

Toruń, dn. 10 października 2023r.

prof. dr hab. Ireneusz Grabowski
Instytut Fizyki UMK
ul. Grudziądzka 5/7
87-100 Toruń
tel. (48) (56) 6113317
ig@fizyka.umk.pl

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

Oceniana rozprawa napisana została pod kierunkiem prof. dr hab. Moniki Musiał w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego. Praca doktorska przedstawia wyniki badań teoretycznych stanów elektronowych wodorków metali alkalicznych oraz ich jonów przy użyciu zaawansowanych metod *ab initio* a w szczególności walencyjno-universalnej wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów częściej znanej w literaturze jako Fock-Space Coupled Cluster (FS-CC). Wykorzystując warianty tej metody dokonano w pracy precyzyjnego opisu stanów elektronowych wodorków KH i RbH, w sposób bardzo zaawansowany, korelując wszystkie elektrony w układach oraz włączając w obliczeniach efekty relatywistyczne. Efekty relatywistyczne zostały obliczone wykorzystując tzw. skalarne metody relatywistyczne (Infinite-Order Two-Component i metodę Douglasa-Krolla). Takie podejście wymaga użycia bardzo dużych i specyficznych baz funkcyjnych, co w połączeniu z wymaganiami metody FS-CC powoduje, że obliczenia są numerycznie bardzo wymagające i bardzo złożone. Dodatkowo zagadnienie komplikuje konieczność opisu dysocjacji układów zamkniętopowłokowych na układy otwartopowłokowe. Jest to niezmiernie skomplikowane metodologicznie zadanie, ale należy podkreślić, że doktorantka poradziła sobie z nim w sposób bardzo inteligentny, wykorzystując możliwości metody FS-CC (warianty zdefiniowane do specyficznych sektorów przestrzeni Focka) i stosując ją np. do dwukrotnie zjonizowanego układu, co umożliwiło uzyskanie wyników odnoszących się do molekuly neutralnej i układów zamkniętopowłokowych (prostszych w opisie) przy wykorzystaniu prostszych metodologicznie i numerycznie metod. W pracy wykorzystano też metody



EOM-CC z hamiltonianem pośrednim, która to technika (metodologia) pozwoliła na znalezienie rozwiązań, rozważanych w pracy, skomplikowanych problemów obliczeniowych.

Warto w tym miejscu podkreślić, że znajomość potencjałów międzyatomowych oraz stałych spektroskopowych, które są obiektem zainteresowań i wysiłku obliczeniowego autorki, jest kluczowa w poszukiwaniu np. nowych ścieżek syntezy ultrazimnych molekuł. Badania zderzeń w ultraniskich temperaturach pokazują, że niektóre wzbudzone stany elektronowe mogą być szczególnie użyteczne w procesach fotoasocjacji ultrazimnych atomów. Tak więc tematyka rozprawy jest jak najbardziej aktualna a badania niezmiernie ważne i pożądane zarówno od strony poznawczej jak i potencjalnych aplikacji.

Rozprawa doktorska magister Magdaleny Tomanek napisana została w języku polskim i liczy prawie 200 stron. Literatura jest obszerna i dobrze dobrana do prezentowanych zagadnień.

Praca rozpoczyna się krótkim wprowadzeniem do tematyki badań, uzasadniającym zarówno podjęcie badań jak i wybór odpowiednich narzędzi teoretycznych. We wprowadzeniu prezentowane są też możliwe wykorzystania aplikacyjne wyników badań. We wstępie sprecyzowano też cel badań i ich zakres.

Dalsza część to rozdział zawierający opis podstawowych metod wykorzystywanych w pracy, przyjętą metodologię badań oraz podstawowe definicje i pojęcia niezbędne do zrozumienia prezentowanych w dalszej części obliczeń i wyników. Przedstawiono w niej dosyć szczegółowo metodę Hartree-Focka, jednoreferencyjną metodę sprzężonych klasterów, metodę EOM CC oraz najważniejszą metodę wykorzystywaną w pracy: wieloreferencyjną metodę CC sformułowaną w przestrzeni Focka w sektorach $(1,0)$, $(0,1)$ i $(2,0)$. Omówiono też warianty metody EOM CC tzn. IP (Ionization Potential)-EOM-CC, EA (Electron Affinity)-EOM-CC i DEA (Double Electron Affinity)-EOM-CC, co jest szczególnie ważne w kontekście obliczeń opartych na teorii hamiltonianu pośredniego (IH). Zastosowanie IH jest istotnym elementem stosowanej metody obliczeniowej, bez którego nie udałoby się uzyskać rozwiązania równań w żadnym z rozważanych sektorów. Ten fragment pracy jest dosyć obszerny i szczegółowy – a dzięki temu wartościowy dla przyszłych czytelników. Niestety mam pewien niedosyt związany z opisywanymi metodami. Opis metod jest techniczny lub raczej techniczno-obliczeniowy i brakuje przynajmniej jednozdaniowych informacji pokazujących dlaczego musimy stosować metodę CC i odpowiednie bardziej skomplikowane jej warianty. Oczywiście wiedza ta jest ogólnie znana, ale trochę razi założenie, że wszyscy wiedzą na czym polega problem. W tym kontekście np. problem korelacji elektronowej nie został w pracy skomentowany nawet jednym zdaniem, przy równoczesnym szczegółowym opisie technicznych aspektów wykorzystywanych metod, zaczynając od metody HF aż po bardzo zaawansowane warianty metod CC.

Rozdział trzeci to przedstawienie szczegółów obliczeniowych i analiza wyników otrzymanych w trakcie prac nad doktoratem. Jest to najbardziej obszerny element pracy. Opisano w nim etapy przeprowadzonych obliczeń, przeprowadzone modyfikacje standardowych pakietów obliczeniowych oraz bazy funkcyjne i ich konstrukcje wykorzystane w obliczeniach. Przedstawiono także strategie obliczeniowe, które pozwoliły na wykonanie obliczenia dla układów otwartopowłokowych przy wykorzystaniu funkcji referencyjnej - Restricted HF. Wyniki obliczeń zaprezentowano w podrozdziałach odpowiadających badanym układom, czyli KH, KH+, KH- oraz RbH, RbH⁺ i RbH⁻. W każdym z nich, po krótkim wstępie przedstawiono wyznaczone krzywe energii potencjalnej oraz wybrane stałe spektroskopowe wraz z analizą otrzymanych wyników oraz ich porównaniem z danymi literaturowymi. Należy podkreślić, że opis wyników i ich analiza jest bardzo szczegółowa i dogłębna. Zarówno sposób przeprowadzania obliczeń dla kolejnych układów jak i ich prezentacja w pracy jest systematyczna i powtarzalna, co pozwala na płynne czytanie pomimo bardzo dużej zawartości treści i konkretnych wyników, choć można się czasami zgubić. Niemniej chcę podkreślić, że przyjęta w pracy metodologia i sposób przeprowadzenia obliczeń, prezentacji i analizy wyników jest poprawny pod względem merytorycznym i jakościowo bardzo wartościowy. Omawiany rozdział trzeci jest według mnie najbardziej wartościowym elementem w całej pracy. Imponujący jest też wysiłek włożony w przygotowanie i wykonanie obliczeń a także szczegółową analizę rezultatów.

Pracę wieńczy podsumowanie pozwalające całościowo spojrzeć na najważniejsze elementy i wyniki pracy doktorskiej a także potencjalne zastosowanie uzyskanych wyników. Dostatecznie szeroko przeprowadzono też analizę przydatności wykorzystanych w pracy wariantów metody FS-CC do wyznaczania krzywych energii potencjalnej i stałych spektroskopowych w relacji do metod standardowych. Uzupełnieniem pracy jest Dodatek, gdzie podano wartości energii dla poszczególnych długości wiązań dla badanych układów.

Od strony technicznej, językowej i co najważniejsze merytorycznej praca napisana jest w sposób zadowalający, choć język chwilami jest mocno specjalistyczny i pojawia się kilka niezdefiniowanych elementów czy pojęć i trochę skrótów myślowych. Prezentację wyników, czy szczegółów obliczeniowych można by pewnie przedstawić bardziej efektywnie (dla czytelnika). Np. szczegóły baz funkcyjnych, w tym wykładniki dodatkowych funkcji można by podać w tabelach i przenieść do dodatku, a w samym tekście (wcześniej niż dopiero w kolejnym rozdziale) należałoby skomentować np. dlaczego używano baz rozkontraktowanych i uzupełniano je wymienionymi funkcjami dyfuzyjnymi. Te techniczne uwagi nie umniejszają w żaden sposób jakości otrzymanych wyników i mojej pozytywnej opinii o całej pracy.

Chciałbym jednak w tym miejscu poprosić o skomentowanie ostatniego zdania z pracy (a raczej drugiej jego części), które wg mnie wymagałoby jednak pewnego rozwinięcia: „*Niniejsza praca związana jest z pogłębioną analizą tychże stanów, a wykonane obliczenia mogą być pomocne w dokładniejszej charakterystyce ich natury.*”

W podsumowaniu pragnę stwierdzić, iż recenzowaną rozprawę doktorską mgr Magdaleny Tomanek oceniam pozytywnie. Podjęty przez doktorantkę program badawczy dotyczy ważnej tematyki o dużym znaczeniu poznawczym i możliwościach aplikacyjnych. Przedstawiony w pracy opis stanów wzbudzonych jest w przypadku wielu stanów pierwszym w literaturze źródłem wartości stałych spektroskopowych tych układów. W szczególności dotyczy to jonów KH^+ i RbH^+ .

Mgr Magdalena Tomanek wykazała się dużą wiedzą ogólną oraz biegłością w wykorzystaniu zaawansowanych narzędzi teoretycznych, w tym programów komputerowych, oraz przeprowadzania wnikliwej analizy i opracowania otrzymanych wyników. Świadczy to o umiejętności doktorantki do efektywnego prowadzenia pracy naukowej.

W mojej ocenie ilość i jakość otrzymanych wyników (częściowo już opublikowanych w renomowanych czasopismach) w zupełności spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Nie mam więc wątpliwości, że rozprawa magister Magdaleny Tomanek spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej autorki do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.



Ireneusz Grabowski