

Prof. dr hab. Leszek Meissner
Instytut Fizyki
Uniwersytet Mikołaja Kopernika
87-100 Toruń

Toruń, 24 września 2018 r.

Ocena rozprawy doktorskiej magister Aleksandry Tucholskiej zatytułowanej „Momenty przejścia w hermitowskim sformułowaniu teorii odpowiedzi sprzężonych klasterów”

Rozprawa doktorska magister Aleksandry Tucholskiej poświęcona jest rozwojowi nowych metod obliczania własności atomowych i molekularnych, a w szczególności metodom wyznaczania momentów przejść elektronowych. Przedstawione w pracy rezultaty obejmują zarówno część teoretyczną, jak i implementację numeryczną proponowanych podejść wraz z wynikami obliczeń przeprowadzonych dla wybranych układów atomowych. Prezentowane wyniki mają szczególne znaczenie, gdyż w dalszym ciągu brakuje metod *ab initio* ogólnego zastosowania, które pozwalałyby przeprowadzać obliczenia tego typu w rutynowy sposób. Tematyka podjętych przez doktorantkę badań jest więc bardzo istotna z punktu widzenia rozwoju wywodzących się z pierwszych zasad mechaniki kwantowej metod opisu fizycznych własności układów atomowych i molekularnych. Zapotrzebowanie na wyniki teoretyczne jest duże ze względu na doskonalenie technik doświadczalnych, rosnącą liczbę danych eksperymentalnych, konieczność ich interpretacji i konfrontacji z teorią.

Jest szereg metod *ab initio* mających zastosowanie w opisie układów wieloelektronowych, jednak wśród nich szczególną rolę odgrywa podejście wykorzystujące eksponencjalną reprezentację funkcji falowej przy poszukiwaniu przybliżonych rozwiązań równania Schrödingera z hamiltonianem elektronowym. Formalizm ten nosi nazwę metody sprzężonych klasterów. Metoda sprzężonych klasterów udowodniła swoją dużą skuteczność w obliczeniach energii korelacji elektronowej, szczególnie gdy wymagane jest uzyskanie wiarygodnych wyników o dużej dokładności. Właśnie ta metoda została zastosowana w formalizmie wykorzystywanym do wyznaczania momentów przejść w atomach i molekułach prezentowanym w pracy. Obecnie istnieją dwa podstawowe podejścia wykorzystujące metodę sprzężonych klasterów w ramach teorii odpowiedzi. Jedną z nich jest rozwijana przez Koch'a i współpracowników zależna od czasu metoda sprzężonych klasterów (Time-Dependent Coupled-Cluster (TD-CC)), która posiada jednak pewne mankamenty. Należą do nich między innymi konieczność rozwiązywania złożonego zagadnienia, a także otrzymywanie w niektórych przypadkach niefizycznych rozwiązań, co jest skutkiem braku symetrii

hermitowskiej. Drugie podejście ma swoje źródło w pracy Jeziorskiego i Moszyńskiego prezentującej jawnie spójne rozwinięcie wartości średniej obserwabli w metodzie sprzężonych klasterów. Podejście to zostało później rozwinięte w ramach teorii propagatora polaryzacyjnego bazującego na metodzie sprzężonych klasterów. W rozprawie prezentowane jest zastosowanie tego formalizmu do wyznaczania momentów przejść. Metoda oznaczana jest akronimem XCC (eXpectation value Coupled Cluster).

Rozprawa doktorska składa się z kilku części. We wstępie znajdujemy motywację do podjęcia prowadzonych przez doktorantkę badań, uzasadnienie ich ważności dla rozwoju teoretycznych metod opisu układów atomowych i molekularnych, i argumenty na rzecz skuteczności stosowanej metodologii. Jest też sprecyzowany plan pracy doktorskiej, w tym zakres badań i prezentowanych wyników. Na tym etapie trzeba stwierdzić, że projekt badawczy był bardzo ambitny i obejmował zarówno stronę czysto teoretyczną, jak i implementację numeryczną, przeprowadzenie obliczeń i ich wnikliwą analizę. Miał więc charakter kompleksowy.

Część druga rozprawy obejmuje opis podstawowych pojęć związanych z rozwijanym formalizmem takich jak metoda sprzężonych klasterów w opisie stanu podstawowego i stanów wzbudzonych, wartość oczekiwana w stanie podstawowym w ramach metody sprzężonych klasterów, czy też teoria odpowiedzi. Pojęcia te mają istotne znaczenie dla zrozumienia istoty obliczeń momentów przejść w ramach podejścia XCC. Natomiast część trzecia zawiera wyprowadzenie głównych równań metody XCC. Prezentowane jest rozszerzenie metody XCC umożliwiające obliczanie elementów macierzy przejścia między stanem podstawowym i wzbudzonym, a także pomiędzy stanami wzbudzonymi. W ramach formalizmu XCC zaproponowano metodę alternatywną dla bardziej standardowego podejścia reprezentowanego przez teorię odpowiedzi w sformułowaniu TD-CC. Omawiane są zalety metody XCC w porównaniu z TD-CC, do których należy większa koncepcyjna prostota i mniejsze wymagania numeryczne. Wyjaśnione jest też, z czego wynikają mniejsze koszty obliczeniowe w metodzie XCC. Na jakość wyników duży wpływ mogą mieć własności charakteryzujące poszczególne podejścia. O ile obie metody są ekstensywne rozmiarowo, o tyle tylko metoda XCC zachowuje właściwą symetrię hermitowską. Jest to istotna własność, gdyż naruszenie hermitowości może w niektórych przypadkach prowadzić do uzyskiwania niefizycznych rezultatów. Obok kwestii ekstensywności rozmiarowej dyskutowana jest też inna własność przybliżonych metod opisu elektronowej struktury atomów i molekuł, jaką jest intensywność rozmiarowa, i pokazano, że metoda XCC taką własność posiada. Podano też przykład ilustrujący, jakie mogą być konsekwencje braku intensywności rozmiarowej.

Rozdział ten finalizuje przedstawienie ostatecznych wzorów i kolejnych kroków wykonywanych w trakcie obliczeń. Pierwszy to obliczenia dla stanu podstawowego metodą CCSD lub CC3 w celu uzyskania obu typów amplitud klasterowych, drugi to znalezienie wektorów własnych w obliczeniach EOM-CC energii wzbudzeń i ostatni to zastosowanie wyprowadzonego wzoru na momenty przejść. Kluczowym punktem jest znalezienie odpowiedniego przybliżenia, gdyż wyznaczenie pomocniczego operatora klasterowego S może być kłopotliwe. W rozwinięciu wyrażenia na momenty przejść zastosowano więc kryterium perturbacyjne dla efektywnego uwzględnienia tylko wyrazów najniższych rzędów. Przeprowadzone testowe obliczenia wykazały, że uwzględnienie wyrazów do trzeciego rzędu włącznie zapewnia wystarczającą dokładność. Takie też przybliżenie zastosowano w przeprowadzonych obliczeniach.

Czwarty rozdział rozprawy zawiera techniczne detale obliczeń, a także wymienia pakiety programów, w ramach których zaimplementowano proponowane metody i z których korzystano. Uwieńczeniem badań było zastosowanie opracowanych metod w obliczeniach i sprawdzenie ich skuteczności. Stosowano bazy zarówno typu Gaussa, jak i Slatera, a oszacowanie ich jakości dostarczyły obliczenia energii wzbudzeń dla atomów wapnia, strontu i baru, i porównanie ich z danymi eksperymentalnymi. Skuteczność metody XCC przetestowano w szeregu obliczeń dla kilku atomów ziem alkalicznych: magnezu, wapnia, strontu i baru. Głównym celem były obliczenia czasów życia i porównanie ich z wynikami uzyskanymi za pomocą innych metod teoretycznych, a także z danymi eksperymentalnymi tam gdzie były one dostępne. Rezultaty zostały wnikliwie przeanalizowane, a przyczyny ewentualnych rozbieżności przedyskutowane. W ramach metody XCC zbadano też wpływ baz na uzyskiwane wyniki i efekty związane z zastosowaniem schematu CCSD lub CC3 w obliczeniach sprzężonych klasterów. Na koniec przeprowadzono numeryczną demonstrację hermitowskości momentów przejść wyznaczanych metodą XCC. Na skutek zastosowanych przybliżeń występuje błąd niehermitowskości, ale jest on zazwyczaj mały i o rząd wielkości mniejszy od tego, jaki w większości przypadków charakteryzuje metodę TD-CC.

Podsumowując opisane powyżej wyniki badań doktorantki można stwierdzić, że

- praca doktorska poświęcona jest aktualnej i ważnej tematyce
- cel badań został precyzyjnie określony, podobnie jak drogi jego osiągnięcia
- uzyskane wyniki posiadają istotny element nowości naukowej, a zaproponowana i zaimplementowana metoda ma szereg cech, których nie posiadają inne podejścia

- badania miały charakter kompleksowy obejmujący część formalną, tzn. opracowanie nowych metod, ich numeryczną implementację i wreszcie część aplikacyjną, tzn. zastosowanie metod w obliczeniach wykazujących zalety proponowanego formalizmu
- autorka ma dobre rozeznanie w literaturze przedmiotu, czego dowodzi lista 168 właściwie dobranych i właściwie cytowanych jednostek literaturowych
- prezentowane w rozprawie wyniki zostały już opublikowane w dwóch artykułach w wiodącym czasopiśmie naukowym z dziedziny chemii fizycznej (Journal of Chemical Physics), a trzeci jest w przygotowaniu

Mam też pewne uwagi krytyczne. Wydaje mi się, że przedstawiona mi do oceny praca doktorska zyskałaby na przejrzystości, gdyby niektóre jej fragmenty napisano z większą starannością. O ile nie mam zastrzeżeń do układu pracy, który wydaje mi się właściwy, to w niektórych miejscach znajdują się fragmenty wymagające pewnych modyfikacji, aby były w pełni zrozumiałe. Wymienię niektóre z nich:

- W r-niu (2.1) definiującym operator wzbudzeń n krotnych μ_n lewa strona zależy tylko od n , natomiast prawa strona zależy od $2n$ indeksów orbitalnych. Swoją drogą te indeksy lepiej by było ponumerować, zamiast używać kolejnych liter alfabetu. Problem z równaniem (2.1) rozwiązałyby sumowanie po wszystkich indeksach występujących po prawej stronie, ale nie wiem, czy o to chodziłoby autorce. Prawdopodobnie nie mamy tutaj do czynienia z definicją, a z symbolicznym oznaczeniem reprezentanta operatora wzbudzeń n -krotnych, w przeciwnym wypadku r-nie (2,2) nie miałyby dużego sensu. Z podobną sytuacją mamy do czynienia w r-niu (2.5), co chyba by wyjaśniało intencje autorki.
- W drugim z r-ń (2.11) mamy warunek $a > cb$, podczas, gdy indeks c nie występuje w równaniach.
- W r-niu (2.15) konwencja dla oznaczenia wyznaczników wzbudzonych została zmieniona z μ_n na ν_n w sprzeczności z definicją (2.1)-(2.2).
- W r-niach (2.16)-(2.18) definiujących metodę CC3 w drugim wyrazie po lewej stronie r-nia (2.17) powinno być chyba rzutowanie na wyznacznik potrójnie wzbudzony, podobnie jak w r-niu (2.18) w wyrazie po prawej stronie. R-nie (2.18) uwzględniające tą poprawkę nadal jest niezrozumiałe. W mianowniku wyrazu po prawej stronie mamy coś, co zgodnie z definicją powyżej równania powinno być energią orbitalną, ale ma dziwny indeks. Powinien tam być mianownik energetyczny znany z rachunku

Møllera-Plesseta i o to pewnie chodziło, ale nie bardzo wiem, jak przy przyjętej konwencji można by go było zapisać.

- R-nia (2.19)-(2.22) odnoszą się do metody EOM-CC. W równaniu (2.19) przydałoby się numeracja wartości własnych skoro numerujemy wektory własne. Może to pozwoliłoby uniknąć zamieszania w równaniach (2.21)-(2.22), gdzie operator wzbudzeń R (przydałoby się dodać względem czego) powinien być również indeksowany numerem stanu. Użycie tego samego indeksu N dla numerowania stanów i dla oznaczenia maksymalnej krotności wzbudzeń (liczby elektronów w układzie) prowadzi do r-ń, które już na pierwszy rzut oka wyglądają kuriozalnie.
- W r-niu (3.3) definiującym zredukowaną rezolwentę pojawia się ponownie indeks N , jak rozumiem numerujący tym razem stany wzbudzone, gdyż brakuje opisu oznaczeń wielkości występujących we wzorze.
- Następnym problemem, do którego chciałbym się odnieść, to dyskutowana w rozdziale 3.6 kwestia ekstensywności i intensywności rozmiarowej. Na stronie 17 pojawia się stwierdzenie, że sformułowanie XCC zapewnia konsystencję rozmiarową. Czy konsystencja rozmiarowa jest w pracy traktowana, jako równoznaczna z ekstensywnością rozmiarową, bo w niektórych pracach tak nie jest? Ekstensywność rozmiarowa jest często określana, jako właściwe skalowanie się otrzymywanych rezultatów wraz rozmiarem układu. Trudno to jednak uznać za definicję, więc, tak jak jest to zrobione w pracy, własność tą należy powiązać z twierdzeniem o spójnych wyrazach, co nadaje jej bardziej matematyczny charakter, ale z fizycznymi konsekwencjami. Natomiast definicja intensywności rozmiarowej, jako niezależności od wielkości układu jest myląca, chyba, że układ ten będzie wyspecyfikowany, jako superukład składający się z podukładów będących w granicy pełnej separacji.
- W rozdziale 3.7 umieszczono rysunki 3.2-3.7 ilustrujące zachowanie się momentów przejść w metodzie XCC w zależności od uwzględnionego w obliczeniach rzędu rachunku zaburzeń. Test przeprowadzono dla kilku atomów i kilku baz (wnioskuję, że dwóch), ale z rysunków i tekstu nie dowiemy się, które krzywe odpowiadają jakim atomom i jakim bazom. Ta wiedza, być może mało istotna z punktu widzenia wyciągniętej z obliczeń konkluzji, powinna być jednak dostępna dla czytelnika.
- Rozdział 5.4 zawiera numeryczną demonstrację hermitowskości momentów przejść. Przedstawiono w niej wyniki metody XCC i porównano je z rezultatami metody TD-CC. Jak stwierdzono, obliczenia przeprowadzono dla atomu magnezu i molekuly

magnezu Mg_2 , ale tylko wyniki dla atomu magnezu są dyskutowane. Komentarz dotyczący obliczeń dla cząsteczki magnezu także by się tu przydał, skoro fakt przeprowadzenia takich obliczeń został odnotowany.

Przechodząc do podsumowania pragnę wyraźnie podkreślić, że powyższe uwagi w żadnym stopniu nie umniejszają mojej wysokiej oceny rozprawy doktorskiej pani mgr Tucholskiej. Jestem pod dużym wrażeniem przedstawionych w niej wyników, a także dużego nakładu pracy, jakiego musiało wymagać ich uzyskanie. Uważam, że przedstawione w pracy rezultaty stanowią istotny krok w rozwoju metod chemii kwantowej. Stwierdzam, że w mojej opinii przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska mgr Aleksandry Tucholskiej spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane pracom doktorskim i zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Aleksandry Tucholskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Meissner