



Prof. dr hab. inż. Robert Zalesny

Wydział Chemiczny

Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe

Politechnika Wrocławska

Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska

E-mail: robert.zalesny@pwr.edu.pl

Wrocław, 04.09.2025

Recenzja rozprawy doktorskiej:

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

Autor:

Mgr Grzegorz Skrzyński

Promotor:

Prof. dr hab. Monika Musiał

Rozprawa doktorska Pana mgr. Grzegorza Skrzyńskiego (w dalszej części recenzji zwanego Autorem) poświęcona jest gruntownym badaniom struktury elektronowej czterech dimerów heteroatomowych, tj. LiRb , LiRb^+ , LiMg^+ oraz NaMg^+ , w szerokim zakresie odległości międzyatomowych. Wybór układów nie jest przypadkowy i wpisuje się w bardzo aktualny nurt badań związków zawierających atomy 1. i 2. grupy układu okresowego w warunkach ultrazimnych. Tematyka badawcza o której mowa prowadzona jest w najbardziej renomowanych laboratoriach na świecie. Obliczeniowe metody chemii kwantowej stanowią cenne wsparcie w interpretacjach danych uzyskanych metodami doświadczalnymi dostarczając informacji o strukturze elektronowej badanych układów. Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. Grzegorza Skrzyńskiego wpisuje się w tę tematykę. Podsumowując to krótkie wprowadzenie w zagadnienia poruszane w rozprawie należy podkreślić, że zarówno wybór tematyki badawczej jak i układów jest bardzo dobrze umotywowany.

W skład rozprawy wchodzi 4 rozdziały, podzielone na dwie główne części: “Wstęp teoretyczny” (**Rozdział 2.**) oraz “Wyniki badań” (**Rozdział 3.**). **Rozdział 2.** zawiera opis teorii i metod obliczeniowych wykorzystanych w badaniach przedstawionych w **Rozdziale 3.** rozprawy. Autor podzielił opis metodologii na 5 podrozdziałów, poprawnie logicznie uporządkowanych, które prezentują metody chemii kwantowej wykorzystane w rozprawie: metodę Hartree-Focka (w kilku wariantach) oraz metodę sprzężonych klasterów w ujęciu jedno- i wieloreferencyjnym. Opis metodologii uzupełniony jest syntetycznym wprowadzeniem do atomowych baz funkcyjnych i zagadnienia korelacji elektronowej. **Rozdział 2.** nie zawiera opisu teorii funkcjonału gęstości – podejścia obecnie najczęściej wybieranego do opisu struktury elektronowej cząsteczek. To dobrze umotywowany wybór Autora, ponieważ teoria ta nie jest stosowana w rozprawie, a ponadto



wyczerpujące przedstawienie przykładów jej zawodności w obszarze opisu struktury elektronowej byłoby czasochłonnym zadaniem. W mojej ocenie **Rozdział 2.** jest dobrze zbalansowany pod względem prezentacji teorii i metod obliczeniowych i w wystarczającym stopniu wprowadza czytelnika w zagadnienia omawiane w dalszej części rozprawy. Bardzo dobrym przykładem jest materiał przedstawiony w podrozdziale 2.5, w którym Autor prezentuje wieloreferencyjną metodę sprzężonych klasterów.

Pomimo tego, że Autor przygotował **Rozdział 2.** rozprawy bardzo starannie, wkrađło się do niego kilka nieścisłości i nieostrych pojęć:

- (1) Str. 15: *“Pozwala to uzyskać początkowy zestaw energii orbitalnych ϵ , a te zaś są wykorzystywane do obliczenia polepszonej macierzy Focka”*. Autor założył, że w każdym przypadku kolejny krok iteracji prowadzi do poprawienia wyników, tj. przybliża do założonych kryteriów zbieżności.
- (2) Str. 15: W opisie schematu iteracyjnego należałoby skorygować etapy 3. i 6., tj.:
 3. W oparciu o założone współczynniki c_{ti} wyznaczamy macierz gęstości p_{tu}
 6. Powracamy do punktu 2. 3. aż do osiągnięcia zadanego kryterium zbieżności
- (3) Str. 16: *“(…) nie istnieją analityczne rozwiązania całek dla takich funkcji ze względu na obecność czynnika $e^{-\xi r}$ ”*. Autor dokonał istotnego uproszczenia – czy wszystkie typy całek występujące w obliczeniach dla układów atomowych i molekularnych dla operatora Hamiltona zdefiniowanego równaniem (6) nie mają analitycznych rozwiązań?
- (4) Str. 17: Co Autor rozumie przez *“antysymetryzację wyznacznika Slatera”*?
- (5) Str. 18: *“(…) wiele konfiguracji elektronowych ma zbliżony wkład do funkcji falowej, co powoduje jej degenerację.”*. Autor miał zapewne na myśli degenerację stanów (l. mn.), a nie degenerację funkcji falowej (l. poj.).
- (6) Str. 21: Autor podaje syntetyczne definicje wymiarowej konsystencji i wymiarowej ekstensywności - czytelnik skorzystałby, gdyby znalazły się one na stronie 7, gdzie Autor przywołuje je po raz pierwszy.
- (7) Str. 22: *“Metoda CC (...) nie jest jednak metodą wariacyjną.”*. A co wariacyjnym wariantem metody sprzężonych klasterów?

Rozdział 3. rozprawy zawiera dyskusję wyników uzyskanych przez Autora i jest podzielony na 4 podrozdziały, które omawiają wyniki badań dla poszczególnych dimerów heteroatomowych. Każdy z podrozdziałów ma podobny układ, tj. w pierwszej kolejności Autor prezentuje metody obliczeniowe, następnie



omawia wyniki dla stanu podstawowego badanego dimeru heteroatomowego, w dalszej kolejności omówione są elektronowe stany wzbudzone. Podrozdziały **3.1-3.4** poprzedzone są syntetycznym wstępem prezentującym aspekty techniczne dotyczące wykonywanych symulacji. Pewien niedosyt zostawia lektura paragrafu dotyczącego obliczeń struktury oscylacyjnej w stanach elektronowych – Autor podaje co zostało obliczone, lecz nie podaje szczegółów technicznych tych obliczeń przeprowadzonych z wykorzystaniem programu LEVEL.

Pierwszy z omawianych dimerów heteroatomowych to kation LiRb^+ dla którego wyniki badań zostały przedstawione w podrozdziale **3.1**. Obliczenia łącznie dla 11 stanów elektronowych zostały wykonane w szerokim zakresie odległości międzyatomowych, tj. pomiędzy 2,4 a 500,0 Å. Wyniki zostały uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) oraz kilkoma innymi wariantami metody sprzężonych klasterów, a ich omówienie poprzedza analiza atomowej bazy funkcyjnej użytej w obliczeniach. Autor wykorzystał bazę ANO-RCC, dokonał dekontrakcji i rozszerzył bazę o funkcje o niskich wartościach wykładników. Dla tak uzyskanej bazy zostały wykonane obliczenia dla atomów. O ile różnice energii wzbudzeń dla atomu litu (względem danych doświadczalnych) wynoszą ok. 10^{-3} eV, to w przypadku atomu rubidu są o rząd wielkości większe. W opisie tych wyników zabrakło ostrego kryterium na którym Autor oparł analizę dla różnych baz, wybierając bazę unANO-RCC+ (analiza na str. 39). Ponadto w przypadku cząsteczki LiRb^+ Autor nie badał jej właściwości elektrycznych, stąd nieoczywisty wydaje się wybór bazy Sadleja, która była optymalizowana pod kątem takich właśnie właściwości. W dalszej części podrozdziału **3.1** Autor omawia topologię krzywych energii potencjalnej dla elektronowego stanu podstawowego i stanów wzbudzonych, uzyskanych różnymi metodami. Mam dwie uwagi do prezentacji danych na wykresach, które dotyczą również pozostałych podrozdziałów. Po pierwsze zakres odległości międzyatomowych jest inny na wykresach, które czytelnik w naturalny sposób chciałby wizualnie porównać (np. Rysunki 2. i 3.). Po drugie czytelnik również skorzystałby na zamianie bezwzględnych jednostek atomowych energii na względne (w stosunku do najbardziej ujemnej wartości w minimum krzywej) wartości podane w jednostkach eV (lub cm^{-1} jak podano w tabelach ze stałymi spektroskopowymi).

Drugim badanym przez Autora dimerem heteroatomowym była cząsteczka LiRb , a wyniki zostały zebrane w podrozdziale **3.2**. Układ podrozdziału jest bardzo podobny do **3.1**, choć występują oczywiście różnice metodologiczne. Krzywe energii potencjalnej wyznaczono metodą IH-FS-CCSD(2,0) oraz kilkoma innymi wariantami metody sprzężonych klasterów. Autor w badaniach cząsteczki wykorzystał również bazy funkcyjne z rodziny Sapporo (z uwzględnieniem relatywistycznych wariantów). Cząsteczka LiRb to jedyny układ dla którego Autor wyznaczył moment dipolowy. Przypuszczalnie wynika to z faktu, że Autor chciał uniknąć arbitralności wyboru układu współrzędnych dla obliczeń momentu dipolowego dla trzech kationów badanych w rozprawie. Uzyskane przez Autora wyniki są bardzo ciekawe i zostały zebrane w Tabeli 8. Analiza tych danych, a w szczególności porównanie wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi,



rodzi dwa pytania o dokładność. Czy Autor wykorzystał jakiś algorytm kontroli stabilności numerycznej różniczkowania (por. Medved' i wsp., DOI: 10.1016/j.theochem.2007.08.028) w oparciu o który została wybrana wartość amplitudy pola elektrycznego 0,001 j.at. czy był to wybór podyktowany doniesieniami literaturowymi? Nawiasem mówiąc w repozytorium w serwisie GitHub Autor udostępnił program do takich obliczeń dla właściwości elektrycznych wyższych rzędów i tam taka analiza stabilności byłaby wskazana. Drugim aspektem na który chciałbym zwrócić uwagę to uwzględnienie wkładów oscylacyjnych w przypadku obliczeń momentu dipolowego. Dane doświadczalne przytoczone w rozprawie w Tabeli 8. zapewne takie poprawki uwzględniają. W przypadku cząsteczki dwuatomowej takie obliczenia nie są skomplikowane i zachęcam Autora do ich wykonania w przyszłych projektach dla cząsteczek dwuatomowych (por. Ingamells i wsp.; DOI: 10.1063/1.476760). W tym miejscu chciałbym krótko odnieść się do danych “doświadczalnych” zawartych w Tabeli 8. na które powołuje się Autor. Pozycja literaturowa [246] poświęcona jest pomiarom polaryzowalności elektrycznych i autorzy jasno w niej wskazują, że uzyskanie polaryzowalności z danych doświadczalnych dla polarnych heteroatomowych dimerów wymaga znajomości momentów dipolowych (np. wyznaczonych metodami obliczeniowymi). Dodatkowo wartość momentu dipolowego na którą powołuje się Autor rozprawy (4,05 [D]) została wyznaczona z *empirycznej* reguły zaproponowanej w cytowanej pozycji [246] i trudną ją uznać za dokładną doświadczalną wartość. Nawiasem mówiąc w Tabeli IX w publikacji [246] jest odniesienie do doświadczalnej wartości z tablic Landolta-Börnsteina (4,03 [D]). W Tabeli 8. w rozprawie znajdujemy drugą wartość “doświadczalną” zaczerpniętą z pozycji literaturowej [247]. W moim przekonaniu wkradła się tu pewna nieścisłość, gdyż w Tabeli III w pozycji literaturowej [247] autorzy podają obliczone wartości momentu dipolowego (zaczerpnięte z pracy Aymar i wsp.; DOI: 10.1063/1.1903944). Podsumowując całość materiału zawartego w podrozdziale 3.2 uważam, że najważniejszym rezultatem tego rozdziału jest potwierdzenie, że metoda IH-FS-CCSD(2,0) zadowalająco odtwarza stałe spektroskopowe uzyskane metodami doświadczalnymi. Ponadto Autor wykazał, że ta metoda przewyższa dokładnością warianty uwzględniające wzbudzenia potrójne.

Trzecim badaniem przez autora dimerem heteroatomowym był kation LiMg^+ . Wyniki obliczeń zostały przedstawione w podrozdziale 3.3. Podobnie jak w przypadku kationu LiRb^+ Autor wykorzystał w obliczeniach bazę funkcyjną unANO-RCC+ oraz wykonał obliczenia energii wzbudzeń dla atomu magnezu i porównał je z dostępnymi danymi doświadczalnymi. Do wyznaczenia krzywych energii potencjalnej stanu podstawowego i stanów wzbudzonych wykorzystano, jak w poprzednich podrozdziałach, różne metody z rodziny sprzężonych klasterów w tym IF-FS-CCSD(2,0). W komentarzu do Tabeli 13., zawierającej zestawienie danych spektroskopowych dla stanu podstawowego kationu LiMg^+ , Autor wskazuje na bardzo dobrą zgodność zastosowanej metody IF-FS-CCSD(2,0) z wynikami uzyskanymi metodą CCSDT przez Fedorova i wsp. (pozycja [258] w spisie literatury). W przypadku kationu LiMg^+ Autor wykonał obliczenia aż dla 14 singletowych i trypletowych stanów wzbudzonych. W odróżnieniu od kationu LiRb^+ topologia krzywych



energii potencjalnej dla stanów singletowych jest dużo bogatsza, co skłoniło Autora do pogłębionej analizy porównawczej z pracami innych autorów (str. 79). Wyniki uzyskane przez Autora dla stanów wzbudzonych stanowią nie tylko uzupełnienie wcześniejszych doniesień innych Autorów, ale punkt wyjścia dla badań dla utraconej chemii.

Ostatnim badaniem przez Autora dimerem heteroatomowym był kation NaMg^+ - wyniki zostały zebrane i przeanalizowane w podrozdziale 3.4. Metodologia obliczeń zbliżona jest do tej zastosowanej w przypadku innych kationów, tj. Autor opracował bazę funkcyjną unANO-RCC+ i wykonał analizę porównawczą energii wzbudzeń dla atomu sodu. Ponadto Autor wykonał obliczenia z wykorzystaniem bazy funkcyjnej aug-cc-pCVQZ oraz jej relatywistycznego wariantu. Podobnie do poprzednio omówionych dimerów heteroatomowych obliczenia wykonano korzystając z kilku metod z rodziny sprzężonych klasterów, w tym z IH-FS-CCSD(2,0). Niezwykle ważną konkluzją płynącą z analizy danych dla stanu podstawowego jest konieczność uwzględnienia wpływu efektów relatywistycznych (Autor uwzględnił je za pomocą skalarnej poprawki). W dalszej części podrozdziału Autor przeanalizował 19 elektronowych stanów wzbudzonych kationu NaMg^+ . Na podkreślenie zasługuje fakt, że wyniki Autora są w literaturze przedmiotu pierwszymi uzyskanymi wymiarowo ekstensywną metodą typu *ab initio* która uwzględniła korelację wszystkich elektronów. Wniosek Autora, zawarty w podsumowaniu podrozdziału 3.4, że uzyskane przez niego wyniki “(...) mogą zostać potraktowane jako wartości referencyjne dla przyszłych badań eksperymentalnych” nie jest na wyrost.

Pomimo tego, że rozprawa przygotowana jest bardzo starannie i Autor posługuje się poprawną polszczyzną, dostrzegłem kilka błędów stylistycznych, literowych i fleksyjnych:

- (1) W polskiej tradycji ortotypograficznej separatorem dziesiętnym jest przecinek.
- (2) Str. 9: “jako zbiór” – “jako zbioru”.
- (3) Str. 13: “(...) będzie wyższa niż, w wariancie (...)”.
- (4) Str. 15: Autor pisze o “różnicy całkowitej energii układu lub współczynników macierzy gęstości między poprzednią a obecną iteracją”. Ponieważ są to rozważania na dużym poziomie ogólności, kolokacja “wielkości pomiędzy dwiema kolejnymi iteracjami” byłaby stylistycznie bardziej poprawna.
- (5) Str. 23: (...) operator należy wyjaśnić jako (...).
- (6) Str. 18: Autor rozwija skrót “CC”, choć pojawił się on wcześniej.

W podsumowaniu omówienia całości badań własnych zawartych w rozprawie chciałbym podkreślić, że mgr Grzegorz Skrzyński uzyskał szereg nowych i oryginalnych rezultatów o dużej wartości poznawczej,



które zostały opublikowane w periodykach o obiegu międzynarodowym poświęconych chemii fizycznej i teoretycznej. Mając powyższe na uwadze stwierdzam, że rozprawa doktorska, przygotowana pod opieką Pani prof. dr hab. Moniki Musiał, stanowi oryginalny wkład w rozwój dyscypliny *nauki chemiczne* i potwierdza predyspozycje Pana mgr. Grzegorza Skrzyńskiego do prowadzenia samodzielnych badań w tym obszarze. Tym samym przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymagania *Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2023 poz. 742. z późn. zm.)* i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne o dopuszczenie Pana mgr. Grzegorza Skrzyńskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto mając na uwadze wysoki poziom naukowy rozprawy oraz uzyskanie przez Autora wyników o dużej wartości poznawczej (w szczególności dla dimeru heteroatomowego NaMg^+) wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.