



Politechnika Łódzka

Instytut Fizyki

dr hab. inż. Katarzyna Pernal, prof. PŁ

Instytut Fizyki

Politechnika Łódzka

ul. Wólczańska 219

90-924 Łódź

Łódź, dn. 22 maja 2017 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Piotra Gniewka zatytułowanej:  
„Perturbacyjna teoria rozszczepienia wymiennego elektronowych poziomów energetycznych  
cząsteczek dwuatomowych”**

Opis teoretyczny oddziaływań molekularnych pozostaje wciąż bardzo aktywnym obszarem badań. Wiąże się to z jednej strony z wszechobecnością oddziaływań w otaczającym nas świecie i ich często decydującym wpływie na przebieg wielu reakcji chemicznych i procesów fizycznych. Z drugiej strony, sam opis teoretyczny pozostaje wyzwaniem ze względu na subtelny charakter efektów klasycznych i kwantowych, które muszą być wzięte pod uwagę aby otrzymać poprawny ilościowo i jakościowo obraz oddziaływań. Czysto kwantowym efektem związanym z zasadą wykluczania Pauliego w teorii oddziaływań molekularnych jest odpychanie wymienne pojawiające się dla dowolnego układu molekularnego. Oddziaływanie wymienne pojawia się już w przypadku jonu  $H_2^+$  składającego się z pojedynczego elektronu w polu dwóch protonów. Nawet w przypadku tego modelowego układu wiele subtelnych własności matematycznych przybliżeń wykorzystywanych w teorii oddziaływań molekularnych pozostaje niezbadanych. Część z nich, dotycząca fundamentalnych zagadnień związanych z odpychaniem wymiennym, została odkryta w rozprawie mgra Piotra Gniewka.

Instytut Fizyki

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 219, budynek B15

tel. 042 631 36 41, 042 636 31 39, fax 042 631 36 39, e-mail: ifb1@p.lodz.pl

Rozprawa doktorska mgra Piotra Gniewka, napisana pod kierunkiem prof. Bogumiła Jezior-  
skiego, składa się z siedmiu rozdziałów i dodatku zawierającego 6 części. Rozdziały 2-5 składają  
się z opatrzonych krótkimi streszczeniami publikacji, rozdział 6 zawiera zaś nieopublikowane  
jeszcze wyniki badań. Główna część pracy kończy się podsumowaniem i wnioskami zebranych w  
rozdziale 7. W części dodatkowej zawarte zostały wyprowadzenia i szczegółowe uzasadnienia  
teoretyczne uzupełniające rozdziały 2-5.

Rozdział 1 zaczyna się od wprowadzenia do teorii oddziaływań molekularnych. Autor przed-  
stawił tutaj podejścia perturbacyjne do opisu oddziaływań bez narzucania symetrii na funkcję di-  
meru (teoria polaryzacji), a także znane warianty rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii  
(SAPT). W dalszej części wprowadzone zostały pojęcia funkcji prymitywnej i jej rozwinięć pola-  
ryzacyjnych i multipolowych, a także własności matematyczne wyrażenia na energię wymienną  
dla modelowych układów cząsteczek  $H_2$  i  $H_2^+$ . W przypadku jonu molekularnego  $H_2^+$  szczegóło-  
wo przedyskutowano postać i znane własności rozwinięcia energii wymiennej  $J$  w funkcji odle-  
głości między protonami  $R$ . W rozdziale 1 podano też proste wyprowadzenie wyrażenia na energię  
wymiany zawierającego całkę powierzchniową (surface integral formula) wykorzystywanego w  
dalszej części pracy. W podrozdziale 1.9 uzasadniona jest, mogąca budzić zdziwienie, koniecz-  
ność przeprowadzania obliczeń opisanych w kolejnych rozdziałach z dokładnością do 128 lub  
nawet 256 miejsc po przecinku. Takie dokładności przekraczają oczywiście możliwości pomiaro-  
we, jednakże, jak uzasadnia Autor, ilustracja i potwierdzenie numeryczne odkrytych subtelności  
matematycznych analizowanych opisów teoretycznych oddziaływań molekularnych wymagają  
porównywania liczb obliczanych z przytoczonymi powyżej dokładnościami.

Rozdział 1 stanowi zrozumiale i interesująco napisane wprowadzenie do trudnych i wysoko  
specjalistycznych zagadnień poruszanych w kolejnych częściach rozprawy. W przejrzysty sposób  
wprowadzone zostały główne wielkości i wykorzystywane dalej równania. Mam jedynie wątpli-  
wości co do konieczności wprowadzenia dwóch oznaczeń dla energii oddziaływania (str. 3):  $E_{int}$   
i  $E_{\nu}$ . Ponadto, we wzorze (1.7.3) definiującym gęstość elektronową monomeru  $X$  zauwa-  
żyłam brak współczynnika normalizacji  $N_X$ .

W rozdziale 2 (publikacja w *Physical Review A*) przedstawiona jest analiza zbieżności i do-  
kładności wyrażenia na energię wymienną typu SAPT zawierającego całkę objętościową (tzw.  
volume surface integral formula) dla układu  $H_2^+$  w przypadku rozwinięcia funkcji prymitywnej w  
bazie funkcji wodoropodobnych. Pokazano, że zaproponowany wzór typu SAPT z całką objęto-  
ściową wykazuje dużo lepszą zbieżność ze wzrostem liczby funkcji bazy niż dotychczas stosowa-  
ny wzór z całką powierzchniową. Pokazano też, że wyrażenie SAPT dla rozwinięcia  $J(R)$  prowa-

dzi do dokładniejszych wyników niż wzór z całką powierzchniową, ze względu na mniejszą zależność wyrażenia SAPT od niedokładności funkcji prymitywnej w obszarach dalekich od jąder atomowych. Przewaga wzoru z całką objętościową nad wyrażeniem z całką powierzchniową w przypadku użycia bazy atomowej jest ważną obserwacją w kontekście obliczeń energii wymiennej dla układów wieloelektronowych dla których funkcje atomowe są rutynowo wykorzystywane.

W Rozdziale 3 (publikacja opublikowana w *Journal of Chemical Physics*) pojawia się jedno z cenniejszych osiągnięć przedstawionych w rozprawie: nowe wyrażenie na energię wymienną dla układu  $H_2^+$  wyprowadzone w oparciu o zasadę wariacyjną Rayleigha-Ritza. Przewaga tego wyrażenia nad wzorem z całką powierzchniową oraz wzorem typu SAPT z całką objętościową ujawniona została poprzez użycie rozwinięcia multipolowego funkcji prymitywnej i zbadanie jego szybkości zbieżności i dokładności dla trzech wyrażen na energię wymienną. Wyrażenie typu wariacyjnego prowadzi do zdecydowanie najlepszej zbieżności w rozwinięciu multipolowym jak i znacząco lepszych dokładności energii wymiennej niż wyrażenia z całką powierzchniową i wyrażeniem typu SAPT. Podobna przewaga wzoru wariacyjnego została pokazana również w przypadku obliczeń wariacyjnych funkcji prymitywnej w bazie funkcji atomowych. Warto podkreślić, że dla otrzymania przedstawionych wyników analitycznych i wysokiej dokładności wyników numeryczne konieczne było zastosowanie przez Autora zaawansowanych metod matematycznych.

Wyrażenie wariacyjne dla funkcji  $J(R)$  w przypadku jonu  $H_2^+$  analizowane jest w rozdziale 4 (publikacja w *Molecular Physics*) pod kątem dokładności i zbieżności pierwszego współczynnika w rozwinięciu energii wymiennej względem  $R$ , tzw. współczynnika  $j_0$ . Badając rozwinięcie polaryzacyjne funkcji prymitywnej ujawniono prostą postać tych członów rozwinięcia, które wpływają na wartość  $j_0$ . Analitycznie pokazano też, że współczynnik  $j_0$  otrzymany z wyrażenia na energię wymienną z całką powierzchniową jak i wyrażenia wariacyjnego dąży do poprawnej wartości równej -1 w nieskończonym rzędzie rozwinięcia multipolowego. Opisano też i wyjaśniono zaobserwowane wcześniej (rozdział 3) przełączanie się zbieżności szeregu dla  $j_0$  ze zbieżności geometrycznej na wolniejszą harmoniczną w przypadku obliczeń tego współczynnika w rozwinięciu multipolowym ze wzoru wariacyjnego z funkcją prymitywną w obciętych rozwinięciu polaryzacyjnym.

Odkryte w rozdziale 4 własności rozwinięć polaryzacyjnych funkcji prymitywnej stanowią punkt wyjścia do rozdziału 5, przedstawiającego w mojej ocenie wyniki o najbardziej fundamentalnym znaczeniu. Mianowicie, pokazano analitycznie jak wygląda zbieżność współczynnika  $j_0$  otrzymywanego z wyrażen dla energii wymiennej typu wariacyjnego, z całką powierzchniową i wyrażenia typu SAPT z funkcją prymitywną w rozwinięciu polaryzacyjnym. Okazuje się, że gdy

rząd rozwinięcia dąży do nieskończoności wszystkie trzy wzory prowadzą do poprawnej granicy  $j_0$  równej -1, jednak zbieżność jest diametralnie różna. W przypadku użycia wzoru wariacyjnego zbieżność jest eksponencjalna, najwolniej zbieżne jest wyrażenie typu SAPT. Analiza zbieżności możliwa była dzięki uprzednim uzyskaniu zaskakująco eleganckiego i prostego wyrażenia na  $k$ -ty wyraz w rozwinięciu polaryzacyjnym dla funkcji prymitywnej. Innymi słowy, pokazano, że możliwe jest wysumowanie w nieskończonym rzędzie rozwinięcia multipolowego dla każdego wyrazu funkcji prymitywnej w rozwinięciu polaryzacyjnym. Dla jonu  $H_2^+$  poprawne zachowanie dalekozasięgowe czysto kwantowego członu energii oddziaływania jakim jest oddziaływanie wymienne odtwarzane jest poprzez klasyczny w swej naturze mechanizm polaryzacyjny. We wnioskach do tej części pracy można znaleźć stwierdzenie, że spodziewane jest, iż podobnie będzie w przypadku układów zawierających więcej niż jeden elektron. Jakie są jednak przesłanki aby tak przypuszczać?

Wyniki otrzymane w rozdziałach 3-5 dotyczące dokładności i lepszej zbieżności wariacyjnego wyrażenia na energię wymienną w porównaniu z wyrażeniem typu SAPT posłużyły jako uzasadnienie do wprowadzenia w rozdziale 6 nowego podejścia teoretycznego do opisu oddziaływań molekularnych wykorzystującego wyrażenie wariacyjne na energię oddziaływań razem z rachunkiem zaburzeń Rayleigha-Schrodingera o adaptowanej symetrii – wyrażenie VSRS. W rozdziale 6 przeprowadzono również analizę zbieżności otrzymanej z wyrażenia VSRS energii wymiennej dla jonu  $H_2^+$  i cząsteczki  $H_2$ . Potwierdzono, iż oddziaływanie wymienne w ramach formalizmu VSRS dla tych prostych układów jest dokładniejsze niż niewariacyjne wyrażenie SRS.

W rozprawie pokazano przewagę wyrażenia wariacyjnego dla oddziaływania wymiennego nad wyrażeniem typu SAPT dla układu modelowego  $H_2^+$ . Czy na tej podstawie można przypuszczać, że sformułowanie teorii oddziaływań w oparciu o wyrażenie VSRS, mimo iż zapewne doprowadzi do bardziej złożonych równań niż w SAPT, będzie miało znaczące zalety w porównaniu z „klasycznym” formalizmem SAPT (SRS)? Autor rozprawy w zakończeniu rozdziału 7 daje odpowiedź twierdzącą na to pytanie, jednak poza powołaniem się na wyniki dotyczące  $H_2^+$  nie przytacza On przekonujących argumentów.

Podsumowując, poziom badań zaprezentowanych w rozprawie oceniam jako wyjątkowo wysoki, a uzyskane wyniki mają charakter fundamentalny i na trwałe zapiszą się w teorii oddziaływań molekularnych. Pan mgr Gniewek wykazał się wybitnymi zdolnościami i umiejętnością zastosowania (i rozwoju) metod matematycznych do rozwiązywania subtelnych i nietrywialnych problemów związanych z oddziaływaniem wymiennym.

Rozprawa mgra Piotra Gniewka z nawiązką spełnia warunki określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie autora rozprawy do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę wyjątkowo wysoki poziom przeprowadzonych badań i ich fundamentalny wkład do teorii oddziaływań molekularnych, wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana magistra Piotra Gniewka.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'K. Pernal', written on a light yellow background.

dr hab. Katarzyna Pernal, prof. PŁ