



Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Wydział Chemii
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków

Kraków, dnia, 28.11. 2022 r.

Dr hab. Krzysztof K. Zborowski
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
e-mail: krzysztof. zborowski@uj.edu.pl

Recenzja pracy doktorskiej mgr Grzegorza Mierzwy pt. „Quantum chemical topology investigation of the nature of boron chemical bonds ”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska autorstwa pana mgr Grzegorza Mierzwy została zaprezentowana w nabierającej obecnie coraz większej popularności formie omówienia wyników opublikowanych już prac naukowo-badawczych. Do swojej pracy doktorskiej pan Mierzwa wybrał wyniki przedstawione w swoich 5 publikacjach naukowych opublikowanych w latach 2015 – 2020 w renomowanych specjalistycznych czasopismach fizykochemicznych o obiegu międzynarodowym. Prace opublikowane zostały w następujących czasopismach: Journal of Molecular Structure, Polyhedron, Journal of Molecular Modeling, Computational and Theoretical Chemistry oraz International Journal of Quantum Chemistry. Należy przy tym zaznaczyć, że będące podstawą omawianej rozprawy doktorskiej prace, są bardzo obszerne i zawierają wyniki szczegółowych obliczeń przeprowadzonych dla dużej liczby cząsteczek. Nie wpisują się one zatem, w widoczną w ostatnich latach tendencję, do publikowania krótszych prac, omawiających pojedyncze problemy naukowe. Oprócz Doktoranta w powstaniu prac będących podstawą recenzowanej pracy doktorskiej brało udział troje Współautorów. Z dostarczonych mi oświadczeń Autora i wszystkich Współautorów, jasno wynika wiodąca rola Doktoranta w powstaniu prac będących podstawą ocenianej rozprawy doktorskiej.

Przedstawione do uzyskania prace stanowią monotematyczny blok publikacji naukowych, dotyczących teoretycznych badań nad właściwościami wiązań chemicznych tworzonych przez bor w różnym otoczeniu. Proponowany problem badawczy jest bardzo ważny z uwagi wagę pojęcia wiązania chemicznego. Teoretyczne badania nad opisem tego zjawiska są w dalszym ciągu kluczowe dla rozwoju chemii. Również wybór badanych związków jest bardzo ważny i złożony ze względu na przeogromne bogactwo związków boru, które tworzy on z samym sobą i innymi pierwiastkami, oddziałując z nimi na wiele sposobów. Spośród wszystkich związków boru, Doktorant wybrał jako obiekt swoich badań związki tworzone przez bor z najważniejszymi pierwiastkami drugiego okresu układu okresowego pierwiastków. Tak więc, w kolejnych pracach omawiane są związki boru z samym sobą a następnie z kolejnymi pierwiastkami drugiego okresu: węglem, azotem, tlenem i fluorem. Badaniom poddano więc związki tworzone przez bor ze wszystkimi pierwiastkami drugiego okresu, z wyłączeniem tylko pierwiastków o silnych właściwościach metalicznych (gdzie należało spodziewać się wiązań jonowych, w opisie których zaproponowana w pracy metodologia ma swoje ograniczenia) oraz gazu szlachetnego. Dodatkowo, do zestawu badanych połączeń dołączono związki zawierające wiązanie bor – chlor.

Jako wiodącą metodę badawczą w pracy wybrano ELF (Electron Localization Function). W swoich badaniach, Doktorant posiłkował się również metodami AIM (Atoms in Molecules) i NBO (Natural Bond Orbitals). Poziom obliczeń (DFT, CCSD lub CASSCF) został dopasowany do wielkości aktualnie badanej molekuly. Podstawową właściwością, którą badano w pracy jest rząd wiązań tworzonych przez bor. Z tego powodu, należy uznać, że wybór metody ELF, której podstawową właściwością jest lokalizacja miejsc w cząsteczce i populacji basenów zlokalizowanych elektronów (które można utożsamiać z elektronami rdzenia, wiązaniami i wolnymi parami elektronowymi), jest jak najbardziej właściwa. Zaletą tego podejścia jest prosta i bezpośrednia interpretacja otrzymanych wyników.

Materiał badawczy nie budzi zastrzeżeń. Wyniki badań Doktoranta zostały poddane już ocenie merytorycznej przez międzynarodowych specjalistów. Ja również nie mam zastrzeżeń odnośnie metodyki przeprowadzenia eksperymentów, obliczeń oraz ich interpretacji. Doktorant wykonał dużą ilość systematycznych, logicznie zaplanowanych obliczeń. Wymagało to dużej pracowitości i zaangażowania Doktoranta w pracę naukowo-badawczą.

Jak to jest wymagane w rozprawach doktorskich będących omówieniem opublikowanego już materiału badawczego, do zbioru prac dołączony jest opis przeprowadzonych i opublikowanych badań. W tym przypadku, liczy on 48 stron i jest napisany, tak jak prace będące jego podstawą, w języku angielskim. W ramach omówienia Doktorant wyodrębnił 8 rozdziałów. Rozpoczyna je wprowadzenie, w ramach którego zamieszczono wprowadzenie do tematyki wiązania chemicznego oraz przedstawiono podstawową charakterystykę takich metod jak teoria orbitali molekularnych, teorii wiązań walencyjnych, metody Atoms in Molecules i metody

Electron Localization Function. Następnie Doktorant opisał cel swoich badań (rozdział 2) i szczegóły obliczeniowe (rozdział 3). Rozdział 4 jest najważniejszą częścią omówienia. Zawiera on w kolejnych podrozdziałach wyniki dla poszczególnych typów wiązań. W kolejnych rozdziałach przedstawiono wnioski (rozdział 5), podziękowania (rozdział 6) i cytowaną literaturę (rozdział 7). Rozdział 8, stanowią oryginalne prace, będące podstawą rozprawy doktorskiej. W omówieniu uzyskanych wyników Doktorant skoncentrował się, moim zdaniem słusznie, głównie nie na szczegółach opublikowanych już prac, ale na syntetycznym wypunktowaniu najważniejszych właściwości badanych wiązań, w zależności od ich typu. Praca jest napisana w większości poprawnie. Małe błędy, głównie literowe generalnie nie wpływają na zrozumienie tekstu. Użycie języka angielskiego potencjalnie umożliwia szerokie rozpowszechnienie omawianej rozprawy doktorskiej. W tym kontekście w pełni rozumiem wybór Autora. Jednak osobiście żałuję takiego wyboru. Gdyby praca była napisana w języku polskim, mógłbym łatwiej wykorzystać jej fragmenty jako tekst wprowadzający do omawianego tematu (głównie podstaw metody ELF) dla studentów.

Za najważniejsze osiągnięcia pracy doktorskiej pana Mierzwy należy uznać:

- popularyzacja metody ELF. W pracy wykazano niezwykle wręcz przydatność tej metody w badaniu właściwości wiązań chemicznych.
- stworzenie metodologii do przeprowadzenia dalszych badań właściwości wiązań chemicznych. W ramach tej pracy przebadano wiązania boru z wieloma (ale oczywiście nie wszystkimi możliwymi) pierwiastkami. Doktorant w swoim cyklu prac stworzył bardzo interesujący schemat przeprowadzania badań, który może być zastosowany (przez Niego samego lub przyszłych członków Zespołu) w badaniach wielu kolejnych związków chemicznych.
- Doktorant wypełnił również swój cel szczegółowy. Wyznaczył przybliżone rzędy wiązań dla dużej ilości związków boru. Szereg z przebadanych przez Niego związków, było przypadkami wątpliwymi, szeroko dyskutowanymi w literaturze naukowej. Wyjaśnienie typu wiązania, zwłaszcza tych nie standartowych przypadków, należy uznać za duże osiągnięcie.

Z obowiązku recenzenta chciałbym zwrócić uwagę na następujące, moim zdaniem, niedoskonałości niniejszej rozprawy doktorskiej:

- na początku wprowadzenia (drugi akapit) Doktorant wprowadza i omawia w kilku zdaniach definicję Lewisa wiązania chemicznego. Akapit ten kończy zdaniem którego intencji nie jestem do końca pewien. Autor informuje nas że model Lewisa nie został niestety poparty żadnym modelem matematycznym. Kiedy nie został poparty? W roku 1916 (lub trochę później), czy też Autor uważa że do dzisiaj nie ma matematycznego modelu który potrafi teorię Lewisa uzasadnić.

- analizując otrzymane przez Doktoranta wyniki, można zauważyć że podczas gdy rozważamy wiązania tworzone przez kolejne pierwiastki przesuwając się w prawą stronę układu okresowego (w szeregu B, C, N, O, F, Cl) tendencja do tworzenia wiązań wielokrotnych maleje. Ten interesujący wynik nie jest dobrze skomentowany w pracy. Czy Doktorant ma jakąś teorię wyjaśniającą ten trend?
- Doktorant wybrał jako główną metodę referencyjną do swoich obliczeń metodą ELF, metodą Atoms in Molecules. To oczywiście dobry wybór. Moim zdaniem, praca byłaby pełniejsza gdyby wyniki ELF odniesiono we wszystkich przypadkach również do wyników otrzymanych metodą NBO. Która to metoda zgodnie ze swoimi założeniami, ma pozwalać na otrzymanie optymalnej struktury Lewisa badanej cząsteczki. Autor dokonuje takiego porównania dla związków zawierających wiązanie bor – azot. Jest to chronologicznie jedna z ostatnich prac uwzględnionych w doktoracie. Rozumiem że Doktorant w trakcie swoich badań doszedł do podobnej jak ja konkluzji, ale zrobił to relatywnie późno.
- drobne błędy techniczne. Numeracja rysunków i tabel nie zawsze jest poprawna. Szkoda że Doktorant nie zrobił, tak jak się to zwykle robi w rozprawach doktorskich pisanych „klasycznie”, spisów rysunków i tabel. Prawdopodobnie, pozwoliłoby to uniknąć pewnych błędów. Spis treści sugeruje że wszystkie załączone prace zaczynają się od strony 60.

Powyższe uwagi w żaden sposób nie umniejszają wartości rozprawy doktorskiej pana magistra Grzegorza Mierzwy. Swoim zaangażowaniem i osiągniętymi wynikami udowodnił, że potrafi prowadzić badania naukowe i interpretować ich wyniki. Świadczą o tym również publikacje, których jest współautorem. Dlatego uważam że przedłożona mi do oceny praca spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim w myśl art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. z późniejszymi zmianami o stopniach naukowych i tytule naukowym i wnoszę o dopuszczenie mgr Grzegorza Mierzwy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. Krzysztof K. Zborowski