



Poznań, dnia 15 stycznia 2018 r.

**Ocena pracy doktorskiej mgra Michała Lesiuka  
pt. „Analytical two-centre integrals in the basis set of  
Slater-type orbitals and explicitly correlated functions”**

### **Tematyka pracy**

Praca doktorska pana mgra Michała Lesiuka to praca teoretyczna polegająca w głównej mierze na skonstruowaniu nowych technik obliczeniowych i zaprezentowaniu ich skuteczności w obliczeniach kwantowochemicznych wykonanych dla wybranych układów dwuatomowych.

### **Charakterystyka formalna pracy**

Rozprawa jest napisana w języku angielskim i składa się z siedmiu rozdziałów zamieszczonych na 242 stronach. Jej promotorem jest prof. dr hab. Robert Moszyński. Pierwszy rozdział w zwarty sposób wprowadza w tematykę badań, prezentuje motywację podjętej tematyki i klarownie specyfikuje cele badawcze pracy. Już po zaznajomieniu się z tym rozdziałem można się zorientować jak ambitny program badań postawił przed sobą Doktorant i jak duże znaczenie dla rozwoju chemii kwantowej będzie miała jego pomyslna realizacja.

Drugi rozdział zawiera wyczerpujący przegląd literatury związanej z przedmiotem badań Doktoranta. Jednocześnie rozdział ten przedstawia wcześniejsze próby rozwiązania istniejących problemów i ich krytyczną analizę pozwalającą zrozumieć potrzebę kontynuacji badań w tym kierunku.

Uzyskane przez mgra Lesiuka wyniki badań zamieszczone są w następnym rozdziale w formie przedruku pięciu opublikowanych już prac naukowych oraz dwóch opracowań przygotowanych do druku. Każda część tego rozdziału poprzedzona jest krótkim komentarzem autora, uwypuklającym jego wkład, przedstawiającym kontekst badawczy

i podsumowującym uzyskane wyniki. Suplementy tych publikacji również są zawarte w tej części rozprawy. Pozostałe nieopublikowane rezultaty zamieszczone są w kolejnym – czwartym rozdziale. Głównie na zawartości tych dwóch rozdziałów skupię się za chwilę przedstawiając merytoryczną ocenę rozprawy.

Rozdział piąty zawiera podsumowanie wyników oraz krótkie przedstawienie planów badawczych związanych z uzyskanymi wynikami, a szósty – dodatki uzupełniające główny tok prezentacji.

Pracę doktorską zamyka rozdział z obszerną bibliografią tematu – rozdział bardzo cenny z punktu widzenia osoby zainteresowanej poruszoną w rozprawie tematyką.

Praca napisana jest przejrzysto, językiem zrozumiałym i precyzyjnym. Chciałbym podkreślić w tym momencie niezwykle staranność, z jaką Doktorant przygotował swoją rozprawę, dzięki czemu czyta się ją płynnie i bez zbędnych przeszkód. Ponadto, wysoka jakość prezentacji świadczy nie tylko o doskonałym opanowaniu techniki komputerowego składu tekstu, ale też o poważnym potraktowaniu potencjalnego czytelnika.

## **Merytoryczna ocena pracy**

Obliczenia kwantowochemiczne stanowią często rutynowe narzędzie wspierające badania struktury i właściwości chemicznych materii. Dla wielu nie-teoretyków korzystających z programów kwantowochemicznych poważną trudność stanowi dobór tzw. bazy funkcyjnej. Właściwy dobór tej bazy decyduje w dużej mierze o jakości uzyskanych wyników, a jednocześnie wydaje się być dość arbitralny. Idealnym rozwiązaniem byłoby uniezależnienie rezultatów obliczeń od jakości bazy i uwolnienie niewtajemniczonego użytkownika od konieczności dokonywania nie zawsze racjonalnego jej wyboru.

Obecnie przytłaczająca część obliczeń kwantowych prowadzona jest z użyciem funkcji bazowych typu Gaussa. Ich popularność wiąże się z dużą łatwością obliczania potrzebnych całek, ale nie jest poparta właściwymi cechami asymptotycznymi tych funkcji. Natomiast konkurencyjne funkcje bazowe, czyli funkcje wykładnicze typu Slatera, cechują się właściwą asymptotyką, lecz prowadzą do całek na tyle zniechęcających pod względem efektywności, że znajdują one zastosowanie jedynie w najmniejszych układach atomowych i cząsteczkowych. Co prawda znane są techniki obliczania niezbędnych całek w bazie funkcyjnej Slatera, ale trudno nazwać je całkowicie satysfakcjonującymi. Krótką i krytyczną charakterystykę tych technik znajdziemy w drugim rozdziale rozprawy mgra Lesiuka. Opisana sytuacja w istotny sposób ogranicza dokładność przewidywań teore-

tycznych możliwych do uzyskania dla układów wieloelektronowych w sposób rutynowy i jednocześnie stanowi tło, na którym umieszczona jest praca doktorska pana Michała Lesiuka dotycząca rozwoju technik obliczeniowych właśnie w kierunku zastosowania funkcji typu Slatera. Spośród celów naukowych jakie postawił sobie Doktorant chciałbym uwytklić jeden, który moim zdaniem determinuje możliwość realizacji pozostałych. Cel ten, w wolnym tłumaczeniu na język polski, brzmi: „konstrukcja nowych technik obliczania elementów macierzowych w bazie funkcji typu Slatera, gwarantujących oczekiwaną dokładność i stabilność numeryczną”. Uprzedzając nieco dalszą ocenę powiem tylko, że cel ten został w pełni osiągnięty.

Materiał naukowy przedstawiony w pracy doktorskiej mgra Lesiuka odzwierciedla dwa aspekty badań: rozwój metod obliczeniowych oraz ich zastosowanie do konkretnych układów cząsteczkowych.

Cztery, spośród siedmiu wspomnianych wcześniej artykułów, oznaczone rzymskimi numerami I, II, IV i V, poświęcone są opisowi nowych metod obliczania najbardziej elementarnych całek z orbitalami typu Slatera. Systematyczne i pomysłowe podejście do tego problemu pozwoliło Doktorantowi zaproponować nowe algorytmy, wolne od wad swoich poprzedników. Ich numeryczna implementacja pokazała, że charakteryzują się one wysoką precyzją, stabilnością i efektywnością dla szerokiego zakresu liczb kwantowych i wykładników orbitalnych. Efekt ten został osiągnięty bez potrzeby odwoływania się do arytmetyki wielokrotnej precyzji, co ma istotne znaczenie dla szybkości obliczeń.

W artykule I Doktorant pokazał, że można efektywnie, metodami analitycznymi lub ich numerycznymi alternatywami, obliczać całki kulombowskie i hybrydowe w bardzo szerokim zakresie parametrów nieliniowych. Kryterium jakości dla nowo skonstruowanych algorytmów była numeryczna stabilność oraz niski koszt obliczeń co stawia je w bardzo korzystnym świetle w porównaniu z istniejącymi metodami.

Moim zdaniem, spośród wielu zagadnień rozwiązanych przez Doktoranta, na szczególne wyróżnienie zasługuje jedno, dotyczące sposobu obliczania całki wymiennej przy zastosowaniu rozwinięcia Neumanna operatora oddziaływania kulombowskiego. Rozwinięcie to pozwala zredukować wymiar szukanych całek z sześciu do dwóch. Bez wchodzenia w szczegóły techniczne powiem tylko, że Doktorant w bardzo pomysłowy sposób potrafił znaleźć stabilne numerycznie rozwiązania dla takich dwuwymiarowych całek w dwóch skrajnych problematycznych przypadkach: bardzo małych i bardzo dużych parametrów będących kombinacją wykładników orbitalnych. Poprzez skonstruowanie równań różniczkowych, których rozwiązaniem są poszukiwane całki, zdołał znaleźć re-

kurencyjne zależności pozwalające na efektywne obliczanie tej klasy całek. Swą nową technikę, wraz z obszernym zestawem testów numerycznych, Doktorant zaprezentował w pracy II.

Moją uwagę przykuła również praca IV opracowana przez Doktoranta samodzielnie. Jest ona poświęcona wspomnianemu wcześniej rozwinięciu Neumanna, które w ogólności prowadzi do nieskończonych choć zbieżnych szeregów funkcyjnych. Kolejne wyrazy takiego szeregu stają się coraz bardziej skomplikowane co negatywnie wpływa na koszt i precyzję obliczeń gdy, dla uzyskania oczekiwanej precyzji, konieczne jest liczenie większej liczby członów. Mgr Lesiuk zaproponował alternatywne reprezentacje szukanych całek, które pozwoliły na konstrukcję nowych, bardziej efektywnych wyrażeń asymptotycznych. Ponadto, dzięki pomysłowym przekształceniom matematycznym, podał sposób na oszacowanie *a priori* błędu obcięcia szeregów reprezentujących te wyrażenia asymptotyczne. To z kolei, dało możliwość racjonalnego wyboru punktów startowych dla stosowanych rekurencji. Wyprowadzone przez Doktoranta nowe formuły mają znaczenie nie tylko dla skrócenia czasu obliczeń, ale również dla dalszych badań teoretycznych nad zbieżnością występujących w tej teorii szeregów funkcyjnych.

W publikacji tej znalazłem parę drobnych błędów. Moje wątpliwości budzi znak wyrażenia po prawej stronie równania (20). Podstawienie do niego rozwiązań postaci (22) i (23) daje znak przeciwny. Jeśli tak, to ta sama uwaga dotyczyłaby wyrażenia (21). Niezależnie od tego, wektor kolumnowy po prawej stronie tego równania ma zamienione współrzędne. Dalej, w równaniu (49), błędny jest argument funkcji  $\omega_{n+1,p+1}$  oraz znak jednej ze stron tego równania. W końcu, w wyrażeniu na  $\Omega_{0p}$  zamieszczonym nad równaniem (57) brakuje czynnika  $1/\alpha_2$ . Błędy te robią wrażenie oczywistych pomyłek edytorskich, a nie merytorycznych. Nie sądzę więc aby miały wpływ na wyniki obliczeń numerycznych.

Chciałbym w tym momencie zwrócić również uwagę na przewijające się w całej rozprawie niepoprawne użycie terminu *wavenumber*. Słowo to oznacza wielkość fizyczną a nie jednostkę. Zatem nie powinno się używać zwrotów typu *a few wavenumbers* albo *given in wavenumbers*, tak samo jak nie powiemy *given in wavelengths*.

Po uporaniu się z podstawowymi całkami pojawiającymi się w teorii nierelatywistycznej, Doktorant rozszerzył możliwości precyzyjnych obliczeń na całki relatywistyczne. Dokładniej mówiąc zastosował orbitale typu Slatera w obliczeniach jednoelektronowych operatorów relatywistycznych i elektrodynamiki kwantowej oraz w obliczeniach z użyciem metody pseudopotencjałów, przydatnej w opisie układów zawierających atomy

ciężkie. Technikę precyzyjnego obliczania niezbędnych elementów macierzowych z użyciem orbitali typu Slatera Doktorant opisał szczegółowo w publikacji V.

Mgr Lesiuk skompletował więc pełen zestaw elementarnych całek potrzebnych do przeprowadzenia obliczeń nierelatywistycznych i relatywistycznych w bazie funkcyjnej typu Slatera. Uzyskał w ten sposób możliwość przewidywania z dużą dokładnością właściwości dostępnych eksperymentalnie dla konkretnych układów atomowych i cząsteczkowych, zarówno tych lekkich zawierających kilka elektronów jak i tych cięższych – wieloelektronowych. Dochodzimy tu więc do wspomnianego drugiego aspektu pracy doktorskiej – zastosowania nowo skonstruowanego oprogramowania do praktycznych obliczeń kwantowochemicznych.

Rezultaty takich obliczeń Doktorant zamieścił w opracowaniach III, V, VI i VII. Pierwszą z nich, poświęcił znalezieniu energii oddziaływania w dimerze berylu dla odległości równowagowej. Obliczenia energii elektronowej rozszerzył o wiodące poprawki relatywistyczne, QED i adiabatyczne. W efekcie uzyskał wynik o szacowanej niepewności poniżej  $2 \text{ cm}^{-1}$  czyli o rząd wielkości lepszy od znanych z literatury. Ponadto, wynik ten bardzo dobrze zgadza się z wartością otrzymaną z eksperymentu.

Przygotowując opracowanie oznaczone numerem VII, Doktorant dokonał obliczeń dla szerokiego zakresu odległości międzyjądrowych w cząsteczce  $\text{Be}_2$ . Podobnie jak poprzednio, na końcową energię otrzymaną dla ustalonej odległości międzyjądrowej złożyły się obliczenia wykonane z użyciem kilku różnych metod kwantowochemicznych i z zastosowaniem dużych baz funkcyjnych typu Slatera. Jedynym odstępstwem od tej zasady były obliczenia poprawki adiabatycznej, wykonane w bazie jednoelektronowych funkcji Gaussa, która jednak okazała się zaniedbywalna na obecnym poziomie dokładności. Na podstawie tak otrzymanych energii skonstruowany został analityczny potencjał dla dimeru berylu, co dało możliwość określenia energii dysocjacji układu oraz innych parametrów spektroskopowych. Zestawienie otrzymanych wyników z danymi eksperymentalnymi potwierdza wysoką jakość i efektywność oprogramowania stworzonego przez Doktoranta. Dla przykładu, w teoretycznie przewidzianym widmie wibracyjnym cząsteczki  $\text{Be}_2$ , energie przejść różnią się od wartości zmierzonych średnio o zaledwie  $0.8 \text{ cm}^{-1}$ , co należy odczytać jako istotny postęp w odniesieniu do danych literaturowych z dziedziny cząsteczek kilkuelektronowych. Jedynym elementem, którego brakuje dla pełnego obrazu tych badań jest jawna prezentacja, choćby w formie suplementu, surowych danych *ab initio*, na podstawie których otrzymano potencjał oddziaływania.

Bardzo pozytywnie oceniam również wyniki zaprezentowane w opracowaniu VI doty-

czące zastosowania nowo wypracowanych technik liczenia całek do najniższego trypletowego stanu wzbudzonego sześcieelektronowej cząsteczki  $\text{Li}_2$ . Na gęstej siatce odległości międzyjądrowych obliczone zostały najważniejsze wkłady do energii oddziaływania: nierelatywistyczny, relatywistyczny, QED i od skończonej masy jąder. Do takiego zestawu wyników Doktorant dopasował analityczny potencjał oddziaływania dla ruchu jąder, a następnie rozwiązał jądrowe równanie Schrödingera. Otrzymane w ten sposób parametry spektroskopowe są najdokładniejszymi znanymi wynikami dla tego układu: energia dysocjacji różni się od zmierzonej o ok.  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , a energie przejść wibracyjnych charakteryzują się średnią zgodnością z eksperymentem na poziomie  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ .

Numeryczną wiarygodność swoich nowych technik nakierowanych na układy z ciężkimi jądrami atomowymi mgr Lesiuk przetestował na przykładzie atomów ciężkich be-rylowców: wapnia, strontu i baru, oraz dwóch cząsteczek dwuatomowych: wodorku strontu i wodorku baru. W tego typu układach obliczenia z jawnym uwzględnieniem wszystkich elektronów są w codziennej praktyce niewykonalne, a efekty relatywistyczne nie mogą być już traktowane jako małe zaburzenie. Zaprezentowane w publikacji V wyniki numeryczne charakteryzują się bardzo dobrą zgodnością z eksperymentalnymi wynikami referencyjnymi, co z jednej strony pozytywnie weryfikuje nowe algorytmy obliczania elementów macierzowych w bazie orbitali typu Slatera, a z drugiej otwiera drogę do dalszych zastosowań w zakresie układów wieloelektronowych.

O części pracy doktorskiej prezentującej wyniki własne Doktoranta mogę powiedzieć, że nie znalazłem w niej błędów merytorycznych, a jasność użytych przez niego sformułowań świadczy o bardzo dobrym rozumieniu prezentowanego materiału.

## Podsumowanie

Przedstawione w pracy wyniki świadczą nie tylko o wyjątkowym talencie i ponadprzeciętnej sprawności w stosowaniu technik numerycznych, ale również o doskonałym opanowaniu przez Doktoranta niezbędnej wiedzy teoretycznej. Chciałbym podkreślić, iż rozprawa pana mgra Michała Lesiuka zawiera wiele, wymienionych wcześniej, wartościowych elementów nowości naukowej w zakresie rozwoju metod obliczeniowych chemii kwantowej. Jestem przekonany, że tworzone przez niego oprogramowanie da nowy impuls badaniom teoretycznym, a pośrednio także eksperymentalnym, układów dwuatomowych. W przekonaniu tym utwierdzają mnie już uzyskane wyniki. Część z nich została opublikowana w formie pięciu artykułów zamieszczonych w bardzo dobrych mię-

dzynarodowych czasopismach z listy filadelfijskiej, a dalsza część stanowi materiał na kilka następnych publikacji. Ponadto, sądzę iż tkwiący w nowych algorytmach potencjał będzie można w najbliższej przyszłości spożytkować również dla cząsteczek wielocentrowych. Z lektury rozprawy można wywnioskować, iż zaproponowane przez mgra Lesiuka techniki obliczeniowe zostały już zaimplementowane w powstającym w Pracowni Chemii Kwantowej Uniwersytetu Warszawskiego programie kwantowochemicznym ogólnego zastosowania o nazwie KOŁOS.

Aby dopełnić obrazu sylwetki Doktoranta wspomnę jeszcze, iż na jego całkowity dorobek naukowy składa się ok. 20 publikacji w bardzo dobrych czasopismach dziedzinowych oraz że jest laureatem programu „Diamentowy Grant”, finansowanego przez Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, przeznaczonego dla wybitnie uzdolnionych studentów prowadzących badania naukowe na wysokim poziomie i posiadających wyróżniający się dorobek naukowy. Ponadto, jest trzykrotnym laureatem stypendium Ministra, a aktualnie kieruje dwuletnim projektem badawczym PRELUDIUM finansowanym w trybie konkursowym przez NCN.

**Reasumując.** W mojej ocenie praca doktorska mgra Michała Lesiuka spełnia z dużym nadmiarem, zarówno pod względem merytorycznym jak i formalnym, wymagania aktualnie obowiązującej ustawy o stopniach i tytule naukowym i rekomenduję przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie, ze względu na wyjątkowo znaczący wkład przedstawionych w pracy doktorskiej osiągnięć w rozwój chemii kwantowej, wnoszę o jej wyróżnienie w sposób przewidziany regulaminem lub tradycją uczelni.



