

dr hab. inż. Maciej Winiarski

tel.: +48 71 3954 131, e-mail: m.winiarski@intibs.pl

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych

im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk

ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Izabeli Domagalskiej pt.:

„Opis z pierwszych zasad molekuly wodoru:

właściwości dynamiczne, statystyczne i interakcja z otoczeniem”

Dysertacja mgr inż. Izabeli Domagalskiej pt. „Opis z pierwszych zasad molekuly wodoru: właściwości dynamiczne, statystyczne i interakcja z otoczeniem” została napisana w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Zielonogórskiego pod opieką dr. hab. inż. Artura Durajskiego oraz dr. inż. Konrada Gruszki. Rozprawa ma typową dla prac doktorskich formę wstępu i kolejnych rozdziałów zawierających dyskusję wyników oraz podsumowanie.

We wstępnym rozdziale przedstawiono podstawy kwantowo-mechanicznego opisu układu rdzeni atomowych i elektronów. Szczegółowo opisany został hamiltonian Hubbarda, znaczenie poszczególnych jego składowych i metoda wariacyjna. Wspomniano również pobieżnie o metodach obliczeniowych opartych o teorię funkcjonału gęstości. Przedstawione we wstępnym rozdziale narzędzia teoretyczne stanowią jedynie punkt wyjścia do obliczeń przeprowadzonych w ramach tej pracy naukowej. Szczegółowe opisy przybliżeń i dodatkowych metod zastosowanych w poszczególnych badaniach zostały zamieszczone w dalszych rozdziałach.

W rozdziale drugim wprowadzono najprostszy model Hubbarda bez oddziaływań międzyelektronowych, który wykorzystano do badań dotyczących kationów dwuatomowych cząsteczek z wiązaniem jednoelektronowym. Zastosowano funkcje Wanniera złożone z pojedynczych orbitali Gaussa. Wykazano, że przebieg energii całkowitej dla tak modelowego układu X_2^+ jest jakościowo zgodny z wynikami obliczeń dla H_2^+ przy pomocy bardziej złożonych orbitali typu Slatera. Następnie szczegółowo przeanalizowano wartości energii

stanów molekularnych, całek przeskoku oraz obsadzenia jonów dla układów X_2^+ i XY^+ . Dyskusja wyników dotyczyła szerokiego zakresu niesymetrycznego rozkładu ładunku rdzeni atomowych pozwalającego na modelowanie różnorodnych kationów (np. LiH^+ i $LiNa^+$). Docelowe badania opisane w tym rozdziale dotyczyły chaotycznej dynamiki jonów wywołanej harmonicznym wymuszeniem, które prowadzi do chaotycznej ewolucji energii stanów molekularnych i całek przeskoku w badanych układach. Szczegółowo przedstawiono zależność wykładników Łapunowa w funkcji parametrów siły wymuszającej i zauważono, że do chaotycznej ewolucji badanych wielkości dochodzi jedynie dla dyskretnego zbioru warunków, tzn. określonej amplitudy i relatywnie niskich częstości.

Zastosowanie możliwie najprostszego opisu teoretycznego dla kationów dwuatomowych cząsteczek z wiązaniem jednoelektronowym pozwoliło Doktorantce na uzyskanie dużego zbioru wyników dla różnorodnych hipotetycznych układów, co jest interesującym osiągnięciem. Jednakże w dyskusji wyników brakuje porównania z analogicznymi danymi literaturowymi. Wydaje się, że wspomniana w rozprawie, wcześniejsza praca tego samego zespołu: M. W. Jarosik *et. al.*, „Influence of external extrusion on stability of hydrogen molecule and its chaotic behavior”, CHAOS 28, 013126 (2018) byłaby doskonałym punktem odniesienia do dyskusji. Można bowiem zauważyć, że czasy i wykładniki Łapunowa uzyskane dla H_2 przy pomocy pełnego modelu Hubbarda różnią się o rzędy wielkości od wyników dla H_2^+ przedstawionych w dysertacji i wykazują ewolucję diagramów A- Ω w zależności od siły wymuszającej.

Rozdział trzeci został zapoczątkowany szerokim wprowadzeniem do nieekstensywnej fizyki statystycznej. Celem badań przeprowadzonych w ramach tego rozdziału była analiza podstawowych własności termodynamicznych zbioru nieoddziałujących cząsteczek wodoru. Do opisu struktury elektronowej H_2 zastosowano już pełny model Hubbarda, drgania cząsteczki modelowano przy pomocy drgań harmonicznych i potencjału Morse'a, uwzględniono rotację i translacyjne stopnie swobody. Dla układów o minimalnej liczbie cząsteczek, zaobserwowano wyraźny wzrost energii wewnętrznej oraz charakterystyczne maksimum ciepła właściwego w niskich temperaturach. Efekty te szybko zanikają wraz ze wzrostem rozmiaru układu. Przedyskutowano również zmiany badanych wielkości wywołane przez ciśnienie oraz pole magnetyczne działające na cząsteczki układu.

Wyznaczona dla układu nieoddziałujących cząsteczek H_2 granica pomiędzy stosowalnością nieekstensywnej i ekstensywnej fizyki statystycznej jest ważnym wynikiem, który zachęca do przeprowadzenia analogicznych badań dla innych gazów.

Warte skomentowania byłoby dodatkowe pytanie: czy w nanoskali interakcje pomiędzy cząsteczkami mogą znacząco wpływać na termodynamikę? Biorąc pod uwagę relatywnie dużą liczbę współautorów publikacji E. Drzazga *et al.*, Physica A **518**, 1 (2019), której Doktorantka jest dopiero trzecim autorem, w moim odczuciu lepiej byłoby opisać te wyniki w formie bezosobowej. Jaki był wkład Doktorantki w powstanie w.w. publikacji?

W czwartym rozdziale zaprezentowano i przedyskutowano wyniki modelowania własności elektronowych mostka wodorowego w nanozłączach z platyny, złota oraz miedzi. Pierwszym etapem badań były obliczenia DFT pozwalające na przeanalizowanie zależności energii całkowitej mostka wodorowego w funkcji położenia atomów wodoru spowodowanego rozmieszczeniem metalowych kotwic. Zauważono, że mostek wodorowy może podlegać silnym odkształceniom w takich układach i być w stanie metastabilnym energetycznie. Zależnie od wybranego metalu, mostek wodorowy może być silnie lub słabo związany z kotwicami. Dalsze obliczenia struktury elektronowej wykonano przy pomocy modelu Hubbarda uwzględniającego wszystkie oddziaływania dwuciałowe, co pozwoliło na badania stanu mostka w zależności od przepływającego przez niego ładunku elektrycznego. Wykazano, że zjawisko to może prowadzić do obniżenia liczby dozwolonych stanów elektronowych mostka, a więc wpływać na przewodnictwo elektryczne całego układu. Interesujący okazał się przypadek złącza platynowego w konfiguracji ze ściskającym odkształceniem mostka, w którym przewodnictwo powinno być wzmocnione.

Przedstawione w czwartym rozdziale wyniki wskazują na istotne zmiany struktury elektronowej mostka wywołane przepływem ładunku oraz odległością pomiędzy kotwicami, które powinny być rozważane przy projektowaniu nanozłącz wodorowych, co jest oryginalnym i interesującym wynikiem naukowym. W ramach obliczeń DFT dla materiałów o obniżonej symetrii, warta uściślenia byłaby jeszcze geometria modelowego układu dla cząsteczek z kotwicami, bowiem okresowe warunki brzegowe w bazie fal płaskich wymagają specyficznej komórki obliczeniowej (czy był to tzw. *slab*?).

Dysertacja mgr inż. Izabeli Domagalskiej zajmuje 93 strony i została napisana z dbałością o szczegóły edycyjne (z drobnym wyjątkiem rozdziału czwartego, w którym pojawiły się pewne niedociągnięcia, m.in. „próbowanie strefy Brillouina”). Większość rysunków i tabel została zaczerpnięta z wcześniejszych publikacji naukowych Doktorantki. Biorąc pod uwagę fakt, że wyniki przedstawione w dysertacji zostały uzyskane w ramach znacznych przybliżeń, ich zapis do szóstego miejsca dziesiętnego wydaje się zdecydowanie przesadzony i nie pomaga w żaden sposób w dyskusji. Warto również zwrócić

uwagę na problem cechowania energii w obliczeniach struktury elektronowej. Energia całkowita układu silnie zależy od wybranej metody obliczeniowej (opisu funkcji falowych, pseudopotencjału, oprogramowania, numeryki etc.) i nie ma sensu fizycznego. Dlatego w dobrej literaturze przedstawia się jedynie różnice energii, co dodatkowo poprawia czytelność dyskusji, ponieważ są to relatywnie małe liczby.

Uzyskanie przedstawionych w dysertacji wyników wymagało użycia wielu metod teoretycznych, co wskazuje na bogaty warsztat naukowy Doktorantki. Dyskusja różnorodnych własności układów fizycznych zawierających cząsteczki wodoru jest interesująca ze względu na wyjście poza standardowe obliczenia struktury elektronowej. Szczególnie ciekawe wydają się wyniki dotyczące nieekstensywnej fizyki statystycznej dla niewielkich zbiorów cząsteczek H_2 i symulacja transportu w mostkach wodorowych. O wysokim poziomie naukowym badań prowadzonych przez Doktorantkę może świadczyć fakt, że publikacje związane z pracą dokorską ukazały się w czasopismach o znacznym wskaźniku wpływu. Warto również podkreślić, że dorobek poboczny Doktorantki (7 prac dotyczących modelowania stanu nadprzewodzącego w różnorodnych materiałach) wskazuje na jej duże doświadczenie w pracy naukowej.

W mojej ocenie praca doktorska mgr inż. Izabeli Domagalskiej spełnia wszystkie ilościowe i jakościowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauk fizycznych. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie pani mgr. inż. Izabeli Domagalskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. inż. Maciej Winiarski