

Kraków, 18 lipca 2024 r.

prof. dr hab. Włodzimierz Wójcik
Katedra Fizyki
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki
Politechnika Krakowska
ul. Podchorążych 1
30-084 Kraków
e-mail: puwojcik@cyf-kr.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej **mgra Macieja Hendzla**
zatytułowanej
**Strong Correlations in Molecular Systems:
True Covalency and Atomicity**

Rozprawa doktorska mgra Macieja Hendzla wykonana pod kierunkiem prof. dra hab. Józefa Spałka, promotor pomocniczy dr inż. Maciej Fidrysiak, dotyczy podstaw chemii kwantowej związanych z naturą wiązań chemicznych w dwuatomowych układach molekularnych analizowanych przy pomocy metody EDABI (*Exact Diagonalization Ab Initio*).

Recenzowana praca napisana jest w języku angielskim. Składa się z czterech rozdziałów, podsumowania, spisu literatury oraz ze spisu rysunków i tabel zamieszczonych w tekście pracy. Zawiera 39 pozycji literaturowych.

Dorobek naukowy Doktoranta obejmuje cztery opublikowane prace w następujących czasopismach :

1. M. Hendzel, M. Fidrysiak, and J. Spalek, *Many-particle covalency, ionicity, and atomicity revisited for a few simple example molecules*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **55**, 185101 (2022);
2. M. Hendzel, M. Fidrysiak, and J. Spalek, *Toward complementary characterization of the chemical bond*, The Journal of Physical Chemistry Letters **13**, 10261 (2022);
3. M. Hendzel and J. Spalek, *Degree of atomicity in the chemical bonding: Why return to the H_2 molecule?* Acta Phys. Pol. A **142**, 189 (2023);
4. E. Broclawik, M. Fidrysiak, M. Hendzel, and J. Spalek, *Interparticle correlations and chemical bonding from physical side: Covalency vs atomicity and ionicity*, Advances in Quantum Chemistry **87**, 351 (2023)

oraz dwie prace w procesie wydawniczym:

1. J. Spalek and M. Hendzel, *Exact entanglement correlation complements the chemical bond description*, arXiv:2406.06171 (2024);
2. M. Hendzel and J. Spalek, *Role of kinetic exchange and Coulomb interaction in bonding hydrogen molecular systems and excited states*, arXiv:2406.07729 (2024) .

Część oryginalnych wyników zawartych w rozprawie nie została jeszcze opublikowana.

Recenzowana rozprawa wyjaśnia startując z pierwszych zasad fizykę wiązań chemicznych na przykładzie pięciu molekuł - trzech homopolarnych H_2 , H_2^+ , H_2^- i dwóch heteropolarnych HeH^+ oraz LiH . Wybór ten nie był przypadkowy – różna ilość elektronów wokół jąder dawała możliwość szerszej analizy procesów wiązania. Warto również wspomnieć, że H_2 - wyjątkowy obiekt chemii kwantowej, to pierwsza molekula opisana językiem mechaniki kwantowej (Heitler i London w 1927 r.), H_2^+ – najprostsza molekula, w teorii cząsteczek spełnia analogiczną rolę do roli atomu wodoru, H_2^- - ma konfigurację atomu helu, HeH^+ - uważana za najbardziej reaktywną molekulę i za pierwszą molekulę, która pojawiła się we Wszechświecie (znaleziona w mgławicy planetarnej NGC 7027 w 2019 r.), LiH – łatwo reaguje z wodą dając molekularny wodór.

W pracy Doktorant wykorzystał bardzo skuteczną i uniwersalną metodę obliczeń wielociałowych - metodę EDABI zainicjowaną przez profesora Józefa Spałka. Pozwala ona na opis stanów elektronowych począwszy od układów molekularnych do układów nanoskopowych z uwzględnieniem korelacji elektronowych. Jej oryginalność polega na połączeniu dokładnej diagonalizacji hamiltonianu w przestrzeni Focka z jednoczesną optymalizacją jednocząstkowych funkcji falowych, czyli połączenie tzw. pierwszej i drugiej kwantyzacji. Pierwsze jej użycie do wyznaczenia stanu podstawowego molekuly wodoru okazało się bardzo udane w konfrontacji z bardzo dokładnymi obliczeniami Kołosa i Wolniewicza (dopasowanie kilkuset parametrów w porównaniu z jednym optymalizowanym parametrem – dokładność ok. 2.5 procentowa). Opracowaną metodę zastosowano także do układów bardziej złożonych i pokazano przejście od atomowości do statystyki Fermiego-Diraca oraz wyznaczono próg lokalizacji w nanoskopowych łańcuchach zawierających kilkanaście atomów. Metoda ta pozwala więc śledzić ewolucję układów od stanów zlokalizowanych do zachowania typu cieczy Fermiego.

W początkowej części pracy sformułowano cel i zakres podjętych badań. Następnie zaprezentowano możliwości metody EDABI wyznaczając zależność energii stanu podstawowego od objętości dla komórki klastrow LiH oraz LiHxH_2 (materiał jeszcze nieopublikowany) i porównano wyniki z rozwiązaniami równania stanu Bircha-Murnaghana.

Druga część wprowadzenia jest skondensowanym opisem zmagania ze zrozumieniem stanu związanego molekuł, czyli fizyką wiązania chemicznego. Historia ta liczy już ponad sto lat i nadal jest gorącym tematem badań (docenionych już przez kilka nagród Nobla z dziedziny chemii). Zamieszczony w pracy schemat czasowy rozwoju teorii wiązania chemicznego wskazuje na kolejne jej etapy i zaznacza miejsce metody EDABI w tej chronologii. Wyjaśniono także motywację do podjęcia tematyki tej pracy - potrzeba usunięcia dotychczasowego mankamentu teorii wiązania chemicznego tj. paradoksu maksymalnej kowalencyjności w granicy rozseparowanych atomów.

Dokładną analizę dwuatomowych układów molekularnych metodą EDABI zawarto w następnym rozdziale, gdzie badane molekuly były rozpatrywane jako dwuwęzłowe układy nanoskopowe. Bardzo precyzyjnie i w przejrzysty graficzny sposób wyjaśniono wszystkie etapy zastosowanej procedury oraz jej związek z innymi metodami obliczeniowymi takimi jak: metoda wiązań walencyjnych VB (*Valence Bond*), teoria funkcjonału gęstości DFT (*Density Functional Theory*), metoda sprzężonych klasterów CC (*Coupled Cluster*) czy metoda orbitali molekularnych MO (*Molecular Orbitals*).

Zaletą stosowanego w pracy podejścia w odróżnieniu od innych metod polega na tym, że daje ono lepszy wgląd w fizykę tworzenia się stanu związanego. Wyjaśniono konstrukcję bazy atomowej potrzebnej do zdefiniowania operatorów pola. Aby usprawnić obliczenia bazę funkcji Slatera przybliżono zbiorem funkcji Gaussa oraz wyrażono molekularne funkcje Wanniera przez liniową kombinację orbitali sąsiednich atomów. Ortogonalność i unormowanie tych funkcji gwarantował odpowiedni dobór współczynników tej kombinacji. W ten sposób funkcje Wanniera połączyły aspekt lokalności z nielokalnością (metoda VB z MO). Bardzo pomocna w lekturze pracy jest zamieszczona tabela w której zawarte są postacie dwucząstkowych funkcji używanych w różnych metodach.

Następnie przedstawiono w języku drugiej kwantyzacji pełny nierelatywistyczny hamiltonian dla dwuatomowego molekularnego układu z wyczerpującym wyjaśnieniem wszystkich wkładów. Umożliwia to w języku cząstek zrozumieć wszystkie procesy związane z tworzeniem się dwuatomowej molekuly. Dopełnieniem jest zamieszczony schemat ilustrujący proces przeskoku elektronów między sąsiednimi węzłami (**t**), kulombowskie odpychanie elektronów na węzle (**U**), bezpośrednie oddziaływanie wymiany między węzłami (**J^H** – Heisenberga wymiana), oddziaływanie kulombowskie między węzłami (**K**) oraz korelacyjny przeskok (**V**).

Przeprowadzono obliczenia energii wiązania oraz rozmiaru orbitalnego dla trzech cząsteczek z udziałem wodoru: cząsteczki wodoru **H₂**, jonu wodorku helu **HeH⁺** oraz wodorku litu **LiH** w funkcji odległości międzyatomowych. Wyniki te porównano z obliczeniami metodą oddziaływania konfiguracji CI (*Configurations Interaction*) oraz ograniczonego Hartree-Focka RHF (*Restricted Hartree-Fock*) używając tzw. 6-31G* *basic set*. Wykazano, że wyniki uzyskane z dwóch metod wariacyjnych EDABI i CI dają bardziej wiążący stan podstawowy niż metoda RHF. Przykłady tych trzech układów pokazują ewolucję od silnej kowalencyjności w wodorku helu **HeH⁺** do silnej jonowości w wodorku litu **LiH**.

Rozdział ten zawiera również opis rozszerzonego modelu Heitlera-Londona w drugiej kwantyzacji dla molekuly wodoru **H₂**, którego hamiltonian zawiera wszystkie dwuelektronowe oddziaływania w przestrzeni Focka. Przyjęto jednocząstkową bazę złożoną z orbitali Hueckela-Slatera. Zastosowana metoda EDABI – dokładna diagonalizacja i optymalizacja określiła wszystkie dopuszczalne energie. Procedura odsłoniła fizykę tego związanego układu – widać, które opisane wcześniej procesy dominują w tworzeniu poszczególnych poziomów energetycznych.

Wykreślono zależność wartości energii kolejnych poziomów w funkcji odległości międzyatomowych. Nabierają one charakteru atomowego wraz ze wzrostem odległości.

Pokazano, że za przerwę HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) - LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) odpowiada efektywne oddziaływanie kulombowskie (tj. różnica $U-K$ oddziaływania na węzle i oddziaływania międzywęzłowego).

Używając reprezentacji operatorów pola otrzymano dokładną dwucząstkową funkcję stanu podstawowego za pomocą której obliczono rozkład gęstości elektronów w molekułe przy wybranych odległościach między atomami, a tym samym przedstawić ewolucję kowalencyjności Paulinga.

Rozdział czwarty dostarcza największych wrażeń poznawczych. Dyskusja jest prowadzona dla molekuly wodoru.

W pierwszym podrozdziale pokazano jak efekt Motta-Hubbarda obecny w fizyce materii skondensowanej skorelowanych elektronów opisujący przejście metal-izolator można rozpoznać w fizyce molekularnej. Sformułowano kryterium Motta-Hubbarda dla tego dwuatomowego układu. Kryterium to oddziela jakościowo obszar silnej korelacji od słabej korelacji międzyelektronowej. Otrzymane rozszczepienie HOMO-LUMO jest analogiem przerwy indukowanej silnymi korelacjami w materii skondensowanej. Zidentyfikowano, które oddziaływania odgrywają kluczową rolę w tym kryterium.

Zademonstrowano także jak kryteria Hubbarda i Motta zależą od odległości między atomami i gdzie pojawia się atomowa lokalizacja. Porównano granicę Motta-Hubbarda z długością wiązania. Przedstawiono propozycję testu eksperymentalnego przechodzenia przez tę granicę.

W następnym podrozdziale analiza wiązania chemicznego za pomocą pojęcia kowalencyjności i jonowości ujawniła, że jest ona niekompletna. Wykorzystano w tym celu dokładną dwucząstkową funkcję falową i pokazano, że kowalencyjność wykazuje niefizyczne zachowanie – rośnie z odległością międzyatomową (do jedności) w granicy rozseparowanych atomów. Trudność ta została rozwiązana przez transformację funkcji falowej do bazy funkcji atomowych (transformacja z języka orbitali molekularnych do atomowych) i zbadaniu granicy kowalencyjności dla przypadku braku mieszania funkcji. Wprowadzono nowe pojęcie atomowości oraz przeformułowano standardową kowalencyjność na tzw. kowalencyjność właściwą. Zamieszczony w pracy wykres przedstawia trzy charakterystyki wiązania: kowalencyjność właściwą, jonowość oraz atomowość w funkcji odległości międzyatomowych. W granicy Motta atomowość i kowalencyjność właściwa są identyczne.

Stosowana w pracy metoda umożliwiła obliczenie średnich wkładów operatorów do całkowitej energii, tzw. dynamicznych wkładów. Rachunek ten pozwala zrozumieć ewolucję poszczególnych przyczynków do energii wraz ze zmianą odległości między atomami pochodzących od przeskoków elektronów t , oddziaływania Hubbarda U , międzyatomowego oddziaływania kulombowskiego K oraz od skorelowanych przeskoków V . Znalaziono dynamiczne wkłady do energii stanu podstawowego pochodzące od wszystkich jednocząstkowych i dwucząstkowych składników. Wprowadzenie atomowości pozwoliło więc rozszerzyć charakterystykę wiązania i stało się kluczowe w zrozumieniu wiązania chemicznego.

W pracy charakterystyki wiązania chemicznego uzupełniono entropią von Neumanna będącą miarą splątania korelacyjnego. Entropię von Neumanna wyrażono za pomocą

macierzy gęstości i wykreślono jej przebieg w funkcji czynnika wiążącego. Maksymalna entropia przypada w sąsiedztwie progu lokalizacji Motta-Hubbarda, gdzie kinetyczna energia i energia związana z oddziaływaniem są porównywalne. Przedstawione obliczenia pokazują jak stan splątany dwóch elektronów w korelacyjnym stanie molekularnym ewoluuje ze wzrostem odległości międzyatomowej.

Pracę kończy dyskusja wzajemnych relacji atomowości, kowalencyjności i jonowości (wielkości te są wyrażone przez czynnik wiążący) dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych w funkcji odległości międzyatomowych.

Przechodząc do oceny merytorycznej stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Macieja Hendzla stanowi ważny krok w poznawaniu natury wiązań chemicznych. Nie byłoby to możliwe bez wyjątkowo skutecznej metody EDABI (czas obliczeń oraz możliwości interpretacyjne). Praca wpisuje się w historię ponad stuletniego okresu zmagania ze zrozumieniem natury wiązania chemicznego.

Została przeprowadzona przez Doktoranta kompletna analiza numeryczna mechanizmów wiązania chemicznego układów dwuatomowych zarówno dla molekuł homopolarnych jak i heteropolarnych. Odkryte niewłaściwe zachowanie kowalencyjności w granicy dużych odległości międzyatomowych było inspiracją do wprowadzenia nowych wielkości do opisu wiązania chemicznego, a mianowicie kowalencyjności właściwej oraz pojęcia atomowości. Dołączyły one komplementarnie do dotychczas stosowanych charakterystyk wiązania chemicznego i doprowadziły do ujęcia problemu wiązania chemicznego w języku splątania korelacyjnego wyrażonego przez entropię von Neumanna. W ten sposób dokonano reinterpretacji natury wiązania chemicznego eliminując paradoksalne zachowanie standardowej kowalencyjności.

Praca zawiera kompletną analizę dynamicznej interakcji między kowalencyjnością właściwą, atomowością oraz jonowością. Godny uwagi jest wyjątkowy walor interpretacyjny analizowanego wiązania chemicznego z rolą procesów jedno- i dwucząstkowych w stabilizacji stanu związanego. Odkryto szczególną zasadę odpowiedniości między układami molekularnymi a układami fizyki fazy skondensowanej poprzez pokazanie stosowności kryterium lokalizacji Motta-Hubbarda w obu tych obszarach. Dopełnieniem poznawczym byłaby realizacja zaproponowanego w pracy eksperymentu wyznaczającego próg lokalizacji Motta-Hubbarda.

Wszystko wskazuje na to, że dotychczasowe sukcesy metody EDABI dają nadzieję na otwarcie puszki Pandory do bardziej systematycznych badań układów bardziej złożonych a w szczególności układów przejawiających funkcje biologiczne.

Należy również podkreślić, że Doktorant wykazał się dużymi umiejętnościami w przeprowadzeniu skomplikowanych obliczeń numerycznych. Może zamieszczenie w pracy dodatkowych komentarzy dotyczących szczegółów tych obliczeń byłoby pomocne w jej lekturze – niejasności jednak znikają po sięgnięciu do publikacji dołączonych do rozprawy.

Jeśli chodzi o tekst to praca zredagowana jest profesjonalnie i zawiera dużo wyników przedstawionych przejrzysto w formie graficznej co znacząco ułatwia jej studiowanie. Posiada także duży walor dydaktyczny - może służyć jako bardzo pomocne źródło w poznawaniu tajników wiązania chemicznego.

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Macieja Hendzla **wnosi istotny wkład w głębsze rozumienie natury wiązań chemicznych**. Spełnia ona wymagania zarówno zwyczajowe, jak i formalne stawiane do nadania stopnia doktora w dyscyplinie nauki fizyczne. Z przyjemnością wnoszę więc o dopuszczenie mgra Macieja Hendzla do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym do publicznej obrony Jego rozprawy.

Ponadto biorąc pod uwagę pełne numeryczne rozpracowanie mechanizmów wiązania chemicznego oraz duży dorobek publikacyjny (cztery opublikowane prace, w tym jedna 200-punktowa z listy MNiSzW oraz dwie prace w kolejce publikacyjnej) wnioskuję o wyróżnienie niniejszej rozprawy doktorskiej.



Włodzimierz Wójcik