



Warszawa, 20 sierpnia 2010

Prof. dr hab. Robert Moszyński
Pracownia Chemii Kwantowej

**Recenzja pracy doktorskiej mgra Bartosza Chmury
pt. "Dynamika wzbudzenia elektronowego w dimerze wody O_2H_4 i rodniku O_2H_3 "**

Woda jest jedną z substancji najobficiej występujących na ziemi i jednocześnie jedną z najważniejszych substancji dla życia. Jest ona powszechnym rozpuszczalnikiem związków ustrojowych, uczestniczy w przebiegu większości reakcji metabolicznych i stanowi środek transportu wewnątrzustrojowego, np. dla produktów przemiany materii, substancji odżywczych, hormonów, enzymów, etc. Woda wykazuje szereg nietypowych własności fizycznych. Jest jedną z niewielu substancji, która nie zwiększa swojej objętości monotonicznie z temperaturą w całym przedziale temperatur od temperatury krzepnięcia $0^\circ C$ do temperatury wrzenia $100^\circ C$. Poniżej $4^\circ C$ objętość wody zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury, co wśród ogółu substancji chemicznych jest anomalią. Anomalia ta spowodowana jest specyficznym kształtem cząsteczki wody oraz istnieniem silnych wiązań wodorowych w fazie gazowej, ciekłej i stałej. Wiązania te nadają wodzie względnie dużą gęstość, a ponadto pękają w obszarze anomalnym, zwiększając nieuporządkowanie wśród cząsteczek, a co za tym idzie, zwiększając również objętość cieczy. Z tego samego powodu objętość wody wzrasta również podczas procesu krzepnięcia. Nic więc dziwnego, że woda w różnych fazach jest ulubionym obiektem badań, zarówno teoretyków, jak i eksperymentatorów. W ostatnich latach szczególnym zainteresowaniem uczonych cieszy się struktura elektronowa wody w fazie ciekłej. Badane są m.in. widma w podczerwieni, własności elektronowych stanów wzbudzonych, a w szczególności ilościowa charakterystyka niskoenergetycznych wzbudzeń poniżej progu dysocjacji oraz mechanizmów różnorodnych procesów fotojonizacji.

W przedstawionej do recenzji pracy doktorskiej mgr Bartosz Chmura postawił przed sobą dwa bardzo ambitne zadania. Pierwszym było zbadanie dynamiki wzbudzenia elektronowego dla modelu „komórki elementarnej” wody, jaką jest dimer cząsteczek wody związany przez wiązanie wodorowe, stosując metody *ab initio* chemii kwantowej do opisu struktury elektronowej kompleksu w stanie podstawowym i wzbudzonym oraz metody zależnej od czasu dynamiki kwantowej do opisu fotofizyki wzbudzenia elektronowego w dimerze. Drugim zasadniczym celem, wynikającym z analizy danych eksperymentalnych oraz wyników teoretycznych uzyskanych przez innych autorów, była analiza nieadiabatycznej dynamiki kompleksu cząsteczki wody i rodnika hydroksylowego. Oba układy $[(H_2O)_2]$ i H_2O-OH mają dużo stopni swobody i pełnowymiarowy opis fotofizyki wspomnianych wyżej kompleksów byłoby praktycznie niemożliwy. Dlatego bardzo istotnym elementem badań było wyselekcjonowanie

stopni swobody niezbędnych do opisu dynamiki wzbudzeń elektronowych w układzie, konstrukcja Hamiltonianów o zredukowanej wymiarowości opisujących ruch jąder wzdłuż wybranych stopni swobody oraz obliczenie potencjałów dla ruchu jąder metodami *ab initio* chemii kwantowej. Mgr Chmura z zapałem stawiał czoła postawionym przez siebie zadaniom, z czego powstała ta pełna oryginalnych rezultatów rozprawa.

Rozprawa doktorska została podzielona na pięć rozdziałów i dwa dodatki. W rozdziale pierwszym Autor zwięźle wprowadza nas w tematykę swojej pracy, jasno podsumowując bieżący stan wiedzy na ten temat oraz formułuje cele pracy.

Rozdział drugi poświęcony jest podsumowaniu metod teoretycznych zastosowanych do opisu struktury elektronowej układów badanych przez Autora oraz dynamiki kwantowej pakietów falowych na siatkach zastosowanej do opisu fotofizyki dimeru wody oraz rodnika $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}$. W rozdziale tym znajdujemy zarówno dość podręcznikową wiedzę na temat konstrukcji przybliżonych rozwiązań elektronowego równania Schrödingera, począwszy od takich metod jak metoda pola samouzgodnionego do metody sprzężonych klasterów, jak i opis mniej trywialnych zagadnień, takich jak diabatyzacja powierzchni energii potencjalnej czy dynamika kwantowa pakietów falowych na siatkach.

Z części pierwszej, dotyczącej teorii struktury elektronowej nie jestem bardzo zadowolony. Równania (2.25)-(2.30) są trywialne i wykładane w podstawowym kursie chemii kwantowej na drugim roku uniwersyteckich studiów chemicznych. Ich umieszczenie w pracy doktorskiej z fizyki teoretycznej uważam za zbędne. Opis metod uwzględniających korelację ruchu elektronów pozostawia wiele do życzenia. I tak, nie jest wyjaśnione znaczenie parametrów $\{a_n\}$ w równaniu (2.32). Równania (2.38) i (2.39) mają sens tylko dla fizycznej wartości parametru λ , czyli $\lambda=1$. W równaniu (2.41) indeksy odpowiadają spinorbitalom, a nie orbitalom. Operatory wzbudzeń τ w równaniu (2.47) nie są zdefiniowane, a wyrażenie na energię (2.48) jest błędne. Nie jest też jasne, które z metod teorii struktury elektronowej były używane przez Autora do obliczania powierzchni energii stanu podstawowego i stanów wzbudzonych, a które do opisu sprzężeń nieadiabatywnych między stanami. Staje się to jasne dopiero po przeczytaniu rozdziałów dotyczących poszczególnych układów. Wyprzedzając omówienie rozdziałów 3 i 4 dziwię się trochę, że Autor zdecydował się zastosować do obliczeń powierzchni energii potencjalnej stanów podstawowego i wzbudzonego bardzo przybliżony wariant metody sprzężonych klasterów ograniczonej do pojedynczych i podwójnych wzbudzeń, tzw. metody CC2. Dla układów kilkunasto elektronowych i powierzchni dwu czy trójwymiarowych można śmiało stosować podejścia uwzględniające wzbudzenia potrójne, czyli metodę CC3, która jest znacznie bardziej wiarygodna w opisie stanów wzbudzonych. Nie wiem, czy odpowiedni program jest dostępny w płatnym pakiecie programów *ab initio* Turbomole, ale jest na pewno dostępny w bezpłatnym pakiecie Dalton, rozwiniętym przez zespoły skandynawskie.

Druga część rozdziału drugiego dotyczy bardzo istotnego zagadnienia diabatyzacji powierzchni energii potencjalnej. Zastąpienie matematycznie osobliwych sprzężeń nieadiabatywnych przez gładki potencjał sprzęgający pozwala na przeprowadzenie obliczeń dynamicznych dla ruchu jąder z sensownym (stałym lub zmiennym) krokiem całkowania, dlatego diabatyzacja jest bardzo istotna w przypadku dynamiki na wielu sprzężonych powierzchniach energii potencjalnej. Wszystkie wzory w rozdziale 2.3 są poprawne, ale de facto nie mogły być stosowane przez Autora. Wzory te, choć słuszne, pokazują, jak mając powierzchnie diabatyczne można przejść do reprezentacji adiabatycznej. Przejście w drugą stronę, startując z niezmienników

adiabaticznych, równania (2.70) i (2.71), nie jest jednoznaczne, bo z dwóch równań nie da się wyznaczyć trzech zmiennych. Procedura diabatyzacji nie jest jednoznaczna, dlatego, że równanie (2.64) nie zawsze ma jednoznaczne rozwiązanie i kąt mieszania θ może zależeć od drogi całkowania tego równania. Dodatek A nie wyjaśnia wiele więcej, ale przypuszczam, że Autor dokonał diabatyzacji powierzchni przez tzw. procedurę quasi-diabatyzacji, czyli przez analizę współczynników w rozwinięciu oddziaływania konfiguracji funkcji falowej dla stanu podstawowego i wzbudzonego. Ponieważ zagadnienie diabatyzacji bardzo mnie interesuje, chciałbym, żeby Autor, podczas prezentacji swoich wyników na obronie pracy doktorskiej, szerzej wyjaśnił i uzasadnił zastosowane przez siebie podejście.

Trzecia i ostatnia część rozdziału drugiego opisuje dynamikę kwantową pakietów falowych na siatkach. Autor stosuje dość standardowe metody oparte na dyskretyzacji funkcji falowej na siatce w przestrzeni położenia i pędów, wariant tzw. discrete variable representation, a ewolucję czasową przybliża przez działanie operatora ewolucji na stan układu w chwili zero, przybliżonego, w granicy małych kroków czasowych, przez tzw. split operator. Takie podejście pozwala zarówno wyznaczyć stany własne Hamiltonianu stosując propagację w czasie urojonym, jak też wyznaczyć wartości średnie różnych operatorów, pomocne później do jakościowej i ilościowej charakterystyki dynamiki wzbudzeń. Równania w tym rozdziale są poprawne, chociaż pewne wielkości, np. ψ_k^d [równanie (2.98)] oraz ϕ_k^d , [równanie (2.99) i dalsze] nie są zdefiniowane. Ciekaw jestem, czy wartości średnie operatorów były obliczane on the flight, czyli w trakcie dynamiki, czy też po jej zakończeniu. Nie jest też dla mnie jasne, czy Autor sam napisał program do propagacji przestrzenno-czasowej na dwóch sprzężonych powierzchniach energii potencjalnej, bo nie ma specyficznych informacji dotyczących praktycznej implementacji, ale jeśli tak, to jest to duże osiągnięcie. Jednocześnie szkoda, że Autor nie poświęcił choćby podrozdziału zagadnieniu właśnie zagadnieniu implementacji propagacji czasowo-przestrzennej.

Kolejne dwa rozdziały pracy doktorskiej poświęcone są omówieniu i dyskusji wyników numerycznych uzyskanych w pracy. I tak, w rozdziale trzecim dyskutowana jest fotofizyka dimeru wody, a dokładniej mechanizm elektronowo indukowanego przeniesienia protonu. Takie przeniesienie protonu jest możliwe, jeżeli powierzchnia energii potencjalnej układu w stanie podstawowym ma przecięcie stożkowe z powierzchnią stanu wzbudzonego („z przeniesionym protonem”) i niewielkie odkształcenie od geometrii równowagowej stanu podstawowego prowadzi do układu z przeniesieniem protonu na powierzchni stanu wzbudzonego, właśnie poprzez to przecięcie. Najpierw Autor konstruuje model o zredukowanej wymiarowości wyznaczając minimum globalne dla stanu podstawowego, przecięcie stożkowe powierzchni stanu podstawowego z powierzchnią pierwszego stanu wzbudzonego oraz analizując drgania sprzęgające dimeru, których pobudzenie może powodować przejście ze stanu podstawowego do wzbudzonego poprzez przecięcie stożkowe. Tak więc wybór minimalnego zbioru stopni swobody musi być taki, żeby dobrze opisać minimum globalne, przecięcie stożkowe oraz sprzęgające drgania oscylacyjne, które mogą prowadzić do przeniesienia protonu. W przypadku dimeru wody taki minimalny wybór stopni swobody udało się wyznaczyć i scharakteryzować przez naturalne współrzędne wewnętrzne dimeru. Drugim etapem była konstrukcja Hamiltonianu dla ruchu jąder. Odpowiednie wyrażenia matematyczne zostały podane w Dodatku A. Nie jestem osobiście przekonany, że operator energii kinetycznej dany wzorami (A.12)-(A.15) został rzeczywiście wyprowadzony z dokładnego 12-wymiarowego Hamiltonianu dla dimeru wody przez redukcję wymiarowości w duchu

prac Van der Avoirda i współpracowników dla trimeru wody. Myślę raczej, że został on zapostulowany, ale, chociaż modelowy, według mnie opisuje on istotę fizyki problemu. Mając Hamiltonian i powierzchnie energii potencjalnej w obrazie diabetycznym Autor wyznaczył najpierw stany własne opisujące oscylacje dimeru w podstawowym stanie elektronowym, w tym częstości drgań sprzęgających, a następnie przeszedł do dynamiki zależnej od czasu. Obliczenia dynamiczne zostały wykonane dla swobodnego dimeru, który ma otwarte różne kanały dysocjacji oraz dla dimeru „uwięzionego”, który, poprzez odpowiednią modyfikację powierzchni energii potencjalnej, nie może dysocjować. Obliczenia przedstawione w tym rozdziale można podsumować następująco. Femtosekundowa dynamika dimeru wody związana jest głównie z ruchem protonu wewnątrz wiązania wodorowego. Konsekwencją tego ruchu jest przekaz energii kinetycznej do drgania rozciągającego wiązanie tlenowe, w wyniku czego następuje szybka dysocjacja dimeru, która dominuje nad procesem nieadiabetycznej relaksacji ze wzbudzonego stanu elektronowego do stanu podstawowego. Dysocjacja dimeru przebiega niemal wyłącznie na powierzchni stanu wzbudzonego, a głównym kanałem dysocjacji jest rozpad dimeru na rodniki hydroksylowy i hydroniowy. Niestety model „uwięzionego” dimeru wody nie prowadzi do szczególnie odkrywczych wyników. Jak można się spodziewać, po nałożeniu więzów, prawdopodobieństwo niadiabetycznej relaksacji wzrasta, ale nadal pozostaje małe, co tak naprawdę nie tłumaczy dużej fotostabilności wody w fazie ciekłej.

Wyniki dla kompleksu cząsteczki wody z rodnikiem hydroksylowym przedstawione w rozdziale czwartym zostały otrzymane analogicznie i zastosowana metodologia badań była niemal identyczna, dlatego ograniczę się do podsumowania wniosków. A wnioski są bardzo podobne, jak w przypadku swobodnego i „uwięzionego” dimeru wody. Model swobodny kompleksu H_2O-OH charakteryzuje bardzo szybka dynamika dysocjacyjna i małe prawdopodobieństwa przejść bezpromienistych ze wzbudzonego stanu elektronowego do stanu podstawowego. W modelu „uwięzionym” prawdopodobieństwo to istotnie rośnie (prawie trzykrotnie). Tłumaczy to, dlaczego dysocjacja słabo związanych atomów wodoru w warstwach powierzchniowych ciekłej wody prowadzi do utworzenia rodnika hydroksylowego i jeszcze szybszej bezpromienistej dyssypacji energii wzbudzenia elektronowego.

Wreszcie rozdział piąty zwięźle podsumowuje rozprawę. Trochę żałuję, że w rozdziale tym Autor nie spojrzał na tematykę swoich badań trochę „z lotu ptaka” i nie przedstawił jakiś pomysłów na przyszłość.

Wszelkie szczegóły techniczne dotyczące struktury elektronowej i dynamiki obu badanych przez Autora układów zostały przeniesione do dwóch Dodatków. Są w nich szerzej opisane: diabatyzacja i dopasowania analityczne powierzchni energii potencjalnych, Hamiltonian dla ruchu jąder, czy też szczegóły dotyczące siatek, na których Autor rozwiązywał równanie Schrödingera dla ruchu jąder.

Reasumując, mgr Bartosz Chmura przedstawił bardzo dobrą pracę doktorską, choć recenzujący tę pracę ma parę uwag krytycznych. Większość tych uwag krytycznych została już omówiona w tej recenzji przy okazji dyskusji kolejnych rozdziałów rozprawy. Praca jest na dość dobrym poziomie edytorskim, choć Autor nie uniknął błędów językowych i niezręczności. W szczególności, szczerze współczuję Czytelnikowi pracy, który będzie analizował wpływ wzbudzenia CMów na ewolucję WP w dwuwymiarowej przestrzeni TMów dla PESów obliczonych metodą RI-CC2/aug-cc-pVTZ i CI wyznaczonym na poziomie CASSCF. Wiem, że chemicy mają zamiłowanie do skrótów, ale nawet ja, jako chemik kwantowy, miałem poważne problemy z czytaniem tekstu, a przecież Autor pracy jest fizykiem!

Powyższe uwagi w niczym nie umniejszają wartości wyników przedstawionych w tej pracy. Mgr Bartosz Chmura uzyskał wyniki stanowiące bardzo wartościowy i oryginalny wkład do fotofizyki wody w stanie gazowym i ciekłym. Wykonując te badania wykazał się dużym talentem i inwencją, wykazując w ten sposób, że jest bardzo uzdolnionym fizykiem teoretykiem, który potrafi skutecznie rozwiązywać bardzo trudne problemy. Autor wykazał się bardzo dobrym zrozumieniem metod obliczeniowych współczesnej chemii kwantowej i świetną znajomością metod numerycznych oraz technik komputerowych. W konkluzji tej recenzji stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Bartosza Chmury spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



