

Praha, 20. února 2023

## Posudek dizertační práce paní **Mgr. Terezy Uhlířové**

na téma

### *Violation and Conservation of Symmetries in Atomic Systems*

Tématem předložené dizertační práce paní Terezy Uhlířové je vývoj metod pro přesné výpočty elektronové struktury atomů a jejich aplikace na atomy skupiny I.A. Motivací k vývoji těchto metod je zejména testování standardního modelu na “nízkoenergetické úrovni” porovnáním vypočtených a experimentálně získaných amplitud nezachování parity (PNC) u atomů.

Práce se kromě úvodních dvou kapitol a závěru skládá ze tří hlavních kapitol věnovaných jednotlivým podtématům a jsou k ní přiloženy dva články publikované během PhD studia, na nichž je paní Tereza Uhlířová první autorkou. Článek odpovídající nejnovější části práce se zřejmě ještě připravuje, neboť v práci bylo zatím uvedeno k tomuto podtématu poměrně málo numerických výsledků. Kapitola 3 je věnována nestabilitě Hartree-Fockových vlnových funkcí vyjádřených v bázi Sturmianů. Byly odvozeny poruchové řady pro vlastní čísla matice stability a odpovídající Wenigerovy a Padého aproximanty k jejich sečtení. Pomocí těchto technik byly získány numerické hodnoty kritických jaderných nábojů, při kterých se začíná projevovat HF nestabilita. Čtvrtá kapitola se zabývá odvozením jedno- a dvoučásticových integrálů pro relativistické Dirac-Hartree-Fock výpočty atomů v bázi Sturmianů. DHF metoda v této bázi byla implementována a použita k výpočtu PNC amplitudy v atomu Cesia, která byla porovnána s literaturou. Poslední kapitola prezentuje post-HF metody pro výpočty se zahrnutím elektronové korelace, což je zcela nezbytné pro získání přesných výsledků. Autorka vyvinula verzi coupled cluster doubles (CCD) metody adaptovanou pro sférickou symetrii atomů (a permutační symetrii elektronů), jakož i symetricky adaptovanou CISD metodu a symetricky adaptovanou metodu nazývanou v práci CI-CC, což je CISD s Hamiltoniánem transformovaným pomocí CC vlnového operátoru. Byly prezentovány první numerické výsledky pro atom Lithia.

Po formální stránce je práce velmi pečlivě zpracovaná a napsaná výbornou angličtinou. Odborně je práce na vynikající úrovni, je prezentována řada nových přístupů v oblasti přesných výpočtů elektronové struktury atomů. Je třeba ocenit technickou náročnost této práce, kombinující jak náročnou teoretickou práci, tak i netriviální programování a numerické výpočty. Výsledky prezentované v dizertaci představují bezpochyby nové a hodnotné vědecké poznatky, a to jak nově vyvinuté a implementované metody, tak i získané numerické výsledky.

K práci nemám žádné zásadní kritické připomínky, nicméně při jejím čtení mne napadlo několik otázek či poznámek, které bych rád navrhl jako námět k diskusi během obhajoby:

- Vzhledem k tomu, že v práci je používána báze Sturmianů, překvapuje mne, že nejsou citovány práce J. Averyho, který se dlouhou dobu bázemi Sturmianů zabýval (viz např. kniha *Generalized Sturmians and Atomic Spectra* <https://doi.org/10.1142/6107>). Možná by stálo za to porovnat vámi zavedenou bázi s jeho přístupem, nakoľik jsou si podobné či odlišné.
- V sekci 4.3.3 zmiňujete “matching conditions (usually known as the Grant condition)”. Alespoň v kvantové chemii je tato podmínka známa pod názvem “kinetic balance condition” a pokud je mi

známo, poprvé ji formulovali Stanton a Havriliak v J. Chem. Phys. 81, 1910 (1984). Vzhledem k tomu, že jde o zcela zásadní podmínku pro použitelnost báze k DHF variační minimalizaci, mohla být jejímu splnění v bázi Sturmiánů věnována trochu větší pozornost, než jen citace na Grantovu práci.

- V sekci 5.1 je uvedeno “In quantum chemistry one nearly exclusively deals with spin-independent non relativistic Hamiltonian”. S tímto tvrzením bych si dovolil nesouhlasit - např. autoři programu Dirac již před řadou let implementovali Dirac-Hartree-Fockovu metodu v bispinorové formulaci pro molekuly, jakož i post-HF metody CI i CC typu (symetricky adaptované pro diskrétní double-grupy). Tyto typy výpočtů samozřejmě nejsou tak běžné jako nerelativistické výpočty, ale prostřednictvím hotových programů jsou již dlouhou dobu dostupné i uživatelům bez hlubokých znalostí teorie. Relativistické DFT je díky nižší výpočetní náročnosti ještě oblíbenější, implementace je dostupná např. v programech Dirac a ReSpect.
- Bylo by (aspoň v principu) proveditelné rozšířit Dirac-Coulombovský Hamiltonián s interakcí (5.4) i o Breitův člen, byly by maticové elementy tohoto operátoru v bázi Sturmiánů schůdné?
- Volba metody CCD, nikoli CCSD byla patrně dána tím, že by se enormně zkomplikovala symetrická adaptace? V kvantové chemii dnes CCD prakticky nepoužíváme, protože CCSD má stejnou výpočetní náročnost a jako bonus zaručuje invarianci energie vůči kanonikalizačním transformacím orbitalů. V molekulové teorii jen s diskrétními symetriemi zahrnutí monoexcitací komplikace nezpůsobuje.
- Sekce o praktické implementaci a výpočetních detailech je poměrně stručná. Není tam např. uvedeno, zda se k řešení CC rovnic používají Jacobiho iterace popř. s DIIS akcelerací konvergence (jako v kvantové chemii), nebo jiná metoda. Podobně u CI není uvedeno, zda se explicitně konstruuje matice Hamiltoniánu, nebo se používá “direct-CI” technika. Je použita plná diagonalizace, nebo Davidsonova či Lanczosova metoda pro řídké matice?
- Jaké je výpočetní škálování výsledné implementace CCD metody, je to  $N_{\text{occ}}^2 N_{\text{virt}}^4$  jako v kvantové chemii?
- Byly v době mezi odevzdáním práce a obhajobou získány již nějaké relativistické CC výsledky? V práci jsem našel jen nerelativistický výpočet pro Lithium.

Závěrem nezbyvá než konstatovat, že předložená práce prezentuje výzkum na světové úrovni, velká část výsledků již prošla recenzním řízením v prestižních mezinárodních časopisech a byla publikována. Jsem si jist, že kandidátka touto dizertací prokázala schopnost samostatné vědecké práce v oblasti fyziky a dosáhla výsledků plně oprávnujících udělení doktorského titulu. Vřele tedy doporučuji práci k obhajobě a po jejím úspěšném absolvování navrhuji udělení titulu Ph.D. předkladatelce této práce.

Doc. Mgr. Jiří Pittner, Dr. rer. nat., DSc.  
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.  
Dolejškova 3  
CZ-18223 Praha