

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

21 sierpnia 2018 r.

Ocena pracy doktorskiej mgr inż. Marty Chołuj zatytułowanej

*”Kwantowo-chemiczny opis wpływu ograniczenia przestrzennego na
właściwości elektryczne układów atomowych i molekularnych”*

przygotowanej pod opieką promotorską
prof. dr. hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka
na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej

Przedmiotem badań, których rezultaty zebrano w przedstawionej mi do recenzji pracy doktorskiej, była analiza wpływu ograniczenia przestrzennego na elektryczne właściwości atomów i cząsteczek. Wspomniane ograniczenie może występować w różnych sytuacjach, m.in. gdy umieszczamy cząsteczki w nanorurkach lub w kanałach zeolitów. Przewidywanie zmian właściwości takich układów jest interesującym i aktualnym zagadnieniem badawczym, niezbędnym np. w projektowaniu nowych materiałów w nanoskali.

Praca składa się z dziesięciu rozdziałów. Pierwszy rozdział w zwięzły sposób wprowadza czytelnika w tematykę badań oraz wyczerpująco definiuje cel pracy. W rozdziale drugim Autorka skupiła się na analizie i podstawowych definicjach pojęć związanych z ograniczeniem przestrzennym atomów i molekuł, tj. modelowaniem tego efektu poprzez analityczne potencjały ograniczające. Rozdział trzeci został przeznaczony na omówienie liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych, a czwarty – na charakterystykę elektrycznych właściwości układów atomowych i molekularnych w potencjale harmonicznym. Uzyskane przez mgr inż. Martę Chołuj wyniki badań zamieszczone zostały w rozdziałach 5-9, a ich podsumowanie zawarto w rozdziale dziesiątym. Do pracy Autorka dołączyła dwa dodatki. W Dodatku A zamieszczone są szczegółowe wyniki obliczeń właściwości elektrycznych przestrzennie ograniczonych molekuł uzyskane metodą funkcjonału gęstości (DFT). Dodatek B zawiera spis opublikowanych przy współudziale Autorki prac. Praca kończy

się spisem literatury cytowanej (200 pozycji).

Dzięki ogromnemu rozwojowi technik komputerowych obliczenia kwantowo-chemiczne mogą dostarczać wielu cennych informacji o układach atomowych i molekularnych. Są to nie tylko rutynowe obliczenia wspomagające eksperyment, ale także takie, które pozwalają na gruntowne badanie struktury i właściwości układów molekularnych. Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Marty Chołuj jest właśnie przykładem takiego wykorzystania metod chemii kwantowej. Praca ta dotyczy pogłębionej analizy i charakterystyki wpływu ograniczenia przestrzennego, reprezentowanego przez sferyczny i cylindryczny potencjał harmoniczny, na elektryczne własności układów zarówno atomowych jak i molekularnych. W szczególności Autorka skupiła się na zbadaniu wpływu topologii środowiska ograniczającego a także na zbadaniu procesu absorpcji dwufotonowej w ograniczeniu przestrzennym, przy użyciu metod opartych na funkcji falowej oraz na gęstości elektronowej. Autorka wykonała swoje badania pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka, który jest wybitnym specjalistą w tej dziedzinie i praca ta jest niezwykle wartościową kontynuacją badań prowadzonych w grupie prof. Bartkowiaka.

Część obliczeniowa recenzowanej pracy sprowadzała się do wyznaczenia momentów dipolowych, elektronowych (hiper)polaryzowalności izolowanych i przestrzennie ograniczonych układów, m.in. cząsteczek o strukturze liniowej takich jak: CO, BF, LiH, LiF, HF, HCl, HCN, OCS, HArF, ClCCH, HCCCN, CO₂, HCCH. W tym celu wykorzystano metodę sprzężonych klastrów ze wzbudzeniami pojedynczymi i podwójnymi (CCSD) oraz nieiteracyjnym uwzględnieniem wzbudzeń potrójnych (CCSD(T)) a do ustalenia optymalnej geometrii badanych układów użyto modelu CCSD. Obliczenia składowych momentu dipolowego, polaryzowalności oraz pierwszej hiperpolaryzowalności Autorka wykonała przy użyciu metody skończonego pola i schematu Romberga-Rutishausera. Efekt ograniczenia przestrzennego modelowano głównie przy użyciu sferycznego potencjału harmonicznego, ale w celach porównawczych rozważano również cylindryczny potencjał harmoniczny.

W obliczeniach Autorka zastosowała szereg korelacyjno-konsystentnych (standardowych i poszerzonych) baz funkcyjnych Dunninga, skrupulatnie dobranych do analizowanego układu (jakości DZ, TZ, QZ, 5Z aż do 6Z włącznie). Bazy były szczegółowo testowane pod kątem ich przydatności do wyznaczanej wybranej własności molekularnej. Obliczenia wykonano przy użyciu pakietu GAUSSIAN09 oraz MOLPRO, a także oprogramowania stworzonego w Zakładzie Chemii Fizycznej i Kwantowej Politechniki Wrocławskiej.

Dla badanej grupy liniowych molekuł Doktorantka uzyskała wiele wartościowych wyników. M.in. wyniki uzyskane przez Autorkę dowodzą, iż potencjał sferyczny powoduje dużo większe zmiany właściwości elektrycznych niż potencjał cylindryczny. Dzięki szerokiemu spektrum badanych układów i systematycznemu porównaniu uzyskanych wyników zaistniała możliwość scharakteryzowania zmian elektrycznych właściwości układów molekularnych poddanych działaniu sferycznego potencjału harmonicznego. Badania Autorki również przyczyniły się do przeanalizowania wpływu względnego położenia cząsteczki o strukturze liniowej i sferycznego potencjału harmonicznego na moment dipolowy i (hiper)polaryzowalność. Są to pierwsze tego typu systematyczne badania.

Mgr inż. Chołuj w ramach pracy doktorskiej przeprowadziła również pogłębioną analizę trudnego i wciąż będącego wyzwaniem dla chemików teoretyków jonu H^- . Wykonała obliczenia statycznej elektronowej polaryzowalności i drugiej hiperpolaryzowalności izolowanego jonu z wykorzystaniem metody CCSD (która w tym przypadku jest metodą pełnego oddziaływania konfiguracji (FCI)) a w celach porównawczych wykonane zostały również obliczenia przy użyciu wariacyjno-perturbacyjnego schematu Hylleraasa z jawnie skorelowanymi funkcjami Gaussa. Autorka dokonała także analizy wpływu ograniczenia przestrzennego, modelowanego przy użyciu potencjału harmonicznego o symetrii sferycznej, na uzyskiwane właściwości elektryczne tegoż jonu. Z wyników uzyskanych przez Doktorantkę wynika, iż wraz ze wzrostem siły ograniczenia przestrzennego polaryzowalność maleje. Ten sam trend Autorka zaobserwowała w przypadku innych jonów, np. Li^+ , F^- , Cl^- , O^{2-} , S^{2-} czy H_2^+ . Z wykonanych przez Autorkę obliczeń widać również, iż wrażliwość na wybór bazy funkcyjnej w tego typu obliczeniach maleje jeśli siła ograniczenia przestrzennego jest wystarczająco duża. Wzrost siły ograniczenia przestrzennego prowadzi także do zmniejszenia drugiej hiperpolaryzowalności analizowanego przez Autorkę jonu H^- .

Kolejne interesujące wyniki Doktorantka uzyskała dla kompleksów z wiązaniem wodorowym: $HCN \cdots HCN$ i $HCN \cdots HNC$. Są to pionierskie rezultaty badań wpływu ograniczenia przestrzennego o symetrii cylindrycznej na elektronowe i wibracyjne wkłady do elektrycznych właściwości kompleksów molekularnych. Jak wykazano w pracy zwiększenie mocy kompresji orbitalnej prowadzi do zmniejszenia wartości składnika elektronowego oraz wibracyjnego (hiper)polaryzowalności, przy czym jest ono nieco wyraźniej zaznaczone w przypadku elektronowym.

Innym równie atrakcyjnym wątkiem badawczym było teoretyczne badanie

wpływu ograniczenia przestrzennego na przebieg procesu absorpcji dwufotonowej. Jako obiekt badań wybrano cząsteczkę LiH, a zastosowane ograniczenie przestrzenne, o symetrii cylindrycznej, było modelowane, podobnie jak poprzednio, potencjałem harmonicznym. Autorka wykonała obliczenia momentu przejścia drugiego rzędu oraz prawdopodobieństwa absorpcji dwufotonowej przy różnych odległościach międzyatomowych Li-H. Wnioski płynące z przeprowadzonych obliczeń wskazują, iż działanie potencjału ograniczającego jest dużo większe dla geometrii LiH dalekich od wartości równowagowych. Te dwa czynniki, tj. rozciągnięcie wiązania LiH oraz włączenie potencjału ograniczającego, prowadzi do wyraźnego wzrostu dwufotonowej odpowiedzi układu.

Innym istotnym rezultatem badań Doktorantki jest pierwsza w literaturze przedmiotu próba scharakteryzowania zachowania się dużej grupy funkcjonałów korelacyjno-wymiennych w opisie elektrycznych właściwości przestrzennie ograniczonych molekuł. Mgr inż. Chołuj przetestowała w tym celu trzydzieści pięć różnych funkcjonałów i porównała wyniki otrzymane metodą DFT z danymi referencyjnymi uzyskanymi przy użyciu metody CCSD(T). Efekt ograniczenia przestrzennego modelowano potencjałem harmonicznym o symetrii cylindrycznej. Z wyników zebranych w pracy widać, iż siła ograniczenia przestrzennego wpływa w sposób istotny na dokładność funkcjonału i nadal istnieje potrzeba zdefiniowania nowych funkcjonałów dedykowanych obliczeniom molekularnych właściwości elektrycznych.

Rozprawę doktorską mgr inż. Marty Chołuj oceniam bardzo pozytywnie. Praca zawiera elementy nowości naukowej i stanowi, w moim przekonaniu, oryginalny oraz bardzo ważny i wartościowy wkład do badań wpływu ograniczenia przestrzennego na liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne układów atomowych i molekularnych. Autorka dokonała szczegółowej analizy otrzymanych wyników związanych z właściwościami elektrycznymi układów w ramach opisu ograniczenia przestrzennego, które są nowatorskie w skali światowej.

Mgr inż. Chołuj zaprezentowała w pracy doktorskiej bardzo dobry warsztat badawczy, wykonane złożone obliczenia wymagały dobrej orientacji w dostępnych metodach obliczeniowych, w przydatności różnych typów baz funkcyjnych w dedykowanych obliczeniach oraz biegłości w wykonywaniu nietrywialnych obliczeń i interpretacji wyników. Praca jest poprawnie zredagowana i wyróżnia się profesjonalizmem realizacji zadania badawczego, będącego tematem pracy.

Aby dopełnić jeszcze opisu sylwetki Doktorantki należy wspomnieć, iż

na jej całkowity dorobek naukowy składa się siedem prac opublikowanych w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej. Ponadto w czterech pracach Doktorantka jest pierwszym autorem, w tym w dwóch spośród czterech włączonych do rozprawy doktorskiej.

Przechodząc do konkluzji stwierdzam, że dysertacja doktorska mgr inż. Marty Chołuj spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane pracom doktorskim zgodnie z warunkami określonymi w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki z dnia 14.03.2015 r. (z późniejszymi zmianami) oraz w Rozporządzeniu MNiSW z dnia 30.10.2015 r. (z późniejszymi zmianami) w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora. W związku z powyższym zwracam się do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Marty Chołuj do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie, ze względu na wyjątkowo wysoki poziom badań wchodzących w zakres recenzowanej pracy doktorskiej oraz ich znaczący wpływ na rozwój chemii kwantowej, wnoszę o jej wyróżnienie w sposób przewidziany regulaminem czy też tradycją uczelni.



Monika Musiał