

dr hab. Piotr Jankowski, prof. UMK

Wydział Chemii

Uniwersytet Mikołaja Kopernika



UNIWERSYTET
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU
Wydział Chemii

Toruń, 11 marca 2020 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgra Leonida Shirkova pt.

„Obliczanie powierzchni energii potencjalnych i dynamika kompleksów van der Waalsa cząsteczek aromatycznych z atomami gazów szlachetnych”

Opiniowana przeze mnie rozprawa doktorska mgra Leonida Shirkova powstała w Zakładzie Chemii Teoretycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, pod opieką prof. UAM dr hab. Jana Makarewicza. Rozprawę doktorską stanowi cykl 6 artykułów opublikowanych w czasopiśmie *Journal of Chemical Physics* w latach 2015-2019, oraz manuskryptu pracy przyjętej do druku również w tym czasopiśmie. *Journal of Chemical Physics* jest cenionym czasopismem, którego współczynnik oddziaływania zmieniał się w ostatnich latach w przedziale od 2.8 do 3.0, ale warto też podkreślić, że czasopismo to jest bardzo popularne wśród badaczy zajmujących się oddziaływaniami międzycząsteczkowymi i publikowane tam były i są prace ważne, a często wręcz kluczowe, dla tej tematyki. Szkoda, że do prac składających się na rozprawę doktorską nie zostały dołączone oświadczenia współautorów określające ich merytoryczny wkład, gdyż bardzo ułatwiłoby to ocenę rzeczywistego wpływu Doktoranta na ich powstanie. Taki wymóg stawiany jest przez niektóre rady wydziałów w przypadku pracy doktorskiej w formie zbioru artykułów, ale z tego co wiem, nie ma takiego formalnego obowiązku na Wydziale Chemii UAM, wobec czego Doktorant nie uchybił regulacjom wydziałowym. Na szczęście, liczba współautorów w ocenianych pracach jest ograniczona do dwóch, przy czym sześciokrotna obecność na listach autorów promotora jest rzeczą naturalną. Można więc bezpiecznie założyć, że udział Doktoranta w powstaniu tych prac był znaczący.

Oddziaływania międzymolekularne odgrywają kluczową rolę w takich dziedzinach nauki jak fizyka, chemia czy biologia. Próby teoretycznego opisu oddziaływań pojawiły się wkrótce po powstaniu mechaniki kwantowej, a prawdziwy rozkwit tych badań nastąpił w latach 70-tych XX wieku. Stymulowany był zarówno przez opracowanie nowych metod opisu oddziaływań, jak też rozwój technik komputerowych, które pozwoliły na praktyczne zastosowanie formalizmów teoretycznych. Można wskazać dwa podejścia do obliczania energii oddziaływania: supermolekularne i perturbacyjne. Jeszcze do niedawna żadne z

tych podejść nie było w stanie zapewnić energii oddziaływania o sensownej dokładności dla kompleksów zawierających nawet niewielkie cząsteczki organiczne wielkości benzenu. Prawdziwy przełom nastąpił w roku 2002 gdy zaproponowano metodę SAPT(DFT), czyli podejście perturbacyjne wykorzystujące opis właściwości partnerów oddziaływania metodami DFT. Od tego czasu metoda ta doczekała się praktycznych zastosowań dla wielu kompleksów, a co więcej, stała się punktem startowym do powstania metod przybliżonych pozwalających na opis oddziaływania cząsteczek liczących nawet setki atomów. Pomimo, że metoda SAPT(DFT) już znalazła szerokie zastosowania, to wiele aspektów związanych z jej wykorzystaniem, jak rodzaj stosowanych funkcjonałów czy kwestie używanych baz, wymaga badań i dokumentacji.

Celem badań prowadzonych przez Doktoranta był opis oddziaływań atomów gazów szlachetnych z wybranymi cząsteczkami aromatycznymi. Publikacje składające się na rozprawę doktorską, choć spójne tematycznie, dotyczą różnych aspektów tych badań i zostały zaprezentowane nie w kolejności ich powstawania, ale w porządku tematycznym. Pierwsze dwie, oznaczone P1 i P2, dotyczą testów różnych wariantów metody SAPT(DFT) wykonanych dla dimerów gazów szlachetnych. Kolejne trzy prace, P3 do P5, poświęcone są badaniu oddziaływania argonu z pirydyną oraz dichlorobenzenem, ze szczególnym uwzględnieniem badań struktury energii oddziaływania, efektów bazowych, przybliżonych schematów obliczania energii oddziaływania, a także dynamiki tych kompleksów. Wreszcie ostatnie dwie prace, P6 i P7, traktują o oddziaływaniu kryptonu i ksenonu z cząsteczką benzenu, co wymaga uwzględnienia efektów relatywistycznych. Wszystkie te prace przeszły już z sukcesem etap recenzji w cenionym czasopiśmie, więc moja rola jako recenzenta wydaje się czysto formalna. Postaram się jednak przedstawić główne osiągnięcia Doktoranta, ale też podzielić się pewnymi moimi wątpliwościami, które pojawiły się podczas lektury artykułów.

Prace P1 i P2 traktują o oddziaływaniach gazów szlachetnych, a więc nie są wprost związane z tematem pracy. Jest to jednak tylko pozór, gdyż stanowią one swoisty poligon do sprawdzenia metod stosowanych w innych pracach z cyklu. Kompleksy atomów gazów szlachetnych i cząsteczek aromatycznych charakteryzują się tym, że dominującą składową energii oddziaływania dla dużych odległości międzymolekularnych jest oddziaływanie dyspersyjne, więc dimery gazów szlachetnych, które również posiadają tę cechę, pozwalają na sprawdzenie dokładności metody SAPT(DFT) w tym kontekście.

W pracy P1 przeprowadzono bardzo dokładną analizę zbieżności energii oddziaływania SAPT(DFT), na poziomie drugiego rzędu rachunku zaburzeń, ze względu na jakość użytej bazy atomowej. Zrobiono to na podstawie obliczeń dla dziesięciu możliwych kombinacji dimerów zbudowanych z atomów gazów szlachetnych: He, Ne, Ar i Kr. Zbadano wpływ dodatkowych funkcji na wiązaniu oraz znaczenie tzw. poprawki $\delta(\text{HF})$. W każdym przypadku wyznaczono stałe charakteryzujące potencjał energii oddziaływania. Co więcej, wykonano obliczenia przejść oscylacyjnych i rotacyjnych, a otrzymane wartości porównano z ich empirycznymi odpowiednikami. W ten sposób zbadano efektywną skuteczność potencjałów otrzymanych z różnych przybliżeń w przewidywaniu wybranych własności spektroskopowych. Uzyskane wyniki potwierdziły znane z literatury obserwacje, że poprawka $\delta(\text{HF})$ nie powinna być stosowana dla syste-

mów niepolarnych. Podczas analizy szeregu baz funkcyjnych zauważono, że użycie niezbyt dużej bazy na atomach wzbogaconej o funkcje na wiązaniu daje wyniki zbliżone do najlepszych. Zapostulowano, że może to stanowić podstawę przybliżonych obliczeń, które chociaż nieuzbieżnione ze względu na bazę, ale dawałyby efektywnie wyniki zbliżone do najlepszych, osiągniętych bardziej wyrafinowanymi metodami. Takie rozwiązanie może wzbudzać pewne kontrowersje ze względu na fakt, że jest oparte na kasowaniu się błędów, jednak mogłoby mieć duże praktyczne znaczenie przy wyborze baz dla większych układów zdominowanych przez dyspersję, dla których jesteśmy skazani na niewielkie bazy. Udzielono też odpowiedzi na pytanie zawarte w tytule pracy P1, a mianowicie czy metoda DFT-SAPT może zapewnić spektroskopową dokładność potencjałów. Padła odpowiedź, że nie, bo choć niedokładność energii oddziaływania w minimum nie przekracza kilku procent, to jest to zbyt dużo, aby uznać taką dokładność za spektroskopową. W tym miejscu muszę zauważyć, że nigdzie w pracy nie jest powiedziane jakie kryterium dokładności spektroskopowej przyjęli Autorzy.

W pracy P2 kontynuowano badania dla homoatomowych kompleksów gazów szlachetnych. Tym razem położono nacisk na analizę zbieżności poszczególnych składowych energii oddziaływania, gdy efekty korelacyjne w monomerach opisane są rachunkiem zaburzeń Møllera-Plesseta (MP-SAPT), metodą DFT (DFT-SAPT), oraz metodą CCSD (CCSD-SAPT). Ta ostatnia metoda jest najbardziej zaawansowana, ale też w praktyce można jej używać tylko dla niewielkich układów. Uzyskane nią wyniki posłużyły jako wzorcowe dla pozostałych metod, możliwych do zastosowania dla większych układów. Dla każdej z wymienionych metod sprawdzono dodatkowo różne ich warianty lub przybliżenia, zastosowano też szereg baz funkcyjnych. Praca ta dostarczyła bardzo dużej ilości danych numerycznych, pozwoliła też na dokonanie szeregu obserwacji, które mogą mieć znaczenie praktyczne. Warto tu wymienić propozycję używania innych niż domyślne parametrów dla poprawki asymptotycznej oznaczonej akronimem TH-FA w zastosowaniu do DFT-SAPT. Nie rozumiem tylko, dlaczego metoda CCSD-SAPT została zakwalifikowana we wstępie do pracy P2 jako metoda supermolekularna.

Prace P3, P4 i P5 poświęcone są oddziaływaniom argonu z pirydyną oraz z dichlorobenzenem. Uwaga autorów była podzielona pomiędzy otrzymanie bardzo dokładnej powierzchni energii oddziaływania oraz poszukiwanie przybliżonych schematów obliczania energii oddziaływania opartej na analizie perturbacyjnej. Dla rozważanych kompleksów zostały obliczone najdokładniejsze w literaturze powierzchnie energii oddziaływania, z zastosowaniem podejścia supermolekularnego opartego na metodzie CCSD(T), ze starannie przedyskutowanym wyborem baz. Do otrzymanego zbioru energii oddziaływania dopasowana została analityczna postać powierzchni w postaci rozwinięcia na wielomiany od zmiennych typu potencjał Morsa, wprowadzone do literatury przez promotora pracy doktorskiej. Ten etap został przeprowadzony w ciekawy, dwuetapowy sposób, wykorzystujący w pierwszym etapie energie oddziaływania otrzymane tańszą metodą MP2, dzięki czemu można było ograniczyć liczbę kosztownych obliczeń CCSD(T) na etapie końcowym. Trochę szkoda, że dokładność dopasowania nie została zweryfikowana na podstawie porównania do energii dla punktów, które nie były użyte na żadnym wcześniejszym etapie tej procedury. Dla

rozważanych kompleksów przeprowadzono obliczenia wibracyjne, wyznaczono energie drgań, oraz przeprowadzono staranną analizę funkcji falowej pozwalającej na określenie przybliżonych liczb kwantowych. Otrzymane energie stanowią najpełniejszy i najdokładniejszy opis widm dostępny w literaturze, gdyż dane eksperymentalne są nieliczne i obarczone dużą niepewnością. Dla kompleksu argon-pirydyna obliczenia Doktoranta pozwoliły zweryfikować wiarygodność dwóch potencjałów empirycznych. Pozytywnie tę weryfikację przeszedł jeden z nich, który, choć oparty na rotacyjnych widmach eksperymentalnych, prowadził do widm wibracyjnych bardzo zbliżonych do obliczonych z potencjału otrzymanego w ramach tej pracy doktorskiej. Kompleks argon-dichlorobenzen stwarza dodatkowe pole do eksperymentu numerycznego oraz dyskusji w związku z możliwością wystąpienia różnych izomerów dichlorobenzenu. Została przeprowadzona wnikliwa analiza parametrów charakteryzujących powierzchnie energii oddziaływania argonu z para, meta i orto-dichlorobenzenem. Doprowadziła ona do zakończonej sukcesem próby stworzenia jednej, uniwersalnej powierzchni energii oddziaływania dla wszystkich izomerów. W kontekście obliczeń wibracyjnych dla różnych izomerów mam drobną uwagę dotyczącą dziwnej, zdaniem Doktoranta, kolejności energii modów zginających dla kompleksu zawierającego meta-dichlorobenzen, innej niż dla odmian para i orto. W pracy P4 wyjaśniono ten problem przez dokładną analizę potencjału, stałych siłowych, oraz mas efektywnych i momentów bezwładności. Pojawienie się tego problemu jest ceną, jaką Autorzy pracy zapłacili za takie zorientowanie cząsteczki meta-dichlorobenzenu w płaszczyźnie xy , dzięki któremu osią symetrii, podobnie jak dla odmian para i orto, jest oś Ox . Taki wybór ułatwił być może dopasowanie zunifikowanej powierzchni, ale spowodował, że ciężkie atomy chloru rozciągają się raczej w kierunku osi Oy , a nie Ox , jak dla para i orto-dichlorobenzenu.

Bardzo ważnym zagadnieniem poruszonym w grupie prac P3 do P5 jest analiza składowych fizycznych całkowitej energii oddziaływania dokonana za pomocą rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii. Znalaziono relacje wiążące ze sobą składowe polaryzacyjną i wymienną w pierwszym rzędzie tego rachunku zaburzeń, a także składowe indukcyjne i dyspersyjne oraz ich odpowiedniki wymienne. W rezultacie zaproponowano kilka przybliżonych schematów obliczania energii oddziaływania dla niewielkich i średnich odległości międzymolekularnych, które wymagają obliczenia jedynie dwóch składowych energii oddziaływania: energii wymiennej pierwszego rzędu oraz energii dyspersyjnej w drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Co prawda obliczenie drugiej z tych składowych jest wymagające, więc taki schemat nie daje dużego zysku dla większych kompleksów, ale można ją obliczać w sposób przybliżony, co w sumie może prowadzić do metody dającej ogromne oszczędności i w perspektywie możliwość zastosowania dla dużych układów. Bardzo interesujący jest fakt, że otrzymane związki pomiędzy poszczególnymi składowymi nie zależą w sposób istotny od geometrii kompleksów, w tym od odległości międzymolekularnej, co prowadzi do dodatkowych oszczędności. Ciekaw jestem, jak zaproponowane przybliżenia sprawdziłyby się dla większych kompleksów, np. dwóch cząsteczek aromatycznych, dla których anizotropia oddziaływania jest bardziej złożona. Badaniami struktury składowych energii oddziaływania Doktorant wpisał się w prężny obecnie nurt badań, mający doprowadzić do powstania na bazie SAPT metod przybliżonych, które pozwolą

obliczać wiarygodne energie oddziaływania dla kompleksów dużych cząsteczek organicznych.

Prace P6 i P7 poświęcone są badaniu oddziaływań benzenu z, odpowiednio, kryptonem i ksenonem. Powstanie tych prac dzieli 5 lat i widać, że późniejsza z nich czerpie z doświadczenia nabytego podczas kilkuletnich badań oraz z dostępu do większych mocy obliczeniowych. Zarówno krypton jak i ksenon mają stosunkowo dużą masę atomową, co sugeruje, że uwzględnienie efektów relatywistycznych, pomijanych dla innych kompleksów badanych w ramach tej pracy, może mieć istotne znaczenie w wyznaczaniu energii oddziaływania. Aby zbadać ten aspekt przeprowadzone zostały obliczenia energii oddziaływania w oparciu o standardową metodę CCSD(T) oraz metodę CCSD(T) wykorzystującą efektywny potencjał rdzenia (ECP), który zawiera informację o części efektów relatywistycznych. W przypadku kompleksu Xe-benzen efekty relatywistyczne badane były także bardziej zaawansowaną metodą, w której w obliczeniach CCSD(T) wykorzystano hamiltonian Douglasa-Krolla-Hessa (DKH). Wyniki uzyskane dla tego kompleksu pokazały, że oszacowania efektów relatywistycznych otrzymane z EPC oraz hamiltonianem DKH są bardzo zbliżone. Ostatecznie stwierdzono, że dla geometrii odpowiadającej minimum potencjału Xe-benzen poprawka relatywistyczna wynosi około 4% całkowitej energii oddziaływania, natomiast dla kompleksu Kr-benzen udział poprawki wynosi ok. 1%. W tym drugim przypadku udział ten jest zapewne mniejszy niż inne niepewności generowane np. przez ograniczanie bazy albo zaniedbanie wyższych efektów korelacyjnych, jednak dla kompleksu Xe-benzen uwzględnienie poprawki relatywistycznej jest niezbędne dla uzyskania wiarygodnej powierzchni energii oddziaływania. Ważnym osiągnięciem pracy P7 jest też pokazanie, że podpowłoka $4d$ Xe musi być uwzględniona w opisie efektów korelacyjnych, gdyż jej zamrożenie prowadzi do błędów energii oddziaływania o wartości zbliżonej do poprawki relatywistycznej. Dla obu rozważanych kompleksów opracowano powierzchnie energii oddziaływania w oparciu o wybrane przybliżenia, z uwzględnieniem różnych schematów wyboru baz, dokonano szczegółowej analizy tych powierzchni oraz obliczono energie wibracyjne. Otrzymane poziomy wibracyjne porównano z wynikami dla potencjałów empirycznych i zaobserwowano dobrą albo bardzo dobrą zgodność. Na tej podstawie stwierdzono, że przybliżenie oparte na efektywnym potencjale rdzenia z odpowiednim wyborem stosunkowo niewielkich baz funkcyjnych, daje wyniki najbardziej zbliżone do wyników empirycznych. Wyniki spektroskopowe otrzymane w ramach ocenianej pracy doktorskiej pozwoliły też na znalezienie kilku rozbieżności pomiędzy teorią i doświadczeniem, których nie udało się wyjaśnić. Na przykład, teoretyczna wartość energii dysocjacji kompleksu Kr-benzen jest istotnie większa niż oszacowanie eksperymentalne. Jest to ciekawy problem, którego wyjaśnienie może wymagać zarówno udoskonalenia podejścia teoretycznego, jak też dokładniejszych pomiarów.

Chciałbym teraz poświęcić nieco uwagi komentarzowi autorskiemu do prac, które stanowią merytoryczne jądro ocenianej rozprawy doktorskiej. Został on napisany w języku angielskim. Zakres prac wykonanych przez Doktoranta był bardzo duży, więc napisanie zwięzłego autoreferatu nie było sprawą prostą. Efekt jest zadowalający, choć Autor nie ustrzegł się niestety sporej liczby drobnych błędów czy nieścisłości. Jest kilka miejsc, w których Autor wyraźnie tracił koncentrację, na przykład końcowy

fragment podrozdziału traktującego o metodach supermolekularnych, na str. 8. W równaniach 3.5 i 3.6 operatory klasterowe T powinny mieć indeksy dolne odpowiednio 1 i 2. Nieco poniżej pojawia się zdanie "The remarkable accuracy of CCSD(T) for the calculation of E_{int} has been proven." Nawet jeśli "proven" przetłumaczymy jako "pokazana", "zaprezentowana" lub "potwierdzona", a nie "udowodniona", to zdanie to nie jest prawdziwe. Owszem, supermolekularna metoda obliczania energii oddziaływania wykorzystująca metodę CCSD(T) daje często bardzo wiarygodne powierzchnie, ale w niektórych przypadkach potrzebne jest zastosowanie wariantu metody sprzężonych klasterów uwzględniającej wyższe wzbudzenia, np. CCSDT(Q). W związku z tym uważam, że również użycie słowa "remarkable" jest mocno przesadzone. Z kolei metoda CCSDT(Q) jest rzeczywiście bardzo wymagająca obliczeniowo, ale nie jest prawdziwe stwierdzenie z ostatniego zdania tego akapitu, że może być stosowana tylko dla układów co najwyżej czteroelektronowych. W tej części pracy liczba odnośników literaturowych musi być siłą rzeczy mocno ograniczona. Mimo to uważam, że wprowadzając metodę DFT-SAPT, kluczową dla większości prac z rozprawy, Autor powinien zacytować fundamentalne prace z tej dziedziny, a nie jedynie artykuł przeglądowy jednego z kilku autorów tych publikacji. Muszę jednak dodać, że w pracach staranność w tej kwestii została dochowana. Poza tym, w komentarzu Autor posługuje się skrótem DFT-SAPT, a może warto byłoby wspomnieć o alternatywnej nazwie SAPT(DFT), szczególnie wobec faktu używania w pracach P2 i P5 programu stosującego tę nazwę.

Podsumowując, w rozprawie zaprezentowano szereg ciekawych i wartościowych wyników dotyczących dokładności metody SAPT(DFT), różnych schematów przybliżonych do tej metody, efektów bazowych, znaczenia poprawek relatywistycznych w przypadku kompleksów z relatywnie ciężkimi atomami, dopasowywania powierzchni energii oddziaływania, oraz obliczeń widm oscylacyjnych i rotacyjnych dla kompleksów atomów gazów szlachetnych i cząsteczek aromatycznych. Autor wykazał się dużą biegłością w stosowaniu różnych metod chemii kwantowej oraz spektroskopii teoretycznej. Pomimo szerokiego zakresu badań, udało się Doktorantowi stworzyć zwarty i logiczny ich obraz. Badania cechuje dbałość o szczegóły i ich dokumentację, więc opublikowane wyniki stanowią nie tylko obszerną, ale też wiarygodną bazę danych dla osób zainteresowanych oddziaływaniami rozważanych układów. Na podkreślenie zasługuje przywiązanie przez Doktoranta dużej wagi do prowadzenia konstruktywnego porównania wyników teoretycznych z danymi eksperymentalnymi. Nieliczne wymienione wcześniej uwagi krytyczne dotyczące rozprawy, nie umniejszają mojej wysokiej oceny ogólnej.

Rozprawa spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. wraz z późniejszymi zmianami. Wnoszę o dopuszczenie Pana mgra Leonida Shirkova do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

