



UNIwersytet  
Opolski

WYDZIAŁ CHEMII

ul. Oleska 48, 45-052, Opole  
tel. 077 452 71 00  
fax 077 452 71 01  
chemia@uni.opole.pl  
www.chemia.uni.opole.pl

**Dr hab. Teobald Kupka, prof. UO**

## RECENZJA

**Pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Chołuj pt.**

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

wykonanej pod opieką Prof. dr hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka.

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Chemii Fizycznej i Kwantowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Wojciecha Bartkowiaka.

Podejmując się recenzji tej pracy doktorskiej chciałbym wyraźnie zaznaczyć iż w tym przypadku tematyka pracy doktorskiej jest mi szczególnie bliska ze względu na moje badania doświadczalne wody i chlorku sodu w stałych matrycach porowatych białego cementu i „szkła porowatego” techniką NMR w latach 1998-2000 w Kanadzie. W przypadku pracy Pani Marty Chołuj mogłem spojrzeć od strony teoretycznej na zmiany strukturalne spowodowane ograniczeniem przestrzennym, czyli w języku angielskim tzw. „spatial confinement”. „Uwięzienie” znacznie gorzej oddaje jego znaczenie niż stosowane przez autorkę pracy i Zespół Profesora Bartkowiaka pojęcie „ograniczenie przestrzenne układów atomowych i molekularnych”. Ponadto, takie zjawisko występuje w przypadku układów porowatych i oddziaływań, np. gazów i cieczy z powierzchnią i matrycą stałą. Z tego powodu woda zamarza w znacznie niższych temperaturach w układach porowatych, np. w piaskowcu lub betonie niż tzw. „bulk water”.

Badania naukowe w zespole promotora Pani Marty są dla mnie komplementarne i tym samym bardzo przydatne i stymulujące. Promotor zaproponował doktorantce ściśle zdefiniowaną

tematykę badań teoretycznych i sposób rozwiązania postawionego przed doktorantką problemu naukowego, przydatnego w zrozumieniu wielu zjawisk, zarówno w nowoczesnej nauce o materiałach, w tym w nanotechnologii i nanofotonice oraz w medycynie (np. w inżynierii tkankowej porowatych układów kostnych). Wspominając uniwersalność problematyki naukowej zawartej w pracy doktorskiej Pani Marty chciałbym również podkreślić, iż opisane badania były prowadzone w ramach szerokiej i długotrwałej współpracy naukowej z ośrodkami zagranicznymi w zakresie optyki liniowej i nieliniowej oraz właściwości elektrycznych wybranych atomów i małych molekuł w warunkach ograniczenia przestrzennego. Efektem wieloletnich badań i współpracy są m. in. szeroko cytowane publikacje Zespołu w bardzo renomowanych czasopismach naukowych typu J. Chem. Phys., Chem. Phys. Lett., Phys. Chem. Chem. Phys., i J. Chem. Theory Comput.

Interesująca jest chronologia publikowania czterech prac doktorantki – trzy prace w roku 2017 i jedna (w druku) w 2018. W mojej opinii wskazuje to na długie miesiące (lata?) studiowania literatury a następnie wykonywania dobrze przemyślanych i zaplanowanych obliczeń, szeregu weryfikacji i w końcu opracowaniu olbrzymiej ilości wyników w formie czterech publikacji bezpośrednio związanych z tematyką jej pracy doktorskiej. Ponadto, Pani Marta jest współautorką trzech publikacji ze zbliżonej tematyki naukowej. Ze względu na opublikowanie wyników swoich badań w krótkim przedziale czasowym, w bazie scopus wymienione jest tylko sześć prac autorki, cytowanych pięciokrotnie (bez autocytowań, stan na 20 sierpień 2018) i jej indeks Hirscha wynosi 2. Z drugiej strony, ze względu na unikalną i nieco niszową tematykę, trudno spodziewać się dużej liczby cytowań publikacji z tej bardzo ścisłej i trudnej dziedziny wiedzy.

Rozprawa doktorska autorki została wykonana w sposób tradycyjny w formie zwartej monografii liczącej 111 stron zakończonych krótkim podsumowaniem. Na kolejnych stronach umieściła dwa dodatki wyróżnione dużymi literami: A (15 tabel na stronach 112 – 127) i B (publikacje do doktoratu i luźno z nim związane). Całość kończy spis 200 pozycji literaturowych poczynając od roku 1928 do prac najnowszych (strony 130-148).

Autorka rozpoczyna swoją „monografię” od spisu treści z którego możemy zorientować się, że „klasyczna” część literaturowa opisana jest w rozdziałach 2-4 (ok. 20 stron). W pięciu rozdziałach (5 do 9) prezentuje własne badania, omawia wyniki i podaje wnioski. W tej części pracy stosuje bardzo czytelny i jednolity schemat prezentacji. Następnie, na stronach 5 – 10 znajduje się spis tabel zamieszczonych w rozprawie a na stronach 11 do 15 spis rysunków. Numeracja tabel i rysunków jest czytelna i zaczyna się od numeru rozdziału. W ten sposób czytelnik może na samym początku zapoznać się pobieżnie z zawartością pracy. Warto

przypomnieć, iż zwykle spisy tabel i rysunków znajdują się na końcu monografii. W tym momencie muszę powiedzieć, że osobiście wolałbym jednak krótsze i bardziej zwarte tytuły tabel i podpisy pod rysunkami. Przyznaję jednak, iż czasem jednak trzeba zastosować precyzyjny i tym samym dłuższy podpis.

Po przeczytaniu, wynotowaniu istotnych informacji i „przemyśleniu” całej rozprawy doktorskiej Pani Marty mogę z przyjemnością stwierdzić, iż trafiła mi się do recenzji wspaniale napisana praca. Jako główną zaletę „niemerytoryczną” chciałbym wymienić precyzję języka i prostotę opisu badanych zjawisk, włączając w to konieczne wzory i formuły fizyczne i matematyczne. Była to lektura bardzo spójna i zawierająca niezbędną informację bez konieczności odsyłania czytelnika do literatury fachowej, podręczników czy artykułów źródłowych. Czytanie takiego tekstu sprawiało mi bardzo dużą przyjemność i jednocześnie wzmagało ciekawość poznania kolejno uzyskanych wyników autorki. Później zauważyłem, iż jej publikacje pisane są w podobny sposób.

W rozdziale pierwszym (str. 16 - 18) autorka krótko wprowadza czytelnika w tematykę ograniczenia przestrzennego i podejścia teoretycznego pozwalającego na modelowanie molekularne takich zjawisk. Badania z tej tematyki prowadzone są od szeregu lat w Zakładzie Chemii Fizycznej i Kwantowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Pani Marta zwięźle opisuje cel swojej pracy doktorskiej: charakterystykę wpływu ograniczenia przestrzennego, modelowanego harmonicznym potencjałem sferycznym i cylindrycznym na wybrane właściwości elektryczne atomów i małych molekuł.

Zakres badań obejmuje analizę zmian elektrycznych modelowanych zróżnicowaną topologią „otoczenia”, bardzo dokładne („benchmark”) obliczenie polaryzowalności i hiperpolaryzowalności izolowanego anionu wodorkowego i ograniczonego przestrzennie, określenia wpływu ograniczenia przestrzennego na odpowiednie wkłady elektronowe i wibracyjne (harmoniczne i anharmoniczne) do właściwości elektrycznych liniowych kompleksów niekowalencyjnych, wpływu otoczenia na adsorpcję dwufotonową oraz testuje przydatność 35 funkcjonałów gęstości do opisu ograniczenia przestrzennego.

Kolejne rozdziały 2, 3 i 4 stanowią bardzo przystępny wstęp literaturowy. Pierwszy z nich wprowadza w tematykę ograniczenia przestrzennego i sposobów opisu teoretycznego. Autorka wspomina prosty model studni potencjału, równanie Schroedingera dla elektronu w polu magnetycznym, podane przez Focka w 1928 roku. Następnie przypomina, iż w kolejnych latach wprowadzono analityczne potencjały ograniczające, w tym pozwalające na przewidywanie wpływu bardzo wysokich ciśnień i potencjały harmoniczne pomocne do opisu

atomów i molekuł zamkniętych w klatkach fulerenów i nanorurek. Autorka dokładniej opisuje harmoniczne potencjały sferyczne i cylindryczne.

W rozdziale trzecim autorka definiuje i opisuje liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne. Wspomina krótko o polaryzacji atomu i molekuly przez zewnętrzne pole elektryczne (F), tj. o zmianie rozkładu ładunków elektrycznych, powodujących powstanie indukowanego momentu dipolowego ( $\mu_{\text{ind}}$ ). Przypomina, iż podstawową wielkością charakteryzującą liniowe procesy optyczne i wiążącą parametry  $\mu_{\text{ind}}$  i F jest polaryzowalność dipolowa  $\alpha$ . W rozdziale tym dowiadujemy się również, iż odkrycie lasera w 1960 roku umożliwiło wytworzenie bardzo silnej, spójnej wiązki światła generującej nieliniowe zjawiska optyczne w wyniku oddziaływania z materią. Autorka wspomina o zastosowaniu potężowego rozwinięcia momentu dipolowego względem natężenia światła oraz atomowych, jonowych i molekularnych pierwszej i drugiej hiperpolaryzowalności ( $\beta$  i  $\Upsilon$ ) jako odpowiedzi układu na zaburzenie przez zewnętrzne pole elektryczne. Ponadto pisze o zmianie położenia równowagowych jąder atomowych w wyniku deformacji gęstości elektronowej. To ostatnie zjawisko umożliwia, w ramach przybliżenia Borna-Oppenheimera, uwzględnienie wkładów elektronowych i wibracyjnych do (hiper)polaryzowalności.

Bardzo istotne w tym rozdziale jest pokazanie możliwości obliczeń teoretycznych CCSD(T), FCI i DFT do przewidywania i wspomagania badań zjawisk elektrycznych modyfikowanych ograniczeniem przestrzennym. Do takich metod zalicza zastosowanie skończonego pola (FF) wraz z kontrolą stabilności uzyskanych wyników metodą Romberga-Rutishausera (RR), sumowania po stanach (SOS), funkcji odpowiedzi (RF) oraz zależnego od czasu podejścia Hartree-Focka (TDHF). Całkowity hamiltonian układu liczy się w obecności zaburzenia związanego z obecnością pola elektrycznego ( $-\mu F$ ) natomiast zmiany energii i momentu dipolowego wyraża się za pomocą rozwinięć energii względem parametru F. W następnym kroku definiuje podstawowe wielkości elektryczne ( $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\Upsilon$ ) jako pierwszą, drugą, trzecią i czwartą pochodną energii względem przyłożonego pola elektrycznego.

W rozdziale czwartym autorka opisuje wpływ potencjału harmonicznego na właściwości elektryczne badanych układów atomowych i molekularnych. W tym przypadku potencjał włączony do hamiltonianu powoduje kompresję (ściśnięcie) chmury elektronowej. W przypadku atomu wodoru powoduje to wzrost energii i separacji orbitali HOMO/LUMO, a nawet oderwanie elektronu. Aktualny stan badań wpływu potencjału ograniczającego na właściwości elektryczne atomów i molekuł autorka przedstawia w postaci strzałek w Tabeli 4.1. Tu proponowałbym Pani Marcie stosowanie dla baz funkcyjnych Dunninga typu aug-cc-pVXZ zamiast accX powszechnie używanego skrótu aVXZ.

Rozdział piąty rozpoczyna opis prac własnych doktorantki. Na początku Pani Marta wybrała 13 małych molekuł liniowych (CO, BF, LiH, HF, HCl, HCN, OCS, HArF, ClCCH, HCCCN, CO<sub>2</sub> i HCCH) i badała wpływ odpowiedzi parametrów elektrycznych  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  na obecność pola elektrycznego w przypadku izolowanych i ograniczonych przestrzennie molekuł. Szczegółowo analizowała wpływ potencjału sferycznego i jego położenia względem molekuly LiH. Struktury geometryczne badanych molekuł w próżni uzyskała w wyniku optymalizacji na poziomie CCSD/aug-cc-pVTZ i dalej liczyła parametry elektryczne stosując znacznie dokładniejsze podejście (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ) i stosunkowo dobre kryterium zbieżności (do  $10^{-11}$ ). Obliczenia wykonano lokalnie zmodyfikowanym programem Gaussian 09. Autorka zauważyła duży wpływ położenia potencjału ograniczającego na modyfikację parametrów elektrycznych. Zmiana momentu dipolowego (tj. wzrost lub spadek) wywołana potencjałem ograniczającym zależy od układu molekularnego. Spadek polaryzowalności był wynikiem wzrostu ograniczenia przestrzennego (parametr  $\omega$ ). Ponadto, potencjał sferyczny silniej niż cylindryczny wpływał na odpowiedź molekuly. Opisane przez autorkę badania są pierwszą próbą systematycznego podejścia do oszacowania wpływu potencjału sferycznego i cylindrycznego i jego umieszczenia na duży zbiór molekuł (13). Obserwowane zmiany parametrów  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  dla wielkości potencjału ograniczającego  $\omega = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  i  $0.4$  jednostki atomowe (a. u.) przedstawiono na szeregu rysunków (str. 49-56).

W kolejnym rozdziale analizuje bardzo prosty układ - anion wodorkowy. W tym przypadku autorka liczyła zmianę polaryzowalności i drugiej hiperpolaryzowalności izolowanego i ograniczonego przestrzennie jonu w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. Były to pierwsze tego typu badania w literaturze przedmiotu. Warto zaznaczyć, że H<sup>-</sup> jest bardzo trudnym układem do opisu teoretycznego ze względu na dużą korelację elektronową. Autorka wybrała metodę obliczeń CCSD (tu równoważna FCI) oraz przetestowała szereg baz funkcyjnych Dunninga pod kątem ich przydatności do opisu parametrów  $\alpha$  i  $\beta$  anionu H<sup>-</sup> w próżni i w przypadku ograniczenia przestrzennego modelowanego sferycznym potencjałem harmonicznym. Zastosowane podejście wariacyjno-perturbacyjne Hylleraasa z jawnie skorelowanymi funkcjami Gaussa prowadzi do bardzo dokładnych wyników (benchmark).

W obliczeniach parametrów elektrycznych dla H<sup>-</sup> konieczne jest stosowanie rozbudowanych funkcji rozmytych, tj. n-aug-, gdzie  $n = (1), d, t, q$ . Przykładem może być baza q-aug-cc-pV5Z. Autorka pokazała, że uzyskane we wcześniejszych badaniach wyniki mogą prowadzić do niefizycznego oderwania elektronu ze względu na znaczne rozmycie gęstości elektronowej. Autorka uzyskała wysycenie dla wyników uzyskiwanych przy pomocy baz t-

aug-cc-pVXZ i lepszych. Wykazała, że ze wzrostem siły ograniczenia ( $\omega$ ) energia anionu wodorkowego rośnie i jest dodatnia dla  $\omega > 0.5$  au.

Bardzo ważne i unikalne badania wpływu ograniczenia przestrzennego na elektronowe i wibracyjne wkłady do elektrycznych właściwości prostych liniowych kompleksów z wiązaniem wodorowym (HCN...HCN i HCN...HNC) były przedstawione w rozdziale siódmym.

Autorka wykonała też nowatorską analizę wpływu ograniczenia przestrzennego na modyfikację absorpcji dwufotonowej molekuly LiH (Rozdz. 8). W tym przypadku Pani Marta zajęła się problemem przewidzianym teoretycznie przez Marię Geppert-Mayer (urodzona w 1907r w Katowicach w rodzinie profesorów od siedmiu pokoleń). Warto wspomnieć o nagrodzie Nobla w 1963 r. dla niej, jako drugiej kobiety w historii (pracowała wtedy w ANL). W celu uzyskania odpowiedzi wpływu ograniczenia przestrzennego na moment przejścia drugiego rodzaju i zmianę absorpcji dwufotonowej autorka wykonała obliczenia MCSCF przy pomocy programu Dalton w oparciu o teorię funkcji odpowiedzi (MCLR i MCQR).

Ostatni etap badań Pani Marty polegał na systematycznej analizie jakości uzyskanych wyników dla pięciu molekuł liniowych z zastosowaniem 35 różnych funkcjonałów gęstości i metody CCSD(T) jako wzorca. Niestety, wg. autorki nie ma pojedynczego funkcjonału gęstości, dobrze opisującego właściwości elektryczne wszystkich molekuł. Nie dziwi mnie to, gdyż podobnie jest w przypadku obliczania stałych sprzężeń spinowo-spinowych (SSCC).

W rozdziale dziesiątym autorka bardzo zwięźle opisuje swoje wyniki badań teoretycznych, świadczące o bardzo istotnym wpływie ograniczenia przestrzennego na moment dipolowy oraz parametry  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\Upsilon$  badanych układów atomowych i molekularnych.

Z obowiązku recenzenta chciałbym wspomnieć o kilku zauważonych błędach i nieścisłościach w tekście rozprawy. Na szczęście, w tak dobrze napisanej pracy trudno było doszukać się większych potknięć:

Str. 24, „potencjał potęgowy” – może lepiej brzmi „wykładniczy”?

Str. 35, Rys. 4.1 (z publikacji) – opis pod rysunkiem dla osi OX mógłby być bardziej zrozumiały. Podobnie mało jasne są opisy dla rysunku 4.3.

Str. 39. W Tabeli 4.1 skrót „accX”. W literaturze spotyka się „aVXZ”.

Str. 57/58 „Ich celem było przeanalizowanie zachowania różnych baz funkcyjnych Dunninga w opisie statycznej elektronowej ... jonu H<sup>-</sup>.” A może analiza wyników ... uzyskanych przy pomocy baz Dunninga? Lub – przetestowanie baz Dunninga pod kątem ich przydatności do dokładnego przewidywania parametrów elektrycznych ...?

Str. 80. „momentu przejściu drugiego rzędu” - poprawnie „przejścia”.

Większość z nich to jednak uwagi dyskusyjne nie umniejszające bardzo pozytywnego wrażenia w trakcie czytania rozprawy.

Mam też dwa pytania:

Rozdział 6. Czy wysycenia wyników dla różnych baz funkcyjnych nie można by szacować (ekstrapolować) w granicy bazy zupełnej (CBS) stosując podejście empiryczne (jak dla energii) ?

Rozdział 9. Czy nie można tu stosować baz typu n-aug-cc-pVXZ ?

Na koniec chciałbym krytycznie wspomnieć o „braku poszanowania lasów przez autorkę”. Zamiast pisać na jednej stronie kartki warto również wykorzystać jej drugą stronę. Ponadto, „dla wygody recenzenta i potencjalnych czytelników”, warto na końcu rozprawy zamieścić dodatek w postaci opublikowanych prac autorki.

**Wśród podstawowych osiągnięć (i nowości naukowych) autorki dysertacji chciałbym wymienić:**

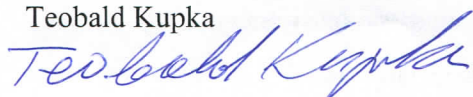
1. Jest to pierwsza systematyczna próba opisu zmian elektrycznych dużego zbioru prostych molekuł dla różnych topologii sferycznego i cylindrycznego potencjału harmonicznego.
2. Uzyskała bardzo dokładne wyniki polaryzowalności i hiperpolaryzowalności  $H^-$  metodą wariacyjno-perturbacyjną Hylleraasa z jawnie skorelowanymi funkcjami Gaussa (ECG) oraz wysycenie zmian tych parametrów stosując obliczenia CCSD/n-aug-ccpVXZ dla  $n = t$  i większych. Jej wyniki są dokładniejsze od wcześniej opublikowanych (zawyżonych) gdyż zastosowała schemat Romberga-Rutishausera (RR).
3. Stosując cylindryczny potencjał harmoniczny zbadała wpływ ograniczenia przestrzennego na właściwości elektryczne dwóch kompleksów z wiązaniem wodorowym: HCN...HCN oraz HCN...HNC. W swoich badaniach uwzględniła wkłady elektronowe i wibracyjne.
4. Szczegółowo zbadała wpływ ograniczenia przestrzennego modelowanego przy pomocy potencjału cylindrycznego w funkcji dużych zmian separacji atomów Li i H na modyfikację absorpcji dwufotonowej molekuly LiH.
5. Przetestowała zbiór 35 korelacyjno-wymiennych funkcjonałów gęstości pod kątem ich przydatności do wyznaczania parametrów elektrycznych molekuł HF, HCN, OCS, HArF, i

CICCH w obecności ograniczenia przestrzennego, stosując jako wzorzec dokładności wyniki obliczeń metodą CCSD(T).

Moje uwagi krytyczne nie mają jednak wpływu na ostateczną, bardzo pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy doktorskiej. Tekst rozprawy Pani Marty świadczy o doskonałym opanowaniu nowoczesnych technik chemii teoretycznej i umiejętności rozwiązywania bardzo trudnych problemów z pogranicza chemii, fizyki i nanotechnologii. Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Marty Chołuj stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i w pełni spełnia wymogi art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach w zakresie sztuki” (**Dz. U. z 2003 r. nr 65 poz. 595 ze zm. w Dz. U. z 2005 r., nr 164, poz. 1365**) i ustawy z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy — Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw **Dz. U. z 2011 r. nr 84 poz. 455** oraz **Dz.U. 2016 poz. 882** (Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 3 czerwca 2016 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuk) oraz **ROZPORZĄDZENIA MINISTRA NAUKI I SZKOLNICTWA WYŻSZEGO z dnia 19 stycznia 2018 r.** w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, § 6. **Z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Marty Chołuj do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Ponadto, ze względu na interdyscyplinarny charakter przedłożonej rozprawy, oraz uzyskanie unikalnych informacji łączących bardzo skutecznie chemię teoretyczną z nanotechnologią **proponuję Radzie Naukowej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej.**

Teobald Kupka



Opole, 22 Sierpień 2018

Tel. 665 921 475; e-mail:

[teobaldk@gmail.com](mailto:teobaldk@gmail.com); [teobald@uni.opole.pl](mailto:teobald@uni.opole.pl)