

Wpłynęło dnia 12.06.2017
L. dz. 50/WPT:MS/SN/2017
Zał. —

Prof. dr hab. Monika Musiał
Instytut Chemii
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice

2 czerwca 2017 r.

**Ocena rozprawy doktorskiej magistra Marcina Wiatra
z tytułowanej**

*”Teoretyczne badanie struktury oscylacyjno-elektronowej cząsteczki NaRb
z uwzględnieniem efektów relatywistycznych”*

Współczesna chemia kwantowa oferuje szereg narzędzi teoretycznych do badania struktury elektronowej atomów i molekuł. Dla układów elektronowych zawierających kilka, kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt elektronów – w sytuacji kiedy oczekujemy wyników o wysokiej dokładności – mamy do dyspozycji metody oparte na funkcji falowej. Dla układów rozległych, zawierających kilkanaście lub kilkadziesiąt atomów (liczba elektronów może dochodzić do kilku tysięcy), stosujemy metody oparte na teorii funkcjonałów gęstości.

Metodyka obliczeń opartych na funkcji falowej obejmuje dwa etapy rozwiązywania wieloelektronowego równania Schrödingera. Etap pierwszy prowadzi się do rozwiązania tego równania w ramach przybliżenia pola średniego, wśród chemików metoda ta jest znana pod nazwą metody Hartree-Focka (HF). W etapie drugim wyznaczamy poprawki korelacyjne do energii i funkcji falowej Hartree-Focka. Stosując metodę Hartree-Focka generalnie mamy do czynienia z dwoma wariantami: schemat RHF (metoda HF z ograniczeniami spinowymi) stosowana do układów zamkniętopowłokowych oraz UHF (HF bez ograniczeń spinowych) używana w obliczeniach dla układów otwartopowłokowych. Wariant UHF jest zdecydowanie bardziej kłopotliwy w zastosowaniach z kilku powodów: funkcja UHF nie ma dobrze zdefiniowanego spinu, pojawia się możliwość rozwiązań dotyczących przypadkowych stanów elektronowych, zbieżność rozwiązań jest zdecydowanie gorsza zarówno na poziomie samego UHF-u jak i na poziomie post-hartree-fockowskim. Te mankamenty podejścia opartego na funkcji UHF są przyczyną, że chemia kwantowa nie dysponuje sprawną i szybką metodą - działającą na zasadzie

”black box” – do opisu dysocjacji wiązania. Rozważając homolityczną dysocjację najprostszego z wiązań, czyli wiązania pojedynczego, mamy sytuację, w której zamkniętopowłokowa molekula rozpada się na fragmenty otwartopowłokowe. Zatem w okolicy geometrii równowagowej możemy stosować metody bazujące na podejściu RHF, natomiast w granicy dysocjacji – wyłącznie metodę UHF. Oczywiście, wszystkie te problemy znikają, gdyby – jako metodę post-hartree-fockowską – zastosować metodę pełnego mieszania konfiguracji (FCI), niezmienniczą ze względu na transformację unitarną orbitali. Wtedy niezależnie czy stosujemy metodę RHF czy UHF wartość energii jest identyczna. Ta cecha metody FCI sprzyja rozwiązaniom stosowanym powszechnie w opisie dysocjacji dwuatomowych cząsteczek metali alkalicznych. Problem wieloelektronowy zostaje sprowadzony do problemu dwuelektronowego przez zastąpienie wszystkich elektronów powłok wewnętrznych odpowiednio modelowanymi pseudopotencjałami. Wskutek tego korelacja elektronowa dla dwóch elektronów walencyjnych, uwzględniona na poziomie wzbudzeń pojedynczych i podwójnych, jest faktycznie wyliczona na poziomie FCI.

Na tle tego – być może zbyt obszernego wstępu – możemy właściwie ocenić cele badawcze realizowane w przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej. Autor jako zadanie badawcze postawił sobie wyznaczenie, na drodze teoretycznej, struktury oscylacyjno-elektronowej cząsteczki NaRb z uwzględnieniem efektów relatywistycznych. Podstawowym założeniem w obliczeniach było przyjęcie, że elektronowe równanie Schrödingera dotyczy tylko (dwóch) elektronów walencyjnych, natomiast elektrony powłok wewnętrznych będą reprezentowane odpowiednim potencjałem efektywnym.

Praca ma tradycyjną formę rozprawy, liczy 84 strony (łącznie z bibliografią) i składa się z pięciu rozdziałów. W rozdziale pierwszym Autor definiuje cel pracy. Rozdział drugi został przeznaczony, m.in. na opis stosowanych metod obliczeniowych oraz baz funkcyjnych a także w rozdziale tym Autor omówił symetrię badanego układu i przedstawił krótkie wyprowadzenie czynników Francka-Condon. Główna część rozprawy, czyli wyniki i opis wykonanych obliczeń, zostały zamieszczone w rozdziale trzecim i czwartym. W rozdziale trzecim Autor zaprezentował wyniki badań dla cząsteczki NaRb natomiast w rozdziale czwartym zamieścił, w charakterze wyników dodatkowych, rezultaty obliczeń dla cząsteczki Rb₃. Praca kończy się podsumowaniem i wnioskami (rozdział piąty). Na końcu pracy Autor zamieścił spis literatury (77 pozycji) oraz załączniki, w których umieścił tabele z wartościami wyznaczonych adiabatycznych potencjałów w całym zakresie odległości międzyatomowych. Dane te posłużyły Autorowi do wygenerowania krzywych energii potencjalnej.

Obliczenia energii w zależności od długości wiązania, wspomnianego w tytule układu, wykonano przy użyciu pakietu MOLPRO, a do obliczenia stałych spektroskopowych wykorzystano program LEVEL 8.0.

W obliczeniach użyto wielokonfiguracyjnej metody pola samouzgodnionego (MCSCF) oraz wieloreferencyjnej metody mieszania konfiguracji (MRCI) i bazy typu cc-pVQZ oraz ECP10SDF dla sodu i ECP28MDF dla rubidu.

Zasadniczą część wyników, jak już wspomniałam powyżej, przedstawiono w rozdziale III, i składają się na nią krzywe energii potencjalnej oraz wartości wybranych parametrów spektroskopowych dla ponad 40 stanów elektronowych wyznaczonych opisaną powyżej metodą. W podrozdziale 3.1 (zatytułowanym "potencjały nierelatywistyczne") Autor zamieścił wyniki uzyskane z uwzględnieniem skalarnych efektów relatywistycznych. W rozdziale 3.2 w pięciu tabelach i na ośmiu rysunkach przedstawiono wyniki uzyskane metodą uwzględniającą sprzężenie spin-orbita. Oceniając jakość uzyskanych wyników uważam, iż stanowi ona mocną stronę pracy. Autor wykonał solidne obliczenia ze starannie dobraną i mądrze poszerzoną bazą funkcyjną (uwzględniono blisko 300 funkcji bazowych). O dokładności obliczonych parametrów spektroskopowych możemy mówić tylko w tych przypadkach kiedy dostępne są dane doświadczalne. Moja analiza zgodności wyników uzyskanych przez Autora z eksperymentem wskazuje, że są to najdokładniejsze rezultaty dostępne w literaturze. To także wskazuje, że te wartości teoretyczne, dla których brak danych doświadczalnych mogą same stanowić ważne dane referencyjne dla innych badań teoretycznych. Szczególną przydatnością do tego celu mogą posłużyć wyniki uzyskane w ramach pełnego modelu relatywistycznego, tzn. z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita. Wiele nowych szczegółów struktury elektronowej cząsteczki NaRb (momenty przejść dipolowych, czynniki Francka-Condon) zostało zaprezentowanych po raz pierwszy w pracy Autora.

Autor niewiele pisze o tym w jaki sposób dobiera i ustala wartości wykładników w dodawanych bazach funkcyjnych (metodą "even tempered" ?). Czy były rozważane obliczenia w bazie poszerzonej Dunninga aug-cc-pVQZ albo w bazach cc-pV5Z i aug-cc-pV5Z? Podobnie nie jest jasne na jakiej podstawie Autor modyfikował wartości parametrów zebranych w Tabeli 2.4 na str. 24. Metodą prób i błędów? Oczekiwałabym tych wyjaśnień w odpowiedzi na moją recenzję.

W ramach badań wychodzących poza główny cel pracy Autor wykonał również obliczenia dla układu trójatomowego, tj. Rb₃. Energetyka procesu kolizji atomu z dimerem i właściwości powstałych trimerów są wykorzysta-

wane w procesach fotoasocjacji. Podobnie jak dla NaRb tak i w tym przypadku Autor zastąpił rdzenie Rb^+ pseudopotencjałami, a rzeczywiste obliczenia były prowadzone dla trzech elektronów. Głównym celem obliczeń był stan kwartetowy ($^4A'$) istotny w pułpkowaniu magnetycznym.

Podsumowując ocenę merytoryczną chcę podkreślić, że Autor wziął na warsztat ważny i aktualny temat badawczy. Dwuatomowe molekuly metali alkalicznych znajdują coraz szersze zastosowanie w chemii i fizyce, zrealizowane w pracy badania stanowią ważne źródło danych o cząsteczce NaRb do praktycznego wykorzystania. Dokładne krzywe energii potencjalnej są szczególnie przydatne przy projektowaniu ścieżek reakcji fotodysocjacji i fotoasocjacji ultrazimnych cząsteczek z ultrazimnych atomów.

W swojej pracy Autor zaprezentował poprawny warsztat badawczy, wykonane obliczenia wymagały biegłości w stosowaniu metod chemii kwantowej zarówno podczas obliczeń jak i przy interpretacji uzyskanych wyników. Praca jest poprawnie zredagowana, niewiele literówek, zauważyłam tylko kilka, str. 21, 22, 25, 27, 49, 78.

Nie mam żadnych negatywnych uwag co do strony merytorycznej pracy. Natomiast strona redakcyjna była przyczyną małych irytacji. Np. dlaczego wszystkie wartości w tabelach są drukowane tak małą czcionką. Byłam zmuszona używać lupy. Podobnie rysunki. Na rysunku zajmującym trzecią część strony Autor zamieścił ponad 20 krzywych. Krzywe wyznaczone przez Autora są bardzo efektowne, ale nie można ich podziwiać, ponieważ są wszystkie stłoczone na bardzo małej powierzchni. Mam wątpliwości czy w pracy doktorskiej poświęconej zaawansowanym metodom obliczeniowym należy umieszczać bardzo elementarne rysunki, jak np. Rys. 2.2, wskazujące jak definiuje się odległość elektronu od jądra czy też jąder atomowych między sobą.

Przechodząc do konkluzji stwierdzam, że dysertacja doktorska magistra Marcina Wiatra spełnia warunki stawiane pracom doktorskim. W związku z powyższym zwracam się do Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie magistra Marcina Wiatra do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. Muiat