



UNIwersytet MIKOŁAJA KOPERNIKA
I N S T Y T U T F I Z Y K I

ul. Grudziądzka 5/7 87-100 TORUŃ

<http://www.fizyka.umk.pl/>

Tel. centr. (48 56) 611 33 10
Sekretariat: (48 56) 622 63 70

Fax (48 56) 622 53 97
e-mail: ifiz@fizyka.umk.pl



dr hab. Ireneusz Grabowski, prof. UMK
Instytut Fizyki UMK

Toruń 08.12.2014

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Marty Olszówki „*Nowe modele metody sprzężonych klasterów do opisu stanów elektronowych z trzema niesparowanymi elektronami*”

Oceniana rozprawa przedstawia wyniki badań nad zastosowaniem różnych wariantów metod sprzężonych klasterów (CC) do opisu stanów otwartopowłokowych, także w trudnych przypadkach opisu dysocjacji układów zamkniętopowłokowych na układy z niesparowanymi elektronami. O ile metoda CC dla stanów zamkniętopowłokowych jest dobrze poznana i opisana oraz standardowo stosowana w obliczeniach, to opis układów ze stanami otwartopowłokowymi ciągle jest jeszcze daleki od ideału i oczekiwań chemików kwantowych. Tak więc temat jest jak najbardziej aktualny a badania niezmiernie ważne i pożądane.

W przedstawionej rozprawie zaproponowano oryginalne podejście polegające na przyjęciu za stan referencyjny, układu zamkniętopowłokowego, powstałego poprzez usunięcie lub dodanie elektronów do badanego układu otwartopowłokowego. Do otrzymanego w ten sposób kationu lub anionu stosuje się formalizm wielokrotnego powinowactwa elektronowego lub wielokrotnego potencjału jonizacji, otrzymując docelowy układ o odpowiedniej liczbie niesparowanych elektronów.

Rozprawa doktorska mgr Marty Olszówki liczy prawie 80 stron podzielonych na 5 rozdziałów znacznie różniących się między sobą objętością. Całą pracę rozpoczyna krótki wstęp, będący wprowadzeniem do tematyki pracy wraz z dosyć mgliście (niestety) zarysowanym celem pracy, a kończy dobrze napisane podsumowanie pozwalające całościowo spojrzeć na najważniejsze elementy, dokonania i wyniki pracy doktorskiej. Bibliografia liczy ponad 100 pozycji i jest dobrze dobrana do tematyki pracy.

Część pierwsza pracy zawiera opis metody Hartree Focka, metody sprzężonych klasterów, diagramatyczny sposób wyprowadzenia równań modelu TEA, opisy baz funkcyjnych i przegląd literatury dotyczącej tematyki doktoratu.

W drugiej części pracy przedstawiono wyniki badań związanych bezpośrednio tematyką pracy. Opisano wyprowadzenie równań metody TEA(R4)-EOM-CCSD w formie diagramatycznej oraz algebraicznej oraz wyniki obliczeń wykonanych metodami typu podwójnego potencjału jonizacji (DIP) i podwójnego powinowactwa elektronowego (DEA) dla cząsteczki tlenu oraz obliczeń w formalizmie potrójnego powinowactwa elektronowego (TEA) dla trójrodników LiC i NaC. Metody typu

TEA-EOM-CC zastosowano do wyznaczania krzywych energii potencjalnej zarówno stanu podstawowego jak i stanów wzbudzonych badanych układów. Część aplikacyjną wieńczą obliczenia metodami DFT dla nanostruktur węglowych, w tym grafenu, oddziałujących z metalami alkalicznymi tj. z atomami Li i Na. Trzeba w tym miejscu podkreślić duży wysiłek włożony w wyprowadzenie i implementację metod oraz wykonanie obliczeń i analizę rezultatów. Analizę przeprowadzono profesjonalnie a wnioski są obiecujące.

Od strony technicznej, językowej i co najważniejsze merytorycznej praca napisana jest starannie, choć język jest mocno specjalistyczny i hermetyczny. W całym tekście napotkałem stosunkowo niewiele błędów językowych i pomyłek edytorskich, które pomijam w recenzji. Wydaje mi się jednak, że wręcz „ascetyczne” podejście do części teoretycznej powoduje, że wykorzystanie pracy przez studentów i doktorantów będzie znikome. Założenie, że czytelnik zna i dobrze rozumie zagadnienia, pojęcia i podstawowe wielkości pojawiające się w pracy jest dobre dla publikacji w specjalistycznych czasopismach, a nie dla prac doktorskich. Muszę przyznać, że brakuje mi w pracy (w szczególności przy opisie metod) wprowadzeń do kolejnych rozdziałów, 2-3 zdania wstępu w każdym z nich znacznie ułatwiłyby czytanie pracy i zrozumienie, czego dotyczy i czego możemy się spodziewać w danym rozdziale. Wspomniane „ascetyczne” podejście powoduje chyba też, że wiele pojęć i wielkości używanych w pracy nie zostało zdefiniowanych. Np. brak definicji albo chociaż objaśnienia pojęcia korelacji elektronowej, jej znaczenia do opisu układów wieloelektronowych, co powoduje, że np. przejście w pracy od opisu metody Hartree-Focka do opisu metody sprzężonych klastarów jest bardzo techniczne. Generalnie już na samym początku warto by było jednoznacznie zaznaczyć, że rozwiązujemy elektronowe równanie Schrödingera. Przy opisie formalizmu diagramatycznego całki jedno- i dwu-elektronowe nie zostały nigdzie zdefiniowane, podobnie jak pojęcie werteksu. W dalszym tekście pojawia się nagle metoda DIP-FS-CCSD (nazwa metody) a później nigdzie nie jest używana. Według mnie Rozdział 4. „Bazy funkcyjne”, został także potraktowany bardzo powierzchownie. Skrótowe opisy wykorzystywanych baz nie wnoszą niczego specjalnego do pracy, tym bardziej, że nie odniesiono się w nich do głównej tematyki pracy.

Powyższe wybrane techniczne uwagi nie mają większego znaczenia dla mojej pozytywnej całościowej oceny pracy.

Chciałbym jednak w tym miejscu poruszyć kilka wybranych aspektów, które według mnie wymagają szerszego komentarza.

- W rozdziale 6.2 przy omawianiu wpływu wyboru bazy na wyniki otrzymane metodą TEA dla LiC, doktorantka pisze: *„Na zamieszczonym wykresie możemy zaobserwować zgodne z przewidywaniami obniżenie energii układu wraz z powiększaniem bazy funkcyjnej. Różnica ta sięga 0,05Ha pomiędzy wynikami obliczonymi w najmniejszej (cc-pVDZ) i największej (augcc-pV5Z) rozważanej bazie funkcyjnej. Porównując powyższe krzywe z wykresem 19 można stwierdzić, że obserwowany tu efekt jest zbyt mały, aby zrównoważyć przesunięcie krzywych w kierunku wyższych energii, spowodowane przyjęciem najprostszego modelu TEA.”* Czy wniosek ten ma sugerować, że spodziewano się, że poprawa bazy funkcyjnej poprawi wyniki

metody TEA? Ponieważ krzywe energii potencjalnej porównywane są z krzywymi referencyjnymi otrzymanymi z innych metod (ale jak rozumiem w tej samej bazie) to chyba nie jest dobre sformułowanie, chyba że spodziewano się, że wyniki otrzymane metodą TEA z jakiegoś powodu będą szybciej zbiegać do wyniku dokładnego, niż te otrzymane metodami referencyjnymi. Proszę o komentarz.

- W pracy nie ma informacji o zbieżności obliczeń prowadzonych różnymi wariantami metod EOM CC jak i FS CC. Czy to oznacza, że wszystkie warianty uzbierały się jednakowo bez problemów?
- W ostatnim rozdziale porównuje się wyniki obliczeń metodami CC (w bardzo uproszczonym modelu) i DFT, wyniki DFT traktowane są jako referencyjne. To chyba jednak zbyt duże nadużycie, nawet jeśli interesuje nas jakościowe zachowanie modelu.

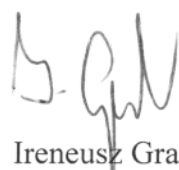
W podsumowaniu chcę stwierdzić, iż recenzowaną rozprawę doktorską mgr Marty Olszówki oceniam bardzo pozytywnie. Podjęty przez doktorantkę program badawczy dotyczy niezwykle aktualnej tematyki o podstawowym znaczeniu dla rozwoju metod opisu układów wieloelektronowych w ramach metod sprzężonych klasterów, zarówno w ujęciu jedno- jak i wieloreferencyjnym oraz zastosowań tych metod do konkretnych problemów chemicznych.

Mgr Marta Olszówka wykazała się dużą wiedzą ogólną oraz biegłością w wykorzystaniu zaawansowanych narzędzi teoretycznych, programów komputerowych, tworzenia własnego kodu komputerowego, oraz przeprowadzania wnikliwej analizy i opracowania otrzymanych wyników. Świadczy to o umiejętności doktorantki do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

W mojej ocenie ilość i jakość otrzymanych wyników częściowo już opublikowanych (2 prace w renomowanych czasopismach) w zupełności spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Nie mam więc wątpliwości, że rozprawa mgr Marty Olszówki spełnia warunki określone w art.13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej autorki do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Ze względu na znaczenie, jakość i zakres otrzymanych wyników, sposób ich prezentacji i interpretacji w pracy oraz docenienie części z nich (publikacje w renomowanych czasopismach) przez środowisko naukowe, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej magister Marty Olszówki

Toruń, 08.12.2014



Ireneusz Grabowski