



Warszawa, 15 lutego 2020 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Leonida Shirкова
zatytułowanej „Obliczenia powierzchni energii potencjalnych i dynamika
kompleksów van der Waalsa cząsteczek aromatycznych z atomami
gazów szlachetnych”**

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska magistra Leonida Shirкова składa się z sześciu artykułów naukowych opublikowanych w Journal of Chemical Physics (prace **P1-P6**), jednego manuskryptu przygotowywanego do druku również w Journal of Chemical Physics (praca **P7**) oraz liczącego 25 stron „Komentarza” w języku angielskim, zawierającego krótkie przedstawienie motywacji i celów pracy, zwięzły opis zastosowanej metodologii oraz streszczenie uzyskanych rezultatów. Taka forma pracy, wzorowana na formie rozprawy habilitacyjnej opartej na cyklu tematycznie powiązanych publikacji, spełnia wymagania ustawowe ale nie jest, moim zdaniem, optymalna w przypadku pracy doktorskiej, gdyż nie daje doktorantowi możliwości szerszego przedstawienia literatury przedmiotu, motywacji badań, prezentacji rozwiązywanych problemów, oraz oceny wniosków wypływających z przeprowadzonych badań. Nawiasem mówiąc, w tekście „Komentarza” Autor potraktował załączone publikacje i manuskrypt przygotowywany do druku jako „Appendix”. Moim zdaniem, stanowią one zasadniczą, integralną część rozprawy.

Celem rozprawy mgra Shirкова było opracowanie praktycznej metodologii obliczeń powierzchni energii potencjalnej dla kompleksów van der Waalsa zawierających cząsteczki organiczne i atomy gazów szlachetnych oraz wykorzystanie tej metodologii do badania topologii obliczanych powierzchni, wyznaczania i racjonalizacji struktury wybranych kompleksów, a także do badania dynamiki tych kompleksów, czyli do przewidywania energii i funkcji falowych wzbudzonych stanów kwantowych, mających charakter drgań

międzymolekularnych (drgań van der Waalsa). Ważność i aktualność tej tematyki nie budzi najmniejszych wątpliwości ze względu na prace doświadczalne dotyczące układów rozważanych w pracy, a także ze względu na modelowe znaczenie badanych układów dla zrozumienia oddziaływań niekowalencyjnych zdominowanych przez energię oddziaływania dyspersyjnego. Biorąc pod uwagę złożoność dostępnych metod obliczeniowych, zakres niezbędnych badań oraz wymagania dotyczące spektroskopowej dokładności wyników, powyższe cele pracy trzeba uznać za bardzo ambitne. Moim zdaniem, cele te udało się Autorowi pracy osiągnąć. Doskonale opanował on metodologię zastosowań zaawansowanych metod teorii struktury elektronowej do badania oddziaływań międzycząsteczkowych [metody SAPT oraz metodę sprzężonych klasterów w przybliżeniu CCSD(T)], metodologię generowania i analizy trójwymiarowych powierzchni energii potencjalnej, a także metody obliczeń stanów wibracyjnych dimerów sztywnych molekuł. Biorąc jeszcze pod uwagę zakres przeprowadzonych prac, myślę że jest to jedna z najlepszych prac doktorskich z aplikacyjnej chemii kwantowej jakie miałem okazję recenzować. Wyrafinowanie zastosowanych metod teorii oddziaływań międzycząsteczkowych, w szczególności metody SAPT wykracza znacznie poza poziom spotykany w pracach z tej dziedziny. Godna podkreślenia jest też staranność udokumentowania rezultatów przeprowadzonych badań. Swe wyniki mgr Shirkov przedstawił łącznie w 43 tabelach i 113 wykresach. O jego erudycji świadczy bardzo obszerna literatura, którą cytuje, np. 167 pozycji w pracy **P1** i 118 pozycji w pracy **P2**. Usprawiedliwia to w pewnym stopniu zamieszczenie w „Komentarzu” bardzo niewielkiej bibliografii. Szczególne moje uznanie budzi to, jak starannie mgr Shirkov wykonał badania zależności wyników obliczeń od czynników warunkujących ich dokładność, takich jak :

- (a) poziom teorii SAPT
- (b) poziom uwzględnienia korelacji wewnątrzmonomerowej w teorii SAPT
- (c) wielkość bazy Dunninga zastosowanej w obliczeniach
- (d) rozmiar bazy ulokowanej poza jądrami
- (e) wielkość bazy pomocniczej stosowanej w procedurze dopasowania gęstości
- (f) funkcjonał zastosowany w metodzie DFT-SAPT
- (g) poprawka asymptotyczna stosowana w metodzie DFT-SAPT
- (h) metoda uwzględnienia efektów relatywistycznych dla kryptonu i ksenonu
- (i) metoda uwzględnienia korelacji rdzenia

a także niektórych innych, nieco mniej ważnych efektów, których już nie wymienię.

Na 90 stronach swej rozprawy (w dwukolumnowym formacie JCP) mgr Shirkov przedstawił wiele ciekawych i praktycznie ważnych rezultatów. Z konieczności mogę wymienić tylko najważniejsze. Rezultaty te, a jednocześnie publikacje wchodzące do doktoratu, można podzielić na 3 grupy. Pierwsza grupa to prace **P1** i **P2** prezentujące systematyczne badania stosowalności metod DFT-SAPT, MP-SAPT i CCSD-SAPT do badania oddziaływań par atomów gazów szlachetnych (He, Ne, Ar, Kr). Ważnym wynikiem jest tu stwierdzenie (w pracy **P1**), że dla wszystkich badanych par (z wyjątkiem pary Ne-Kr) obliczeniowo tania metoda DFT-SAPT (wykorzystująca opis monomerów na poziomie DFT), systematycznie przeszacowuje energię wiązania od kilku do kilkunastu procent i nie daje spektroskopowej dokładności, jak można byłoby oczekiwać na podstawie opinii wyrażanych w literaturze. Mgr Shirkov pokazał, jak można poprawić dokładność uzyskiwanych tą metodą wyników przez dobór odpowiedniej bazy funkcyjnej. Potencjalnie najdokładniejszym wariantem metody SAPT jest metoda CCSD-SAPT wykorzystująca opis monomerów na poziomie metody CCSD. W pracy **P2** mgr Shirkov przedstawił najbardziej systematyczne, według mojej wiedzy, badania dokładności tej szczególnie zaawansowanej metody SAPT. Pokazał, że daje ona energie dysocjacji i energie wzbudzonych stanów wibracyjnych zgadzające się bardzo dobrze z wynikami obliczeń referencyjnych lub z danymi doświadczalnymi. Przez porównanie z wynikami metody CCSD-SAPT pokazał też, że przeszacowanie energii wiązania w metodzie DFT-SAPT wynika z niedoszacowania energii wymiennej tej ostatniej metody. Bardzo ciekawe są konkluzje pracy **P2** dotyczące najważniejszych, zdaniem Autora rozprawy, wyzwań stojących przed teorią oddziaływań molekularnych. Dotyczą one potrzeby opracowania „SAPT-oriented DFT functionals” oraz konieczności usprawnień algorytmicznych i metodologicznych zmniejszających koszt obliczeń metodą CCSD-SAPT.

Druga grupa prac to prace **P3-P5** poświęcone badaniu oddziaływań atomu argonu z molekułami aromatycznymi, pirydyną i izomerami chlorobenzenu, przy użyciu metody SAPT oraz metody CCSD(T). Trzy wyniki są tu moim zdaniem szczególnie ważne. Pierwszy z nich, przedstawiony w pracy **P3**, to potwierdzenie metodą *ab initio* dokładności potencjału empirycznego otrzymanego z widm

rotacyjnych ponad dwadzieścia lat temu przez prof. Makarewicza i współpracowników. Drugi wynik to odkrycie (praca **P3**) i zweryfikowanie (prace **P3** i **P5**) prostych, relacji pomiędzy głównymi składowymi energii oddziaływania SAPT oraz zdefiniowanie nowych, wystarczająco dokładnych i praktycznie użytecznych wariantów metody SAPT. Trzeci, bardzo ważny moim zdaniem wynik, przedstawiony w pracy **P4**, to pokazanie, że można otrzymać uniwersalne, przenaszalne parametry powierzchni energii potencjalnej dla kilku izomerów, w tym przypadku dla izomerów chlorobenzenu.

Ostatnie grupa prac to prace **P6** i **P7** poświęcone opracowaniu optymalnej metody obliczania energii oddziaływania atomów ciężkich, dla których niezbędne jest uwzględnienie efektów relatywistycznych. Wykorzystując obliczenia referencyjne metoda DKH mgr Shirkov opracował optymalny schemat obliczeniowy wykorzystujący efektywne potencjały rdzenia, dający możliwość zastosowań do aromatycznych monomerów większych od benzenu. Pokazał również, że w obliczeniach dla ksenonu konieczne jest odmrożenie podpowłoki d. W pracy **P7** obliczone zostały poziomy wibracyjne kompleksu benzenu z ksenonem. Ciekawym wynikiem jest tu odkrycie struktury polyadowej widma poziomów wibracyjnych kompleksu benzen-ksenon.

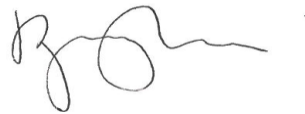
Jak już wspomniałem wcześniej, wyniki przedstawione w pracy oceniam bardzo wysoko. Stanowią one ważny i pożyteczny wkład do aplikacyjnej chemii kwantowej i teorii oddziaływań międzymolekularnych, rozszerzając znacznie zakres zastosowań tej ostatniej. Mam też jednak kilka uwag krytycznych dotyczących pracy, które muszę przedstawić w recenzji. Moim zdaniem, praca zyskałaby, gdyby „Komentarz” był nieco obszerniejszy i bardziej szczegółowy w opisie problemów, z jakimi Autor musiał się konfrontować podczas swych badań. Zawiera też kilka drobnych błędów. Na str. 9 znalazłem błędną interpretację twierdzenia Hohenberga-Kohna. Twierdzenie to nie mówi nam, że gęstość elektronowa jest „jednoznacznie zdefiniowana przez zewnętrzny potencjał”, co jest oczywiste, lecz stwierdza fakt odwrotny, że zewnętrzny potencjał jest jednoznacznie zdefiniowany przez gęstość elektronową. Inny błąd dotyczący teorii DFT znalazłem w prawej kolumnie na str. 36 w pracy **P1**. Autor pisze tam, że dla atomu helu „exact xc functional” jest znany. W rzeczywistości znany jest jedynie ścisły potencjał korelacyjno-wymienny dla helu. Funkcjonał

korelacyjno-wymienny pozostaje nieznany. Wracając do „Komentarza”, to jego Rozdział 3.3. jest nie tylko nadmiernie zwięzły. Jest też niezbyt starannie napisany. Nie wyjaśniono jaka wielkość jest przedstawiona w równaniu (3.20). Tekst sugeruje, że jest to baza funkcyjna, co oczywiście nie może być prawdą. W pracach **P3** (str. 65), **P4** (str. 81), **P6** (str. 102) i **P7** (str. 113) Autor podaje dwa różne wzory na funkcje tłumiące $h_+(r)$ i $h_-(r)$. Wyrażenie podane w pracy **P3** i **P6** wydaje się błędne gdyż $h_+(r)$ nie znika, wbrew twierdzeniem Autora pracy, gdy r dąży do zera. W pracy **P7** wyrażenie na $h_+(r)$ jest poprawne ale funkcja $h_-(r)$ nie jest tam zdefiniowana, choć stwierdzono, że dąży do zera gdy r dąży do nieskończoności. Ciekaw jestem dlaczego Autor nie używał funkcji tłumiącej Tanga-Toenniesa, która jest obecnie najczęściej stosowana w tłumieniu energii dyspersyjnej dla małych odległości.

Najwięcej problemów znalazłem w pracy **P7**. Głównie są to usterki językowe, które zostały już pewnie poprawione przed wysłaniem pracy do druku. Wspomnę więc tylko o dwóch. W pracy kilkakrotnie użyte jest określenie “most optimal”. Jest ono, moim zdaniem, niepoprawne. “Optimal” znaczy to samo co “best”. Znaczenie “most optimal” jest więc logicznie takie samo jak “most best”. W wierszu 4 pod Rysunkiem 3 jest napisane, że „the difference between these two PES’s is indistinguishable”. Moim zdaniem różnica może być “unnoticeable” lub „imperceptible”. Najwięcej problemów znalazłem w Tabeli I. Wszystkie wartości podane w dwóch ostatnich wierszach mają zły znak. Również definicja wielkości Δ_{rel} w ostatnim wierszu nie jest poprawna. Sprawdziłem przez odejmowanie, że podane wartości zostały uzyskane w obliczeniach metodą DKH. Moim zdaniem błędny jest też opis wyników Tabeli II w wierszu 11 na str. 115 (lewa kolumna). Najlepsza zgodność wielkości z_e z wartością empiryczną została uzyskana z bazą PPd33’ a nie z bazą PPd33, natomiast najlepiej zgadzający się wynik jest nieco większy, a nie „slightly lower” od wyniku empirycznego, jak napisane jest w wierszu 12. Powyższe uwagi krytyczne nie zmniejszają istotnie mojej bardzo pozytywnej oceny pracy. Tym

bardziej, że w mojej opinii, włączenie pracy **P7** do rozprawy nie było konieczne. Prace **P1** - **P6** zawierają wystarczająco wiele wartościowych rezultatów, aby mogły stanowić podstawę dobrego doktoratu.

Biorąc pod uwagę bogactwo i znaczenie rezultatów przedstawionych w rozprawie, mogę z pełnym przekonaniem stwierdzić, że rozprawa doktorska magistra Leonida Shirkova reprezentuje wysoki, wykraczający ponad średnią, poziom naukowy i spełnia bez zastrzeżeń wszystkie ustawowe i zwyczajowe wymagania stawiane pracom doktorskim. Wnoszę zatem o dopuszczenie magistra Leonida Shirkova do publicznej obrony jego rozprawy.



Bogumił Jeziorski