

Warszawa, 17/07/2024

dr hab. Marcin M. Wysokiński

Międzynarodowe Centrum Badawcze MagTop

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Email: wysokinski@magtop.ifpan.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej pt.

„Strong Correlations in Molecular Systems: True Covalency and Atomicity”

mgr. Macieja Hendzla

Opiniowana rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Teorii Materii Skondensowanej i Nanofizyki Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Józefa Spałka. Promotorem pomocniczym w przewodzie jest dr Maciej Fidrysiak. Na pracę doktorską składa się zbiór 4 publikacji naukowych poprzedzonych zwięzłym wprowadzeniem w tematykę, zarysem funkcjonalności wykorzystanej metody wielociałowej Exact Diagonalization AB-Initio (EDABI) jak i streszczenie najważniejszych wyników uzyskanych przez doktoranta. Praca została napisana w języku angielskim, tak jak i wszystkie zamieszczone publikacje.

Rozprawa dotyczy problemu na granicy fizyki molekularnej i chemii kwantowej. Mianowicie doktorant wraz z promotorem i promotorem pomocniczym postawili sobie za cel poprawne zdefiniowanie charakteru wiązania chemicznego poza proste rozróżnienie na jonizacyjność i kowalencyjność. Jest to problem podstawowy nad którym badania sięgają początków ubiegłego wieku. Pomimo tak długiej historii poruszanego problemu, jak udowadnia doktorant, są fundamentalne aspekty zrozumienia wiązania chemicznego na poziomie mechaniki kwantowej, które w niniejszej rozprawie są gruntownie przeanalizowane. Kluczowym wynikiem pracy doktoranta jest matematycznie formalny rozdział kowalencyjności na kowalencyjność właściwą i atomowość. Wprowadzony koncept został szczegółowo opisany na przykładzie molekuł H_2 , LiH i HeH^+ . W tym celu została użyta metoda EDABI, która jest odpowiednim wyborem w kontekście poruszanych przez doktoranta problemów, ze względu na unikalną, spośród alternatywnych metod, koncepcję pozwalającą na optymalizację bazy jednocząstkowej w sposób samozgodny.

Na pracę doktorską składa się wstęp złożony z pięciu rozdziałów, bibliografia i załączone cztery opublikowane prace naukowe i dwa preprinty. Choć formalnie preprinty nie mogą być brane pod uwagę w ocenie pracy doktorskiej uważam je za istotny element namacalnie pokazujący jak doktorant rozwija prezentowane w rozprawie badania naukowe. Czytając rozprawę daje się wyczuć pewną niedbałość w jej przygotowaniu, bądź brak czasu na odpowiednią jej redakcję. Przytoczę wybrane przykłady: w sekcji 2.1 napisane jest „potential as potential”; skrót HOMO-LUMO nie wyjaśniony od początku jego używania;

podpis w figurze 3.7 urywa się na słowie „This”; obecność znaku „+” na końcu równania 3.21. Chciałbym jednak zaznaczyć, iż edytorskie niedociągnięcia nie wpływają na poziom merytorycznego zrozumienie poruszanych kwestii naukowych, a przytoczenie ich wynika z mojego obowiązku jako recenzenta, i nie stanowi poważnego zarzutu do pracy doktorskiej mgr. Hendzla. Kolejny komentarz dotyczy bibliografii na którą składa się 39 pozycji. Choć literatura dotycząca charakteru natury wiązań chemicznych nie jest rozległa, myślę że doktorant mógłby się pokusić o szerszy przegląd literatury. Z niejasnych dla mnie przyczyn ani razu nie jest wspomniana zarówno praca opublikowana w Acta Physica Polonica A jak i ta będąca rozdziałem w książce Advances in Quantum Chemistry, obie współautorstwa doktoranta i obie składające się na zbiór publikacji stanowiących niniejszą rozprawę.

Przechodząc do bardziej szczegółowej części recenzji omówię kolejno rozdziały składające się na rozprawę. W pierwszym rozdziale doktorant wyraźnie kreśli jaki jest zakres dysertacji. Jest to dobrze skonstruowany i logiczny wstęp, choć brakuje tutaj odnośników do prac składających się na pracę doktorską. Przy braku krótkich streszczeń publikacji naukowych, które zwyczajowo pojawiają się wraz z załączonymi tekstami, taki zabieg łatwiej pozwoliłby określić tematyczną spójność publikacji.

W drugim rozdziale doktorant zaczyna od wprowadzenia do metody EDABI z punktu widzenia jej osiągnięć w opisie różnych układów ciała stałego, takich jak nanoukłady czy łańcuchy wodoru. W ten sposób doktorant umiejscawia swoje badania w szerszym kontekście znanych zastosowań użytej metody wielociałowej EDABI. Następnie doktorant wprowadza historyczne podejścia do opisu wiązań chemicznych. Wprowadzenie jest wyczerpujące i konkluduje w nakreśleniu standardowego opisu wiązania chemicznego Ruedenberga, w którym kowalencyjność jest kontrolowana poprzez amplitudę kowalencyjnej części funkcji falowej. Opis ten prowadzi jednakże do paradoksu, w którym maksymalna kowalencyjność jest osiągana w granicy rozdzielonych atomów. Rozwiązanie tego paradoksu, poprzez powiązanie zachowania układu molekularnego z fizyką Motta-Hubbarda, jest określone przez doktoranta jako temat jego dysertacji.

Trzeci rozdział wprowadza w ogólne jak i techniczne aspekty metody EDABI. Doktorant zaczyna od nakreślenia wysoko-poziomowego samozgodnego schematu metody. Opisuje również techniczne detale dotyczące przybliżania funkcji Slatera za pomocą funkcji Gaussa i konstruowania z nich funkcji Waniera a następnie wykorzystania ich w opisie w ramach molekularnego Hamiltonianu w języku drugiej kwantyzacji zawierającego wszystkie możliwe oddziaływania. Następnie zaprezentowane jest porównanie widma energetycznego wybranych molekuł policzonych trzema metodami: EDABI, Restricted Hartree-Fock i Full Configuration Interaction (FCI). Za wyjątkiem małych odległości międzyatomowych metoda EDABI daje wyższą energię niż metoda FCI. Brakuje mi wyraźnie nakreślonego podsumowania ograniczeń metody EDABI i powodu dla którego FCI daje lepszą energię. **Ograniczenia metody EDABI w kontekście innych, alternatywnych technik będą tematem, na który będę chciał podyskutować na publicznej obronie. Dotyczy to również następujących pytań: Czy da się rozszerzyć metodę do skończonych temperatur? Czy (i ewentualnie w jakim przypadku) zawężenie bazy dla molekularnego wodoru tylko do orbitalu 1s w Hamiltonianie może okazać się nie najlepszym przybliżeniem?** Ostatnią część trzeciego rozdziału stanowi dokładne rozwiązanie modelu Heitlera Londona dla molekuly wodoru.

Czwarty rozdział rozpoczyna się wprowadzeniem do generalnego konceptu stojącego za kryterium Motta-Hubbarda przetłumaczonego na potrzeby fizyki molekularnej na przykładzie molekuly

wodoru. Na początku pojawia się pewna nieścisłość. Mianowicie choć tekst podrozdziału 4.1 odnosi się do kryterium Motta-Hubbarda Figura 4.1 rozdziela to kryterium na oddzielne kryterium Motta i kryterium Hubbarda. **Sugeruję omówienie tej kwestii podczas publicznej obrony doktorskiej.** Następnie w tym samym rozdziale doktorant opisuje kluczowe osiągnięcie swojej pracy doktorskiej jakim jest zaproponowanie i ściśle zdefiniowanie konceptu *kowalencyjności właściwej* i *atomowości* zbiorczo składających się na kowalencyjność analizowaną we wczesnych pracach Heitlera i Londona i niezależnie Mullikena. Atomowość została zdefiniowana jako przyczynek do kowalencyjności kiedy funkcje atomowe się nie mieszają, a kowalencyjnością właściwą pozostałą część. Kolejno doktorant analizuje dynamiczne przyczynki do energii stanu podstawowego i splątanie pomiędzy atomami wodoru tworzącymi molekułę wodoru kwantyfikowane entropią von Neumanna. Rozdział czwarty kończy się omówieniem jak joniczność, kowalencyjność właściwa i atomowość zmienia się wraz z separacją przestrzenną atomów wodoru w zależności od stanu początkowego (dodatkowo do stanu podstawowego rozważanego wcześniej jest przedstawiona analiza wszystkich stanów wzbudzonych).

Praca doktorska (pomijając bibliografię, załączone publikacje naukowe i preprinty) kończy się rozdziałem podsumowującym, w ramach którego doktorant zwięźle raz jeszcze opisuje cel swojej dysertacji a następnie omawia perspektywy dalszego rozwoju omówionych zagadnień w przyszłości. **Interesującym mnie problemem są ponownie ograniczenia metody, tym razem w kontekście wspomnianego w perspektywach zastosowania do bardziej skomplikowanych molekuł. Czy możliwe jest zaadresowanie w ramach użytej metody odpowiedzi na swojego czasu istotne pytanie dlaczego hemoglobina wiąże tlen?** [patrz np. praca Phys. Rev. Lett. 110, 106402 (2013)].

Opisany w dysertacji problem badawczy, metoda EDABI i osiągnięte wyniki znajdują odzwierciedlenie w opublikowanych przez mgr. Hendzla czterech oryginalnych pracach naukowych. W trzech z nich mgr. Hendzel jest pierwszym autorem a w jednej jest trzecim z czterech autorów. Po przeczytaniu oświadczeń współautorów nie mam zastrzeżeń do żadnej z prac aby wchodziła w skład oryginalnych publikacji tworzących rozprawę doktorską mgr. Hendzla.

I tak w pierwszej pracy o tytule „Many-particle covalency, ionicity, and atomicity revisited for a few simple example molecules” opublikowanej w Journal of Physics B w roku 2022 jest zaprezentowane w jaki sposób metoda EDABI w intuicyjny sposób może określić współczynniki joniczności i kowalencyjności (w rozumieniu Ruedenberga). W tej pracy Autorzy na przykładzie molekuł H_2 i LiH jak i jonu HeH^+ (przykłady dobrane z powodu różnego stopnia jonowości i kowalencyjności) rozszerzają analizę wiązania chemicznego o pojęcia atomowości i kowalencyjności właściwej i wiążą to pierwsze z kryterium Motta-Hubbarda. Pokazane jest również, iż nowa metodologia opisu wiązania chemicznego rozwiązuje paradoks maksymalnej kowalencyjności w limicie rozseparowanych atomów.

W drugiej pracy o tytule „Toward Complementary Characterization of the Chemical Bond” opublikowanej w Journal of Physical Chemistry Letters w roku 2023 Autorzy analizują wiązanie molekuły wodoru w ramach dokładnego rozwiązania modelu Heitlera – Londona. Analityczna postać funkcji falowej molekuły pozwoliła na precyzyjne prześledzenie procedury wyznaczania czynników kowalencyjności właściwej i atomowości wraz z precyzyjnym określeniem kryterium Motta-Hubbarda.

W trzeciej pracy o tytule „Degree of Atomicity in the Chemical Bonding: Why Return to the H_2 Molecule?” opublikowanej w ramach materiałów pokonferencyjnych w Acta Physica Polonica A w roku

2023 Autorzy podsumowują otrzymane wyniki w dwóch poprzednich pracach i okraszają je dodatkowymi uwagami dotyczącymi interpretacji fizycznych aspektów wprowadzonej metodologii w określania właściwości wiązań.

W czwartej pracy stanowiącej rozdział książki *Advances in Quantum Chemistry: Polish quantum chemistry from Kołos to now*, Academic Press o tytule „Interparticle correlations and chemical bonding from physical side: covalency vs atomicity and ionicity” opublikowanej w roku 2023 Autorzy korzystając z obszernej formy jakim jest książka (rozdział ma 21 stron) opisują w detalach wprowadzoną metodologię opisu wiązania chemicznego w ramach metody EDABI jak i prezentują wyniki otrzymane w poprzednich pracach koautorstwa mgr Hendzla.

Przechodząc do końcowej oceny kandydata stwierdzam, iż doktorant spełnia wszystkie kryteria stawiane kandydatom w Ustawie *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (t.j. Dz. U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.). Doktorant opanował zaawansowaną numeryczną metodę fizyki teoretycznej EDABI, a napisana rozprawa doktorska ujawnia również jego głębokie zrozumienie fizyki poruszanych zagadnień. Należy również podkreślić, iż wyniki przez niego osiągnięte zostały opublikowane w dobrych czasopismach naukowych, z *Journal of Physical Chemistry Letters* (IF: 6.89) na czele. Biorąc to wszystko pod rozwagę z całym przekonaniem stawiam wniosek o dopuszczenie pana mgr Macieja Hendzla do publicznej obrony.

Dodatkowo nie sposób nie docenić jakości opiniowanej rozprawy doktorskiej. Współczesne metody numeryczne fizyki teoretycznej działają często na zasadzie czarnego pudełka generującego obserwabla takie jak całkowita energia stanu podstawowego lecz bez możliwości zrozumienia fizycznych procesów będących u podstawy danego wyniku. W kontraście do tego zjawiska, obok wyników numerycznych doktorant potrafił pokazać na analitycznie rozwiązywalnym przykładzie jakie są fizyczne podstawy i intuicja za wprowadzoną metodologią charakteryzacji wiązania chemicznego. Myślę, że z tego powodu, przede wszystkim praca w *Journal of Physical Chemistry Letters* autorstwa doktoranta może trafić do szerokiego grona odbiorców i wejść do kanonu ważnych prac w dziedzinie. Z tego względu z przyjemnością składam wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Macieja Hendzla.

dr hab. Marcin M. Wysokiński