

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, 6 września 2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Skrzyńskiego

zatytułowanej

„Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w zastosowaniu do opisu procesów dysocjacji wybranych dwuatomowych połączeń metali alkalicznych oraz ziem alkalicznych”

Wydział Chemii

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

Ambitne badania Doktoranta przeprowadzone w ramach przewodu doktorskiego dotyczą bardzo ważnej i aktualnej tematyki badawczej. Celem pracy było teoretyczne wyznaczenie krzywych energii potencjalnej oraz stałych spektroskopowych dla stanów podstawowych oraz szeregu stanów wzbudzonych dla kilku układów zawierających atom alkaliczny oraz atom ziem alkalicznych, cząsteczki LiRb oraz kationów LiRb⁺, LiMg⁺ oraz NaMg⁺. W badaniach zostały zastosowane metody *state-of-the-art* sprzężonych klasterów, rozwijane od wielu lat przez Panią Promotor ocenianej rozprawy. Te pozornie niewielkie układy są wyzwaniem dla metod kwantowo-chemicznych prowadzących do wyników na najwyższym poziomie dokładności. Przyczyny trudności wyznaczenia bardzo dokładnych krzywych dysocjacji obejmują względnie dużą liczbę elektronów, konieczność zastosowania rozbudowanych, dedykowanych baz funkcyjnych, konieczność uwzględnienia efektów relatywistycznych oraz - przede wszystkim - otwartopowłokowy charakter badanego układu lub produktów jego rozpadu. Zastosowanie wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów

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

w ujęciu przestrzeni Focka daje możliwość zastosowania zamkniętopowłokowych referencyjnych funkcji RHF w całym zakresie odległości międzyatomowych. Warto podkreślić, że wykonywanie obliczeń kwantowo-chemicznych zastosowaniem metod *state-of-the-art* na najwyższym poziomie dokładności znacznie odbiega od standardowego, rutynowego wykorzystania powszechnie stosowanych pakietów do obliczeń kwantowo-chemicznych w badaniach struktury elektronowej i własności układów chemicznych. **Przy coraz bardziej wyraźnie zaznaczającym się podziale badań teoretycznych na nurt chemii teoretycznej oraz nurt chemii obliczeniowej (computational chemistry) badania stanowiące podstawę ocenianej rozprawy osobiście zaliczyłbym raczej do tego pierwszego nurtu, biorąc pod uwagę specyfikę prowadzenia obliczeń zaawansowanymi metodami zastosowanymi przez Autora.**

Tematyka badawcza Doktoranta jest niezwykle aktualna nie tylko ze względu na zastosowane metodologie teoretyczne, ale również ze względu na znaczenie znajomości dokładnych krzywych energii potencjalnej oraz stałych spektroskopowych w badaniach procesów ultrazimnych.

Praca doktorska mgr. Grzegorza Skrzyńskiego przygotowana została w tradycyjnej formie rozprawy, co należy szczególnie docenić, biorąc pod uwagę fakt, że Doktorant jest już współautorem 7 publikacji, w tym czterech bezpośrednio związanych z tematyką rozprawy (mógł więc z powodzeniem przygotować rozprawę w mniej pracochłonnej formie zbioru gotowych publikacji opatrzonych jedynie skrótowym komentarzem).

Publikacje autorstwa mgr. Grzegorza Skrzyńskiego ukazały się w renomowanych czasopismach międzynarodowych: *Journal of Physical Chemistry A* (3 prace), *Advances in Quantum Chemistry* (2 prace) i *Molecules* (2 prace). Wszystkie prace Doktoranta są publikacjami dwuautorскими (z udziałem prof. M. Musiał lub prof. T. Pluty), a więc jego wkład w ich powstanie był znaczący. Część prezentowanych w rozprawie wyników badań naukowych Doktoranta przeszła zatem proces recenzji, zatem spełnione zostały wysokie wymagania stawiane w renomowanych czasopismach międzynarodowych, zarówno co do poziomu merytorycznego, jak i językowego oraz edytorskiego.

Główna część tekstu rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Skrzyńskiego, napisanej w języku polskim, **obejmuje łącznie 122 strony maszynopisu**. Rozprawę uzupełnia *Dodatek*, w którym umieszczono 42 tabele prezentujące w sposób numeryczny uzyskane krzywe energii potencjalnej. Przedstawione zostały także streszczenia rozprawy w języku polskim i angielskim. Tekst pracy podzielony jest na krótki wstęp (*Wprowadzenie*), w którym sformułowane zostały także cele przeprowadzonych badań, rozdział przedstawiający wybrane zagadnienia związane z zastosowaną metodologią (*Wstęp teoretyczny*). Główny rozdział dotyczący prezentacji wyników pracy (*Wyniki badań*) podzielony jest na cztery podrozdziały

opisujące badania oraz ich wyniki uzyskane dla czterech badanych w pracy układów. Zasadniczą część rozprawy kończy część związana z podsumowaniem najważniejszych wyników i wniosków (*Wnioski i podsumowanie*), wykaz tabel, wykaz rysunków, spis akronimów i skrótów oraz lista bibliograficzna. Należy dodać, że w **pracy cytowanych są 263 pozycje literaturowe, które stanowią głównie prace oryginalne; dobór cytowanej literatury należy uznać za właściwy i świadczący o dobrej znajomości literatury przez Doktoranta.**

Praca napisana jest w sposób bardzo starannie, poprawnym językiem, z dużą dbałością o szczegóły. Warto podkreślić, że na zakończenie Doktorant umieścił zastosowane współczynniki konwersji jednostek, co spotyka się bardzo rzadko, ale w przypadku prezentacji wyników o największej dokładności może mieć bardzo duże znaczenie przy porównaniu do wyników innych autorów. Należy także podkreślić bardzo dobrą szatę graficzną pracy oraz jakość rysunków prezentujących wyniki.

Przejdę teraz do bardziej szczegółowego omówienia poszczególnych części pracy. Rozdział wstępny (*Wprowadzenie*, 2 strony) krótko nakreśla tło przeprowadzonych badań, tak w zakresie badanych obiektów – układów zbudowanych z atomów metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, 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.**

Dość obszerny, bardzo dobrze napisany rozdział teoretyczny (*Wstęp teoretyczny*, 30 stron) rozpoczyna się wprowadzeniem równania Schrodingera, funkcji falowej i Hamiltonianu molekularnego; wspomniana jest także teoria DFT. Jego dalsza część podzielona jest na 5 podrozdziałów. W pierwszym z nich (2.1 *Metoda Hartree-Focka - HF*) omówione są podstawowe pojęcia i wielkości związane z przybliżeniem orbitalnym i metodą Hartree-Focka, w ujęciu UHF, RHF oraz ROHF, a także analitycznej metody Hartree-Focka-Roothana. Metody te opisane są bardzo oryginalnie i dojrzale; **precyzyjny sposób przedstawienia podstaw metod UHF, RHF i ROHF szczególnie mi się podoba.**

Jako ciekawostkę, pozwolę sobie w tym miejscu na zacytowanie dwóch zdań z podrozdziału 2.2 (str. 16):

„Procedura Roothaana-Halla jest implementowana w większości pakietów obliczeniowych. Przykładowa implementacja napisana w języku Python przez autora niniejszej rozprawy doktorskiej jest dostępna w otwartym repozytorium [65].”

Sprawdziłem link, w repozytorium *github* znalazłem program, opatrzony podziękowaniami dla prof. S. Kucharskiego oraz komentarzem, który nie ma znaczenia dla oceny niniejszej rozprawy, ale charakteryzuje ważne elementy sylwetki mgr. Grzegorza Skrzyńskiego jako młodego badacza:

“This is a simple Python program for basic ab initio calculations. It was written as a proof of concept and a test of the author's understanding of Hartree-Fock and post-Hartree-Fock methods.” (podkr. moje).

Myślę, że dodatkowy komentarz nie jest tutaj potrzebny.

W podrozdziale drugim (2.2 *Bazy funkcyjne*) Autor przybliży podstawowe pojęcia związane z bazami funkcyjnymi i dokonuje krótkiego ich przeglądu. W krótkim kolejnym podrozdziale (2.3 *Korelacja elektronowa*) wprowadzone są pojęcia korelacji dynamicznej i statycznej oraz dokonany jest krótki przegląd metod kwantowo-chemicznych wychodzących poza przybliżenie orbitalne. Kolejny podrozdział (2.4 *Metoda sprzężonych klasterów (CC) w ujęciu jednoreferencyjnym*) wprowadza ogólne podstawy teoretyczne metod sprzężonych klasterów oraz podstawowe informacje na temat najważniejszych wariantów: CCSD, CCSDT, CCSDT-1, CCSDT-3 oraz CCSD(T). Ostatnia część (2.5 *Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów (MRCC)*) bardzo zrozumiale omawia podejścia wieloreferencyjne, ze szczególnym uwzględnieniem wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów w przestrzeni Focka (FS-MRCC) zastosowanej jako główne podejście w rozprawie. Autor zwraca szczególną uwagę na bardzo precyzyjne omówienie sektorów przestrzeni Focka oraz podejścia opartego na Hamiltonianie pośrednim. **Uważam, że dobór przez Doktoranta omawianych zagadnień metodologicznych, jak i sposób ich przedstawienia jest właściwy. W szczególności - bardzo trudne i złożone koncepcje teoretyczne związane z formalizmem sprzężonych klasterów są przedstawione przez Autora w bardzo zrozumiały i „dydaktyczny” sposób.**

W rozdziale 3 (*Wyniki badań*) przedstawione są uzyskane wyniki badań Doktoranta. Ta zasadnicza część pracy obejmuje 55 stron maszynopisu. We wstępnej części tego rozdziału przypomniany jest cel pracy oraz przedstawiony jest zakres przeprowadzonych badań. W kolejnych czterech podrozdziałach, o konstrukcji opartej na podobnych schemacie, przedstawione i omówione są wyniki obliczeń kolejno dla czterech badanych indywiduów: kationu LiRb^+ , cząsteczki LiRb oraz LiMg^+ oraz NaMg^+ . W każdym z nich najpierw przedstawione są szczegóły obliczeniowe, następnie wyniki uzyskane dla stanu podstawowego, a na koniec – dla stanów wzbudzonych. Wyniki obejmują wyznaczone krzywe energii potencjalnej, stałe spektroskopowe oraz inne obliczone wielkości. Przyjęta bardzo przejrzysta i jednolita struktura każdego z tych podrozdziałów jest znacznym ułatwieniem lektury pracy. Wyniki obliczeń uzyskane przez Doktoranta są wnikliwie przeanalizowane oraz szczegółowo porównane z wynikami literaturowymi uzyskanymi z innych metod.

Zakres przeprowadzonych badań jest bardzo szeroki. W pracy wyznaczono krzywe dysocjacji dla dużej liczby stanów elektronowych badanych układów, mianowicie: 11 stanów elektronowych kationu LiRb^+ , 22 stany elektronowe cząsteczki LiRb , 15 stanów elektronowych kationu LiMg^+ oraz 20 stanów elektronowych kationu NaMg^+ w oparciu o

obliczenia energii w bardzo szerokim zakresie odległości międzyatomowych (aż do 200 lub 500 Å). Dla wszystkich tych stanów wyznaczono stałe spektroskopowe obejmujące równowagową długość wiązania, głębokość studni potencjału, adiabatyczne energie wzbudzeń, częstość harmoniczną, poprawkę anharmoniczną oraz równowagową stałą rotacyjną, z uwzględnieniem efektów relatywistycznych. Część uzyskanych wyników obliczeń została porównana z danymi eksperymentalnymi (jeśli istnieją) oraz z wynikami teoretycznymi z innych metod. Dla cząsteczki LiRb wyznaczono także wartość momentu dipolowego na najwyższym poziomie dokładności i przeprowadzono szczegółowe porównanie z wynikami innych metod.

Najważniejszym osiągnięciem pracy jest szczegółowa charakterystyka rozważonych stanów elektronowych badanych układów oraz procesów ich dysocjacji na bardzo wysokim poziomie dokładności, z uwzględnieniem wszystkich elektronów, oraz efektów relatywistycznych. Ważnym wynikiem pracy są także opracowane bazy funkcyjne, dedykowane do obliczeń na najwyższym poziomie dokładności, które mogą być wykorzystywane przez innych badaczy.

Całość rozprawy kończy krótki rozdział podsumowujący (*Wnioski i podsumowanie*, 2 ½ strony) Autor przedstawia najważniejsze konkluzje wynikające z przeprowadzonych badań oraz omawia ich znaczenie dla przyszłych badań teoretycznych i eksperymentalnych. **Rozdział ten, podobnie jak poprzednie, napisany jest bardzo dobrze.**

Podsumowując, moja ocena rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Skrzyńskiego jest zdecydowanie pozytywna. Autor podjął bardzo aktualną tematykę badawczą, i zademonstrował w swojej rozprawie umiejętność prowadzenia badań naukowych na bardzo wysokim poziomie. Zakres przeprowadzonych obliczeń jest bardzo szeroki, a wyniki pracy uważam za niezwykle wartościowe, ciekawe i wnoszące istotny wkład do nauki.

Uważam zatem, że przedstawiona rozprawa spełnia zarówno wymagania stawiane zwyczajowo pracom doktorskim, jak i aktualnie obowiązujące wymagania ustawowe. W związku z tym wnioskuje o dopuszczenie mgr. Grzegorza Skrzyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny, szeroki zakres przeprowadzonych badań oraz ich znaczenie dla nauki, a także dorobek publikacyjny Autora, wnioskuje również o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Skrzyńskiego.

Prof. dr hab. Artur Michalak