

Prof. dr hab. Monika Musiał
Instytut Chemii
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. Szkolna 9
40-006 Katowice

25 września 2018 r.

**Ocena pracy doktorskiej magister Aleksandry Tucholskiej
zatytułowanej**

*"Transition properties from the Hermitian formulation of the coupled
cluster response theory"*

przygotowanej pod opieką promotorską
prof. dr. hab. Roberta Moszyńskiego
na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Wyznaczanie własności molekularnych należy do najważniejszych zadań chemii kwantowej, m.in. dlatego że dzięki nim możemy konfrontować wyniki teoretyczne z doświadczeniem. Ponieważ ani funkcja falowa, ani różne składowe energii (Hartree-Focka, korelacji, relatywistyczna i inne bardziej subtelne składniki) nie dostarczają nam informacji o przydatności rozważanej metody obliczeniowej, lecz dopiero obliczone na ich podstawie własności elektryczne, magnetyczne, spektroskopowe, własności odnoszące się do struktury molekularnej, itp.. W związku z tym równie ważne jak stworzenie nowej metody obliczeniowej, staje się opracowanie przepisu jak na jej podstawie wyznaczyć pożądane własności molekularne.

Konfrontacja wyników teoretycznych z doświadczeniem pozwala na stwierdzenie, że spośród wielu istniejących schematów obliczeniowych, umożliwiających rozwiązanie równania Schrödingera, do najbardziej skutecznych zalicza się podejście oparte na wykładniczej parametryzacji funkcji falowej, znane jako metoda sprzężonych klasterów (akronim CC). Oczywiście, przydatność metody CC ujawnia się w jej wariantach przybliżonych, gdyż jej pełne sformułowanie, podobnie jak pełna metoda mieszania konfiguracji, nie ma większego znaczenia w praktycznych zastosowaniach, dotyczących układów kilkunasto czy kilkudziesięciu elektronowych.

Stosując wykładnicze rozwinięcie funkcji falowej mamy szereg sformułowań pozwalających na wyznaczenie własności molekularnych, którymi jesteśmy zainteresowani. W celu wyznaczenia metodą CC własności spektroskopowych, charakteryzujących np. przejścia elektronowe (energie wzbudzeń, momenty przejścia, radiacyjne czasy życia, etc.), zwykle przywołujemy skonstruowane w tym celu schematy obliczeniowe takie jak wieloreferencyjne rozszerzenie sformułowania standardowej metody (o którym Autorka nie wspomina) czy też sformułowanie oparte na teorii odpowiedzi, której liniowy wariant jest w zasadniczych aspektach równoważny dość powszechnie stosowanej metodzie równań ruchu (określanej dalej akronimem EOM). Metoda EOM-CC ma szereg pożądanych charakterystyk, do których należy przede wszystkim wymiarowa intensywność. Natomiast do jej mankamentów należy brak hermitowskości, gdyż podstawowa macierz, konstruowana w ramach teorii EOM-CC, której diagonalizacja jest źródłem informacji o energii wzbudzeń elektronowych, jest macierzą niehermitowską.

Naturalnym – wydawałoby się – wyjściem w przypadku obliczeń własności molekularnych dla wyznaczonej metodą CC funkcji falowej, powinno być skorzystanie z wyrażenia na wartość oczekiwaną operatora. Takie podejście było już proponowane w pracach Bartletta i Nogi (z końca lat osiemdziesiątych, także oznaczane akronimem XCC), ale napotkało na istotne przeszkody, gdyż wychodząc z formalnej definicji wartości oczekiwanej, obecność operatorów deekscytacji (sprzężenie hermitowskie do operatorów klasterowych T), oraz ich iloczynów, skutkuje nieskończonym rozwinięciem i trudno jest znaleźć sensowny mechanizm jego obcięcia.

Problem ten został rozwiązany dopiero w pracy Jeziorskiego i Moszyńskiego z roku 1993 (pozycja nr 68 w spisie literatury zamieszczonym w pracy doktorskiej), w której wykazano, że wyrażenie na wartość oczekiwaną da się tak przeformułować, wprowadzając dodatkowy operator deekscytacji, że wzór na wartość oczekiwaną wyraża się poprzez skończoną liczbę komutatorów.

To sformułowanie jest punktem wyjścia dla badań, których wyniki przedstawiono w recenzowanej pracy doktorskiej. Ich przedmiotem było wyprowadzenie i zaprogramowanie wyrażeń umożliwiających wyznaczenie momentów przejścia dla wzbudzeń elektronowych (czyli przejść ze stanu podstawowego do wzbudzonego) oraz przejść pomiędzy stanami wzbudzonymi, także spinowo wzbudzonymi. Aby opisać te ostatnie należało wyprowadzić i zaprogramować także elementy macierzowe dla operatora oddziaływania spin-orbita.

Badania zostały wykonane pod kierunkiem prof. dr. hab. Roberta Moszyńskiego, współautora wspomnianej wyżej przełomowej pracy, odnoszącej

się do wykorzystania wyrażenia na wartość oczekiwaną w obliczeniach własności molekularnych, a równocześnie uznanego specjalisty w zastosowaniu mechaniki kwantowej do wyznaczania bardzo subtelnych efektów fizycznych.

Praca składa się z sześciu rozdziałów. Pierwszy rozdział wprowadza czytelnika w tematykę badań oraz wyczerpująco definiuje cel pracy. W rozdziale drugim Autorka skupiła się na omówieniu metody sprzężonych klasterów w zastosowaniu do opisu stanu podstawowego oraz stanów wzbudzonych. W tym ostatnim przypadku w połączeniu z metodą równań ruchu, a także z wykorzystaniem wyrażenia na wartość oczekiwaną. W rozdziale tym Doktorantka dokonała również zwięzłej charakterystyki teorii odpowiedzi. Rozdział trzeci został poświęcony omówieniu teorii związanej z obliczaniem momentów przejścia na podstawie metody XCC. W rozdziale tym Doktorantka zaprezentowała również swoje nowo wyprowadzone wzory na momenty przejścia. Rozdział czwarty zawiera aspekty techniczne związane z obliczeniami wykonanymi przez Autorkę, natomiast uzyskane wyniki zostały przedstawione i scharakteryzowane w rozdziale piątym. Podsumowanie i wnioski są treścią rozdziału szóstego. Do pracy Autorka dołączyła dwa dodatki, w których zamieściła przedruki opublikowanych prac, stanowiących podstawę doktoratu. Pracę zamyka spis literatury cytowanej (168 pozycji).

Za najistotniejszą część pracy uważam wyniki zebrane w rozdziale trzecim, w którym Autorka przedstawiła wyprowadzenie wyrażen na momenty przejść elektronowych. Środkiem do tego celu było wyznaczenie kwadratowej funkcji odpowiedzi w ramach teorii XCC, a więc z jawnym wprowadzeniem operatora deekscytacji \hat{S}^\dagger . Wyrażenia te, przedstawione na stronach 21-23, mają postać dość złożoną, jednakże, jak wykazała Autorka, szereg składników wzajemnie się znosi i w rezultacie otrzymujemy prostsze wyrażenie (równanie 3.35), które posłużyło za podstawę do wyznaczenia w rozdziale 3.4 momentów przejścia pomiędzy stanami wzbudzonymi. Autorka w tej części analizy teoretycznej stosuje konkretne aproksymacje dla operatora \hat{S} , mianowicie rozwinięcie dla operatorów \hat{S}_1 i \hat{S}_2 jest obcięte na poziomie trzeciego rzędu, natomiast dla operatora \hat{S}_3 – na poziomie rzędu drugiego. Taki wybór został podyktowany analizą przeprowadzoną w innej pracy [poz. 18], której Doktorantka jest współautorką. Ważnym aspektem rozważań formalnych jest udowodnienie (rozd. 3.5) hermitowskości wyznaczonych momentów dla pełnej formy operatora deekscytacji \hat{S}^\dagger oraz, co pokazano w rozdziale 5.4, niewielkiego odchylenia od hermitowskości momentu przejścia dla przybliżonych formuł metody XCC.

Jednym z ważniejszych celów obliczeniowych badań realizowanych w ra-

mach recenzowanej pracy doktorskiej było wyznaczenie radiacyjnych czasów życia dla wybranych stanów wzbudzonych atomów z grupy berylowców. To zadanie wymagało przeanalizowania prawdopodobieństwa przejść, inaczej mówiąc, momentów przejścia z konkretnego stanu wzbudzonego do stanu podstawowego oraz innych stanów wzbudzonych, także tych, dla których przejście to jest w ramach przybliżenia nierelatywistycznego wzbronione. W tym celu należało również uwzględnić w obliczeniach elementy macierzowe operatora oddziaływania spin-orbita, co Autorka uczyniła (rozdział 5.1.3) w ramach sformułowania opartego na efektywnym potencjale rdzenia.

W obliczeniach Autorka zastosowała szereg baz funkcyjnych typu Slatera i Gaussa, poprawnie dobranych do analizowanego układu. Obliczenia uwzględniające bazy slaterowskie wykonano przy użyciu unikatowego oprogramowania stworzonego w Pracowni Chemii Kwantowej Uniwersytetu Warszawskiego w grupie prof. Moszyńskiego.

Dla badanych układów Doktorantka uzyskała wiele wartościowych wyników. M.in. wyniki uzyskane przez Autorkę dla energii wzbudzeń zestawione w tabelach 5.1, 5.2 i 5.3 odpowiednio dla atomów wapnia, strontu i baru, wykazują bardzo dobrą zgodność z doświadczeniem. W wielu przypadkach z błędem około 100 centymetrów odwrotnych przy wartościach energii wzbudzeń od 10 do 30 tysięcy. Zwracają uwagę znacznie dokładniejsze wyniki uzyskane dla baz slaterowskich.

Podsumowując do najważniejszych osiągnięć naukowych uzyskanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej zaliczam:

- opracowanie od strony formalno-teoretycznej wyrażeń na elementy macierzowe kwadratowej funkcji odpowiedzi
- dostosowanie tychże do zastosowanego w pracy sformułowania opartego na teorii XCC
- wyznaczenie momentów dla przejść elektronowych zachodzących pomiędzy stanami wzbudzonymi, w tym także dla przejść spinowo-wzbronionych. W tym ostatnim przypadku na podstawie wyznaczonych w pracy elementów macierzowych operatora oddziaływania spin-orbita
- zaprogramowanie powyższych wyrażeń i wykonanie obliczeń, zarówno w bazie funkcyjnej Gaussa jak i Slatera dla wybranych atomów z grupy berylowców.

W odniesieniu do momentów przejścia pomiędzy stanami wzbudzonymi, Autorka wykazała również wyższość metody XCC nad klasycznym sformułowaniem EOM-CC, dającym w niektórych przypadkach wartości niefizyczne (ujemne momenty przejścia).

Rozprawę doktorską mgr Aleksandry Tucholskiej oceniam bardzo pozytywnie. Praca zawiera elementy nowości naukowej i stanowi oryginalny oraz bardzo ważny i wartościowy wkład w rozwój teorii odpowiedzi sprzężonych klasterów. Doceniam fakt, iż Doktorantka wyprowadziła konieczne wyrażenia i równania związane z obliczeniami momentów przejścia (nie były one wcześniej nigdzie opublikowane na poziomie rozważanym w pracy doktorskiej, tj. XCC3), zaprogramowała je i, wreszcie, zastosowała nowo opracowane metody do badania konkretnych układów, w tym przypadku głównie do wyznaczenia momentów przejścia dla wybranych atomów. Autorka dokonała szczegółowej analizy otrzymanych wyników, które są nowatorskie w skali światowej. Mgr Tucholska zaprezentowała w pracy doktorskiej bardzo dobry warsztat badawczy, stworzyła nowe narzędzia obliczeniowe jakimi są opracowane programy komputerowe. Ponadto wykonane złożone obliczenia wymagały bardzo dobrej orientacji Doktorantki w metodach obliczeniowych, w przydatności różnych typów baz funkcyjnych w dedykowanych obliczeniach oraz biegłości w wykonywaniu nietrywialnych obliczeń i interpretacji wyników. Praca jest poprawnie zredagowana i napisana w bardzo dobrym angielskim (nieliczne błędy językowe mogą nawet wynikać z literówek). Wyróżnia się profesjonalizmem realizacji zadania badawczego, będącego tematem pracy. Aby dopełnić jeszcze opisu sylwetki Doktorantki należy wspomnieć, iż na jej całkowity dorobek naukowy składają się trzy prace opublikowane w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej. Dwie z nich zostały opublikowane w *Journal of Chemical Physics*, a jedna w *Physical Review A*. Ponadto w dwóch pracach Doktorantka jest pierwszym i korespondującym Autorem. Mgr Tucholska m.in. pełniła także funkcję kierownika w projekcie badawczym PRELUDIUM (przyznanym w roku 2016) finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.

Przechodząc do konkluzji stwierdzam, że dysertacja doktorska magister Aleksandry Tucholskiej spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane pracom doktorskim zgodnie z warunkami określonymi w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14.03.2015 r. (z późniejszymi zmianami) oraz w Rozporządzeniu MNiSW z dnia 30.10.2015 r. (z późniejszymi zmianami) w sprawie szczegółowego trybu

przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora. W związku z powyższym zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie magister Aleksandry Tucholskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Równocześnie, ze względu na wyjątkowo wysoki poziom badań wchodzących w zakres recenzowanej pracy doktorskiej oraz ich znaczący wpływ na rozwój chemii kwantowej, wnoszę o jej wyróżnienie w sposób przewidziany regulaminem czy też tradycją uczelni.



Monika Musiał