



Dr hab. inż. Robert Zalesny, prof. uczelni  
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska  
Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska  
E-mail: robert.zalesny@pwr.edu.pl

Wrocław, 04.12.2022

**Recenzja rozprawy doktorskiej:**

**“Parametry NMR: wpływ geometrii molekularnej a efekty relatywistyczne”**

**Autor:**

**Mgr Katarzyna Jakubowska**

**Promotor:**

**Prof. dr hab. Magdalena Pecul-Kudelska**

Rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Jakubowskiej (w dalszej części recenzji zwanej Autorką) poświęcona jest komputerowym symulacjom strukturalnych i magnetycznych właściwości układów molekularnych z użyciem szerokiej palety obliczeniowych metod chemii kwantowej. Tematyka rozprawy dotyczy relacji *“struktura molekuł—właściwości magnetyczne”*, które są przedmiotem aktualnie prowadzonych badań w renomowanych światowych laboratoriach. Warto w tym kontekście nadmienić, że obliczeniowe metody chemii kwantowej stanowią cenne wsparcie w interpretacji widm magnetycznego rezonansu jądrowego i są powszechnie używane w tym obszarze badawczym. Jako przykład można podać pracę prof. Krzysztofa Wolińskiego i wsp. z 1990 r., prezentującą wydajną implementację metody wykorzystującej orbitale atomowe niezależne od cechowania, która cytowana była ponad 5800 razy. Aby w pełni skorzystać z możliwości jakie oferują symulacje komputerowe z zasad pierwszych, wymagane jest opracowanie wiarygodnych protokołów obliczeniowych, tj. przeprowadzenie krytycznej analizy stosowanych przybliżeń, i również ten aspekt analizowany jest w rozprawie Autorki. Badania, których wyniki zostały zebrane w rozprawie doktorskiej, dotyczą trzech zasadniczych wątków:

- (a) Zależności właściwości magnetycznych (stałych sprzężenia spinowo-spinowego i stałych ekranowania) od parametrów strukturalnych;
- (b) Wpływu efektów relatywistycznych na właściwości magnetyczne;
- (c) Analizy wkładów oscylacyjnych do stałych sprzężenia spinowo-spinowego.

Podsumowując to krótkie wprowadzenie w zagadnienia poruszane w rozprawie należy podkreślić, że wybór tematyki badawczej jest bardzo dobrze umotywowany.

W skład rozprawy wchodzi 9 rozdziałów, podzielonych na dwie główne części: “Theory” (**Część I**) i “Applications” (**Część II**). **Część I (Rozdziały 2-6, łącznie 52 strony)** zawiera opis teorii i metod obliczeniowych wykorzystanych w badaniach przedstawionych w **Części II** rozprawy. W **Rozdziale 3**. Autorka prezentuje metody chemii kwantowej wykorzystane w pracy: wprowadzenie do relatywistycznej chemii kwantowej, teorię funkcjonału gęstości w sformułowaniu zaproponowanym przez Kohna i Shama, oraz podstawy teorii sprzężonych klastrów. W dalszej kolejności omówione są właściwości magnetyczne ze szczególnym uwzględnieniem metod pozwalających na obliczenia stałych ekranowania i stałych sprzężenia spinowo-spinowego. Autorka prezentuje ponadto przydatność obliczeń właściwości magnetycznych w



badaniach strukturalnych. Ostatni z rozdziałów w **Części I** zawiera opis teorii i metod obliczeniowych służących do wyznaczania poprawek oscylacyjnych do właściwości magnetycznych. W mojej ocenie **Część I** jest dobrze zbalansowana pod względem opisu metod obliczeniowych i w wystarczającym stopniu wprowadza czytelnika w zagadnienia omawiane w dalszej części rozprawy. Pomimo tego, że Autorka przygotowała **Część I** rozprawy bardzo rzetelnie, wkraść się tamże kilka nieścisłości:

- (1) str. 17: “*The biggest advantage of the DFT method is its low cost in comparison to post-Hartree-Fock correlation methods based on multi-determinant expansion*”. Z jakiego powodu pominięto metody jednowyznacznikowe? Porównanie metody jednowyznacznikowej, jaką jest metoda Kohna i Shama, z metodami wielowyznacznikowymi nie wydaje się być miarodajne.
- (2) str. 22: “*The formal scaling behaviour of DFT is no worse than  $N^3$  where  $N$  is the number of basis functions. This is far better than post-Hartree-Fock methods based on many-determinant expansion*”. A co z funkcjonalami hybrydowymi i podwójnie hybrydowymi?
- (3) str. 24: “*in CC method, firstly, a special Slater determinant - the reference determinant (often called the vacuum state) needs to be introduced*”. Jaka jest różnica pomiędzy wyznacznikiem Slatera a specjalnym wyznacznikiem Slatera?
- (4) str. 27: “*Moreover, since the coupled cluster method in nonvariational, its implementation may bring a number of difficulties*” [pis. oryg.]. Należy nadmienić, że istnieją wariacyjne sformułowania metody sprzężonych klasterów.
- (5) str. 47: W tabeli 5.1 wystarczyłoby pokazać część izotropową tensora sprzężenia spinowo-spinowego, jako że w rozprawie brak informacji o ułożeniu badanych cząsteczek w kartezjańskim układzie współrzędnych (podano je natomiast w poz. lit. [71]).
- (6) str. 52: “ $\omega_K$  is the mass-weighted harmonic frequency for the  $K$ 'th normal mode”. Z jakiego powodu harmoniczne częstości drgań są mnożone przez masy (jednostki przeczą temu stwierdzeniu)? Ponadto z formalizmu opisanego w poz. lit. [89] wynika, że jej autorzy stosują jedynie powszechnie przyjętą praktykę mnożenia przez masy współrzędnych jądrowych.

**Część II** rozprawy (**Rozdziały 7. i 8.**, łącznie 48 stron) zawiera dyskusję wyników uzyskanych przez Autorkę. W **Rozdziale 7.** omówiono zależność stałych ekranowania i stałych sprzężenia spinowo-spinowego od parametrów geometrycznych dla kompleksu złożonego z cząsteczki wody i atomu rtęci oraz dla dimerów cynku, kadmu oraz rtęci. W celu przeanalizowania topologii krzywych energii potencjalnej i zależności właściwości magnetycznych od wybranych parametrów geometrycznych, Autorka wykorzystwała szeroką paletę metod obliczeniowych (kilka funkcjonałów korelacyjno-wymiennych w obrębie teorii funkcjonału gęstości oraz metodę sprzężonych klasterów). W obliczeniach o których mowa zostały również uwzględnione efekty relatywistyczne. W szczególności Autorka zaobserwowała ich istotny wpływ na obliczenia właściwości magnetycznych, również w przypadku dimeru cynku. W moim przekonaniu jest to najważniejsza obserwacja przedstawiona w **Rozdziale 7.** Autorka uwypukliła również szereg innych wniosków, których można było oczekiwać, np. stosunkowo niewielki efekt poprawek relatywistycznych na wartości stałych



sprężenia spinowo-spinowego lekkich atomów w kompleksie cząsteczki wody z atomem rtęci. Niemniej jednak żmudna analiza danych numerycznych pozwoliła na ich ilościową charakterystykę. W tym miejscu chciałbym podkreślić, że Autorka we właściwej perspektywie przedstawiła część wyników o mniej nowatorskim charakterze podkreślając, że są one zgodne z przewidywaniami. **Rozdział 7.** został przygotowany bardzo starannie, a wnioski zostały sformułowane adekwatnie do przedstawionych wyników. Pozwolę sobie zwrócić uwagę jedynie na kilka aspektów związanych z metodologią obliczeń:

- (7) str. 61: *“since it has a closed-shell structure, mercury atom should be tractable by single-reference methods”*. To dosyć ogólne stwierdzenie; uzyskanie dokładnych rezultatów (energia, właściwości) dla zamkniętopowłokowych układów będzie uzależnione od wielu czynników w przypadku metod jednowyznacznikowych.
- (8) str. 64-68: Trzy z wykorzystanych w obliczeniach funkcjonałów korelacyjno-wymiennych, tj. BLYP, B3LYP i BHLYP, przewidują brak minimum na krzywych energii potencjalnej dla  $\text{Zn}_2$ ,  $\text{Cd}_2$  i  $\text{Hg}_2$ . Czy Autorka wykonała obliczenia testowe z wykorzystaniem empirycznej poprawki na oddziaływania dyspersyjne (np. w oparciu o jeden z wariantów zaproponowanych przez Grimme i wsp.)? Jeśli tak, jaki miało to wpływ na topologię krzywych energii potencjalnej?
- (9) str. 76: Prowadząc dyskusję wyników Autorka wspomina o roli oddziaływań dyspersyjnych w przypadku kompleksu złożonego z cząsteczki wody i atomu helu (poz. lit. [151]). W tym kontekście rodzi się pytanie dlaczego w badaniach strukturalnych kompleksu cząsteczki wody z atomem rtęci wykorzystany został funkcjonał B3LYP, który charakteryzuje się znaczącymi błędami w opisie stabilności kompleksów stabilizowanych oddziaływaniami dyspersyjnymi?
- (10) str. 76: *“As far as the correction for dispersive interactions for the DFT method is concerned, introduction of CAM-B3LYP”*. Funkcjonał CAM-B3LYP wykorzystuje podział Ewalda operatora  $r_{12}^{-1}$  i pozwala na uwzględnienie zmiennych proporcji różnych typów energii wymiennej w funkcji odległości. Nie jest jasne co Autorka miała na myśli pisząc, że jest to poprawka na oddziaływania dyspersyjne.
- (11) str. 77: Wartości energii względnej podniosłyby czytelność rysunku 7.6.
- (12) str. 78: Niektóre z przedstawionych krzywych energii potencjalnej uwiadamiają nieregularności w okolicy odległości 4.5 Å – czy Autorka dokonała wnikliwszej analizy dla tego obszaru odległości międzyatomowych?

**Rozdział 8.** stanowi drugą część dyskusji wyników uzyskanych przez Autorkę i dotyczy obliczeń wkładów oscylacyjnych do stałych sprężenia spinowo-spinowego w ujęciu relatywistycznym. W celu przeprowadzenia analizy Autorka opracowała oprogramowanie zintegrowane z zewnętrznym pakietem umożliwiającym wykonywanie obliczeń w oparciu czterokomponentowy hamiltonian Diraca-Coulomba. Metodologia obliczeń zarówno harmonicznego częstości drgań jak i poprawek oscylacyjnych do stałych sprężenia spinowo-spinowego nie jest nowa a Autorka z należytą starannością opisała formalizm oraz źródła na których oparła opracowane oprogramowanie. Nakład pracy programistycznej Autorki pozwolił na uzyskanie kilku wniosków o znaczącej wartości poznawczej, które dotyczą nie tylko struktury oscylacyjnej badanych



układów, ale również wkładów oscylacyjnych do stałych sprzężenia spinowo-spinowego dla kilkunastu wodorków oraz acetylenku ołowiu. W przypadku wodorków metali ciężkich Autorka zaobserwowała istotną rolę efektów relatywistycznych w przewidywaniach struktury oscylacyjnej. W przypadku acetylenku ołowiu efekty relatywistyczne miały znaczący wpływ na harmoniczne częstości drgań, które odpowiadały drganiom normalnym ze znaczącymi amplitudami wychyleń atomu ołowiu. Szczególnie cenne są wyniki obliczeń wkładów oscylacyjnych do stałych sprzężenia spinowo-spinowego. Jednym z podejść uwzględniania poprawek oscylacyjnych jest ich wyznaczenie w ujęciu nierelatywistycznym i dodanie do stałych sprzężenia spinowo-spinowego obliczonych za pomocą hamiltonianów relatywistycznych. Rezultaty uzyskane przez Autorkę dowiodły, że jest to podejście o dużej zawodności i w mojej ocenie jest to najważniejszy wniosek o charakterze metodologicznym sformułowany w **Rozdziale 8**. Pomimo mojej wysoce pozytywnej oceny wyników omówionych przez Autorkę w **Rozdziale 8**, mam kilka pytań i komentarzy:

- (13) str. 85: *“With the increase of the atomic number of the X atom the value of the ZPV correction increased”*. Czy opisywany efekt można głównie stowarzyszyć ze spadkiem wartości harmonicznych częstości drgań przy wzroście masy atomu X (por. równ. 6.13)?
- (14) str. 85: *“This is strong evidence that the ZPV corrections calculated at the nonrelativistic level are not necessarily reliable when the system under investigation involves a heavy atom. That is why, in order to achieve better accuracy of spin-spin coupling calculations for molecules containing heavy atoms vibrational corrections need to be taken into account at relativistic level of theory”*. To ostatnie stwierdzenie znaleźć można w sekcji “Motivation” i stanowi raczej podsumowanie niż motywację do podjęcia badań opisanych w dalszej części rozdziału.
- (15) str. 88: W paragrafie 8.2.1 brak informacji czy Autorka podczas obliczeń struktury oscylacyjnej cząsteczek w opracowanym oprogramowaniu wykonywała separację wibracyjnych stopni swobody od translacji i rotacji (por. warunki Eckarta-Sayvetza).
- (16) str. 90: Czy Autorka podjęła próbę wykorzystania metod pozwalających na kontrolę stabilności różniczkowania numerycznego (np. ekstrapolację Richardsona)?
- (17) str. 91: *“the convergence threshold for the error vector was set to be  $10^{-10}$ ”*. Nie jest jasne czemu odpowiada podana wartość kryterium zbieżności (wartość średnia, maksymalna?). Na stronie 92. brak podobnej informacji dot. kryterium zbieżności gradientu energii.
- (18) str. 102: *“The only exception is the ZPV correction to  $^1J_{\text{TeH}}$ , for which the result obtained with DALTON is unphysically large, suggesting a problem with this calculation”*. Czy Autorka użyła domyślnej wartości kroku w procedurze różniczkowania numerycznego w programie DALTON czy wykonała głębszą analizę? Ponadto czy Autorka używała identycznych wartości kroku w obliczeniach programem DALTON i w oparciu o autorskie oprogramowanie?
- (19) str. 103: Równanie 6.13 pozwala na dekompozycję wkładu harmonicznego do stałych sprzężenia spinowo-spinowego na udziały pochodzące od drgań normalnych (sumaryczny efekt częstości drgań i pochodnych po współrzędnych jądrowych). Analiza oparta na takiej dekompozycji byłaby przydatna



w kolejnych pracach Autorki, jako że pozwala na ocenę które drgania normalne mają dominujące przyczynki. W podobnym duchu można przeprowadzić dekompozycję części anharmonicznej po separacji na człon pochodzący od indywidualnych modów ( $K = L$ ) i człon opisujący ich sprzężanie ( $K \neq L$ ).

Ocena wyników przedstawionych przez Autorkę w **Części II** rozprawy zostanie zakończona kilkoma ogólnymi uwagami dotyczącymi metodologii obliczeń. Autorka używa kolokacji: “PBE0 family”, “B3LYP family”, itp. W rozprawie pojęcie wspomnianych *rodzin* funkcjonałów nie zostało precyzyjnie zdefiniowane i można jedynie domyślać się jak Autorka te terminy rozumie. W literaturze przedmiotu istnieje bardzo poręczna konstrukcja pojęciowa “*drabiny Jakubowej*” wprowadzona przez Johna Perdew, która hierarchizuje przybliżenia funkcjonału korelacyjno-wymennego. Podług niej obydwie wspomniane wyżej funkcjonały znajdują się na tym samym szczeblu “*drabiny Jakubowej*”. Mając na uwadze praktyczne obliczenia właściwości magnetycznych z wykorzystaniem czterekomponentowych relatywistycznych hamiltonianów, byłoby niezwykle pożądane wykonanie nieco bardziej systematycznej oceny przydatności szerokiej palety przybliżeń funkcjonału korelacyjno-wymennego w obrębie teorii funkcjonału gęstości. Ponadto należy zwrócić uwagę na brak informacji o technicznych aspektach obliczeń przeprowadzonych metodą Kohna i Shama, tj. Autorka nie precyzuje jakie kwadratury zostały użyte w procedurach całkowania numerycznego, choć mają one istotny wpływ na stabilność numeryczną wyznaczanych w dalszej kolejności pochodnych energii i właściwości po współrzędnych jąder.

## Dostrzeżone błędy literowe i fleksyjne

- str. 8: *weaker attracted*
- str. 9: *yellow color gold*
- str. 9: *cristallizing*
- str. 14: ZORA acronym already defined on page 12
- str. 16: *coused*
- str. 16: *fit procedures*
- str. 27: *method in nonvariational*
- str. 36: *where  $m_A$  is ... of nucleus  $K$*
- str. 38: *energy can be expanded in the magnetic induction*
- str. 45: *is was more sensitive*
- str. 57: *this approach has been to be successful*
- str. 75: *some some*
- str. 76: *hipersurface*
- str. 87:  $s^{-1-1}$
- str. 102: *calculation..*
- str. 107: *demonstarte*

W podsumowaniu omówienia całości badań własnych chciałbym podkreślić, że Autorka uzyskała szereg nowych i oryginalnych rezultatów o dużej wartości poznawczej, które zostały opublikowane w periodykach o obiegu międzynarodowym poświęconych chemii fizycznej i teoretycznej. Ponadto badania Autorki przyczyniły się do oceny stosowanych powszechnie przybliżeń i stąd mają również znaczącą wartość w zakresie



metodologii symulacji komputerowych z zasad pierwszych. Opracowanie i gruntowne testy oprogramowania do obliczeń struktury oscylacyjnej i poprawek oscylacyjnych do stałych sprzężenia spinowo-spinowego pokazują dobre przygotowanie Autorki do pracy w obszarze chemii teoretycznej i obliczeniowej. Mając powyższe na uwadze stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Jakubowskiej, przygotowana pod opieką Pani prof. Magdaleny Pecul-Kudelskiej, stanowi oryginalny wkład w rozwój dyscypliny  *nauki chemiczne* i potwierdza predyspozycje Autorki do prowadzenia samodzielnych badań w tym obszarze. Tym samym przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska spełnia wymagania  *Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789z późn. zm.)* i wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Jakubowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.