

Prof. dr hab. Stanisław Kucharski
Instytut Chemii
Uniwersytet Śląski
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice

Katowice, 10 grudnia 2017

**Recenzja rozprawy doktorskiej magistra Michała Lesiuka
zatytułowanej "Analytical two-centre integrals in the basis set
of Slater-type orbitals and explicitly correlated functions"**

Chemia kwantowa rozwija się – zarówno współcześnie jak i na różnych etapach historycznych – dwukierunkowo. Z jednej strony konstruuje się metody umożliwiające uzyskiwanie wyników o bardzo wysokiej dokładności, świadomie przyjmując, że będą one stosowane do małych molekuł (zwykle kilkuelektronowych), a z drugiej – poszukuje się nowych schematów obliczeniowych, które można stosować do układów rozległych, zawierających kilkadziesiąt czy kilkaset elektronów (kiedyś były to metody półempiryczne, dziś to przede wszystkim te oparte na teorii funkcjonałów gęstości), oczywiście, kosztem dokładności wyników. Spektakularny wzrost mocy obliczeniowych komputerów, jakiego jesteśmy świadkami w ostatnich dziesięcioleciach, sprawia, że te, tzw. małe molekuły, stają się coraz większe, a metody stosowane do układów rozległych dają wyniki coraz dokładniejsze. Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgra Michała Lesiuka mieści się w tym pierwszym nurcie badań. Została wykonana w Pracowni Chemii Kwantowej Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem profesora Roberta Moszyńskiego i z powodzeniem nawiązuje do wybitnych osiągnięć polskich chemików kwantowych działających w ramach tej pracowni lub z niej się wywodzących.

Kilka słów o autorze rozprawy. Mgr Michał Lesiuk ukończył studia inżynierskie na Politechnice Warszawskiej, pracę magisterską wykonał i obronił (z wyróżnieniem) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem profesora Moszyńskiego. Dorobek publikacyjny Doktoranta obejmuje dziewiętnaście prac, z których kilka ukazało się jeszcze w czasie studiów pierwszego i drugiego stopnia. Studencka aktywność naukowa Doktoranta została doceniona, m.in. był on beneficjentem stypendiów ministra, a także laureatem konkursu "Diamentowy Grant".

Celem badań zrealizowanych w ramach doktoratu było opracowanie i zaprogramowanie metody obliczeniowej, umożliwiającej uzyskiwanie wyników o dokładności rzędu kilku centymetrów odwrotnych dla dwuatomowych układów molekularnych. Punktem wyjścia było przekonanie, że wysoką dokładność wyników na etapie hartree-fockowskim jak i posthartree-fockowskim zapewni baza funkcyjna skonstruowana z orbitali typu Slatera (STO). Jak wiadomo, słabą stroną baz slaterowskich jest relatywnie duży koszt wyznaczenia całek dwuelektronowych, nawet biorąc pod uwagę fakt, że mówimy tutaj tylko o całkach dwucentrowych.

Wydawałoby się, że ta tematyka ma niewiele do zaoferowania. Większość przypadków jest w literaturze rozpracowana, znaleziono stosowne analityczne formuły i odpowiednie programy komputerowe są dostępne. Jednakże z punktu widzenia celów jakie postawił przed sobą Doktorant rozwiązania literaturowe są niewystarczające. Chce on zbudować wydajną bazę funkcyjną typu STO dla dokładnych obliczeń. Taka baza musi zawierać także funkcje odpowiadające wysokim wartościom liczb kwantowych, a tu już zaczynają się problemy numeryczne ze stosowaniem dostępnych w literaturze formuł, zawierających często długie szeregi liczb o wysokich wartościach i przeciwnych znakach, które dają wkład do całek o małych wartościach. Takie wyrażenia da się dokładnie wyliczyć, ale stosując arytmetykę poczwórnej lub wyższej precyzji. Autor dla oszacowania błędów wprowadzonych przez niestabilności numeryczne posługiwał się wartościami referencyjnymi uzyskiwanymi przy pomocy pakietu Mathematica z dokładnością do 120 miejsc znaczących.

Rozprawa doktorska, napisana w bezbłędnym angielskim, składa się z siedmiu rozdziałów: w pierwszym, mającym charakter wprowadzenia, przedstawiono motywację do podjęcia tematu doktoratu, cel pracy oraz zdefiniowano szereg pojęć wykorzystywanych w dalszych częściach. Rozdział drugi to obszerny i wyczerpujący przegląd literatury przedmiotu: Autor zamieścił w pracy odnośniki do blisko sześciuset pozycji literaturowych. Zasadniczą część wyników uzyskanych w badaniach Doktoranta zamieszczono w rozdziale III, na który składa się siedem prac. Cztery z nich zostały opublikowane w *Physical Review*, a jedna, monoautorska, w *Journal of Mathematical Chemistry*. Prace nr VI i VII zostały włączone do dysertacji w formie manuskryptu. We wszystkich wieloautorskich pracach Doktorant jest pierwszym autorem. W kolejnym rozdziale, IV, zamieszczono wyniki nieopublikowane, stanowiące jednakże interesujące uzupełnienie rezultatów przedstawionych w rozdziale III. Pozostałe trzy rozdziały obejmują wnioski, aneksy i wspomniany już spis cytowanej literatury.

Najistotniejsze rezultaty uzyskane przez Doktoranta zostały zamieszczone w pracach I, II, IV i V. Pierwsze dwie poświęcone są nowemu spojrzeniu na wyznaczanie w bazie STO dwuelektronowych całek dwucentrowych: w pierwszej z nich przeanalizowano całki kulombowskie i hybrydowe, w drugiej – całki wymienne. Analiza rozwinięć na Slaterowskie całki dwucentrowe było przedmiotem licznych prac, jednakże w większości z nich poprawność i skuteczność nowych formuł była testowana na funkcjach odnoszących się do małych liczb kwantowych (zarówno n jak i l). Natomiast autor niniejszej rozprawy ma na uwadze opracowanie takich rozwinięć na całki dwucentrowe, które mogłyby być wykorzystane w obliczeniach, wymagających stosowania obszernych baz funkcyjnych, odpowiadających wysokim wartościom wspomnianych liczb kwantowych.

W pracy I Autor trafnie zidentyfikował słabe punkty stosowanych dotychczas algorytmów wyznaczania całek kulombowskich i hybrydowych. Co prawda istnieją rozwinięcia, które umożliwiają wyrażenie tychże całek poprzez funkcje elementarne, ale stosowane procedury są niestabilne numerycznie dla wysokich liczb kwantowych i osiągnięcie pożądanej dokładności wymaga stosowania kodu komputerowego z arytmetyką o rozszerzonej precyzji. Pomysł Autora polegał na takim przekształceniu wyrażeń podcałkowych, by obliczanie całek mogło być przeprowadzone poprzez połączenie formuł analitycznych i prostego całkowania numerycznego. Ten ostatni proces okazał się na tyle stabilny, że nie doprowadził do istotnego zwiększenia czasu obliczeń. Autor analizował zaproponowane przez siebie procedury w szerokim zakresie wartości liczb kwantowych a także wykładników definiujących funkcje Slatera. W konsekwencji udało się zaproponować algorytm działający skutecznie we wszystkich obszarach wartości wspomnianych parametrów.

Trudniejszym zagadnieniem jest stworzenie efektywnego kodu do wyznaczania całek wymiennych, co jest przedmiotem pracy II. Wyznaczanie to prowadzi się na podstawie rozwinięcia Neumanna dla operatora oddziaływania międzyelektronowego. Autor przeanalizował stosowane obecnie formuły pozwalające obliczyć poszczególne składniki wspomnianego rozwinięcia, głównie oparte na pracy Maslana i Trefry (pozycja 13 w spisie literatury) oraz na pracy Harrisa z 2002 roku (poz.15). Autor zauważa, że mimo zwartych analitycznych formuł wyrażenia te, w niektórych zakresach wykładników Slaterowskich, są mało przydatne w obliczeniach ze względu na wspomniane wcześniej niedokładności numeryczne. W omawianej pracy zaproponowano własne skuteczne rozwiązanie, budując równania różniczkowe, których rozwiązania stanowią poszukiwane wyrażenia. Zaproponowano odrębne formuły

dla zakresów małych i dużych wartości wykładników w funkcjach Slatera. Zamieszczone w tabelach wartości kluczowych całek pomocniczych, pojawiających się w wyrażeniach na całki wymienne, wyznaczone na podstawie nowozaproponowanych formuł (w arytmetyce podwójnej precyzji), pozostają w pełnej zgodności z wartościami referencyjnymi.

Pierwszym testem dla nowo opracowanego kodu całkowego były obliczenia dla dimeru berylu omówione w pracy III. Mając do dyspozycji stabilny numerycznie algorytm całkowy Autor mógł zaproponować bardzo obszerną slaterowską bazę funkcyjną, aż do wartości orbitalnej liczby kwantowej $l = 6$ (funkcje typu i). Wykonano obliczenia najpierw dla atomu berylu, uzyskując odchylenie od granicy Hartree-Focka na dziesiątym miejscu znaczącym, a na poziomie pełnego mieszania konfiguracji – błąd 11 mikrohartree, w stosunku do wartości referencyjnej Pachuckiego i Komasy, uzyskanej dla funkcji jawnie skorelowanych. Podobny poziom dokładności otrzymano dla energii wiązania cząsteczki Be_2 uzyskując wartość 929 cm^{-1} , różną od wartości doświadczalnej o 0.7 cm^{-1} . Na ten wynik złożyło się szereg składników: walencyjna energia korelacji na poziomie pełnego mieszania konfiguracji, oszacowane poprawki korelacyjne angażujące elektrony powłok wewnętrznych, poprawki relatywistyczne, poprawka adiabatyka i poprawki QED. Należy tutaj zaznaczyć, że Autor wyznaczył dla bazy STO nie tylko całki elektronowe, ale także komplet całek relatywistycznych, dzięki czemu nowo opracowana baza funkcyjna mogła być w tych obliczeniach wykorzystana.

Praca IV jest rozszerzeniem i uzupełnieniem pracy II i przedstawia przydatność formuł tam opracowanych do wyznaczania poprawek wysokiego rzędu rozwinięcia Neumanna (dla wartości parametru μ rzędu 30 i wyższych). Proponowane przez Autora wyrażenie wyznaczone w arytmetyce podwójnej precyzji poprawnie odtwarza wartości referencyjne.

Krokiem pozwalającym na wykorzystanie nowo opracowanych baz slaterowskich dla dimerów zawierających ciężkie atomy było ich włączenie do obliczeń opartych na efektywnych potencjałach rdzenia (ECP). W pracy V przedstawiono formuły pozwalające na wyznaczenie elementów macierzowych ECP dla nowo opracowanych baz funkcyjnych. Włączono także do obliczeń funkcje reprezentujące potencjały polaryzacyjne rdzenia. Nowo opracowane programy zostały zastosowane do wyznaczania energii wzbudzeń i potencjałów jonizacji atomów wapnia, strontu i baru, a także energii dysocjacji wodorków tychże atomów.

Kolejne przykłady zastosowań nowo opracowanego programu przedstawiono w pracach VI i VII. W pierwszej z nich wyznaczono krzywą energii po-

tencjalnej dla najniższego stanu trypletowego $^3\Sigma_u^+$ dimeru litu. Uzyskane rezultaty należą do najdokładniejszych wyników jakie dostępne są w literaturze. Wyznaczone wartości stałych spektroskopowych pozostają w znakomitej zgodności z doświadczeniem: energia dysocjacji wykazuje idealną zgodność z wartością doświadczalną (błąd poniżej 1 cm^{-1}), optymalna długość wiązania różni się od wartości doświadczalnych o kilka tysięcznych angstroma. W znakomitej zgodności z doświadczeniem pozostaje także krzywa energii potencjalnej oraz wyznaczone poziomy wibracyjne.

Praca VII przedstawia pogłębioną charakterystykę dimeru berylu, włącznie z wyznaczeniem krzywej energii potencjalnej dla stanu podstawowego. Wartości energii wiązania oraz energii dysocjacji, jak również precyzyjnie wyznaczone poziomy energii wibracyjnej świetnie zgadzają się z wartościami doświadczalnymi.

Istotnym uzupełnieniem wyników zebranych w rozdziale III są rezultaty przedstawione w rozdziale IV jako "Unpublished results". Spośród sześciu podrozdziałów tej części pracy chcę zwrócić uwagę na czwarty poświęcony sformułowanym jawnie skorelowanym, koncentrujący się głównie na podejściu R12 Kutzelnigga. Została tutaj przedstawiona pogłębiona analiza wyrażeń zawierających różne formy operatora R12, włączone do całek jedno- i dwucentrowych angażujących funkcje bazowe typu STO. W tym rozdziale Autor rozważa także problem wykorzystania tychże funkcji bazowych w obliczeniach uwzględniających skończone rozmiary jądra atomowego, przedstawiono również formuły na pochodne całek Slaterowskich po współrzędnych jądrowych. Materiał zebrany w rozdziale IV, jako wyniki nieopublikowane, jest na tyle obszerny i wartościowy, że, jak mi się wydaje, sam w sobie mógłby stanowić treść pracy doktorskiej.

Podsumowując, chcę podkreślić wysoki poziom naukowy oraz ważność i przydatność badań wykonanych przez Doktoranta. Opracowany program pozwalający wyznaczać całki jedno- i dwucentrowe w bazie orbitali Slatera w szerokim zakresie liczb kwantowych n i l stanowi znaczące osiągnięcie w skali światowej. Chemicy kwantowi otrzymali nowe narzędzie do wykonywania superdokładnych obliczeń dla układów dwuatomowych.

Jestem pełen uznania dla znakomitego warsztatu matematycznego Doktoranta. Poprawne wyprowadzenie tak skomplikowanych formuł wymaga niezwykłej staranności i precyzji w operowaniu rozbudowanymi wyrażeniami algebraicznymi. Jestem pod wrażeniem pracy wykonanej przez Doktoranta i uważam, że polska chemia kwantowa zyska w osobie już niebawem doktora Michała Lesiuka znakomitego młodego badacza.

Konkludując, stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska, na którą składa się zbiór pięciu prac opublikowanych w renomowanych czasopismach, poszerzony o wyniki badań przygotowane do druku lub będące w trakcie opracowania, stanowi oryginalne rozwiązanie ważnego problemu naukowego. Opracowane i zaprogramowane nowatorskie podejście do problemu wyznaczania całek jedno- i dwuelektronowych w bazie orbitali typu Slatera stwarza nowe perspektywy uzyskiwania w obliczeniach kwantowochemicznych wyników o bardzo wysokiej dokładności dla układów dwuatomowych. Należy podkreślić, że zapotrzebowanie na tego rodzaju dokładne rezultaty teoretyczne szczególnie wzrasta w ostatnich latach, ze względu na intensywny rozwój badań eksperymentalnych, prowadzonych w ultraniskich temperaturach, koncentrujących się głównie na cząsteczkach dwuatomowych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska magistra Michała Lesiuka spełnia bez zastrzeżeń warunki określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 13 marca 2003 roku stawiane pracom doktorskim. W związku z powyższym zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie magistra Michała Lesiuka do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie, mając na uwadze wysoki poziom badań wchodzących w zakres recenzowanej pracy doktorskiej oraz ich znaczący wkład w rozwój metod obliczeniowych chemii kwantowej, przedkładam wniosek o jej wyróżnienie.



Stanisław Kucharski