

Prof. dr hab. Stanisław Kucharski
Instytut Chemii
Uniwersytet Śląski
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice

Katowice, 30 grudnia 2014

**Recenzja rozprawy doktorskiej magister Marty Olszówki
zatytułowanej "Nowe modele metody sprzężonych klasterów do
opisu stanów elektronowych z trzema niesparowanymi elektrona-
mi"**

Metoda rozwiązywania równania Schrödingera poprzez wykładniczą parametryzację funkcji falowej została wprowadzona do obliczeń kwantowochemicznych przez Jiří'ego Čížek'a w roku 1966. Upłynęło od tego czasu niemal pół wieku, a metoda ta, znana w chemii kwantowej pod nazwą metody sprzężonych klasterów (akronim CC), nadal stanowi aktywny obszar poszukiwań nowych schematów przydatnych przede wszystkim w obliczeniach o wysokiej dokładności. Wynika to z jej bogatej struktury wewnętrznej umożliwiającej tworzenie nowych coraz dokładniejszych wariantów, możliwych także do zastosowania w układach zdegenerowanych, metastabilnych etc.. Szczególnie interesujący obszar zastosowań metody CC stanowią układy otwartopowłokowe, których opis standardowymi sformułowaniami jest trudny, a niejednokrotnie wręcz niemożliwy. Tworzenie takich metod jest, od szeregu lat, przedmiotem badań prowadzonych w grupie prof. Moniki Musiał w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Śląskiego. Szczególnie atrakcyjną cechą rozwijanych tutaj modeli jest możliwość ich zastosowania do opisu krzywych energii potencjalnej związanych z dysocjacją wiązania. Zrywanie wiązania pojedynczego jest dla chemii kwantowej procesem trudnym do opisanego, z tego względu że zamkniętopowłokowa funkcja falowa w trakcie zwiększania odległości międzyatomowej zmienia swój charakter na otwartopowłokowy, co zdecydowanie komplikuje obliczenia korelacyjne.

Badania wykonane w ramach recenzowanej pracy doktorskiej można podzielić na trzy wątki tematyczne. Najważniejszy z nich, odzwierciedlony w tytule pracy, związany jest z opracowaniem nowej metody obliczeniowej pozwalającej opisać strukturę elektronową stanów powstałych po przyłączeniu

do układu wyjściowego trzech elektronów i jej zastosowaniem do badania stanów elektronowych rodników LiC oraz NaC. W dalszym ciągu recenzji będę używał na określenie tej metody – podobnie jak czyni to Autorka – akronimu TEA (od Triple Electron Attachment). Obliczenia należące do drugiego wątku wykonano dla stanów elektronowych powstałych po przyłączeniu do (lub usunięciu z) układu dwóch elektronów, a jako obiekt badań wybrano cząsteczkę tlenu. Ostatnia część badań miała na celu wykorzystanie wyników obliczeń dla stanów elektronowych molekuł LiC oraz NaC do analizy efektów energetycznych wywołanych obecnością metalu alkalicznego (Li,Na) wewnątrz nanorurki węglowej.

Praca składa się z siedmiu rozdziałów. Pierwsze trzy stanowią wstęp teoretyczny, w którym Autorka zaczyna opis metod obliczeniowych od dość niskiego poziomu, tj. od metody Hartree-Focka, by poprzez raczej pobieżną charakterystykę metody sprzężonych klasterów dojść do zagadnień bliżej związanych z tematyką pracy, tzn. do metody równań ruchu (EOM) i wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów sformułowanej w przestrzeni Focka. Kolejne dwa rozdziały przynoszą podstawy formalizmu diagramatycznego oraz krótki opis stosowanych baz funkcyjnych. Zwięzły przegląd wyników opublikowanych dotychczas w literaturze jest treścią rozdziału V.

Wykonane w ramach pracy doktorskiej badania zostały przedstawione szczegółowo w rozdziale szóstym. Najwięcej uwagi poświęciła Autorka metodzie TEA i jej zastosowaniom do badania krzywych energii potencjalnej dla dwóch badanych układów LiC oraz NaC.

W części poświęconej wyprowadzeniom formalno-teoretycznym Autorka podaje szczegółowe wyrażenia (zarówno diagramatyczne jak i algebraiczne) dla równań na amplitudy klasterowe w metodzie CCSD, a w dalszej kolejności – na elementy macierzowe operatora hamiltonianu transformowanego (w obu przypadkach wyrażenia te były już znane w literaturze). Dopiero w rozdziale 6.1.3 Autorka podaje nowe, nieznane wcześniej, szczegółowe równania na amplitudy operatora R_3 i R_4 w formie diagramatycznej (Rysunki 14 - 16) oraz w postaci algebraicznej. Kolejne nowe formuły odnoszą się do sytuacji, w której uciążliwe obliczeniowo etapy, angażujące trójciałowe elementy operatora $\bar{H}$, zostają zastąpione kontrakcją hamiltonianu z operatorami R_3 i R_4 , a dopiero w drugiej kolejności – z operatorami klasterowymi.

Wyniki obliczeń przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej zostały zamieszczone w rozdziałach: 6.2, 6.3 i 6.4, odpowiednio, dla trzech wspomnianych wcześniej wątków tematycznych. W pierwszym z nich przedstawiono krzywe energii potencjalnej, uzyskane nowoopracowanym programem

na metodę TEA, dla dwóch rodników : LiC oraz NaC. Wymienione układy stanowią przykłady struktur otwartopowłokowych o kwartetowych stanach podstawowych, a więc zawierających trzy niesparowane elektrony. Układem wyjściowym w obliczeniach były, odpowiednio, jony LiC^{+3} i NaC^{+3} , dysocjujące na zamkniętopowłokowe fragmenty C^{+2} oraz Li^+ lub Na^+ . Ten ostatni fakt sprawia, że dla wszystkich odległości międzyatomowych struktura referencyjna, którą możemy zapisać bądź jako MeC^{+3} bądź jako $\text{Me}^+ + \text{C}^{+2}$ (gdzie $\text{Me} = \text{Li}$ lub Na), stanowi układ zamkniętopowłokowy i można z powodzeniem zastosować do niego metodę RHF. Efektem tego jest wygenerowanie poprawnych krzywych energii potencjalnej tak dla stanu podstawowego jak i dla czterech nisko leżących stanów wzbudzonych, przedstawionych na rysunkach 19-28. Ta część pracy dowodzi, że nawet dla tak trudnych układów jak metal alkaliczny - atom węgla można uzyskać poprawne krzywe energii dysocjacji, stosując pomysłowo skonstruowaną metodę obliczeniową. Metoda ta została zaprojektowana i wdrożona w ramach recenzowanej pracy doktorskiej.

Druga grupa wyników, zamieszczona w rozdziale 6.3, dotyczy wyznaczania struktury elektronowej cząsteczki tlenu, Autorka wykorzystała do tego celu metodę opracowaną w Zakładzie Chemii Teoretycznej, będącą wieloreferencyjnym rozszerzeniem standardowej metody CC, a sformułowaną w tzw. przestrzeni Focka. Warianty zastosowane w obliczeniach dla wspomnianej cząsteczki O_2 są zdefiniowane w sektorach (0,2) i (2,0) i opisują stany pozbawione dwóch elektronów (sektor (0,2)) lub powstałe po przyłączeniu dwóch elektronów (sektor (2,0)) do struktury referencyjnej. Obydwa rozważane sektory mogą być wykorzystane w obliczeniach dla cząsteczki O_2 i w obu przypadkach punktem wyjścia jest zamkniętopowłokowy jon cząsteczki tlenu, odpowiednio O_2^{-2} (izoelektronowy z cząsteczką F_2) i O_2^{+2} (izoelektronowy z cząsteczką N_2). Wyniki zebrane w Tabelach 4-6 wskazują, że bardziej odpowiednią metodą obliczeniową dla cząsteczki tlenu jest ta opisująca stany dwukrotnie zjonizowane dodatnio, dla której strukturą referencyjną jest jon dwuujemny. Jak wynika z Tabeli 6 rezultaty uzyskane w ramach niniejszej pracy doktorskiej są zdecydowanie korzystniejsze niż te dostępne w literaturze, uzyskane innymi metodami, np. wieloreferencyjna metodą Brillouina-Wignera. Okazuje się, że sektor (0,2) umożliwia wyznaczanie prawidłowych krzywych energii potencjalnej. Autorka wykonała obliczenia dla trzech stanów elektronowych (dla stanu podstawowego $^3\Sigma_g^-$ oraz dwóch stanów wzbudzonych $^1\Delta_g$ oraz $^1\Sigma_g^+$) uzyskując bezproblemowo zbieżność wyników dla

odległości międzyjądrowych do 6 Å, rzecz niemożliwa do osiągnięcia innymi metodami.

Ostatnia część rozdziału szóstego przedstawia oszacowanie energii oddziaływania metal – węzeł ściany nanorurki węglowej. Tematyka, na pierwszy rzut oka, odległa od zagadnień, którym poświęcone są wcześniejsze rozdziały pracy doktorskiej, ale Autorka wskazuje, że badania zależności energii potencjalnej od odległości międzyatomowej w cząsteczkach LiC i NaC stanowią dobry model oddziaływań interkalowanego atomu metalu z atomami węgla tworzącymi nanorurkę. Na Rysunkach 37-44 przedstawione krzywe energii potencjalnej w funkcji odległości atomów litu lub sodu znajdujących się wewnątrz nanorurki od jej ściany. Dla nanorurek typu (5,5), o średnicy około 7 Å, krzywe te pozostają w jakościowej zgodności z zależnościami znalezionymi wcześniej dla molekuly LiC. Podobną korelację obserwuje się porównując krzywe dla układów dwuatomowych z tymi wyznaczonymi dla oddziaływania metal – grafen, patrz Rys. 42.

W podsumowaniu chcę podkreślić, iż przedstawiona mi do recenzji praca doktorska reprezentuje wysoki poziom naukowy, a podjęta tematyka należy do ważnych zagadnień teorii metod korelacyjnych, Rozwijanie nowych metod na tak wysokim poziomie złożoności nie należy do zagadnień łatwych, tym większe uznanie dla Autorki za biegłość i swobodę w poruszaniu się w tym obszarze. Należy wysoko cenić szczególnie te prace, które – jak obecna – reprezentują całościowe podejście do zagadnienia. Zawierają część formalno-teoretyczną, a więc propozycję nowej metody i wyprowadzenie roboczych równań, część implementacyjną czyli zaprogramowanie nowego schematu obliczeniowego i, wreszcie, część aplikacyjną, polegającą na zastosowaniu nowej metody do badania konkretnych układów molekularnych. Przy czym nie są to obliczenia modelowe, zwykle towarzyszące (dla celów weryfikacyjnych) każdej nowej implementacji, lecz obliczenia wykonane w realistycznych bazach funkcyjnych.

Praca jest poprawnie zredagowana, z zanedbywalną liczbą literówek, mam pewne zastrzeżenia w związku z brakiem konsekwencji jeżeli chodzi o prezentację części teoretycznej. Autorka omawia dość elementarną metodę jaką jest metoda Hartree-Focka, i zapewne czyni to dlatego, iż wykonuje tą metodą obliczenia, natomiast zupełnie ignoruje np. metodę CAS SCF i CAS-CC, a chętnie przyjąłbym krótkie wprowadzenie do tych metod. Podobnie nie zaszkodziłoby pracy zamieszczenie kilku czy kilkunastu równań definiujących metodę DFT, której wyniki są przedstawione w rozdziale 6.4. Rozumiem, że autor/autorka pracy doktorskiej ma prawo samodzielnie komponować jej

układ i treść, ale jestem przekonany, że praca zyskałaby na bardziej kompletnym potraktowaniu części poświęconej opisowi metod obliczeniowych.

Powyższa uwaga nie zmieniają mojej generalnej bardzo pozytywnej oceny pracy doktorskiej mgr Marty Olszówki i uważam, że reprezentuje ona wysoki poziom naukowy. Podjęta tematyka stanowi znaczące rozszerzenie możliwości zastosowań metody EOM-CC.

Stwierdzam, że dysertacja doktorska magister Marty Olszówki spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane pracom doktorskim. W związku z powyższym zwracam się do Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie magister Marty Olszówki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie, mając na uwadze wysoką jakość badań wchodzących w zakres recenzowanej pracy doktorskiej, przedstawiam wniosek o jej wyróżnienie.



Stanisław Kucharski