



Wrocław 27.12.2023 r.

prof. dr hab. Robert Wieczorek

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski

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

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Anny Spyszkiewicz została wykonana pod opieką promotora dra hab. Mariusza Puchalskiego prof. Uniwersytetu Adama Mickiewicza (UAM) w Zakładzie Chemii Kwantowej Wydziału Chemii UAM. Od dawna nie czytałem tak precyzyjnie napisanej dysertacji, która na pierwszy rzut oka wydaje się być ascetyczną w treści (80 stron bez dodatków), jednak została skonstruowana według wielce smakowitego paradygmatu – wszystko co potrzebne, nic co nadmiarowe.

Wstęp pracy obejmuje uzasadnienie podjętych badań oraz założenia przybliżeń i metod zastosowanych do otrzymania wyników. Trudno nie zgodzić się z przedstawioną tu diagnozą Autorki dotyczącej szeroko stosowanych metod obliczeniowych cyt. „Współczesne metody chemii obliczeniowej, jak te oparte na teorii funkcjonałów gęstości czy wyznacznikach Slatera, znalazły zastosowanie nie tylko w badaniach podstawowych, ale również w przemyśle. Modelowanie enzymów, leków, polimerów, baterii, półprzewodników - to tylko niektóre obszary, w których chemia obliczeniowa jest coraz częściej czynnikiem umożliwiającym innowacje. Jednakże, ze względu na ograniczenia wynikające ze stosowanych przybliżeń w metodach obliczeniowych, wyniki teoretyczne są otrzymywane przeważnie z dokładnością znacznie mniejszą od tej odpowiadającej precyzyjnym eksperymentom spektroskopowym.”. Przedstawione w dysertacji obliczenia Autorka wykonała w podejściu w pełni nieadiabatycznym, którego istotą jest jednakowe traktowanie jąder i elektronów na poziomie hamiltonianu i numerycznej funkcji falowej.



Chciałbym z przyjemnością zaznaczyć, że większość przedstawionych w dysertacji wyników została opublikowana w doskonałych periodykach:

1. „Dissociation energy of molecular hydrogen isotopologues”

Mariusz Puchalski, Jacek Komasa, Anna Spyszkiewicz, and Krzysztof Pachucki

Phys. Rev. A 100, 020503(R) – Published 30 August 2019

2. QED Effect on the Nuclear Magnetic Shielding of  $^3\text{He}$

Dominik Wehrli, Anna Spyszkiewicz-Kaczmarek, Mariusz Puchalski, and Krzysztof Pachucki

Phys. Rev. Lett. 127, 263001 – Published 20 December 2021

3. Nuclear magnetic shielding in HD and HT

Mariusz Puchalski, Jacek Komasa, Anna Spyszkiewicz, and Krzysztof Pachucki

Phys. Rev. A 105, 042802 – Published 5 April 2022

Drugi rozdział zawiera podstawy teoretyczne oparte na teorii NRQED dotyczące zagadnień badawczych, których dotyczy dysertacja. Powstał on w oparciu o publikacje dotyczące atomów i cząsteczek znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym. Przedstawione zostały wyrażenia przedstawiające wiodący wkład do stałej ekranowania, oraz poprawki: relatywistyczną, QED i skończonej masy jądra. Autorka omawia regularyzację części operatorów obecnych w hamiltonianie Breita-Pauliego.

Rozdział trzeci to zagadnienia dotyczące konstrukcji jak i optymalizacji funkcji falowej dla atomu helu i cząsteczki wodoru. Autorka omawia tu funkcje reprezentujące stany wzbudzone rotacyjnie. Dla cząsteczki wodoru Autorka przedstawiła formuły oraz rekurencje dla całek umożliwiające wyznaczenie elementów macierzowych. Ponadto przedstawia w nim rozwiązania pozwalające na efektywną optymalizację współczynników liniowych oraz nieliniowych, metody wykorzystywane do dekompozycji macierzy otrzymywanych w trakcie rozwiązywania równania



własnego, ale także opracowane i zaimplementowane rozwiązania umożliwiające usuwanie oraz generowanie elementów bazy funkcji falowej.

W rozdziale czwartym przedstawione są wyniki obliczeń wartości średnich wykorzystanych w pracy operatorów. Dla każdego z badanych układów przedstawione są wyniki energii nierelatywistycznej. W przypadku atomu helu zostały pokazane wkłady poszczególnych składowych poprawki QED do stałej ekranowania. Dla cząsteczki wodoru oprócz wartości średnich operatorów tworzących wiodący rząd stałej ekranowania, przedstawione zostały wyniki operatorów relatywistycznych. Autorka przedstawiła sposoby obliczania wartości średnich operatorów wyższych rzędów.

Rozdział piąty zawiera wyniki obliczeń, które zostały zestawione z wynikami literaturowymi. Omówiono tu również potencjalne zastosowania otrzymanych wyników - stałych ekranowania dla  $^3\text{He}$ , HD, HT oraz  $\text{H}_2$ , nieadiabatywnych poprawek relatywistycznych dla stanów wzbudzonych rowibracyjnie ( $\text{H}_2$  i HD) oraz nieadiabatywnych poprawki QED dla HD i HT w stanie podstawowym.

Potencjalnych zastosowań swoich wyników Autorka dopatruje się możliwości wykorzystania przedstawionych wartości stałych przesłania do ustalenia nowych standardów w spektroskopii NMR. W szczególności stałej ekranowania dla  $^3\text{He}$ , który zgodnie z rekomendacją IUPAC jest uniwersalnym wzorcem NMR. Tę nadzieję wykorzystania wyników podzielam i ja dopatrując się w niej chyba najważniejszego osiągnięcia dla świata nauki pośród innych, ważnych prezentowanych w niniejszej dysertacji np. możliwości stworzenia bezwzględnej skali przesunięć chemicznych w spektroskopii NMR protonu.

Cel dysertacji zawarty jest w jej tytule: „Dokładne wyznaczanie własności atomu helu i cząsteczki wodoru z wykorzystaniem funkcji jawnie skorelowanych”, lub w nieco bardziej ogólnym ujęciu zaproponowanie czułych i dokładnych, kwantowo-chemicznych modeli obliczeniowych oraz otrzymanie przy ich pomocy zestawu precyzyjnych wyników wyznaczających nowe standardy dokładności. W mojej ocenie założony cel naukowy został w pełni osiągnięty.



Pani mgr Anna Spyszkiewicz daje się poznać jako wnikliwy chemik-teoretyk o niezwykle wysublimowanym warsztacie pracy i olbrzymiej przenikliwości naukowej. Wyniki tej dysertacji z pewnością będą stanowiły ważny fundament dla dalszych badań.

### KONKLUZJA RECENZJI

Przedłożona mi do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane Ustawą stanowiąc oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. **Wnoszę o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr Anny Spyszkiewicz do etapu publicznej obrony jej tez oraz wniosuję o wyróżnienie dysertacji.**