

Prof. dr hab. Artur Michalak  
Zakład Chemii Teoretycznej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Jagielloński  
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków  
tel. +48-12-663-2217  
fax. +48-12-634-0515  
e-mail: [michalak@chemia.uj.edu.pl](mailto:michalak@chemia.uj.edu.pl)



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

**KNO** | Krajowy Naukowy  
Ośrodek Wiedzący

Kraków, 16 grudnia 2014

**Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Ewy Pastorczak  
zatytułowanej**  
***„Development of computational methods for electronic structure  
of molecules employing range-separated electron density functionals  
and based on the ensemble variational principle”***

Wydział Chemii

Praca doktorska mgr inż. Ewy Pastorczak przygotowana została w Międzyresortowym Instytucie Techniki Radiacyjnej, na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej, pod promotorską opieką dr hab. inż. Katarzyny Pernal, prof. PŁ.

Badania naukowe mgr inż. Ewy Pastorczak przeprowadzone w ramach studiów doktoranckich związane są z rozwojem nowych metod obliczeniowych chemii kwantowej w ramach teorii funkcjonałów gęstości (DFT). Prace badawcze doktorantki dotyczą dwóch najbardziej aktualnych zagadnień związanych z rozwojem teorii DFT, stanowiących największe wyzwania i będących obecnie przedmiotem badań w wiodących zespołach teoretycznych na świecie, a mianowicie opisem oddziaływań dyspersyjnych oraz wyznaczaniem energii wzbudzeń w ramach DFT. Elementem łączącym te dwie grupy zagadnień w rozprawie doktorskiej mgr inż. Ewy Pastorczak jest wykorzystanie tzw. funkcjonałów gęstości o rozdzielonym zasięgu (ang. *range-separated density functionals*). Doktorantka podjęła próbę opracowania nowego funkcjonału gęstości oraz zaproponowała, rozwinęła i zastosowała kilka metod obliczeniowych opartych na tzw. zasadzie wariacyjnej dla zespołu statystycznego (ang. *ensemble variational principle*). W tym kontekście jest to niezwykle ambitna rozprawa doktorska, budująca podstawy metodologiczne dla praktycznych zastosowań nowej teorii.

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

[sekretar@chemia.uj.edu.pl](mailto:sekretar@chemia.uj.edu.pl)

[www.chemia.uj.edu.pl](http://www.chemia.uj.edu.pl)

Wyniki badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej mgr inż. Ewy Pastorczak zostały częściowo opublikowane w dwóch artykułach, które ukazały się w renomowanych międzynarodowych czasopismach naukowych (*Phys. Rev. A*, *J. Chem. Phys.*). Wyniki badań przedstawione w ocenianej pracy doktorskiej zostały zatem, przynajmniej w znacznej części, pozytywnie zweryfikowane przez recenzentów w procedurze publikacyjnej przyjętej przez renomowane czasopisma międzynarodowe. Należy podkreślić, że prace te, pomimo iż opublikowane zostały bardzo niedawno, są już cytowane przez innych autorów. Publikacja w *Phys. Rev. A*, która ukazała się w roku ubiegłym ma już 4 cytowania niezależne, natomiast tegoroczna praca w *J. Chem. Phys.* – 1 cytowanie. Dowodzi to, że prace stanowiące podstawę recenzowanej rozprawy doktorskiej wnoszą istotny wkład w rozwój teorii i zostały pozytywnie odebrane przez środowisko naukowe.

Badania stanowiące podstawę recenzowanej rozprawy prezentowane były na konferencjach naukowych i seminariach; łączna liczba prezentacji wymienionych przez Doktorantkę wynosi 9 (6 posterów, 3 wystąpienia ustne).

Tekst rozprawy doktorskiej mgr inż. Ewy Pastorczak (łącznie 163 strony maszynopisu), napisanej w języku angielskim, podzielony jest na dwie główne części obejmujące 6 rozdziałów, poprzedzone krótkim wprowadzeniem („*Goals and Overview of this work*”) mającym na celu sformułowanie celów pracy. Każdy z rozdziałów prezentujących wyniki badań Doktorantki zakończony jest odrębnym podsumowaniem („*Conclusions*”). Na zakończenie przedstawione jest podsumowanie pracy („*Summary and Outlook*”), listy tabel i rysunków, lista publikacji i prezentacji Doktorantki, stanowiących podstawę ocenianej pracy oraz bibliografia. W pracy cytowane są 193 pozycje literaturowe obejmujących najważniejsze prace opublikowane w tej dziedzinie. Praca napisana jest bardzo starannie, poprawnym językiem, z dbałością o precyzję sformułowań oraz przedstawianego formalizmu teoretycznego. Staranność językowa Autorki, precyzja i logika, a także przejrzysty układ treści i bardzo dobra oprawa graficzna powodują, że rozprawę doktorską czyta się z przyjemnością. Literówki i drobne usterki, są bardzo nieliczne.

Część pierwsza rozprawy („*Density Functional theory description of intermolecular interaction*”, 25 stron) związana jest z badaniami Autorki nad opracowaniem nowego funkcjonału DFT, tzw. rozdzielonego zasięgowo funkcjonału bezdyspersyjnego (ang. *range-separated dispersionless functional*). Pomysł funkcjonału bezdyspersyjnego został zaproponowany i z powodzeniem zastosowany kilka lat wcześniej przez prof. Katarzynę Pernal (K. Pernal, R. Podeszwa, K. Patkowski, K. Szalewicz, *Phys. Rev. Lett.*, 103:263201, 2009); funkcjonał DL09 został zaprojektowany w taki sposób, aby odtwarzał poprawnie wszystkie człony energii oddziaływania z wyjątkiem energii dyspersyjnej, która na podstawie obliczeń metodą SAPT została wyłączona z danych wykorzystanych do parametryzacji funkcjonału. W ten sposób metodologię DFT można zastosować celem poprawnego opisu pozostałych członów energii oddziaływania, a część dyspersyjną dodatkowo wyznaczyć z

innych, niezależnych obliczeń, np. jako prostą poprawkę empiryczną. Celem badań przeprowadzonych w ramach doktoratu mgr inż. Ewy Pastorczak była konstrukcja nowego funkcjonału bezdyspersyjnego opartego na idei tzw. rozdzielenia zasięgu (ang. *range-separation*), szeroko wykorzystywanej w ostatnich latach przy tworzeniu nowych funkcjonałów DFT. Rozdzielony zasięgowo funkcjonał bezdyspersyjny mógłby potencjalnie poprawić wyniki w przypadkach, w których funkcjonał DL09 prowadzi do niewystarczającej dokładności.

Pierwszy rozdział tej części pracy („*Introduction and state of the arts*”, 11 stron) stanowi wprowadzenie teoretyczne, w którym Autorka w bardzo zwarty i przejrzysty sposób przedstawia idee i podstawowe przybliżenia metod obliczeniowych chemii kwantowej, przechodząc od pojęcia funkcji falowej i równania Schrödingera, poprzez przybliżenie Borna-Oppenheimera, zasadę wariacyjną oraz przybliżenie jednoelektronowe do metody Hartree-Focka (HF) i krótkiego przeglądu metod post-HF, a następnie omówienia teorii funkcjonałów gęstości oraz zagadnień i metod związanych z opisem oddziaływań międzymolekularnych, omawiając podejście SAPT, problemy pojawiające się w DFT, a na koniec - ideę funkcjonału bezdyspersyjnego. Część teoretyczna pracy napisana jest bardzo dobrze, czytelnie i zrozumiale. Autorka opisuje te przybliżenia i metody, które są istotne dla pracy, a pomija te, które nie dotyczą jej bezpośrednio, bardzo płynnie przechodząc od jednych zagadnień do kolejnych. W kilku miejscach odbywa się to kosztem precyzji, ale powoduje, że tę część pracy czyta się naprawdę łatwo.

Rozdział drugi („*Range-separated dispersionless functional*”) przedstawia wyniki badań Doktorantki nad opracowaniem funkcjonału bezdyspersyjnego o rozdzielonym zasięgu,  $\omega$ DL09, optymalizacją jego parametrów oraz wynikami jego zastosowań. Niestety projekt ten zakończył się niepowodzeniem, opracowany funkcjonał o rozdzielonym zasięgu prowadzi do gorszych wyników, niż funkcjonał wyjściowy, DL09; Autorka krytycznie używa określenia „*spectacular failure*”. Jestem pełen uznania dla faktu, że część ta znalazła się w rozprawie doktorskiej mgr inż. Ewy Pastorczak. Naturalną tendencją, w przypadku badań zakończonych niepowodzeniem, jest pominięcie ich wyników w rozprawie. Szczególnie, kiedy w pozostałej części i tak jest się czym chwalić, a tak jest w przypadku pracy doktorskiej mgr inż. Ewy Pastorczak. Uważam jednak, że również te wyniki, dotyczące funkcjonału bezdyspersyjnego, są bardzo wartościowe, dokumentujące ciekawą próbę. Osobiście uważam, że szkoda, że Autorka całkowicie zarzuciła ten projekt, być może warto byłoby głębiej postarać się zrozumieć przyczynę niepowodzenia funkcjonału  $\omega$ DL09. Naturalnym pytaniem wydaje mi się kwestia optymalnych wartości parametrów separacji,  $\omega$ , oraz udziału wymiany HF,  $\xi$  (wynoszących tutaj odpowiednio  $1.00 \text{ Bohr}^{-1}$  oraz  $0.61$ ), bardzo dużych w porównaniu z innymi znanymi w literaturze funkcjonałami o rozdzielonym zasięgu; być może tych parametrów nie należałoby optymalizować w zakresie założonym przez Autorkę, a raczej przeprowadzić optymalizację pozostałych parametrów dla ustalonych w inny sposób wartości

$\omega$  i  $\xi$  (?). Autorka wspomina pracę z grupy D. Truhlara (Ref. 77), przedstawiającą udany przykład funkcjonału o rozdzielonym zasięgu, M11, klasy meta-GGA (choć – co należy wyraźnie podkreślić - nie jest to przykład funkcjonału bezdyspersyjnego); parametry  $\omega$  oraz  $\xi$  przyjmują w tym przypadku wartości, odpowiednio: 0.25 oraz 0.428. Ciekawe byłoby sprawdzić na przykład, jak zachowywałby się funkcjonał bezdyspersyjny dla takich lub bliskich wartości tych parametrów, przy re- optymalizacji pozostałych. Czy takie próby były podejmowane? Autorka konkluduje tę część pisząc, że w międzyczasie społeczność DFT znalazła inne sposoby rozwiązania problemu słabych oddziaływań, w tym dyspersyjnych. Jednak uważam, że jest to prawdą tylko częściowo, a przyjęte w chwili obecnej rozwiązania nie są ostateczne. Sam pomysł funkcjonału bezdyspersyjnego uważam za niezwykle trafny, a dalsze próby w kierunku opracowania lepszego funkcjonału tego typu za celowe.

Druga, główna część recenzowanej rozprawy („*Electronic excitation energies from ensemble variational principle*”, 104 strony) związana jest z pionierskimi badaniami Autorki nad opracowaniem nowych metod obliczeniowych opartych na zasadzie wariacyjnej dla zespołu statystycznego. Rozdział 3 („*Introduction and state of the arts*”, 17 stron) stanowi wprowadzenie, w którym Autorka najpierw przedstawia pojęcie i klasyfikację stanów wzbudzonych oraz podstawowe idee metody obliczeniowe chemii kwantowej aktualnie stosowanych dla ich wyznaczania; omówione są krótko metody  $\Delta$ -SCF, TD-HF, CI, CASSCF MCSCF. Następnie nieco szerzej przedstawiona jest metoda TD-DFT oraz przegląd podejść stosowanych w ramach czasowo-niezależnej teorii DFT. Znaczna część rozdziału wprowadzającego poświęcona jest przedstawieniu teorii opartej na zasadzie wariacyjnej dla zespołu statystycznego. Podobnie jak w przypadku rozdziału pierwszego, uważam, że rozdział wprowadzający został dobrze przemyślany i napisany jest czytelnie, zrozumiale i bardzo dojrzałe.

Rozdział 4 („*Excitation energies from Helmholtz free-energy minimum principle*”, 29 stron) stanowi główny trzon pracy. Przedstawione w tym rozdziale wyniki badań zostały opublikowane w *Phys. Rev. A*. Pierwsza część tego rozdziału dotyczy rozważań na temat związku zasady wariacyjnej dla energii swobodnej Helmholtza zespołu kanonicznego z zasadą wariacyjną dla zespołu statystycznego z teorii Theophilou, Grossa, Oliveira’ e i Kohna. Te ważne relacje teoretyczne stanowią podstawę dla opracowanych metod obliczeniowych. Autorka najpierw wprowadza metodę Ens-WF opartą wyłącznie na funkcji falowej, omawiając jej podstawy teoretyczne, zastosowane algorytmy oraz porównuje ją z metodą SA-MCSCF Wernera i Mayera. Zastosowania metody Ens-WF w opisie krzywych energii potencjalnej dla atomu berylu i cząsteczek LiH oraz BH pokazują, że podejście to odtwarza poprawnie efekty związane z korelacją statyczną, ale - z oczywistych powodów – pomija korelację dynamiczną. Celem uwzględnienia tej ostatniej została następnie rozwinięta metoda Ens-lrWF+srDF, w której krótko-zasięgowa część oddziaływań międzyelektronowych opisywana jest poprzez DFT, a daleko-zasięgowa przez uwzględnienie funkcji falowej; w tym

celu zastosowano podejście oparte na funkcjonalach o rozdzielonym zasięgu (*range-separated functionals*). Opracowana metoda Ens-IrWF+srDF z funkcjonalem PBE (czyli Ens-IrWF+srPBE) z powodzeniem zastosowana została do opisu stanów elektronowych atomu berylu oraz cząsteczek H<sub>2</sub>, LiH i BH. Wyniki jednocześnie sugerują, że dla poprawy wyników istotne jest zastosowanie innych bądź opracowanie nowych funkcjonałów DFT, dedykowanych dla metod opartych na zasadzie wariacyjnej dla zespołu statystycznego.

Rozdział 5 („*Ensemble Density Functional Theory for excited states. Search for better approximations*”, 17 stron), poświęcony jest zagadnieniom związanym właśnie z problemem poprawnej formy funkcjonałów gęstości w teorii opartej na zasadzie wariacyjnej dla zespołu statystycznego. Wyniki prezentowane w tym rozdziale zostały opublikowane w *J. Chem. Phys.* Dyskutowane są tu problemy związane z tzw. błędem samo-oddziaływania (*self-interaction*) oraz „oddziaływań widmowych” (ang. *ghost interactions*). Przebadane i porównane zostały funkcjonały w postaci zaproponowanej przez Grossa, Oliveira’ę i Kohna oraz funkcjonały zależne od orbitali w postaci zaproponowanej przez Nagy (eDFT). Wyniki przedstawione w tym rozdziale uważam za szczególnie istotne dla dalszego rozwoju teorii opartych na zasadzie wariacyjnej dla zespołu statystycznego.

Ostatni rozdział przedstawiający wyniki pracy (rozdział 6, „*Multiconfigurational ensemble density functional theory. Various approaches and their outcome*”, 37 stron) dotyczy rozwoju metod wielokonfiguracyjnych opartych na zasięgowo-rozdzielonych funkcjonalach zależnych od orbitali. Przeanalizowane zostały efekty związane z separacją zasięgową oraz polaryzacją spinową. Zastosowania opracowanych metod obejmują różne stany elektronowe cząsteczek H<sub>2</sub>, LiH oraz BH, a także H<sub>2</sub>O i N<sub>2</sub>; wyniki pokazują, że metody wielokonfiguracyjne pozwalają poprawnie odtworzyć krzywe dysocjacji analizowanych stanów.

W rozdziale 7 („*Summary and outlook*”, 3 strony) krótko podsumowane są wyniki pracy. W kontekście uzyskanych wyników, zaproponowane zostały możliwe kierunki dalszych badań.

**Podsumowując, moja ocena rozprawy doktorskiej pani mgr inż. Ewy Pastorczak jest zdecydowanie pozytywna. Autorka podjęła bardzo aktualną tematykę badawczą w kierunku rozwiązania najbardziej istotnych problemów metod DFT, zademonstrowała w swojej rozprawie umiejętność prowadzenia badań naukowych na bardzo wysokim, światowym poziomie. Uzyskane wyniki badań stanowią istotny wkład metodologiczny do rozwoju obliczeniowej chemii kwantowej.**

Uważam zatem, że **praca ta spełnia z nawiązką zarówno wymagania stawiane zwyczajowo pracom doktorskim, jak i wymagania ustawowe** określone w art. 13 *Ustawy z dnia 14 marca 2003 r o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*. W związku z tym **wnioskuje o dopuszczenie pani mgr inż. Ewy Pastorczak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę wysoki poziom przeprowadzonych badań, ich ambitny i nowatorski charakter oraz potencjalne znaczenie dla dalszego rozwoju metod obliczeniowych opartych na zasadzie wariacyjnej dla zespołu statystycznego, a także świetnie napisany tekst rozprawy doktorskiej, **wnioskuje także o wyróżnienie pracy.**



Prof. dr hab. Artur Michalak