



Politechnika Łódzka

Instytut Fizyki

prof. dr hab. Katarzyna Pernal

Instytut Fizyki

Politechnika Łódzka

ul. Wólczańska 217/221

93-005 Łódź

Łódź, dn. 31 października 2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Urszuli Góry zatytułowanej:

„Badanie oddziaływań międzymolekularnych w klastrach wody”

Postęp w metodach obliczeniowych chemii kwantowej nieustannie poszerza zakres układów, dla których możliwe jest uwzględnienie korelacji elektronowej, obejmując teraz systemy zawierające tysiące elektronów. Jednakże, modelowanie procesów fizykochemicznych w fazie skondensowanej, na przykład przy użyciu dynamiki molekularnej, wciąż wymaga efektywnego obliczania energii potencjalnej, co przekracza możliwości dostępnych, coraz szybszych metod *ab initio*. W związku z tym potrzebne są modele pól siłowych, które wykorzystują mniej kosztowne obliczeniowo funkcje empiryczne, przybliżające energię potencjalną w zależności od geometrii oddziałujących cząsteczek. Poprawa dokładności pól siłowych może być osiągnięta poprzez dopasowywanie ich parametrów do coraz bardziej precyzyjnych potencjałów *ab initio*. Wyzwanie stanowią jednak związane z tym koszty obliczeniowe, które utrudniają osiągnięcie pożądanej dokładności. Woda, ze względu na swoje unikalne właściwości, stanowi szczególne wyzwanie dla modeli pól siłowych, a prace nad stworzeniem „idealnego” modelu, który dokładnie opisuje oddziaływania cząsteczek wody w fazie skondensowanej oraz ich fizykochemiczne właściwości, są wciąż w toku.

Rozprawa doktorska mgr Urszuli Góry wpisuje się w (cały czas aktualną) tematykę badania oddziaływań molekularnych w klastrach wody i opracowania dokładnych potencjałów. Opisane w rozprawie badania zostały wykonane w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem dr hab. Rafała Podeszwy (promotor w przewodzie) i podczas staży naukowych w zespole prof. Krzysztofa Szalewicza w University of Delaware.

Instytut Fizyki

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 219, budynek B15

tel. 042 631 36 41, 042 636 31 39, fax 042 631 36 39, e-mail: ifb1@p.lodz.pl

Rozprawa napisana została w języku angielskim. Liczy 153 strony i składa się z trzech rozdziałów i dodatku. Dodatek zawiera listę osiągnięć naukowych Autorki: uzyskane stypendia, publikacje i wystąpienia konferencyjne. Do pracy dołączono również oświadczenia współautorów publikacji będących treścią rozdziałów 2 i 3 i stanowiących trzon pracy. Publikacje są wieloautorskie, jednak zgodnie z oświadczeniami autorów wkład mgr Urszuli Góry do ich powstania był dominujący. Rozwijała ona metodologię obliczeniową zastosowaną w pracach, wytworzyła odpowiednie oprogramowanie, wykonała obliczenia i przeprowadziła analizę wyników. Publikacje powstały w roku 2011 i 2014, a więc ponad dziesięć lat temu. Może się to wydawać okolicznością działającą na niekorzyść ocenianej rozprawy. Jest jednak odwrotnie. Perspektywa dziesięciu lat pokazuje rzeczywisty wkład badań przeprowadzonych przez mgr Urszulę Górę do rozwoju teorii oddziaływań molekularnych dla wody i modelowania przybliżonych potencjałów. Prace przedstawione w rozdziałach 2 i 3 cytowane były, odpowiednio, 59 i 132 razy. Metoda "warstwowa" do obliczania energii oddziaływań w klastrach molekularnych, zaproponowana w rozdziale 2, stała się inspiracją do powstawania udoskonalonych metod tego typu i, jak pisze Autorka, automatycznych metod obliczania powierzchni energii potencjalnej (AutoPES). Z kolei nieaddytywny potencjał trójciałowy i wykorzystujący go potencjał CCpol23+, opisane w rozdziale 3, pozostają jednymi z dokładniejszych potencjałów stosowanych dla klastrów wody. Śmiało można więc powiedzieć, że problemy, którymi zajmowała się mgr Urszula Góra pozostają równie aktualne, uzyskanych przez nią wyników nie można oceniać przez pryzmat "wartości historycznej", ale są one nadal w kategorii "state of art".

W ocenie merytorycznej rozprawy doktorskiej, należy wziąć pod uwagę fakt, że zawartość rozdziałów 2 i 3 (za wyjątkiem zmodyfikowanych rysunków 3.1 i 3.2 oraz tabeli 3.5) jest tożsama z treścią opublikowanych artykułów. Zostały więc już one poddane procedurze recenzji i usunięto z nich ewentualne błędy i niedoskonałości.

Rozdział 1 otwiera wprowadzenie do wcześniej podejmowanych strategii modelowania potencjału oddziaływań w klastrach wody oraz związanych z tym trudności. Autorka szczegółowo omawia rozwinięcie wielociałowe energii oddziaływania, koncentrując się na dwuciałowych i nieaddytywnych trójciałowych członach, które stanowią podstawę metody SAMBA przedstawionej w rozdziale 2. W sposób przystępny ilustruje model polaryzacyjny oraz jego zastosowanie do modelowania nieaddytywnych wkładów czterociałowych i wyższych. Kolejne podrozdziały rozdziału 1 pełnią rolę przewodników do rozdziałów 2 i 3, w których omówiono odpowiednio metodę SAMBA oraz potencjał CCpol23+ dla wody.

W przypadku metody SAMBA, Autorka nie tylko opisuje samą metodę i wyniki jej zastosowania, ale również krótko analizuje jej wady w porównaniu do metody supermolekularnej, wskazując na wyższy stopień złożoności obliczeniowej. Dodatkowo, wskazuje na ograniczenie metody do obliczeń "single point" z powodu trudności w liczeniu gradientów. Wartościowym uzupełnieniem rozprawy jest podrozdział 1.5, w którym przedstawiono obecny stan rozwoju potencjałów dla wody. Zawiera on porównanie potencjału CCpol23+ z potencjałem MB-pol, opublikowanym nieco później. Choć Autorka nie porównuje CCpol23+ z bardziej współczesnymi potencjałami, takimi jak te oparte na uczeniu maszynowym, z dyskusji można wywnioskować, że potencjał CCpol23+ nadal plasuje się wśród najdokładniejszych dostępnych modeli.

Rozdział 2 rozprawy przedstawia nową metodę obliczeń oddziaływań molekularnych, opracowaną przez Autorkę, nazwaną SAMBA. Metoda ta, skrót od "stratified approximation many-body approach", opiera się na wielociałowym rozwinięciu energii oddziaływania, ograniczonym do niskorzędowych wyrazów. Jej przewagą nad metodą supermolekularną jest eliminacja kosztownych obliczeń dla całego klastra, zastąpionych mniej wymagającymi obliczeniami niskociałowymi. Największym wyzwaniem przy opracowywaniu metody SAMBA dla klastrów wody było stworzenie systematycznej metodologii obliczeń, która pozwoliłaby osiągnąć wyższą dokładność energii oddziaływania niż w przypadku metody supermolekularnej, przy zbliżonym zużyciu zasobów obliczeniowych. Opracowana metodologia umożliwiała także uzyskanie dokładności porównywalnej z wysokopoziomową metodą supermolekularną, ale przy znacznie niższych kosztach. Sukces metody SAMBA osiągnięto dzięki pominięciu wysokorzędowych wyrazów w rozwinięciu wielociałowym oraz zastosowaniu metod hybrydowych i używaniu mniejszych baz funkcyjnych dla wyrazów K-ciałowych, gdzie $K > 2$, w miarę wzrostu K . Systematyczne obliczenia wykazały, że wysoką dokładność energii można osiągnąć, unikając obliczeń dla K-ciałowego fragmentu w bazie funkcji jednoelektronowych całego klastra, ograniczając ją do bazy fragmentu (K-mer centered basis set). Zalety metody SAMBA zostały zilustrowane na przykładzie klastrów wody składających się z 16 i 24 cząsteczek. Uzyskana dokładność energii oddziaływań została poprawiona o rząd wielkości w porównaniu do wcześniejszych przewidywań uzyskanych metodami supermolekularnymi, przy zużyciu zasobów obliczeniowych o dwa rzędy wielkości mniejszych, co było imponującym osiągnięciem.

Rozdział 3 poświęcony jest opracowaniu nowego potencjału trójciałowego dla wody. Motywacją do podjęcia tego zadania była analiza wskazująca na oddziaływania trójciałowe jako główne źródło błędu dla potencjałów z grupy CC-pol. Zadanie tworzenia nowego potencjału jest zawsze trudne, czasochłonne i wymagające doświadczenia. Autorka poradziła sobie bardzo dobrze z tym

wyzwaniem. Wymagało to od niej wyselekcjonowania dużej i różnorodnej konfiguracji trimerów aby wystarczająco gęsto próbkować całą przestrzeń. Do dalszych obliczeń wybrano 71,456 konfiguracji. Następnie Autorka opracowała metodologię obliczeń energii oddziaływań dla trimerów o wysokiej dokładności i umiarkowanym koszcie obliczeniowym, proponując metodę hybrydową MP2/aug-cc-pVTZ/CCSD(T)/aug-cc-pVDZ. Poza przeprowadzeniem obliczeń dla trimerów, opracowano nowy model polaryzowalności, który miał za zadanie opisać oddziaływania czterociałowe w heksamerze wody. Po otrzymaniu wyników *ab initio*, Autorka przystąpiła do żmudnego etapu optymalizacji parametrów w funkcji przybliżonej potencjału trójciałowego, po wcześniejszym przemyśleniu i zaproponowaniu odpowiedniej postaci funkcji. Wyzwaniem na tym etapie jest znalezienie równowagi między liczbą parametrów, a "elastycznością" funkcji. Zbyt duża liczba parametrów zwiększa koszty optymalizacji, zbyt mała prowadzi do małej elastyczności funkcji i większych błędów. Ponieważ fitowanie prowadzi do znalezienia wielu minimów lokalnych, osobnym problemem był wybór kryteriów, pozwalających wybrać zbiór parametrów, które najlepiej sprawdzą się we właściwych obliczeniach klastrów wody. Wieloetapowa procedura optymalizacyjna, zrealizowana przez Autorkę, doprowadziła do otrzymania funkcji fitującej charakteryzującej się średnim błędem na zbiorze treningowym mniejszym niż 0,02 kcal/mol. Podobnie niski błąd otrzymano na zbiorze testowym, co potwierdziło dużą dokładność potencjału. Końcowym efektem przeprowadzonych badań było powstanie kompletnego potencjału CCpol23+ składającego się z poprawionego potencjału dwuciałowego, nowopowstałego potencjału trójciałowego i nowego modelu polaryzacyjnego opisującego głównie oddziaływania wyższe niż trójciałowe. Zastosowanie potencjału CCpol23+ do opisu heksamerów i 24-merów wody nie tylko doprowadziło do uzyskania wyników o imponującej dokładności na poziomie metody CCSD(T)/CBS. Okazało się, iż potencjał opracowany dla monomerów o zamrożonej geometrii prowadzi do dokładniejszych przewidywań niż potencjał oparty o model elastycznej geometrii monomerów, o ile odpowiednio dokładnie opisane są oddziaływania dwu i trójciałowe.

Na pochwałę zasługuje poprawność językowa i styl jakim posługuje się Autorka. Opisywane zagadnienia są złożone i momentami dość techniczne, a mimo to tekst napisany jest logicznie i przystępnie, a jednocześnie z dużym rygiorem wymaganym przy pisaniu rozpraw naukowych. Nie mam uwag krytycznych dotyczących opisu rozwijanych metod, przedstawieniu i dyskusji wyników (wszelkie niedoskonałości zostały zapewne usunięte na etapie recenzji publikacji stanowiących zawartość rozdziałów 2 i 3). Poniżej zamieszczam ewentualne punkty do dyskusji podczas obrony rozprawy doktorskiej z prośbą o odniesienie się do nich przez Doktorantkę.

- Trudności w liczeniu gradientu i optymalizacji geometrii zostały wskazane przez Autorkę jako jeden z mankamentów metody SAMBA. Jaką Autorka widzi możliwość rozwiązania problemu gradientu dla metod "warstwowych"?

- Metoda SAMBA zaproponowana została jako metoda specyficzna dla klastrów wody; w jakim stopniu jest ona transferowalna dla układów o podobnej charakterystyce (duża polarność, mały udział oddziaływań dyspersyjnych) oddziaływań molekularnych?

- Metody usuwające błąd superpozycji bazy (BSSE) i poprawiające zbieżność z bazą (poprawki extrapolacyjne na CBS) są częściowo równoważne. Obydwie usuwają błędy obecne w energii oddziaływania będące konsekwencją używania skończonej bazy. Dlaczego więc po dodaniu poprawki na brak zupełności bazy, energia oddziaływania nadal może zawierać błąd superpozycji bazy?

- Biorąc pod uwagę ciągły rozwój kwantowochemicznych metod obliczeniowych i zwiększania się dostępnych mocy obliczeniowych, czy w perspektywie 10-20 lat potencjały ML będą nadal atrakcyjne pod kątem współczynnika dokładności do ich niskich kosztów obliczeniowych i zastąpią całkowicie pola siłowe fitowane na energiach *ab initio*? Jakie jest zdanie Autorki na ten temat?

Podsumowując ocenę rozprawy doktorskiej mgr Urszuli Góry, chciałabym podkreślić oryginalność i wysoki poziom merytoryczny przeprowadzonych badań, a także ich duży wpływ na rozwój teorii oddziaływań molekularnych i metod obliczeniowych dla potencjałów oddziaływań. Zrealizowane badania dowodzą wysokich kwalifikacji, jeśli chodzi o prowadzenie badań teoretycznych, umiejętności rozwijania metod obliczeniowych i ich implementacji komputerowej. Na dorobek naukowy Doktorantki składają się dwie publikacje naukowe w jednym z bardziej uznanych czasopism - Journal of Chemical Physics. Nie jest to pozornie oszałamiający wynik, jednak każda z publikacji jest niezwykle obszerna i ponadprzeciętnie długa. Był to więc wybór autorów, aby opublikować dwie długie prace zamiast kilku krótszych. Biorąc pod uwagę nie liczbę publikacji, ale ich obszerność i wagę zawartego w nich materiału, oceniam dorobek naukowy mgr Urszuli Góry jako bardzo dobry.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr Urszuli Góry do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

