

prof. dr hab. Zdzisław Latajka  
Wydział Chemii  
Uniwersytetu Wrocławskiego  
ul. F.Joliot-Curie 14  
50-383 Wrocław

Wrocław, dnia 22.07.2015 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Kozłowskiej pt.**

**„Liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne molekuł w ograniczonych przestrzeniach.**

**Studium teoretyczne.”**

Obecne badania teoretyczne i doświadczalne wyraźnie wskazują, że w warunkach ograniczenia przestrzennego, tj. kiedy układ molekularny zostaje zamknięty wewnątrz klatki chemicznej (np. kompleksy endohedralne nanorurek i fulerenów, nanokanały zeolitów lub też pod wpływem wysokiego ciśnienia), może nastąpić zmiana jego właściwości fizykochemicznych.

Celem recenzowanej rozprawy doktorskiej było określenie wpływu ograniczenia przestrzennego na liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne modelowych układów molekularnych za pomocą współczesnych metod chemii kwantowej. Uważam, że jest to niezwykle ważna i bardzo aktualna problematyka badawcza również z punktu widzenia projektowania nowych materiałów na poziomie nano.

Praca doktorska mgr inż. Justyny Kozłowskiej pt. „Liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne molekuł w ograniczonych przestrzeniach. Studium teoretyczne.” została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka w Zakładzie Chemii Fizycznej i Kwantowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej i stanowi niezwykle udaną oraz wartościową kontynuację badań naukowych prowadzonych w tym Zakładzie przez prof. Bartkowiaka.

W przypadku tej rozprawy doktorskiej recenzent miał ułatwione zadanie, ponieważ większość wyników już została opublikowana w bardzo dobrych recenzowanych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej takich jak: Chemical Physics (3 prace), Chemical Physics Letters (1 praca) i Chemical Physics Physical Chemistry (1 praca). Prace zostały opublikowane w latach 2014 – 2015. Ponadto Doktorantka jest współautorką dalszych 6 prac naukowych, które nie wchodzą w skład rozprawy doktorskiej.

Rozprawa doktorska jest niezwykle obszerna, liczy 199 strony i została podzielona na dziewięć rozdziałów. W bibliografii umieszczono 465 odnośników literaturowych, co jest rekordową liczbą przypisów w pracach doktorskich.

Dwa pierwsze rozdziały to wprowadzenie w tematykę naukową rozprawy doktorskiej i aktualny stan badań zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych dotyczących wpływu ograniczenia przestrzennego głównie na liniowe i nieliniowe właściwości układów molekularnych. Oba rozdziały świadczą o znajomości Doktorantki poruszanych problemów naukowych.

Rozdział trzeci zawiera opis metodologii badań. Natomiast następne rozdziały zawierają opis zastosowanej metodologii badań, prezentację wyników oraz krótkie podsumowanie. Ostatni rozdział, zatytułowany „Uwagi końcowe” jest czymś pośrednim między streszczeniem rozprawy a wnioskami ogólnymi. Za niezwykle cenną uważam tabelę 9.1, która w sposób skondensowany i przejrzysty zawiera zestawienie rezultatów otrzymanych dla składowych momentu dipolowego, polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności w ograniczeniu przestrzennym.

Obiektem badań były następujące modelowe układy molekularne: cząsteczki fluorowodoru i fluorowodorku argonu (co do nazwy tego związku chemicznego mam wątpliwości), cząsteczki  $\pi$ -elektronowe (OCS, HCN i HCCCl), cząsteczki dwuatomowe o różnym stopniu jonowości wiązania (LiH, LiF, HF i HCl), kompleksy z wiązaniem wodorowym (dimery HF i HCN oraz kompleks HCN...HCCH) oraz liniowe łańcuchy HCN.

Obliczenia struktur geometrycznych, momentu dipolowego, polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności w fazie gazowej oraz w warunkach ograniczenia przestrzennego wykonano następującymi metodami chemii kwantowej: HF, MP2, CCSD i CCSD(T) z bazami funkcyjnymi 6-31++G(d,p), aug-cc-pVTZ i aug-cc-pVQZ. Zatem uważam, że przyjęty poziom obliczeń jest wystarczający by można uważać, że uzyskane rezultaty obliczeń są wiarygodne.

Ograniczenie przestrzenne o symetrii cylindrycznej Doktorantka modelowała głównie za pomocą potencjału harmonicznego, ale w rozdziale 6 bazując na przybliżeniu supermolekularnym również zastosowała klatki chemiczne w postaci nanorurek węglowych oraz struktury helowe o topologii nanorurek węglowych.

W rozprawie przedstawiono ilościową i jakościową analizę wpływu ograniczenia przestrzennego o symetrii cylindrycznej na właściwości strukturalne oraz na liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne prostych, modelowych układów molekularnych. Doktorantka uzyskała sporo nowych i bardzo wartościowych wyników. Do najważniejszych zaliczam porównanie wpływu ograniczenia przestrzennego modelowanego za pomocą potencjału harmonicznego i klatek molekularnych (nanorurek węglowych i „nanorurek”

helowych). Jest to pierwsze w literaturze systematyczne porównanie wyników uzyskanych za pomocą różnych modeli. Doktorantka zaobserwowała bardzo duże zmiany w wartościach momentu dipolowego, polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności LiH, LiF, HF oraz HCl gdy efekt kompresji orbitalnej był modelowany za pomocą nanorurek węglowych. Oznacza to na bardzo duży wpływ różnego rodzaju wkładów wynikających z molekularnego ograniczenia przestrzennego. Natomiast otoczenie helowe o strukturze nanorurek węglowych oraz cylindryczny potencjał harmoniczny mają mniejszy i bardzo podobny wpływ na obliczone właściwości liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne. To jednoznacznie sugeruje, że potencjały analityczne stanowią bardzo dobry model dla ograniczenia przestrzennego reprezentowanego przez inertne otoczenie molekularne natomiast są bardzo przybliżonym modelem dla nanoklatek chemicznych, dla których ważną rolę odgrywa np. odpychanie walencyjne.

Niezwykle wartościowe i również pionierskie uważam przedstawione przez Doktorantkę w siódmym rozdziale wyniki analizy wpływu kompresji orbitalnej dla kompleksów z wiązaniem wodorowym (dimery fluorowodoru i cyjanowodoru oraz kompleks HCN...HCCH) na składowe energii oddziaływania. Ograniczenie przestrzenne ma duży wpływ przede wszystkim na skrócenie długości wiązań wodorowych oraz zmniejszenie stabilności badanych kompleksów. Również bardzo wartościowa jest analiza zmian składowych energii oddziaływania wraz ze wzrostem mocy kompresji orbitalnej przedstawiona na rys. 7.4 i 7.5. Jak wykazała Doktorantka, za zmiany energii oddziaływania pod wpływem wzrostu kompresji orbitalnej przede wszystkim jest odpowiedzialna składowa elektrostatyczna oddziaływania.

Również pionierskie rezultaty badań zostały przedstawione w rozdziale ósmym, w którym Doktorantka analizował wpływ ograniczenia przestrzennego na efekt kooperatywny na przykładzie liniowych łańcuchów molekularnych  $(\text{HCN})_n$ , gdzie  $n = 2 - 5$ . Wraz ze wzrostem długości łańcucha wzrost kompresji orbitalnej wprawdzie prowadzi do wzrostu stabilności łańcucha a następnie dla dużych wartości ograniczenia przestrzennego ( $\omega > 0,6$  j.at.) prowadzi do zmniejszenia stabilności. Ponadto Doktorantka zaobserwowała, że wraz ze wzrostem wartości  $\omega$  następuje spadek polarność oraz polaryzowalności badanych łańcuchów HCN. Jak sugeruje Doktorantka, ograniczenie przestrzenne może mieć istotny wpływ na tworzenie się złożonych układów z wiązaniem wodorowym.

Innym, niezwykle istotnym rezultatem uzyskanym przez Doktorantkę jest wykazanie, że wraz ze wzrostem siły kompresji orbitalnej maleje udział korelacji elektronowej w wartościach momentu dipolowego, polaryzowalności a w szczególności pierwszej

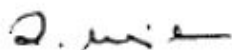
hiperpolaryzowalności. Ponadto Doktorantka pokazała, że zastosowanie potencjału harmonicznego prowadzi do wzrostu błędu superpozycji bazy funkcyjnej dla kompleksów molekularnych. Są to niezwykle istotne konkluzje metodologiczne.

Podsumowując swoją opinię o pracy chciałbym wyraźnie stwierdzić, że bardzo wysoko oceniam poziom naukowy rozprawy doktorskiej. Doktorantka swobodnie posługiwała się metodami chemii kwantowej. Na wyraźnie podkreślenie zasługuje przejrzysta forma rozprawy doktorskiej. Chciałbym podkreślić, że z przyjemnością czytałem rozprawę doktorską mimo, iż jest ona niezwykle obszerna.

Przechodząc do końcowej oceny recenzowanej rozprawy doktorskiej stwierdzam, że stanowi ona bardzo wartościowy wkład do badań wpływu ograniczenia przestrzennego na liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne molekuł. Podjęta tematyka badawcza jest niezwykle aktualna w świetle wkładu chemii w rozwój nanotechnologii a wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej oraz w opublikowanych pracach są nowatorskie w skali światowej.

Oceniając bardzo wysoko poziom badań naukowych przedstawionych w rozprawie doktorskiej w konkluzji wyraźnie stwierdzam, że przedstawiona przez Doktorantkę rozprawa spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w *Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki* (Dz.U. nr 65 z 14.03.2003 r., poz. 595, oraz Dz.U. nr 164 z 27.07.2005 r., poz.1365 wraz z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Justynę Kozłowską do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę bardzo wysoki poziom badań naukowych, szereg uzyskanych niezwykle istotnych wyników naukowych a także to, że w większości wyniki badań zostały już opublikowane w bardzo dobrych czasopismach naukowych wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Kozłowskiej.



prof. dr hab. Zdzisław Latajka