

Kraków, 29 lipca 2015 r.



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Justyny Kozłowskiej
pt. „Liniowe oraz nieliniowe właściwości elektryczne molekuł w
ograniczonych przestrzeniach. Studium teoretyczne”**

Wydział Chemii

Recenzowana praca doktorska powstała pod kierunkiem prof. dra hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka w Zakładzie Chemii Fizycznej i Kwantowej Politechniki Wrocławskiej. Rozprawa porusza zagadnienie teoretycznej analizy wpływu ograniczenia przestrzennego na właściwości cząsteczek, szczególnie na parametry dotyczące ich liniowej i nieliniowej odpowiedzi elektrycznej. Problematyka dotycząca właściwości elektrycznych cząsteczek jest niewątpliwie ważna i intensywnie badana nie tylko ze względu na interesujące zjawiska fizyczne, ale głównie z powodu praktycznego znaczenia optyki nieliniowej dla nowoczesnych technologii przetwarzania informacji. Drugą przesłanką dającą asumpt do podjęcia badań w tej tematyce jest konstatacja, iż znakomita większość interesujących cząsteczek występuje w fazie skondensowanej, zatem często zamknięte są one w ograniczonej przestrzeni, co zmienia ich właściwości fizykochemiczne. Równocześnie rozwój nanotechnologii zwiększa różnorodność badanych układów poddanych ograniczeniom przestrzennym (np. endoedryczne fullereny czy nanorurki). Można też zauważyć, iż ostatnio środek ciężkości badań teoretycznych metodami kwantowochemicznymi przesuwają się od układów w fazie gazowej do materii skondensowanej, w tym także poddawanej ekstremalnym warunkom, np. wysokiemu ciśnieniu. Problematyka rozprawy wpisuje się wobec tego w istotny nurt badań.

Ul. Ingardena 3
30-060 Kraków
Tel. +48 12 6632215
Fax. +48 12 6340515
e-mail:
sekretar@chemia.uj.edu.pl

Warto tu też wspomnieć, że nieliniowe zjawiska optyczne były od lat intensywnie badane w dawnym Instytucie Chemii Fizycznej i Teoretycznej, zarówno doświadczalnie jak i ze strony teoretycznej, zatem praca p. Kozłowskiej jest mocno osadzona w tematyce badawczej Zespołu a doktorantka miała dzięki temu możliwość korzystać z doświadczenia starszych kolegów (co widać choćby z cytowanej literatury a także zawartych w rozprawie podziękowań).

Pierwsze dwa rozdziały rozprawy poświęcone są przedstawieniu rozważanego problemu. Podkreślić należy szerokość przeglądu literatury dotyczącej fizykochemii ograniczonych przestrzeni wraz z wygodnym dla czytelnika zestawieniem historycznym w tabelach na końcu rozdziału drugiego. W całej zresztą rozprawie stwierdzenia są bogato dokumentowane odsyłaczami literaturowymi (w sumie jest ich 465). Warto też wspomnieć o pojawiających się często odsyłaczach natury historycznej, świadczących o erudycji Autorki.

Zadaniem teoretyka jest wyjaśnianie i interpretacja fizycznych podstaw obserwowanych zjawisk. Dla zbadania efektu w możliwie czystej postaci niezbędne jest wybranie właściwego modelu, pozwalającego na zachowanie istotnych cech opisywanego procesu. W przypadku prac prowadzonych przez doktorantkę wybór taki dotyczył badanych układów - były to liniowe cząsteczki zawierające od 2 do 4 atomów - oraz modelowego potencjału ograniczającego - wybrany został potencjał harmoniczny o symetrii cylindrycznej pozwalający imitować nanorurki. W charakterze komentarza do modelowych cząsteczek można zauważyć, że dla małych liniowych układów kompresja orbitalna raczej nie doprowadzi do jakościowych zmian struktury. W przypadku dużych cząsteczek ograniczenie przestrzenne może wymuszać zasadnicze zmiany geometrii, skutkujące zmianami własności - jak np. mechanochromizm, gdy zmiana konformacji wymuszona ciśnieniem powoduje zmianę w widmie elektronowym związku. Autorka ma zatem jeszcze wiele możliwości przyszłego badania różnorodnych skutków ograniczenia przestrzennego dla coraz bardziej skomplikowanych układów.

Zagadnieniom metodologicznym, w tym wyborowi modelowego potencjału, poświęcony jest rozdział trzeci. Zawiera on także opis procedury wyznaczania parametrów elektrycznych badanych układów metodą skończonego pola i stosowanego przy tym schematu ekstrapolacyjnego.

Oprócz wyboru układu modelowego teoretyk staje przed zagadnieniem doboru odpowiedniej metody obliczeniowej - z jednej strony zapewniającej dostatecznie dokładny opis badanego procesu, z drugiej - pozwalającej wykonać obliczenia przy możliwie niewielkim koszcie. Zagadnienia te poruszone zostały w rozdziale czwartym rozprawy, w

którym przedstawiono wyniki obliczeń dla dwu prostych cząsteczek (HF i HArF). Opisane zostały także aspekty metodologii obliczeń kwantowochemicznych: wybór bazy, wkład korelacji elektronowej, kwestie związane z relaksacją geometrii. Oprócz analizy efektów kompresji orbitalnej dla prostych cząsteczek, ta część rozprawy dostarczyła wskazówek dla dalszych obliczeń.

Po zbadaniu prostych cząsteczek Autorka przechodzi następnie do prezentacji wyników dla coraz bardziej skomplikowanych układów lub/i przypadków, w których zamiast modelowego potencjału użyto bardziej realistycznego ograniczenia przestrzennego. W kolejnym rozdziale opisano badania ograniczenia przestrzennego dla cząsteczek π -elektronowych OCS, HCN, HCCCl. Wyniki nie potwierdziły hipotezy o wzroście odpowiedzi elektrycznej poddanych ograniczeniu cząsteczek z wiązaniem wielokrotnym. Stwierdzono także, że zmiany momentu dipolowego i hiperpolaryzowalności mogą istotnie różnić się między układami. Ważnym osiągnięciem rozdziałów 4 i 5 wydaje mi się przekonująca analiza fizycznych przyczyn wspólnych dla wszystkich układów zmian w długości wiązań i składowych tensora polaryzowalności.

Niezwykle interesujący jest rozdział szósty, w którym Autorka porównuje wyniki otrzymane dla modelowego potencjału z obliczeniami, w których ograniczenie modelowane było coraz bardziej realistycznie - jako klatka atomów helu, czy nanorurka węglowa. Bardzo istotne są wnioski płynące z tych analiz: o ile między modelowym potencjałem harmonicznym a klatkami helowymi są jakościowe podobieństwa, o tyle wyniki otrzymywane dla nanorurek węglowych mogą być zasadniczo różne. Jest to drogowskaz dla dalszych badań. Należy się spodziewać, że jeszcze większe różnice pojawią się dla rurek o znacznym charakterze jonowym, jak wspomniane w rozdziale drugim kanały w strukturach zeolitowych.

Rozdziały 7 i 8 poświęcone są badaniom wpływu ograniczenia przestrzennego na własności elektryczne liniowych układów z wiązaniem wodorowym, w tym na efekty kooperatywne. Wyniki potwierdzają możliwość znacznego wpływu ograniczenia na wiązania wodorowe. Trzeba tu jednak mieć na uwadze, że wobec słabej siły wiązań wodorowych zamiana modelowego potencjału na realne ograniczenie fizyczne (np. nanorurkę) będzie miało równie duże a nawet większe skutki jak opisane w rozdziale szóstym.

Podsumowaniem rozprawy jest rozdział dziewiąty a zamieszczone w nim zestawienie zmian parametrów elektrycznych badanych układów wraz z tabelami z rozdziału drugiego niejako spina kłamrą całą pracę.

Nie mam zasadniczych zastrzeżeń co do merytorycznej zawartości rozprawy. Natomiast w trakcie lektury nasunął mi się szereg komentarzy, pytań, na które nie znalazłem odpowiedzi w pracy, czy też sugestii odnośnie przedstawienia lub doprecyzowania wyników. Zauważyłem też kilka nieścisłości.

- Zabrakło mi w pracy informacji o używanym oprogramowaniu. Autorka wspomina o wykorzystaniu programu Gaussian 09 a także o zastosowaniu procedury BFGS w optymalizacji z użyciem numerycznych gradientów (str. 45, 67). Jak rozumiem, wykorzystano wersję Gaussiana lokalnie zmodyfikowaną o możliwość liczenia energii w potencjale ograniczającym a wobec braku analitycznych gradientów do optymalizacji zastosowano zewnętrzny program - nie jest to jednak powiedziane explicite. Czy modyfikacje programu były autorstwa p. Kozłowskiej? Na podstawie chronologii publikacji wydaje mi się, że nie, ale znowu nie wynika to wprost z tekstu.
- Dyskutując kryteria stabilności wiązania (str. 19-20) Autorka stwierdza, że kryterium energetyczne sugeruje spadek siły wiązania poddanego ograniczeniu przestrzennemu. Należy jednak zauważyć, że w dużej mierze wynika to z liczenia energii cząsteczki względem energii nieoddziałujących atomów w próżni (czyli w braku ograniczenia). Alternatywnie, jako poziomu odniesienia można jednak użyć izolowanych atomów w potencjale ograniczającym. Liniowa cząsteczka w potencjale cylindrycznym wydaje się być przypadkiem szczególnie dobrze nadającym się do takiej analizy.
- W rozdziale 3 Autorka wspomina o bazach typu Pol konstruowanych specjalnie dla opisu własności elektrycznych cząsteczek. Z kolei w rozdziale 4 analizuje zależność wyników od rozmiaru bazy dla baz typu Dunninga. Ciekawe byłoby porównanie z bazą Sadlejowską dla układu, dla którego jest ona dostępna (HF).
- Rozdział 4 w znacznej mierze przedstawia modelowe studium prostych cząsteczek w potencjale ograniczającym. W związku z tym może szkoda, że nie przedstawiono wyników dla α_{xx} - która, choć mniejsza od α_{zz} , jest niezerowa. Wielkości α_{xx} i β_{zxx} są natomiast analizowane w następnym rozdziale.
- Wyniki przedstawione w rozdziale 6 sugerują, że efekt realistycznego ograniczenia przestrzennego w postaci nanorurki węglowej często jest trudno przewidywalny i bywa niezgodny z modelowymi potencjałami. Nasuwa mi się tu spostrzeżenie, że w odróżnieniu od modelowego cylindrycznego potencjału, różne położenia badanej cząsteczki na osi z w nanorurce nie są równoważne - zmieniają się odległości do atomów rurki. Czy został zbadany efekt niewielkiego przesunięcia cząsteczki wzdłuż

nanorurki - w szczególności dla przypadków „dziwnych” wyników (o których wspominam niżej)?

- Jak wynika z rys. 6.3-6.6, składowa μ_z momentu dipolowego trzech z czterech badanych cząsteczek zmienia znak w nanorurce węglowej w stosunku do próżni, modelowego potencjału, czy nanorurki helowej. Już ten sam fakt jest zastanawiający. Czy ma tu miejsce jakaś korelacja z wspomnianym w rozdziale 6 indukowaniem się momentu dipolowego na nanorurce? W przypadku cząsteczki LiH zaskakujące jest, że (w odróżnieniu od pozostałych przypadków) zmiana znaku następuje w najszerszej nanorurce (5,5)CNT (czyli dającej najłabszy efekt ograniczenia), natomiast w nanorurce (3,3)CNT (najsilniejsze ograniczenie) znak jest taki, jak dla swobodnej cząsteczki. Czy jest jakaś interpretacja tego zjawiska?
- Wartość $\alpha_{zz,diff}$ cząsteczki LiH w (3,3)CNT jest ujemna, czyli odpowiednia składowa polaryzowalności układu zmalała po wprowadzeniu cząsteczki do nanorurki. Czy da się zaproponować jakieś proste wyjaśnienie tego faktu? W przypadku nanorurek węglowych mamy do czynienia z wyznaczeniem stosunkowo małej wielkości $\alpha_{zz,diff}$ jako różnicy dwu dużych wartości polaryzowalności. Dla oszacowania jaki procent całkowitej polaryzowalności $\alpha_{zz}(AB@(n,n)CNT)$ stanowi $\alpha_{zz,diff}$ przydałaby się informacja o polaryzowalnościach nanorurek.
- Na rys. 6.15-6.18 przedstawiono zmiany energii HOMO i LUMO dla badanych cząsteczek poddanych ograniczeniu przestrzennemu. Czy dla cząsteczek w nanorurkach orbitale graniczne zachowują swoją tożsamość w porównaniu do próżni (dalej są zlokalizowane na badanej cząsteczce)?
- W definicji parametru $\Delta(X-H)$ (str. 120, 123) chodzi chyba nie o akceptor a o donor protonu - zgodnie z oznaczeniami i nazwami wprowadzonymi na stronie 109.
- W przypisie 5 na str. 110 niejasne są oznaczenia, zwłaszcza w kontekście „energii wzbudzenia elektronowego” wspomnianej na dole strony 109. Jak się wydaje (po porównaniu z wzorem w cytowanej pracy [176]), energia wzbudzenia elektronowego to $\hbar\Omega_{12}$, natomiast $\hbar\Omega$ jest energią promieniowania lasera.
- W rozdziale 8 badano efekt kooperatywności dla skrajnego wiązania wodorowego w łańcuchu. Ciekawe byłoby porównanie, czy wyniki byłyby podobne dla wiązania środkowego (choć pojawiłaby się komplikacja związana z parzystością)?
- W tabelach 8.1 - 8.3 dla wybranych wartości ω zbadano efekt relaksacji geometrii w potencjale ograniczającym. Zrozumiałe jest, że efekt zbadano tylko dla niektórych


wartości ω (nakład pracy związany z optymalizacją z numerycznymi gradientami), tym niemniej szkoda, że wybrano dwie najmniejsze wartości ω zamiast skrajnych (najmniejszej i największej).

- Zauważyłem też kilka błędnych opisów rysunków czy tabel:
 - schemat U na rysunku 4.7a jest źle oznaczony - wartość momentu dipolowego nie zmienia się monotonicznie, jak to jest powiedziane na str. 56; na podstawie porównania z pracą *Chem. Phys.* 441 (2014) 83 wnioskuję, że na rysunkach 4.6 i 4.7 przedstawiono dane „R” i „U”
 - w nagłówku tabeli 6.2 mowa jest o nanorurkach helowych (zgodnie z tekstem na str. 92) natomiast w tabeli użyto oznaczeń nanorurek węglowych CNT
 - podpisy pod rysunkami 7.4 i 7.5 są identyczne. Na podstawie tekstu da się ustalić, że jeden dotyczy obliczeniowego wariantu R a drugi U.

Powyższe uwagi (z których część, jak wspomniałem wcześniej, ma charakter sugestii dotyczących ewentualnych dodatkowych obliczeń) nie umniejszają mojej wysokiej oceny pracy, będącej cennym wkładem w badania własności elektrycznych układów molekularnych w ograniczonej przestrzeni. Za jej główne osiągnięcia uważam zbadanie efektu realistycznego ograniczenia w postaci nanorurki węglowej oraz analizę wpływu potencjału ograniczającego na układy z wiązaniem wodorowym (ważne choćby w inżynierii krystalicznej materiałów do zastosowań w optyce nieliniowej).

Wyniki opisane w rozprawie doktorskiej Autorki zostały opublikowane w 5 pracach w czasopiśmie z listy JCR (*Phys. Chem. Chem. Phys., Chem. Phys., Chem. Phys. Lett.*). Oprócz tego z 6 innych prac doktorantki (które nie weszły w skład rozprawy) trzy związane są tematycznie z zagadnieniem własności elektrycznych molekuł poddanych ograniczeniu przestrzennemu. Część z prezentowanych wyników otrzymano w ramach NCN-owskiego projektu Preludium, kierowanego przez doktorantkę.

Konkludując, stwierdzam zatem, że przedstawiona rozprawa spełnia wszystkie warunki określone w art. 13 ustawy o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Justyny Kozłowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, biorąc pod uwagę merytoryczną zawartość pracy i znaczenie uzyskanych wyników, wnioskuję o rozważenie wyróżnienia rozprawy.


dr hab. Andrzej Eilmes