

Uniwersytet Śląski w Katowicach

INSTYTUT CHEMII

40-006 Katowice, ul. Szkolna 9, tel. 32 359 15 45

e-mail: ich.wnst@us.edu.pl

Prof. dr hab. Monika Musiał

Katowice, 30 lipca 2024

**Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Macieja Hendz-
la zatytułowanej "Strong Correlations in Molecular Systems:
True Covalency and Atomicity"**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została zrealizowana na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w ramach dyscypliny *Nauki fizyczne*. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Józef Spałek, natomiast promotorem pomocniczym - dr Maciej Fidrysiak. Na rozprawę składa się sześć publikacji, z których cztery ukazały się w dobrych czasopismach indeksowanych w *Journal Citation Reports*, pozostałe dwa manuskrypty oczekują na opublikowanie. W czterech z nich Doktorant jest pierwszym autorem. We wszystkich ma on dominujący wkład w realizację przedstawionych badań, a wskazują na to załączone oświadczenia współautorów. Wspomniane artykuły, stanowiące integralną część rozprawy, zostały poprzedzone około trzydziestostronicowym komentarzem, napisanym w języku angielskim i przedstawiającym w kolejnych rozdziałach cel i zakres pracy doktorskiej, wstęp teoretyczny, opis stosowanej metody obliczeniowej, analizę fundamentalnych cech wiązania oraz, w ostatnim rozdziale, podsumowanie i perspektywy.

Sednem badań, wchodzących w zakres rozprawy, jest wykorzystanie zależności istniejących w układach skondensowanych dla nowatorskiej charakterystyki wiązania w molekułach dwuatomowych. Chodzi tu o tzw. przejście Motta-Hubbarda, typu przewodnik-izolator, którego analog udało się zidentyfikować w prostych układach dwuatomowych, m.in. w cząsteczce H_2 . Takie

modelowe układy pozwalają, ze względu na ich prostotę, na bardzo szczegółową analizę natury wiązania chemicznego. O ile udział struktury kowalencyjnej i jonowej stanowi naturalną, znaną niemal od zarania tego pojęcia, charakterystykę wiązania chemicznego, o tyle wprowadzenie pojęcia atomowości jest istotnym novum w opisie wiązania. Zresztą pojęcie to, kiedy zaprezentowane w pracach Doktoranta, wydaje się całkowicie naturalne, bo pozwala na właściwe potraktowanie sytuacji kiedy, np. w dwuatomowej cząsteczce homojądrowej dla dużych odległości międzyatomowych z formalnego punktu widzenia mamy ciągle do czynienia z wiązaniem w 100% kowalencyjnym, podczas gdy praktycznie wiązanie nie istnieje. Wtedy pojęcie atomowości znakomicie spełnia swoją rolę. Atomowość zaproponowana w pracach Doktoranta jest miarą lokalizacji elektronu wokół jądra, odpowiednikiem lokalizacji Motta-Hubbarda. Autor wprowadza i definiuje pojęcia kowalencyjności właściwej, atomowości oraz jonowości, wskazując na zachodzące pomiędzy nimi zależności przy zwiększaniu długości wiązania. Przejście od układu molekularnego, a więc od sytuacji, w której dominują wiązania kowalencyjne, do struktury o wysokim stopniu atomowości koresponduje z przejściem Motta-Hubbarda w układach nanoskopowych.

Badania zrealizowane w ramach pracy doktorskiej oparte są na obliczeniach wykorzystujących metodę, znaną pod akronimem EDABI (Exact Diagonalization Ab Initio), rozwiniętą w grupie profesora Józefa Spałka około 20 lat temu, z przeznaczeniem do opisu układów nanoskopowych zawierających silnie skorelowane elektrony. Doktorant zastosował metodę EDABI do obliczeń w układach dwuatomowych, co wymagało, jak się domyślam, dostosowania istniejącego kodu na potrzeby obliczeń molekularnych, stąd też w tekście Komentarza jest mowa także o implementacji metody.

Wyznaczenie kowalencyjności właściwej oraz atomowości w zależności od długości wiązania pozwoliło na wyznaczenie punktu, określonego w pracy jako R_{Mott} (długość Motta), w którym kowalencyjność właściwa (zmnijająca się do zera przy zwiększaniu długości wiązania) oraz atomowość (rosnąca w asymptocie do jedności) przyjmują taką samą wartość. W ten sposób standardowe pojedyncze wiązanie zyskuje dodatkowy parametr, poszerzający jego charakterystykę. Autor obliczył wartości R_{Mott} dla badanych dwuatomowych połączeń jako równe 2.3 a.u. dla cząsteczki H_2 , 3.0 a.u. dla jonu molekularnego HeH^+ oraz 5.3 a.u. dla cząsteczki LiH .

Komentarz wprowadzający do rozprawy jest napisany w poprawnym angielskim i na ogół starannie, chociaż Autor nie ustrzegł się kilku pomyłek. Mam na myśli niepoprawną w języku polskim nazwę metody CI, użytą w

streszczeniu na str. 4. Mówimy o metodzie oddziaływania konfiguracji, a nie o konfiguracji oddziaływań, jak chce Autor. Pozycja 2 w spisie literatury jest błędnie zacytowana, brak jest także odnośnika literaturowego na str. 14. Skorygowania wymaga także błąd rzeczowy, jaki pojawił się na stronie 9 Komentarza. Doktorant, wspominając o wkładzie Kenichi Fukui oraz Roberta Woodwarda w wyjaśnienie mechanizmów niektórych reakcji w chemii organicznej, stwierdził, że obydwaj uczeni otrzymali za to osiągnięcie nagrodę Nobla w roku 1981, co nie jest zgodne z prawdą. Robert Woodward (zmarł w roku 1979) otrzymał nagrodę Nobla w roku 1965 za osiągnięcia w syntezie organicznej, natomiast w roku 1981 wyróżnienie to otrzymali wspomniany Kenichi Fukui oraz Roald Hoffmann. Ten ostatni urodził się w roku 1937 na ziemiach polskich (w Złoczowie) i ciągle utrzymuje żywe kontakty z polskimi chemikami, posługując się świetną polszczyzną.

Podsumowując, chcę zwrócić uwagę na oryginalność pomysłu przeniesienia wielkości charakteryzujących układy z zakresu fizyki materii skondensowanej na grunt pojęć czysto chemicznych, typowych dla wiązania chemicznego. Wydawałoby się, że jeżeli chodzi o molekułę wodoru, intensywnie badaną przez chemików teoretyków niemal od 100 lat (praca Heitlera i Londona ukazała się w roku 1927), nie nowego na jej temat już nie da się powiedzieć. Jednakże badania wchodzące w zakres niniejszej rozprawy umożliwiają nowe spojrzenie, nie tylko na cząsteczkę wodoru, ale także na naturę wiązania chemicznego. Jest to możliwe właśnie przez zastosowanie, m.in. modeli stosowanych w obliczeniach w zakresie fizyki materii skondensowanej do chemii kwantowej. I tutaj należą się wyrazy uznania za wkład fizyków, w tym także zaangażowanych w niniejszą rozprawę doktorską, w zrozumienie natury wiązania chemicznego, czegoś co wydaje się być głównie domeną chemików.

Wyniki badań wykonanych przez Doktoranta bez wątpienia zasługują na pozytywną ocenę i jestem przekonana, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska reprezentuje wysoki poziom naukowy, a podjęta tematyka dotyczy fundamentalnych zagadnień związanych z teorią wiązania chemicznego.

W konkluzji stwierdzam, że rozprawa doktorska magistra Macieja Hendzla spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane pracom doktorskim (Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). W związku z powyższym zwracam się do Rady Dyscypliny *Nauki Fizyczne* Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie magistra Macieja Hendzla do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. Muriał