



Warszawa, dn. 31 maja 2016

Prof. dr hab. Grzegorz Chałasiński
Zakład Dydaktyczny Chemii Teoretycznej i
Krystalografii
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski

Opinia o osiągnięciu naukowym zatytułowanym:

***„Metody funkcji jawnie skorelowanych w obliczeniach efektów QED
w układach atomowych i molekularnych”***

**oraz istotnej aktywności naukowej i całokształcie dorobku naukowego dra Mariusza
Puchalskiego w związku z toczącym się postępowaniem habilitacyjnym.**

Dr Mariusz Puchalski jest adiunktem w Pracowni Chemii Kwantowej, w Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza. Studia wyższe, na Wydziale Matematyki, Informatyki i Mechaniki Uniwersytetu Warszawskiego, ukończył w 2001 roku uzyskując dyplom magistra informatyki (promotor prof. Dr hab. Ludwig Czaja), a w 2 lata później, w 2003 roku, uzyskał również dyplom magistra fizyki, na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego (promotor prof. dr hab. Krzysztof Pachucki). Warto w tym miejscu odnotować, że w trakcie intensywnych studiów magisterskich odbywanych na 2 wydziałach pracował jako straszny specjalista – programista/projektant oprogramowania - w Bankowym Przedsiębiorstwie Telekomunikacyjnym "Telbank", co świadczy zarówno o jego talencie jak i pracowitości. Stopień doktora nauk fizycznych uzyskał, z wyróżnieniem, w 2007 r. na podstawie rozprawy „Efekty relatywistyczne i przesunięcie izotopowe w atomie litu”. Promotorem rozprawy doktorskiej był prof. dr hab. Krzysztof Pachucki. Po doktoracie dr Puchalski odbył w latach 2007/2008 półtoraroczny podoktorski staż naukowy w zespole badawczym prof. Andrzeja Czarneckiego w University of Alberta w Kanadzie. Po powrocie do Polski został zatrudniony jako adiunkt naukowy w Instytucie Fizyki Teoretycznej Wydziału Fizyki UW. W październiku 2010 przenosi się na stanowisko adiunkta naukowo-dydaktycznego na Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, gdzie pracuje do dzisiaj. Oprócz krótkich wizyt na University of Groningen i University of Heidelberg – w 2012 r. - odbywa jeszcze dwa staże podoktorskie, w Missouri University of Sciences (2011-12) i w University of Delaware

(2014, 2015).

Dr Puchalski jest autorem lub współautorem 39 prac naukowych, które ukazały się w czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej, w tym 35 prac opublikowanych po doktoracie. Na podkreślenie zasługuje fakt, że większość została opublikowana w wiodących fizycznych czasopismach naukowych: prestiżowym *Physical Review Letters* (7) i podstawowym *Physical Review A* (24). Według Web of Science liczba wszystkich cytowań prac dr Puchalskiego przekracza 390 (bez tzw. cytowań „obcych”), a ich indeks Hirscha wynosi 14. Do najbardziej cytowanych prac z cyklu habilitacyjnego należy praca H4 (ponad 65 cytowań). Ze wszystkich jego prac cztery są cytowane ponad 60 razy. Jeśli uwzględnimy, że większość są to prace dwuautorskie oraz fakt, że problemy badane przez dra Pachuckiego należą do zagadnień fundamentalnych, niekoniecznie z głównego nurtu fizyki i fizyki chemicznej, należy uznać ten wynik za bardzo dobry, wykraczający daleko poza średni poziom oczekiwany u kandydatów do stopnia doktora habilitowanego w Polsce.

Wszystkie włączone do cyklu habilitacyjnego prace mają współautorów, większość tylko jednego. Te 2-autorskie prace to 6 prac z prof. Pachuckim i 1 z prof. Czarneckim. Prof. Pachucki jest ponadto współautorem 4 prac 3-autorskich. Aby wiernie oddać podział ról między drem Puchalskim a prof. Pachuckim (który był także promotorem pracy mgr i dr Puchalskiego) zacytuję oświadczenie Pachuckiego, który tak opisuje swój: „Rozwinięcie metod obliczeniowych, przeprowadzenie obliczeń i opracowanie wyników było tą częścią projektów która została wykonana przez dra Puchalskiego. Mój udział sprowadzał się do wniesienia szeregu uwag koncepcyjnych, weryfikacji spójności wyników. Co więcej, w większości prac pierwotnym sformułowaniem zajmował się dr Puchalski, w tym opracowaniem postaci prezentacji wyników. W kolejnych etapach pisania pracy wносиłem uzupełnienia, poprawki co do jasności sformułowań oraz właściwego rozłożenia akcentów.” Swój udział w 8 pracach prof. Pachucki uznał za 20% a w jednej za 10%. Jest dla mnie jasne że rola Puchalskiego była twórcza, oryginalna i samodzielna w zakresie metod obliczeniowych, przeprowadzenia obliczeń, i opracowania wyników. Warto w tym miejscu podkreślić, że znaczenie wymienionych domen badawczych ogromnie wzrosło w fizyce teoretycznej w ostatnich dekadach. Zacytuję Noblistę, prof. Franka Wilczka: ”Increasingly, the development of algorithms will become a central focus of theoretical physics. Concepts and equations that computers can run with will be powerfully leveraged; Concepts and equations that cannot be turned into algorithms will be regarded as deficient” (Physics Today,

April 2016.) Dr Pachulski stanowi wzorcowy przykład fizyka-teoretyka realizującego tego rodzaju podejście.

Tematykę prac tworzących cykl habilitacyjny można podzielić na trzy przeplatające się wątki: i) dokładne oszacowania czasów życia układów molekularnych z pozytonami, ii) dokładne obliczenia efektów QED w układach litopodobnych, iii) poprawki relatywistyczne, nieadiabatyczne i QED do stałych ekranowania rezonansu magnetycznego NMR. Na tych trzech polach kluczem do sukcesu było opanowanie metodologii reprezentowania funkcji falowej w bazie funkcji *explicite* skorelowanych w kontekście obliczania nietypowych i trudnych całek teorii relatywistycznej, QED i poprawek nieadiabatycznych. W skrócie omówię osiągnięcia dra Puchalskiego istotne dla trzech tematów.

i) Dokładne oszacowania czasów życia układów molekularnych z pozytonami

Przebadano dwa układy. Pierwszy to jon pozytoniowy, Ps^- . Od czasu jego odkrycia w eksperymencie w 1981 roku, starano się uściślić jego czas życia zarówno na gruncie eksperymentu jak i teorii. W pracy H1 z 2007 r. udało się obliczyć czas życia z uwzględnieniem poprawek kwadratowych względem α z dokładnością 7 cyfr, 500 razy dokładniej niż w eksperymencie z 2006 roku. Udokumentowany wynik eksperymentalny uzyskany w 4 lata później, w 2011 r., zgodził się wynikiem teoretycznym, przy czym dokładność teoretyczna w dalszym ciągu jest większa od eksperymentalnej. Projekt wymagał rozwinięcia i wdrożenia oryginalnych metod do obliczeń trójciałowych z jawnie skorelowanymi funkcjami Slatera. Opublikowana w *Phys.Rev.Letters* praca była wyróżniona jako „Editor’s suggestion” – do dziś była cytowana 14 razy.

Drugim układem była molekula pozytonium Ps_2 . Jej utworzenie w eksperymencie reklamowano jako nowy rozdział w formowaniu stanów materii z antymaterią. W pracy H2 Puchalski i Czarnecki opublikowali dokładne obliczenia czasu życia stanu wzbudzonego P oraz energii przejścia do stanu podstawowego S . Osiągnięciem Pachulskiego, istotnym również w późniejszych projektach, było opracowanie i zaprogramowanie algorytmów opartych na funkcjach falowych w bazie funkcji ECG (*explicitly correlated Gaussians*). Praca doczekała się 17 cytowań.

ii) Dokładne obliczenia efektów QED w układach litopodobnych

Osiągnięcia dla układów litopodobnych można podzielić na trzy grupy: a) Opracowanie metodologii Hylleraasa do wyznaczania wiodących efektów QED [H3, H5, H7] b) Obliczenia struktury nadsubtelnej [H5,H7,H8] c) Obliczenia struktury subtelnej [H4, H5, H6, H9, H10].

a) Obliczenie efektów QED dla układów litopodobnych wymagało opracowania nowych oryginalnych wariantów metody Hylleraasa, które zostały opisane w pracach H3, H5 i H7. W pracy H3 przedstawiono metodę wykorzystującą związki rekurencyjne dla całek występujących w członie Araki-Suchera – metodologia na nich oparta jest znacznie efektywniejsza od dotychczas wykorzystywanych. Obliczenia zostały wykonane dla stanu podstawowego $2S$ i wzbudzonych $3S$ i $2P$ w atomie Li oraz Be^+ H4. Otrzymane wyniki dały podstawę do najdokładniejszych przewidywań energii jonizacji, energii przejść oraz przesunięć izotopowych w atomie Li [H7]. Szczególnym osiągnięciem było wyznaczenie różnicy promieni ładunkowych δr_c^2 dla jąder 6Li oraz 7Li z wykorzystaniem najnowszych pomiarów linii D_1 i D_2 wykonanych w National Institute for Standards and Technology (NIST, Stany Zjednoczone) przez Sansonettiego i współpracowników. Zwiększenie dokładności pomiarów, ale także przewidywań teoretycznych pozwoliło rozwiązać problem braku spójności wyników promieni ładunkowych otrzymywanych z różnych linii.

b) Obliczenia struktury nadsubtelnej układach litopodobnych [H5,H7,H8]. W pracy H5 opisano przewidywania teoretyczne stałych struktury nadsubtelnej dla stanów $2P_J$ w atomie Li i jonie berylu Be^+ . Oprócz znanego oddziaływania kontaktowego Fermiego, uwzględniono dodatkowe sprzężenia momentu magnetycznego jądra z momentami orbitalnymi elektronów oraz człony spin-dipol i oddziaływanie z momentem kwadrupolowym jądra. Obliczenia numeryczne wykonano metodami Hylleraasa. Otrzymane wyniki są zgodne z wcześniejszymi obliczeniami Yerokhina, ale znacznie dokładniejsze. Niewielkie rozbieżności pomiędzy eksperymentami, a wartościami teoretycznymi mogą wskazywać na niedoszacowanie błędów znanych wartości momentów magnetycznych, które były wyznaczane wiele lat temu. Na podkreślenie zasługuje realizacja unikatowej metody wyznaczania struktury jądra oraz przewidywania dla stabilnych izotopów Li oraz Be^+ [H7, H8]. Było to możliwe dzięki uzupełnieniu metodologii Hylleraasa metodą ECG. Rozwinięte przez dra Puchalskiego metody ECG znacznie wykraczają poza dotychczasowe ich zastosowania.

c) Obliczenia struktury subtelnej układach litopodobnych [H4, H5, H6 H9,H10]. Motywacją do podjęcia tych prac stanowiła niespójność wartości rozszczepienia subtelnej poziomu $2P$

w atomie Li. Aby przezwyciężyć impas wykonano obliczenia dla atomu Li oraz jon Be^+ z uwzględnieniem efektów $m\alpha^6$ oraz logarytmicznych $m\alpha^7 \ln\alpha$. Podobnie jak w obliczeniach struktury nadsubtelnej, konieczne było wykorzystanie metod ECG. Struktura operatorów jest jednak bardziej skomplikowana - przykład stanowią elementy drugiego rzędu ze stanami pośrednimi o symetriach S^o , P , D^o oraz F . Istotnym osiągnięciem było opracowanie oryginalnych technik algebry momentu pędu, pozwalających m.in na eliminacje spinowych stopni swobody w drugim rzędzie rachunku zaburzeń i otrzymanie szeregu nowych wzorów redukcyjnych w konwencji sumacyjnej dla różnych struktur tensorowych. W literaturze brak rozwiązania analogicznego problem standardowymi metodami kwantowej teorii momentu pędu. W szczególności obliczenia poprawek dla $m\alpha^6$ i $m\alpha^7 \ln\alpha$ były wysoce nietrywialne i nowatorskie. Praca H4 z 2008 r. należy do najbardziej cytowanych prac Puchalskiego, 68 razy, praca H5 z 2009 była cytowana 19 razy, a praca H6 - 10 razy.

iii) Poprawki relatywistyczne, nieadiabatyczne i QED do stałych ekranowania rezonansu magnetycznego NMR

Ze względu na znaczenie NMR nie tylko jako narzędzia badawczego, ale i diagnostycznego, w biologii i medycynie, udokładnianie standardów stałych ekranowania oraz momentów magnetycznych jest ważnym zadaniem. W pracy H11 dr Puchalski dokonał dokładnego oszacowania stałej ekranowania jądra ^3He , uwzględniając po raz pierwszy efekt odrzutu jądra $\sigma^{(2,1)}$ oraz poprawki logarytmicznej QED $\sigma^{(5)}$. Otrzymana bardzo dokładna wartość stałej przesłaniania $\sigma = 59.967\,43(10)\,10^{-6}$ stwarza możliwość jej wykorzystywania jako standardu NMR. Praca H11 pochodzi z 2009 r. i była cytowana 24.

Z kolei w pracy H12 z 2015 r. przedstawiono obliczenia różnic stałych ekranowania izotopów wodoru $\delta\sigma$ dla molekuł HD oraz HT. Wyznaczono momenty magnetyczne deuteronu $\mu_d = 0.857\,438\,234\,6(53)\,\mu_N$ oraz trytonu $\mu_t = 2.978\,962\,471(10)\,\mu_N$ używając jako odniesienia momentu magnetycznego protonu [63] oraz wykorzystując znane z literatury pomiary odpowiednich częstotliwości NMR [64–67]. Wynik dla μ_d jest dokładniejszy i zgodny z obecnie akceptowaną wartością przez CODATA, która została otrzymana na podstawie nieopublikowanych pomiarów z 1984 roku.

Dr Puchalski wielokrotnie prezentował swe wyniki naukowe podczas zaproszonych seminariów naukowych w Niemczech, Holandii i USA, a także, w formie posterów lub wykładów podczas konferencji naukowych.

Dorobek dydaktyczny i organizacyjny dra Puchalskiego to przede wszystkim prowadzenie różnorodnych ćwiczeń z szeroko rozumianej chemii fizycznej i fizyki: chemii teoretycznej, chemii kwantowej, podstaw chemii fizycznej, chemii fizycznej, oraz z informatyki stosowanej: modelowania kwantowo-chemicznego, technologii informacyjnej, obliczeń kwantowo-chemicznych. Warto także wspomnieć autorski wykład wraz z laboratorium: *Metody obliczeniowe poświęcone metodom algebry komputerowej i ich zastosowaniom w fizyce* (2008 r. W. Fizyki UW). Odbiorcami zajęć prowadzonych przez dra Puchalskiego byli studenci wszystkich trzech stopni (włącznie z doktorantami). Opiekował się dwoma pracami magisterskimi (mgr A. Rudziński i mgr K. Zamojskiego). Podsumowując, jego dorobek dydaktyczny jest typowy dla adiunkta.

Udział w grantach i projektach dra Puchalskiego uważam za doskonały biorąc pod uwagę, że niewielu adiunktów może się poszczycić kierownictwem projektów. Dr Puchalski był kierownikiem jednego grantu NCN OPUS: *“Precyzyjne obliczenia kwantowo-chemiczne dla lekkich układów atomowych i molekularnych”*, lata 2011-2014. Obecnie jest kierownikiem drugiego grantu OPUS: *“Obliczenia wysokiej precyzji poziomów energii w układach berylopodobnych”*, lata 2015-2018. Ponadto, był wykonawcą w trzech innych krajowych grantach (OPUS i MAESTRO). Był także wykonawcą w projekcie NIST USA: *“High precision calculations of transition frequencies in three-electron atoms versus nuclear structure”*, wykonywanym na Uniwersytecie Warszawskim, lata 2008-2011; grantu NSF, Missouri University of Science and Technology, USA 2011-2012; grantu National Institute of Standards and Technology USA, Grant No. *“High-accuracy calculations of helium atom dynamic polarizability including relativistic and quantum electrodynamic effects”*, University of Delaware, USA, 2014-2015.

Ocena pracy habilitacyjnej wymaga odpowiedzi na dwa pytania: jaka jest wartość merytoryczna przedstawionych rezultatów oraz czy udział kandydata wskazuje na dojrzałość i samodzielność naukową. W recenzji pokazałem, że wartość dorobku jest bardzo wysoka: wprowadza nowe teoretyczne narzędzia badawcze i prezentuje interesujące wyniki dotyczące efektów QED w układach atomowych i molekularnych. Na podkreślenie zasługuje, że wyniki obliczeń teoretycznych w szeregu przypadkach stanowią standard górujący jakością nad współczesnymi pomiarami eksperymentalnymi. Co do indywidualnego wkładu kandydata i

jego samodzielności załączone i zacytowane oświadczenia współautorów nie pozostawiają wątpliwości co do jego kluczowej i samodzielnej roli w opublikowanych pracach. Mogę z przekonaniem stwierdzić, że rozprawa habilitacyjna dra Mariusza Puchalskiego reprezentuje bardzo dobry poziom naukowy. Na tle średniego poziomu prac habilitacyjnych w Polsce wyróżnia się oryginalnością rezultatów oraz staranną formą ich prezentacji w publikacjach. Dorobek naukowy dra Puchalskiego uzyskany po doktoracie, ale nie włączony do rozprawy habilitacyjnej, jest bogaty ilościowo (35 publikacji naukowych) i bardzo wartościowy pod względem merytorycznym. Dorobek ten wykracza daleko poza normę, z jaką mamy do czynienia w przypadku rozpraw habilitacyjnych. Jednoznacznie dowodzi *istotnej aktywności naukowej* kandydata.

Podsumowanie: Stwierdzam, że rozprawa habilitacyjna dra Mariusza Puchalskiego stanowi poważny i oryginalny wkład do fizyki teoretycznej i obliczeniowej. Dorobek naukowo-badawczy i dydaktyczny kandydata z dużym nadmiarem przekracza ilościowe i jakościowe wymogi stawiane tego rodzaju rozprawom przez Ustawę o Stopniach Naukowych i Tytule w Zakresie Sztuki z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami w postaci Ustawy z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz o zmianie niektórych innych ustaw. W związku z tym stawiam Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza wniosek o dopuszczenie doktora Mariusza Puchalskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

Dr Puchalski spełnia ponadto wszystkie zwyczajowe warunki niezbędne do uzyskania awansu naukowego. Z uwagi na szczególnie duży ilościowo i wartościowy jakościowo dorobek naukowy dra Puchalskiego oraz jego ponadprzeciętną, intensywną i bogatą aktywność we współpracy międzynarodowej, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.


Grzegorz Chałasiński