_{n+k+1} . W pracy [H11], zaprojektowałam wielocentrowe superalkalia N_4Mg_6M ($M=Li, Na, K$), w których cztery elektroujemne atomy centralne azotu otoczone są z sześcioma elektrododatnimi atomami magnezu i jednym atomem litowca (patrz Rys. 25).

Przestawione w pracy [H11] superalkalia N_4Mg_6M ($M=Li, Na, K$) posiadają 33 elektrony walencyjne ($4 \times 5 + 6 \times 2 + 1$), stąd o jeden elektron więcej niż konfiguracja elektronowa układu zamkniętopowłokowego i dużą skłonność do oderwania nadmiarowego elektronu. Adiabaticzne energie jonizacji (obliczone metodą CCSD(T) w bazie 6-311+G(3df), Rys. 25) wynoszą 4,710 eV (N_4Mg_6Li), 4,564 eV (N_4Mg_6Na), and 4,414 eV (N_4Mg_6K) i są mniejsze od energii jonizacji atomu sodu (5,14 eV obliczone tą sama metodą), wskazują na ich superalkaliczną naturę. Charakterystykę superalkaliczną potwierdza też istnienie silnego oddziaływania wiążącego pomiędzy atomami metali (co zapewnia stabilność termodynamiczną układu) i jednocześnie antywiążącego oddziaływania pomiędzy atomami metali a azotem (co w konsekwencji prowadzi również do obniżenia wartości IE).



[H11] C. Sikorska, N. Gaston, *J. Chem. Phys.* 153 (2020) 144301.

Rys. 25 Minima globalne wyznaczone metodą MP2/6-311+G(d) dla superalkaliów (a) N_4Mg_6Li , (b) N_4Mg_6Na , oraz (c) N_4Mg_6K i odpowiadające im pojedynczo obsadzone orbitale molekularne (SOMO). Adiabaticzna energia jonizacji (AEA) w eV, a długości wiązań w Å.

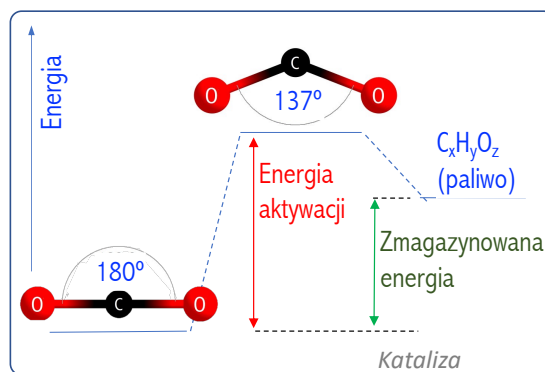
Wyniki obliczeń przedstawione w pracy [H11] potwierdzają stabilność termodynamiczną układów N_4Mg_6M ($M=Li, Na, K$) względem odrywania cząsteczki azotu [H11.TabII]. Stabilność chemiczną zaprojektowanych układów zapewnia duża wartość przerwy energetycznej ($\Delta\varepsilon_{HL}=3,662-3,958$ eV), energia wiązania przypadająca na atom ($E_b=3,05-3,12$ eV) oraz silne oddziaływania jonowe pomiędzy elektroujemnymi atomami azotu i elektrododatnimi atomami metali. Niesparowany elektron odrywany jest od niskoenergetycznego orbitala SOMO o charakterze wiążącym w rejonie metalicznych ligandów. Orbital SOMO jest silnie zdelokalizowany pomiędzy atomy metali co umożliwia pokonanie czynnika odpychania kulombowskiego (wynikającego z oddziaływania elektrostatycznego ładunków dodatnich kationów metali), patrz Rys. 25. Antywiązący charakter orbitala SOMO w obrębie oddziaływań azot-atomy metalu czyni cząsteczkę podatniejszą na proces jonizacji (obniża wartość energii jonizacji). W rezultacie, zaprojektowane superalkalia N_4Mg_6M mają silne właściwości elektronodonorowe i mogą mieć zastosowanie w redukcji indywidualów posiadających niskie powinowactwo elektronowe (np. CO_2), co umożliwi aktywację mało reaktywnych molekuł.

Zamierzeniem mojego osiągnięcia było zaprojektowanie superatomów oraz wskazanie ich zastosowania w chemii, dlatego najważniejszą częścią pracy [H11] była ocena stabilności układów superalkalium/ CO_2 oraz superalkalium/superhalogen. W pracy [H11] zbadalam możliwość zredukowania dwutlenku węgla przy użyciu superalkaliów N_4Mg_6M .

Zadanie to nie jest trywialne, z powodu dużej stabilności termodynamicznej CO_2 . Redukcja CO_2 (kowalencyjnie związanej liniowej cząsteczki) wymaga obecności silnego katalizatora by liniową cząsteczkę CO_2 przekształcić w formę zgiętą (Rys. 26). Dodanie elektronu umożliwia zgięcie struktury CO_2 , ponieważ anion CO_2^- ma strukturę zgiętą. Jednakże wymaga to obecności bardzo silnego reduktora, ponieważ powinowactwo elektronowe CO_2 jest ujemne ($-0,6$ eV)⁶² i anion CO_2^- jest metastabilny. Na podstawie obliczeń *ab initio*, dowiedziałam, że zaprojektowane superalkalia są w stanie doprowadzić do znaczącego przesunięcia gęstości elektronowej i układy N_4Mg_6M/CO_2 mają charakter jonowy

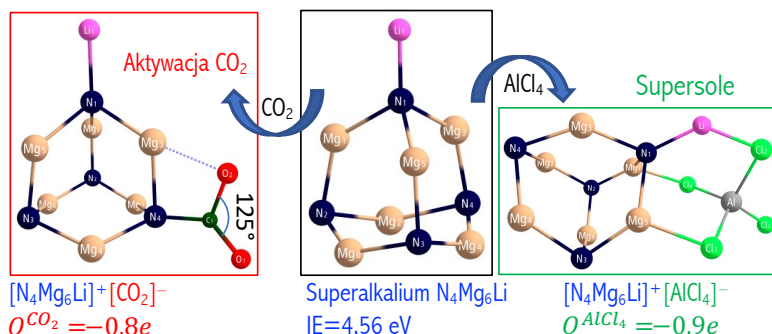
dwóch oddziaływujących ze sobą fragmentów (tj. $N_4Mg_6M^+$ i CO_2^- , Rys. 27). W zbadanych układach superalkalium/ CO_2 , kąt walencyjny O–C–O jest mniejszy (o 9%) niż w izolowanym anionie CO_2^- , a oszacowany przepływ ładunku pomiędzy składowymi fragmentami N_4Mg_6M i CO_2 wynosi 0.8 *e*. Przepływ ładunku jest możliwy dzięki niskiej energii jonizacji superalkalium N_4Mg_6M i jest czynnikiem determinującym proces aktywacji dwutlenku węgla. Niższa energia IE układu superalkalicznego zapewnia transfer nadmiarowego elektronu z superalkalium do cząsteczki CO_2 . Oddziaływania wiążące pomiędzy atomem węgla i elektroujemnymi atomami reduktora również powodują zakrzywienie liniowej struktury CO_2 .

Przestawione w pracy [H11] wyniki i szczegółowa dyskusja, pozwoliły mi na



[H11] C. Sikorska, N. Gaston, *J. Chem. Phys.* 153 (2020) 144301.

Rys. 26 Aktywacja i transformacja CO_2 w paliwo.



[H11] C. Sikorska, N. Gaston, *J. Chem. Phys.* 153 (2020) 144301.

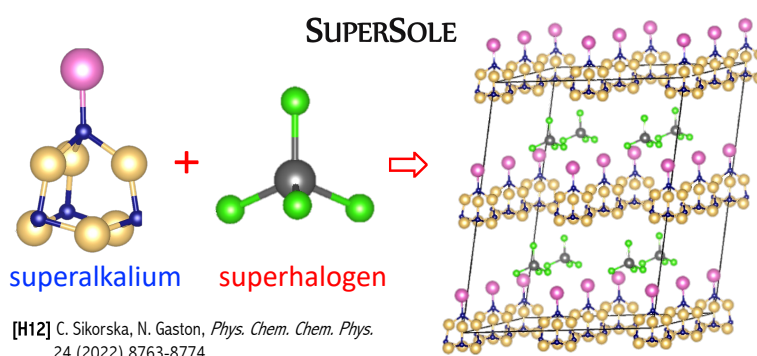
Rys. 27 Aktywacja CO_2 i tworzenie supersoli. Przepływ ładunku (*Q*) pomiędzy superalkalium a CO_2 /superhalogenem.

sformułowanie wniosku o użyteczności zaprojektowanych superalkaliów jako silnych reduktorów umożliwiających aktywację nawet chemicznie biernego CO₂.

W pracy [H11], wskazałam potencjalne zastosowania zaprojektowanych superalkaliów jako katalizatorów reakcji aktywacji dwutlenku węgla oraz elementów budulcowych materiałów superatomowych. Dowiodłam stabilności strukturalnej połączeń typu superalkalium/CO₂ oraz superalkalium/superhalogen. Wskazałam związki superatomowe, które mogą pełnić rolę elementów budulcowych materiałów superatomowych (Rys. 27). Duża stabilność i układ typu donor-akceptor supersoli był powodem kontynuacji badań nad projektowaniem i oceną struktury krystalicznej ciał stałych, w których superatomy naśladują zachowanie atomów pierwiastków [H12].

4.5.10 KRYSZTAŁY MOLEKULARNE VERSUS SUPERATOMOWA SIĘĆ KRYSZTALICZNA [H12]

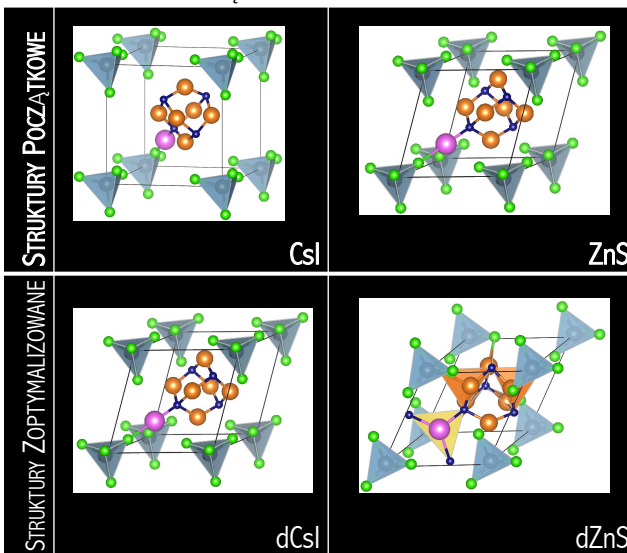
Zaprojektowane w pracy [H11] układy superalkaliczne N₄Mg₆M (M=Li, Na, K) tworzą stabilne i silnie związane związki jonowe z superhalogenami (AlCl₄ i AlF₄, Rys. 27). Otrzymane supersole [superalkalium]⁺[superhalogen]⁻ wykazują dużą energię oddziaływania (130-201 kcal/mol [H11.TabIV]), która wzrasta wraz ze wzrostem energii jonizacji superalkaliów, [H11.Fig11]. Układy te zbudowane są według schematu donor-akceptor, dlatego naturalną kontynuacją badań była opisana w pracy [H12] weryfikacja zdolności zaprojektowanych superalkaliów do tworzenia nano-soli w analogii do typowych binarnych soli (takich jak NaCl, CsI, ZnS).



Rys. 28 Binarne sole typu [superalkalium]/[superhalogen].

W pracy [H12], zaprojektowałam i zoptymalizowałam binarne (dwuskładnikowe) struktury krystaliczne superatomów. Połączyłam pary komplementarnych klastrów, z których jeden pełni rolę donora (superalkalium), a drugi akceptora (superhalogen) elektronu (Rys. 28). Na podstawie uzyskanych wyników, dowiodłam, że transfer ładunku między neutralnymi klastrami molekularnymi i przyciąganie elektrostatyczne determinują zdolność do tworzenia superatomowych struktur krystalicznych. Supersole [N₄Mg₆M]⁺[AlCl₄]⁻ i [N₄Mg₆M]⁺[AlF₄]⁻ naśladują cechy atomów pierwiastków układu okresowego krystalizując w formie zdeformowanej blendy cynkowej (dZnS, Rys. 29), a także przypominając empiryczne stopnie utlenienia atomowych analogów kationowych i anionowych. Ponadto, zastąpienie pojedynczego atomu może skutkować niewielkimi

SOLE POWSTAŁE Z POŁĄCZENIA PRECYZYJNYCH-ATOMOWO KLASTRÓW



[H12] C. Sikorska, N. Gaston, *PCCP* 24 (2022) 8763-8774.

Rys. 29 Struktury początkowe i zoptymalizowane metodą PBEsol wybranej soli, [N₄Mg₆Na]⁺[AlCl₄]⁻. Struktura jodku kadmu (CsI), blendy cynkowej (ZnS). dCsI i dZnS oznacza odpowiednio zdeformowaną strukturę CsI i ZnS.

zmianami w strukturze krystalicznej binarnych ciał stałych lub prowadzić do utworzenia całkowicie nowych silnie upakowanych struktur krystalicznych.

W pracy [H12] wykazałam, że binarne sole $[N_4Mg_6M]^+[AlX_4]^-$ ($M=Li, Na, K; X=F, Cl$) mogą tworzyć kryształy molekularne (dCsI, Rys. 29) lub upakowane superatomowe sieci krystaliczne (dZnS, Rys. 29). Klastry molekularne są związane ze sobą dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym, natomiast upakowana struktura sieci superatomowej tworzona jest poprzez wiązania halogenowe. Opisane w pracy [H12] wyniki pozwoliły mi na sformułowanie ogólnego wniosku o kluczowej roli zależności pomiędzy rozmiarem superhalogenu (dSH) a średnicą superalkalium (dSA) do przewidywania stabilności i struktury krystalicznej supersoli. Superalkalia N_4Mg_6M tworzą stabilne struktury krystaliczne w połączeniu z utleniaczami superhalogenowymi, dla których zależność dSA/dSH zawiera się w zakresie 1,32–1,78 (H12. Fig 4). Wyższa wartość współczynnika dSA/dSH prowadzi do powstania upakowanej struktury krystalicznej, natomiast niższe wartości dSA/dSH skutkują większymi odległościami międzycząsteczkowymi w kryształach molekularnych. Najniższą wartość dSA/dSH (1,32) wykazuje układ $[N_4Mg_6Li]^+[AlCl_4]^-$ tworzący kryształy molekularne (o strukturze dCsI, dNaCl; [H12. Fig 2]). Z kolei wyższa wartość współczynnika dSA/dSH (1,44–1,46) soli $[N_4Mg_6Na]^+[AlCl_4]^-$ i $[N_4Mg_6K]^+[AlCl_4]^-$ sprzyja powstawaniu upakowanej struktury superatomowej [H12. Fig 4]. Na podstawie powyższych obserwacji można spekulować, że stabilność i odległości międzycząsteczkowe superoli silnie zależą od zależności dSA/dSH i zmiana pojedynczego atomu w superatomie może skutkować zmianą struktury krystalicznej wynikowego układu.

W pracy [H12] zbadalam również strukturę elektronową i możliwość modyfikacji przerwy elektronowej (GAP) zaprojektowanych superatomowych struktur krystalicznych. Analiza struktury elektronowej układów [superalkalim]⁺[superhalogen]⁻ o strukturze zdeformowanej blendy cynkowej (dZnS) pozwala stwierdzić, że sole $[N_4Mg_6Li]^+[AlCl_4]^-$, $[N_4Mg_6K]^+[AlCl_4]^-$ oraz $[N_4Mg_6K]^+[AlF_4]^-$ są półprzewodnikami z pośrednim pasmem wzbronionym (0,122, 0,151 i 0,103 eV), natomiast sole $[N_4Mg_6Na]^+[AlCl_4]^-$, $[N_4Mg_6Li]^+[AlF_4]^-$ i $[N_4Mg_6Na]^+[AlF_4]^-$ mają charakter metaliczny (H12. Fig 9-10). Zastąpienie atomu chloru fluorem powoduje spadek wartości GAP z 0,122 eV ($N_4Mg_6Li-AlCl_4$) do 0,000 eV ($N_4Mg_6Li-AlF_4$) oraz od 0,151 eV ($N_4Mg_6K-AlCl_4$) do 0,103 eV ($N_4Mg_6K-AlF_4$). Zmianie wartości GAP, na skutek podstawienia halogenu, towarzyszy wzrost dyspersji pasma walencyjnego spowodowany elektroujemnością (wyższe powinowactwo elektronowe atomu fluoru). Powyższe wyniki dowodzą, że **struktura elektronowa soli typu [superalkalium][superhalogen] może zostać zmodyfikowana pod wpływem zmiany atomu litowca/fluorowca**, co zapewnia możliwość modyfikacji przerwy energetycznej wynikowego materiału. W konsekwencji, **możemy uzyskać materiał o charakterze metalicznym lub półprzewodnika na drodze doboru odpowiednich superatomów jako elementów do budowy materiału**.

Przeprowadzone obliczenia i analiza uzyskanych w pracy [H12] wyników pozwoliły na sformułowanie ogólnego wniosku o możliwości **modyfikacji struktury elektronowej i krystalicznej supersoli pod wpływem zmiany struktury superatomu**. Przedstawione w pracy [H12] wyniki nie tylko potwierdzają użyteczność superatomów jako elementów budulcowych materiałów, ale również pozwalają na przewidywanie w jaki sposób modyfikacja struktury superatomu wpłynie na zmianę struktury elektronowej i może zostać wykorzystana do tworzenia funkcjonalnych materiałów o pożądanych właściwościach fizykochemicznych. W ten sposób superatomy mogą zastąpić typowe pierwiastki układu okresowego o ograniczonej zasobności na Ziemi. W dzisiejszych czasach istnieje ryzyko, że wiele naturalnie występujących pierwiastków chemicznych tworzących otaczający nas świat wyczerpie się z powodu ograniczonych zasobów, ich lokalizacji na obszarach konfliktów lub braku możliwości ich pełnego recyklingu. Pierwiastki, których zasoby mogą się wyczerpać, można zastąpić superatomami. Superatomy mogą być zbudowane z pierwiastków o dużej dostępności, a ponadto ich właściwości fizykochemiczne mogą być modulowane na drodze modyfikacji struktury chemicznej. **Właściwości elektronowe struktury krystalicznej supersoli silnie zależą**

od struktury poszczególnych superatomów. Dlatego wybór odpowiedniego superatomu jako elementu budulcowego pozwala na łatwą **modyfikację właściwości wynikowego materiału chemicznego i uzyskania żądanych z przemysłowego punktu widzenia właściwości fizykochemicznych.**

4.6 PODSUMOWANIE -ELEMENTY NOWOŚCI NAUKOWEJ

Uzyskane i przedstawione w ramach osiągnięcia naukowego wyniki badań własnych pozwoliły mi zrealizować zaplanowane cele i odpowiedzieć na główne pytania badawcze. Do najważniejszych, pod względem poznawczym i praktycznym, osiągnięć naukowych zaliczam:

- Wskazanie, które elementy struktury determinują powinowactwo elektronowe superhalogenu oraz zbudowanie modelu matematycznego do przewidywania wartości wertykalnej energii odrywania elektronu (VDE). Zbudowany model QSPR pozwala na przewidywanie właściwości utleniających superhalogenów na podstawie struktury topologicznej (bez konieczności optymalizacji geometrii i kosztownych obliczeń kwantowo-mechanicznych). Model QSPR pozwala na szybkie projektowanie nowych superhalogenów o żądanym powinowactwie elektronowym.
- Zaprojektowanie alternatywnych anionów superhalogenowych angażujących atomy gazów szlachetnych w roli atomów centralnych i wskazanie wpływu liczby elektroujemnych ligandów na ich stabilność elektronową.
- Zbadanie wpływu powinowactwa elektronowego (EA) ligandów na stabilność termodynamiczną i elektronową anionów superhalogenowych. EA ligandów i efektów kolektywnych jest dominujące w superhalogenach i przekłada się w prosty sposób na stabilność elektronową układu.
- Zaprojektowanie wielocentrowych superhalogenów zawierających mieszane ligandy (F, O) i opisanie wpływu wprowadzenia mieszanych ligandów na właściwości najwyższego zajętego orbitala molekularnego (HOMO) i stabilność elektronową wynikowego układu.
- Opisanie właściwości utleniających superhalogenów jedno- i wielocentrowych. Superhalogeny są w stanie doprowadzić do efektywnej jonizacji cząsteczek uznawanych za mało reaktywne (takich jak fuleren C₆₀ czy tlenki metali) i zdolność ta wzrasta wraz ze wzrostem powinowactwa elektronowego superhalogenu.
- Opracowanie rekomendacji dotyczących stosowania wielocentrowych anionów superhalogenowych w roli elektrolitów baterii litowo-jonowych o pożądanym z przemysłowego punktu widzenia właściwościach fizykochemicznych (w myśl idei „safe-by-design”).
- Zaprojektowanie nowych perowskitów w oparciu o kation superalkaliczny (superalkalium-PbBr₃) o wysokiej stabilności i doskonałych własnościach elektronowych, które sprawdzą się w zastosowaniach optoelektronicznych takich jak panele fotowoltaiczne.
- Zaprojektowanie nowych układów superalkalicznych oraz potwierdzenie ich użyteczności jako silnych reduktorów umożliwiających aktywację nawet chemicznie biernego CO₂.
- Zaprojektowanie i zoptymalizowanie binarnych (dwuskładnikowych) struktur krystalicznych zbudowanych z kationów superalkalicznych i anionów superhalogenowych. Zaprojektowane nano-sole są półprzewodnikami ([N₄Mg₆Li]⁺[AlCl₄]⁻, [N₄Mg₆K]⁺[AlCl₄]⁻, [N₄Mg₆K]⁺[AlF₄]⁻) lub posiadają charakter metaliczny ([N₄Mg₆Na]⁺[AlCl₄]⁻, [N₄Mg₆Li]⁺[AlF₄]⁻ i [N₄Mg₆Na]⁺[AlF₄]⁻). Zmiana jednego atomu w zaprojektowanych nano-solach może prowadzić do zmiany struktury elektronowej i może zostać wykorzystana do tworzenia funkcjonalnych materiałów o pożądanym właściwościach fizykochemicznych.

4.7 LITERATURA

1. Doud, E. A.; Voevodin, A.; Hochuli, T. J.; Champsaur, A. M.; Nuckolls, C.; Roy, X. Superatoms in materials science. *Nature Reviews Materials* **2020**, *5*, 371-387.
2. Jena, P.; Sun, Q. Super Atomic Clusters: Design Rules and Potential for Building Blocks of Materials. *Chem Rev* **2018**, *118*, 5755-5870.
3. Hirata, K.; Tomihara, R.; Kim, K.; Koyasu, K.; Tsukuda, T. Characterization of chemically modified gold and silver clusters in gas phase. *Phys Chem Chem Phys* **2019**, *21*, 17463-17474.
4. Yokoyama, K.; Haketa, N.; Hashimoto, M.; Furukawa, K.; Tanaka, H.; Kudo, H. Production of hyperlithiated Li_2F by a laser ablation of $\text{LiF-Li}_3\text{N}$ mixture. *Chemical Physics Letters* **2000**, *320*, 645-650.
5. Zein, S.; Ortiz, J. V. Interpretation of the photoelectron spectra of superalkali species: Li_3O and Li_3O^- . *J Chem Phys* **2011**, *135*, 164307.
6. Otten, A.; Meloni, G. Stability of lithium substituted silyls superalkali species. *Chemical Physics Letters* **2018**, *692*, 214-223.
7. Smuczyńska, S.; Skurski, P. Introducing various ligands into superhalogen anions reduces their electronic stabilities. *Chemical Physics Letters* **2008**, *452*, 44-48.
8. Anusiewicz, I.; Sobczyk, M.; Dąbkowska, I.; Skurski, P. An ab initio study on MgX_3^- and CaX_3^- superhalogen anions ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). *Chemical Physics* **2003**, *291*, 171-180.
9. Sikorska, C.; Smuczynska, S.; Skurski, P.; Anusiewicz, I. BX_4^- and AlX_4^- superhalogen anions ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$): an *ab initio* study. *Inorg Chem* **2008**, *47*, 7348-7354.
10. Chauhan, V.; Reber, A. C.; Khanna, S. N. Transforming Ni_9Te_6 from Electron Donor to Acceptor via Ligand Exchange. *J Phys Chem A* **2016**, *120*, 6644-6649.
11. Yu, D.; Wu, D.; Liu, J. Y.; Li, Y.; Sun, W. M. Unveiling the potential of superalkali cation Li_3^+ for capturing nitrogen. *Phys Chem Chem Phys* **2020**, *22*, 26536-26543.
12. Sikorska, C.; Skurski, P. The IP vs. VDE competition as a key factor determining the stability of the MgBX_5 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) compounds. *Chemical Physics Letters* **2010**, *500*, 211-216.
13. Sikorska, C.; Freza, S.; Skurski, P. The reason why HAlCl_4 acid does not exist. *J Phys Chem A* **2010**, *114*, 2235-2239.
14. Gutsev, G. L.; Boldyrev, A. I. DVM- $X\alpha$ calculations on the ionization potentials of MX_{k+1}^- complex anions and the electron affinities of MX_{k+1} "superhalogens". *Chemical Physics* **1981**, *56*, 277-283.
15. Rienstra-Kiracofe, J. C.; Tschumper, G. S.; Schaefer, H. F., 3rd; Nandi, S.; Ellison, G. B. Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations. *Chem Rev* **2002**, *102*, 231-282.
16. Wang, X.-B.; Ding, C.-F.; Wang, L.-S.; Boldyrev, A. I.; Simons, J. First experimental photoelectron spectra of superhalogens and their theoretical interpretations. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 4763-4771.
17. Gutsev, G. L.; Boldyrev, A. I. The Electronic Structure of Superhalogens and Superalkalies. *Russian Chemical Reviews* **1987**, *56*, 519-531.
18. Srivastava, A. K. Recent progress on the design and applications of superhalogens. *Chem Commun (Camb)* **2023**, *59*, 5943-5960.
19. Sinha, S.; Jena, P.; Giri, S. Functionalized nona-silicide $[\text{Si}_9\text{R}_3]$ Zintl clusters: a new class of superhalogens. *Phys Chem Chem Phys* **2022**, *24*, 21105-21111.
20. Sikorska, C.; Freza, S.; Skurski, P.; Anusiewicz, I. Theoretical search for alternative nine-electron ligands suitable for superhalogen anions. *J Phys Chem A* **2011**, *115*, 2077-2085.
21. Smuczyńska, S.; Skurski, P. Is hydrogen capable of playing a central atom role in superhalogen anions? *Chemical Physics Letters* **2007**, *443*, 190-193.
22. Anusiewicz, I.; Skurski, P. Unusual structures of Mg_2F_5^- superhalogen anion. *Chemical Physics Letters* **2007**, *440*, 41-44.
23. Joseph, J.; Behera, S.; Jena, P. Electron affinities of d1 transition metal chloride clusters and onset of super halogen behavior. *Chemical Physics Letters* **2010**, *498*, 56-62.
24. Zhai, H. J.; Wang, L. M.; Li, S. D.; Wang, L. S. Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of BO^- and BO_2^- : a joint experimental and theoretical study. *J Phys Chem A* **2007**, *111*, 1030-1035.

25. Alexandrova, A. N.; Boldyrev, A. I.; Fu, Y. J.; Yang, X.; Wang, X. B.; Wang, L. S. Structure of the $\text{Na}_x\text{Cl}_{(x+1)}^-$ ($x=1-4$) clusters via ab initio genetic algorithm and photoelectron spectroscopy. *J Chem Phys* **2004**, *121*, 5709-5719.
26. Gutsev, G. L.; Boldyrev, A. I. DVM $X\alpha$ calculations on the electronic structure of “superalkali” cations. *Chemical Physics Letters* **1982**, *92*, 262-266.
27. Sun, W. M.; Wu, D. Recent Progress on the Design, Characterization, and Application of Superalkalis. *Chemistry* **2019**, *25*, 9568-9579.
28. Tong, J.; Li, Y.; Wu, D.; Li, Z. R.; Huang, X. R. Low ionization potentials of binuclear superalkali B_2Li_{11} . *Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 164307.
29. Tong, J.; Li, Y.; Wu, D.; Li, Z. R.; Huang, X. R. Ab Initio Investigation on a New Class of Binuclear Superalkali Cations $\text{M}_2\text{Li}_{2k+1}^+$ (F_2Li_3^+ , O_2Li_5^+ , N_2Li_7^+ , and C_2Li_9^+). *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 2041-2046.
30. Anusiewicz, I. Superalkali Molecules Containing Halogenoids. *Journal of Theoretical & Computational Chemistry* **2011**, *10*, 191-208.
31. Anusiewicz, I. The Na_2X Superalkali Species ($\text{X} = \text{SH}, \text{SCH}_3, \text{OCH}_3, \text{CN}, \text{N}_3$) as Building Blocks in the Na_2XY Salts ($\text{Y} = \text{MgCl}_3, \text{Cl}, \text{NO}_2$). An Ab Initio Study of the Electric Properties of the Na_2XY Salts. *Australian Journal of Chemistry* **2010**, *63*, 1573-1581.
32. Hou, N.; Li, Y.; Wu, D.; Li, Z. R. Do nonmetallic superalkali cations exist? *Chemical Physics Letters* **2013**, *575*, 32-35.
33. Sun, W.-M.; Li, Y.; Wu, D.; Li, Z.-R. Designing Aromatic Superatoms. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 24618-24624.
34. Giri, S.; Reddy, G. N.; Jena, P. Organo-Zintl Clusters [P_7R_4]: A New Class of Superalkalis. *J Phys Chem Lett* **2016**, *7*, 800-805.
35. Li, Y.; Wu, D.; Li, Z. R.; Sun, C. C. Structural and electronic properties of boron-doped lithium clusters: ab initio and DFT studies. *J Comput Chem* **2007**, *28*, 1677-1684.
36. Sikorska, C.; Gajewicz, A.; Urbaszek, P.; Lubinski, L.; Puzyn, T. Efficient way of designing fullerene derivatives based on simplified DFT calculations and QSPR modeling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2016**, *152*, 125-133.
37. Urbaszek, P.; Gajewicz, A.; Sikorska, C.; Haranczyk, M.; Puzyn, T. Modeling adsorption of brominated, chlorinated and mixed bromo/chloro-dibenzo-p-dioxins on C-60 fullerene using Nano-QSPR. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2017**, *8*, 752-761.
38. Lubinski, L.; Urbaszek, P.; Gajewicz, A.; Cronin, M. T.; Enoch, S. J.; Madden, J. C.; Leszczynska, D.; Leszczynski, J.; Puzyn, T. Evaluation criteria for the quality of published experimental data on nanomaterials and their usefulness for QSAR modelling. *SAR QSAR Environ Res* **2013**, *24*, 995-1008.
39. Gajewicz-Skretna, A.; Kar, S.; Piotrowska, M.; Leszczynski, J. The kernel-weighted local polynomial regression (KwLPR) approach: an efficient, novel tool for development of QSAR/QSAAR toxicity extrapolation models. *J Cheminform* **2021**, *13*, 9.
40. Atkinson, A. C. *Plots, Transformations and Regression: An Introduction to Graphical Methods of Diagnostic Regression Analysis*; Oxford University Press, 1987.
41. Jaworska, J.; Nikolova-Jeliazkova, N.; Aldenberg, T. QSAR applicability domain estimation by projection of the training set descriptor space: a review. *Altern Lab Anim* **2005**, *33*, 445-459.
42. Mansouri, K.; Ringsted, T.; Ballabio, D.; Todeschini, R.; Consonni, V. Quantitative structure-activity relationship models for ready biodegradability of chemicals. *J Chem Inf Model* **2013**, *53*, 867-878.
43. Broto, P.; Devillers, J. *Autocorrelation of properties distributed on molecular graphs*. In: *Practical Applications of Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) in Environmental Chemistry and Toxicology*. Karcher W and Devillers J (eds.); Kluwer Academic Publishers, 1990.
44. Hotop, H.; Lineberger, W. C. Binding Energies in Atomic Negative Ions: II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1985**, *14*, 731-750.
45. Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V. Semidirect algorithms in electron propagator calculations. *International Journal of Quantum Chemistry* **1994**, *52*, 23-27.
46. Gutsev, G. L.; Bartlett, R. J.; Boldyrev, A. I.; Simons, J. Adiabatic electron affinities of small superhalogens: LiF_2 , LiCl_2 , NaF_2 , and NaCl_2 . *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 3867-3875.

47. de Vries, J.; Steger, H.; Kamke, B.; Menzel, C.; Weisser, B.; Kamke, W.; Hertel, I. V. Single-photon ionization of C60- and C70-fullerene with synchrotron radiation: determination of the ionization potential of C60. *Chemical Physics Letters* **1992**, *188*, 159-162.
48. Zhang, S. S. LiBF₃Cl as an alternative salt for the electrolyte of Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2008**, *180*, 586-590.
49. Sloop, S. E.; Pugh, J. K.; Wang, S.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. Chemical Reactivity of PF₅ and LiPF₆ in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2001**, *4*.
50. Sasaki, T.; Ukyo, Y.; Novak, P. Memory effect in a lithium-ion battery. *Nat Mater* **2013**, *12*, 569-575.
51. Roy, X.; Lee, C. H.; Crowther, A. C.; Schenck, C. L.; Besara, T.; Lalancette, R. A.; et al. Nanoscale Atoms in Solid-State Chemistry. *Science* **2013**, *341*, 157-160.
52. Tadmor, E. B.; Miller, R. E. *Modeling Materials*; 2012. DOI: 10.1017/cbo9781139003582.
53. Lin, Z.; Lu, T.; Ding, X. L. A theoretical investigation on doping superalkali for triggering considerable nonlinear optical properties of Si₁₂ C₁₂ nanostructure. *J Comput Chem* **2017**, *38*, 1574-1582.
54. Hammerschmidt, L.; Schacht, J.; Gaston, N. First-principles calculations of the electronic structure and bonding in metal cluster-fullerene materials considered within the superatomic framework. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 32541-32550.
55. Sun, W. M.; Zhang, X. L.; Pan, K. Y.; Chen, J. H.; Wu, D.; Li, C. Y.; Li, Y.; Li, Z. R. On the Possibility of Using the Jellium Model as a Guide To Design Bimetallic Superalkali Cations. *Chemistry-a European Journal* **2019**, *25*, 4358-4366.
56. Paduani, C.; Rappe, A. M. Tuning the gap of lead-based halide perovskites by introducing superalkali species at the cationic sites of ABX₃-type structure. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 20619-20626.
57. Wu, C. H.; Kudoa, H.; Ihle, H. R. Thermochemical properties of gaseous Li₃O and Li₂O₂. *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *70*, 1815-1820.
58. Gutowski, M.; Simons, J. Anionic and Neutral States of Li₃O. *The Journal of Physical Chemistry* **2002**, *98*, 8326-8330.
59. Rehm, E.; Boldyrev, A. I.; Schleyer, P. v. R. Ab initio study of superalkalis. First ionization potentials and thermodynamic stability. *Inorganic Chemistry* **2002**, *31*, 4834-4842.
60. Fernandez-Lima, F. A.; Vilela Neto, O. P.; Pimentel, A. S.; Pacheco, M. A.; Ponciano, C. R.; Nascimento, M. A.; da Silveira, E. F. Theoretical and experimental study of negative LiF clusters produced by fast ion impact on a polycrystalline 7LiF target. *J Phys Chem A* **2009**, *113*, 15031-15040.
61. Yokoyama, K.; Haketa, N.; Tanaka, H.; Furukawa, K.; Kudo, H. Ionization energies of hyperlithiated Li₂F molecule and Li F-1 (n=3,4) clusters. *Chemical Physics Letters* **2000**, *330*, 339-346.
62. Compton, R. N.; Reinhardt, P. W.; Cooper, C. D. Collisional Ionization of Na, K, and Cs by CO₂, COS, and CS₂ - Molecular Electron Affinities. *Journal of Chemical Physics* **1975**, *63*, 3821-3827.

4.8 PRZYSZŁE KIERUNKI BADAŃ

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie superatomami w chemii materiałowej z uwagi na możliwość tworzenia z nich wielofunkcyjnych materiałów, które dzięki pseudoatomowej budowie charakteryzują się unikalnymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Materiały zbudowane z superatomów stanowią obietnicę kontrolowanej modyfikacji właściwości fizykochemicznych, precyzji atomowej oraz ściśle określonej struktury. Superalkalia to klasa superatomów, które mają wyjątkowo niską energię jonizacji i mogą służyć jako reduktory w reakcjach chemicznych. Wskazane, z przemysłowego punktu widzenia, jest zaprojektowanie nowych superalkaliów i zbadanie ich struktury elektronowej pod kątem wykorzystania ich potencjału chemicznego jako elementów budulcowych materiałów. Używając superalkaliów jako elementów budulcowych, możemy osiągnąć funkcjonalne cechy materiałów opartych na atomach (takie jak potencjał katalityczny lub przewodnictwo), mając jednocześnie większą elastyczność w celu osiągnięcia wyższej wydajności.

Z uwagi na silne właściwości redukujące, należałoby zweryfikować użyteczność superalkaliów jako katalizatorów aktywacji N_2 i jego konwersji w amoniak. Proces Habera-Boscha jest głównym źródłem światowej produkcji amoniaku (175 milionów ton) i stanowi ponad 90% rocznej produkcji NH_3 . Pomimo znacznych wysiłków w zakresie optymalizacji procesu Habera-Boscha, nadal zużywa on od 1 do 2% światowej produkcji energii do przeprowadzenia procesu przebiegającego w wysokiej temperaturze (573-873 K) i ciśnieniu (100-360 atmosfer), wytwarzając obecnie ponad 1,6% światowej emisji dwutlenku węgla. Dlatego opracowanie wydajnych katalizatorów, które przekształciłyby N_2 w amoniak, ma kluczowe znaczenie dla ograniczenia narastającego kryzysu energetycznego i globalnego ocieplenia. Wysoka stabilność N_2 utrudnia proces przekształcenia N_2 w NH_3 . Jest to trudna transformacja, ponieważ N_2 ma potrójne wiązanie $N\equiv N$, a jego energia aktywacji jest wysoka (941 kJ/mol).

W świetle powyższych wyzwań, moje przyszłe kierunki badań koncentrują się na badaniu istniejących i projektowaniu nowych superalkaliów jako elementów unikatowych materiałów o użytecznych, w ujęciu aplikacyjnym (np. jako katalizatory reakcji przekształcenia azotu w amoniak), właściwościach fizycznych i chemicznych. Powyższy kierunek badań jest zbieżny z celami projektu: *Superalkalis as building blocks for the design of unique functional materials and the catalysts for nitrogen conversion into ammonia* (SA-Mat-Cat, Załącznik 6, pkt. 4.1, poz. **G1**) współfinansowanym ze środków Narodowego Centrum Nauki oraz Programu Ramowego UE HORYZONT 2020 w ramach grantu Marie Skłodowska-Curie COFOND, **którego jestem kierownikiem**.

Kolejnym problemem badawczym, którego rozwiązania planuję się podjąć w najbliższej przyszłości jest odpowiedź na pytanie, czy aktywowana cząsteczka CO_2 (aktywowana w wyniku interakcji z układem superalkalicznym) może być dalej przekształcona w użyteczne związki chemiczne na drodze interakcji z innymi cząsteczkami. Dobry katalizator procesu transformacji CO_2 musi redukować CO_2 , ale nie powinien zbyt mocno wiązać się z aktywowanym CO_2^- . Zdolność aktywowanego CO_2 do transformacji ma kluczowe znaczenie dla procesu konwersji CO_2 w związki chemiczne o wartości dodanej (takie jak CO , CH_4 , C_2H_4). Obiecującymi procesami transformacji dwutlenku węgla mogą być cykloaddycja CO_2 z tlenkiem propylenu lub reakcje rodnikowe z małymi cząsteczkami (tj. H_2 , CH_4). Powstaje również pytanie, czy systemy superalkaliczne mogą wychwytywać światło widzialne w celu propagacji reakcji katalitycznych i osiągnięcia wysokiej wydajności konwersji w niskich temperaturach. Wskazywałoby to na ogromny potencjał superalkaliów jako wydajnych fotokatalizatorów do przekształcania CO_2 w wysokowartościowe związki chemiczne. Powyższe pytania badawcze są spójne z celami projektu: *Superatomy: katalizatory do aktywacji CO_2* , Marsden Found, 21-UOA-069, **którego jestem współkierownikiem** (Załącznik 6, pkt. 4.1, poz. **G2**).

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej.

Tytuł zawodowy magistra uzyskałam w roku 2008, kończąc z wyróżnieniem (**I lokata**) pięcioletnie studia magisterskie na kierunku chemia prowadzone przez Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Pracę magisterską wykonałam w Zakładzie Chemii Kwantowej Wydziału Chemii UG pod opieką prof. dra. hab. Piotra Skurskiego. Moje badania dotyczyły układów bardzo silnie wiążących nadmiarowy elektron i zawierających w swoim składzie bor i glin (pełniące rolę atomów centralnych) oraz atomy fluorowców (pełniące rolę ligandów). Uzyskane przez mnie wyniki okazały się być na tyle ciekawe, iż stały się podstawą publikacji. O dużym znaczeniu wyników niech świadczy fakt opublikowania wspomnianej pracy w prestiżowym amerykańskim czasopiśmie *Inorganic Chemistry*. W mojej opinii ma to tym większe znaczenie, że sztandarowe czasopismo obejmujące tematykę eksperymentalnej chemii nieorganicznej zdecydowało się bez wahania na zamieszczenie publikacji czysto teoretycznej (*BX₄⁻ and AlX₄⁻ superhalogen anions (X=F, Cl, Br): an ab initio study*, C. Sikorska, S. Smuczyńska, P. Skurski, I. Anusiewicz, *Inorg. Chem.* 47, 7348-7354, 2008 (Załącznik 6 pkt. 2.2 poz. **P20**).

W roku akademickim 2008/2009, realizując swoje marzenie o podjęciu pracy naukowej, rozpoczęłam Studia Doktoranckie Chemii i Biochemii przy Wydziale Chemii UG. W ich trakcie, prowadziłam badania w kierowanym przez prof. dra. hab. Piotra Skurskiego Zakładzie Chemii Kwantowej. W toku mojej dalszej działalności naukowo-badawczej wykonałam szereg projektów, w ramach których m.in.

- i. Zbadałam i odkryłam przyczyny braku stabilności kwasu HAlCl_4 (sole tego kwasu są powszechnie znane, natomiast sam kwas nie istnieje, co pozostawało, jak dotychczas, niewyjaśnione), (Załącznik 6 pkt. 2.2 poz. **P18**).
- ii. Zbadałam naturę nietypowego anionu molekularnego OF_3^- (Załącznik 6 pkt. 2.2 poz. **P17**).
- iii. Określiłam przydatność jednoelektronowych gaussowskich baz funkcyjnych do opisu anionów superhalogenowych (Załącznik 6 pkt. 2.2 poz. **P15**).
- iv. Zbadałam możliwości zastosowania alternatywnych układów dziewięcioelektronowych jako ligandów w anionach superhalogenowych (Załącznik 6 pkt. 2.2 poz. **P14**).
- v. Zbadałam proces tautomeryzacji w kationowych i anionowych wodorotlenkach glinu i galu (Załącznik 6 pkt. 2.2 poz. **P19**).

W roku 2012 obroniłam z wyróżnieniem rozprawę doktorską pt. „Stabilność wybranych połączeń boru i glinu indukowana elektronoakceptorowymi właściwościami BX_4 i AlX_4 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$)” uzyskując stopień doktora nauk chemicznych. Publiczna obrona rozprawy odbyła się 05.06.2012 roku (przed upływem 4-letniego okresu studiów doktoranckich). Rozprawę doktorską wykonałam pod opieką prof. dra. hab. Piotra Skurskiego. Recenzentami rozprawy byli dr hab. Jerzy Karpiuk (Instytut Chemii Fizycznej PAN) oraz prof. dr hab. Janusz Rak (Katedra Chemii Fizycznej, Uniwersytet Gdański). Celem mojej pracy doktorskiej była ocena elektronoakceptorowych właściwości układów BX_4 i AlX_4 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) poprzez oszacowanie stabilności połączeń chemicznych typu YBX_4 i YAlX_4 , gdzie **Y** jest otwarto- lub zamkniętopowłokowym atomem lub cząsteczką. Przedstawione w dysertacji obserwacje i konkluzje tłumaczą stabilność (lub jej brak) układów chemicznych typu MgBX_5 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) oraz YAlF_4 ($\text{Y}=\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{SiO}_2, \text{CHCl}_3, \text{NH}_3, \text{CCl}_2\text{F}_2$). Przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki badań zostały szczegółowo opisane w cyklu 6 publikacji naukowych

i opublikowane m. in. w *Inorganic Chemistry, Journal of Physical Chemistry A, Chemical Physics Letters* (Załącznik 6 pkt. 2.2 poz. **P11-P14, P15, P16, P18**).

Moja rozprawa doktorska, jak również jej publiczna obrona zostały **ocenione wyróżniająco** przez Radę Wydziału Chemii UG (uchwała Rady Wydziału Chemii UG z dnia 05.06.2012). Ponadto moja rozprawa doktorska została nagrodzona nagrodą Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Oddział Gdański za **najlepszą pracę doktorską w dziedzinie chemii**.

Po doktoracie rozpoczęłam pracę w zespole naukowym prof. dra hab. Tomasza Puzyna na stanowisku specjalisty ds. badań naukowych (w okresie od 01.11.2013 r. do 31.03.2013 r.). W tym okresie, prowadząc badania mające na celu weryfikację przydatności metod chemii kwantowej w ocenie właściwości fizykochemicznych nanocząstek, aktywnie uczestniczyłam w charakterze wykonawcy w 3 międzynarodowych projektach realizowanych m. in. w ramach Narodowego Centrum Nauki oraz 7. Programu Ramowego. Projekty te realizowane były we współpracy z wiodącymi ośrodkami z zagranicy (m. in. Liverpool John Moores University (Wielka Brytania); Lawrence Berkeley National Laboratory, Computational Research Division (Stany Zjednoczone); Joint Research Centre (Włochy); Karolinska Institutet (Szwecja); Ethniko Idryma Erevnon, National Hellenic Research Foundation (Grecja); A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of National Academy of Science of Ukraine, (Ukraina)). Wiedza i doświadczenie zdobyte przy realizacji projektu podoktorskiego oraz udział w międzynarodowych projektach naukowych, poświęconych rozwojowi metod komputerowych wspierających proces oceny zagrożenia chemicznego stwarzanego przez nanocząstki oraz projektowania bezpiecznych dla zdrowia człowieka i środowiska naturalnego nanomateriałów, pozwoliły mi zidentyfikować przyszłe kierunki badań naukowych. Zdobyte doświadczenie i wiedza stały się dla mnie motywacją do opracowania nowych modeli matematycznych do modelowania właściwości fizykochemicznych nanocząstek i superhalogenów. Efektem realizacji stażu podoktorskiego są prace opublikowane w *Nanotechnology* (Załącznik 6, pkt. 2.1, pozycja **P10**) oraz *Beilstein Journal of Nanotechnology* (Załącznik 6, pkt. 2.1, pozycja **P7**).

W okresie od 09.03.2013 do 14.03.2014 miałam przerwę w pracy zawodowej związaną z przebywaniem na urlopie macierzyńskim.

W roku 2013 uzyskałam finansowanie i po zakończeniu urlopu macierzyńskiego (15.03.2014) rozpoczęłam realizację (jako kierownik grantu) dwóch projektów badawczych: IUVENTUS PLUS (Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Załącznik 6, pkt. 4.1, poz. **G6**) oraz SONATA 4 (Narodowe Centrum Nauki, Załącznik 6, pkt. 4.1, poz. **G7**). Pierwszy projekt dotyczył stworzenia interdyscyplinarnej metody poszukiwania anionów superhalogenowych, natomiast drugi miał na celu rozwinięcie dotychczasowej metodyki podejścia QSPR dla wybranych grup nanocząstek oraz projektowanie bezpiecznych dla zdrowia nanocząstek. Opracowana nowa metodyka stanowi pierwszy etap oceny ryzyka związków podczas ich projektowania (w myśl idei *safe-by-design*). Oba projekty zostały zrealizowane, a następnie pozytywnie rozliczone przez instytucje finansujące. Efektem realizacji kierowanych przez projektów jest m.in. sześć publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego [**H1-H6**].

W mojej opinii warto podkreślić jest **samodzielne kierowanie przeze mnie jednocześnie dwoma grantami badawczymi** oraz uczestnictwo w realizacji kolejnych grantów (m.in. **Grant badawczy 7 Programu Ramowego Unii Europejskiej**, w ramach Collaborative project - Small or medium-scale focused research project (FP7-NMP-2012-SMALL-6) oraz **Grant badawczy 7 Programu Ramowego Unii Europejskiej**, w ramach Marie Curie Actions, International Dimension – World Fellowships: International Research Staff Exchange Scheme (IRSES) (PIRSES-GA-2011-295128).

Dzięki uczestnictwu w międzynarodowym projekcie ^{Nano}BRIDGES finansowanym w ramach 7. Programu Ramowego UE i koordynowanym przez prof. dra hab. Tomasza Puzyna, w okresie 17.11.2014-30.12.2014 odbyłam staż naukowy w *National Institute for Environmental Studies* (NIES), *Research Center for Environmental Risk*, Tsukuba, Japonia (<http://nanobridges.eu/celina-sikorska-ug-in-national-institute-for-environmental-studies-nies-in-tsukuba/>).

Ważnym punktem zwrotnym były dla mnie badania zainicjowane podczas **4-letniej pracy na University of Auckland, Nowa Zelandia** (w okresie od 01.02.2019 do 28.02.2023) w grupie Prof. Nicoli Gaston. Brałam udział w realizacji projektu *Centres of Research Excellence* (CoREs) finansowanym przez *New Zealand Tertiary Education Commission* (TEC) i realizowanym przez *MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology* (Wellington, Nowa Zelandia). Celem projektu było zbadanie istniejących i zaprojektowanie nowych materiałów zbudowanych z klastrów atomów. W swoich badaniach skupiałam się możliwości wykorzystania metod chemii kwantowej oraz fizyki ciał stałych do oceny właściwości fizykochemicznych takich jak potencjał redoks czy przewodnictwo elektryczne. Kontynuacja tej tematyki badań możliwa była dzięki **uzyskaniu przeze mnie prestiżowego grantu MARSDEN Fast-START** (Marsden Found Pūtea Rangahau, grant numer MFP-UOA2124, Załącznik 6, pkt. 4.1, poz. **G2**) finansowanego przez *New Zealand Royal Society Te Apārangi*. Projekt zatytułowany „*Superatoms: catalysts for CO₂ activation*” realizowałam na Wydziale Fizyki, University of Auckland w latach 2022-2023 we współpracy z *MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology* (Wellington, Nowa Zelandia) i Uniwersytetem Gdańskim (prof. dr hab. Iwona Anusiewicz). Celem projektu było zaprojektowanie nowych superatomów o silnych właściwościach redukujących, tak żeby była możliwa aktywacja dwutlenku węgla. Przeprowadzone przez mnie badania nie tylko dowiodły silnych właściwości redukujących zaprojektowanych układów superatomowych, ale także potwierdziły ich zdolność do selektywnej aktywacji dwutlenku węgla. Ponadto zaprojektowane związki tworzą stabilne struktury krystaliczne w połączeniu z superhalogenami ([**H10-H11**]). Zaprojektowane przeze mnie superatomy mogą pełnić role katalizatora w reakcjach transformacji CO₂ w użyteczne związki chemiczne (takie jak metanol, metan, aldehyd mrówkowy) oraz pełnić rolę składników budulcowych nowych funkcjonalnych materiałów. Efektem pracy na *University of Auckland* są m.in. prace [**H9-H12**] wchodzące w skład osiągnięcia naukowego.

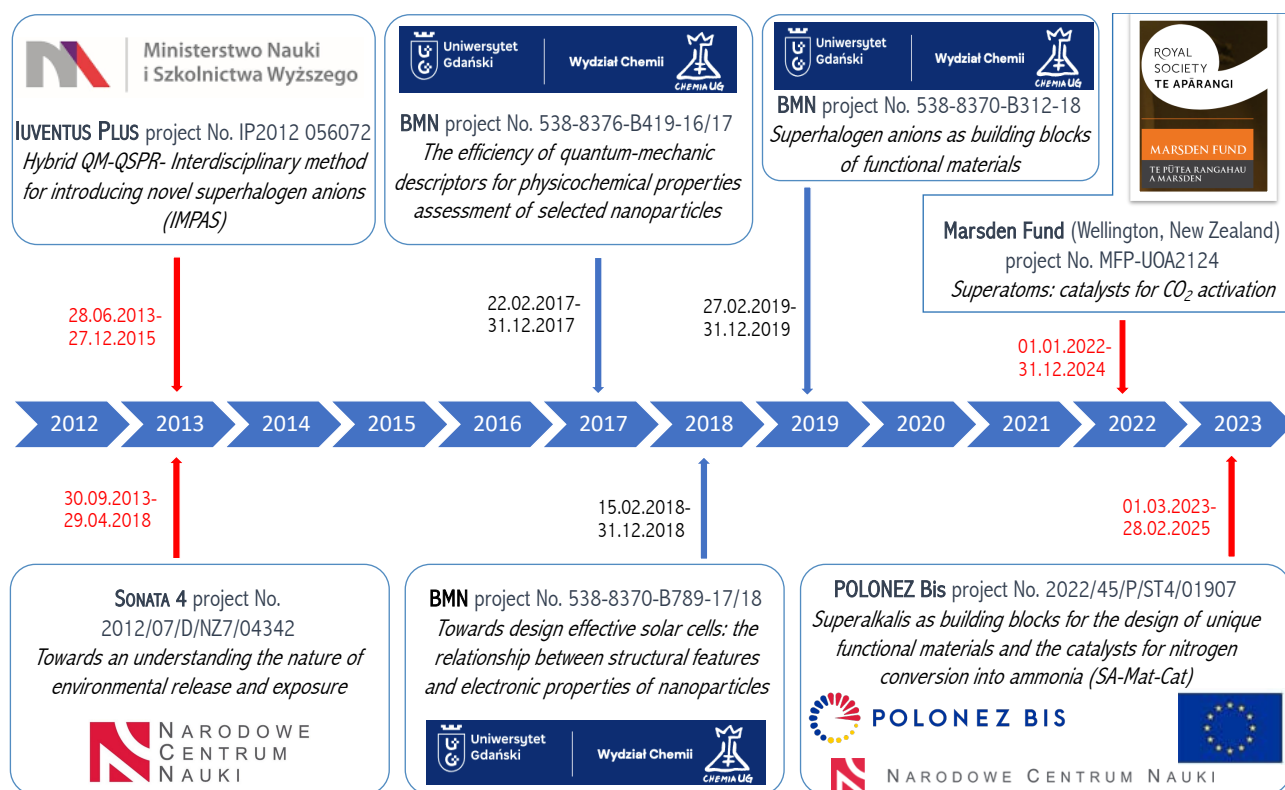
Równoległe do powyższych badań, na przestrzeni kilku ostatnich lat realizowałam badania dotyczące wykorzystania metod chemii obliczeniowej oraz fizyki ciała stałego do przewidywania stabilności i właściwości fizykochemicznych związków chemicznych, metod uczenia nienadzorowanego do eksploracyjnej analizy danych oraz metod uczenia nadzorowanego do klasyfikacji i przewidywania ze szczególnym ukierunkowaniem na wykorzystanie tych metod w ocenie potencjału aplikacyjnego nanocząstek i superatomów. Krótką charakterystykę wybranych aktywności w ramach kontynuacji dotychczasowych lub podjęcia nowych współprac z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowymi przedstawiłam poniżej:

- We współpracy z zespołem prof. dra hab. Adama Liwo z Katedry Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii UG, w oparciu o gruboziarnisty model UNRES białek przeprowadziliśmy wielkoskalowe symulacje dużych układów molekularnych. W szczególności, uczestniczyłam w testowaniu opracowanych potencjałów i algorytmów w ogólnosiwiatowych eksperymentach CASP (*Experiment on the Critical Assessment of Techniques for Protein Structure Prediction*, <https://www.predictioncenter.org>) przewidywania struktur białek i ich kompleksów. Wynikiem tej współpracy są prace opublikowane w *Journal of Chemical Information and Modeling*, *Proteins: Structure, Function and Bioinformatics*, oraz *Journal of Molecular Graphics & Modeling* (Załącznik 6, pkt. 2.1, pozycje odpowiednio **P2**, **P3** oraz **P4**).

- We współpracy z zespołem Profesor Nicoli Gaston z *Department of Physics, University of Auckland* (Nowa Zelandia) przeprowadziliśmy ocenę efektywności obliczeń kwantowo-mechanicznych do projektowania i przewidywania właściwości materiałów, w których typowe atomy układu okresowego zastąpiono wieloatomowymi klastrami. W szczególności zbadaliśmy materiały zbudowane z superatomów, których istnienie zostało potwierdzone eksperymentalnie. Zaprojektowaliśmy też perowskity, w których kation cezu zastąpiłam różnymi dwuatomowymi superatomami. Efektem współpracy są cztery publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego [H9-12].
- We współpracy z grupą prof. dra. Andreasem Schnapfem z *Institut für Anorganische Chemie Universität Tübingen* (Tübingen, Niemcy) zbadaliśmy wpływ różnych ligandów na stabilność klastrów złota oraz ich zdolność do tworzenia struktur krystalicznych. Część z zaprojektowanych klastrów złota posiadających ochronną powłokę z ligandów została zsyntetyzowana w grupie prof. dra. Andreasem Schnapfa. Otrzymane wyniki zostały zaprezentowane na forum międzynarodowych podczas dwóch konferencji naukowych (*10th International Conference on Advanced Materials & Nanotechnology*, AMN10 (luty 2022, Rotorua, Nowa Zelandia) oraz *10th Asia Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry*, APATCC-10 (luty 2023, Quy Nhon, Wietnam). Wynikiem tej współpracy jest manuskrypt wysłany do redakcji czasopisma *Chemical Communications*.
- We współpracy z zespołem prof. dr hab. Tomasza Puzyna z Pracowni Chemometrii Środowiska. Katedry Chemii i Radiochemii, Wydziału Chemii UG, przeprowadziliśmy ocenę efektywności modeli ilościowej zależności pomiędzy strukturą chemiczną a właściwościami fizykochemicznymi (ang. *quantitative structure-property relationship*, QSPR) do przewidywania właściwości wybranych nanocząstek. W oparciu o algorytm sztucznej sieci neuronowej oraz opracowaliśmy nowe algorytmy do ilościowego i jakościowego modelowania rozpuszczalności pochodnych fulerenów C₆₀ i C₇₀ oraz potencjału zeta nanocząstek tlenków metali. Wynikiem tej współpracy są prace opublikowane w *Nanotechnology* oraz *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (Załącznik 6 pkt. 2.1 poz. P8 i poz. P9).
- We współpracy z zespołem prof. Danuty Leszczyńskiej z *Interdisciplinary Center for Nanotoxicity, Jackson State University* (Stany Zjednoczone) oraz grupą prof. dra. hab. Piotra Stepnowskiego z *Katedry Analizy Środowiska Wydziału Chemii UG* przeprowadziliśmy badania mające na celu na celu integrację metod eksperymentalnych i obliczeniowych umożliwiających ocenę oddziaływania różnych nanorurek z wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (ang. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAHs) w środowisku wodnym. Jak wykazaliśmy, zdolność do adsorpcji PAHs w głównej mierze zależy od budowy nanorurki węglowej (ang. *carbon nanotubes*, CNT) i wielościennie niehelikalne CNTs wiążą PAHs znacznie silniej niż helikalne nanorurki. Dostarczenie nowej wiedzy na temat selektywności adsorpcji PAHs na powierzchni CNTs pozwala na zastosowanie CNTs do **efektywnego usuwania rakotwórczych PAHs ze środowiska**. Efektem współpracy jest praca opublikowana w *Water, Air, & Soil Pollution* (Załącznik 6 pkt. 2.1 poz. P5).
- W ramach współpracy z współpracownikami dra hab. Anny Białk Bielińskiej z Katedry Analizy Środowiska Wydziału Chemii UG oraz prof. dr hab. Pawła Wiczlinga z Zakładu Biofarmacji Farmakokinetyki Wydziału Farmaceutycznego Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego został zrealizowany interdyscyplinarny projekt badawczy dotyczący zagadnienia równowag kwasowo-zasadowych farmaceutyków stosowanych w terapii przeciwnowotworowej (ang. *anticancer drugs*, ACDs). W szczególności, zweryfikowałam hipotezę badawczą w myśl, której istnieje możliwość

zastosowania metod komputerowych (*in silico*) do oceny i przewidywania równowag kwasowo-zasadowych leków przeciwnowotworowych. W oparciu o obliczenia kwantowo-mechaniczne oraz analizy chemometryczne (m.in. analizę głównych składowych, PCA), dowiodłam użyteczności metod *in silico* do badania leków przeciwnowotworowych, jako alternatywnych metod zastępujących kosztowne pomiary eksperymentalne. Uzyskane przez mnie na drodze wykorzystania metod komputerowych wyniki zostały potwierdzone eksperymentalnie. Efektem współpracy jest praca opublikowana w *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (MEiN=140, Załącznik 6 pkt. 2.1 poz. P6).

Istotnym elementem dynamizującym, w mojej opinii, podejmowaną przeze mnie aktywność naukową po uzyskaniu stopnia doktora, były zagraniczne staże naukowe. Łącznie po doktoracie odbyłam **dwa staże zagraniczne**: krótkoterminowy (**1.5 miesięczny staż w *National Institute for Environmental Studies, Research Center for Environmental Risk*** (Tsukuba, Japonia) w grupie kierowanej przez Dr. Noriyuki Suzuki w 2014 roku oraz długoterminowy, **4-letni staż podoktorski w *University of Auckland***, (Auckland, Nowa Zelandia) w grupie Prof. Nicoli Gaston w latach 2019-2023. Udział w stażach naukowych, poza oczywistymi korzyściami rozwoju warsztatu naukowego, umożliwił mi poznanie organizacji pracy naukowej, mechanizmów zarządzania pracą zespołową oraz współpracą międzynarodową w wiodących zagranicznych ośrodkach naukowych. Co szczególnie ważne z mojej perspektywy, to podczas 4-letniego stażu podoktorskiego zdefiniowałam przyszłe kierunki badań, zdobyłam większą samodzielność naukową, a także rozwinęłam istniejące oraz nawiązałam nowe współprace z zagranicznymi ośrodkami naukowymi. Wymiernym efektem podjętych współprac naukowych były uzyskanie przeze mnie dwóch grantów międzynarodowych ze środków *New Zealand Royal Society Te Apārangi* (MARSDEN Fast-Start) oraz projektu POLONEZ BIS 2 współfinansowanego przez Komisję Europejską i Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu Marie Skłodowska-Curie COFUND. Łącznie po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych **kierowałam/kieruję ośmioma projektami badawczymi**. Krótką charakterystykę projektów, w których realizację byłam zaangażowana jako kierownik przedstawia poniższy schemat (Rys. 30, Załącznik 6, pkt. 4.1).



Rys. 30 Sumaryczny opis grantów naukowych, w których pełnię rolę kierownika.

Istotnym elementem podejmowanej przeze mnie aktywności naukowej w obszarze umiędzynarodowienia badań jest pełnienie roli kierownika projektu POLONEZ BIS 2 współfinansowanego przez Komisję Europejską i Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu Marie Skłodowska-Curie COFUND (numer projektu: 2022/45/P/ST4/01907). Przygotowany przeze mnie projekt pt. "Superalkalis as building blocks for the design of unique functional materials and the catalysts for nitrogen conversion into ammonia" uzyskał finansowanie w roku 2022. Realizację projektu SA-Mat-Cat (<https://etoh.chem.ug.edu.pl/Polonez2023/>) rozpoczęłam w marcu 2023 roku (Rys. 30) we współpracy z grupą badawczą prof. dra hab. Adama Liwo (Uniwersytet Gdański) oraz zespołem Profesor Nicoli Gaston (University of Auckland, Nowa Zelandia).

W mojej ocenie, istotnym elementem mojego rozwoju naukowego jest pełnienie roli recenzenta w radach naukowych czasopism. Wykonałam kilkanaście recenzji manuskryptów dla wiodących czasopism naukowych podejmujących głównie tematykę rozwoju metod komputerowych wspierających przewidywania właściwości fizykochemicznych molekuł i zrównoważonego projektowania nowych związków chemicznych (Załącznik 6, pkt. 6). Po uzyskaniu stopnia doktora nauk chemicznych brałam również czynny udział w 20 konferencjach i seminariach naukowych (w tym w 3 krajowych i 17 międzynarodowych), prezentując wyniki swoich badań zarówno w formie referatu naukowego (7) jak i prezentacji plakatowej (21), jak również byłam współautorem 8 innych wystąpień konferencyjnych. Spośród wygłoszonych wykładów, szczególnie cieszą mnie wykłady na zaproszenie, np. podczas *MacDiarmid Institute Annual Symposium 2022* (Wellington, 2022) lub *Department of Physics Colloquium, University of Auckland* (Auckland, 2022).

Za swoją dotychczasową działalność naukową otrzymałam liczne **wyróżnienia i stypendia naukowe** m.in.:

- *Laureatka nagrody za najlepszą prezentację plakatową przedstawioną podczas zagranicznego sympozjum MacDiarmid Institute Annual Symposium 2022*, Wellington, Nowa Zelandia (2022)
- *Laureatka nagrody za najlepszą prezentację plakatową przedstawioną podczas zagranicznym sympozjum MacDiarmid Institute 2019 Annual Symposium and Future Leaders Programme (FLP)*, Wellington, Nowa Zelandia (2019)
- Laureatka stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla Wybitnych Młodych Naukowców (2015-2018)
- Laureatka stypendium START fundacji na rzecz Nauki Polskiej (FNP), (2015-2016)
- Laureatka stypendium dla młodych doktorów w ramach projektu „Program rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego w obszarach Europa 2020” (2015-2016)
- Laureatka nagrody Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Oddział Gdańsk za najlepszą pracę doktorską obronioną w 2012 roku (2013)

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

6.1 OSIĄGNIĘCIA DYDAKTYCZNE

Działalność dydaktyczna stanowi dla mnie istotną część podejmowanej misji naukowej. Na *University of Auckland* prowadziłam zajęcia dydaktyczne: wykłady oraz seminaria na studiach pierwszego i drugiego stopnia. W latach 2022-2023, 1/5 mojego etatu stanowiła praca dydaktyczna. Pozostałe 4/5 etatu stanowiła pracę naukową finansowaną z kierowanego przez mnie grantu badawczego (MARSDEN Fast-Start, grant numer MFP-UOA2124). Przygotowałam i przeprowadziłam następujące wykłady:

- *Mechanika Kwantowa (Quantum Mechanics, Physics 335, wykłady)*
- *Fizyka Materii Skondensowanej (Condensed Matter Physics, Physics 754, wykłady)*
- *Zaawansowana Mechanika Statystyczna i Materia Skondensowana (Advanced Statistical Mechanics and Condensed Matter, Physics 742, wykłady i seminaria).*

Jako pracownik Wydziału Chemii UG byłam zatrudniona na stanowisku adiunkt (100% etatu naukowo-badawczego) bez obciążenia dydaktycznego. Jednakże postanowiłam przeprowadzić zajęcia dydaktyczne w formie **wolontariatu**. Prowadziłam zajęcia laboratoryjne z Chemii Ogólnej i Nieorganicznej na Wydziale Chemii dla kierunku Oceanografia. W latach 2008-2012 również prowadziłam zajęcia seminaryjne z Chemii Kwantowej oraz laboratoria z Technologii Informacyjnej.

Ponadto, w latach 2020-2023 pełniłam funkcję promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim Emmy Vincent (promotor: Prof. Nicola Gaston). Natomiast w roku 2015 została wykonana praca magisterska w ramach kierowanego przeze mnie grantu badawczego (SONATA 4). W szczególności, byłam opiekunem naukowym projektu magisterskiego mgr Michała Irzyłowskiego (promotor prof. dr hab. Tomasz Puzyn). W tym roku obejmę opieką naukową trzy kolejne projekty magisterskie realizowane w ramach grantów POLONEZ Bis 2 (project No. 2022/45/P/ST4/01907) oraz MARSDEN Fast-START (Marsden Found Pūtea Rangahau, grant number MFP-UOA2124).

6.2 DZIAŁALNOŚĆ POPULARYZUJĄCA NAUKĘ

Obok pracy naukowej oraz dydaktycznej podejmowałam jednocześnie aktywność popularyzującą naukę, w tym m.in.:

- Opublikowanie artykułu w formie wywiadu w zagranicznym serwisie internetowym (<https://www.nesi.org.nz>) przybliżającego tematykę superatomów jako elementów do projektowania unikatowych materiałów. Artykuł zatytułowany *Superatom modeling unlocks the next generation of materials*, został opublikowany i jest ogólnodostępny pod adresem <https://www.nesi.org.nz/case-studies/superatom-modelling-unlocks-next-generation-materials>.
- Wygłoszenie wykładu na zaproszenie na temat *Superatomy jako elementy do projektowania katalizatorów procesu aktywacji dwutlenku węgla* w ramach corocznego spotkania *Annual MacDiarmid Institute Symposium*, Wellington, Nowa Zelandia (01.12.2022)
- Od 2017 roku (z przerwami) wraz z innymi wolontariuszami współorganizuję Dni Otwarte Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego dla uczniów szkół podstawowych i ponadpodstawowych. Misją tego wydarzenia jest promocja i popularyzacja nauk ścisłych wśród dzieci i młodzieży.
- Promowanie prowadzonych badań naukowych i udostępnianie uzyskanych wyników na ogólnodostępnej stronie internetowej (<https://etoh.chem.ug.edu.pl/Polonez2023/>)

6.3 OSIĄGNIĘCIA ORGANIZACYJNE

Mój wkład w działalność organizacyjną obejmuje m.in.:

- Udział w pracach zespołu opracowującego strategię rozwoju i wsparcia Młodych Naukowców w ramach Stowarzyszenia Młodych Naukowców Wydziału Nauk Ścisłych (*Faculty of Science, Research Fellow Society*) na *University of Auckland* (2019-2023).
- Udział w pracach zespołu ds. dydaktyki (*Teaching Committee*) na *University of Auckland* opracowującego koncepcję i plan kursów kierunkowych (2022-2023)
- Udział w pracach zespołu ds. niepełnosprawności (*Disabled Staff Network*) na *University of Auckland* (2022-2023)
- Współtworzenie Sieci Kobiet i Zróżnicowania Płci w *MacDiarmid Institute* (*Women's and Gender Diversity in MacDiarmid Network*, Wellington, Nowa Zelandia) (2020-2023)
- Współtworzenie Sieci Kobiet w Naukach Ścisłych (*Women in Science Network, Te Rangapu Wahine Putaiao*) na *University of Auckland* (2019-2023)
- Organizację Dni Otwartych Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego dla uczniów szkół podstawowych i średnich. (2018, 2023)