



Prof. dr hab. Jacek Komasa  
Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza  
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań  
E-mail: komasa@man.poznan.pl; Tel. 618 291 645

---

Poznań, dnia 25 sierpnia 2022 r.

## **Ocena pracy doktorskiej magistra Filipa Prątnickiego pt. „Właściwości orbitali naturalnych stanów podstawowych układów dwuelektronowych”**

### **Tematyka pracy**

Rozprawa doktorska pana magistra Filipa Prątnickiego jest pracą teoretyczno-obliczeniową wykonaną w oparciu o metody mechaniki kwantowej. Obiektem raportowanych badań są orbitale naturalne i szereg towarzyszących im parametrów. Badania zostały przeprowadzone w reżimie nierelatywistycznym i przybliżeniu nieskończone ciężkich jąder atomowych na wybranych dwuelektronowych układach atomowych i cząsteczkowych w elektronowych stanach podstawowych.

### **Charakterystyka formalna pracy**

Rozprawa oparta została na pięciu publikacjach wydanych w latach 2018-2022, których współautorem jest Doktorant. Fakt ten zdeterminował formę rozprawy doktorskiej i w miejsce często stosowanego podziału na część teoretyczną i obliczeniową lub eksperymentalną mamy do czynienia z pięcioma rozdziałami odpowiadającymi wspomnianym publikacjom. W takich sytuacjach zwykle nasuwa się pytanie o spójność tematyczną rozprawy. Jednak lektura całości rozwiewa wszelkie wątpliwości w tej materii. Okazuje się, że publikacje te, a więc również materiał przedstawiony w rozprawie, stanowią

opis logicznie powiązanych zagadnień, z których kolejne czerpią potrzebne wątki z poprzednich.

Wspomniane pięć rozdziałów, stanowiących zasadniczą część pracy, poprzedzone jest rozdziałem wstępnym i domknięte Podsumowaniem. Całości rozprawy dopełniają: dodatek zbierający większość użytych symboli, dwa dodatki zawierające rozszerzenie tabel z wynikami, spisy cytowanej literatury, rysunków i tabel oraz streszczenia w języku polskim i angielskim. Rozprawa zamyka się w 228 stronach i jest uzupełniona płytą CD zawierającą plik pdf z elektroniczną wersją tekstu.

Praca doktorska mgra Prątnickiego przygotowana jest niezwykle starannie pod względem edytorskim. Napisana jest językiem wyjątkowo poprawnym, klarownym i precyzyjnym. W tak obszernych tekstach nie trudno o drobne błędy „drukarskie”, gramatyczne czy ortograficzne. W tym przypadku liczba zauważonych przeze mnie błędów wynosi 0!

## Ocena merytoryczna

**Pierwszy rozdział** rozprawy wprowadza czytelnika w tematykę badań i podaje definicje podstawowych wielkości matematycznych, takich jak jednoelektronowa zredukowana macierz gęstości, orbital naturalny czy amplituda naturalna. Ukazuje również motywację podjęcia tych badań oraz ich tło historyczne i aktualny stan wiedzy. Szczególną uwagę Autor poświęcił badaniom nad superprecyzyjnym wyznaczaniem energii i funkcji falowej układów dwuelektronowych – głównego obiektu tych studiów. Wśród opisanych metod kwantowomechanicznych wyeksponowana została metoda free-ICI (ang. free iterative complement interaction) opracowana ok. 20 lat temu przez Hiroshi Nakatsuji’ego, która, jak się później okaże, będzie głównym narzędziem badawczym Doktoranta pozwalającym w systematyczny sposób tworzyć zbiory baz funkcyjnych o różnych rozmiarach i stopniach dokładności. Ważnym elementem tego rozdziału jest jasne postawienie problemu naukowego do rozwiązania i jednocześnie głównego celu prowadzonych badań – rozstrzygnięcie zagadnienia istnienia orbitali naturalnych o zerowych liczbach obsadzeń w układach kulombowskich. Jedną z możliwych ścieżek prowadzących do rozwiązania tego problemu jest śledzenie ewolucji amplitud natural-

nych przy zmianie parametru kontrolnego hamiltonianu w celu uchwycenia momentu zmiany ich znaku. Oczywiście, wymaga to założenia ciągłości (a niekoniecznie gładkości, jak sugeruje to Doktorant) wspomnianego odwzorowania. W rozdziale tym zetkniemy się również z warunkiem ostrza korelacyjnego intensywnie wykorzystywanego w kolejnych etapach badań.

Drobnym niedociągnięciem tego rozdziału jest brak członu międzyjądrowego w hamiltonianie (1.8). Co prawda, w przybliżeniu nieskończenie ciężkich jąder jest to człon addytywny lecz w przypadku cząsteczek jego obecność lub brak zmienia sens wartości własnej. W zestawieniu literaturowych wartości energii nierelatywistycznych cząsteczki wodoru (Tabela 1.2) brakuje najdokładniejszej obecnie wartości otrzymanej dla  $R = 1.4$  j.at. przez Pachuckiego [84]. Z przyjemnością zobaczyłbym w tym rozdziale jawną postać hamiltonianu w stosowanych w całej rozprawie współrzędnych Hylleraasa.

**Rozdział 2**, zatytułowany „Efektywność obliczeniowa jawnie skorelowanych funkcji bazowych generowanych przez regularyzowane szeregi Krylova” jest ściśle powiązany z artykułem opublikowanym w *The Journal of Chemical Physics* w roku 2018. W rozdziale tym opisane są doświadczenia Doktoranta w implementacji i rozwoju wspomnianej już metody free-ICI. W metodzie tej, w kolejnych iteracjach, generowane są coraz dłuższe rozwinięcia liniowe funkcji falowej w bazach funkcji wykładniczych wyrażonych we współrzędnych Hylleraasa. Zbiór takich funkcji bazowych jest jednoznacznie określony poprzez zdefiniowanie startowej funkcji bazowej, regularyzatora mnożącego hamiltonian i operatora rzutowego eliminującego niepożądane elementy bazy. Ostatnim czynnikiem decydującym o kształcie zbioru bazy jest rząd metody, utożsamiany z liczbą wspomnianych iteracji, który determinuje rozmiar bazy i dokładność funkcji falowej. Jest też parametrem pozwalającym dokonać ekstrapolacji wyników do granicy bazy zupełnej.

Takie kontrolowane generowanie bazy pozwala na optymalizację składu zbioru bazowego względem efektywności obliczeniowej. W tym celu, Doktorant skonstruował i poddał analizie nowy parametr charakteryzujący w sposób ilościowy efektywność obliczeniową sekwencji baz funkcyjnych. Ważną cechą tego parametru jest to, iż bierze on pod uwagę jednocześnie błąd energii i rozmiar bazy, co pozwala ustalić optymalną relację pomiędzy dokładnością obliczeń a ich kosztem. Umożliwiło to przedstawienie ciekawej charaktery-

styki baz funkcyjnych znanych z literatury pod względem ich efektywności obliczeniowej oraz podjęcie próby racjonalizacji otrzymanych charakterystyk w obliczu obserwowanych trendów deprecjonujących czynnik jawnej korelacji. Jeszcze jedno *novum* zawarte w tym rozdziale dotyczy rozwoju metody free-ICI poprzez uzupełnienie jej opisu o elementy niedookreślone w pracach oryginalnych.

Zakończone sukcesem implementacja i opanowanie metody free-ICI umożliwiło rutynowe generowanie bardzo dokładnych dwuelektronowych funkcji falowych, co z kolei otworzyło drogę do dalszych badań opisanych w kolejnych rozdziałach. Można więc zaryzykować twierdzenie, że bez tego rozdziału nie byłoby następnych.

Nie mniej ciekawy jest **Rozdział 3** poświęcony wyznaczaniu numerycznych wartości wspomnianych amplitud naturalnych dla stanu podstawowego atomu helu. Rozdział ten opisuje wyniki opublikowane w *The Journal of Chemical Physics* w roku 2019. Pierwsza część tego rozdziału zawiera zwarty zestaw formuł niezbędnych do przeprowadzenia tych obliczeń oraz wprowadza użyteczne narzędzia pozwalające na oszacowanie dokładności uzyskanych wyników. Znajdziemy tu również jawne wyrażenia na elementy macierzowe w bazie stosowanych funkcji we współrzędnych Hylleraasa. Przed wykonaniem finalnych obliczeń Doktorant przebadał i jasno określił czynniki mające wpływ na dokładność uzyskanych wyników.

Druga część omawianego rozdziału zawiera wyniki numeryczne dla sześciu najniższych wartości momentu pędu wraz z wnikliwą analizą ich zbieżności ze wzrostem rozmiaru bazy. Otrzymane wartości liczbowe amplitud naturalnych przewyższają swoją dokładnością o kilka rzędów wielkości wyniki znane z literatury. Ponadto obejmują wielokrotnie większą liczbę orbitali niż te badane wcześniej. Innym ważnym osiągnięciem opisanym w tym rozdziale jest weryfikacja sugestii literaturowych dotyczących zależności amplitud naturalnych od głównej liczby kwantowej. Dzięki wysokiej dokładności otrzymanych w doktoracie amplitud możliwe było sfalsyfikowanie niektórych publikowanych wcześniej wniosków dotyczących tej zależności.

Kolejny, **czwarty rozdział** pracy podejmuje zagadnienie zachowań asymptotycznych w zbiorach orbitali naturalnych oraz ich liczb obsadzeń w atomach helopodobnych. Ujmując to bardziej precyzyjnie, zawarte tutaj wyniki roz-

ważań teoretycznych oraz potwierdzających je obliczeń numerycznych dotyczą asymptotycznego zachowania się orbitali naturalnych i ich amplitud w granicy głównej liczby kwantowej dążącej do nieskończoności w powiązaniu z elektronowym warunkiem wierzchołkowym dla funkcji falowej. Przedstawione tu rozważania były treścią kolejnej publikacji w *The Journal of Chemical Physics* z roku 2019.

Część teoretyczna tego rozdziału zawiera pomysłowe wyprowadzenie nowych, analitycznych wyrażeń na wspomniane asymptotyki ujawniających charakterystykę zależności od głównej liczby kwantowej. Godną podkreślenia cechą uzyskanych wyników jest ich przybliżona uniwersalność objawiająca się niezwykle słabą zależnością od pobocznej liczby kwantowej. Następująca po niej część numeryczna rozdziału prezentuje wyniki w pełni zgodne z przewidywaniami teoretycznymi. Warto przy tym nadmienić, iż przedstawiony tu materiał intensywnie wykorzystuje wyniki prezentowane w poprzednich rozdziałach pracy. Osiągnięcie bardzo dobrej zgodności między teorią i obliczeniami było możliwe dzięki zastosowaniu, opisanych wcześniej, procedur generujących dwuelektronowe funkcje falowe atomu helu i atomu harmonium. Tutaj dodatkowo badania rozszerzone zostały o kolejne kationy helowego szeregu izoelektronowego z ładunkiem jądra sięgającym 5.

Na uwagę zasługuje umiejętność krytycznego spojrzenia Doktoranta na swoje wyniki – w dyskusji prezentowanych rezultatów nie unika on wyszczególnienia wad zastosowanej przez niego teorii.

W następnym, **piątym** już rozdziale Doktorant opisał algorytm pozwalający na bardzo dokładne i efektywne obliczanie właściwości elektronowych szeregu atomów helopodobnych o dowolnym, choć większym od wartości krytycznej, ładunku jądra. Sukcesywne zmniejszanie wartości ładunku jądra prowadzi w końcu do rozpadu atomu a minimalna wartość tego ładunku utrzymująca atom w całości, zwana jest ładunkiem krytycznym. Wielkość ta budzi szczególne zainteresowanie z punktu widzenia rozwoju metod obliczeniowych, gdyż w takim układzie uwypuklone zostają niedoskonałości przybliżonej funkcji falowej objawiające się wolną zbieżnością zarówno energii jaki różnych właściwości elektronowych.

Zastosowane przez Doktoranta remedium na wymienione problemy przypomina sposób użyty w latach 60-tych przez Kołosa i Wolniewicza w stosunku

do funkcji Jamesa-Coolidge'a dla cząsteczki wodoru i polega na wprowadzeniu czynnika mnożącego wszystkie funkcje bazowe w formie funkcji cosinus hiperboliczny zmiennej będącej różnicą odległości elektronów od jądra.

Zawarte w tym rozdziale wyniki numeryczne pozwalają ocenić efekty takiej modyfikacji funkcji falowej. O ile dla anionu wodorkowego  $H^-$  o  $Z = 1$  poprawa zbieżności jest niewielka, to dla ładunku krytycznego  $Z \approx 0.91$  obserwujemy wyraźną poprawę sytuacji w wielu aspektach. M. in. następuje istotne przyspieszenie zbieżności energii wariacyjnej oraz poprawa asymptotyki gęstości jednoelektronowej. Znacząco zwiększa się też dokładność badanych właściwości elektronowych. Można więc stwierdzić, iż Doktorant wniósł istotny wkład w rozwój metody free-ICI.

Warto zaznaczyć, iż niektóre uzyskane przez Doktoranta wyniki dla ładunku krytycznego są pierwszymi odnotowanymi w literaturze. Dotyczy to np. stałej Hilla, norm wkładów fal cząstkowych czy amplitud naturalnych.

Interesującą propozycją jest również konstrukcja zwartego wyrażenia analitycznego aproksymującego z dużą dokładnością gęstość elektronową dla wybranych wartości ładunku jądrowego w całym zakresie zmiennej elektronowej. Można oczekiwać zastosowania tych wyrażeń do testowania przybliżonych funkcjonalów gęstości. Rozdział ten jest odzwierciedleniem artykułu opublikowanego w roku 2020 w *The Journal of Chemical Physics*.

Obliczenia wysokiej precyzji dla układów helopodobnych o ułamkowych ładunkach jądra z zakresu od 1.0 do 1.5 oraz dla cząsteczki wodoru w rozciągniętej konfiguracji jąder od 3.7 do 4.3 j.at. są tematem przedstawionym w **rozdziale 6** i w publikacji w *The Journal of Chemical Physics* z bieżącego roku. Okazuje się, że w wymienionych zakresach parametrów kontrolnych pojawiają się orbitale naturalne o niecodziennych właściwościach. Orbitale takie zwane są solitonowymi i charakteryzują się m.in. słabym obsadzeniem, znaczną lokalizacją przestrzenną czy też nietypową reakcją na zmiany w hamiltonianie. Co ciekawsze, istnienie orbitali solitonowych o określonych właściwościach pozwala dowieść istnienia nieobsadzonych orbitali naturalnych. O ile udało się to w przypadku modelowego dwuelektronowego harmonium, to w przypadku układów kulombowskich problem ten pozostaje otwarty, co zapewne stanowiło motywację dla podjęcia tych badań przez Doktoranta.

Jednym z najważniejszych osiągnięć opisanych w tym rozdziale jest efek-

tywna metoda identyfikacji orbitali solitonowych wśród dużej liczby „zwykłych” orbitali naturalnych wykorzystująca ich odstępstwa od standardowej asymptotyki. Przeprowadzone przez Doktoranta obliczenia po raz pierwszy dostarczyły numerycznych dowodów istnienia orbitali solitonowych w układach kulombowskich. Wynik ten można również traktować jako sygnał ostrzegawczy dla ultraprecyzyjnych obliczeń kwantowomechanicznych, gdyż istnienie tych orbitali – można by je nazwać pasożytniczymi – może w określonych warunkach degradować dokładność wyników.

Ostatni, **siódmy rozdział** podsumowuje całość pracy doktorskiej uwy puklając zawarte w niej najważniejsze i nowatorskie osiągnięcia. Nie mniej ważną jego rolę jest również jednoznaczne pokazanie spójności tematycznej i metodologicznej badań opisanych w poprzednich rozdziałach.

**Podsumowując** ocenę rozprawy doktorskiej pana magistra Filipa Prątnickiego chciałbym zauważyć, że to efektywna implementacja metody free-ICI dała Doktorantowi do ręki niezwykle wartościowe narzędzie umożliwiające uzyskanie wyników o wyjątkowo wysokiej jakości i wadze merytorycznej. Przykładem tego jest niespotykana dotąd dokładność wartości wielu własności elektronowych wyznaczonych dla kilku pierwszych elementów szeregu izoelektronowego helu, atomu harmonium oraz cząsteczki wodoru. Uważam, że zaprezentowanym w rozprawie materiałem naukowym można by obdzielić więcej niż jeden doktorat.

Chciałbym też ponownie wyeksponować wyjątkowo klarowny i precyzyjny język opisu skomplikowanych zależności i wnioskowań matematycznych przewijających się przez całą pracę doktorską oraz staranność edytorską. Nie tylko ułatwiło mi to przebrnięcie przez obszerny tekst rozprawy ale też uczyniło jej lekturę przyjemnością.

Choć w treści dysertacji nie znajdziemy opisu stosowanych technik komputerowych, przygotowanych przez Doktoranta kodów źródłowych czy skryptów systemowych, nietrudno wywnioskować iż posiadał On ponadprzeciętną biegłość w programowaniu, używaniu systemu operacyjnego i stosowaniu aplikacji do algebry symbolicznej.

## Spełnienie wymagań ustawowych

Czy rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie przez Autora problemu naukowego?

Nie mam wątpliwości, że odpowiedź na to pytanie jest pozytywna. Świadczy o tym fakt zaprezentowania wyników, które w kilku przypadkach są pionierskie a w kilku innych przewyższają o kilka rzędów wielkości swą dokładnością wyniki znane z literatury. O oryginalności rezultatów zawartych w rozprawie świadczy również opublikowanie ich w wysoko punktowanych czasopismach międzynarodowych. Wyczerpuje to, moim zdaniem, ustawowe wymaganie przedstawienia w rozprawie wyników o znamionach nowości naukowej.

Czy rozprawa wskazuje na ogólną wiedzę teoretyczną Autora w dziedzinie chemii teoretycznej i na umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej?

Również na te pytania moja odpowiedź jest pozytywna. O posiadaniu odpowiedniej wiedzy świadczy nie tylko umiejętność merytorycznie poprawnego przedstawienia poruszanych w rozprawie zagadnień, ale przede wszystkim fakt samodzielnego zaimplementowania odpowiednich wyrażeń matematycznych w formie programów komputerowych oraz zdolność do poprawnej interpretacji uzyskanych wyników.

W mojej ocenie praca doktorska mgra Filipa Prątnickiego spełnia z nadmiarem, zarówno pod względem merytorycznym jak i formalnym, wymagania określone w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym i rekomenduję przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, ze względu na wysoką jakość merytoryczną i formalną rozprawy, proponuję wyróżnienie jej w sposób przewidziany regulaminem lub zwyczajami Rady Naukowej Instytutu.

