

Prof. dr hab. Artur Michalak
Zakład Chemii Teoretycznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
tel. +48-12-686-2381
fax. +48-12-686-2750
e-mail: michalak@chemia.uj.edu.pl



UNIwersYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kraków, 30 października 2023 r.

Wydział Chemii

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr Magdaleny Tomanek
z tytułem

„Charakterystyka stanów elektronowych cząsteczek KH i RbH oraz ich jonów na podstawie wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów”

Rozprawa doktorska mgr Magdaleny Tomanek przygotowana została w Instytucie Chemii na Wydziale Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego. Promotorską opiekę sprawowała Pani prof. dr hab. Monika Musiał.

Ambitne badania Doktorantki przeprowadzone w ramach przewodu doktorskiego dotyczą bardzo ważnej i aktualnej tematyki badawczej. Celem pracy było teoretyczne wyznaczenie krzywych dysocjacji oraz stałych spektroskopowych dla stanów podstawowych oraz szeregu stanów wzbudzonych cząsteczek KH i RbH oraz ich kationów i anionów, z zastosowaniem *state-of-the-art* metod sprzężonych klasterów, rozwijanych przez Panią Promotor ocenianej rozprawy. Pomimo na pozór niewielkiego rozmiaru badanych układów, obliczenia kwantowo-chemiczne na najwyższym poziomie dokładności stanowią ciągle wyzwanie i wymagają zastosowania podejść dalece odbiegających od metod stosowanych standardowo. Jedną z istotnych przyczyn trudności wyznaczenia bardzo dokładnych krzywych dysocjacji jest otwartopowłokowy charakter badanego układu (cząsteczki/jonu) lub produktów jego rozpadu. Zastosowana w niniejszej pracy wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni

ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
tel. +48 12 686 26 00
fax +48 12 686 27 50
sekretar@chemia.uj.edu.pl
www.chemia.uj.edu.pl

Focka daje możliwość zastosowania zamkniętopowłokowych układów referencyjnych z doborem właściwego sektora walencyjnej przestrzeni Focka.

Praca doktorska mgr Magdaleny Tomanek przygotowana została w tradycyjnej formie rozprawy. **Prezentowane wyniki badań Doktorantki zostały w części opublikowane w artykule w *Advances in Quantum Chemistry* (2021), w którym Doktorantka wymieniona jest jako pierwsza na liście autorów.** Część prezentowanych w rozprawie wyników badań naukowych Doktorantki przeszła zatem proces recenzji, zatem spełnione zostały wysokie wymagania stawiane w renomowanych czasopismach międzynarodowych, zarówno co do poziomu merytorycznego, jak i językowego oraz edytorskiego. Jestem przekonany, że pozostałe wyniki prezentowane w pracy doktorskiej również zostaną w niedalekiej przyszłości przedstawione w publikacji w renomowanym czasopiśmie. **Warto dodać, że mgr Magdalena Tomanek jest współautorką jeszcze dwóch innych publikacji, niezwiązanych z tematyką rozprawy doktorskiej, które ukazały się w *Journal of Chemical Physics* (2021) oraz w *Phytomedicine* (2019).**

Dorobek naukowy mgr Magdaleny Tomanek obejmuje także prezentacje na konferencjach naukowych, w formie jednego wystąpienia ustnego oraz pięciu posterów. Pięć spośród wymienionych prezentacji konferencyjnych związanych jest bezpośrednio z wynikami prezentowanymi w ocenianej rozprawie doktorskiej.

Główna część tekstu rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Tomanek, napisanej w języku polskim, obejmuje łącznie 152 strony maszynopisu. Rozprawę uzupełnia *Dodatek*, w którym umieszczono 22 Tabele prezentujące w sposób numeryczny uzyskane krzywe energii potencjalnej. Przedstawione zostały także streszczenia rozprawy w języku polskim i angielskim. Tekst pracy podzielony jest na krótką część wprowadzającą (*Wstęp*) w którym sformułowane zostały także cele przeprowadzonych badań, rozdział przedstawiający wybrane zagadnienia związane z zastosowaną metodologią (*Metody obliczeniowe*). Główny rozdział dotyczący prezentacji wyników pracy (*Badania własne*) podzielony jest na sześć podrozdziałów opisujących badania oraz ich wyniki dla sześciu molekuł/jonów badanych w pracy. Zasadniczą część rozprawy kończy część związana podsumowaniem najważniejszych wyników i wniosków (*Podsumowanie*) oraz lista bibliograficzna. Należy dodać, że w **pracy cytowanych jest 178 pozycje literaturowych, które stanowią głównie prace oryginalne; dobór cytowanej literatury należy uznać za właściwy.**

Praca napisana jest w sposób bardzo starannie, poprawnym językiem. Jak to zwykle bywa w przypadku dłuższych tekstów, Autorce nie udało się uniknąć kilku drobnych usterek, których nie będę szczegółowo wymieniał. **Należy także podkreślić bardzo dobrą szatę graficzną pracy oraz jakość rysunków prezentujących wyniki.**

Przejdę teraz do bardziej szczegółowego omówienia poszczególnych części pracy. Rozdział wprowadzający (*Wstęp*, 4 strony) krótko nakreśla tło przeprowadzonych badań, tak w zakresie badanych obiektów – wodorków metali alkalicznych i ich jonów, jak i w zakresie stosowanej metodologii. **Zawartość i struktura logiczna krótkiego wprowadzenia w naturalny sposób prowadzi do sformułowania celu pracy, jak również cel ten uzasadnia.** We *Wstępie Autorka* krótko przybliża także zawartość kolejnych rozdziałów pracy.

Dość obszerny rozdział teoretyczny (*Metody obliczeniowe*, 32 strony) podzielony jest na 4 podrozdziały. W pierwszym z nich (2.1 *Metoda Hartree-Focka - HF*) omówione są podstawowe pojęcia i wielkości związane z przybliżeniem jednoelektronowym i metodą Hartree-Focka, w ujęciu UHF oraz RHF, a także analitycznej metody Hartree-Focka-Roothana. Kolejny podrozdział (2.2 *Metoda sprzężonych klasterów*) wprowadza ogólne podstawy teoretyczne metod sprzężonych klasterów oraz podstawowe informacje na temat najważniejszych wariantów: CCSD, CCSDT, CCSD(T) oraz CCSDT-3. Następnie (2.3 *Metoda równań ruchu sprzężonych klasterów*) przedstawione zostały podstawowe równania metody EOM-CC oraz modeli EOM-CCSD i EOM-CCSDT. W ostatnim podrozdziale (2.4 *Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Focka*), nieco bardziej szczegółowo przedstawiona jest podejście wieloreferencyjne w przestrzeni Focka, ze szczególnym uwzględnieniem struktury sektorowej oraz sformułowania opartego na hamiltonianie pośrednim. **Uważam, że dobór przez Doktorantkę omawianych zagadnień metodologicznych, jak i sposób ich przedstawienia jest właściwy.** Trochę szkoda, że Autorka nie umieściła krótkiego opisu stosowanych podejść przy optymalizacji baz funkcyjnych, gdyż są to zagadnienia wykraczające poza standardową, podstawową wiedzę podręcznikową, które jednocześnie są bardzo istotne w przypadku badań przeprowadzonych w ramach ocenianego doktoratu.

W rozdziale 3 (*Badania własne*) przedstawione są uzyskane wyniki badań Doktorantki. Ta zasadnicza część pracy obejmuje 91 stron maszynopisu. We wstępnej części tego rozdziału przedstawiony jest zakres przeprowadzonych badań oraz istotne szczegóły obliczeniowe. W kolejnych sześciu podrozdziałach przedstawione i omówione są wyniki obliczeń kolejno dla sześciu badanych indywidualów: cząsteczki KH, kationu KH^+ , anionu KH^- , cząsteczki RbH, kationu RbH^+ oraz anionu RbH^- . **Autorka przyjęła bardzo przejrzystą i jednolitą strukturę każdego z tych podrozdziałów, co jest znacznym ułatwieniem lektury pracy** – w każdym z nich najpierw przedstawione są poszczególne kroki związane z generowaniem krzywych energii potencjalnej, następnie przedstawione są poszczególne krzywe dla stanów podstawowych i rozpatrywanych stanów wzbudzonych oraz wyznaczone stałe spektroskopowe dla stanów podstawowych i wzbudzonych.

Zakres przeprowadzonych badań jest bardzo szeroki: dla cząsteczek obojętnych KH i RbH wyznaczono krzywe dysocjacji oraz wykonano obliczenia stałych spektroskopowych dla czternastu stanów elektronowych, dla odpowiednich kationów – siedmiu stanów; w przypadku anionów rozważono jedynie stan podstawowy. Prezentowane wyniki dotyczą kilku metod: w obliczeniach wykorzystane były metody IH-FS-CCSD, EA-EOM-CC lub IP-EOM-CC, ale przeprowadzone zostały również badania mające na celu oszacowanie efektów wzbudzeń trzykrotnych oraz rolę efektów relatywistycznych. Część uzyskanych wyników obliczeń została porównana z danymi eksperymentalnymi (jeśli istnieją) oraz z wynikami teoretycznymi z innych metod.

Najważniejszym osiągnięciem pracy jest szczegółowa charakterystyka rozważonych stanów elektronowych badanych układów oraz procesów ich dysocjacji na bardzo wysokim poziomie dokładności. Warto dodatkowo podkreślić, że w ocenianej pracy doktorskiej po raz pierwszy wykonano obliczenia dla badanych układów dla bardzo dużych odległości międzyatomowych. Do bardzo ważnych wyników pracy należy zaliczyć także oszacowanie efektów wzbudzeń trzykrotnych oraz efektów relatywistycznych.

W opisie wyników pracy Doktorantka praktycznie pominęła bardzo istotną część swoich badań, a mianowicie generowanie baz funkcyjnych. We wstępnej części rozdziału 3 wspomniane jest jedynie, że badania obejmowały m.in. „Tworzenie i testowanie baz funkcyjnych metodą *even tempered*”, dalej przedstawione są jedynie ostateczne wartości wykładników w zastosowanych funkcjach dyfuzyjnych. **Można spodziewać się, że ten dość niewdzięczny etap prowadzonych badań – w istocie warunkujący wysoką dokładność uzyskanych dalszych wyników - był żmudny i pracochłonny. Uzyskane bazy funkcyjne same w sobie stanowią również ważny wynik tego doktoratu, który może być wykorzystywany w przyszłości przez innych badaczy.**

Całość rozprawy kończy krótki rozdział podsumowujący (*Podsumowanie*, 4 strony), w którym Doktorantka omawia najważniejsze konkluzje wynikające z przeprowadzonych badań z krótkim komentarzem na temat możliwego wykorzystania wyników pracy w potencjalnych dalszych badaniach eksperymentalnych i teoretycznych.

Podsumowując, moja ocena rozprawy doktorskiej pani mgr Magdaleny Tomanek jest zdecydowanie pozytywna. Autorka podjęła bardzo aktualną tematykę badawczą, i zademonstrowała w swojej rozprawie umiejętność prowadzenia badań naukowych na wysokim poziomie. Zakres przeprowadzonych obliczeń jest bardzo szeroki, a wyniki pracy uważam za bardzo wartościowe, ciekawe i wnoszące wkład do nauki.

Uważam zatem, że **przedstawiona rozprawa spełnia zarówno wymagania stawiane zwyczajowo pracom doktorskim, jak i obowiązujące wymagania ustawowe. W związku z tym wniosuję o dopuszczenie pani mgr Magdaleny Tomanek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Prof. dr hab. Artur Michalak