

Prof. Wojciech Bartkowiak,
Kierownik Zakładu Chemii Fizycznej
i kwantowej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Wrocławska

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Łukasza Lupy zatytułowanej: „Metoda sprzężonych klasterów w zastosowaniu do opisu wysokospinowych stanów wzbudzonych dla neutralnych i zjonizowanych stanów referencyjnych”

Praca wykonana w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem prof. dr hab. Moniki Musiał

Przedłożona mi do recenzji rozprawa doktorska ma wybitnie charakter formalny i metodologiczny. Powstała w wyniku badań prowadzonych przez mgr Łukasza Lupę w jednym z najważniejszych (w skali światowej) ośrodków naukowych, mam tu na myśli Zakład Chemii Teoretycznej UŚ, zajmujących się centralnym problemem chemii kwantowej jakim jest efektywne uwzględnienie korelacji ruchu elektronów (tym samym wyjście poza przybliżenie jednoelektronowe) w teoretycznym opisie układów molekularnych i procesów chemicznych. W szczególności liderzy grupy (prof. S. Kucharski i prof. M. Musiał) od szeregu lat, bardzo często współpracując z czołowymi zagranicznymi ośrodkami badawczymi, rozwijają zarówno od strony formalnej jak i realizacyjnej (budowa oprogramowania i zastosowania obliczeniowe) różne warianty metody sprzężonych klasterów (ang. Coupled Clusters; CC). Z historycznego punktu widzenia metoda CC została po raz pierwszy skonstruowana dla potrzeb opisu oddziałujących nukleonów w jądrze atomowym przez Coestera (1958 r.). Do chemii kwantowej została zaadoptowana przez Čížka 1966 roku. Z dzisiejszej perspektywy biorąc pod uwagę rozwój całej chemii kwantowej, można be wątplenia stwierdzić, iż metoda CC, a ściślej rzecz biorąc szeroka rodzina metod CC, stała się podstawowym narzędziem (opartym na teorii funkcji falowej) w badaniach struktury elektronowej i właściwości układów molekularnych. Stało się tak, mimo formalnej złożoności tego podejścia, przede wszystkim dzięki wysiłkowi intelektualnemu wielu uczonych, który doprowadził do stosunkowo przyjaznych implementacji metod CC w wielu pakietach obliczeniowych współczesnej chemii kwantowej. Fakt ten powoduje, iż ta metodologia jest wykorzystywana przez coraz większą społeczność chemików obliczeniowych w badaniach aplikacyjnych. Ponadto o pozycji opisywanych metod świadczy ich, wielokrotnie udowodniona, siła predykcyjna, stabilność numeryczna oraz dokładność uzyskiwanych

wyników. Okoliczności te sprawiają, iż obecnie wyniki obliczeń uzyskanych przy użyciu różnych wariantów metody CC stanowią punkt odniesienia (referencję) dla innych rozwijanych i testowanych technik obliczeniowych w szczególności metod opartych na teorii funkcjonału gęstości (ang. DFT). Bardzo dobra dysertacja doktorska mgr Łukasza Łupy znakomicie wpisuje się w zarysowany tutaj obraz i stanowi istotny krok w rozwoju metod sprzężonych klasterów.

Muszę przyznać, iż recenzowana rozprawa, którą przeczytałem z dużym wysiłkiem, ale też z dużą przyjemnością, jest bez wątpienia najkrótszym dziełem tego typu jakie miałem okazję czytać bądź recenzować. Liczy bowiem 64 strony zasadniczego tekstu (pozostałe strony zawierają literaturę cytowaną – nawiasem mówiąc jestem zwolennikiem podawania pełnych tytułów cytowanych pozycji), który obfituje w szereg rysunków zawierających przede wszystkim schematy związane z formalizmem diagramatycznym wykorzystywanym przez autora pracy do wyprowadzenia równań będących podstawą nowych metod opracowanych w ramach doktoratu. Nie jest to bynajmniej zarzut, ale stwierdzenie faktu. Nie wielkość pracy liczona ilością stron, ale jej zawartość merytoryczna i w pewnym stopniu poprawność stylistyczna stanowi o jej jakości. Po zatem uważam, iż precyzyjna lapidarność wypowiedzi w naukach ścisłych jest zawsze lepsza niż nadmierna ich rozwlekłość. Praca ma budowę tradycyjną i składa się z 6 rozdziałów. Rozdział pierwszy, będący wprowadzeniem do zagadnień poruszanych w dysertacji, zawiera również bardzo precyzyjnie sformułowane cele badań. Kolejne dwa rozdziały autor poświęcił krótkiemu omówieniu podstaw teoretycznych metody CC z uwzględnieniem formalizmu diagramatycznego oraz metodę równań ruchu opartą na teorii CC (ang. Equation of Motion; EOM-CC), co ma istotne znaczenie w kontekście wyników badań zrelacjonowanych w zasadniczej części pracy. Własne dokonania doktorant przedstawił w rozdziałach 4. i 5. Pierwszy z tych rozdziałów prezentuje, przede wszystkim, strukturę formalną skonstruowanych metod oraz wyprowadzone na drodze formalizmu diagramatycznego nowe równania będące ich podstawą. Rozdział 5. zawiera przykłady obliczeń dla wybranych modelowych układów molekularnych wykonanych przy użyciu skonstruowanych metod. Ostatni rozdział kolekcjonuje cytowaną literaturę. Całość pracy jest spójna zarówno od strony kompozycyjnej, edytorskiej jak i merytorycznej. Również pod względem językowym praca nie wzbudza zastrzeżeń, aczkolwiek autor nie unikną pewnych błędów natury przede wszystkim stylistycznej wynikających z bezpośrednich zapożyczeń lingwistycznych z języka angielskiego. (np. na stronie 55 czytamy, iż „... krzywe dla czterech stanów trypletowych dysocjują na jony ...” z kolei na stronie 5 autor notuje, iż „... zapisano równania, o których mowa, w ujęciu orbitalowym ...” itp.). Chciałbym jednak podkreślić, iż są to bardzo rzadkie potknięcia i nie wpływają istotnie na całość dobrze napisanego tekstu dysertacji.

Jak już wspomniałem, za cel pracy doktorskiej, który uważam za bardzo ambitny, autor postawił sobie przede wszystkim wyprowadzenie i realizację numeryczną równań dla składowej spinu

$S_z = 1$ (stany trypletowe) oraz $S_z = 2$ (stany kwintetowe) w kontekście metod określanych akronimami: DIP-EOM-CC (ang. Double Ionization Potential EOM-CC), DEA-EOM-CC (ang. Double Electron Attachment EOM-CC) oraz EE-EOM-CC (ang. Excitation Energy EOM-CC), a następnie zastosowanie tych metod do obliczeń struktury elektronowej wybranych układów modelowych. Jest to bardzo istotne novum, gdyż oryginalnie opracowane warianty tych metod w Zakładzie Chemii teoretycznej UŚ ograniczone były do opisu stanów singletowych. Takie ujęcie problemu badawczego jest nie tylko intelektualnym wyzwaniem samym w sobie (co mim zdaniem w nauce jest również ważne), ale również prowadzi do stosunkowo prostego opisu układów w istocie otwartopowłokowych bez konieczności odwoływania się do metod wieloreferencyjnych, które z natury rzeczy są kosztowne obliczeniowo i niełatwe w interpretacji. Ten aspekt badań wciąż stanowi istotne wyzwanie dla metod obliczeniowych chemii kwantowej. Muszę podkreślić, iż autor z powodzeniem zrealizował cele zarysowane we wstępie dysertacji. Po pierwsze, wyprowadził równania w ramach formalizmu diagramatycznego Goldstone'a, w kontekście wymienionych metod, prowadzące do poprawnego opisu stanów wyskospinowych. Po drugie, zrealizował numerycznie (budując oprogramowanie) zaproponowane przez siebie warianty metod dokonując ich integracji z pakietem obliczeniowym ACES2. Finalnie, przedstawił wyniki obliczeń przy użyciu zaproponowanych metod dla wyselekcjonowanych układów molekularnych zarówno atomów jak i cząsteczek – koncentrując uwagę na poprawnym opisie krzywych energii potencjalnych, co stanowi istotny test dla poprawności zaproponowanych technik. W szczególności w pracy rozważany był opis izomeryzacji cis-trans (mechanizm rotacji) cząsteczki diazenu, wyznaczono krzywe energii potencjalnej dla stanów trypletowych cząsteczki Na_2 oraz stanów kwintetowych cząsteczki Be_2 . Analizowano również stany wzbudzone atomów węgla, krzemu oraz cząsteczki C_2 . Należy podkreślić, iż we wszystkich analizowanych przypadkach uzyskano wyniki potwierdzające poprawność opisu przy zastosowaniu zaproponowanych wariantów metod. Bardzo istotnym elementem pracy jest fakt, iż zaproponowane rozszerzenie metod DIP-EOM-CC, DEA-EOM-CC oraz EE-EOM-CC bazuje na funkcji falowej obliczanej przy użyciu metody RHF. To bardzo istotny krok naprzód, nie tylko w kontekście ekonomii obliczeń, ale również redukcji złożoności formalnego opisu uzyskiwanego dotychczas przy użyciu referencyjnej funkcji falowej UHF. Realizując tak ambitny program badawczy, którego podsumowaniem jest recenzowana praca, doktorant dowiódł, iż dysponuje znakomitym warsztatem badawczym, który obejmuje nie tylko głęboką wiedzę z zakresu chemii kwantowej i teoretycznej, ale również istotne umiejętności z zakresu technik programowania, metod numerycznych i obliczeniowych. Chciałbym również wspomnieć, iż mgr Łukasz Lupa jest współautorem czterech publikacji, obejmujących wyniki badań prezentowanych w dysertacji, ogłoszonych w czołowych czasopismach z zakresu fizyki chemicznej i chemii strukturalnej. Recenzowana rozprawa doktorska, w moim przekonaniu, jest bardzo dobra i stanowi oryginalny i

ważny wkład do chemii teoretycznej i obliczeniowej. Ponadto uzyskane rezultaty jednoznacznie wskazują na dalszą możliwość uogólnień zaproponowanych metod i technik obliczeniowych.

Analizując, jak najwnikliwiej potrafiłem, tekst rozprawy doktorskiej zastanawiałem się czy ma ona jakieś istotne mankamenty natury formalnej, obliczeniowej lub interpretacyjnej, które można wskazać i które będą rzutować na jej całościową ocenę. Biorąc pod uwagę własne kompetencje mogę stwierdzić, iż nie doszukałem się takich elementów. Uważam jednak, iż autor powinien poświęcić nieco więcej uwagi sprawie uzasadnienia doboru baz funkcyjnych zastosowanych w obliczeniach zawartych w rozdziale 5. Zdaje sobie sprawę, iż przedstawione wyniki obliczeń mają, na tym etapie badań, charakter ilustracyjny, ale jest to moim zadaniem dość istotne zagadnienie tym bardziej, iż autor stosuje dość różnorodny zestaw baz funkcyjnych.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa mgr Łukasza Lupy spełnia bezwzględnie wymagania (a nawet je w istotny sposób przewyższa !) 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 14.03.2003 r. (z późniejszymi zmianami) roku 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 i zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego z jednoznacznym wnioskiem o dopuszczenie mgr Łukasza Lupy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Wojciech Bartkowiak