

Piotr Żuchowski, Prof. UMK
(pzuch@fizyka.umk.pl
piotr.zuchowski@gmail.com
tel +48 784647638
room number 470)

1 Listopad, 2024

**Recenzja rozprawy doktorskiej
“INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN WATER CLUSTERS”**

Przedstawiona rozprawa doktorska jest dość nietypowa, bowiem dwie publikacje stanowiące jej trzon ukazały się dość dawno, bowiem w 2011 i 2014 roku, co jest dość długim czasem biorąc pod uwagę szybki dalszy progres w tej dziedzinie. Jak poniżej, postaram się wykazać prace te mają jednak ogromne znaczenie w nauce i zdecydowanie stanowią oryginalne rozwiązanie niezwykle ważnego problemu naukowego jakim jest zachowanie klastrów wody.

Od strony formalnej: praca zawiera trzy rozdziały: każdy z nich jest od początku do końca niejako oddzielny (zawiera oddzielny abstrakt, wstęp, wnioski i referencje). Obydwa rozdziały będące publikacjami opublikowane były z Dr. Cenckiem, Prof. Podeszwą i Prof. Szalewiczem, dostarczone oświadczenia nie pozostają wątpliwości że pani mgr. Góra była autorką pierwszych draftów i wykonała oryginalne obliczenia, analizę danych i najważniejszą część pracy. Cała praca liczy 153 strony. Podział materiału jest jak najbardziej uzasadniony.

Wstęp liczy 24 strony i 59 referencji. Jest jedynym niepublikowanym fragmentem dysertacji i zawiera przeglądowy materiał wstępny, stara się wprowadzić czytelnika w temat. Wprowadzenie zakłada wysoki stopień znajomości materiału przez czytelnika. Jest to niestety pewna niewielka wada dysertacji. Zwykle prace doktorskie z podobnego tematu przybliżają nieco bardziej teorię oddziaływań międzycząsteczkowych, tu tego nie ma. Pomija się również opis metod ab-inio, takich jak MP2 czy też CCSD(T). Dużo bardziej autorka skupia się jednak na samych wielociałowych, nieaddytywnych efektach. Przegląd jaki jest wykonany z tego tematu robi dobre wrażenie: rozdział 1.2 zawiera podsumowanie istniejącej literatury oraz omówienie jakie formy potencjałów używane są do symulacji MD własności wody. Przydałoby się jednak więcej równań po to by czytający nie musiał sięgać do źródeł, na przykład przy opisie pól siłowych polaryzowalnych.

Najważniejszym osiągnięciem pracy doktorskiej jest wielociałowy potencjał oddziaływania dla klastrów wody. W tym celu wykorzystano supermolekularny sposób obliczenia energii oddziaływania. Strategia przybliżenia SAMBA (stratified approximation many-body approach) wykorzystuje obcięte rozwinięcie wielu ciał z zależnym od K zestawem bazowym i poziomami teorii, jak przedstawiono w publikacji z rozdziału 2. Ta strategia służy jako alternatywa dla supermolekularnych obliczeń energii oddziaływań, jak w równaniu $E_{int} = E_{cluster} - \sum_i E_i$. Chociaż w

porównaniu z “klasycznym” podejściem supermolekularnym wymagane jest więcej obliczeń dla każdego podklastra, te obliczenia mogą być wykonywane na niższych poziomach teorii i z mniejszymi bazami, co prowadzi do ogromnych oszczędności czasowych. I to jest właśnie nowatorskim podejściem do problemu: MB-expansion połączone z systematycznym obniżaniem poziomu obliczeń członów wyższego rzędu. Obliczenia skupiły się przeważnie na heksametrach wody. Istotną częścią dysertacji jest też model CCpol23+ który budowany jest na jeszcze większych klastrach, na bazie istniejącej rodziny potencjałów wody.

Praca zawiera też odniesienie się do progresu w tej dziedzinie i do m.in. potencjału konkurencyjnego MB-pol grupy F. Paesaniego. W szczególności dyskutowane są dokładności MB-pol i CCpol, i te wypadają na korzyść CCpol, o ile wykorzystywać tylko monomery sztywne. Autorka również (po wielu latach) ustosunkowuje się do znalezionych niedoskonałości i drobnych błędów w potencjale CCpol23+: drobnym problemem z wygaszaniem potencjału, co skutkuje drobnymi błędami na nieistotnej ścianie odpychającej.

Kilka pytań do pracy i próśb o komentarz:

* skąd czynnik $\sqrt{3}$ w stwierdzeniu:

With three dimers in a trimer, one would expect an error larger by $\sqrt{3} \approx 1.73$ if the errors were random. A more elaborate setting form could have reduced the three-body fit error, but a highly complex form would have increased the computational time required for simulations using the fit. [strona 18]

* prośba o komentarz:

W międzyczasie powstały metody oszczędzające czas obliczenia wysoko skorelowanych, jak np. oparte na lokalizacji DLPNO-CC. Czy nadawały by się do podejścia SAMBA?

* wyjaśnienie rysunku 3.1 i updejtowanego 3.1 czyli 1.2 z rozdziału wstępnego. Rozumiem że proste ilustrujące idealny przypadek zostały przesunięte o jeden tylko ze względu na ułatwienie wizualizacji?

* Odnośnie erraty i komentarza jej dotyczącego na str. 19:

When applying the CCpol3 potential to calculate the third virial coefficient, some exchange terms that should quickly decay at long distances diverged, leading to incorrect behavior at very large separations. The solution is to cut off these terms at 10 Å in intermonomer separation.

Jak to możliwe że blisko 10 angstromach jest jeszcze jakakolwiek wpływ nieobciążenia wymiany, która znika wykładniczo?

Podsumowanie

Przedstawiona praca doktorska pani mgr Góry jest niewątpliwie oryginalnym rozwiązaniem istotnego problemu naukowego. Z zadania stworzenia nowej rodziny potencjałów dla wody kandydatka na stopień doktora wywiązała się znakomicie. Podejście SAMBA przez nią zaproponowane można przenieść na wiele innych roztworów oraz ciecze inne niż woda. Jest ono proste, wymaga tylko supermolekularnego podejścia, może być zaimplementowane z wieloma programami kwantowo-chemicznymi, choć fitowanie zapewne wymaga ogromnej ekspertyzy. Co do znaczenia pracy, te najlepiej podkreśli jej rozpoznawalność po wielu latach. Prace z rozdziałów 2 i 3 są bardzo mocno cytowane (ponad 100 i 50 razy odpowiednio).

Konkludując, wnoszę o dopuszczenie do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

dr hab. Piotr Żuchowski, prof. UMK



.....