



Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences

Dúbravská cesta 9, SK-845 36 Bratislava, Slovak Republic

Dr. Olga. Malkin, DrSc.

Tel.: +421-2-5941-0422 Fax: +421-2-5941-0444 e-mail: olga.malkin@savba.sk

OPPONENT'S REPORT

on a PhD. Thesis of Mgr. Malgorzata Olejniczak „Relativistic calculations of nuclear magnetic resonance parameters“

The presented Thesis is devoted to the development and application of methods for relativistic calculations of NMR parameters. The properties under consideration include the NMR shielding tensor, the spin-rotation constant and the magnetically-induced current density. The thesis consists of four chapters. It also includes four publications related to the thesis topic and unpublished notes on the four-component formulation of the nuclear magnetic shielding tensor independent on reorthonormalization matrices.

Chapter 1 gives a short introduction to the NMR parameters considered in this work and to existing methods for their calculation. Special attention is paid to the importance of relativistic effects. Different approaches for their treatment are thoroughly discussed. At the end the author explains her reasons for choosing the four-component framework for her studies and describes the motivation behind her work.

Chapter 2 describes theoretical methods used in the current work. The topics closely related to the author's own developments – the four-component relativistic Hamiltonian and linear-response theory - are naturally presented in more detail. The author also demonstrates a deep understanding of the gauge origin problem in the calculation of NMR parameters and presents an overview of the existing methods of ensuring gauge invariance with emphasis on the use of London Atomic Orbitals. I like her footnote on the history of this term. I am glad that the author decided not to overburden her thesis with the classic introduction to Density Functional Theory that nowadays can be found in many textbooks. Instead she included a section on a less established area: DFT in relativistic four-component formalism.

Chapter 3 summarizes the applications of the approaches to relativistic calculation of NMR parameters developed and implemented by the author: 1) four-component relativistic calculation of NMR shieldings using a simple scheme for magnetic balance, 2) a study of NMR shielding constants and spin-rotation constants in diatomic molecules containing N, P and As, 3) calculation NMR shielding constants in the PH₃ molecule with the goal of establishing the absolute shielding scale for ³¹P, and 4) visualization of the relativistic magnetically induced current density. All four works have been published in leading international journals. The corresponding publications are included in the thesis.

The thesis is very well written. I admire the way in which the author managed to write a relatively short thesis and still demonstrate her deep understanding of the background of her work. I am impressed by the bibliography in this work – it consists of 332 items, including very recent publications. The scientific results of the author are original and very interesting.

Without wishing to call into question the level of quality of the thesis, I would like to put to the author the following questions,

1. On p. 10 you correctly state that, in the framework of two-component approaches, picture-change effects can be substantial. For which property these effects are found to be the largest?

2. On p. 25 after Eq. 2.31 I find the interesting assertion that “the vector potential associated with the nuclear magnetic moment ... vanishes in the nonrelativistic limit”. How then do you explain the appearance of this term in the nonrelativistic calculations of NMR parameters? Does it matter what system of units is used?

3. You describe your approach to four-component relativistic calculation of NMR shieldings using a simple scheme for magnetic balance as “fully analytical”. Would you please explain the meaning of this term? I do not think that a genuine fully analytical implementation is possible within the density functional theory. Moreover, in Paper 1 (*J. Chem.Phys.* 136, 014108 (2012)), it is indicated that some quantities are calculated “at each grid point”, i.e. numerically (see Eq. 50 on p. 014108-7, for example).

4. Many new methods for relativistic calculations of NMR parameters appeared recently. It seems that the four-component methods have become quite competitive with respect to two-component approaches (see, for example *J. Phys. Chem. A* 115, 5654–5659 (2011)). How do you see the future of relativistic calculations of NMR parameters? What is the most promising direction?

Judging by the scientific level of the submitted work, I recommend accepting the dissertation and conferring upon Mgr. Małgorzata Olejniczak the scientific title of *Philosophie Doctor* (PhD). On account of high scientific value, I think the thesis merits a distinction.



Dr. Olga Malkin, DrSc.

Olga Malkina
Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences
Dúbravská cesta 9, SK-845 36
Bratislava, Slovak Republic

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Olejniczak „Relativistic calculations of nuclear magnetic resonance parameters”

Przedstawiona rozprawa poświęcona jest opracowaniu i zastosowaniu metod relatywistycznych obliczeń parametrów NMR. Rozważane właściwości obejmują tensor ekranowania NMR, stałą spinowo-rotacyjną i gęstość prądową indukowaną polem magnetycznym. Rozprawa składa się z 4 rozdziałów i zawiera 4 publikacje związane z jej tematem oraz niepublikowane notatki na temat 4-komponentowego formalizmu tensora ekranowania NMR niezależnego od macierzy reortonormalizacji.

Rozdział 1 jest zwięzłym wprowadzeniem do parametrów NMR rozważanych w pracy i istniejących metod ich obliczeń. Szczególną uwagę poświęcono efektom relatywistycznym. Różne sposoby ich uwzględniania są starannie przedyskutowane. Na koniec autorka przedstawia motywację pracy i wyboru formalizmu 4-komponentowego.

Rozdział 2 opisuje metody teoretyczne użyte w pracy. Bardziej szczegółowo opisane są tematy związane z metodami rozwijanymi przez autorkę – kwestia 4-komponentowego hamiltonianu relatywistycznego i teorii odpowiedzi liniowej. Autorka wykazuje również dogłębne zrozumienie problemu kalibracji (gauge origin) i obliczeniach parametrów NMR i przedstawia opis istniejących metod zapewniania niezmienniczości kalibracyjnej, z naciskiem na orbitale atomowe Londona.

Rozdział 3 podsumowuje aplikacje metod relatywistycznych obliczeń parametrów NMR rozwijanych i zaimplementowanych przez autorkę: 1) 4-komponentowe obliczenia ekranowania NMR przy użyciu prostego balansu magnetycznego, 2) obliczenia ekranowania NMR i stałych spinowo-rotacyjnych w molekułach dwuatomowych zawierających N, P i As, 3) obliczenia stałej ekranowania NMR w molekułach PH₃ w celu opracowania bezwzorcowej skali ekranowania dla ³¹P NMR, i 4) wizualizację gęstości prądowej indukowanej polem magnetycznym. Wszystkie cztery prace zostały opublikowane w wiodących czasopismach międzynarodowych. Odpowiednie publikacje są dołączone do rozprawy,

Rozprawa napisana jest bardzo dobrze. Podziwiam sposób, w jaki autorka potrafiła napisać dość krótką pracę, a jednak zawrzeć w niej głębokie zrozumienie fizycznych podstaw jej badań. Robi wrażenie rozległa bibliografia – zawiera 332 pozycje, łącznie z najnowszymi publikacjami. Wyniki naukowe są oryginalne i interesujące.

Na podstawie poziomu naukowego przedstawionej pracy, wnoszę o dopuszczenie pani magister Małgorzaty Olejniczak do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Z uwagi na wysoką wartość naukową, uważam, że rozprawa powinna być przedstawiona do wyróżnienia.