

Uniwersytet Śląski w Katowicach

INSTYTUT CHEMII

40-006 Katowice, Szkolna 9, tel/fax. +48(32)259-99-78, ich.wnst@us.edu.pl

Prof. dr hab. Monika Musiał

Katowice, 29 lipca 2022

**Ocena pracy doktorskiej magister inżynier Aleksandry Leszczyk
zatytułowanej**

"Breaking the curse of dimension in computational many-body physics and chemistry simplified and inexpensive coupled-cluster-type methods to provide an efficient and robust computational model for the electronic structures of complex molecular systems"

Postęp w rozwoju metod obliczeniowych chemii kwantowej, jaki dokonał się w ostatnich dwóch dekadach, może być udokumentowany faktem, że obliczenia, które dotyczą pierwiastków z końca układu okresowego, należą obecnie do rutynowych. Stosujemy w takich przypadkach jeszcze różnorakie wersje pseudopotencjałów zastępujących mniejszą lub większą liczbę elektronów powłok wewnętrznych, niemniej jednak obliczenia angażujące kilkaset elektronów i uwzględniające korelację elektronową nie stanowią sensacji. Ma w tym także udział niebywały rozwój samych komputerów, co oczywiście tylko potwierdza fakt, że obliczenia teoretyczne stanowią ważną technikę poznawania struktury materii.

W tę tematykę wpisują się badania zrealizowane przez mgr inż. Aleksandrę Leszczyk, których wyniki stanowią treść przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej. Badania zostały wykonane w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, pod kierunkiem dr hab. Kathariny

Bogusławski, prof. UMK (promotor w przewodzie) oraz dra Dariusza Kędzierzy (promotor pomocniczy).

Rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Leszczyk napisana została w języku angielskim i liczy ponad 150 stron. Praca, którą otwiera streszczenie w języku angielskim i polskim, składa się z sześciu rozdziałów. Pierwszy z nich wprowadza czytelnika w tematykę badań, przedstawia motywację podjęcia się tego zagadnienia oraz definiuje cel pracy. W kolejnych czterech rozdziałach Autorka skupiła się na omówieniu podstaw teoretycznych chemii kwantowej, opisując m.in. użyte w obliczeniach metody kwantowo-chemiczne włączając aspekty relatywistyczne (rozdział II), oraz na przeprowadzonych badaniach w ramach rozprawy doktorskiej (rozdziały III-VI) i jest to część merytorycznie najistotniejsza. Podsumowanie i wnioski całości pracy są treścią rozdziału szóstego. Do pracy Autorka dołączyła również spis tabel i rysunków, a także w Dodatku A, B, C, D i E m.in. opis użytego programu PyBEST (Pythonic Black-box Electronic Structure Tool), szczegółowe dane dotyczące przeprowadzonych obliczeń, użyte oprogramowanie, współrzędne molekularne oraz analizę korelacyjną. Niezwykle obszerny spis literatury cytowanej zawiera aż 486 pozycji.

Przechodząc do oceny merytorycznej wyróżniam w pracy trzy główne zagadnienia badawcze. Pierwsze dotyczy obliczeń dla pochodnych neptunu, atomu zawierającego 93 elektrony.

Autorka w rozdziale III wykonała zaawansowane obliczenia struktury i energetyki kationów dwutlenku neptunu na V i VI stopniu utlenienia metodami DFT oraz CASSCF oraz CASPT2. Kationy monomerów tlenków NpO_2^+ oraz NpO_2^{2+} (zawierające pięcio- i sześciowartościowe atomy neptunu, odpowiednio) mają strukturę liniową, ale na szczególną uwagę zasługuje ich zdolność do tworzenia agregatów w wyniku oddziaływań typu kation-kation (CCI). Zaawansowane obliczenia wykonane przez Doktorantkę miały na celu ustalenie struktury dimerów tych kationowych połączeń. Rozważane przez Autorkę struktury o charakterze dimeru $((\text{NpO}_2)_2^{2+} (\text{NpO}_2)_2^{3+})$ tworzą połączenia w kształcie litery T ("T-shaped") z jednym nowym wiązaniem Np-

O lub połączenia w kształcie rombu ("diamond-shaped") z dwoma nowymi wiązaniami Np-O. Dlaczego badanie pochodnych neptunu na drodze teoretycznej są dalece nietrywialnymi obliczeniami? O złożoności takich obliczeń decyduje szereg czynników: i) rozważane dimery są to układy zawierające ponad 200 elektronów, ii) są to struktury otwartopowłokowe (zawierające od 1 od 4 niesparowanych elektronów), iii) dla przedstawiciela grup aktynowców, mają sens tylko obliczenia relatywistyczne i wreszcie iv) badane dimery są stabilizowane w roztworach wodnych zatem tylko obliczenia dla modeli angażujących oddziaływanie z cząsteczkami rozpuszczalnika mogą być źródłem wiarygodnych wyników. Autorka poradziła sobie z każdym z tych wyzwań w sposób nie budzący wątpliwości. Obliczenia przeprowadzono stosując dwie podstawowe klasy metod: metodę DFT (z różnymi funkcjonalami) głównie w obliczeniach optymalnej geometrii badanych struktur oraz metodę CASSCF oraz CASPT2 dla odtworzenia relacji energetycznych. Liczba korelowanych elektronów została istotnie zredukowana stosując pseudopotencjał ECP-60. Na poziomie relatywistycznym stosowano zarówno wariant skalarny jaki i ten uwzględniający oddziaływania spin-orbita. Efekty rozpuszczalnikowe zostały uwzględnione poprzez model COSMO. Uzyskane wyniki przedstawiono w czternastu tabelach zamieszczonych w rozdziale III. Przedstawiają one zarówno charakterystykę stanów podstawowych, m.in. energię wiązania dimerów względem monomeru, jak i energie wzbudzeń wertykalnych tak dla dimerów rombów jak i o strukturze typu litery T.

Inny charakter mają badania, których wyniki przedstawiono w rozdziale IV. Dotyczą one nowatorskiego sformułowania metody sprzężonych klastrów (CC), sprowadzającego się do rozwiązywania równań CC tylko dla amplitud klasterowych dotyczących podwójnie zajętych orbitali, wyznaczając w ten sposób funkcje opisujące parę elektronów, czyli geminale. Metoda pCCD (pair CCD) leży u podstaw szeregu różnych wariantów metody CC, w których wyznaczenie amplitud dla podwójnie zajętych orbitali poprzedza rozwiązywanie równań CC dla pozostałych amplitud w modelu CCD lub CCSD, z utrzymywaniem stałych wartości amplitud pCCD. Innym rozsze-

zeniem metody pCCD jest możliwość optymalizacji funkcji tworzących geminale zarówno zajętych jak i wirtualnych w ramach pCC. Głównym atutem metod geminalowych jest niski koszt obliczeń z jednej strony oraz zadziwiająca skuteczność przy opisie tzw. silnej korelacji elektronowej, tzn. związanej z wielokonfiguracyjnym charakterem stanu referencyjnego. Autorka bardzo gruntownie zbadała przydatność metod typu pCCD do opisu krzywych energii potencjalnej dla szeregu połączeń dwuatomowych angażujących atomy od boru do fluoru. Wyniki odnoszące się do stałych spektroskopowych umieszczono w tabelach 4.1 do 4.3 natomiast stosowne krzywe przedstawiono na rys. 4.1. Przydatność metod bazujących na amplitudach typu pCCD przebadano także na klasycznych przykładach, które wymagają wielokonfiguracyjnego stanu referencyjnego. Mowa o inwersji cząsteczki amoniaku, zależności energii cząsteczki etenu od kąta skręcenia, autoizomeryzacji cząsteczki cyklobutadienu, a także o wielu strukturach modelowych zbudowanych z atomów wodoru. Autorka wykazała, że zmodyfikowanie standardowych modeli sprzężonych klastrów amplitudami wyznaczonymi w ujęciu pCCD istotnie poprawia dokładność obliczeniową stałych spektroskopowych oraz eliminuje niefizyczne zachowania się krzywych energii potencjalnej w układach wieloreferencyjnych.

Kolejnym wymagającym testem dla diskutowanych w pracy nowatorskich sformułowań metody CC angażujących geminalowe amplitudy jest próba opisu struktury elektronowej cząsteczki Cr_2 oraz analiza wiązań U-O oraz U-N w kompleksie uranylowym, rozdział V dysertacji. Nie mam wątpliwości, że dimer Cr_2 stawia poprzeczkę bardzo wysoko i trudno oczekiwać by podejścia rozważane w pracy, obliczeniowo względnie proste, pozwoliły na poprawny opis struktury elektronowej dimeru w całym zakresie odległości międzyatomowych. Jednakże Autorka w podsumowaniu zwraca uwagę na poprawność opisu dla geometrii bliskich równowagowych długości wiązania. Podkreśla równocześnie, że badane metody prezentują się lepiej przy tworzeniu i zrywaniu wiązania angażującego atom uranu.

Podsumowując: rozprawę doktorską mgr inż. Aleksandry Leszczyk oce-

niam bardzo pozytywnie. Zawiera ona wyniki zaawansowanych obliczeń, mam tutaj na uwadze te odnoszące się do połączeń aktynowców, jak i pomyślnie rezultaty obliczeń z wykorzystaniem amplitud geminalowych. Zrealizowane badania dowodzą wysokich kwalifikacji Autorki, jeżeli chodzi o prowadzenie badań teoretycznych. Fakt, iż elementem dysertacji jest także opracowany pakiet programów PyBEST dowodzi umiejętności rozwijania metod i tworzenia programów komputerowych. Praca jest poprawnie zredagowana i napisana w bardzo dobrym angielskim, praktycznie bez literówek i błędów językowych.

Należy również podkreślić, iż na dorobek naukowy Doktorantki (stwierdzam to na podstawie otrzymanych materiałów) składają się cztery prace opublikowane w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej oraz rozdział w monografii, a kolejna praca jest w przygotowaniu. W dwóch opublikowanych pracach, a także w rozdziale monografii, Doktorantka jest pierwszym autorem.

Konkludując, z uznaniem wypowiadam się na temat kompetencji Doktorantki w zakresie chemii kwantowej, biegłości w posługiwaniu się metodami obliczeniowymi, a także znajomości zagadnień związanych ze strukturą i własnościami połączeń aktynowców. Nie mam najmniejszych wątpliwości, że zasługuje w pełni na nadanie Jej stopnia naukowego doktora.

Zatem, przechodząc do wniosku końcowego, stwierdzam, że praca doktorska magister inżynier Aleksandry Leszczyk spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim. W związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne UMK w Toruniu o dopuszczenie magister inżynier Aleksandry Leszczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. M. Miał