

Warszawa, 04.01.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani Anny Spyszkiewicz
pt.: „Dokładne wyznaczanie własności atomu helu i cząsteczki wodoru z
wykorzystaniem funkcji jawnie skorelowanych”

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani Anny Spyszkiewicz została wykonana pod kierunkiem dr. hab. Mariusza Puchalskiego, prof. UAM, na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Praca przygotowana jest w języku polskim (streszczenie również po angielsku) i ma formę monografii. Taka klasyczna forma rozprawy jest wg mnie adekwatna i pozwala podążać za rozumowaniem i wyprowadzeniami formuł. Zgodnie z informacją zawartą w pracy, część wyników przedstawionych w rozprawie została już opublikowana w prestiżowych czasopismach o zasięgu międzynarodowym:

1. M. Puchalski, J. Komasa, A. Spyszkiewicz, K. Pachucki *Dissociation energy of molecular hydrogen isotopologues*. *Physical Review A* **2019**, 100, 020503(R).
2. D. Wehrli, A. Spyszkiewicz-Kaczmarek, M. Puchalski, K. Pachucki *QED Effect on the Nuclear Magnetic Shielding of ^3He* . *Physical Review Letters* **2021**, 127, 263001
3. M. Puchalski, J. Komasa, A. Spyszkiewicz, K. Pachucki, *Nuclear magnetic shielding in HD and HT*. *Physical Review A* **2022**, 105, 042802.

Integralną częścią pracy doktorskiej są dwa dodatki (A i B) w których przedstawiono kompletne formuły dotyczące stałych ekranowania, regularyzacji operatorów oraz tabele z energiami nierelatywistycznymi dla molekuly wodoru obliczone z użyciem funkcji falowych spełniających warunek ostrza korelacyjnego.

Bibliografia zawiera 95 pozycji a dobór cytowanych prac oceniam na bardzo dobry. Lektura pracy wskazuje, że doktorantka zna literaturę przedmiotu i doskonale się w niej porusza wykorzystując wcześniejsze prace jako punkt wyjścia do samodzielnej pracy badawczej. Za drobny mankament uznaję pozycję 54 w spisie literatury – cytowana praca magisterska nie jest

dostępna online a wydaje się istotna ze względu na poruszaną problematykę. Jak sama doktorantka wskazuje w rozdziale 2.1.3, *ogólną postać operatorów wchodzących w skład poprawki QED $\sigma^{(5)}$ do stałej ekranowania wyprowadził w ramach swojej pracy dyplomowej Dominik Wehrli [54]*. Przedstawione dalej formuły, w szczególności 2.1.56 do 2.1.62, są podane w pracy D. Wehrli, M. Puchalski, K. Pachucki, Phys. Rev. A **2022**, 105, 032808, stąd pewnie cytowanie tej pozycji byłoby bardziej adekwatne.

Przedmiot badań, najważniejsze wyniki i ich znaczenie

Praca doktorska mgr Spyszkiewicz skupiła się na bardzo dokładnym wyznaczeniu wybranych parametrów dla małych układów tj. atom helu-3 czy cząsteczek H₂, HD i HT. W pierwszym przypadku doktorantka pokazała efektywny sposób obliczenia wiodącej poprawki QED $\sigma^{(5)}$ do stałej ekranowania ³He. Uwzględnienie wyników doktorantki pozwoliło na obliczenie stałej przesłaniania σ dla helu-3 z największą aktualnie osiągalną dokładnością. W przypadku izotopologów cząsteczki wodoru, mgr Spyszkiewicz otrzymała w pełni nieadiabatyczne (ang. *direct nonadiabatic approach*, DNA) energie dysocjacji HD i HT w stanie podstawowym ($J=0, v=0$) z uwzględnieniem poprawki relatywistycznej i wiodącej poprawki QED. Pozwoliło to ponownie na otrzymanie najdokładniejszych wyników dostępnych w literaturze. Dla cząsteczek H₂ oraz HD przedstawione zostały również wyniki obliczeń DNA z poprawką relatywistyczną dla stanów o całkowitym momencie pędu $J=1,2$ i liczbie wibracyjnej $v=0,1,2$. Dodatkowo, z użyciem nierelatywistycznych funkcji falowych obliczyła dla cząsteczek H₂, HD i HT wiodący wkład do stałych ekranowania oraz momentów magnetycznych deuteronu i trytonu.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że obliczona przez doktorantkę w 2019 roku energia dysocjacji cząsteczki HD, 36 405.782 477(26) cm⁻¹ (Puchalski et al., PRA **2019**, 100, 020503(R)), różni się od ówczesnej najdokładniejszej wartości eksperymentalnej 36 405.783 66(36) cm⁻¹ (Sprecher et al., JPC **2010**, 133, 111102) zdecydowanie bardziej niż analogiczne wyniki dla H₂ czy D₂. Stanowiło to wyzwanie eksperymentalne zakończone udokładnieniem wartości eksperymentalnej do 36 405.782 53(7) cm⁻¹ (Hölsch et al. PRA **2023**, 108, 022811). Pierwsze wskazanie na potrzebę weryfikacji wartości eksperymentalnej pojawiło się już we wcześniejszej pracy doktorantki (Puchalski et al., PRL **2018**, 121, 073001), w której nie uwzględniono jednak

poprawki QED. Bez wątplenia mgr Spyszkiewicz już wtedy dołączyła do czołówki peletonu w pasjonującym wyścigu o dokładność pomiędzy teorią a eksperymentem.

Stała ekranowania helu-3, $\sigma = 59.967\ 029(23)$ ppm, otrzymana jako efekt obliczeń doktorantki jest aktualnie najdokładniejszą dostępną wartością w literaturze. Zgodnie z rekomendacją IUPAC z 2001 roku i powtórzoną w 2008, hel-3 jest kandydatem do bycia wzorcem absolutnym w spektroskopii NMR. Stąd sędzę, że przedstawione wyniki będą miały szerokie zastosowanie w badaniach fundamentalnych, np. w wysoce dokładnych pomiarach momentów magnetycznych jąder. Warto tutaj zaznaczyć, że uzyskane w pracy momenty magnetyczne deuteronu i trytonu są w doskonałej zgodności z danymi eksperymentalnymi pomimo zastosowanych przybliżeń tj. zastosowanie NAPT (ang. *nonadiabatic perturbation theory*) zamiast DNA w obliczeniach dla stanów rotacyjnie wzbudzonych HD i HT.

Osiągnięcie tak spektakularnych dokładności w obliczeniach nie byłoby możliwe bez rozwoju odpowiednich technik obliczeniowych. W pracy doktorskiej znalazłem kilka takich przykładów chociaż nie zawsze było mi łatwo zidentyfikować, które techniki są już zaimplementowane, a które zostały opracowane i zaimplementowane przez doktorantkę. W mojej ocenie na szczególne wyróżnienie zasługuje zregulowanie operatorów opisanych w rozdziale 2.2.2, użycie funkcji bazy spełniających warunek ostrza korelacyjnego do obliczeń jednego z operatorów oraz opracowanie i implementacja algorytmów do efektywnego generowania i redukcji elementów bazy funkcji falowej.

Uwagi i pytania

W mojej ocenie rozprawa jest przygotowana starannie, nie znalazłem żadnych istotnych błędów. Nie do końca rozumiem powód powtórzenia całego zestawu równań dot. poprawki $\sigma^{(5)}$ na stronie 56; jest to powtórzenie ze strony 27. W pracy wielokrotnie używany jest skrót naJC bez wyjaśnienia – domyślam się, że chodzi o nieadiabatyczną funkcję Jamesa-Coolidge'a. Być może dobrą praktyką byłoby umieszczenie podsumowania użytych skrótów.

W opisie algorytmu w rozdziale 3.2.5 dot. optymalizacji funkcji falowej doktorantka wspomina w punkcie (4) o nadawaniu priorytetu pewnym elementom bazy. Jest to ciekawy aspekt praktyczny i warto byłoby go szerzej opisać.

W rozdziale 4.2.2 doktorantka słusznie zauważa, że zbieżność wartości oczekiwanych

obliczanych operatorów nie zawsze jest monotoniczna. Z czego to wynika? Prezentowane w dalszych rozdziałach wartości numeryczne energii zachowują się już w sposób oczekiwany, pozwalający na ekstrapolację. Na marginesie, warto byłoby chociaż krótko opisać, jak wartości były ekstrapolowane do limitu bazy nieskończonej.

Wyniki numeryczne w pracy (rozdziały 4 i 5) zostały niewątpliwie uzyskane przez doktorantkę. Pewną trudność sprawia wskazanie elementów rozwiniętych czy zaproponowanych przez autorkę w rozdziałach 2 i 3, szczególnie, że wyniki zawarte w rozprawie zostały już częściowo opublikowane w wieloautorskich publikacjach. Dobrym miejscem na wyróżnienie swojego wkładu mógłby być rozdział *Struktura pracy* lub *Podsumowanie*.

Podsumowanie

Przedstawione pytania i wątpliwości nie umniejszają w żadnym stopniu wartości naukowej przedstawionej dysertacji naukowej. Lektura rozprawy mgr Spyszkiewicz jednoznacznie wskazuje, że autorka świetnie orientuje się w problematyce dokładnych obliczeń kwantowochemicznych. Praca z uznanymi naukowcami, w tym z promotorem, pozwoliła jej nie tylko włączyć się w relatywnie trudne badania nad rozwojem metod na pograniczu fizyki i chemii ale także osiągnąć bez wątpienia sukces jakim jest stymulacja nowych eksperymentów pozwalających sprawdzać rozwijane teorie i *vice versa*. Otrzymane przez doktorantkę energie dysocjacji izotopologów cząsteczki wodoru czy stała ekranowania helu-3 wyznaczają aktualnie granice dokładności obliczeń dla tych układów. Jestem przekonany, że techniki obliczeniowe rozwinięte przez doktorantkę i zespół, w którym pracuje, pozwolą w przyszłości jeszcze bardziej przesunąć tę granicę.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Anny Spyszkiewicz stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i spełnia wszystkie ustawowe oraz zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Wnoszę o dopuszczenie mgr Anny Spyszkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

