



Politechnika Łódzka

Instytut Fizyki

prof. dr hab. Katarzyna Pernal

Instytut Fizyki

Politechnika Łódzka

ul. Wólczańska 217/221

93-005 Łódź

Łódź, dn. 26 sierpnia 2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Aleksandry Leszczyk zatytułowanej:

„Breaking the curse of dimension in computational many-body physics and chemistry”

Metody chemii kwantowej mają za zadanie opis struktury elektronowej układów elektronowych. Ich rozwój i zakres stosowania uwarunkowany jest zarówno powstawaniem nowych podejść teoretycznych jak i rozwojem algorytmów i programów obliczeniowych. W ostatnich latach, podejmowany są wysiłki zmierzające do dokładnego i efektywnego opisu struktury elektronowej cząsteczek i układów makromolekularnych, których własności zdeterminowane są obecnością tak zwanych silnie skorelowanych elektronów. Silna korelacja gra istotną rolę przy opisie kluczowych w chemii procesów, w których dochodzi do zrywania wiązania kowalencyjnego. Uwzględnienie jej jest też niezbędne, jeśli badany układ zawiera metale przejściowe. O ile opis kilku silnie skorelowanych elektronów jest względnie prosty i wymaga skonstruowania funkcji falowej jako kombinacji liniowej niewielkiej liczby wyznaczników, to niezmiernie trudnym zadaniem pozostaje opracowanie metod obliczeniowych, które efektywnie uwzględniają zarówno silną korelację w przypadku wielu elektronów jak i tak zwaną korelację dynamiczną.

Warto zauważyć, iż najpowszechniej stosowane metody chemii obliczeniowej - metody przybliżonego funkcjonału gęstości elektronowej - jako metody jednowyznacznikowe, generycznie wydają się nieodpowiednie do opisu silnej korelacji. Konieczne jest rozwijanie innych podejść. Wysiłek podejmowany w wielu grupach badawczych na świecie koncentruje się na obraniu za punkt wyjścia teorii funkcji falowej.

Instytut Fizyki

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 219, budynek B15

tel. 042 631 36 41, 042 636 31 39, fax 042 631 36 39, e-mail: ifb1@p.lodz.pl

Rozprawa doktorska mgr Aleksandry Leszczyk doskonale wpisuje się w nurt rozwoju metod chemii kwantowej dla układów silnie skorelowanych. Już tytuł rozprawy "Breaking the curse of dimension..." wskazuje na główne wyzwanie z jakim zmierzyła się A. Leszczyk - rozwinięcie metod obliczeniowych łamiących eksponencjalny wzrost czasu obliczeń wraz ze wzrostem wielkości układu elektronowego. Dodatkowym wymaganiami było, aby nowe metody były typu "black-box", a więc aby nie wymagały one dostosowywania postaci funkcji falowej, w praktyce chodzi o wybór orbitali aktywnych, do badanego układu, na podstawie doświadczenia zdobytego przy obliczeniach dla innych, podobnych układów. Cele te zostały osiągnięte dzięki opisowi silnej korelacji skalującym się wielomianowo przybliżeniu sprzężonych klasterów typu pCCD i połączenia go z podejściem tailored-CC: frozen-pair (fpCC) i DMRG-tCC. Przedmiotem badań mgr Aleksandry Leszczyk były układy pozostające wyzwaniem dla "konwencjonalnych", to znaczy jednoreferencyjnych, metod kwantowych zawierające atomy aktywnych i cząsteczki w których dochodzi do zrywania pojedynczych i wielokrotnych wiązań kowalencyjnych. Wyniki badań przedstawione w rozprawie pokazują możliwości nowych metod obliczeniowych, ale też ujawniają ich ograniczenia.

Rozprawa napisana została pod kierunkiem dr hab. Kathariny Boguslawski, prof. UMK (promotor) i dra Dariusza Kędziery (promotor pomocniczy). Składa się z sześciu rozdziałów i dodatku. Rozdziały 1 i 2 zawierają wstęp teoretyczny, główne osiągnięcia opisane są zaś w rozdziałach 3-5. Wyniki tam przedstawione opublikowane zostały w czasopiśmie naukowej wysokiej rangi i przeszły procedurę recenzji. Główna część pracy kończy się podsumowaniem i wnioskami zebranymi w rozdziale 6. W dodatku A-E umieszczono opis programu obliczeniowego PyBEST, szczegóły techniczne dotyczące obliczeń i dodatkowe wyniki dotyczące analizy korelacji.

Praca napisana jest w języku angielskim. Na pochwałę zasługuje poprawność językowa i styl jakim posługuje się Autorka. Opisywane zagadnienia są trudne i momentami dość techniczne, a mimo to tekst napisany jest logicznie i przystępnie, a jednocześnie z dużym rygiorem wymaganym przy pisaniu rozpraw naukowych.

W rozprawie znajdują się odniesienia do aż 486 pozycji literaturowych. Imponująca jest nie tylko sama liczba odnośników, ale i poprawność odniesień. Jak zauważyłam, jedynie praca [97] zacytowana została błędnie (strona 17 rozprawy). W pracy tej badano jedynie wpływ zwiększenia liczby orbitali aktywnych na dokładność metody MC-PDFT, nie zaproponowano zaś, w przeciwieństwie do tego co czytamy w rozprawie, metody wyboru orbitali aktywnych.

Z rozprawy nie dowiadujemy się, niestety, jaki jest wkład mgr Aleksandry Leszczyk w rozwój zastosowanych przez nią metod fpCC, a w szczególności jaki jest jej wkład w rozwój programu

obliczeniowego PyBEST w którym zaimplementowane są stosowane metody. Wątpliwości te powinny zostać wyjaśnione w trakcie obrony rozprawy.

Inne, zasadniczo drobne, uwagi krytyczne zawarte są poniżej przy omawianiu poszczególnych rozdziałów rozprawy.

Rozdział 2 jest wstępem do problemu opisu korelacji elektronowej i efektów relatywistycznych w układach wieloelektronowych. Przedstawione są tam również przybliżenia w ramach teorii funkcji falowej, w tym metody oparte o geminale, metody sprzężonych klasterów i metody funkcji wieloreferencyjnych. W końcowej części tego rozdziału Autorka wprowadza model pCCD i podejścia tailored-CC. Opis jest jasny, podano kluczowe równania niezbędne do zrozumienia zasadniczych założeń i ograniczeń metod.

W rozdziale pojawiło się kilka niewielkich niedociągnięć. Na stronie 10 w definicjach całek dwuelektronowych i hamiltonianu jednoelektronowego nie powinny znaleźć się sumy po liczbach elektronów (suma po ij i suma po i). Na dole strony 12, znajduje się zdanie sugerujące, że w podejściu CASSCF energia optymalizowana jest ze względu na orbitale aktywne. Jest to zdanie mylące, gdyż optymalizowane są również orbitale nieaktywne. Oznaczenie w definicji energii korelacji w równaniu 2.19 jest niefortunne: zamiast E_{total} powinna być energia dokładna E_{exact} . Pod koniec sekcji 2.2.1 wprowadzone jest rozróżnienie między korelacją statyczną i niedynamiczną. Obecnie te dwa pojęcia traktowane są jako równoważne. Rozróżnienie między korelacją statyczną i niedynamiczną (tak jak wprowadzono to w rozprawie) traci na przykład sens w przypadku dysocjacji wiązania kowalencyjnego (przypisywanego korelacji statycznej), kiedy to dochodzi do degeneracji orbitali (co, według definicji zastosowanej przez Autorkę, przypisane byłoby korelacji niedynamicznej).

Na stronie 15, sekcja 2.2.3, wprowadzone są pojęcia ekstensywności rozmiarowej (size-extensivity) i spójności rozmiarowej (size-consistency). O ile samo pojęcie ekstensywności rozmiarowej jest poprawnie wprowadzone jako liniowe skalowanie energii wraz ze wzrostem układu to zapisany warunek $E_{AB} = E_A + E_B$ jest mylący, gdyż dotyczy on spójności rozmiarowej. W sekcji 2.2.8.1 opisany jest algorytm optymalizacji orbitali w metodzie pCCD. Na dole strony 28 czytamy, iż optymalizacja orbitali zapewnia spójność rozmiarową (size-consistency) pCCD. Przypuszczam, że chodzi o ekstensywność rozmiarową. Podobnie jak np. w przypadku metody ROHF, optymalizacja orbitali nie gwarantuje spójności rozmiarowej (np w przypadku dysocjacji wiązania, fragmenty A i B są otwartopowłokowe). Wyjaśnienie problemu spójności rozmiarowej metody pCCD i jej pochodnych - metod typu tailored-CC, może być jednym z punktów do dyskusji w trakcie rozprawy.

Rozdział 3 poświęcony jest badaniom oddziaływania kation-kation między cząsteczkami dwutlenku neptunu i wpływowi solwatacji przez cząsteczki wody na geometrię i stabilność kompleksu. Wykazano, iż uwzględnienie odpowiednio dużej powłoki solwatacyjnej jest niezbędne do uzyskania poprawnych (zgodnej z eksperymentem) parametrów strukturalnych kompleksów. Obliczenia ujawniły również, iż na kolejność stanów elektronowych wpływ ma zarówno zastosowany Hamiltonian relatywistyczny jak i wielkość przestrzeni aktywnej w metodzie CASSCF lub DMRG.

Obliczenia struktury kompleksu dwutlenku plutonu w otoczeniu powłok solwatacyjnych, w szczególności wyznaczenie parametrów strukturalnych kompleksów przeprowadzone zostały przy wykorzystaniu funkcjonału korelacyjno-wymiennego BP86. Dlaczego nie użyto jednego z funkcjonałów hybrydowych, które, jak pokazano w Tabeli 3.6 są dokładniejsze, jeśli chodzi o energetykę kompleksów i ogólnie lepiej przewidują geometrie cząsteczek niż funkcjonał niehybrydowy BP86? Na stronie 39 Autorka przypisuje złą kolejność w skali energii kompleksów diamond-shaped i T-shaped w otoczeniu 4 cząsteczek wody zbyt małą powłoką solwatacyjną. Zła kolejność struktur przewidywana jest jednak jedynie przez funkcjonał B86, funkcjonały hybrydowe przewidują poprawną kolejność. Wydaje się więc, że odpowiednia kolejność jest raczej kwestią dokładności funkcjonału, a nie wielkości powłoki solwatacyjnej.

W rozdziale 3.5 przedstawiono wyniki analizy rozkładu energii oddziaływania (EDA), Tabela 3.8. Celem rozkładu EDA jest interpretacja energii oddziaływań i zrozumienie dominującego mechanizmu oddziaływań. Niestety, tabela jest bardzo marginalnie opisana (poświęcono jej jedno zdanie). Nie wyjaśnione jest jak obliczona została energia oddziaływania, dlaczego składowe energii z EDA nie sumują się do podanych wartości energii wiązania? W tekście znajduje się informacja, że tylko kompleks T-shaped charakteryzuje się dodatnią energią oddziaływania (co to oznacza?), jednak w tabelce można znaleźć dodatnie wartości także dla kompleksu diamond-shaped.

Rozdziały 4 i 5 stanowią trzon rozprawy. Przedstawiają one możliwości metod tailored-CC w wariantach fpCC i DMRG-tCC w przypadku zastosowania ich do opisu struktury elektronowej modelowych układów z silną korelacją. W szczególności, układy te obejmowały dysocjujące wiązania pojedyncze i wielokrotne w cząsteczkach dwuatomowych, reakcję automeryzacji cyklobutadienu, struktury wodorowe 2D i 3D i cząsteczkę benzenu poddaną zaburzeniom symetrii przestrzennej. Pokazano, iż metody fp-CC i DMRG-tailored CC zapewniają satysfakcjonującą dokładność własności spektroskopowych, w tym energii dysocjacji, w przypadku większości układów testowych. Wskazano jednak, iż dokładność jest niewystarczająca w przypadku dysocjacji sześciokrotnego wiązania w dimerze chromu, reakcji automeryzacji cyklobutadienu jak i opisu geo-

metrii benzenu (optymalizacja geometrii metodą fpCC prowadzi do struktury o złamanej symetrii).

W części rozdziału 4 poświęconemu dysocjacji cząsteczek dwuatomowych nie wyjaśniono przyczyn nieciągłości (być może są to nieciągłości pierwszej pochodnej energii względem odległości międzyatomowej, same rysunki nie pozwalają tego rozstrzygnąć) krzywych dysocjacji, np. w przypadku cząsteczki F₂ (rysunek 4.1 b) opisaną metodą DMRG-tCCSD^b czy cząsteczki H₆ opisaną podejściem fpCCSD (rysunek 4.13 (a)). Czy przyczyną problemów są problemy ze zbieżnością orbitali w obliczeniach pCCD? Dla skręconej cząsteczki etylenu, rysunek 4.8, zastanawiające jest natomiast odbieganie krzywej otrzymanej metodą DMRG-tCCD^a od pozostałych krzywych, dla małych kątów skręcania, a także ostrze pojawiające się dla kąta = 0 stopni. Dlaczego użycie orbitali pCCD w metodzie DMRG-tCCD^b prowadzi do tak znacznego pogorszenia dokładności w stosunku do wariantu ^a opartego na orbitalach kanonicznych HF?

W rozdziale 4.6 poświęconym rozciągającym strukturom wodorowym, wątpliwość budzi sensowność pokazywania wyników dla cząsteczek H₈, rysunek 4.12(b), bez podania wartości referencyjnych. Ogólnie, wykresy zawarte w tym rozdziale są mało czytelne. W analizie rysunków w Fig. 4.13 nie pomaga fakt, iż nazwy "Molecular ring" i "Metallic ring" są przestawione w legendach.

Ważnym aspektem rozprawy jest użycie miar korelacji elektronowej zaproponowanych w ramach kwantowej teorii informacji do wyboru przestrzeni aktywnych w metodach wieloreferencyjnych jak i analizy zmian korelacji elektronowej w reakcjach chemicznych. Przykład tego ostatniego zastosowania można znaleźć w rozdziale 5.2 poświęconym reakcji zrywania wiązania uran-tlen w wybranym kompleksie uranylu.

Lektura rozdziałów 4 i 5 nie wskazuje jednoznacznie na korzyści związane z optymalizacją orbitali w pCCD i używaniem ich w podejściach fpCC i DMRG-tailored CC. Z pewnością optymalizacja orbitali zwiększa koszt obliczeniowy, a także skutkuje otrzymaniem orbitali zlokalizowanych, które są odpowiedzialne na przykład za łamanie symetrii przestrzennej w cząsteczce benzenu. W wielu przedstawionych przykładach metoda DMRG-tailored CC z orbitalami kanonicznymi HF oferuje podobną dokładność jak wariant ze zoptymalizowanymi orbitalami pCCD. Zalety używania zoptymalizowanych orbitali pCCD mogą stanowić punkt do przedyskutowania podczas obrony pracy doktorskiej.

Podsumowując moją ocenę rozprawy doktorskiej Pani mgr Aleksandry Leszczyk, chciałabym podkreślić oryginalność i wysoki poziom merytoryczny przeprowadzonych badań. Wskazują one na szeroką wiedzę i kompetencje doktorantki w zakresie metod chemii kwantowej i przeprowa-

dzania nietrywialnych badań obliczeniowych. Wyniki badań rozprawy zostały już w większości opublikowane w czołowych czasopismach m.in. w J. Chem. Theory Comput. i Phys. Chem. Chem. Phys.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia warunki określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie mgr Aleksandry Leszczyk do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

