

Uniwersytet Śląski w Katowicach

INSTYTUT CHEMII

40-006 Katowice, Szkolna 9, tel/fax. +48(32)259-99-78, ich.wnst@us.edu.pl

Prof. dr hab. Monika Musiał

Katowice, 25 lipca 2022

Ocena pracy doktorskiej magistra Filipa Prątnickiego
zatytułowanej

*„Właściwości orbitali naturalnych stanów podstawowych układów
dwuelektronowych”*

Fizycy i chemicy kwantowi rozwijają kwantowe metody obliczeniowe dwukierunkowo. Z jednej strony konstruują metody umożliwiające uzyskiwanie wyników o bardzo wysokiej dokładności (głównie domena fizyków) świadomie przyjmując, że będą one stosowane do małych atomów lub cząsteczek (kilku lub kilkunastoelektronowych), 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 (domena chemików). Spektakularny wzrost mocy obliczeniowych komputerów, jaki obserwujemy w ostatnich dziesięcioleciach powoduje, że te ”małe molekuly”, stają się coraz większe, a metody stosowane do układów rozległych dają wyniki coraz dokładniejsze.

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgra Filipa Prątnickiego mieści się w tym pierwszym nurcie badań i poświęcona została badaniu właściwości orbitali naturalnych w układach dwuelektronowych. Została wykonana w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Szczecińskiego pod kierunkiem

profesora Jerzego Ciosłowskiego i z powodzeniem nawiązuje do wybitnych osiągnięć polskich chemików kwantowych zajmujących się badaniami układów dwuelektronowych.

Dorobek publikacyjny Doktoranta obejmuje siedem prac, opublikowanych m.in. w prestiżowym czasopiśmie *Journal of Chemical Physics*. Cztery spośród pięciu prac włączonych do doktoratu są dwuautorowe (promotor + doktorant), w ostatniej pojawia się trzeci współautor.

Rozprawa doktorska mgra Filipa Prątnickiego jest obszerna, liczy ponad 200 stron. Składa się z siedmiu rozdziałów. Pierwszy wprowadza czytelnika w tematykę badań, przedstawia motywację podjęcia się tego zagadnienia oraz definiuje cel pracy. W kolejnych pięciu rozdziałach Autor skupił się na szczegółowym omówieniu badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej i jest to część merytorycznie najistotniejsza. Podsumowanie pracy i wnioski są treścią rozdziału siódmego. Do pracy Autor dołączył spis oznaczeń i symboli, dokładne wartości amplitud naturalnych dla stanu podstawowego atomu helu, dane uzupełniające do rozdziału piątego, a także spis rysunków i tabel. Spis literatury cytowanej zawiera 175 dobrze dobranych pozycji. Pracę zamyka streszczenie rozprawy doktorskiej w języku polskim i angielskim.

Chociaż tytuł pracy brzmi dość powściągliwie (nie jest wielkim wyzwaniem badanie właściwości orbitali naturalnych układów dwuelektronowych) to jednak należałoby go uzupełnić, że chodzi o orbitale naturalne otrzymane dla funkcji falowej o niebywalej dokładności (a tym samym niezwykle dokładną macierz gęstości), rzekłabym wprowadzając cudzysłów, że chodzi o orbitale naturalne "absolutne". Mówimy zatem o cechach orbitali naturalnych dla (prawie) ścisłych rozwiązań równania Schrödingera. Jak takie rozwiązania równania Schrödingera uzyskać? Tutaj przychodzą z pomocą badania Nakatsujiego i jego nowatorskie metody konstrukcji jawnie skorelowanych baz funkcyjnych. Metoda Nakatsujiego polega na wielokrotnym działaniu na wyjściową bazę funkcyjną (zwykle niewielkich rozmiarów) operatorem Hamiltona uzyskując w M -tej iteracji M -tą generację zbioru funkcji bazowych, znacząco poszerzoną w stosunku do iteracji poprzedniej. Odpowiada to wykorzystaniu

do generowania bazy funkcyjnej tzw. szeregów Krylova. Dodatkowo po każdej iteracji część funkcji bazowych, niespełniających warunków brzegowych, musi być odrzucona (regularyzacja). Wygenerowane w ten sposób bazy pozwoliły twórcom tej metody uzyskać zdumiewającą dokładność do czterdziestu miejsc po przecinku. Oczywiście, jest to możliwe pod warunkiem, że w tego rodzaju obliczeniach korzystamy z arytmetyki o dowolnej dokładności, co sprawia, że błędy zaokrągleń pojawiające się w obliczeniach mogą być utrzymywane na zanedbywalnie niskim poziomie (możliwe do realizacji w pakiecie *Mathematica*).

Szczegółową analizę sposobu generowania jawnie skorelowanych funkcji bazowych przedstawił Doktorant w rozdziale II rozprawy. W sposób klarowny opisał operator regularyzacji zwracając uwagę na obecność w nim operatora rzutowego (w pracach Nakatsujiego nie ma o nim wzmianki). Podał konkretne wyrażenia na liczbę funkcji bazowych w zależności od numeru generacji funkcji bazowych. Wprowadził tam m.in. miarę efektywności obliczeniowej dla różnych zbiorów funkcji bazowych oraz przeanalizował zbieżność procesów iteracyjnych.

Rozdział III rozprawy prezentuje konkretne wyniki uzyskane dla atomu helu i wygenerowanych wspomnianą wyżej metodą baz funkcyjnych. Wartości energii (oraz stałej Hilla i zbiorczych liczb obsadzeń) przedstawione w Tabeli 3.1 odnoszą się do dwunastu generacji ($M=1$ do $M=12$) baz funkcyjnych. Dla najobszerniejszej z nich ($M = 12$) uzyskano wartość energii dokładną do 18 miejsc po przecinku. Dla tak precyzyjnej funkcji falowej wyznaczono amplitudy dla 100 orbitali naturalnych o największej liczbie obsadzeń (tabele w rozdziale III oraz w dodatku B) oraz sześciu wartości pobocznej liczby kwantowej (s, p, d, f, g i h). Jest to pierwsze w literaturze wyznaczenie orbitali naturalnych dla atomu helu o tak wysokiej dokładności. Autor zwraca także uwagę, że wyznaczone amplitudy rozstrzygnęły ostatecznie problem tzw. zerowych obsadzeń orbitali naturalnych. Poza pierwszym orbitalem naturalnym (orbital o najwyższym obsadzeniu dla $l=0$), który posiada amplitudę dodatnią, wszystkie pozostałe amplitudy przyjmują zgodnie wartości ujem-

ne. Fakt ten wyklucza rozważaną w literaturze możliwość istnienia orbitali naturalnych z zerową liczbą obsadzeń.

Kolejny rozdział rozprawy, IV, poświęcony jest wyznaczaniu amplitud orbitali naturalnych dla stanów podstawowych trzech helopodobnych jonów: Li^+ , Be^{2+} oraz B^{3+} . Autor wykazał, że także dla tych układów dwuelektronowych, związanych centralnym potencjałem, orbitale naturalne charakteryzują się tzw. normalną sygnaturą znaków, w której jeden orbital najsilniej obsadzony ma dodatnią amplitudę, a wszystkie pozostałe - ujemne. Należy dodać, że zarówno w przypadku atomu helu, omówionego w rozdziale III, jak i jonów helopodobnych przedstawiono prostą zależność potęgową amplitud λ od pewnych stałych, równanie 3.35.

Rozdział V również traktuje o strukturach helopodobnych, jednakże w tym przypadku rozważane są układy o ładunku jądra mniejszym od 2, a więc jon H^- a także wartości Z mniejsze od 1. Te ostatnie charakteryzują się dolną granicą wartości Z (Z_c) dla której następuje autojonizacja. Wyniki uzyskane dla $Z=1$ (jon H^-) zostały przedstawione w tabelach 5.2 do 5.7. Osobny podrozdział został poświęcony wartości $Z=Z_c$: przede wszystkim warto zauważyć wyznaczenie wartości Z_c z niezwykle dokładnością, różną od najlepszej wartości literaturowej o 10^{-13} . W pierwszych czterech tabelach Autor podaje zależność różnych parametrów od zastowanej bazy funkcyjnej (tj. od numeru generacji M), a w następnych wartości amplitud naturalnych dla $M=12$.

Niejako zwieńczeniem badań nad układami helopodobnymi oraz cząsteczką H_2 są badania nad orbitalami naturalnymi o charakterze solitonowym, opisanymi w rozdziale VII. Autor podaje charakterystykę tych orbitali oraz przedstawia sposoby ich identyfikacji. Obserwuje występowanie tych orbitali dla układów helopodobnych o Z mniejszym od 2 oraz dla cząsteczki wodoru z rozciągniętymi wiązaniami.

Zagadnienia poruszane w pracy są ważne z punktu widzenia podstaw mechaniki kwantowej. Układy dwuelektronowe to takie małe laboratorium, w którym testuje się funkcję falową a wyniki tych testów są przydatne w realnych obliczeniach chemii kwantowej (tzn. dla układów wieloelektrono-

wych). M.in. amplitudy naturalne są narzędziem kalibracyjnym dla metod chemii kwantowej, a także są niezbędne w badaniach nad cząsteczką H_2 i wspomnianej wcześniej kwestii istnienia orbitali naturalnych z zerową liczbą obsadzeń.

Podsumowując, rozprawę doktorską mgra Filipa Prątnickiego oceniam bardzo pozytywnie. Wyznaczenie przez Doktoranta amplitud naturalnych z tak zadziwiającą dokładnością należy uznać za wybitne osiągnięcie naukowe. Wartości obliczone przez mgra Filipa Prątnickiego będą stanowić punkt odniesienia dla innych prób charakterystyki orbitali naturalnych w atomie helu i jonach helopodobnych.

Doktorant zaprezentował w pracy bardzo dobry warsztat badawczy, wymagający niezwyklej precyzji i staranności przy wyprowadzaniu skomplikowanych formuł i operowaniu rozbudowanymi wyrażeniami algebraicznymi.

Ponadto wykonane złożone obliczenia wymagały bardzo dobrej orientacji Doktoranta w metodach obliczeniowych (zwłaszcza tych używających jawnie skorelowanych funkcji falowych) oraz perfekcyjnej znajomości oprogramowania *Mathematica*. Nie mam żadnych zastrzeżeń co do strony redakcyjnej. Praca napisana poprawną polszczyzną, praktycznie bez literówek i błędów językowych. A przy tym dobrze się ją czyta, mimo że jej treścią są bardzo złożone zagadnienia.

Przechodząc do konkluzji stwierdzam, że dysertacja doktorska magistra Filipa Prątnickiego spełnia bez zastrzeżeń warunki stawiane rozprawom doktorskim. W związku z powyższym zwracam się do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Szczecińskiego o dopuszczenie magistra Filipa Prątnickiego 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 dyscypliny, wnoszę o jej wyróżnienie w sposób przewidziany regulaminem czy też tradycją uczelni.

M. Murat