

Wrocław, 30.10.2023

Prof. Wojciech Bartkowiak,  
Katedra Chemii Fizycznej  
i Kwantowej, Wydział Chemiczny,  
Politechnika Wrocławska

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Tomanek zatytułowanej: „*Charakterystyka stanów elektronowych cząsteczek KH i RbH oraz ich jonów na podstawie wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów*”**

Praca wykonana w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem prof. dr hab. Moniki Musiał

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Magdaleny Tomanek dotyczy zagadnień, najogólniej rzecz ujmując, związanych z chemią obliczeniową. Chemia obliczeniowa zyskała już statut odrębnej dyscypliny naukowej, której korzenie wyrastają z chemii kwantowej i teoretycznej. Dyscyplina ta stała się w ostatnich dziesięcioleciach jednym z podstawowych narzędzi badawczych w szeroko rozumianej chemii i fizyce molekularnej. Rozwój tej dyscypliny, jak również jej obecny status był możliwy dzięki bez precedensowemu rozwojowi technologii komputerowych (ogromny wzrost mocy obliczeniowej komputerów), kwantowo-chemicznych metod obliczeniowych oraz algorytmów obliczeniowych. Skuteczna realizacja badań w obszarze chemii obliczeniowej, która prowadzi do uzyskiwania wartościowych i poprawnych zarazem wyników nie jest, wbrew częstym obiegowym opiniom, prostym zadaniem. Niezależnie od tego czy korzysta się w badaniach z istniejącego oprogramowania (komercyjnie dostępne pakiety obliczeniowe), czy też własnych rozwiązań w tym zakresie (oryginalne oprogramowanie) w wielu przypadkach, poza rutynowymi zagadnieniami, badania struktury elektronowej układów molekularnych wymaga szerokiej wiedzy z zakresu stosowania współczesnych metod obliczeniowych oraz efektywnego wykorzystania komputerów dużej mocy. Ponadto do osiągnięcia sukcesu w tego typu badaniach wymagane jest coś jeszcze, mianowicie należy wykazać się czymś, co nazywamy kunsztem obliczeniowym, którym mogą się wykazywać uczeni wyposażeni w znakomity warsztat badawczy i posiadający pewnego rodzaju „intuicję obliczeniową”.

Nawet w przypadku układów dwuatomowych z pojedynczym wiązaniem kowalencyjnym, w ogromnej większości przypadków, musimy stosować metody posthartree-fockowskie, które uwzględniają zarówno korelację dynamiczną, jak i statyczną ruchu elektronów. Jest to zagadnienie wciąż trudne i stanowi centralny problem chemii kwantowej i obliczeniowej. Dysponujemy poprawnymi teoriami i metodologiami w tym zakresie (od metod opartych na funkcjach jawnie skorelowanych, poprzez metody oddziaływania konfiguracji (CI), a skończywszy na wieloreferencyjnych sformułowaniach metody CC), ale dokładne obliczenia dla układów wieloelektronowych wciąż nastęrczają nam dużych trudności.

Wydawałoby się, że recenzowana rozprawa doktorska, na co może wskazywać jej tytuł, dotyczy dość wąskiego zagadnienia związanego z opisem struktury elektronowej i właściwości spektroskopowych wybranych wodorków metali alkalicznych oraz ich jonów ( $KH$ ,  $KH^+$ ,  $KH^-$ ,  $RbH$ ,  $RbH^+$  i  $RbH^-$ ). Tymczasem w pracy tej ogniskują się wszystkie problemy i wyzwania obliczeniowe jakie napotykamy w tego typu badaniach teoretycznych, które mają na celu uzyskanie wyników dokładnych/referencyjnych. Zrozumienie struktury elektronowej i właściwości spektroskopowych układów molekularnych wiedzie przez precyzyjne wyznaczenie krzywych energii potencjalnych dla układów dwuatomowych bądź hiperpowierzchni energii potencjalnej (dla większych molekuł lub kompleksów molekularnych) bazując na przybliżeniu Borna-Oppenheimera bądź adiabatycznym. Wiedza na temat tych krzywych pozwala na ilościowy opis procesu dysocjacji, struktury oscylacyjnej oraz szeregu właściwości badanych cząsteczek. W istocie rzeczy rozprawa poświęcona jest temu zagadnieniu. Autorka wykonała obliczenia krzywych energii potencjalnej dla czternastu stanów elektronowych cząsteczek  $KH$  i  $RbH$  oraz siedmiu dla jonów  $KH^+$  i  $RbH^+$  w szerokim zakresie odległości międzyatomowych. Wyniki te uzupełniają obliczenia dla jonów ujemnych w stanie podstawowym. Drugi etap badań stanowiło wyznaczenie stałych spektroskopowych (w zakresie pobudzeń elektronowych jak i oscylacyjnych) na podstawie uzyskanych krzywych. Bez wątpienia wyniki te mają charakter referencyjny i w znakomity sposób uzupełniają wiedzę w odniesieniu do stanów wzbudzonych badanych układów, co ma znaczenie nie tylko poznawcze, ale również stanowi punkt odniesienia dla opisu procesów fotofizycznych i fotochemicznych. W tym kontekście praca stanowi istotny i co ważne oryginalny wkład do

badan z zakresu fizyki molekularnej, chemii obliczeniowej, strukturalnej oraz spektroskopii molekularnej. Należy tutaj podkreślić ogrom pracy obliczeniowej, który wykonała autorka.

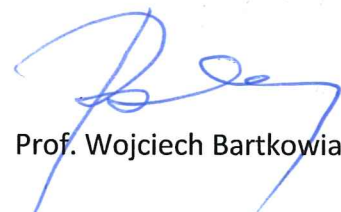
Recenzowana rozprawa doktorska jest dość obszernym dziełem liczącym 186 stron. Zasadniczo, nie licząc wstępu oraz podsumowania, konstrukcja rozprawy opiera się na czterech elementach: rozdziałów zatytułowanych kolejno jako *Metody obliczeniowe* oraz *Badania własne*, literatury cytowanej (178 pozycji z pełnymi tytułami) i obszernego dodatku (liczącego 33 strony) zawierającego 22 tabele z wynikami obliczeń dla krzywych energii potencjalnej badanych układów. Całość rozprawy jest bardzo spójna, więcej niż poprawnie skonstruowana i przede wszystkim dobrze napisana z marginalną ilością pomyłek lingwistycznych. Te elementy sprawiają, iż śledzenie tekstu jest bardzo przyjemne. Wprowadzenie do metod obliczeniowych jest obszerne, ale zdecydowanie potrzebne dla dalszej lektury tekstu, chociażby ze względu na precyzyjne określenie akronimów w odniesieniu do różnych wariantów metod obliczeniowych stosowanych w badaniach.

Praca jest niezwykle rzetelna i precyzyjna pod względem obliczeniowym i metodologicznym. Autorka bardzo jasno definiuje cel badań. Uzyskanie wyników o tak wysokiej jakości i dokładności wymagało opracowania precyzyjnej metodologii obliczeniowej. Punktem wyjścia było zastosowanie wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów (CC) sformułowanej w przestrzeni Focka (FS-CC) z wykorzystaniem hamiltonianu pośredniego, zaproponowanej i rozwijanej w zespole badawczym, w którym realizowała swoją pracę mgr M. Tomanek. Metoda ta udowodniła już wielokrotnie swoją siłę predykcyjną w badaniach dysocjacji molekuł i nie tylko. Jej istotną cechą jest możliwość realizacji obliczeń w różnych sektorach walencyjnych FS w zależności od wybranego układu referencyjnego. Zasadniczo obliczenia dla badanych układów wykonano z wykorzystaniem trzech sektorów walencyjnych przestrzeni Focka: (2,0), (1,0) i (0,1) w ramach różnych przybliżonych wariantów metody CC: CCSD, CCSD-3, CCSD(T), CCSDT i CCSDT'. Ponadto do zalet tego ujęcia należy zaliczyć możliwość użycia do opisu układów otwartopowłokowych funkcji referencyjnej w postaci RHF. Należy również pamiętać, iż metody CC, w tym również ich wieloreferencyjny wariant FS-CC, należą do grupy metod wymiarowo ekstensywnych, co zapewnia poprawny opis energii układu molekularnego dla całkowicie odseparowanych podukładów (tutaj atomów). Jest to kluczowa okoliczność w opisie dysocjacji molekuł. W swoich badaniach autorka oszacowała również poprawki relatywistyczne bazując na metodach skalarnych: Douglasa-Krolla (DK3) oraz

metody IOTC (ang. Infinite-Order Two-Component). W oszacowaniach tych użyto zarówno relatywistycznej jak i nierelatywistycznej bazy Sapporo-QZP z uwzględnieniem funkcji dyfuzyjnych (SPK-AQZP i SPKRAQZP). Poprawki te, rozumiane jako różnica pomiędzy wynikami relatywistycznymi i nierelatywistycznymi (również w obrazie krzywych energii potencjalnej), uwzględniono w wartościach wielkości spektroskopowych uzyskanych przy użyciu bazy unANO-RCC+. Wspomniana baza funkcyjna została precyzyjnie wyselekcjonowana i zoptymalizowana. Baza unANO-RCC+ jest skonstruowana poprzez rozkontraktowanie bazy ANO-RCC i uzupełnienie jej o zestaw funkcji dyfuzyjnych przy użyciu procedury *even tempered*. Testy jakości bazy funkcyjnej przeprowadzono na bazie obliczeń energii dla atomów H, K i Rb. W celach diagnostycznych i porównawczych (np. oszacowanie efektu wzbudzeń trzykrotnych dla jonów  $KH^+$  i  $RbH^+$ ), dla wyselekcjonowanych układów, wykonano również obliczenia przy użyciu mniejszych baz funkcyjnych: unPBS+ oraz Sadleja pVTZ. Zwieńczeniem programu badawczego doktorantki było numeryczne rozwiązanie radialnego równania Schrödingera (RS) przy wykorzystaniu programu LEVEL 8.0, które umożliwiło wyznaczenie szeregu parametrów spektroskopowych związanych ze strukturą elektronową i oscylacyjną badanych układów. Program ten, jak już wspomniano, rozwiązuje radialne lub jednowymiarowe RS dla cząsteczki dwuatomowej przy założonej postaci krzywej energii potencjalnej. Należy podkreślić, iż w tym ujęciu potencjał efektywny (uwzględniony w hamiltonianie molekuly) jest sumą potencjału elektronowego i tzw. potencjału odśrodkowego dla zadanego poziomu rotacyjnego. Częstości drgań harmonicznnych oraz stałe anharmoniczne zostały wyznaczone w oparciu o analizę wykresów Birge-Sponera. Jest to efektywna i stosowana od wielu dekad metodologia bazująca na obserwacji, iż odległość między kolejnymi poziomami oscylacyjnymi (w obrębie jednego stanu elektronowego) zmniejsza się wraz ze wzrostem oscylacyjnej liczby kwantowej. Jakość obliczeń wykonywanych programem LEVEL 8.0 zależy od wielu subtelnych czynników, które należy brać pod uwagę (np. rozmiar siatek wykorzystywanych w całkowaniu numerycznym RS). W tym miejscu mam prośbę o bardziej szczegółowe przedstawienie przez doktorantkę najistotniejszych trudności (jeśli takowe były) jakie napotkała w trakcie obliczeń programem LEVEL. Bez wątpienia, w celu realizacji swojej rozprawy doktorskiej autorka musiała opanować złożony warsztat teoretyczny z zakresu chemii kwantowej jak również spektroskopii molekularnej. Ponadto wykazała swoją biegłość w stosowaniu różnorodnych technik obliczeniowych i wykonywaniu obliczeń w przy użyciu różnych pakietów obliczeniowych. W zasadzie, co jest dość kłopotliwą sytuacją dla recenzenta, bardzo trudno

jest wytknąć tej dysertacji jakichkolwiek uchybienia natury metodologicznej lub obliczeniowej, które mogłyby rzutować na jakość bądź interpretację wyników. Wydaje się, iż biorąc pod uwagę obecny stan rozwoju metod obliczeniowych i wielkość badanych układów nie jest możliwe uzyskanie istotnie lepszych rezultatów niż przedstawione w rozprawie. Ponadto dysertacja charakteryzuje się również wnikliwą analizą różnorodnych czynników mających wpływ na ilościową analizę struktury elektronowej badanych układów oraz zawiera szereg porównań z wynikami uzyskanymi przez innych autorów. Rozprawa nie pozostawia również tym zakresie żadnych otwartych kwestii.

Uważam, że rozprawa doktorska mgr Magdaleny Tomanek zatytułowana: *„Charakterystyka stanów elektronowych cząsteczek KH i RbH oraz ich jonów na podstawie wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów”* stanowi oryginalny i zarazem bardzo istotny wkład do chemii kwantowej i obliczeniowej oraz spektroskopii molekularnej. Ponadto uzyskane rezultaty mogą stanowić dobry punkt wyjścia do dalszych analiz o charakterze poznawczych i aplikacyjnym, szczególnie w zakresie spektroskopii molekularnej oraz fotochemii. Analizowana rozprawa doktorska jest bardzo dobrym, oryginalnym i ze wszelkich miar rzetelnym opracowaniem, które może stanowić podstawę do nadania mgr Magdaleny Tomanek stopnia naukowego doktora w dyscyplinie nauki chemiczne. *Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa mgr Magdaleny Tomanek spełnia, w sposób niebudzący wątpliwości, wymagania formalne i zwyczajowe stawiane pracom doktorskim i zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Chemii UŚ z jednoznacznym wnioskiem o dopuszczenie mgr Magdaleny Tomanek do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto mając na względzie wysoki poziom merytoryczny rozprawy w wielu jej aspektach oraz istotność uzyskanych rezultatów wnioskuję o jej wyróżnienie.*



Prof. Wojciech Bartkowiak