

Poznań, 2 stycznia 2024 r.

dr hab. Tomasz Siodła
Zakład Syntezy i Struktury Związków Organicznych
Wydział Chemii UAM
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań
tsiodla@amu.edu.pl

RECENZJA

**dorobku habilitacyjnego dr Celiny Sikorskiej pt.
„Zaprojektowanie i zbadanie metodami chemii kwantowej
superatomów do zastosowań jako silne czynniki redoks”**

Pani dr Celina Sikorska jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Studia magisterskie ukończyła w 2008 roku pracą pt. „Aniony superhalogenowe AlX_4^- i BX_4^- ($X=F, Cl, Br$)”. Pracę doktorską pt. „Stabilność wybranych połączeń boru i glinu indukowana elektronoakceptorowymi właściwościami BX_4 i AlX_4 ($X=F, Cl$)” obroniła z wyróżnieniem w 2012 roku otrzymując nagrodę Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Oddział Gdański, za najlepszą pracę doktorską w dziedzinie chemii. Promotorem obu prac był prof. dr hab. Piotr Skurski.

Po doktoracie Habilitantka rozpoczęła pracę w zespole naukowym prof. dra hab. Tomasza Puzyna na Uniwersytecie Gdańskim, gdzie w charakterze wykonawcy uczestniczyła w 3 międzynarodowych projektach. Dzięki projektowi ^{Nano}BRIDGES 7. Programu Ramowego UE, Kandydatka odbyła staż naukowy w National Institute for Environmental Studies (NIES), Research Center for Environmental Risk, Tsukuba w Japonii (17.11.2014 - 30.12.2014). W okresie 01.02.2019 - 28.02.2023 dr Celina Sikorska pracowała na University of Auckland w Nowej Zelandii w grupie prof. Nicoli Gaston, gdzie brała udział w realizacji projektu Centres of Research Excellence (CoREs) realizowanym przez MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology (Wellington) i finansowanym przez New Zealand Tertiary Education Commission (TEC). Efektem tego są 4 publikacje należące do cyklu habilitacyjnego (H9-H12), co wyczerpuje znamiona *aktywności naukowej w więcej niż jednej uczelni lub instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej*.

W chwili składania wniosku habilitacyjnego Dr Celina Sikorska była autorką/współautorką 32 artykułów naukowych z całkowitą liczbą cytowań 506 (bez autocytowań). W rezultacie każda praca była cytowana średnio 16 razy. Świadczy to o istotności przeprowadzonych badań. Kandydatka ma na swoim koncie również 36 wystąpień konferencyjnych oraz indeks Hirsha równy 15. Wartości wskaźników naukowych należy uznać za w pełni wystarczające do ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego.

Dr Celina Sikorska pełni obecnie rolę kierownika dwóch grantów: POLONEZ BIS 2 (współfinansowanego przez Komisję Europejską i Narodowe Centrum Nauki) oraz MARSDEN Fast-START (finansowanego przez New Zealand Royal Society Te Apārangi).

Osiągnięcie naukowe pt. „Zaprojektowanie i zbadanie metodami chemii kwantowej superatomów do zastosowań jako silne czynniki redoks” stanowi cykl 12 powiązanych tematycznie artykułów naukowych [**H1-H12**] opublikowanych w latach 2015-2022 w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, których sumaryczny współczynnik oddziaływania $IF_{5\text{-years}}$ wynosi **45** (średnio **3,75** na artykuł), a łączna liczba punktów według wykazu MEiN wynosi **1110** (średnio **92,5** na artykuł). Prace te są efektem badań przeprowadzonych przez Habilitantkę podczas jej czteroletniego stażu podoktorskiego na University of Auckland w Nowej Zelandii oraz dwóch grantów badawczych, w których była kierownikiem (SONATA 4 i IUVENTUS PLUS). Dr Celina Sikorska jest jedyną autorką artykułów **H1-H8** oraz pierwszą i korespondencyjną współautorką dwuautorskich publikacji **H9-H12**. Nie mam najmniejszych wątpliwości, że udział Kandydatki w prezentowanych badaniach nad superatomami był wiodący.

W swojej pracy Habilitantka wykorzystuje metody obliczeniowe chemii kwantowej *ab initio* w badaniach nad dwiema głównymi klasami superatomów: superalkaliami i superhalogenami, ze szczególnym uwzględnieniem problematyki projektowania takich związków, dokładnego oszacowywania energii jonizacji oraz oceny możliwości ich zastosowania jako silnych czynników redoks. Superalkalia, dzięki niskiej energii jonizacji (niższej od atomów metali alkalicznych), mogą pełnić rolę reduktora w reakcji chemicznej, natomiast superhalogeny, ze względu na duże powinowactwo elektronowe (większe niż atomów halogenowców) mają właściwości utleniające. Dzięki swoim ekstremalnym właściwościom elektronowym, omawiane superatomy mogą znaleźć zastosowanie m.in. jako: katalizatory umożliwiające aktywację mało reaktywnych molekuł; cząsteczki zdolne do wiązania/konwersji i usuwania toksycznych związków ze środowiska; czy do syntezy nowych, tańszych materiałów o pożądanych z przemysłowego punktu widzenia właściwościach, które mogą znaleźć zastosowanie w dziedzinach takich jak m.in. cieszące się popytem energia i zmiany klimatu.

Pierwszym etapem osiągnięcia naukowego Habilitantki [**H1**] było wykorzystanie modelowania ilościowej zależności pomiędzy strukturą chemiczną a właściwością fizykochemiczną (ang. quantitative structure-property relationship, QSPR) do zbadania zależności powinowactwa elektronowego superhalogenów od ich struktury i składu. Na podstawie dwóch topologicznych deskryptorów (deskryptora wyznaczanego na podstawie macierzy Burdena, SpMax4_Bh(s), oraz deskryptora autokorelacji struktury topologicznej, ATSlm), udało się opracować model matematyczny do przewidywania *stabilności elektronowej anionów superhalogenowych* reprezentowanej tu przez wertykalną energię odrywania elektronu, VDE (ang. vertical electron detachment, VDE). Zaletą opracowanego podejścia QSPR jest fakt, że nie jest zależne od wyników eksperymentalnych ani od obliczeń kwantowo-chemicznych. Wymaga ono jedynie wiedzy na temat topologii cząsteczki. Niemniej jednak, bardzo ważnym aspektem są tu relacje pomiędzy rozważaniami teoretycznymi i danymi eksperymentalnymi. Pierwszym testem wiarygodności w opracowywaniu takich modeli jest porównanie wartości teoretycznych z eksperymentalnymi. Opracowany w pracy **H1** matematyczny model zbudowany został w oparciu o zestawienie wartości teoretycznych deskryptorów (SpMax4_Bh(s) oraz ATSlm) z teoretycznymi wartościami VDE zaczerpniętymi z innej pracy Autorki (*Inorg. Chem.* 47 (2008) 7348). Jednakże, dzięki pomiarom Wang’a oraz obliczeniom Boldyrev’a i Simons’a (*J. Chem. Phys.* 110 (1999) 4763–4771) wykazano zgodność pomiędzy teoretycznymi i empirycznymi wartościami VDE. Podejście Kandydatki można zatem uznać za zgodne z regułami sztuki, gdzie badania teoretyczne muszą być konfrontowane z eksperymentem.

Ponadto, dzięki interpretacji znaczenia fizycznego użytych deskryptorów udało się wykazać stopień analogii pomiędzy superatomami i atomami, gdzie potencjał jonizacji zależy głównie od dwóch czynników: ładunku jądra (jąder) oraz odległości powłoki walencyjnej od jądra, a w przypadku superatomów znaczący jest rozmiar powłoki walencyjnej liganda.

W kolejnej pracy [H2] Habilitantka zaprojektowała stabilne geometrycznie, termodynamicznie oraz elektronowo aniony superhalogenowe zawierające metale szlachetne (Ng) w roli atomów centralnych w strukturach jedno- NgF_n ($n = 3, 5, 7$) oraz dwucentrowych Ng_2F_{13} ($\text{Ng} = \text{Xe}, \text{Rn}$). Autorka wykazała, m.in., że wzrost liczby silnie elektroujemnych ligandów prowadzi do wzrostu stabilności elektronowej układu z uwagi na stabilizujący efekt delokalizacji nadmiarowego ładunku ujemnego pomiędzy większą liczbę ligandów. W przypadku układów dwucentrowych stabilność elektronowa anionu superhalogenowego zależy również od struktury geometrycznej. Kandydatka uwzględniła możliwość występowania anionu $\text{Ng}_2\text{F}_{13}^-$ w postaci kilku izomerów posiadających odmienne symetrie (Fig. 6). Zgodnie z przyjętą konwencją numerowania atomów (przy tworzeniu Fig. 6), w przypadku symetrii C_2 (dla globalnego minimum), atomy F2 i F3 oraz Xe1 i Xe2 zostały błędnie/niekonsekwentnie rozróżnione jako nierównocenne. Jest to niedopatrzenie, które nie wpływa na moją pozytywną opinię tego fragmentu badań.

Następnie, dr Celina Sikorska zaproponowała nowe układy superhalogenowe [H3] wprowadzając grupy fluoroksyłowe w roli ligandów (zamiast klasycznych halogenowych) wnioskując, że to głównie elektroujemność ligandów wpływa na ich stabilność elektronową i determinuje termodynamiczną trwałość anionów superhalogenowych. Porównując ligandy jedno- i dwuatomowe nie bez znaczenia mogą być również różnice w przestrzennym ułożeniu podstawników. Różna symetria anionów superhalogenowych $\text{Na}(\text{OF})_2^-$ oraz $\text{K}(\text{OF})_2^-$ (Fig 1. H3) może być odpowiedzialna za anomalię obserwowaną na Rys. 10 (autoreferat), gdzie wartość VDE jest raz większa dla sodu, a raz dla potasu jako atomu centralnego: $\text{VDE: Na}(\text{OF})_2^- > \text{K}(\text{OF})_2^-$, w przeciwieństwie do $\text{Na}(\text{F})_2^- < \text{K}(\text{F})_2^-$.

Kolejne badania [H4, H5] stanowią próbę maksymalizacji wartości VDE poprzez zaprojektowanie nowych, wielocentrowych anionów superhalogenowych z mieszanymi ligandami. Na uznanie zasługuje mnogość struktur jakie Kandydatka przeanalizowała. Jej badania nad anionami wielocentrowymi stanowią uzupełnienie wiedzy na temat czynników wpływających na potencjał elektronowy układów superhalogenowych.

W artykułach H5-H7, Habilitantka analizując wpływ rodzaju superhalogenu (jednocentrowe i wielocentrowe) na możliwość efektywnego utleniania modelowych molekuł (fulereny C_{60} i tlenków metali), zweryfikowała hipotezę badawczą dotyczącą potencjalnego zastosowania superhalogenów jako utleniaczy w reakcjach chemicznych. Jednym z kluczowych parametrów tam wykorzystywanych jest tzw. *binding energy* (alternatywnie *interaction energy*) pomiędzy np. zjonizowanym fulerem i anionem superhalogenowym. Autorka w swoich artykułach używa terminów *binding energy* oraz *interaction energy* jako synonimów, do zaprzestania czego zachęcam. Pomimo nagminnego stosowania ich wymiennie w literaturze, pojęcia te nie są sobie tożsame. Przy obliczaniu wartości *binding energy* (w przeciwieństwie do *interaction energy*) uwzględnia się relaksację geometrii indywiduów po ich oddysocjowaniu. Niemniej jednak, przeprowadzone badania umożliwiły sformułowanie zasadnego wniosku o kluczowej roli zależności między potencjałem jonizacji cząsteczki modelowej a parametrem VDE superhalogenu, z którym dana cząsteczka oddziałuje.

Celem pracy [H8] było zbadanie użyteczności i stabilności zaprojektowanych wielocentrowych anionów superhalogenowych jako alternatywnych elektrolitów baterii litowo-jonowych o potencjalnie większej trwałości, pojemności i ilości cykli życia. Analizując wyniki badań Habilitantka sformułowała ogólną rekomendację dotyczącą aplikacji wielocentrowych anionów superhalogenowych jako składników elektrolitów baterii litowo-jonowych. Zaprojektowane superhalogeny stanowią alternatywę dla wybuchowych i toksycznych stosowanych komercyjnie elektrolitów. Najbardziej obiecującym wydaje się być anion $Mg_3F_7^-$, który wykazuje teoretycznie wyższą stabilność chemiczną na działanie wody oraz zapewnia teoretycznie wyższe napięcie pracy ogniwa.

W kolejnych pracach [H9-H12], dr Celina Sikorska odchodzi od tematyki ściśle dotyczącej superhalogenów i rozszerza zakres badań o inne superatomy tj. klastry metali przejściowych i superalkalia. Analizując możliwość zastosowania superatomów jako elementów budulcowych nowych materiałów, Autorka celem wprowadzenia modelu zapewniającego pełny opis oddziaływań międzycząsteczkowych klastrów molekularnych, zaprojektowała nowe zmodyfikowane potencjały typu Lennarda-Jonesa, które mogą zostać wykorzystane do symulacji materiałów superatomowych.

Habilitantka podjęła również próbę udoskonalenia ogniw perowskitowych, wykorzystujących promieniowanie słoneczne do produkcji zielonej energii. Uzyskane przez nią wyniki stanowią pierwszy krok do zbudowania nowych nieorganicznych perowskitów o pożądanym właściwościach optoelektrycznych.

Ponadto, Kandydatka wskazuje potencjalne zastosowania zaprojektowanych przez siebie superalkaliów jako katalizatorów do aktywacji nawet biernego chemicznie dwutlenku węgla, co może pozwolić na produkcję paliwa lub innych związków chemicznych.

Cykl publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe zamykają badania nad supersolami, których właściwości elektronowe silnie zależą od struktury tworzących je superatomów. Dlatego, jak postuluje dr Celina Sikorska, dobór odpowiednich superatomów pozwoli na łatwą modyfikację właściwości wynikowego materiału i uzyskania pożądanym z przemysłowego punktu widzenia właściwości. Nawiązując do wszystkiego co napisałem powyżej stwierdzam, że przedstawiony mi dorobek habilitacyjny jest *osiągnięciem naukowym stanowiącym znaczny wkład w rozwój dyscypliny nauki chemicznej*.

Podsumowując, jestem pod wrażeniem warsztatu dr Celiny Sikorskiej i biorąc pod uwagę jej samodzielność naukową uznaję przedstawiony mi dorobek habilitacyjny za bardzo dobry. Nawiązując do art. 221 ust. 8 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, stwierdzam, że osiągnięcie naukowe dr Celiny Sikorskiej odpowiada wymogom stawianym kandydatom do nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych.


Tomasz Siodła