

dr hab. Piotr Żuchowski  
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej  
Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu  
ul. Grudziądzka 5/7  
87-100 Toruń

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. Piotra Gniewka pt.**  
*Perturbation treatment of the exchange splitting of  
electronic energy levels in diatomic molecules*

Teoria oddziaływań molekularnych jest jednym z najważniejszych zagadnień pojawiających się we współczesnej chemii teoretycznej. W ciągu ostatniego ćwierćwiecza wyłonił się w tej dziedzinie szereg wiodących metod pozwalających na bardzo dokładne obliczenia energii oddziaływania między molekułami. Ogromny wpływ na tą dziedzinę miała Pracownia Chemii Kwantowej, w której to rozwijany był przez wiele lat rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii (SAPT) jak również metoda supermolekularna. W ostatnich 10 latach nastąpił renesans rachunku zaburzeń SAPT szczególnie dla układów wieloelektronowych, z uwagi na liczne zastosowania do badania dużych układów: o znaczeniu biologicznym i z pogranicza chemii i fizyki fazy skondensowanej. Pomimo tego renesansu wciąż SAPT nie został uogólniony na wiele chemicznie ważnych układów, jak na przykład na oddziaływania dwóch układów otwartopowłokowych, a ponadto, wciąż nie został w pełni satysfakcjonująco rozwiązany problem zbieżności rachunku zaburzeń SAPT - właśnie te dwa duże problemy tej metody stały się wyzwaniem dla mgr. Piotra Gniewka.

Praca doktorska magistra Piotra Gniewka wykonana została na Pracowni Chemii Kwantowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod opieką profesora Bogumiła Jeziorskiego i poświęcona jest fundamentalnym badaniom rachunku zaburzeń SAPT dla najprostszych, modelowych układów takich jak jon molekularny  $H_2^+$  oraz molekula  $H_2$ . Pomimo tego, że w ostatnim czasie rachunkowi zaburzeń SAPT poświęcono bardzo wiele miejsca w literaturze (również w zespole PChK), badania magistra Gniewka stanowią nowe otwarcie w teorii i znacząco odróżniają się od szeregu prac doktorskich, które na przestrzeni wielu lat powstawały w grupie profesora Jeziorskiego i współpracowników. Praca została napisana całkowicie w języku angielskim i opiera się prawie wyłącznie na opublikowanych przez mgr. Gniewka artykułach, z wyjątkiem części 6 która jest już prawie gotową publikacją. Spis literatury liczy 201 referencji (i

dodatkowe kilka linków do stron internetowych jako oddzielne pozycje). Dodatkowo, ostatnie 40 stron zajmują appendiksy (A-F) opisujące w szczegółach kilka zagadnień związanych z treścią rozdziałów 2-6. Taki sposób podziału materiału jest przyjazny dla czytelnika i nie zaburza czytania samych tych rozdziałów.

Praca doktorska mgr. Gniewka może być podzielona na dwie zasadnicze części. Po pierwsze, Kandydat, zgodnie z tytułem pracy, zajął się problemem rozszczepienia wymiennego w układzie modelowym  $H_2^+$ , najprostszym, jednoelektronowym układzie, w którym występuje degeneracja asymptotyczna stanów parzystych i nieparzystych (g i u odpowiednio) - zagadnienie to zostało zbadane szczegółowo w rozdziałach 2-5 i zostało opublikowane w czterech publikacjach w bardzo dobrych czasopismach fizyki molekularnej i chemicznej (2x Physical Review A, 1x Journal of Chemical Physics, 1x Molecular Physics). We wszystkich tych pracach doktorant jest pierwszym autorem publikacji, wszystkie publikacje powstały wyłącznie z udziałem Promotora. Rozdział 6 zainspirowany został wynikami poprzednich rozdziałów i poświęcony jest zaproponowaniu zupełnie nowego schematu rachunku zaburzeń - wariacyjnego, symetryzowanego rachunku zaburzeń Rayleigha-Schroedingera (w skrócie VSRS) i przetestowaniu go.

Właściwą rozprawę doktorską poprzedza krótki, około 15-stronnicowy wstęp, w którym mgr Gniewek wprowadza nas do tematyki oddziaływań międzycząsteczkowych. Wstęp ten jest nieco mało rozbudowany, oszczędny i lakoniczny. W szczególności, w części 1.1 na jednej stronie znalazła się motywacja i krótkie podsumowanie najważniejszych zagadnień teorii oddziaływań międzycząsteczkowych - przegląd metod od FCI, CC począwszy na DFT skończywszy. Trochę szkoda też, że Doktorant nie sprecyzował dokładnie w jakich obecnie ważnych z punktu widzenia fizyki molekularnej, chemii atmosfery czy innych układach chemicznych, ważne jest rozszczepienie wymienne: myślę że wzbogaciłoby to pracę. Oprócz modelowych układów  $H_2^+$  i  $H_2$  bardzo dużo uwagi w ostatnich latach poświęcone było oddziaływaniom molekuł tlenu, a samo rozszczepienie wymienne jest bezpośrednio odpowiedzialne za szerokość rezonansów Feshbacha w dimerach alkalicznych wykorzystywanych w ultrazimnych eksperymentach oraz decyduje o magnetycznych własnościach magnetycznych klastrów otwartopowłokowych molekuł (nota bene: we wstępach do załączonych artykułów niektóre z tych układów zostały wymienione). Część motywacji zawarta została w podrozdziale 1.9 który w moim odczuciu lepiej pasowałaby na początku wstępu, i lepiej gdyby rozdział 1.10 znalazł się bezpośrednio za częścią 1.8.

Jak już wspomniałem, rozdziały 2-5 stanowią publikacje które przeszły już proces peer review. Wszystkie te prace są bardzo ściśle powiązane, uszeregowane zostały od najstarszej pracy do najnowszej i pokazują ewolucję tematu badań podjętych przez doktoranta. Zostały one w każdym przypadku opatrzone krótkim, jednostronicowym komentarzem na początku każdego z rozdziałów 2-5.

I tak pierwsza praca, pt. „*Asymptotics of the exchange splitting energy for a diatomic molecular ion from a volume integral formula of the symmetry adapted perturbation theory*” [Phys. Rev A 90, 022506 (2014)] zawiera propozycję obliczenia bezpośredniego rozszczepienia wymiennego pomiędzy stanami  $u$  i  $g$  molekuly  $H_2^+$  przy pomocy tzw. volume integral (całki po objętości), czyli de facto formuły SAPT, oraz całki powierzchniowej, dla dwóch rodzajów tzw. funkcji prymitywnych  $\phi_{HS}$  oraz  $\phi_{RS}$  czyli uzyskanych przy pomocy rachunków zaburzeń Hirschfeldera-Silbey'a i Rayleigh'a-Schroedingera. Obliczenia prowadzone były na gridzie odległości rzędu 60 i więcej  $a_u$ , z którego odfitowywana było rozwinięcie  $J(R)$  w szereg odwrotnych potęg  $R$ . Podobna metodologia była zresztą stosowana również w kolejnych rozdziałach. Okazuje się, że formuła całki po objętości ma bardzo dobre własności zbieżności z bazą w porównaniu do całki powierzchniowej i w publikacji dostajemy również wyjaśnienie tej zbieżności.

W pracy „*Exchange splitting of the interaction energy and the multipole expansion of the wave function*” [J. Chem. Phys. 143, 154106 (2015)] zbadane zostało zastosowanie rozwinięcia multipolowego funkcji falowej do obliczenia  $J(R)$ , w postaci jak poprzednio, całki objętościowej SAPT, całki powierzchniowej i wreszcie, w postaci nowego, wariacyjnego funkcjonału na energię wymienną który to okazuje się być jednym z ważniejszych „bohaterów” rozprawy mgr. Gniewka. Tym razem badana została zbieżność poszczególnych członów rozwinięcia asymptotycznego  $J(R)$ . Mgr Gniewkowi udało się wyprowadzić eleganckie wzory na rozwinięcie wszystkich rozważanych podejść do  $J(R)$  i podać najniższe wyrazy w rozwinięciu multipolowym wykorzystując program napisany w środowisku Mathematica. Dla poszczególnych podejść zbadany został promień zbieżności dla wiodących w  $J(R)$  najniższych członów  $j_k$ . Publikację uzupełnia Dodatek C. Jedną z ważniejszych obserwacji autora było zauważenie że przybliżenia  $J_{var}(R)$  oraz  $J_{surf}(R)$  dają dużo lepsze przewidywania wyższych  $j_k$  niż  $J_{SAPT}(R)$ . Chętnie usłyszałbym od Kandydata rozwinięcie myśli w konkluzjach pracy II dotyczącej łatwej implementacji  $J_{var}(R)$  w układach wieloelektronowych. W rozdziale czwartym załączona jest praca „*Convergence properties of the multipole expansion of the exchange contribution to the interaction energy*” [Mol. Phys. 114, 1176 (2016)], która jest kontynuacją poprzedniej publikacji. W pracy tej zbadany został dokładnie wiodący człon rozwinięcia energii wymiany  $J(R)$  w szereg potęg  $1/R^n$  oznaczany jako  $j_0$  i podane zostały zamknięte wzory dla dowolnego rzędu rozwinięcia multipolowego w  $N$ . Podobnie jak w poprzedniej pracy wykazano szczególnie interesujące własności zbieżności dla  $j_0$  uzyskanego wariacyjnym podejściem.

W publikacji czwartej, „*Determination of the exchange interaction energy from the polarization expansion of the wave function*” [Phys. Rev. A 94, 0422708 (2016)], która została włączona do rozdziału 5, opisana jest dokładna analiza zbieżności wiodącego wyrazu wymiennego

$j0$  bez rozwinięcia multipolowego funkcji falowej a jedynie przy pomocy przybliżania funkcji „prymitywnej” rozwinięciem polaryzacyjnym K-tego rzędu. W tym przypadku wszystkie rozważane dotąd sposoby obliczania  $j0$  prowadzą do poprawnego wyniku dla dużego  $R$ , lecz mają bardzo różne własności zbieżności. I tu najważniejszą obserwacją jest bardzo dobra zbieżność rachunku zaburzeń wariacyjnego, znacznie przewyższająca standardowy SAPT jak i wymianę obliczoną z całki powierzchniowej.

W rozdziale 6 zachęcony dobrymi wynikami dla rozszczepienia wymiennego w podejściu wariacyjnym Doktorant przedstawił nowy, wariacyjny rachunek zaburzeń VSRS, który testowany jest na układzie  $H_2^+$  jak i na neutralnej cząsteczce wodoru. Ogólne założenia nowej teorii są dokładnie przeanalizowane w sekcji 6.2 natomiast poprawki do energii VSRS (rekurencyjne) podane są w rozdziale 6.3. Moim zdaniem przydałaby się tu dalsza dyskusja postaci tych poprawek w najniższych (dwóch) rzędach  $\lambda$  o ile jest to możliwe. Jednym z najważniejszych wyników badań jest wykazanie znacznie lepszego działania VSRS w porównaniu do SRS dla pozornego i matematycznego limitu energii wymiennej.

Rozdział ten jest zachętą do dalszego rozwijania tej odmiany SAPT i przeniesienie jej na układy wieloelektronowe. Ponieważ VSRS zawiera tylko słabe wymuszanie symetrii, nie powinno być to technicznie skomplikowane.

Nie mam żadnych uwag merytorycznych do treści pracy doktorskiej Piotra Gniewka. Wszystkie publikacje prezentują bardzo wysoki poziom, są napisane niezwykle starannie i dojrzałe, łącznie z rozdziałem 6 (który jest jeszcze nieopublikowany). Znalazłem tylko kilka drobnych błędów składniowych, literówek oraz niedopowiedzeń we wstępie i rozdziale 6, swoje uwagi do kompozycji wstępu zawarłem już na początku mojej recenzji. Tu podaję listę usterek:

- $J(R)$  in Eq. 1.6.6 - nie jest zdefiniowane przed równaniem, a dopiero przy 1.7.12
- $V_m$  nie zdefiniowane w równaniach 1.6.3 i 1.6.4
- Równanie 1.7.6 bardziej znane jest jako tzw. Frequency Dependent Density Susceptibility (FDDS) a nie propagator polaryzacyjny
- strona 10 6 linia od dołu fist-> first
- strona 4 linia 2 od góry i-> in
- zdanie przed równaniem 1.5.2 (dwa orzeczenia w zdaniu pojedynczym)
- zdanie po równaniu 1.6.1 jest niezrozumiałe: jak rozumiem trudno jest wykazać że energia NIE zawiera ułamkowych potęg  $R$  ani wyrazów  $R^n \ln R$
- strona 66 linia 21 perturbation-> perturbation

Powyższe usterki nie wpływają w żaden sposób na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy doktorskiej magistra Piotra Gniewka.

**Podsumowując:** rozprawa doktorska „*Perturbation treatment of the exchange splitting of electronic energy levels in diatomic molecules*” Piotra Gniewka bezsprzecznie spełnia kryteria stawiane pracom doktorskim przez ustawę. W rozprawie podjęty został temat ryzykowny, nieeksplorowany przez dziesiątki lat, pomimo swojego olbrzymiego znaczenia. Temat ten wymagał znakomitego warsztatu matematycznego i zarazem znajomości teorii oddziaływań międzycząsteczkowych. W wyniku pracy powstały cztery znakomite prace, wszystkie wyłącznie w dobrych (Molecular Physics) i bardzo dobrych (Physical Review A oraz Journal of Chemical Physics) czasopismach fizyki chemicznej i fizyki molekularnej. Wszystkie prace kandydata do stopnia doktora są pierwszoautorskie i napisane wyłącznie z udziałem Promotora. W mojej opinii rozprawa doktorska Piotra Gniewka zasługuje na wyróżnienie: temat przez jego podjęty został dogłębnie zbadany pomimo tego że zdawał się być pozornie małą niszą w teorii oddziaływań. Praca rzuciła nowe światło na zbieżność rachunku zaburzeń SAPT, zaproponowała nowe, wariacyjne podejście do tej teorii i może stanowić nowe otwarcie w teorii oddziaływań molekularnych. **Z pełnym przekonaniem stawiam więc wniosek o dopuszczeniu jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz o wyróżnienie rozprawy.**

Piotr Żuchowski,



Toruń, 23 maja 2017