

Toruń, 10 lipca 2019

dr hab. Piotr Żuchowski, Prof. UMK

Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej

Instytut Fizyki im A. Jabłońskiego

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

pzuch@fizyka.umk.pl

POLITECHNIKA GDAŃSKA WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ	
Wpłynęło dnia	17.07.2019
L. dz.	43/WFT:MS/SN/2019
Zal.	—

**Recenzja pracy doktorskiej pani magister Ewy Erdmann  
„Theoretical studies of fragmentation processes of neutral and ionised  
furan molecule”**

Otrzymana przeze mnie do recenzji praca Pani Ewy Erdmann przygotowana została w języku angielskim i nosi tytuł „Theoretical studies of fragmentation processes of neutral and ionized furan molecules” pod opieką prof. Józefa Sienkiewicza oraz pani dr. Marty Łabudy. Została napisana w języku angielskim. Rozprawa powstała w współpracy z grupami zagranicznymi na Uniwersytecie Autonomicznym w Madrycie, grupą prof. Bolognesi (Rzym) oraz grupą z Uniwersytetu w Caen.

Temat pracy to rozpad molekuly furanu (neutralnej oraz jonów). Jest to temat ważny w kontekście nauk o życiu, jako że furan jest molekułą mogącą być uznana za prototyp heterocyklicznych molekuł i prawdopodobnie można wiele wyników z rozpadu tej molekuly ekstrapolować na bardziej złożone związki pierścieniowe heterocykliczne (w szczególności zasady DNA). Ponadto furan odgrywa ważną rolę w chemii żywienia i przemyśle. Autorka bardzo dobrze uzasadniła w pracy motywację jaka przyświeca badaniom nad rozpadem tej molekuly. Wstęp i rozdział 2 zawiera również bardzo dobrze i rzetelnie wykonany przegląd literaturowy istniejących eksperymentów, badań teoretycznych dotyczących rozpadu furanu i podobnych związków. Zważywszy że Doktorantka nie jest fizykiem doświadczalnym, a przegląd ten zawiera szereg odniesień do bardzo różnych eksperymentów, robi to bardzo dobre wrażenie.

Rozpad furanu w rozprawie doktorskiej modelowany jest teoretycznie przy pomocy klasycznej molekularnej dynamiki ab initio oraz metody mikrokanonicznej Metropolis-Monte Carlo w skrócie oznaczonej jako M3C. Dodatkowo wykonane zostały badania fragmentów powierzchni energii potencjalnej furanu i jego kationów (kompleksy pośrednie przy fragmentacji, produkty) oraz badania przy pomocy IRC (intrinsic reaction coordinate, brak tłumaczenia polskiego). Nie do

końca rozumiem na ile potrzebne były dodatkowe obliczenia powierzchni oddziaływania po wstępnym obliczeniu AIMD (do czasu 500 fs), czy tylko by przekonać się co jest punktem siodłowym lub ekstremum lokalnym (ewentualnie jak odległym)? Rozumiem że takie badania są oczywiście bardzo użyteczne, na przykład do oszacowania prędkości reakcji chemicznych przy pomocy teorii stanu przejściowego. Ale czy były one konieczne (i w jaki sposób jeśli tak) do uruchomienia samplowania Monte Carlo? Czy też obliczenia MC są komplementarne do AIMD i badania fragmentów PES.

Metodologie wykorzystywane w badaniach rozpadu molekuł (pod wpływem różnych czynników) mają już dobrze utrwaloną pozycję w środowisku. W szczególności grupa w której pracuje pani Ewa Erdmann opublikowała już kilka prac dotyczącej podobnej tematyki. Co więcej, również Kandydatka do stopnia doktora również opublikowała (jako pierwszy autor) jedną pracę o fragmentacji pod wpływem zderzenia jonu węgla z tetrahydrofuranu - THF (nie bez przyczyny również odwołałem się do niej - za chwilę ponownie ją przywołam). Chciałbym zwrócić uwagę na pewne wyzwania metodologiczne związane z obliczeniami AIMD/Monte Carlo i obliczeniami fragmentów powierzchni energii potencjalnej przy pomocy metod opartych na Kohna-Shama DFT, które wyszczególnię poniżej.

- 1) Jak Pani Doktorantka słusznie zauważyła w rozdziale opisującym metodologię (rozdział 3.2.1) twierdzenie Kohna-Shama obowiązuje jedynie w przypadku braku degeneracji w układzie. W przypadku molekuly singletowej dysocjującej na fragmenty otwartopowłokowe (powiedzmy dubletowe) mamy degenerację związaną ze spinem (singlet/ tryplet). Wiemy że DFT ma problem związany z dysocjacją molekuł. Jak więc pogodzić stosowanie do fragmentacji molekuł metody która dość fundamentalnie nie działa do układów dysocjujących.
- 2) Czy w symulacjach wykorzystana była ograniczona spinowo, czy nieograniczona spinowo metoda DFT? Czy podobnie jak w problemie dysocjacji molekuly H<sub>2</sub> w RHF versus UHF można w przypadku DFT opartego na B3LYP spodziewać się problemów typu sztuczny charge-transfer przy dysocjacji? Jeśli zaś wykorzystana była metoda UKS jak wygląda problem kontaminacji spinowej?
- 3) Czy poprawka dyspersyjna do DFT, nawet najprostsza, wykorzystująca poprawki atomistyczne (rozwinęte przez grupę Grimme'go) dużo zmieniałaby w opisie powierzchni oddziaływań? Wiemy że DFT ma wielkie problemy z opisem oddziaływania dyspersyjnego, niektóre kanały rozpadu furanu prowadzą do neutralnych molekuł niepolarnych których oddziaływanie zdominowane jest przez dyspersję (na przykład H<sub>2</sub>, CO, HCCH).
- 4) W publikacji Pani Ewy Erdmann z 2017 roku w Phys. Chem Chem. Phys. dotyczącej rozpadu THF część własności układu (np. fragmenty PES) obliczona została wysokiej jakości metodami ab initio opartymi na funkcji falowej, tj. CCSD(T), CASSCF, czy w końcu EOM-CCSD dla stanów wzbudzonych - jak rozumiem był to niejako wstęp do rozpoczęcia pracy dot. fragmentacji (jak stwierdzono w konkluzjach publikacji w PCCP). Można więc stwierdzić, że Kandydatka opanowała umiejętności testowania obliczeń potencjałów z wykorzystaniem

wysokiej jakości (drogich) obliczeń kwantowo chemicznych. Zdziwił mnie więc nieco brak testów metody B3LYP versus CASSCF/EOM/CCSD w przedstawionej mi do recenzji pracy.

- 5) Zrozumiałe jest wykorzystanie DFT jako metody bez alternatywy z uwagi na koszt obliczeń. Czy jednak zamiast B3LYP możliwe byłoby zastosowanie jeszcze tańszego, np. półempirycznego DFT Tight Binding który opisuje zrywanie wiązań jakościowo poprawnie, być może nie gorzej niż DFT oparte na B3LYP? Oczywiście problematyczne byłoby poprawne przetestowanie tego pod kątem stosowalności dla furanu, choć mniemam że do „regularnych” zastosowań do organicznych małych molekuł nie powinno to przedstawiać problemów. Idąc dalej - jako osoba nie posiadająca ekspertyzy - chciałbym poprosić o komentarz Panią Doktorantkę odnośnie możliwości wykorzystania DFTB lub reaktywnych pól siłowych (wiadomo mi o jednym dobrym - ReaxFF).

Co prawda Autorka rozprawy krótko przywołuje w 3.2 publikacje uzasadniające wykorzystanie DFT do obliczeń potencjału, lecz jest to dość mały wycinek całej prawdy o tej teorii. Przywołana jako główny argument publikacja Staroverova i innych (numer [58]) w zasadzie rekomenduje wykorzystanie funkcjonału TPSS jako (względnie) uniwersalnego, choć istotnie, stwierdza również że B3LYP jest dobrym wyborem dla małych układów (jakkolwiek by ich nie zdefiniować). Z drugiej zaś strony systematyczne badania Staroverova i innych dotyczą własności molekuł blisko punktów równowagowych, zaś w pracy badana jest fragmentacja a dynamika molekularna próbuje również geometrie mocno rozciągnięte (o ile dobrze rozumiem, jeśli nie, proszę mnie poprawić) które mogą mieć charakter wieloreferencyjny. Ponadto, wspomniana publikacja ukazała się w 2003 roku a od tego czasu pojawiło się w tej dziedzinie sporo ulepszeń, nowszych potencjałów - być może warto zastanowić się nad zastąpieniem B3LYP.

Powyższe uwagi odnoszą się jedynie do jednego aspektu pracy w dodatku - w mojej opinii nie najważniejszego. Głównym celem rozprawy jest jednak dynamika skomplikowanej, wieloatomowej molekuly która prowadzona jest na osiągalnych tanim kosztem powierzchniach energii potencjalnej. Dobór metody obliczenia potencjału oddziaływania nie powinien przysłaniać głównego celu naukowego pracy jakim jest zbadanie rozkładu produktów na skutek reakcji chemicznych, fragmentacji. By zmierzyć się z tym problemem Kandydatka musiała opanować niezwykle rozległe spektrum zagadnień: umiejętności z zakresu teorii struktury elektronowej, dynamiki klasycznej, mechaniki i fizyki statystycznej i dynamiki. Koniec końców wyniki symulacji należało również osadzić w kontekście chemicznym, przeprowadzić dyskusję mechanizmów reakcji i to udało się Autorce rozprawy bardzo dobrze.

Dla każdego z układów: neutralnego furanu, jednokrotnie i dwukrotnie zjonizowanego dokonano porównania uzyskanych rozkładów produktów z wynikami doświadczalnymi. W przypadku furanu neutralnego jest to rozpad termiczny - udało się potwierdzić że rozpad zachodzi poprzez wysoce reaktywne karbeny (jak proponowano wcześniej postulować) - dla tego układu porównanie z literaturowymi eksperymentami ograniczyło się jedynie do dyskusji jakościowej. Zdecydowanie

więcej dyskusji dotyczącej porównań z prowadzonymi eksperymentami ze zjonizowanym furanem. Dla jednokrotnie zjonizowanego furanu porównano rozkład (względne intensywności) molekuly furanu pod wpływem wysoko zjonizowanych szybkich jonów  $O^{6+}$   $Ar^{11+}$   $Xe^{25+}$  i wykonano symulację widm spektropii masowej. W przypadku furanu o ładunku 2+ porównano z wynikami doświadczeń zderzeniowych z wiązką jonów tlenu 6-dodatniego o energii kinetycznej 46 keV uzyskując dobre wyniki ilościowe, zaproponowano też mechanizm powstawania metastabilnego furanu dwuwzbudzonego w eksperymencie. Warto podkreślić że tematyka pracy jest aktualna o czym świadczy aktywna współpraca grupy teoretycznej z Politechniki Gdańskiej z grupą eksperymentalną z Caen.

Inne braki w oznaczeniach, mniej zrozumiałe fragmenty i błędy merytoryczne:

- strona 30, jeśli liczba kwantowa  $M_L$  dotyczy rzutu orbitalnego momentu pędu na oś molekuly (częściej spotykamy oznaczenie  $\Lambda$ ) wówczas degeneracja wynosi  $(2S+1)*2$  a nie  $(2S+1)*2*|M_L|$  z uwagi na to że degeneracja rzutów na oś molekuly wynosi dwa (+ i -)

- strona 32, 37 i dalej - co to jest „reaction volume” - przydałoby się słowo wyjaśnienia

- Autorka bardzo szeroko rozpisuje się o szczegółach reakcji wcześniej nie wprowadzając niektórych terminów, a przynajmniej nie na tyle wyraźnie (albo w miejscu) żeby czytający mógł lepiej mógł je sobie przyswoić: na przykład „Markov Chain sequence” (jakkolwiek powszechnie stosowane w mechanice statystycznej, można było o tym trochę napisać szerzej) wraz z dość specyficznymi notacjami (patrz tabela przed rysunkiem 4.1). To kontrastuje nieco z bardzo szczegółowymi opisami fragmentacji molekuł.

- Również we wstępie nieco zdawkowo zdefiniowany jest przekrój czynny, przydałoby się równanie definiujące.

- We wstępie znalazłem też zdanie z którym nie zgadzam się: „... [kinetic energy release] values depend on the details of potential energy surface „ KER jak ja to rozumiem zależy tylko od różnicy między energiami kanałów wejściowych i wyjściowych a nie od potencjału po drodze. Jeśli tak nie jest proszę o komentarz jak Pani rozumie KER.

- strona 16 14 linia od dołu powinno być „...at least two orders of magnitude greater than...”

Rozprawa doktorska napisana została bardzo dobrym językiem angielskim, nie jestem dobrym *proof-readerem* więc wyparzyłem bardzo niewiele błędów językowych. Podział materiału na rozdziały jest bardzo dobry, całość pracy czyta się bardzo dobrze - jak jedną spójną historię, rozdziały są umieszczone w optymalnym porządku. Referencje przywoływane są poprawnie.

W konkluzjach Autorka podaje dalsze ścieżki możliwych badań nad podobnymi układami, co świadczy o jej dużej dojrzałości naukowej. Jednym z pomysłów na dalsze badania jest zajęcie się wieloaromatycznymi węglowodorami (znanych pod nazwą PAH) i ich rozpadem. Biorąc pod uwagę wielkie zainteresowanie tymi związkami w środowisku astrochemicznym (na przykład

problem fotodysocjacji PAH jest słabo rozpoznany a jednocześnie kluczowy w kontekście poznania początków życia w Wszechświecie) jest to bardzo dobry pomysł. Doświadczenie zdobyte podczas przygotowywania pracy doktorskiej z pewnością jest idealnie dopasowane do tych potrzeb.

Wyniki zawarte w pracy zawarte zostały w jednej publikacji w czasopiśmie Journal of Physical Chemistry A (nie licząc konferencyjnych publikacji). Ponadto Doktorantka opublikowała w 2017 wcześniej wspomnianą pracę dotyczącą fragmentacji THF w bardzo dobrym czasopiśmie PCCP. Dorobek Kandydatki na stopień doktora jest w moim odczuciu więcej niż dobry. W szczególności patrząc na całość pracy włożonej w symulacje trzeba docenić szeroką wiedzę i umiejętności jakie nabyła podczas studiów doktoranckich: należało w bardzo dobrym stopniu opanować warsztat chemika kwantowego, uzyskać ekspertyzę w dziedzinie dynamiki ruchu jąder oraz rozumieć jak przełożyć teoretyczne wyniki na mierzone w eksperymencie obserwable. W mojej ocenie Doktorantka podołała temu wyzwaniu. Pani Ewa Erdmann podczas studiów doktoranckich wykazała się dużą mobilnością, korzystała z wizyt naukowych które odbyła w Madrycie (AUM) oraz w Caen na urządzeniu zwanym GANIL.

**W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Pani Ewy Erdmann do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Praca z nadmiarem spełnia zwyczajowe i formalne wymagania stawiane rozprawom doktorskim.**

Pani Ewa Erdmann opublikowała dwie prace jako pierwszy autor, obydwie publikacje ukazały się w bardzo dobrych czasopismach (o IF rzędu 3 i ponad 4). Publikacje te są nowatorskie, nie są przyczynkowe i wymagają bardzo szerokiej wiedzy - co wcześniej już wskazywałem. **W związku z tym chciałbym wystąpić do Rady Wydziału o wyróżnienie rozprawy.**



dr hab. Piotr Żuchowski, prof. UMK

