

(Pierwsza strona dokumentu)

INSTYTUT CHEMII

UNIWERSYTET KOPENHASKI

Wydział Chemii

Uniwersytet Warszawski

(Okrągły symbol – logo Uniwersytetu Kopenhaskiego)

Ocena pracy doktorskiej Katarzyny Jakubowskiej

8 WRZEŚNIA 2022 ROKU

STEPHAN P. A. SAUER

PROFESOR

Kierownik Katedry Chemii Fizycznej Kierownik Studiów - Chemia

Universitetsparken 5

DK-2100 Kopenhaga Ø

Telefon (+45) 3532 0268

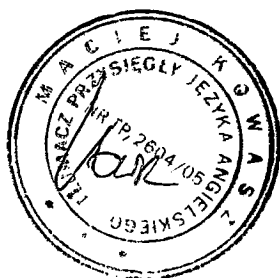
E-mail: sauer@chem.ku.dk

<http://sites.google.com/site/spasauer>

Praca Katarzyny Jakubowskiej dotyczy wpływu szczególnej teorii względności na obliczenia ekranowania i pośrednie oddziaływania spinowo-spinowe spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), a w szczególności pytania, czy i jak względność zmienia zależność geometryczną tych parametrów. Dwa główne osiągnięcia tej pracy to: a) opracowanie programu do obliczania częstotliwości drgań harmonicznym, stałych sześciennych sił oraz tzw. poprawek oscylacyjnych do stałych oddziaływania spinowo-spinowego na czteroskładnikowym poziomie relatywistycznym oraz b) uświadomienie, że nie tylko nierelatywistyczne obliczenia stałych oddziaływania spinowo-spinowego, ale także ich poprawki oscylacyjne w przypadku cząsteczek zawierających atomy tak ciężkie jak Te, Sb czy Sn prowadzą do wyników nie mających znaczenia.

Praca jest napisana w formie monografii, lecz opiera się na czterech artykułach, z których trzy są już opublikowane. Katarzyna Jakubowska jest pierwszą autorką bazującą na nich wszystkich. Ponadto w trakcie studiów doktoranckich ukazał się piąty artykuł, którego wyniki nie są otwarcie omówione w rozprawie.

Praca składa się z 8 rozdziałów, streszczenia, bibliografii oraz 4 załączników, łącznie 148 stron. Rozdział 1 stanowi krótkie wprowadzenie do celów badawczych i zarys rozprawy. Rozdziały od 2 do 6 stanowią pierwszą część pracy zatytułowaną "Teoria" i przedstawiają jej tło teoretyczne, natomiast w rozdziałach 7 i 8, zwanych łącznie "Zastosowania", przedstawione są wyniki uzyskane w rozprawie oraz opublikowane w sześciu artykułach.



Począwszy od części I – “Teoria”, w rozdziale 2 (10 stron) przedstawiony jest wpływ szczególnej teorii względności na strukturę elektronową atomów i cząsteczek. Wspomniane są zarówno ich fizyczna przyczyna, jak wpływają na kształt i energię orbitali oraz jak to zmienia właściwości chemiczne niektórych przykładowych cząsteczek. Następnie przedstawiono niezależne od czasu jednoelektronowe równanie Diraca, które jest zgodne z zasadami szczególnej teorii względności. Następnie pozostałe części tego rozdziału omawiają coraz bardziej przybliżone metody relatywistyczne dla wieloelektronowych atomów lub cząsteczek: czteroskładnikowe podejście Diraca-Coulomba-Breita, czteroskładnikowe podejście Diraca-Coulomba, dwuskładnikowe podejście Pauliego oraz dwuskładnikowe regularne przybliżenie rzędu zerowego (ZORA) i na koniec wykorzystanie relatywistycznych efektywnych potencjałów kluczowych (ECP) w nierelatywistycznych obliczeniach jednoskładnikowych.

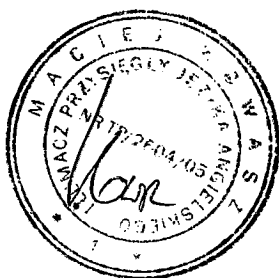
W rozdziale 3 (11 stron) przedstawiona jest teoria funkcjonału gęstości (DFT), która jest metodą najczęściej stosowaną w pracy do obliczania struktury elektronowej cząsteczek.

(Druga strona dokumentu)

(Napis w języku obcym – oznaczenie kolejnej strony dokumentu)

Po określeniu gęstości elektronowej krótko opisano treść dwóch twierdzeń Hohenberga-Kohna. Następnie przedstawiono równania Kohna-Shama, na których opiera się większość nowoczesnych metod DFT, a następnie omówiono trzy kategorie funkcjonałów korelacji wymiany, które są wykorzystywane w pracy, tj. aproksymację gęstości lokalnej, uogólnioną aproksymację gradientu i hybrydowe aproksymacyjne funkcjonały wymiennie-korelacyjne. Omówienie DFT kończy się kilkoma uwagami na temat zastosowania DFT w kontekście obliczeń relatywistycznych. Rozdział 3 zawiera również bardzo krótkie wprowadzenie do teorii klastrow sprężonych, ponieważ niektóre metody klastrow sprężonych, takie jak CCSD i CCSD(T) zostały w pracy wykorzystane do uzyskania wartości referencyjnych. Przedstawiono ogólną postać funkcji falowej wieloelektronowego klastra sprężonego i krótko omówiono, w jaki sposób uzyskuje się parametry energii i funkcji falowej w przypadku metod takich jak CCSD, ale nie CCSD(T).

W rozdziale 4 (5 stron) znajduje się opis, jak hamiltonian nierelatywistycznego równania Schrodingera (aczkolwiek po cichym doraźnym wprowadzeniu spinu elektronu) i równania Diraca można rozszerzyć w celu opisanie interakcji elektronów z zewnętrznymi polami magnetycznymi i momentami magnetycznymi jąder, wymieniając wszystkie nowe terminy. Ponadto w rozdziale wspomniano, że terminy reprezentujące oddziaływanie z zewnętrznymi polami magnetycznymi są skomplikowane przez problem niezmienności cechowania. Najpopularniejsze metody radzenia sobie z tym problemem, takie jak orbitale atomowe z cechowaniem (GIAO) i indywidualne cechowanie w przypadku zlokalizowanych orbitali (IGLO) są również krótko opisane.



W rozdziale 5 (13 stron) najpierw krótko wspomniane są fizyczne podstawy spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i wprowadzone dwa parametry stosowane do opisu widm, tj. tensor ekranowania jądra i stałe oddziaływania spinowo-spinowego. Następnie pokazane jest, jak te parametry mogą być powiązane z pochodnymi energii elektronowej cząsteczki w obecności zaburzeń magnetycznych. Wykorzystując niezależną od czasu teorię zaburzeń dla stanów dokładnych, przedstawiono wyrażenia na ekranowanie i tensory oddziaływania spinowo-spinowego zarówno dla nierelatywistycznego, jak i czteroskładnikowego reżimu relatywistycznego. Jednak wyrażenie faktycznie stosowane w obliczeniach DFT w pracy nie zostało pokazane ani omówione. Pozostałe części tego rozdziału są niewielkim przeglądem literaturowym zastosowań obliczeń stałych ekranowania oraz stałych pośredniego jądrowego oddziaływania spinowo-spinowego, które w większości opierają się na ich silnej zależności geometrycznej. Dodatkowo zilustrowano zmiany wynikające z efektów relatywistycznych. Przegląd nie jest w żaden sposób wyczerpujący w swoim zamierzeniu, lecz ma na celu zilustrowanie omawianych koncepcji za pomocą kilku przykładów z literatury. W ten sposób wspomina się zależność Karplusa dla zależności sąsiedniego stałych oddziaływania na kącie dwuściennym, model Diraca stałych oddziaływania, nieoczekiwaną czułość różnicową, ciężki atom na lekkim atomie (HALA) oraz inne efekty.

Część teoretyczną i wstępną rozprawy zamyka rozdział dotyczący poprawek oscylacyjnych do parametrów NMR, rozdział 6 (9 stron), który jest jednym z głównych tematów rozprawy. Po uzasadnieniu konieczności uwzględniania poprawek oscylacyjnych w obliczeniach parametrów NMR, w rozdziale przedstawiono najczęściej stosowane wzory na takie poprawki, które oparte są na zastosowaniu teorii zaburzeń oscylacyjnych do funkcji falowych.

(Trzecia strona dokumentu)

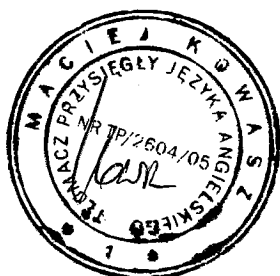
(Napis w języku obcym – oznaczenie kolejnej strony dokumentu)

Rozdział ponownie kończy się małym przeglądem literatury, w którym wspomniano o niektórych przykładowych obliczeniach DFT i skorelowanych funkcji falowych poprawek oscylacyjnych do stałych oddziaływania spinowo-spinowego. Jednym z wniosków z tego przeglądu jest to, że relatywistyczne obliczenia poprawek oscylacyjnych są bardzo rzadkie i jak dotąd nie przedstawiono żadnej sytuacji na poziomie czteroskładnikowym, co by miało zmienić omawiany projekt doktorski.

Druga część pracy, zatytułowana "Zastosowania", stanowi przegląd wyników uzyskanych na studiach doktoranckich i opublikowanych w artykułach #1, #2, #3 i #5.



Rozdział 7 (24 strony), prezentujący wyniki artykułów #3 i #5, dotyczy zależności geometrycznej obliczanych parametrów NMR w dimerach grupy 12 metali Zn, Cd i Hg (artykuł #3) oraz w kompleksie Hg z pojedynczą cząsteczką wody (artykuł #5). Wszystkie obliczenia parametrów NMR są przeprowadzane przy użyciu czteroskładnikowego podejścia Diraca-Coulomba. W celu przeanalizowania charakteru efektów relatywistycznych przeprowadzono również obliczenia czteroskładnikowe bez udziałów spinowo-orbitalnych oraz obliczenia nierelatywistyczne. Główny nacisk w dyskusji kładziony jest na to, jak stosowanie efektów relatywistycznych zmienia zależność geometryczną parametrów NMR. Ale dodatkowo w rozdziale omówiono również, w jaki sposób różne protokoły obliczeniowe, różniące się zarówno ujęciem relatywistycznym, jak i zastosowaną teorią struktury elektronowej, lecz nie jednoelektronowymi zbiorami bazowymi, zmieniają postać krzywych energii potencjalnej i przewidywaną geometrię równowagi. Pierwszą ważną obserwacją dotyczącą krzywych energii potencjalnej dimerów grupy 12 (artykuł #3) jest to, że funkcjonały DFT rodziny B&LYP w ogóle nie są zdolne do reprodukcji minimum - zarówno w obliczeniach czteroskładnikowych, jak i jednoskładnikowych za pomocą ECP. Z drugiej strony, funkcjonał PBEO prowadzi do bardziej zadowalającej zgodności z wartościami eksperymentalnymi i wynikami referencyjnych czteroskładnikowych obliczeń CCSD(T). Dotyczy to zarówno wyników czteroskładnikowego PBEO jak i jednoskładnikowego plus ECP PBEO. Odnośnie stałych ekranowania dimerów grupy 12 (artykuł #3), wyniki czteroskładnikowego PBEO przedstawione w tym rozdziale wyraźnie pokazują, że absolutnie konieczne jest stosowanie efektów relatywistycznych już w przypadku najbliższego pierwiastka Zn. Inną interesującą obserwacją zaprezentowaną w pracy jest to, że w przypadku odległości między wiązaniami do minimum i nieco powyżej, zarówno efekt skalarny relatywistyczny, jak i spinowo-orbitalny mają znaczny udział i faktycznie mają przeciwne znaki, podczas gdy w przypadku większych odległości między jądrami wystarczyłoby czysto skalarnie obliczenia relatywistyczne. Innymi słowy, udział oddziaływań spinowo-orbitalnych zmniejsza się wraz ze wzrostem odległości między jądrami, podczas gdy skalarnie efekty relatywistyczne są prawie stałymi. Można się zastanawiać, jakie jest tego wytłumaczenie. W przypadku stałych oddziaływania metaliczno-metalicznego w tych dimerach (artykuł #3) wnioski przedstawione w tym rozdziale odnośnie znaczenia efektów relatywistycznych są mniej więcej takie same jak dla stałych ekranowania, z wyjątkiem dużego limitu odległości. Zależność geometryczna jest jednak zupełnie inna. Stałe oddziaływania jako funkcja odległości między jądrami przechodzą najpierw przez ekstremum o dużych ujemnych wartościach, a następnie zmieniają swój znak i przechodzą przez drugie ekstremum przed osiągnięciem zera.



(Czwarta strona dokumentu)

(Napis w języku obcym – oznaczenie kolejnej strony dokumentu)

Co ciekawe, w odniesieniu do kompleksu Hg-woda (artykuł #5) w pracy trzeba było stwierdzić, że ani obliczenia CCSD, CCSD(T) i DFT, ani czteroskładnikowe i jednoskładnikowe obliczenia ECP nie zgadzają się co do tego, jakie jest globalne minimum kompleksu. Może to jednak wynikać ze zbyt małego zbioru bazowego w obliczeniach CCSD(T). Z drugiej strony, w pracy stwierdza się, że w przypadku wniosków dotyczących parametrów NMR nie ma znaczenia, czy bierze się za minimum czteroskładnikowe CCSD(T) lub B3LYP. Odnośnie zależności geometrycznej i efektów relatywistycznych wykazano, że stałe ekranowania w przypadku wszystkich atomów wzrastają wraz ze wzrostem długości wiązania. O ile w przypadku lżejszych atomów jednocześnie maleje znaczenie efektów relatywistycznych, tzw. efektu HALA, o tyle dla Hg jest on wyraźnie stały. Wykazano również, że w przypadku lżejszych pierwiastków znajdujących się w krótszych odległościach od Hg, obliczenia czteroskładnikowe z i bez efektów spinowo-orbitalnych prowadzą do bardzo różnych wyników, podczas gdy dla Hg efekt uwzględnienia składnika spinowo-orbitalnego jest znacznie mniejszy niż uwzględnienie skalarnych efektów relatywistycznych. W końcowej części tego rozdziału przedstawiono wyniki odpowiednich obliczeń stałych oddziaływania spinowo-spinowego. Po pierwsze, omawiane są dwa oddziaływania jednowiązaniowe O-H w wodzie, gdzie zaskakujący wynik jest taki, że w przypadku oddziaływania z wodorem najbliższym Hg efekty relatywistyczne są znacznie mniejsze niż w przypadku oddziaływania z innym wodorem. Pewna próba racjonalizacji tego zachowania mogłaby być interesująca. W przypadku oddziaływań Hg ze wszystkimi jądrami w wodzie zwraca się uwagę, że efekty relatywistyczne są bardzo istotne w przypadku prawie wszystkich odległości, dla których oddziaływania nie zanikają, ale oddziaływania spinowo-orbitalne są istotne tylko przy krótszych odległościach. Generalnie efekty relatywistyczne prowadzą do bardziej ekstremalnych wartości stałych oddziaływania. Jeśli chodzi o zależność geometryczną, można zaobserwować, że wykazuje ona co najmniej jedno ekstremum i że oddziaływania zmieniają się w pewnym miejscu przed zbieżnością do zera w przypadku dużych odległości.

Na koniec rozdział 8 (23 strony) poświęcony jest obliczeniu: poprawek oscylacyjnych do stałych oddziaływania spinowo-spinowego na poziomie czteroskładnikowym. To może być najważniejsze osiągnięcie rozprawy, ponieważ wcześniej nie podjęto tego w spójny sposób. Rozdział rozpoczyna się od umotywowania tego wysiłku poprzez przegląd wyników wcześniej opublikowanego artykułu #6 w przypadku niektórych związków HC=CXH₃. W artykule wyraźnie wykazano, że pochodne stałych oddziaływania względem współrzędnych wewnętrznych istotnie różnią się w przypadku związków z pierwiastkami ciężkimi między obliczeniami relatywistycznymi i nierelatywistycznymi oraz że różnice pojawiają się już o jeden rząd wcześniej w układzie okresowym niż w przypadku samych stałych oddziaływania.

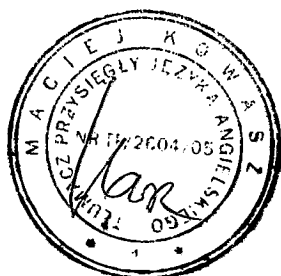


W rozdziale tym omówiono zatem, w jaki sposób obliczenia poprawek oscylacyjnych zostały zaimplementowane w nowym samodzielnym programie, który łączy się z programem Diraca w przypadku wyników czteroskładnikowych obliczeń relatywistycznych zarówno energii, jak i stałych oddziaływania (artykuły #2 i #1). Głównym zadaniem tego programu jest obliczenie częstotliwości drgań harmoniczných (artykuł #2) i stałych sześciennych sił jako numerycznych pochodnych energii oraz numerycznych pierwszej i drugiej pochodnej stałych oddziaływania (artykuł #1). W następnych częściach omówiono zatem, w jaki sposób odbywa się to w praktyce, a w szczególności, jakie długości kroków należy przyjąć w tych obliczeniach. Praca przechodzi następnie do małego badania wpływu wyboru funkcjonu DFT (PBEO lub B3LYP) i zbioru bazowego (podwójnego, potrójnego lub poczwórnego zeta) na obliczane częstotliwości harmoniczne.

(Pięta strona dokumentu)

(Napis w języku obcym – oznaczenie kolejnej strony dokumentu)

Zachęcające wnioski są takie, że różnica między wynikami z dwoma funkcjonalami wynosi co najwyżej 3%, a zmiany spowodowane zmiennością zbioru bazowego są prawie nieistotne. Z dalszego omówienia obliczonych częstotliwości drgań harmoniczných w cząsteczkach XH_2 ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Po}$), XH_3 ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), XH_4 ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) i $\text{HC}=\text{CPbH}_3$ staje się jasne, że: a) efekty relatywistyczne są zazwyczaj istotne do rozważenia w przypadku cząsteczek z dwoma najcięższymi atomami w każdym szeregu; b) zmiany nie przekraczają 10%; c) efekt jest większy w przypadku większych częstotliwości i na koniec d) że korekty relatywistyczne nie na wszystkie tryby oscylacyjne w ogóle mają wpływ. Ponadto stwierdza się, że zgodność z eksperymentalnymi częstotliwościami podstawowymi jest tak dobra, jak można się spodziewać po częstotliwościach harmoniczných. Są to ważne wyniki, ponieważ praca jest jedną z pierwszych, w których obliczono częstotliwości drgań cząsteczek wieloatomowych na poziomie czteroskładnikowym. Przechodząc teraz do stałych oddziaływania spinowo-spinowego, zarówno w przypadku oddziaływań jednowiązaniowych X-H jak i geminalnych H-H wykazano, że efekty relatywistyczne są ponownie istotne w przypadku cząsteczek z dwoma najcięższymi atomami w każdym szeregu. W przypadku oddziaływań geminalnych efekt HALA najwyraźniej wzrasta wraz z przechodzeniem na prawo w układzie okresowym tak, że dla PbH_4 zmiana wynosi 146%. W przypadku oddziaływań z jednym wiązaniem X-H udziały relatywistyczne zazwyczaj prowadzą do zmiany rzędu wielkości oddziaływań lub nawet do zmiany znaku, co oznacza, że w przypadku tych oddziaływań obliczenia nierelatywistyczne zupełnie nie mają znaczenia. Co ciekawe, równoważne porównanie wpływu względności na pierwszą i drugą pochodną stałych oddziaływania względem normalnych współrzędnych pokazuje, że różnice pojawiają się już w przypadku lżejszych pierwiastków, tj. dla Se (na marginesie, nierelatywistyczne wartości drugiej pochodnej 1JXH w przypadku H_2Se są prawdopodobnie błędem drukarskim, ponieważ są identyczne z wartościami pierwszej pochodnej).



Na koniec omówiono same zerowe poprawki oscylacyjne. Stwierdzono, że różnice między obliczeniami relatywistycznymi i nierelatywistycznymi w przypadku oddziaływań jednowiązaniowych pojawiają się dla lżejszych pierwiastków, jak zaobserwowano w przypadku samych stałych oddziaływania. Jednak znaczące zmiany są ponownie obserwowane w przypadku cząsteczek z dwoma najcięższymi atomami w każdym szeregu. W większości przypadków relatywistyczne poprawki oscylacyjne są większe z wyjątkiem minimalnej różnicy w przypadku SiH_4 , a następnie dużych redukcji dla SbH_3 i PbH_4 . W przypadku oddziaływań geminalnych wyciąga się podobny wniosek, chociaż całkiem słusznie zauważa się, że oddziaływania geminalne i ich poprawki oscylacyjne są znacznie mniejsze niż oddziaływania jednowiązaniowe, a zatem również zmiany wynikające z teorii względności. W końcowej części tego rozdziału przed podsumowaniem omówiono obliczenia stałych oddziaływania i ich poprawki oscylacyjne w $\text{HC}=\text{CPbH}_3$. Wygląda, że efekty relatywistyczne wpływają na wszystkie oddziaływania i ich poprawki oscylacyjne, ale wyraźnie największe efekty obserwuje się w przypadku oddziaływań obejmujących atomy bezpośrednio związane z Pb.

W ostatnim rozdziale 9 (3 strony) podsumowane są główne wyniki pracy i cztery artykuły, na których jest oparta.

Wstępna i teoretyczna część pracy jest dobrze skonstruowana i dobrze napisana. Przedstawiona jest w przejrzysty sposób większość koncepcji i metod zastosowanych w pracy bez nadmiernego wchodzenia w szczegóły.

(Szósta strona dokumentu)

(Napis w języku obcym – oznaczenie kolejnej strony dokumentu)

Jedyną krytyką, jaką można wyrazić, jest to, że bardziej odpowiednie mogłoby być przedstawienie bardziej szczegółowych wyrażeń DFT w przypadku stałych oddziaływania spinowo-spinowego i stałych ekranowania na poziomie czteroskładnikowym niż standardowe wyrażenia teorii zaburzeń, które i tak są ważne tylko w przypadku dokładnych funkcji falowych. Część dotycząca zastosowań, podsumowująca cztery artykuły, jest równie dobrze skonstruowana i napisana. Być może można by dodać kilka prób racjonalizacji odmiennego znaczenia efektów relatywistycznych na różne parametry NMR pod kątem pewnych mechanizmów fizycznych, np. dlaczego oddziaływania spinowo-orbitalne są ważniejsze przy krótkich odległościach, żeby wymienić jedną.

Doniosłość pracy polega z pewnością na podkreśleniu, że znaczenie efektów relatywistycznych na właściwości z udziałem lżejszych atomów związanych z ciężkim atomem silnie zależy od geometrii cząsteczek, tj. zmiany istotności przy zmianie długości wiązań z ciężkim atomem. To logicznie prowadzi do wniosku, jak pokazano w rozprawie, że poprawki oscylacyjne do właściwości molekularnych będą również silnie uzależnione od efektów relatywistycznych i dlatego powinny być przeprowadzane na poziomie czteroskładnikowym. W związku z tym opracowanie programu uzyskiwania takich korekt na poziomie czteroskładnikowym jest dużym krokiem naprzód.



Podsumowując, Katarzyna Jakubowska wniosła znaczący wkład w dziedzinę obliczeń NMR i napisała rozprawę doktorską o wysokiej jakości międzynarodowej. Zalecam dopuszczenie jej pracy do publicznej obrony. Ponadto uważam, że jej rozprawa doktorska zasługuje na wyróżnienie.

Z poważaniem

(podpis)

Stephan P. A. Sauer

(Siódma strona dokumentu)

INSTYTUT CHEMII

UNIWERSYTET KOPENHASKI

Wydział Chemii

Uniwersytet Warszawski

(Okrągły symbol – logo Uniwersytetu Kopenhaskiego)

Wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Katarzyny Jakubowskiej

8 WRZEŚNIA 2022 ROKU

STEPHAN P. A. SAUER

PROFESOR

Kierownik Katedry Chemii Fizycznej Kierownik Studiów - Chemia

Universitetsparken 5

DK-2100 Kopenhaga Ø

Telefon (+45) 3532 0268

E-mail sauer@chem.ku.dk

[http sites.google.com/site/spasauer](http://sites.google.com/site/spasauer)



Wnoszę o przyznanie wyróżnienia dla pracy doktorskiej Katarzyny Jakubowskiej.

Moje powody są następujące:

- 1) Katarzyna Jakubowska napisała znakomitą rozprawę doktorską, pokazując, że doskonale opanowała przedstawianie w zwięzły sposób złożonych faktów naukowych.
- 2) Praca opiera się na czterech publikacjach, które stanowią znaczący, dobrze przyjęty wkład w jej dziedzinę badań.
- 3) Wyniki jej rozprawy zmieniają standard, według którego będą oceniane przyszłe prace w tym obszarze badań, gdyż jak pisze w ostatnim zdaniu streszczenia na stronie 111 swojej pracy:

„W przypadku cząsteczek zawierających cięższe atomy, na przykład BiH₃ i PbH₄, efekty relatywistyczne odgrywają kluczową rolę w wynikach, a przybliżanie poprawek ZPV przez wyniki nierelatywistyczne może prowadzić do większych błędów niż całkowite pominięcie poprawek ZPV”.

Z poważaniem

(Podpis)

Stephan P. A. Sauer

Niniejszym potwierdzam zgodność powyższego tłumaczenia z przedłożonym mi w dniu 17 października 2022 roku dokumentem w języku angielskim, w wersji elektronicznej.

Tłumacz przysięgły języka angielskiego

Mgr Maciej Kowasz

Nr uprawnień: TP/2604/05

Dnia: 17 października 2022 roku



Faculty of Chemistry
University of Warsaw



Assessment of the PhD thesis of **Katarzyna Jakubowska**

The thesis of Katarzyna Jakubowska is concerned with the effect of special relativity on calculations of the shielding and indirect spin-spin couplings of nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and in particular with the question whether and how relativity changes the geometry dependence of these parameters. Two major achievements of this thesis are a) the development of a program for the calculation of harmonic vibrational frequencies, cubic force constants and so-called vibrational corrections to spin-spin coupling constants at the four-component relativistic level and b) the realization that not only non-relativistic calculations of spin-spin coupling constants but also of their vibrational corrections for molecules containing atoms as heavy as Te, Sb or Sn lead to meaningless results.

The thesis is written as a monography but is based on four publications, three of which are already published. Katarzyna Jakubowska is the first author on all of these. In addition, a fifth paper was published during the PhD studies, whose results are not explicitly discussed in the thesis.

The thesis consists of 8 chapters, a summary, an bibliography and 4 appendices in total 148 pages. Chapter 1 is a short introduction to the research objectives and outline of the thesis. Chapters 2 to 6 form the first part of the thesis entitled Theory and present the theoretical background of the thesis while in chapters 7 and 8, together called Applications, the results obtained in this thesis and published in the six papers are presented.

Starting with part I – Theory, Chapter 2 (10 pages) introduces the effects of special relativity on the electronic structure of atoms and molecules. Both the physical reason for them, how they influence the shape and energy of orbitals and how this changes the chemical properties of some illustrative molecules are mentioned. The time-independent one-electron Dirac equation is then presented, which is in agreement with the rules of special relativity. The remaining sections of this chapter discuss then increasingly approximate relativistic methods for many-electron atoms or molecules: the four-component Dirac-Coulomb-Breit approach, the four-component Dirac-Coulomb approach, the two-component Pauli approach and the two-component zeroth-order regular approximation (ZORA) and finally the use of relativistic effective core potentials (ECP) in non-relativistic one-component calculations.

Chapter 3 (11 pages) introduces density functional theory (DFT), which is the method mostly employed in this thesis for calculating the electronic structure of molecules. After defining the electron density, the content of the two Hohenberg-Kohn theorems is described shortly. Afterwards the Kohn-Sham equations are presented, on which most modern DFT methods are based, followed by a

8. SEPTEMBER 2022

STEPHAN P. A. SAUER

PROFESSOR

Head of Section Physical Chemistry

Head of Studies – Chemistry

Universitetsparken 5

DK-2100 Copenhagen Ø

Phone (+45) 3532 0268

E-mail sauer@chem.ku.dk

http sites.google.com/site/spasauer

discussion of the three categories of exchange correlation functionals, which are employed in the thesis, i.e. local density approximation, generalized gradient approximation and hybrid approximation exchange-correlation functionals. The discussion of DFT is ended with a few comments on the application of DFT in the context of relativistic calculations. Chapter 3 gives also a very short introduction to Coupled Cluster theory as some Coupled Cluster methods like CCSD and CCSD(T) have been employed to produce reference values in this thesis. The general form of the many-electron Coupled Cluster wavefunction is presented and it is shortly discussed how the energy and the wavefunction parameters are obtained for methods like CCSD but not CCSD(T).

Chapter 4 (5 pages) describes how the Hamiltonian of the non-relativistic Schrödinger equation (although after quietly ad hoc introducing the electron-spin) and of the Dirac equation can be augmented in order to describe the interaction of electrons with external magnetic fields and the magnetic moments of nuclei, listing all the new terms. In addition, the chapter mentions that the terms representing the interaction with external magnetic fields are complicated by the gauge-invariance problem. The most popular approaches for dealing with this problem, gauge-including atomic orbitals (GIAO) and individual gauge for localized orbitals (IGLO) are also shortly described.

Chapter 5 (13 pages) first briefly mentions the physical basis of nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and introduces two of the parameters used to describe the spectra, i.e. the nuclear shielding tensor and the spin-spin coupling constants. It then shows, how these parameters can be related to derivatives of the electronic energy of a molecule in the presence of magnetic perturbations. Employing time-independent perturbation theory for exact states, expression for the shielding and spin-spin coupling tensors are presented for both the non-relativistic and four-component relativistic regime. However, the expression actually employed in the DFT calculations in this thesis are neither shown nor discussed. The remaining parts of this chapter is a small literature review of applications of calculations of shielding constants and indirect nuclear spin-spin coupling constants, which are mostly based on their strong geometry dependence. In addition, the changes due to relativistic effects are illustrated. The review is not intended to be in any way exhaustive but wants to illustrate the discussed concepts with some examples from the literature. In this way, the Karplus relation for the dependence of vicinal coupling constants on the dihedral angle, the Dirac model of coupling constants, the unexpected differential sensitivity, the heavy-atom-on-light-atom (HALA) and other effects are mentioned.

The theoretical and introduction part of the thesis is concluded with a chapter on the vibrational corrections to NMR parameters, chapter 6 (9 pages), which is one of the main topics of this thesis. After motivating for the necessity of including vibrational corrections in the calculation of NMR parameters, the chapter presents the most commonly employed formulas for such corrections, which are based on a perturbation theory treatment of the vibrational wavefunctions. The chapter concludes again with a small literature review, where some illustrative

DFT and correlated wavefunction calculations of vibrational corrections to spin-spin coupling constants are mentioned. One of the conclusions of this review is that relativistic calculations of vibrational corrections are very seldom and none has so far been presented at the four-component level – a situation, which the PhD project at hand intended to change.

The second part of the thesis entitled Applications reviews the results obtained during the PhD studies and published in papers #1, #2, #3 and #5.

Chapter 7 (24 pages), which presents the results of papers #3 and #5, is concerned with the geometry dependence of the calculated NMR parameters in dimers of the group 12 metals Zn, Cd and Hg (paper #3) as well as in a complex of Hg with a single water molecule (paper #5). The calculations of the NMR parameters are all carried out with the four-component Dirac-Coulomb approach. In order to analyze the nature of the relativistic effects, four-component calculations without the spin-orbit contributions and non-relativistic calculations were also carried out. The main emphasis of the discussion is on how treatment of the relativistic effects changes the geometry dependence of the NMR parameters. But in addition, the chapter also discusses how different computational protocols, varying both the relativistic treatment and the employed electronic structure theory but not the one-electron basis sets, change the form of the potential energy curves and the predicted equilibrium geometry. The first important observation made concerning the potential energy curves of the group 12 dimers (paper #3) is that DFT functionals of the B&LYP family are not able to reproduce the minimum at all – both in four-component and one-component calculations with ECPs. The PBE0 functional, on the other hand, leads to more satisfactory agreement with experimental values and results of reference four-component CCSD(T) calculations. This applies to both the four-component PBE0 and the one-component plus ECP PBE0 results. Concerning the shielding constants of the group 12 dimers (paper #3), the four-component PBE0 results presented in this chapter clearly show that it is absolutely necessary to treat the relativistic effects and to do so already for the lightest element Zn. Another interesting observation presented here is that for bond distances up to the minimum and slightly above it, both scalar relativistic and spin-orbit effects contribute significantly and have opposite signs actually, whereas for larger internuclear distances a purely scalar relativistic calculation would suffice. Phrased in a different way, the contribution from spin-orbit effects diminish with increasing internuclear distance while the scalar relativistic effects are almost constants. One might wonder what the explanation for this is. For the metal-metal coupling constants in these dimers (paper #3), the conclusions presented in this chapter with respect to the importance of relativistic effects are more or less the same as for the shielding constants with the exception of the large distance limit. The geometry dependence, however, is quite different. The coupling constants as function of the internuclear distance go first through an extremum with large negative values then change their sign and go through a second extremum before approaching zero. Concerning the Hg-water complex (paper #5) interestingly, the thesis had to conclude that neither CCSD or CCSD(T) and DFT calculations

nor four-component and one-component ECP calculations agree on what the global minimum of the complex is. This might, however, be due to a too small basis set in the CCSD(T) calculations. On the other hand, the thesis states that for the conclusions concerning the NMR parameters it does not matter whether one considers the four-component CCSD(T) or B3LYP minimum. Concerning the geometry dependence and the relativistic effects, it is shown that the shielding constants increase for all atoms on increasing the bond length. While for the lighter atoms the importance of relativistic effects, the so-called HALA effect, decreases at the same time, it is obviously constant for Hg. It is also shown that for the lighter elements at shorter distances from Hg, four-component calculations with and without spin-orbit effects lead to very different results, whereas for Hg the effect of including the spin-orbit term is much smaller than including scalar relativistic effects. In the final section of this chapter, the results of corresponding calculations of the spin-spin coupling constants are presented. Firstly, the two one-bond O-H couplings in water are discussed, where a surprising result is that for the coupling to the hydrogen closest to Hg the relativistic effects are much smaller than for the coupling to the other hydrogen. Some attempt to rationalize this behavior could have been interesting. For the couplings of Hg to all the nuclei in water, it is pointed out that relativistic effects are very important for all most all distances, for which the couplings do not vanish, but that spin-orbit effects are only important at shorter distances. In general, relativistic effects lead to more extreme values of the coupling constants. Concerning the geometry dependence, one can observe that it exhibits at least one extremum and that the couplings change at some place before converging to zero for long distances.

Chapter 8 (23 pages), finally, is concerned with the calculation of vibrational corrections to spin-spin coupling constants at the four-component level. This is may be the most important achievement of this thesis, as it has not been attempted in a consistent way previously. The chapter starts out with motivating this effort by reviewing the results of the previously published paper #6 for some $\text{HC}\equiv\text{CXH}_3$ compounds. This paper clearly showed that the derivatives of the coupling constants with respect to internal coordinates significantly differ for compounds with heavy elements between relativistic and non-relativistic calculations and that the differences appear already one row earlier in the periodic table than for the coupling constants themselves. The chapter thus discusses how the calculation of vibrational corrections has been implemented in a new standalone program, which interfaces to the Dirac program for the results of four-component relativistic calculations of both energies and coupling constants (papers #2 and #1). The major task of this program is to calculate vibrational harmonic frequencies (papers #2) and cubic force constants as numerical derivatives of the energy and numerical first and second derivatives of the coupling constants (papers #1). The next sections discuss thus how this is carried out in practice and in particular, what step lengths should be taken in these calculations. The thesis then turns to a small investigation of the influence of the choice of DFT functional (PBE0 or B3LYP) and basis set (double, triple or quadruple

zeta) on the calculated harmonic frequencies. The encouraging conclusions are that the difference between the results with the two functionals is at most 3% and that the changes due to the variation in the basis set are almost negligible. From the following discussion of calculated harmonic vibrational frequencies in XH_2 (X=O, S, Se, Te, Po), XH_3 (X=N, P, As, Sb, Bi), XH_4 (X=C, Si, Ge, Sn, Pb) molecules and $\text{HC}\equiv\text{CPbH}_3$ it becomes clear a) that relativistic effects are typically important to consider for the molecules with the two heaviest atoms in each series; b) that the changes are not larger than 10%; c) that the effect is larger for larger frequencies and finally d) that not all vibrational modes are at all influenced by relativistic corrections. Furthermore, it is concluded that the agreement with experimental fundamental frequencies is as good as can be expected from harmonic frequencies. These are important results as the present work is one of the first to calculate vibrational frequencies of many-atom molecules at the four-component level. Turning now to the spin-spin coupling constants, both one-bond X-H and geminal H-H couplings, it is shown that the relativistic effects are again important for the molecules with the two heaviest atoms in each series. In the case of the geminal couplings, the HALA effect apparently increases on going to the right in the periodic table, so that the change amounts to 146% for PbH_4 . For the X-H one-bond couplings the relativistic contributions typically lead to a change in order of magnitude of the couplings or even a change in sign, meaning that non-relativistic calculations are completely meaningless for these couplings. The equivalent comparison of the effect of relativity on the first and second derivatives of the coupling constants with respect to normal coordinates shows interestingly that differences already appear for lighter elements, i.e. for Se. (as a side comment the non-relativistic values of the second derivatives of $1J_{\text{XH}}$ for H_2Se are probably a type error as they are identical to the values of the first derivative.) Finally, the zero-point vibrational corrections themselves are discussed. It is stated that differences between relativistic and non-relativistic calculations for the one-bond couplings appear for lighter elements as observed for the coupling constants themselves. But, the significant changes are again observed for the molecules with the two heaviest atoms in each series. In most cases, the relativistic vibrational corrections are larger with the exceptions of a minimal difference for SiH_4 and then large reductions for SbH_3 and PbH_4 . For the geminal couplings, a similar conclusion is being drawn although it is quite rightly noted that the geminal couplings and their vibrational corrections are much smaller than the one-bond couplings and thus the changes due to relativity as well. In the final section of this chapter before summarizing calculations of the coupling constants and their vibrational corrections in $\text{HC}\equiv\text{CPbH}_3$ are discussed. Relativistic effects appear to influence all couplings and their vibrational corrections, but clearly the largest effects are observed for couplings involving atoms directly bound to Pb.

The final chapter 9 (3 pages) summarizes the main results of the thesis and the four papers on which it is based.

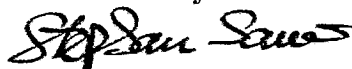
The introduction and theory part of the thesis is well structured and well written. It introduces in a clear way most of the concepts and methods employed in the

thesis without going into too much detail. The only critique that one could express is that it might have been more relevant to present more detailed DFT expressions for the spin-spin coupling constants and shielding constants at the four-component level than the standard perturbation theory expressions, which are anyway only valid for exact wavefunctions. The applications part, summarizing the four papers, is equally well structured and written. Maybe one could have added some attempts to rationalize the different importance of relativistic effects on the various NMR parameters in terms of some physical mechanisms, e.g. why spin-orbit effects are more important at short distances to name one.

The importance of this thesis lies certainly in emphasizing that the importance of relativistic effects on properties involving lighter atoms bound to a heavy atom strongly depends on the geometry of molecules, i.e. the importance changes on changing the bond lengths to the heavy atom. This logically leads to the conclusion, as shown in the thesis, that vibrational corrections to molecular properties also will strongly be influenced by relativistic effects and should therefore be carried out at the four-component level. Consequently, the development of a program to obtain such corrections at the four-component level is a major step forwards.

Summarizing, Katarzyna Jakubowska has made significant contributions to the field of NMR calculations and has written a PhD thesis of high international quality. I recommend that her thesis be admitted to a public defense. Furthermore, I consider her PhD thesis to merit distinction.

Yours sincerely



Stephan P. A. Sauer

Faculty of Chemistry
University of Warsaw



Motion for awarding a distinction for the PhD thesis of **Katarzyna Jakubowska**

I motion to award a distinction for the doctoral thesis of Katarzyna Jakubowska.

My reasons for this are the following:

- 1) Katarzyna Jakubowska has written an excellent thesis, showing that she excellently masters to present complex scientific facts in a concise manner.
- 2) The thesis is based on four publications, which represent significant, well-received contributions to her field of research.
- 3) The findings of her thesis change the standard by which future work within this field of research will be judged, because as she writes in the last sentence of her summary on page 111 of her thesis:

“In the case of molecules containing heavier atoms, for instance BiH₃ and PbH₄, relativistic effects play a crucial role on the results and approximating ZPV corrections by the non-relativistic results may lead to larger errors than omitting ZPV corrections altogether.”

Yours sincerely

Stephan P. A. Sauer

8. SEPTEMBER 2022

STEPHAN P. A. SAUER

PROFESSOR

Head of Section Physical Chemistry

Head of Studies – Chemistry

Universitetsparken 5

DK-2100 Copenhagen Ø

Phone (+45) 3532 0268

E-mail sauer@chem.ku.dk

http sites.google.com/site/spasauer