

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

Toruń, 30 lipca 2018 r.

Ocena rozprawy doktorskiej magistra Łukasza Lupy zatytułowanej „Metody sprzężonych klasterów w zastosowaniu do opisu wysokospinowych stanów wzbudzonych dla neutralnych i zjonizowanych stanów referencyjnych”

Rozwój metod opisu układów wieloelektronowych ma fundamentalne znaczenie dla współczesnej fizyki i chemii. Metody wywodzące się z pierwszych zasad mechaniki kwantowej, tzw. metody *ab initio*, dostarczają wiarygodnej wiedzy na temat struktury elektronowej atomów i molekuł, a dokładność dawanych przez nie rezultatów może być zwiększana w sposób systematyczny.

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska poświęcona jest rozwojowi jednej z metod przybliżonego opisu układów atomowych i molekularnych. Jak wiadomo, dokładne rozwiązanie równania Schrödingera udało się uzyskać tylko dla atomu wodoru, układy z większą niż jeden liczbą elektronów wymagają stosowania metod przybliżonych. Prezentowana w rozprawie metoda dotyczy opisu stanów elektronowych układów atomowych i molekularnych w ramach tzw. przybliżenia Borna-Oppenheimera z wykorzystaniem przybliżenia algebraicznego. Metody tego typu służą znajdowaniu przybliżonych rozwiązań zagadnienia na wartości i funkcje własne hamiltonianu elektronowego układu w zadanej przestrzeni funkcyjnej. Istotne jest uzyskanie jak najlepszego przybliżenia dokładnego rozwiązania równania Schrödingera przy jak najmniejszych kosztach numerycznych. Metody sprzężonych klasterów uważane są za najbardziej efektywne pod tym względem i prezentowane w rozprawie rezultaty dotyczą schematu obliczeniowego wykorzystującego właśnie ten formalizm. We wstępnej części rozprawy można znaleźć krótką motywację do podjęcia badań bazujących na rozwijanych w Zakładzie Chemii Kwantowej Uniwersytetu Śląskiego metodach znanych jako Equation of Motion Coupled-Cluster (EOM-CC), tzn. wersji metod sprzężonych klasterów wykorzystujących tzw. równania ruchu. Metody te można w ogólności zaliczyć do kategorii formalizmów sformułowanych w przestrzeni Focka. Procedura prowadząca do uzyskania ostatecznego opisu interesującego nas układu jest kilkuetapowa. Pierwszym krokiem jest uzyskanie jednocząstkowego obrazu układu w ramach przybliżenia niezależnych cząstek (Independent Particle Model). Zazwyczaj wykorzystuje się

w tym celu metodę Hartree-Focka. Stanowi to zerowe przybliżenie w opisie badanego układu. Istotnym założeniem w metodzie EOM-CC jest skuteczne wykorzystanie jednoreferencyjnej metody sprzężonych klasterów. W tym celu wybiera się próżnię Fermiego, jako wyznacznik opisujący układ zamkniętopowłokowy, z którego łatwo można otrzymać interesujący nas układ docelowy przez działanie operatorów kreacji cząstek lub dziur. Uzyskujemy w ten sposób możliwość bardzo skutecznego wyznaczenia efektów korelacji elektronowej dla próżni Fermiego za pomocą standardowej metody sprzężonych klasterów. W kolejnym, trzecim kroku należy tylko dodać efekty związane z przejściem do finalnego układu uzyskanego przez dodanie lub usunięcie elektronów w układzie opisywanym w drugim kroku. We Wstępie podane są przykłady procesów dysocjacji molekuł, dla których z powodzeniem można zastosować taką strategię obliczeń. Należy jednak wspomnieć, że idea ta ma swoje korzenie w fizyce atomowej i jądrowej, i że taka strategia została zaproponowana w kontekście obliczeń prowadzonych dla otwartopowłokowych lub quasi-zwyrodniałych układów atomowych i jądrowych. Na przykład w przypadku atomów otwartopowłokowych naturalnym było wyodrębnienie zamkniętopowłokowego rdzenia (core) i przeprowadzenie dla niego obliczeń, by w kolejnym kroku wyznaczyć efekty związane z dołączaniem elektronów walencyjnych.

Próżnia Fermiego może być wybierana na wiele różnych sposobów, co prowadzi do metod mogących mieć różne zastosowania. W pracy dyskutowane są wersje metody EOM-CC wykorzystujące jako próżnię Fermiego zamkniętopowłokowy dwuujemny i dwudodatni jon prowadzące odpowiednio do metod DIP-EOM-CC i DEA-EOM-CC. Trzeci wariant metody przeznaczony jest do obliczania energii wzbudzeń dla neutralnych układów zamkniętopowłokowych. W tym przypadku próżnią Fermiego jest wyznacznik Hartree-Focka opisujący stan podstawowy w zerowym przybliżeniu. Rozdział drugi i trzeci rozprawy przedstawia teoretyczne podstawy formułowanych i stosowanych metod. Część druga dotyczy jednoreferencyjnej metody sprzężonych klasterów i zawiera podstawowe pojęcia i definicje związane z eksponencjalną reprezentacją funkcji falowej. Jak wiadomo, metoda sprzężonych klasterów zdefiniowana jest w formalizmie drugiej kwantyzacji i wykorzystuje techniki wielociałowe. Ma ona zdecydowaną przewagę nad metodą oddziaływania konfiguracji, w której stosuje się rozwinięcia liniowe. Omówione są różne wersje stosowanych w metodzie CC przybliżeń w oparciu o równanie (6). W tym miejscu warto wspomnieć, że głównym kryterium wyboru operatorów klasterowych, które powinny być uwzględnione w eksponencie jest rachunek zaburzeń. Hierarchiczna struktura równań sprzężonych klasterów powoduje, że wkład od operatorów klasterowe o wyższej krotności

wzbudzeń dokonuje się przez modyfikację operatorów o niższej krotności wzbudzeń, by ostatecznie zawrzeć się w operatorach wzbudzeń pojedynczych i podwójnych, od których bezpośrednio zależy energia korelacji. W ten sposób kryterium rachunku zaburzeń w zasadzie pokrywa się z tym z równania (6). Rachunek zaburzeń pełni też fundamentalną rolę przy konstruowaniu metod sprzężonych klasterów typu CCSDT- n i CCSDTQ- n ($n=1,2,3$), czy też metod z nieiteracyjnymi poprawkami dającym przybliżony wkład od wyższych wzbudzeń, które są wymieniane w pracy. W dalszej części można znaleźć wspomniane wyżej równania metody CC i podstawowe informacje dotyczące technik diagramatycznych stosowanych przy wyprowadzaniu ich jawnej postaci. Rozdział trzeci służy opisowi metodologii stosowanej w trzecim kroku, tzn. w metodzie równań ruchu. Przypomniano w nim standardowe, znane z literatury wyprowadzenie, które w ramach pewnych algebraicznych manipulacjach sprowadza całe zagadnienie do poszukiwania wartości własnych przetransformowanego przez podobieństwo hamiltonianu otrzymanego w drugim kroku w wybranych dla badania danego zagadnienia przestrzeniach. Warto wspomnieć, że we Wstępie właśnie tak opisana jest istota metody równań ruchu. W kontekście wersji metody przeznaczonej do wyznaczania energii wzbudzeń warto też zauważyć wcześniejsze równoważne sformułowania zaproponowane w podejściach SAC-CI przez Nakasugi i Hirao, czy też w Linear Response CC przez Monkhorsta.

Zasadnicza część rozprawy zawarta jest w jej kolejnych rozdziałach. W rozdziale czwartym przedstawione są nowe oryginalne rezultaty, na które składają się równania metody EOM-CC dla stanów trypletowych i kwintetowych. W pierwszej kolejności rozpatrywane są sytuacje, gdy za próżnię Fermiego wybrane są wyznaczniki opisujące zamkniętopowłokowe podwójnie zjonizowane układy. Dotyczy to przypadków zarówno dodatniej, jak i ujemnej jonizacji. Ideą jest wykreowanie z próżni Fermiego stanów o zetowej składowej spinu równej jeden dla stanów trypletowych i równej dwa dla stanów kwintetowych. Wymaga to odejścia od dosyć powszechnie stosowanej techniki „spin free” i wprowadzenia operatorów kreacji i anihilacji spinorbitali. Dodatkowo rozpatrywany jest przypadek, w którym próżnię Fermiego stanowi wyznacznik opisujący w zerowym przybliżeniu zamkniętopowłokowy układ neutralny. Zastosowanie tej samej techniki pozwala na uzyskanie opisu trypletowych i kwintetowych stanów wzbudzonych w takim układzie. Obok metody EOM-CC w tej wersji prezentowany jest też analogiczny wariant metody Fock-Space CC do opisu stanów trypletowych. Znaczną część rozdziału zajmuje graficzna reprezentacja równań wykorzystująca diagramy typu Goldstona, jak też ostateczna postać algebraiczna równań. W

trakcie programowania i dyskusowania postaci równań zazwyczaj ich diagramatyczna reprezentacja jest wygodniejsza i wystarczająca.

Przedstawione w rozdziale czwartym wersje metod DIP-EOM-CC, DEA-EOM-CC i EE-EOM-CC zostały zaimplementowane numerycznie i wykorzystane w pilotowych obliczeniach dla kilku układów molekularnych i atomowych. Ich rezultaty zawiera rozdział piąty. Metoda DIP-EOM-CC została zastosowana do opisu izomeryzacji cis trans cząsteczki diazenu. Dzięki wyborowi jonu $N_2H_2^{2-}$ jako próżni Fermiego w obliczeniach metodą DIP-EOM-CCSDT', będącą uproszczoną wersją pełnej metody DIP-EOM-CCSDT, uzyskano w dwóch różnych bazach właściwy obraz zależności energii potencjalnej stanu podstawowego od kąta skręcenia grup NH względem siebie. Obliczenia dla dwóch najniższych stanów wzbudzonych, singletowego i trypletowego, pokazują dużą skuteczność metod DIP-EOM-CCSD i DIP-EOM-CCSDT' również w opisie stanów wzbudzonych. Z kolei strategia zawarta w metodzie DEA-EOM-CC została z powodzeniem zastosowana do otrzymania krzywych energii potencjalnej dla wysokospinowych stanów wzbudzonych dla pełnego zakresu odległości międzyatomowych w procesie dysocjacji cząsteczek Na_2 i Be_2 . W obliczeniach dla atomów węgla i krzemu wykorzystujących tę metodologię uzyskano szereg energii wzbudzeń dla stanów o różnej multipletowości. Mały średni błąd bezwzględny w odniesieniu do wyników eksperymentalnych otrzymany w obu przypadkach pokazuje efektywność stosowanego podejścia. Jednocześnie pokazano, że obie wersje metody, pełna DIP-EOM-CCSDT i znacznie mniej kosztowna jej przybliżona wersja DIP-EOM-CCSDT', dają prawie takie same wyniki. Ostatnia część wyników numerycznych dotyczy zastosowań metody EE-EOM-CCSD przeznaczonej do wyznaczania energii wzbudzeń. W celu wyznaczenia adiabatycznych energii wzbudzeń dla molekuly C_2 wyznaczono krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego i kilku stanów wzbudzonych o różnej multipletowości. Krzywe zostały przedstawione na wykresie, a optymalna geometria i adiabatyczne energie wzbudzeń dla dwóch stanów trypletowych porównane zostały z danymi eksperymentalnymi i wynikami wieloreferencyjnej metody oddziaływania konfiguracji. Metoda EE-EOM-CCSD daje w obu przypadkach bardzo dobre wyniki i tylko nieznacznie gorsze od tych otrzymanych za pomocą wielokonfiguracyjnej metody oddziaływania konfiguracji. Bezkonkurencyjna okazuje się jednak metoda FS-CCSDT, która prawie dokładnie odtwarza wyniki doświadczalne. Prezentację wyników kończą rezultaty obliczeń energii wzbudzeń dla stanów kwintetowych atomu węgla i krzemu. W obu przypadkach uzyskano dobrą zgodność z doświadczeniem.

Przedstawione w rozprawie wyniki stanowią istotny krok w rozwoju metod teoretycznego opisu układów atomowych i molekularnych wywodzących się z pierwszych

zasad mechaniki kwantowej. Metoda sprzężonych klasterów wykazała swoją skuteczność w obliczeniach wymagających dużej dokładności i jest stosowana rutynowo w fizyce i chemii kwantowej. Rozszerzanie zakresu jej stosowalności i schematy obliczeniowe redukujące koszty numeryczne obliczeń są w związku z tym jednym z podstawowych celów teoretycznej fizyki i chemii. W przedstawionej mi do oceny rozprawie zaprezentowano rezultaty, które stanowią ważny krok w kierunku realizacji tych celów. Proponowane formalizmy rozszerzają zakres stosowalności metod opartych na eksponencjalnej parametryzacji funkcji falowej poprzez wyodrębnienie obliczeń dedykowanych wybranym klasom stanów. Zmniejsza to koszty numeryczne, pozwala na stosowanie większych baz i zwiększanie dokładności uzyskiwanych rezultatów. Mimo formalnej i numerycznej złożoności zagadnienia udało się uzyskać jawną postać równań i stworzyć pakiet programów obejmujących metody oparte na trzech różnych wyborach próżni Fermiego. Wymagało to dogłębnej wiedzy na temat zaawansowanych metod opisu układów wieloelektronowych, biegłości w wykorzystaniu technik wielociałowych, w tym narzędzi diagramatycznych. Numeryczna implementacja zaproponowanych metod pozwoliła na przeprowadzenie pilotowych obliczeń dla wybranych układów molekularnych i atomowych, które zademonstrowały zalety i skuteczność nowych podejść. W mojej opinii przedstawione w rozprawie wyniki są nie tylko nowatorskie, ale także o bardzo dużym znaczeniu naukowym.

Oczywiście w trakcie czytania pracy nasunęły mi się pewne uwagi krytyczne. Trudno jest napisać pracę, do której ktoś by nie miał zastrzeżeń. Chyba nawet nie jest to możliwe. Pragnę jednak podkreślić, że uwagi te mają znaczenie drugorzędne i w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny rozprawy. W rozdziale drugim, strona 7, pojęcie funkcji referencyjnej można było doprecyzować, jako funkcję wyznacnikową, najczęściej wyznacznik Hartree-Focka, która stanowi próżnię Fermiego przy definiowaniu operatorów kreacji i anihilacji. Wyjaśniłoby to pojęcie cząstek i dziur pojawiające się w definicji operatora klasterowego (3). Z kolei w podrozdziale 2.1, prezentującym wyrażenia na energię i amplitudy klasterowe, przedstawiona jest postać tzw. hamiltonianu w porządku normalnym. Wydaje mi się, że operator zaburzenia nie będzie zawierał części jednocząstkowej, jeżeli próżnią Fermiego jest wyznacznik Hartree-Focka, jak jest to założone. W takim przypadku część jednocząstkowa jest diagonalna i zawiera się całkowicie w hamiltonianie zerowego rzędu, a zaburzenie zawiera tylko część dwucząstkową. Oczywiście tak nie jest, kiedy wyznacznik odniesienia nie jest wyznacznikiem Hartree-Focka. Podrozdział 3.1 zawiera ogólne rozważania dotyczące metody równań ruchu, w których funkcja stanu podstawowego nie jest sprecyzowana i nie do końca wiadomo, jaka jest próżnia Fermiego dla zdefiniowania

operatorów $R(k)$. Dopiero w rozdziale 3.2, w którym wprowadza się rozwinięcie klasterowe, widać względem czego są zdefiniowane operatory kreacji i anihilacji. Z kolei z równania (30) wynika, że wyznacznik Hartree-Focka znika z przestrzeni, w której wyznaczane są energie wzbudzeń. Wydaje mi się, że przydałoby się słowo komentarza wyjaśniające ten fakt, gdyż nie ma powodów, aby wyznacznik Hartree-Focka nie mógł dawać wkładu do funkcji stanów wzbudzonych. W rozdziale czwartym przedstawione są w postaci diagramatycznej równania wszystkich proponowanych metod. Wydaje mi się, że we wszystkich tych równaniach trzeba by wprowadzić nowe oznaczenie dla diagramów występujących po ich lewej stronie, gdyż nie są to diagramy reprezentujące operator R . Gdyby tak było, równania byłyby liniowe ze względu na R . Z kolei w części przedstawiającej wyniki obliczeń przydałoby mi się trochę więcej dyskusji dotyczącej rezultatów. Oczywiście można założyć, że liczby mówią same za siebie, ale, na przykład tabele 17 i 18 wydają się wymagać pewnego komentarza. Pokazują one porównanie metod DIP-EOM-CCSDT i jej uproszczonej wersji DIP-EOM-CCSDT'. Wyniki obu metod są prawie takie same. Jakie są tego przyczyny i czy wnioski z tych obliczeń można uogólnić na obliczenia dla innych układów? Pozostaje jeszcze kwestia ekstensywności rozmiarowej metod EOM-CC, która w pracy nie jest adresowana. Wiadomo, że istotną cechą metody sprzężonych klasterów jest jej ekstensywność. Wiadomo też, że metody EOM-CC w ogólności nie są ekstensywne, a to za sprawą zastosowania liniowego rozwinięcia dla operatora $R(k)$. Dla opisywanych w pracy procesów dysocjacji może to mieć znaczenie. Wydaje się, że błąd nieekstensywności jest raczej mały, ale jakiś drobny komentarz na ten temat wydawałby się stosowny. Na zakończenie chciałem jeszcze raz podkreślić, że powyższe uwagi nie umniejszają mojej bardzo wysokiej opinii o przedstawionej mi do recenzji pracy, a raczej mają na celu wykazać, że przeczytałem rozprawę z należytą uwagą.

W podsumowaniu chcę stwierdzić, że:

- praca jest poświęcona aktualnej i ważnej tematyce
- ma charakter kompleksowy: obejmuje część formalną, tzn. opracowanie nowych metod, ich numeryczną implementację i część aplikacyjną, tzn. zastosowanie metod w obliczeniach wykazujących zalety zaproponowanego formalizmu
- autor ma dobre rozeznanie w literaturze przedmiotu, czego dowodzi lista 134 właściwie dobranych i właściwie cytowanych jednostek literaturowych
- kompozycja i redakcja pracy jest właściwa, a wyniki są prezentowane w sposób przejrzysty

Konkludując pragnę podkreślić, że omawiana praca doktorska stanowi ważny wkład w rozwój zaawansowanych metod chemii kwantowej i zawiera istotne elementy nowości naukowej zarówno w aspekcie teoretycznym, jak i aplikacyjnym. Stwierdzam, że w mojej opinii przedstawiona mi do oceny praca doktorska mgra Łukasza Lupy spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane rozprawom doktorskim i zwracam się do Rady Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgra Łukasza Lupy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Meissner

