

Instytut Fizyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w
Toruniu
ul. Grudziądzka 5, 87-100 Toruń
za pośrednictwem:
Rady Doskonałości Naukowej
pl. Defilad 1
00-901 Warszawa
(Pałac Kultury i Nauki, p. XXIV, pok. 2401)

dr Szymon Śmiga
Katedra Mechaniki Kwantowej,
Instytut Fizyki
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Wniosek

z dnia 6.05.2026

o przeprowadzenie postępowania w sprawie nadania stopnia doktora
habilitowanego w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauk
fizycznych.

Określenie osiągnięcia naukowego będącego podstawą ubiegania się o nadanie stopnia
doktora habilitowanego: cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych o
zbiorczym tytule: **“Rozwój zaawansowanych funkcjonałów wymiano-korelacyjnych w
ramach teorii funkcjonału gęstości Kohna-Shama”**.

Wnioskuje – na podstawie art. 221 ust. 10 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie
wyższym i nauce – aby komisja habilitacyjna podejmowała uchwałę w sprawie nadania stopnia
doktora habilitowanego w głosowaniu tajnym/jawnym*¹

Zostałem poinformowany, że:

*Administratorem w odniesieniu do danych osobowych pozyskanych w ramach postępowania w
sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego jest Przewodniczący Rady Doskonałości
Naukowej z siedzibą w Warszawie (pl. Defilad 1, XXIV piętro, 00-901 Warszawa).*

*Kontakt za pośrednictwem e-mail: kancelaria@rdn.gov.pl, tel. 22 656 60 98 lub w siedzibie organu.
Dane osobowe będą przetwarzane w oparciu o przesłankę wskazaną w art. 6 ust. 1 lit. c)
Rozporządzenia UE 2016/679 z dnia z dnia 27 kwietnia 2016 r. w związku z art. 220 - 221 oraz
art.*

*232 – 240 ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, w celu
przeprowadzenie postępowania o nadanie stopnia doktora habilitowanego oraz realizacji praw i
obowiązków oraz środków odwoławczych przewidzianych w tym postępowaniu.*

*Szczegółowa informacja na temat przetwarzania danych osobowych w postępowaniu dostępna jest
na stronie www.rdn.gov.pl/klauzula-informacyjna-rodo.html*

.....
(podpis wnioskodawcy)

¹ * Niepotrzebne skreślić.

Załączniki:

1. Kopia dyplomu doktorskiego
2. Autoreferat w języku polskim i angielskim
3. Wykaz opublikowanych prac naukowych oraz informacja o osiągnięciach dydaktycznych, współpracy naukowej i popularyzacji nauki w języku polskim i angielskim
4. Kopie prac składających się na wyróżnione osiągnięcie naukowe
5. Oświadczenia współautorów
6. Dane kontaktowe

Autoreferat

I. Imię i nazwisko: dr Szymon Filip Śmiga

II. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne

- 2014, stopień doktora nauk fizycznych
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Polska (UMK)
rozprawa doktorska: *Efektywny opis korelacji elektronowej w funkcyjach wymiennokorelacyjnych, w teorii funkcyj gęstości*
promotor: prof. dr hab. Ireneusz Grabowski
- 2009, tytuł magistra fizyki, UMK
praca magisterska: *Analiza efektywności różnych wariantów metody OEP zastosowanej do układów atomowych i molekularnych*
promotor: prof. dr hab. Ireneusz Grabowski

III. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

- od lutego 2018 r.
adiunkt w Instytucie Fizyki UMK w Toruniu
- grudzień 2015 – listopad 2016
stanowisko badawcze w Istituto Nanoscienze Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Lecce, Włochy
- październik 2014 – styczeń 2018
asystent w Instytucie Fizyki UMK w Toruniu

IV. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy

Szymon Śmiga (dalej określany jako „Autor”) przedstawia główne osiągnięcie naukowe (dalej określane jako „Osiągnięcie”), zgodnie z Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym, w postaci cyklu publikacji [H1, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H8] dotyczących badania i rozwoju metodologii konstrukcji nowych funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych w ramach teorii funkcjonału gęstości Kohna-Shama.

W poniższych publikacjach wchodzących w skład Osiągnięcia Autor jest pierwszym autorem (z wyjątkiem H5 i H8) oraz autorem korespondencyjnym (oznaczonym gwiazdką).

[H1] **S. Śmiga***, O. Franck, B. Mussard, A. Buksztel, I. Grabowski, E. Luppi, J. Toulouse *Self-consistent double-hybrid density-functional theory using the optimized-effective-potential method*, *The Journal of Chemical Physics* **145**, 144102 (2016)

[H2] **S. Śmiga***, I. Grabowski, M. Witkowski, B. Mussard, J. Toulouse *Self-consistent range-separated density-functional theory with second-order perturbative correction via the optimized-effective-potential method*, *Journal of Chemical Theory and Computation* **16**(1), 211-223 (2020)

[H3] **S. Śmiga***, V. Marusiak, I. Grabowski, E. Fabiano *The ab initio density functional theory applied for spin-polarized calculations*, *The Journal of Chemical Physics* **152**, 054109 (2020)

[H4] **S. Śmiga***, L. A. Constantin *Unveiling the Physics Behind Hybrid Functionals*, *The Journal of Physical Chemistry A* **124**(27), 5606-5614 (2020)

[H5] S. Jana, **S. Śmiga***, L. A. Constantin, P. Samal *Generalizing Double-Hybrid Density Functionals: Impact of Higher-Order Perturbation Terms*, *Journal of Chemical Theory and Computation* **16**(12), 7413-7430 (2020)

[H6] **S. Śmiga***, L. A. Constantin, *Modified interaction-strength interpolation method as an important step toward self-consistent calculations*, *Journal of Chemical Theory and Computation* **16**(8), 4983-4992 (2020)

[H7] **S. Śmiga***, F. Della Sala, P. Gori-Giorgi, E. Fabiano *Self-consistent implementation of Kohn-Sham adiabatic connection models with improved treatment of the strong-interaction limit*, *Journal of Chemical Theory and Computation* **18**(10), 5936-5947 (2022)

[H8] A. Singh, E. Fabiano, **S. Śmiga***

Understanding the Core Limitations of Second-Order Correlation-Based Functionals Through: Functional, Orbital, and Eigenvalue-Driven Analysis, Journal of Chemical Theory and Computation **21**(6), 2894-2908 (2025)

Tytuł osiągnięcia

Rozwój zaawansowanych funkcjonałów wymiano-korelacyjnych w ramach teorii funkcjonału gęstości Kohna-Shama

IV.1. Cele badawcze, wyniki oraz opis publikacji na nich opartych, wpływ na przyszłe badania

IV.1.1. Wprowadzenie

Przedstawione tutaj badania zostały rozpoczęte podczas mojego stażu podoktorskiego w grupie prof. Fabio Della Sali w Center for Biomolecular Nanotechnologies, Istituto Italiano di Tecnologia, Arnesano, Włochy. W czasie tego pobytu nawiązałem również owocną współpracę z dr. Lucianem A. Constantinem oraz dr. Eduardo Fabiano, których doświadczenie w wykorzystaniu formalizmu połączenia adiabatyicznego (ang. adiabatic connection - AC) do konstrukcji zaawansowanych przybliżeń w ramach teorii funkcjonału gęstości miało zasadnicze znaczenie dla rozwoju tego kierunku badań. Po moim powrocie na UMK w Toruniu prace były kontynuowane w znacznie poszerzonym zakresie we współpracy z partnerami z Polski i z zagranicy, w tym z naukowcami z Francji, Włoch i Indii. Współpraca ta pozwoliła mi połączyć różne podejścia teoretyczne i obliczeniowe m.in. teorię zaburzeń opartą na funkcji falowej, metody zoptymalizowanego potencjału efektywnego (ang. optimized effective potential - OEP), modele połączenia adiabatyicznego (ang. adiabatic connection models - ACM) oraz praktyczne zastosowania badanych metod do układów modelowych i molekularnych, jak również do problemów rzeczywistych.

Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia nie zostały omówione poniżej w ścisłym porządku chronologicznym, ponieważ badania były prowadzone przez kilka lat, a kilka kierunków badawczych nakładało się na siebie. Niniejszy opis jest zatem uporządkowany tematycznie, a nie według dat publikacji.

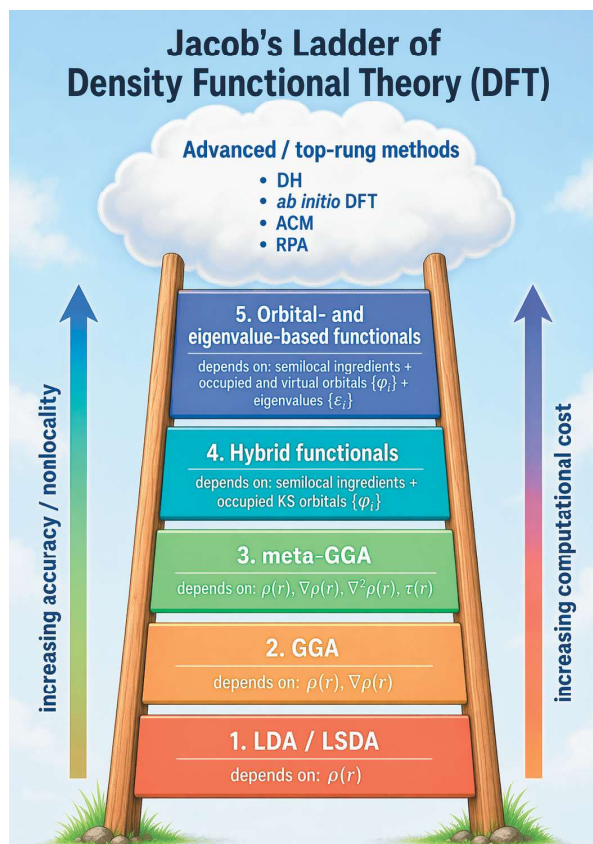
Osiągnięcie naukowe opisane w tym dokumencie składa się ze spójnego cyklu badań poświęconych rozwojowi, implementacji i krytycznej analizie zaawansowanych funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych (ang. exchange-correlation - XC) w ramach teorii funkcjonału gęstości (ang. density functional theory - DFT) Kohna-Shama (KS) (KS-DFT) [R1]. Cen-

tralnym obiektem tych badań jest funkcjonal wymiennie-korelacyjny (XC) $E_{xc}[\rho]$ wraz z jego pochodną funkcjonalną, czyli potencjałem XC $v_{xc}(\mathbf{r})$. Funkcjonał XC jest kluczowym składnikiem sformułowania KS-DFT [R1, R2], ponieważ zawiera wszystkie wielociałowe efekty kwantowe wykraczające poza klasyczne przybliżenie Hartreego. Dlatego konstrukcja porównywalnych, fizycznie motywowanych i obliczeniowo efektywnych przybliżeń do XC funkcjonałów gęstości (ang. density functional approximation - DFA) pozostaje jednym z głównych wyzwań współczesnej fizyki i chemii teoretycznej, i obliczeniowej.

W ciągu niemal sześćdziesięciu lat rozwoju metod w ramach KS-DFT opracowano wiele użytecznych DFA. Są one powszechnie klasyfikowane zgodnie z tzw. „drabiną Jakuba” opracowaną przez Perdew [R3], schematycznie pokazującą najważniejsze przybliżenia funkcjonałów XC w ramach DFT [R3], symbolicznie przedstawioną na Rys. 1. Począwszy od lokalnego przybliżenia gęstości (ang. local density approximation - LDA) [R1], przechodzi się do uogólnionych przybliżeń gradientowych (ang. generalized gradient approximation - GGA), funkcjonałów meta-GGA [R4], funkcjonałów hybrydowych (IV szczebel), a wreszcie do najbardziej zaawansowanych (V szczebel) przybliżeń funkcjonałów XC zależnych od orbitali i energii orbitalnych. Ta ostatnia klasa obejmuje funkcjonały m.in. typu Random Phase Approximation (RPA) [R5], funkcjonały *ab initio* DFT drugiego rzędu oparte o rachunek zaburzeń Görlinga-Levy’ego (GL2) [R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12], ACM [R13, R14, R15, R16, R17, R18, R19] [C1, C2] oraz funkcjonały podwójnie hybrydowe (ang. double-hybrid - DH) [R20, R21, R22, R23]. Z teoretycznego punktu widzenia większość funkcjonałów IV i V szczebla można konstruować z użyciem formalnie dokładnych metodologii.

Pierwszą z nich jest tzw. *ab initio* DFT [R8]. W tym podejściu konstruuje się funkcjonały XC zależne od orbitali, korzystając z rygorystycznych metod opartych na teorii funkcji falowej (ang. wave function theory - WFT). Są to np. funkcjonały oparte na rachunku zaburzeń GL (OEP-GL2) [R9], metody z tzw. transformacją ”semi-canonical” (OEP2-sc) [R8] oraz powiązane rozwinięcia wielociałowego rachunku zaburzeń [R24, R25]. Metody takie dostarczają systematycznego i fizycznie przejrzystego podejścia do konstrukcji poprawnych funkcjonałów XC. Pozwalają też na uzyskanie znacznie lepszych jakościowo potencjałów XC, energii orbitalnych, gęstości elektronowych oraz redukcji błędów samoodziaływania [R8, R24]. Jednocześnie podejścia te obarczone są ograniczeniami typowymi dla teorii zaburzeń, takimi jak przeszacowanie efektów korelacji elektronowej, niestabilności numeryczne oraz trudności w sytuacjach tzw. bliskiej degeneracji, gdy przerwa między najwyższym obsadzonym orbitalem molekularnym (HOMO) a najniższym nieobsadzonym orbitalem molekularnym (LUMO) jest mała.

Drugim, formalnie dokładnym podejściem jest formalizm połączenia adiabaticznego (AC) przy ustalonej gęstości [R26, R27]. W tym ujęciu energię XC zapisuje się jako całkę



Rys.1 „Drabina Jakuba” Perdewa aproksymacji funkcjonału gęstości [R3].

po parametrze siły oddziaływania λ

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 W_\lambda[\rho] d\lambda, \quad (1)$$

gdzie $W_\lambda[\rho]$ jest funkcją podcałkową AC. Parametr λ w sposób ciągły skaluje oddziaływanie elektron-elektron przy zachowaniu stałej gęstości elektronowej. Dla $\lambda = 0$ układ odpowiada nieoddziałującemu układowi referencyjnemu KS, natomiast dla $\lambda = 1$ odpowiada fizycznemu, w pełni oddziałującemu układowi wieloelektronowemu. Zatem całkowanie od $\lambda = 0$ do $\lambda = 1$ łączy nieoddziałujący układ KS z rzeczywistym układem oddziałującym, bez zmiany gęstości elektronowej.

Część wyrażenia podcałkowego AC odpowiadająca granicy słabego oddziaływania, tj. jego zachowanie w okolicach $\lambda = 0$, stanowi formalną podstawę do konstruowania funkcjonałów hybrydowych [R28] oraz funkcjonałów DH [R21, R22, R23][H5]. W tej granicy funkcja podcałkowa przyjmuje postać sumy energii wymiany oraz rozwinięcie perturbacyjne GL [R29],

$$W_{\lambda \rightarrow 0} \sim W_0 + \lambda W'_0 + \dots, \quad (2)$$

gdzie $W_0 = E_x^{\text{EXX}}$ jest dokładną energią wymiany, a $W'_0 = 2E_c^{\text{GL2}}$ jest dwukrotnością energii korelacji GL2. Zatem funkcjonały hybrydowe można uzasadnić przybliżoną interpolacją AC z uwzględnieniem dokładnej wymiany, podczas gdy funkcje DH dodatkowo zawierają informacje z członu korelacji GL drugiego rzędu.

Ponadto uwzględnienie granicy silnego oddziaływania (ang. strong correlated electrons - SCE) [R30], $\lambda \rightarrow \infty$, pozwala na konstruowanie funkcjonałów typu ACM, które interpolują między granicami słabego i silnego oddziaływania wyrażenia podcałkowego AC. W granicy silnego oddziaływania przyjmuje ona postać

$$W_{\lambda \rightarrow \infty} \sim W_\infty + \frac{1}{\sqrt{\lambda}} W'_\infty + \dots, \quad (3)$$

gdzie W_∞ i W'_∞ opisują główne wyrazy rozwinięcia dla oddziaływania silnego. W ogólności energie XC w modelach ACM można zapisać jako

$$E_{xc}^{\text{ACM}} = \int_0^1 W_\lambda^{\text{ACM}}(\mathbf{W}) d\lambda, \quad (4)$$

gdzie

$$\mathbf{W} = (W_0, W'_0, W_\infty, W'_\infty). \quad (5)$$

Model W_λ^{ACM} jest zaprojektowany w celu odtworzenia znanych zachowań asymptotycznych podanych w równaniach (2) oraz (3). W tym sensie ACM można traktować jako nieliniowe uogólnienia funkcjonału typu DH. Są one szczególnie obiecujące, ponieważ zawierają informacje zarówno o granicy słabych, jak i silnych oddziaływań, oferując fizycznie uzasadnioną ścieżkę do opisu korelacji statycznej i dysocjacji wiązania.

Pomimo silnych podstaw teoretycznych obecne zaawansowane DFA nie mogą być stosowane uniwersalnie. Funkcjonały DH są bardzo skuteczne dla wielu problemów termodynamicznych i oddziaływań niekowalencyjnych, lecz mogą zawodzić w reżimach silnie skorelowanych, układach metalicznych oraz wtedy, gdy przerwy orbitalne się zamykają [R31][C3]. ACM są bardziej obiecujące dla problemów silnie skorelowanych, ale wciąż cierpią na niedokładności w reżimie słabych oddziaływań, tj. w termodynamice i w oddziaływaniach niekowalencyjnych [R32][H6]. Te braki są związane głównie z niekontrolowanym znoszeniem się błędów pochodzących od różnych elementów składowych funkcjonałów, silną zależnością od orbitali i energii orbitalnych oraz przybliżonym opisem wyrażen W_∞ i W'_∞ dla reżimu silnie skorelowanego w przypadku ACM.

Głównym problemem utrudniającym zrozumienie obecnych ograniczeń i znoszenia się błędów w zaawansowanych funkcjonałach zależnych od orbitali i energii orbitalnych jest brak w pełni samouzgodnionej implementacji w ramach formalizmu KS. W standardowych obliczeniach hybrydowych, DH i wielu obliczeniach ACM funkcjonał energii całkowitej jest obliczany z wykorzystaniem orbitali i energii orbitalnych uzyskanych z innego przybliżenia, zazwyczaj uogólnionej metody KS (ang. generalized KS - GKS) [R33, R34]

lub obliczeń typu post-SCF (ang. self-consistent field) dla ustalonej funkcji referencyjnej [R32, R35, R36, R37] [H6] [C2]. W konsekwencji potencjał użyty do wygenerowania orbitali nie jest pochodną funkcjonalną używanego wyrażenia na energię. Uniemożliwia to pełne zrozumienie, w jaki sposób ta klasa DFA wpisuje się w ramy formalizmu KS oraz jak proces SCF wpływa na potencjały XC, gęstości elektronowe, energie HOMO i LUMO, potencjały jonizacji (ang. ionization potential - IP), powinowactwa elektronowe (ang. electron affinity - EA) oraz inne wielkości bezpośrednio związane z potencjałem XC w KS-DFT.

Aby w pełni zrealizować użycie funkcjonałów zależnych od orbitali i energii orbitalnych w formalizmie KS, należy obliczyć odpowiadający im lokalny multiplikatywny potencjał XC. W praktyce można to zrealizować z wykorzystaniem metody OEP (ang. optimized effective potential - OEP) w ramach implementacji LCAO (ang. local combination of atomic orbitals)[R38, R39]. Metoda OEP zapewnia formalne połączenie między zależnym od orbitali wyrażeniem energii XC a lokalnym potencjałem wchodzącym do równań KS. Należy jednak zauważyć, że obliczenia OEP, zwłaszcza w przypadku funkcjonałów drugiego rzędu uwzględniających korelację elektronową, są bardzo wymagające pod względem technicznym i implementacyjnie "delikatne" pod względem numerycznym. Jest to jeden z głównych powodów dla którego tak wiele zaawansowanych metod DFA jest zazwyczaj realizowanych w ramach obliczeń post-SCF lub GKS. Motywację moich badań można przedstawić w trzech punktach.

Po pierwsze, zamierzałem w sposób systematyczny i krytyczny zbadać ograniczenia współczesnych zaawansowanych funkcjonałów XC, zwłaszcza tych należących do wyższych szczebli drabiny Jakuba. Celem było nie tylko przetestowanie tych funkcjonałów w różnych zastosowaniach, ale przede wszystkim zidentyfikowanie fizycznych i matematycznych przyczyn ich sukcesów i porażek. W szczególności zbadałem, w jaki sposób parametry empiryczne lub półempiryczne stosowane w aproksymacjach DH można uzasadnić w oparciu o formalizm AC i powiązać z rzędami rachunku zaburzeń GL [H5]. Dostarczyło to fizycznej interpretacji parametrów stosowanych w funkcjonałach DH i pokazało, że standardowa postać DH oparta na GL2 może być postrzegana jako najniższy element szerszej hierarchii funkcjonałów poprawianych perturbacyjnie.

Po drugie, postawiłem sobie za cel rozwiązanie problemu samouzbieżnienia w zaawansowanych funkcjonałach zależnych od orbitali i energii orbitalnych. W wielu standardowych zastosowaniach funkcjonały hybrydowe, DH oraz modele ACM są obliczane przy użyciu orbitali i energii orbitalnych uzyskanych z pomocniczej funkcji referencyjnej. Moje badania koncentrowały się więc na rozwiązaniu, a przynajmniej istotnym pogłębieniu rozumienia problemu samouzgodnienia przez zastosowanie metody OEP oraz analizie wpływu tego procesu na energie całkowite, gęstości, potencjały XC i powiązane z nimi wielkości, na przykład IP i EA.

Aspekt trzeci to opracowanie narzędzi teoretycznych i strategii metodologicznych służących zrozumieniu równowagi błędów w obecnych przybliżeniach. W przypadku funkcyjona-

łów zależnych od orbitali i energii orbitalnych końcowy błąd numeryczny nie jest określony wyłącznie przez analityczną postać energii XC. Zależy on również od orbitali i energii orbitalnych użytych do obliczenia funkcjonału. Dlatego błędy pochodzące od funkcjonału, orbitali i energii orbitalnych mogą albo kompensować się wzajemnie, albo kumulować się w sposób niekontrolowany. Jednym z celów mojej pracy było rozdzielenie tych wkładów i wyjaśnienie, czy dokładność danego funkcjonału wynika z ulepszonego opisu fizycznego, czy z przypadkowego znoszenia się błędów.

Przedstawione tutaj osiągnięcie naukowe dotyczy zatem zarówno kwestii metodologicznych, jak i koncepcyjnych. Od strony metodologicznej dostarcza samouzgodnionych implementacji i praktycznych testów zaawansowanych funkcjonałów KS-DFT typu hybrydowego, DH, ACM i OEP. Od strony koncepcyjnej wyjaśnia rolę procesu samouzgodnienia przy rozwiązywaniu równań KS, jakości lokalnych potencjałów XC, roli użytych w obliczeniach referencyjnych orbitali oraz jakości energii orbitalnych. Dodatkowo analizuje i wyjaśnia znaczenie wyrazów energii korelacji w przybliżeniu GL2 oraz mechanizmów kasowania się błędów w ramach zaawansowanych DFA. Ponadto dostarcza nowych narzędzi metodologicznych w przypadku funkcjonałów DH oraz ACM. Łącznie badania te przyczyniają się do głębszego zrozumienia, konstrukcji, implementacji i walidacji funkcjonałów XC w ramach formalizmu KS-DFT. Dodatkowo wskazują możliwe rozwiązania pozwalające na konstrukcję bardziej niezawodnych, szeroko stosowanych i efektywnych obliczeniowo przybliżeń funkcjonałów XC. Chcę podkreślić, że kilka elementów tego osiągnięcia jest, według mojej najlepszej wiedzy, unikatowych, w szczególności dostarczając pierwsze w literaturze metodologie i implementacje wybranych funkcjonałów V szczebla w pełni samouzgodnionym schemacie KS.

IV.1.2. Graniczna dokładność funkcjonałów DFT typu *ab initio*

Pierwsza część mojego osiągnięcia naukowego dotyczy analizy funkcjonałów typu *ab initio* DFT, ze szczególnym uwzględnieniem metody OEP2-sc drugiego rzędu [R8]. Najważniejsze aspekty przeprowadzonych badań i wyniki zawarłem w publikacji [H3], w której przeprowadziłem systematyczną ocenę spinowo spolaryzowanego wariantu funkcjonału OEP2-sc. Celem tej pracy było przetestowanie praktycznej oraz, w pewnym sensie, granicznej dokładności jednego z najbardziej zaawansowanych, bezparametrowych funkcjonałów OEP drugiego rzędu, dla rzeczywistych zastosowań chemicznych obejmujących układy otwartopowłokowe i spinowo spolaryzowane.

Funkcjonał OEP2-sc jest szczególnie ważny, ponieważ stanowi stabilną i fizycznie uzasadnioną alternatywę dla funkcjonału OEP-GL2, który często przeszacowuje efekty korelacyjne i może wykazywać problemy ze zbieżnością [R9, R12] [C4, C5]. Metoda OEP2-sc wykorzystuje tzw. transformację semi-kanoniczną orbitali KS, która zapewnia niezmienniczość względem transformacji orbitali wyrażenia na energię korelacji drugiego rzędu i

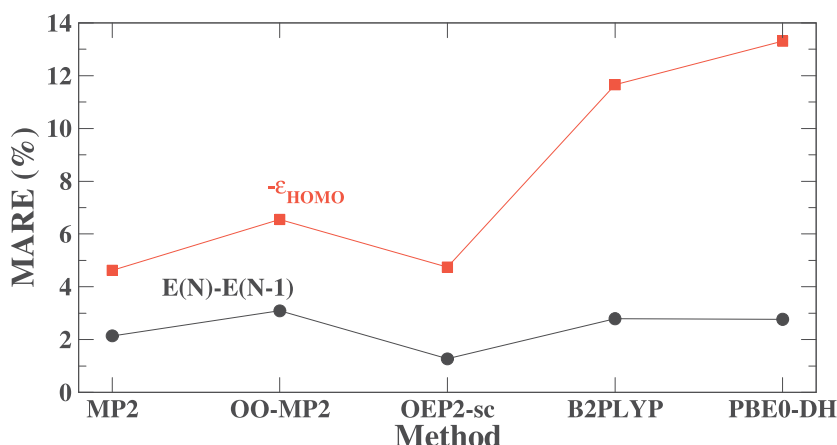
dzięki temu poprawia stabilność numeryczną. Chociaż równania dla spinowo spolaryzowanej metody OEP2-sc zostały wcześniej wyprowadzone przez Bokhana i innych [R40], metoda ta była wcześniej stosowana jedynie do bardzo małych testowych układów. Dlatego przed badaniami opisanymi w [H3] jej użyteczność dla chemicznie istotnych obliczeń nie była systematycznie i praktycznie sprawdzona.

W ramach badań opisanych w pracy [H3] ponownie wyprowadziłem równania robocze dla spinowo spolaryzowanej metody OEP2-sc i zaimplementowałem je w lokalnie zmodyfikowanej wersji programu ACESII. Implementacja ta pozwoliła na realizację samouzgodnionych, otwartopowłokowych obliczeń KS OEP z potencjałem korelacyjnym OEP2-sc drugiego rzędu.

W ramach oceny zaimplementowanej otwartopowłokowej wersji metody OEP2-sc, uwzględniono kilka ważnych wielkości wrażliwych na polaryzację spinową i relaksację orbitalną. Obliczono potencjały jonizacyjne (IP) zarówno korzystając z różnic energii całkowitej ($IP = E(N) - E(N - 1)$), jak i z ujemnej energii orbitalu HOMO ($IP = -\epsilon_{HOMO}$). Porównanie to ma istotne znaczenie, ponieważ w dokładnej metodzie KS-DFT obie wielkości powinny być takie same. Dlatego też, analiza taka pozwala zbadać nie tylko jakość energii całkowitej, ale również jakość leżącego u jej podstaw potencjału XC i energii orbitalnych uzyskanych z obliczeń KS-DFT. Obliczono także energie atomizacji dla molekuł otwarto- i zamkniętopowłokowych, a także energie reakcji dla procesów obejmujących układy otwartopowłokowe i reakcje przeniesienia wodoru. Wyniki zostały porównane z danymi referencyjnymi otrzymanymi z metody sprzężonych klasterów z pojedynczymi i podwójnymi wzbudzeniami i perturbacyjnym uwzględnieniem wzbudzeń potrójnych [CCSD(T)], rachunkiem zaburzeń Møllera-Plesseta (MP) drugiego rzędu (MP2), wynikami otrzymanymi z metody OO-MP2 (ang. orbital optimized - OO) [R41] oraz reprezentatywnymi funkcjonalami typu DH, takimi jak B2PLYP i PBE0-DH.

Pierwszym istotnym wnioskiem płynącym z niniejszego badania było stwierdzenie, że metodę OEP2-sc można stosować w praktyce do rozwiązywania rzeczywistych problemów chemicznych z polaryzacją spinową w sposób stabilny i niezawodny. Wyniki wykazały, że metoda OEP2-sc jest konkurencyjna w stosunku do metody OO-MP2, zachowując jednocześnie strukturę lokalnych potencjałów XC charakterystyczną dla modelu KS. Stanowi to istotną różnicę koncepcyjną. Z kolei, metoda OO-MP2 optymalizuje orbitale poprzez minimalizację wyrażenia energetycznego drugiego rzędu z WFT, co prowadzi do efektywnego nielokalnego problemu. Natomiast metoda OEP2-sc uwzględnia relaksację orbitalną poprzez lokalny potencjał XC. W ten sposób zapewnia ona prawdziwą realizację efektów relaksacji orbitalnej drugiego rzędu w ramach modelu KS.

W przypadku IP obliczonych jako różnice energii całkowitych metoda OEP2-sc osiągnęła jedne z najlepszych wyników spośród testowanych metod drugiego rzędu (patrz Rys. 2). Poprawa w stosunku do metody MP2 była szczególnie widoczna w zmniejszeniu ujemnego ogona rozkładu błędów (patrz Rys. 2 w [H3]). Wskazuje to, że relaksacja orbitalna w obec-



Rys.2 Średni bezwzględny błąd procentowy (ang. mean absolute relative error - MARE) dla potencjałów jonizacyjnych dla atomów i molekuł obliczony względem metody CCSD(T) dla różnych analizowanych i porównywanych metod. Pełne wyniki i listę układów opisano w [H3].

ności korelacyjnego potencjału XC poprawia opis stanów kationowych. Metoda OO-MP2 wykazała podobne ogólne zachowanie, ale w przypadku niektórych układów wystąpiły większe odstępstwa. Sugeruje to, że traktowanie relaksacji orbitalnej w OEP2-sc jest bardziej stabilne dla IP, prawdopodobnie dlatego, że metoda naturalnie uwzględnia wkład od pojedynczych wzbudzeń obecny w wyrażeniu na energię korelacji poprzez lokalny potencjał korelacyjny OEP.

Porównanie IP otrzymanych z energii HOMO dostarczyło kolejnej ważnej informacji. Wielkości te są bardzo czułe na jakość potencjału XC w procedurze KS DFT. Pod tym względem OEP2-sc wypadła lepiej niż testowane funkcjonały DH, których IP oparte na HOMO były znacznie mniej dokładne. Wynik ten wskazywał, że standardowa realizacja funkcjonałów DH, nawet jeśli sprawdza się w przypadku wielu różnic energii całkowitej, nie prowadzi automatycznie do wysokiej jakości IP, który jest zazwyczaj przyszacowywany [H1, H2, H4, H5]. Dlatego testowanie wyłącznie energii całkowitych jest niewystarczające, aby w pełni zrozumieć rzeczywistą jakość zaawansowanych funkcjonałów zależnych od orbitali.

Analiza energii atomizacji (zob. tabela 1 w [H3]) doprowadziła do bardziej subtelny wniosku. W przypadku tej właściwości funkcjonały DH dały najmniejsze błędy, podczas gdy funkcje OEP2-sc i OO-MP2 wypadły gorzej niż MP2. Na pierwszy rzut oka mogłoby to sugerować, że funkcje DH są z natury lepsze. Jednak analiza energii całkowitych wykazała, że wniosek ten byłby mylący. Funkcjonały DH dały stosunkowo słabe wyniki energii całkowitej, ale ich energie atomizacji były dokładne ze względu na silne kasowanie się błędów między atomami a molekułami. Natomiast OEP2-sc i OO-MP2 dały bardziej spójne fizycznie wyniki energii całkowitej, a ich błędy były bardzo zbliżone do siebie. Pokazało to, że dobre działanie funkcjonałów DH dla energii atomizacji nie musi być dowodem lep-

szego opisu fizycznego, lecz może wynikać z korzystnego wewnętrznego efektu kasowania się błędów.

Ta obserwacja była jednym z najważniejszych wniosków płynących z pracy [H3]. Pokazała, że porównywanie wyłącznie energii względnych może maskować rzeczywiste zachowanie i jakość funkcjonału. Metoda może dawać dokładne energie atomizacji lub reakcji, ponieważ duże błędy w energiach całkowitych znoszą się, podczas gdy inna metoda może dawać bardziej sensowne energie całkowite, ale mniej korzystne energie względne z powodu niezrównoważonego efektu relaksacji. Tego rodzaju weryfikacja często jest pomijana podczas opracowywania i testowania zaawansowanych modeli DFA, mimo że ma ona zasadnicze znaczenie dla zrozumienia ich parametryzacji i przenoszalności.

Porównanie metod MP2, OO-MP2 i OEP2-sc pozwoliło również wyjaśnić rolę relaksacji orbitalnej. Metody OEP2-sc i OO-MP2 dawały bardzo podobne błędy energii całkowitej, potwierdzając, że implementacja OEP2-sc była stabilna, a zaobserwowane różnice w stosunku do MP2 wynikały głównie z relaksacji orbitalnej i zmian energii orbitalnych. Dostarczyło to jasnej interpretacji fizycznej tego, jak proces samouzgodnienia w rozwiązywaniu równań KS dla funkcjonałów drugiego rzędu modyfikuje wyniki dla metod DFT wykorzystujących pośrednio lub bezpośrednio wyrażenie MP2.

Szerszy wniosek z [H3] jest taki, że OEP2-sc jest stabilnym i fizycznie poprawnym funkcjonałem *ab initio* DFT drugiego rzędu, ale nie jest rozwiązaniem uniwersalnym. Chociaż został on wyprowadzony z zasad pierwszych i zapewnia pełną realizację efektów korelacji drugiego rzędu w ramach KS/OEP, jego wyniki nie są systematycznie lepsze od wyników metod MP2 lub OO-MP2 w odniesieniu do wszystkich analizowanych właściwości. Podobnie jak inne metody drugiego rzędu, podejście to ograniczone jest strukturą leżącego u podstaw rozwinięcia perturbacyjnego. W szczególności może generować to praktyczne problemy w sytuacjach, w których występują małe przerwy energetyczne HOMO-LUMO, kwazidegeneracja lub pojawia się silna korelacja statyczna.

Dlatego też główny wniosek płynący z analizy funkcjonałów typu *ab initio* DFT przeprowadzonej w [H3] ma dwojaki charakter. Po pierwsze, samouzgodnione metody OEP drugiego rzędu stanowią rygorystyczny i cenny punkt odniesienia dla zrozumienia roli relaksacji orbitalnej oraz lokalnych potencjałów XC w zaawansowanych obliczeniach KS-DFT. Po drugie, nawet formalnie poprawne metody mogą nie przewyższać bardziej empirycznych przybliżeń w odniesieniu do wszystkich energii względnych, ponieważ te ostatnie często korzystają z silnego kompensowania błędów. Dlatego też rozpoznanie, kwantyfikacja i kontrolowanie tej równowagi błędów mają zasadnicze znaczenie dla racjonalnego opracowywania funkcjonałów XC nowej generacji.

IV.1.3. Fizycznie motywowane, formalne uzasadnienie konstrukcji funkcjonałów podwójnie hybrydowych

Ważną część mojego osiągnięcia naukowego dotyczy formalnego uzasadnienia konstrukcji przybliżeń typu DH oraz wyjaśnienia ich związku z rachunkiem zaburzeń GL. Temat ten został podjęty w publikacji [H5], w której opracowaliśmy uogólnioną teorię funkcjonałów typu DH z użyciem formalizmu AC i wyższych rzędów rachunku zaburzeń GL. Głównym celem tej pracy było pokazanie, że parametry występujące w funkcjonałach DH nie są jedynie empirycznymi współczynnikami, ale mogą być powiązane z dobrze zdefiniowaną strukturą perturbacyjną energii XC.

Funkcjonały typu DH należą do najbardziej dokładnych przybliżeń V szczebla [R42, R20, R43]. Ich standardowa postać łączy semilokalną wymianę i korelację z dokładną wymianą oraz perturbacyjnym członem korelacyjnym GL2

$$E_{xc}^{\text{DH}} = a_x E_x^{\text{EXX}} + (1 - a_x) E_x^{\text{DFA}} + a_c E_c^{\text{GL2}} + (1 - a_c) E_c^{\text{DFA}}, \quad (6)$$

gdzie E_x^{DFA} i E_c^{DFA} są odpowiednio wymiennymi i korelacyjnymi semilokalnymi DFA. W wielu praktycznych funkcjonałach DH parametry a_x i a_c uzyskuje się albo przez dopasowanie empiryczne [R44], albo poprzez narzucenie prostych relacji nieempirycznych [R43], takich jak $a_c = a_x^2$ [R45] lub $a_c = a_x^3$ [R22]. Chociaż relacje te często prowadzą do bardzo dokładnych funkcjonałów, ich fizyczne uzasadnienie nie zawsze jest przejrzyste i jednoznaczne.

W pracy [H5] podjęto ten problem poprzez analizę funkcjonałów typu DH w ramach formalizmu AC. W granicy słabego oddziaływania, $\lambda \rightarrow 0$, funkcja podcałkowa AC posiada następujące rozwinięcie perturbacyjne GL [R46]

$$W_{xc, \lambda \rightarrow 0}[\rho] = E_x^{\text{EXX}}[\rho] + 2\lambda E_c^{\text{GL2}}[\rho] + 3\lambda^2 E_c^{\text{GL3}}[\rho] + 4\lambda^3 E_c^{\text{GL4}}[\rho] + \dots \quad (7)$$

Rozwinięcie to pokazuje, że zwykły człon GL2 stosowany w standardowych funkcjonałach typu DH jest jedynie pierwszą poprawką poza dokładną wymianą. Wyższe rzędy, takie jak GL3 i GL4, również wnoszą wkład do dokładnej energii XC i zasadniczo powinny być uwzględnione w pełniejszej konstrukcji perturbacyjnej.

W pracy [H5] uogólniliśmy konstrukcję funkcjonałów DH, przybliżając funkcję podcałkową AC wielomianem m -tego stopnia, stosując metodologię zbliżoną do tej przedstawionej w [R47]. Doprowadziło to do zdefiniowania rodziny funkcjonałów m -tego stopnia typu DH, w których współczynniki w Równ. (6) są bezpośrednio powiązane z rzędem rachunku zaburzeń GL. W tym sformułowaniu parametry DH zyskują jasną interpretację fizyczną: określają one, jaka część rozwinięcia perturbacyjnego oddziaływań słabych jest zachowana oraz w jaki sposób ta informacja perturbacyjna jest powiązana z układem fizycznym o pełnym oddziaływaniu przy $\lambda = 1$.

Ogólną postać hybrydowego m -tego rzędu można zapisać schematycznie jako

$$E_{xc}^{m\text{H}} = \xi_1 E_x^{\text{EXX}} + \xi_2 E_c^{\text{GL2}} + \xi_3 E_c^{\text{GL3}} + \dots + \xi_m E_c^{\text{GL}m} + \xi_{m+1} E_x^{\text{DFA}} + \xi_{m+2} E_c^{\text{DFA}}, \quad (8)$$

gdzie współczynniki ξ_i wynikają z przyjętej postaci funkcji podcałkowanej AC. W ten sposób zaproponowany formalizm łączy parametry w funkcjonalach typu DH z rzędami rachunku zaburzeń GL. Standardowa postać funkcjonału DH zostaje odtworzona, gdy rozwinięcie perturbacyjne zostaje obcięte na poziomie GL2. Rozszerzenia wyższych rzędów, w tym wkłady GL3 i GL4, prowadzą w naturalny sposób do funkcjonałów potrójnie i poczwórn timer hybrydowych.

Jednym z istotnych wyników pracy [H5] było stwierdzenie, że kilka znanych wcześniej nieempirycznych funkcjonałów DH można odtworzyć jako szczególne przypadki tej bardziej ogólnej konstrukcji. Na przykład w ramach rodziny opartej o funkcjonał PBE rozważanej w artykule [H5], przypadek $m = 2$, odpowiada konstrukcji PBE-QIDH [R47], natomiast przypadek $m = 3$ pozwala odtworzyć funkcjonał typu PBE0-2 [R48] dając mu nowe fizyczne uzasadnienie. Wynik ten pokazuje, że funkcjonały tego typu nie są odosobnionymi bytami, lecz należą do szerszej hierarchii generowanej poprzez formalizm AC oraz rozwinięcie perturbacyjne GL.

Uogólniona konstrukcja pozwoliła nam również wprowadzić i przetestować przybliżenia typu DH wyższego rzędu, w tym rodzinę PBE-mIDH oraz rodzinę LRC- ω PBE-DH z tzw. rozdzielonym zasięgiem (ang. range-separated). W modelach parametr m kontroluje rząd podcałkowej funkcji AC, a zatem efektywną ilość dokładnej wymiany i korelacji GL2. Zwiększenie m zmienia równowagę między wkładami semilokalnymi a nielokalnymi, umożliwiając analizę tego, w jaki sposób formalna struktura teorii rachunku zaburzeń wpływa na praktyczną dokładność chemiczną.

Kluczowym elementem pracy [H5] była analiza wyrazów perturbacyjnych wyższego rzędu. Chociaż ostateczne funkcjonały stosowane w praktyce opierały się głównie na wyrażeniu GL2, zbadaliśmy również wpływ dodania składników typu MP3 i MP4 jako przybliżeń wyrazów GL wyższego rzędu. Wyniki wykazały, że uwzględnienie wyrazów wyższego rzędu zasadniczo poprawia energie całkowite, energie atomizacji oraz energie wiązania. Zostało to również niezależnie potwierdzone przez inną grupę teoretyczną [R49]. Potwierdziło to założenie, że pełniejsze rozwinięcie perturbacyjne może zmniejszyć ograniczenia standardowych funkcjonałów DH opartych na GL2.

Jednocześnie pokazaliśmy też, dlaczego funkcjonały hybrydowe wyższego rzędu nie są jeszcze stosowane w praktycznych obliczeniach. Koszt obliczenia wyrazów wyższych rzędów, GL3 i GL4, jest znacznie wyższy niż standardowy wkład pochodzący od GL2. Dlatego też, mimo że funkcje hybrydowe trzeciego i czwartego rzędu są formalnie atrakcyjne i mogą poprawiać wyniki, ich wysoki koszt ogranicza możliwość ich bezpośredniego zastosowania. Wniosek ten wyznacza także jasny kierunek przyszłych prac: należy poszukiwać przybliżonych sposobów uwzględnienia wkładów perturbacyjnych wyższych rzędów bez ponoszenia pełnych kosztów obliczeniowych związanych z pełnymi obliczeniami GL3 i GL4 [R13].

Formalne uzasadnienie opracowane w [H5] wzmocniło zatem koncepcyjne podstawy konstrukcji funkcjonałów typu DH. Wykazano, że znane funkcjonały DH można osadzić w

szerszej hierarchii przybliżeń opartych na AC oraz że ich parametry można powiązać z rzędami rachunku zaburzeń. Ponadto pokazano, że informacje z wyższych rzędów rachunków zaburzeń mogą poprawić jakość przewidywań funkcjonałów.

IV.14. Przybliżenia dla granicy silnego oddziaływania

Kolejny istotny aspekt moich osiągnięć naukowych dotyczy opracowania i oceny funkcjonałów ACM ze szczególnym uwzględnieniem opisu granicy silnego oddziaływania, ich wpływu na jakość wyników oraz możliwości przeprowadzania w pełni samouzgodnionych obliczeń metodą KS z wykorzystaniem tych funkcjonałów. Badania te zostały opisane głównie w publikacjach [H6, H7] i są również ściśle powiązane z wcześniejszą analizą potencjałów ACM w [C6] oraz późniejszą oceną konstrukcji semilokalnych AC w [C7], przeprowadzoną wspólnie z moimi współpracownikami.

Formalizm AC dostarcza jedną z najbardziej fizycznie przejrzystych dróg konstrukcji funkcjonałów XC. Dokładna funkcja podcałkowa $W_\lambda[\rho]$ nie jest znana, ale znane jest jej zachowanie w dwóch ważnych granicach: w granicy słabego oddziaływania danej przez Równ. (7) oraz w granicy silnego oddziaływania, $\lambda \rightarrow \infty$, gdzie funkcja podcałkowa ma postać asymptotyczną [R50, R16]

$$W_{\lambda \rightarrow \infty} = W_\infty + \frac{1}{\sqrt{\lambda}} W'_\infty + \dots, \quad (9)$$

gdzie W_∞ i W'_∞ są związane z granicą SCE. Główną ideą modeli ACM jest interpolacja między tymi dwoma granicami, a tym samym skonstruowanie funkcjonału zawierającego informacje zarówno z reżimu słabych, jak i silnych oddziaływań (patrz Równ. (1)).

Ponieważ formalizm SCE jest obliczeniowo bardzo wymagający, był on zazwyczaj przybliżany przez semilokalne modele silnego oddziaływania dla wielkości W_∞ i W'_∞ , takie jak model punktowego ładunku i kontinuum (ang. point-charge-plus-continuum - PC) [R30], który ma postać

$$W_\infty^{\text{PC}}[\rho] = \int d\mathbf{r} A \rho^{4/3}(\mathbf{r}) (1 + \mu_W s^2), \quad (10)$$

oraz

$$W'_\infty^{\text{PC}}[\rho] = \int d\mathbf{r} C \rho^{3/2}(\mathbf{r}) (1 + \mu_{W'} s^2), \quad (11)$$

gdzie $s = |\nabla \rho| / [2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}]$ to zredukowany gradient gęstości, $A = -9(4\pi/3)^{1/3}/10$, $C = \frac{1}{2}(3\pi)^{1/2}$, $\mu_w = -3^{1/3}(2\pi)^{2/3}/35 \approx -0.1403$, zaś $\mu_{w'} = -0.7222$ [R13, R16].

W oryginalnej metodzie ISI (ang. interaction strength interpolation) [R13], która była pierwszym przybliżeniem typu ACM, model PC dostarczał przybliżenia wyrażeń W_∞ i W'_∞ w postaci prostego rozwinięcia gradientowego. Dzięki temu metoda da się zastosować w praktyce, pozwalając uniknąć bezpośredniego obliczania wysoce nielokalnych funkcji SCE. Jednak analiza potencjałów ACM przeprowadzona w [C6] (patrz rys. 1 i 2 w [C6]) ujawniła istotną słabość tego podejścia. Chociaż model PC może dawać rozsądne wartości

energii przy obliczeniach dla zadanej funkcji referencyjnej, jego pochodna funkcjonalna jest nieprawidłowa (patrz załącznik B w [C6]). W szczególności potencjały PC są rozbieżne w asymptotycznym regionie gęstości, gdzie zredukowany gradient staje się duży. Jest to poważny problem, ponieważ rozbieżny potencjał uniemożliwia stabilną, fizycznie poprawną i samouzgodnioną implementację.

Bardziej stabilną alternatywę zaproponował Constantin w pracy [R51], oznaczoną jako zmodyfikowany PC (ang. modified PC). Model mPC został opracowany w celu wyeliminowania niefizycznych rozbieżności pochodnych funkcji PC w granicy dużych gradientów, szczególnie w ogonie gęstości (patrz Rys. 5 i 6 w [H6]) oraz w sytuacjach quasi-niskowymiarowych. Model mPC został zastosowany w funkcjonale ISI poprzez proste zastąpienie wyrażen PC ich odpowiednikami mPC, definiując w ten sposób metodę mISI (ang. modified ISI). W pracy [H6] metoda mISI została przetestowana pod kątem zastosowań do obliczeń w termochemii molekularnej, energii korelacyjnych, IP, oddziaływań niekowalencyjnych, modelu harmonium oraz pochodnych funkcjonalnych w granicy silnych oddziaływań z wykorzystaniem orbitali i energii orbitalnych OEPx. Wyniki wykazały, że mISI konsekwentnie przewyższa oryginalną metodę ISI w większości badanych testów. W szczególności mISI zmniejszyło przeszacowany wkład pochodzący z członu GL2, poprawiło energie atomizacji i oddziaływania oraz zapewniło lepsze wyniki w modelu harmonium, który jest użytecznym modelem do badania przejścia pomiędzy granicami słabej i silnej korelacji.

Model mPC nie rozwiązał jednak wszystkich problemów. Późniejsza analiza [C7] pokazała, że chociaż mPC poprawia zachowanie potencjału, nie odtwarza energii SCE z wystarczającą dokładnością w zwykłych układach trójwymiarowych (zob. tabele 1 i 2 w [C7]). W szczególności dokładność modelu mPC może opierać się na kompensacji błędów między członami W_{∞}^{mPC} a W'_{∞}^{mPC} . Kompensacja ta może sprawdzać się w przypadku wzoru ISI, w którym występują oba składniki, ale nie można jej przenieść na inne modele ACM, zwłaszcza na modele takie jak SPL [R15], które zależą wyłącznie od W_{∞} .

Dlatego też, jak wykazano w [H6] oraz [C7], modelu SCE nie należy oceniać wyłącznie na podstawie dokładności podawanych przez niego wartości energii. Równie ważna jest jego pochodna funkcjonalna. Model dla W_{∞} i W'_{∞} powinien zatem spełniać jednocześnie dwa wymagania: powinien odtwarzać dokładne energie SCE oraz generować potencjały o dobrych właściwościach, które można wykorzystać w obliczeniach samouzgodnionych.

Ta obserwacja doprowadziła do kolejnego etapu moich badań, przedstawionego w [H7]. Jego celem było skonstruowanie semilokalnego modelu SCE odpowiedniego do obliczeń samouzgodnionych, a jednocześnie dokładnego dla energii SCE. W tym celu wprowadziłem model harmonium PC (hPC). Model hPC został zaprojektowany jako regularizacja typu GGA rozwinięcia gradientowego PC z użyciem wzoru podobnego do PBE [R52]. Odtwarza on poprawnie model PC dla granicy wolno zmiennej gęstości, usuwa rozbieżności pochodnej funkcjonalnej dla dużych gradientów i jest dopasowany do dokładnych danych SCE dla

atomu harmonium. Model hPC ma postać

$$W_{\infty}^{\text{hPC}}[\rho] = \int d\mathbf{r} A \rho^{4/3}(\mathbf{r}) F_{\kappa_W, \mu_W}(s), \quad (12)$$

oraz

$$W_{\infty}'^{\text{hPC}}[\rho] = \int d\mathbf{r} C \rho^{3/2}(\mathbf{r}) F_{\kappa_{W'}, \mu_{W'}}(s). \quad (13)$$

gdzie

$$F_{\kappa, \mu}(s) = 1 + \frac{\mu s^2}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (14)$$

jest czynnikiem wzmocnienia zależnym od zredukowanego gradientu s . Parametry κ_W i $\kappa_{W'}$ zostały dobrane tak, aby W_{∞}^{hPC} i $W_{\infty}'^{\text{hPC}}$ odtwarzały dokładne wartości SCE dla modelu harmonium przy $\omega = 0.5$ [H7]. Układ ten wybrano, ponieważ ma prostą analityczną gęstość i poziom korelacji podobny do atomu helu. W ten sposób hPC nie był dopasowany do szerokiej molekularnej bazy danych, lecz ograniczony przez fizycznie sensowny, silnie skorelowany układ referencyjny.

Konstrukcja hPC pozwoliła na istotną poprawę względem mPC. W [H7] pokazano, że hPC odtwarza dokładne wartości SCE zarówno W_{∞} , jak i W_{∞}' znacznie lepiej niż mPC, a w wielu przypadkach także lepiej lub porównywalnie z oryginalnym modelem PC (zob. Rys. 2, tabele 1 i 2 w [H7] oraz tabele 1 i 2 w [C7]). Jednocześnie w przeciwieństwie do modelu PC, model hPC zapewnia dobrze zachowujące się pochodne funkcjonalne i dzięki temu może być wykorzystywany w obliczeniach samouzgodnionych (patrz Rys. 3 w [H7]). Był to kluczowy wynik: model hPC został zaprojektowany tak, aby zapewniać dokładność zarówno na poziomie energii, jak i potencjału.

Wykorzystując model hPC, w pracy [H7] wdrożyliśmy pierwszą w pełni samouzgodnioną metodę KS dla wybranych funkcjonałów ACM, w szczególności ISI i SPL. Badania przedstawione w [H7] wykazały, że samouzgodnione funkcjonały ACM z wykorzystaniem modelu hPC dają dobre wyniki zarówno w przypadku energii całkowitej, jak i gęstości elektronowej.

Ponadto porównanie hPC i mPC wyjaśniło również rolę kompensacji błędów w ACM (zob. tabelę 7 i Rys. S2 w [H7]). Model mPC może dawać rozsądne wyniki ISI, ponieważ błędy w W_{∞}^{mPC} i $W_{\infty}'^{\text{mPC}}$ kompensują się wzajemnie. Jednak kompensacja ta zależy od modelu i nie działa dla innych ACM, które używają tylko jednego z tych składników. Model hPC unika tego problemu, zapewniając dokładne przybliżenia osobno dla W_{∞} i W_{∞}' . Dzięki temu hPC jest bardziej uniwersalny i lepiej nadaje się do ogólnego rozwoju ACM.

Główny wniosek płynący z tej części badań jest taki, że opracowanie modeli ACM wymaga jednoczesnej kontroli trzech elementów: wkładu GL2 związanego z granicą słabego oddziaływania, składników granicy silnego oddziaływania, tj. W_{∞} i W_{∞}' , oraz odpowiadających im pochodnych funkcjonalnych. Pierwotny model PC okazał się użyteczny w opisie

energii, lecz problematyczny w odniesieniu do potencjałów. Model mPC poprawił zachowanie potencjałów, jednak wprowadzał niedokładności w energiach SCE i opierał się na kompensacji błędów. Model hPC zapewnił natomiast lepszą równowagę: zachował prostotę semilokalnej formy GGA, wykazywał poprawne zachowanie w procedurze samouzgodnionej oraz z dużą dokładnością odtwarzał dane dotyczące granicy silnego oddziaływania [R53] [C1, C2].

IV.1.5. Reprezentacja efektów korelacyjnych w funkcjonalach hybrydowych, podwójnie hybrydowych i ACM

Istotną część mojego osiągnięcia naukowego dotyczy analizy sposobu, w jaki efekty korelacyjne są reprezentowane w zaawansowanych funkcjonalach XC, nie tylko na poziomie energii, lecz także na poziomie potencjałów XC i potencjałów korelacyjnych. Ponieważ potencjał XC wchodzi bezpośrednio do równań KS, jego jakość ma bezpośredni wpływ na jakość orbitali KS, energie orbitalne, gęstość elektronową oraz inne wielkości związane z potencjałem XC, takich jak np. IP. Problem ten został przeanalizowany dla funkcjonalów hybrydowych w [H4], dla funkcjonalów DH w [H5] oraz dla ACM w [C6].

Dla IV i V szczebla przybliżeń w schemacie KS pełne wyrażenie na energię XC można zawsze zapisać jako

$$E_{xc}^{method}[\rho] = E_x^{EXX}[\rho] + E_c^{method}[\rho] \quad (15)$$

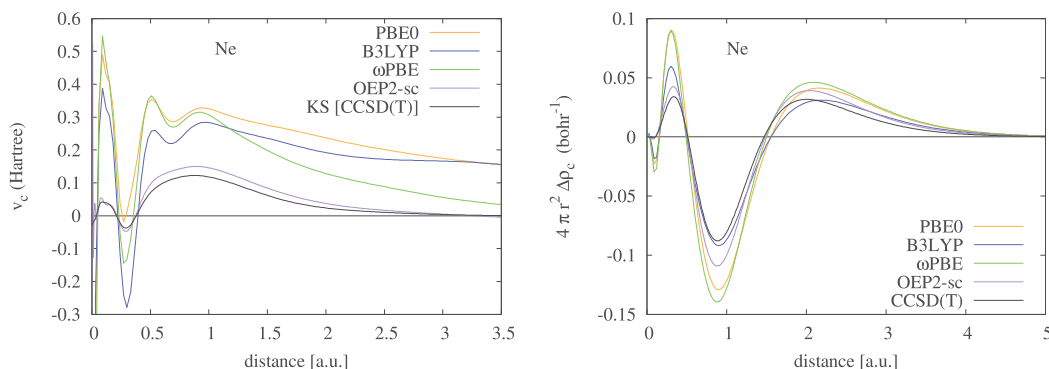
tj. sumę energii dokładnej wymiany oraz odpowiedniego funkcjonału energii korelacji $E_c^{method}[\rho]$, który można formalnie zdefiniować przez różnicę między pełną energią XC a energią dokładnej wymiany jako [H4, H5]

$$E_c^{method}[\rho] = E_{xc}^{method}[\rho] - E_x^{EXX}[\rho]. \quad (16)$$

Ze względu na jawną zależność orbitalną członu energii EXX (oraz GL2 w przypadku DH i ACM) odpowiadający im potencjał korelacyjny ($v_c(\mathbf{r}) = \delta E_c^{method}[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r})$) musi być obliczany z użyciem formalizmu OEP.

W [H4] badaliśmy reprezentację efektów korelacyjnych w funkcjonalach hybrydowych. W tym przypadku wygenerowaliśmy potencjały korelacyjne z w pełni samouzgodnionych hybrydowych obliczeń OEP. Jednym z głównych wniosków z [H4] jest to, że potencjały korelacyjne odpowiadające Równ. (16) generują bardzo fizyczne efektywne potencjały korelacyjne, jak przykładowo pokazano na Rys. 3 (lewy panel) dla atomu Ne. Można zauważyć, że

- potencjały korelacyjne B3LYP, PBE0 i ω PBE są bardzo fizyczne, pozostają w fazie z krzywymi referencyjnymi KS[CCSD(T)] i DFT *ab initio* OEP2-sc oraz posiadają zbliżony kształt. Zauważamy, że semilokalne potencjały korelacyjne E_c^{TPSS} , E_c^{PBE} , E_c^{LYP} i E_c^{VWN} bardzo słabo opisują tę cechę [C8][R54]. W konsekwencji, nawet jeśli semilokalna wymiana jest bardzo dokładna, jak E_x^{B88} [R55] i E_x^{PBE} [R52], nadal zawiera



Rys.3 Potencjały korelacyjne Ne (lewy panel) oraz gęstości korelacyjne (prawy panel) dla różnych metod. Dla porównania podano dane referencyjne OEP2-sc i KS[CCSD(T)] (otrzymane metodą odwrotną WY[R59]).

efekty korelacyjne, które są kluczowe dla opisanie poprawnego kształtu potencjału korelacyjnego.

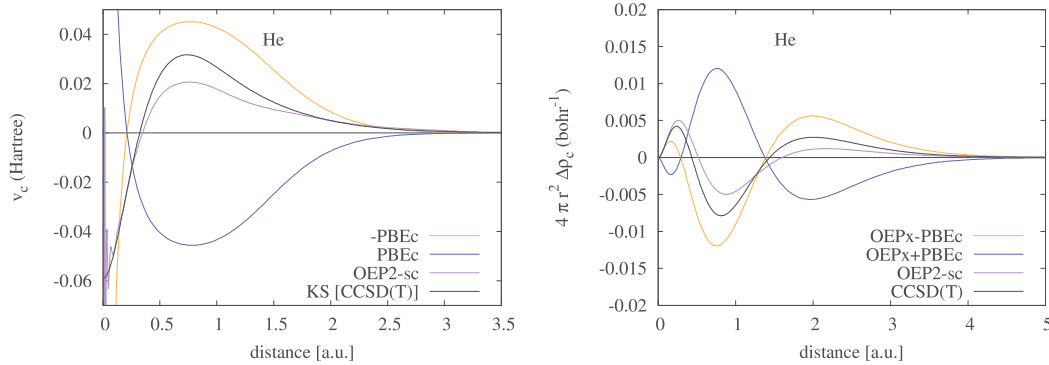
- W asymptotycznym regionie gęstości elektronowej dokładny potencjał wymiany zachowuje się jak $-1/r$, podczas gdy semilokalne potencjały wymiany zwykle zanikają znacznie szybciej (np. B88 [R55] i xPBE [R52] zachowują się odpowiednio jak $-1/r^2$ i e^{-r}). Prowadzi to do istotnych błędów w v_c w obszarze asymptotycznym (zob. Rys. 3), bezpośrednio wpływając na jakość energii jonizacji i energii stanów wzbudzonych. Dodatkowo Rys. 3 pokazuje, że w przypadku funkcjonału rozdzielonego zasięgiem ω PBE potencjał v_c zanika znacznie szybciej w ogonie, podobnie do referencyjnych potencjałów OEP2-sc i CCSD(T), co wyjaśnia znaczną poprawę względem standardowych XC funkcjonałów hybrydowych w obliczeniach wielu właściwości [R56, R57, R58].

Wynik ten pokazuje zatem, że analiza potencjałów korelacyjnych OEP powinna być traktowana jako silne kryterium przy konstrukcji nowych funkcjonałów hybrydowych, których parametry można dobierać tak, aby uzyskać optymalny potencjał korelacyjny.

Na Rys. 3 pokazujemy również (prawy panel) gęstości korelacyjne [C8, C9, C4]

$$\Delta\rho_c = \rho^{method} - \rho^{EXX} \quad (17)$$

otrzymane dla tych samych układów, zdefiniowane jako różnica między pełną gęstością uzyskaną daną metodą a gęstością dokładnej wymiany, co jest zgodne z definicją energii korelacji w Równ. (16). Można zauważyć, że wszystkie gęstości korelacyjne uzyskane z funkcjonałów hybrydowych są rozsądnie dokładne w całym zakresie, włącznie z obszarem ogona. W szczególności B3LYP nieznacznie przewyższa PBE0 i ω PBE dla tych układów, będąc znacznie bardziej podobny do wyników referencyjnych CCSD(T). Wskazuje to, że hybrydowe przybliżenia mogą dostarczać bardzo dokładnych gęstości. Podobne obserwacje



Rys.4 Potencjały korelacyjne He (lewy panel) oraz gęstości korelacyjne (prawy panel) dla różnych metod. Dla porównania podano dane referencyjne OEP2-sc i KS[CCSD(T)] (otrzymane metodą odwrotną WY[R59]) .

zostały również przedstawione w [R60]. Ponadto wnioski z [H4] stały się podstawą znacznie szerszych badań całej rodziny hybrydowych przybliżeń w [C10], które dostarczyły znacznie pełniejszego zrozumienia jakości potencjałów XC i korelacyjnych, gęstości oraz efektu kompensacji błędów w tej klasie funkcjonałów.

Analiza ta wyjaśniła również mechanizm kompensacji błędów w funkcjonałach semilokalnych. W wielu z tych przybliżeń części wymienne i korelacyjne są osobno niedoskonałe, ale ich suma daje rozsądne energie XC [H4]. Jednak gdy semilokalna korelacja jest łączona z dokładną wymianą, kompensacja ta nie jest już taka sama. Zauważamy, że zgodność między semilokalnymi funkcjonałami korelacyjnymi a dokładną wymianą jest jednym z najtrudniejszych wyzwań w DFT [R39, R38, R61, R62, R63]. W tym świetle drugim interesującym wynikiem [H4] jest próba konstrukcji prostej korelacji kompatybilnej z dokładną wymianą, opartej na prostej obserwacji empirycznej. W kilku pracach [R51, R64, R65] zaobserwowano, że potencjał v_c^{PBE} jest przesunięty fazowo w porównaniu z dokładnym potencjałem korelacyjnym. Z drugiej strony $-v_c^{PBE}$ wykazuje podobne cechy jak pokazano na Rys. 3. Zostało to przedstawione dla atomu He i potencjału korelacyjnego PBE w lewym panelu Rys. 4. W [H4] połączyliśmy v_x^{OEPx} z modelem $v_c^{GGA-OEPx}$ zdefiniowanym jako

$$v_c^{GGA-OEPx} = -v_c^{GGA} \quad (18)$$

wybierając PBE i ACSC [R51] jako potencjały GGA. Zauważamy, że potencjał korelacyjny GGA-OEPx z Równ. (18) nie jest pochodną funkcjonalną żadnego poprawnie zdefiniowanego funkcjonału energii korelacji. Ponadto można zauważyć, że $-v_c^{PBE}$ przedstawiony na Rys. 4 bardzo dobrze odtwarza cechy referencyjnych potencjałów korelacyjnych (KS[CCSD(T)] i OEP2-sc), z wyjątkiem rozbiegania się w okolicach jądra atomowego. Niemniej jednak w porównaniu z zachowaniem funkcjonałów hybrydowych z Rys. 3, obserwujemy mniej wyraźny opis oscylacji kwantowych, ale znacznie lepsze zachowanie w obszarze ogona gęstości (zanik jest podobny do potencjału hybrydowego ω PBE). Cechy te

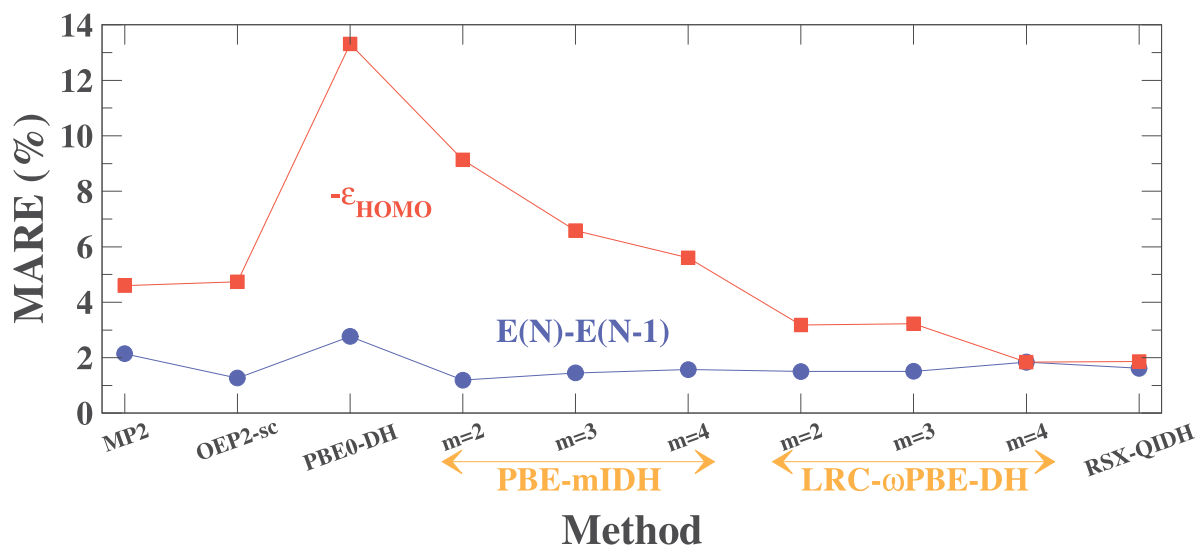
mają bezpośredni wpływ na jakość energii HOMO, LUMO oraz przerwy HOMO-LUMO (zob. tabela 1 w [H4]), które są niemal zgodne z wynikami metody OEP2-sc. Ponadto gęstości korelacyjne (zob. prawy panel na Rys. 4 oraz Rys. 4 w [H4]) otrzymane z samouzgodnionej metody OEPx połączonej z potencjałem korelacyjnym $v_c^{GGA-OEPx}$ (oznaczonej jako OEPx-PBEc) dają właściwe kształty z wyjątkiem obszaru przy jądrze, podczas gdy wariant OEPx+PBEc zawodzi tutaj znacząco. Wskazuje to, że model potencjału korelacyjnego dany przez Równ. (18) zapewnia rozsądny opis efektu korelacji, podobny do funkcjonałów hybrydowych DFA.

Wynik ten ma istotne znaczenie dla opracowywania funkcjonałów wyższego rzędu. Potencjały typu hybrydowego są powszechnie stosowane do generowania orbitali referencyjnych dla obliczeń metodą DH. Gdyby potencjały te były jakościowo błędne, energia korelacji drugiego rzędu, obliczona dla odpowiednich orbitali i energii orbitalnych, również byłaby niewiarygodna. W związku z tym analiza przedstawiona w [H4] wykazała, że dokładność funkcjonałów hybrydowych i DH wiąże się nie tylko z wyrażeniem energii, ale również z jakością leżącego u ich podstaw potencjału efektywnego oraz gęstości.

W [H5] tę samą filozofię rozszerzono na funkcjonały typu DH. W tej pracy funkcjonały DH analizowano w kontekście ich formalnej konstrukcji z poziomu AC i rachunku zaburzeń GL. Jednak ważna część analizy dotyczyła również potencjałów korelacyjnych i gęstości korelacyjnych generowanych przez te funkcjonały.

W [H5] potencjały korelacyjne wybranych funkcjonałów DH uzyskano w jedno-krokowej procedurze w post-SCF [R66]. Orbitale, energie orbitalne oraz gęstości elektronowe pochodziły z obliczeń GKS, a równania OEP rozwiązywano dla tych ustalonych wielkości. Obliczone potencjały nie były więc w pełni samouzgodnionymi potencjałami DH, lecz raczej diagnostycznymi potencjałami jednoetapowymi. Procedura ta umożliwiła analizę głównych cech pochodnej funkcjonalnej i ocenę, czy orbitale i gęstości GKS generowane przez dany funkcjonal DH są fizycznie sensowne. Zauważamy, że podobne podejście było już z powodzeniem stosowane w kilku badaniach [R66, R67] [C11] do analizy najistotniejszych cech pochodnych funkcjonalnych. W tej samej pracy analizowano również gęstości korelacyjne, zdefiniowane jako różnica między gęstością otrzymaną daną metodą a gęstością otrzymaną z obliczeń na poziomie wymiennym Równ. (17) [R68, R69] [C8, C9]. Wielkość ta określa, w jakim stopniu metoda z wbudowaną korelacją modyfikuje gęstość otrzymaną na poziomie tylko wymiany, a tym samym stanowi kolejny wskaźnik jakości efektów korelacji. Jak wiadomo, dla funkcjonałów DH równania GKS są rozwiązywane z pominięciem wkładu v_c^{MP2} . Oznacza to, że samouzgodniona gęstość GKS nie uwzględnia relaksacji orbitalnej wywołanej brakującym członem korelacyjnym. Jednak, używając uzbieżnionych orbitali GKS możemy uwzględnić brakujący wkład opisujący ten efekt. Przeskalowana część MP2 [C12] może być uzyskana w sposób post-SCF ze zrelaksowanych macierzy gęstości MP2 [R70, R71, R72] skonstruowanych z użyciem podejścia lagranżowskiego [R73, R74, R75].

Analiza w [H5] pokazała, że zachowanie potencjałów korelacyjnych DH jest silnie zwią-



Rys.5 Średni bezwzględny błąd procentowy (ang. mean absolute relative error - MARE) dla potencjałów jonizacyjnych dla atomów i molekuł obliczony względem danych CCSD(T) dla różnych metod. W przypadku DH energie HOMO obliczono jak w [H1-H3], gdzie korekta drugiego rzędu do energii własnej [R76] jest obliczana w sposób post-SCF na orbitalach GKS DH. Pełne wyniki i układy opisano w [H5].

zane z jakością orbitali i gęstości stanu referencyjnego. Dla badanego przypadku zauważamy, że im większy udział dokładnej wymiany, tym lepsze potencjały i gęstości korelacyjne (zob. Rys. 4-7 w [H5]). Pokazaliśmy, że funkcjonały z gorszymi potencjałami korelacyjnymi wykazywały również gorsze IP obliczone z energii HOMO. Przedstawiono to na Rys. 5. Można zauważyć, że większy wkład dokładnej wymiany prowadzi do znacznie bliższej zgodności między IP obliczanymi obiema metodami. Dlatego też jakość IP obliczona z energii HOMO jest bezpośrednio związana z jakością potencjału XC, co zostało także niedawno potwierdzone w innym badaniu [C10]. Funkcjonały DH, które dawały mniej fizyczne potencjały korelacyjne, prowadziły również do większych błędów, gdy IP szacowano z energii orbitalnych. Natomiast poprawa równowagi między dokładną wymianą a członem drugiego rzędu, zwłaszcza w przybliżeniach DH typu range-separated, przyczyniła się do poprawy jakości przewidywań opartych na energii orbitalnej.

Wyniki te dowiodły, że DFA typu DH nie powinny być oceniane wyłącznie na zbiorach termochemicznych [R77, R78]. Energie względne mogą być dokładne dzięki korzystnej kompensacji błędów. Potencjał korelacyjny i gęstość korelacyjna dostarczają bardziej czułego testu. Ujawniają, czy referencyjne orbitale i energie orbitalne wykorzystane w członie perturbacyjnym są fizycznie sensowne oraz czy funkcjonał ma zrównoważoną reprezentację efektów korelacyjnych. Analiza ta miała zatem kluczowe znaczenie dla zrozumienia źródeł błędów w DH i dla opracowania bardziej fizycznie motywowanych przybliżeń V szczebla.

Powiązana analizę przeprowadzono dla przybliżeń typu ACM w [C6]. Dla ACM energia

XC jest otrzymywana przez Równ. (4). W zwartej notacji funkcjonał można zapisać jako

$$E_{xc}^{\text{ACM}} = f^{\text{ACM}}(E_x^{\text{EXX}}, E_c^{\text{GL2}}, W_\infty, W'_\infty). \quad (19)$$

Odpowiadający mu potencjał XC ma ogólną postać

$$v_{xc}^{\text{ACM}}(\mathbf{r}) = D_x^{\text{ACM}} v_x^{\text{EXX}}(\mathbf{r}) + D_c^{\text{ACM}} v_c^{\text{GL2}}(\mathbf{r}) + D_\infty^{\text{ACM}} \frac{\delta W_\infty}{\delta \rho(\mathbf{r})} + D_{\infty'}^{\text{ACM}} \frac{\delta W'_\infty}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (20)$$

gdzie współczynniki D_i^{ACM} są pochodnymi wyrażenia na energię ACM względem jego składników. Równanie to jawnie pokazuje, że potencjały ACM zawierają wkłady OEP dla granicy słabego oddziaływania, pochodzące od dokładnej wymiany i korelacji GL2 z pochodnymi składników silnego oddziaływania.

W [C6] potencjały ACM obliczono również w jednokrokowej procedurze OEP [R66] na wielkościach referencyjnych pochodzących z obliczeń na poziomie OEPx. Następnie zostały wygenerowane potencjały XC kilku funkcjonałów ACM z odpowiadających im pochodnych funkcjonalnych. Obliczenia post-SCF nie dostarczyły w pełni samouzgonionych gęstości ACM, ale pozwoliły ocenić, czy potencjały wygenerowane przez te funkcje wykazują prawidłowe cechy fizyczne.

Głównym wynikiem pracy [C6] było stwierdzenie, że modele ACM generują potencjały korelacyjne o fizycznie istotnym zachowaniu. Potencjały te przypominają przeskalowane potencjały GL2 i zawierają większość ważnych cech obecnych w dokładnych danych referencyjnych z CCSD(T) i kwantowego Monte Carlo, jak również w najnowocześniejszych potencjałach *ab initio* DFT. Jednocześnie interpolacja ACM redukuje przeszacowanie charakterystyczne dla standardowego potencjału korelacyjnego GL2. Jest to ważne odkrycie, ponieważ potencjał GL2 jest często zbyt duży, szczególnie w obszarach walencyjnych i asymptotycznych, i może prowadzić do niestabilności numerycznych lub nadmiernych efektów korelacyjnych [R9, R8, R10, R11, R12] [C4, C5]. Konstrukcja ACM renormalizuje ten wkład przez krzywiznę całkowanej funkcji AC.

Analiza w [C6] wyjaśniła również rolę składników silnego oddziaływania. Model PC używany do przybliżenia W_∞ i W'_∞ może dostarczać rozsądnych wkładów energetycznych w ważnych obszarach przestrzeni, ale jego pochodna funkcjonalna może rozbiegać się w ogonie gęstości. Oznacza to, że model może być akceptowalny na poziomie energii, lecz problematyczny na poziomie potencjału. Obserwacja ta stała się jedną z motywacji do rozwoju zmodyfikowanych modeli SCE, w tym konstrukcji mPC i hPC, zaprojektowanych w celu poprawy zarówno energetyki, jak i pochodnych funkcjonalnych (zob. Sekcja IV.1.4 po więcej szczegółów).

Łącznie badania potencjałów korelacyjnych funkcjonałów hybrydowych, DH i ACM doprowadziły do spójnych wniosków. W funkcjonałach hybrydowych fizycznie sensowne efektywne potencjały korelacyjne powstają z subtelnej kompensacji między semilokalnymi składnikami XC i dokładną wymianą. W DH jakość potencjału korelacyjnego jest silnie

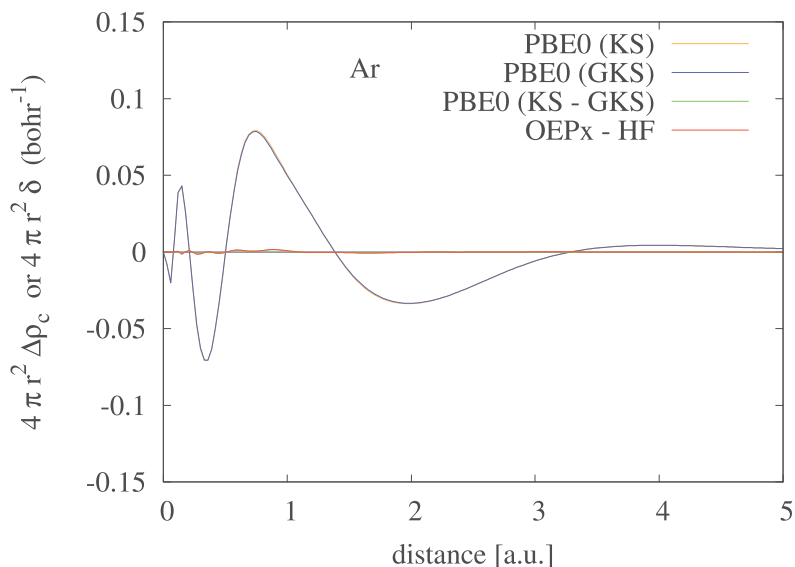
zależna od orbitali referencyjnych GKS i od równowagi między semilokalną korelacją a członami perturbacyjnymi typu GL2. W ACM interpolacja AC renormalizuje nadmierny wkład GL2 i wprowadza informację o silnym oddziaływaniu, prowadząc do potencjałów korelacyjnych bliższych danym referencyjnym.

Główny wniosek z tej części mojej pracy jest taki, że badanie potencjałów i gęstości jest nieodzowne dla zrozumienia zaawansowanych aproksymacji XC. Same testy energetyczne mogą ukrywać źródła błędów, ponieważ różne wkłady mogą się kompensować. Potencjały korelacyjne i gęstości korelacyjne ujawniają, czy kompensacja ta jest fizycznie sensowna, czy przypadkowa. Wskazują także, które składniki funkcjonału powinny być zmodyfikowane: semilokalna część korelacyjna, wkład dokładnej wymiany, wkład członu perturbacyjnego GL2, referencyjne orbitale i energie orbitalne lub składniki silnego oddziaływania AC. W ten sposób analiza potencjałów korelacyjnych dostarcza praktycznej drogi konstrukcji nowych, fizycznie motywowanych aproksymacji, które są dokładne nie tylko dla energii, lecz także dla gęstości, energii orbitalnych i właściwości czułych na poprawność i jakość potencjału XC.

IV.1.6. Wpływ samouzgodnienia na zachowanie funkcjonałów

Kolejna ważna część mojego osiągnięcia naukowego dotyczy roli samouzgodnienia w zaawansowanych DFA zależnych od orbitali i energii orbitalnych. Problem ten pojawia się naturalnie we wszystkich funkcjonałach omawianych powyżej. W metodach *ab initio* DFT drugiego rzędu, funkcjonałach DH i ACM energia zależy jawnie od orbitali i energii orbitalnych. Dlatego wynik końcowy zależy nie tylko od analitycznej postaci funkcjonału, lecz także od potencjału użytego do wygenerowania wartości referencyjnych. Sprawia to, że porównanie realizacji niesamouzgodnionych, GKS oraz pełnych KS/OEP jest niezbędne do zrozumienia rzeczywistej jakości i ograniczeń tych aproksymacji.

Użyteczny punkt wyjścia stanowi porównanie metod MP2, OO-MP2 i OEP2-sc omówione w [H3]. Z perspektywy optymalizacji orbitali te trzy metody tworzą naturalną hierarchię. Standardową metodę MP2 można traktować jako niesamouzgodnioną metodę drugiego rzędu, tj. energię korelacji oblicza się z użyciem orbitali i energii orbitalnych generowanych przez referencję HF, gdzie sam człon korelacyjny MP2 nie wpływa na orbitale. Z kolei w metodzie OO-MP2 wprowadza się samouzgodnienie poprzez nielokalną procedurę OO, w której końcowa energia korelacji OO-MP2 jest obliczana z użyciem zoptymalizowanych orbitali oraz energii orbitalnych HF [R79, R41]. OEP2-sc natomiast realizuje analogiczną relaksację drugiego rzędu w prawdziwym schemacie KS, gdzie odpowiedź orbitalna jest generowana przez lokalny multiplikatywny potencjał XC. Końcowe wyrażenie na energię korelacji typu MP2 jest obliczane z wykorzystaniem orbitali i energii orbitalnych otrzymanych w cyklu SCF. Porównanie to pokazało, że samouzgodnienia nie należy rozumieć jedynie jako numeryczne doprecyzowanie danego przybliżenia. Zmienia ono fizyczne zna-



Rys.6 Gęstości korelacyjne atomu Ar otrzymane w schemacie GKS ($\Delta\rho_c^{GKS} = \rho^{PBE0} - \rho^{HF}$) i czystym schemacie KS ($\Delta\rho_c^{KS} = \rho^{PBE0} - \rho^{EXX}$) z użyciem funkcjonału hybrydowego PBE0. Dodatkowo przedstawiono różnice $\delta^{PBE0}(r) = \Delta\rho_c^{KS} - \Delta\rho_c^{GKS}$ i $\delta(r) = \Delta\rho^{OEPx} - \Delta\rho^{HF}$.

czenie metody. W MP2 relaksacja orbitali jest nieobecna na poziomie drugiego rzędu. W OO-MP2 relaksacja jest uwzględniona przez nielokalny operator efektywny [R41, R80]. Natomiast w OEP2-sc relaksacja jest wykonywana w obecności pełnego lokalnego potencjału XC otrzymanego metodą OEP. Wyniki [H3] pokazały, że OEP2-sc jest konkurencyjna względem metody OO-MP2 i może poprawiać właściwości czułe na relaksację orbitalną, takie jak IP otrzymywane z energii HOMO. Jednocześnie nie przewyższa systematycznie MP2 ani OO-MP2 dla wszystkich energii względnych. Pokazuje to, że samouzgodnienie może poprawiać fizyczną spójność metody, niekoniecznie poprawiając wszystkie testowane wielkości, zwłaszcza gdy te silnie zależą od kompensacji błędów [R81].

Rola lokalnego potencjału jest widoczna również na poziomie funkcjonałów hybrydowych. Jak omówiono w poprzedniej sekcji, w [H4] funkcjonały hybrydowe analizowano nie tylko jako przybliżenia energetyczne, lecz także jako generatory efektywnych potencjałów korelacyjnych i gęstości. Jak wiadomo, pełna realizacja KS, w przeciwieństwie do GKS, wymaga zastąpienia nielokalnego operatora HF lokalnym potencjałem wymiany OEP. Dla typowych energii stanu podstawowego układów słabo skorelowanych różnica między tymi dwiema realizacjami jest często niewielka [R82], co widać również na Rys. 6, gdzie porównujemy skorelowane gęstości otrzymane z realizacji GKS i czystej KS funkcjonału hybrydowego PBE0 dla atomu Ar [H4]. Gęstości generowane przez oba schematy zgadzają się w granicach szumu numerycznego. Biorąc pod uwagę, że funkcjonały hybrydowe generują również bardzo dokładne potencjały korelacyjne (zob. Sekcja IV.1.5), rzuca to

światło na przyczynę dużej dokładności funkcjonałów hybrydowych GKS w praktycznych obliczeniach. Wynik ten ma ważną konsekwencję dla samouzgodnienia w przybliżeniach wyższych szczebli: potencjały hybrydowe mogą służyć jako dobre potencjały odniesienia dla obliczeń DH, ponieważ już zapewniają zrównoważoną reprezentację efektów wymiany i korelacji. Na poziomie hybrydowym samouzgodnienie przede wszystkim potwierdza więc jakość potencjału XC, natomiast na poziomie DH i ACM służy również jako narzędzie diagnostyczne do oceny, czy brakująca odpowiedź orbitalna ze względu na człon GL2 jest istotna.

Samouzgodniona realizacja funkcjonałów typu DH była badana w [H1] i [H2]. Te dwie prace należy rozpatrywać łącznie, ponieważ dotyczą tego samego pytania koncepcyjnego w dwóch powiązanych schematach. W [H1] opracowano samouzgodnioną realizację OEP konwencjonalnego funkcjonału DH. W standardowych obliczeniach DH orbitale otrzymuje się z hybrydowej referencji GKS generowanej przez potencjał

$$v_{xc}^{\text{GKS-DH}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = a_x v_x^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + (1 - a_x) v_x^{\text{DFA}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + (1 - a_c) v_c^{\text{DFA}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') , \quad (21)$$

zaś wkład korelacyjny typu MP2 dodaje się dopiero w obliczeniach post-SCF. Dlatego też perturbacyjny człon korelacyjny wnosi wkład do końcowej energii, ale nie do potencjału generującego orbitale. W sformułowaniu OEP-DH orbitale są natomiast optymalizowane w obecności lokalnego potencjału odpowiadającym pełnemu wyrażeniu na energię DH, obejmującemu wkład korelacyjny drugiego rzędu

$$v_{xc}^{\text{OEP-DH}}(\mathbf{r}) = a_x v_x^{\text{EXX}}(\mathbf{r}) + (1 - a_x) v_x^{\text{DFA}}(\mathbf{r}) + (1 - a_c) v_c^{\text{DFA}}(\mathbf{r}) + a_c v_c^{\text{GL2}}(\mathbf{r}) . \quad (22)$$

W pracy [H2] tę samą koncepcję rozszerzono na przypadek funkcjonałów DH typu range-separated. Standardowa metoda RSH+MP2 wykorzystuje orbitale GKS pochodzące z hybrydowego modelu referencyjnego typu range-separated oraz dodaje energię korelacji dalekiego zasięgu MP2 w ramach procedury post-SCF. W sformułowaniu RS-OEP2 opracowanym w pracy [H2] zarówno wkład dokładnej wymiany dalekiego zasięgu, jak i wkład korelacji drugiego rzędu dalekiego zasięgu są uwzględniane w lokalnym potencjale OEP. W ten sposób prace [H1] i [H2] dostarczyły dwóch uzupełniających się, samouzgodnionych realizacji KS metod typu DH: jedną dla konwencjonalnych globalnych funkcji DH oraz drugą dla funkcji typu range-separated DH.

Porównanie między standardową odmianą GKS (post-SCF) a pełną odmianą OEP doprowadziło do ważnego wniosku. Dla słabo skorelowanych układów zamkniętopowłokowych badanych w [H1] i [H2] pełne samouzgodnienie OEP miało jedynie umiarkowany wpływ na energie całkowite i różnice energii stanu podstawowego. Oznacza to, że dla tych układów orbitale generowane na poziomie GKS są już wystarczająco dobre do obliczania perturbacyjnego członu korelacyjnego drugiego rzędu. W tym sensie praktyczny sukces konwencjonalnych funkcjonałów DH można częściowo zracjonalizować: brak odpowiedzi orbitali na wyraz korelacji drugiego rzędu nie zawsze jest dominującym źródłem błędu.

Jednocześnie [H1] i [H2] pokazały, że rola samouzgodnienia staje się znacznie ważniejsza przy analizie wielkości bezpośrednio związanych z lokalnym potencjałem KS. Pełne realizacje OEP-DH i RS-OEP2 generują lokalne potencjały XC i skorelowane gęstości, które nie są dostępne w standardowych obliczeniach post-SCF dla DH. Pozwala to zbadać, czy perturbacyjny człon korelacyjny prowadzi do fizycznie sensownego potencjału oraz czy odpowiadająca mu odpowiedź gęstości jest realistyczna. W [H1, H2] implementacje OEP DH poprawiły interpretację wirtualnych energii orbitalnych i EA. Ponadto wyniki pokazują, że pełna realizacja KS jest szczególnie ważna, gdy wychodzi się poza energie całkowite i rozważa się IP, EA, energie LUMO oraz gęstości elektronowe. Ważna wniosek z badań opisanych w [H1] i [H2] jest więc taki, że samouzgodnienie pełni dwie różne role. Pierwsza jest praktyczna, tj. może poprawiać wybrane właściwości przez umożliwienie orbitalom i gęstości relaksacji w odpowiedzi na pełny funkcjonal zależny od orbitali. Druga jest diagnostyczna, czyli ujawnia, czy pochodna funkcjonalna danego przybliżenia jest fizycznie sensowna. Funkcjonał może dawać dokładne energie atomizacji lub reakcji dzięki kompensacji błędów, podczas gdy jego potencjał i gęstość nadal mogą być słabej jakości [H5]. Odwrotnie, implementacja samouzgodniona może ujawnić problemy ukryte w obliczeniach post-SCF. Dlatego samouzgodnione obliczenia OEP są niezbędne do zrozumienia błędów we współczesnych DFA, nawet jeśli nie zawsze są konieczne do uzyskania dobrych energii testowych.

Najbardziej wymagający przypadek w przeprowadzonej analizie stanowią funkcjonały ACM. W standardowych zastosowaniach ACM zwykle oblicza się w procedurze post-SCF, używając orbitali i gęstości generowanych przez inne przybliżenie, często dokładną wymianę OEP (OEPx) lub referencję hybrydową [H6] [R32, R53]. Taka procedura jest prostsza obliczeniowo, ale nie odpowiada na pytanie, jak ACM zachowują się jako rzeczywiste funkcjonały KS. W szczególności nie testuje, czy pochodne funkcjonalne składników słabego i silnego oddziaływania mogą dawać stabilne, fizycznie sensowne gęstości samouzgodnione.

Problem ten został podjęty w [H7], gdzie opracowano pełną samouzgodnioną implementację KS wybranych funkcjonałów ACM. Było to możliwe dzięki wstępnym badaniom opisanym w [C6] i [H6] oraz rozwojowi ulepszonych modeli hPC dla granicy silnego oddziaływania, omówionego powyżej. W samouzgodnionym sformułowaniu ACM lokalny potencjał XC zawiera wkłady OEP od dokładnej wymiany i korelacji GL2, razem z semilokanymi pochodnymi W_∞ i W'_∞ (zob. Równ. (20)). Struktura ta sprawia, że potencjał ACM jest bardziej złożony niż potencjały funkcjonałów hybrydowych lub standardowych DH. Czyni również jakość modelu silnego oddziaływania kluczową. Nawet jeśli wyrażenie na energię AC jest dobrze uzasadnione, niefizyczna pochodna funkcjonalna W_∞ lub W'_∞ może zdestabilizować obliczenia SCF lub wygenerować niepoprawną gęstość.

Wyniki [H7] pokazały, że pełne samouzgodnione obliczenia ACM są wykonalne i mogą dawać sensowne energie oraz gęstości. Dla słabo skorelowanych układów molekularnych wpływ samouzgodnienia był umiarkowany, podobnie jak w metodach typu DH w [H1] i

[H2]. Wskazuje to, że w tym reżimie obliczenia ACM w ramach procedury post-SCF na orbitalach EXX mogą już uchwycić znaczną część istotnej fizyki. Podobne wnioski wyciągnięto w [C2]. Jednak dla modelowych, silnie skorelowanych układów, takich jak atom harmonium i rozciągnięta cząsteczka H_2 , rola samouzgodnienia staje się znacznie bardziej wyraźna. W takich przypadkach gęstość otrzymana z odniesienia EXX jest niewystarczająca, a samouzgodniony potencjał ACM może zmienić ją w fizycznie istotny sposób.

Obserwacja ta jest podstawowa dla zrozumienia przyszłej roli ACM. Ich główną rolą jest opis sytuacji, w których standardowe metody perturbacyjne zawodzą, zwłaszcza gdy przerwa HOMO-LUMO staje się mała i istotna staje się korelacja statyczna. Dlatego obliczenia typu post-SCF mogą nie być wystarczające. Samouzgodniona implementacja ACM z [H7] pokazała, że gdy składniki silnego oddziaływania są właściwie zregularizowane, ACM można sformułować jako rzeczywiste funkcjonały KS, które mogą reagować na zmiany gęstości.

Łącznie prace [H1-H4, H7] pokazują, że rola samouzgodnienia jest subtelna i zależna od metody. Na poziomie funkcyjałów hybrydowych różnica między realizacjami GKS i KS/OEP jest zwykle niewielka dla energii stanu podstawowego, ale lokalne potencjały dostarczają ważnych informacji fizycznych. Na poziomie funkcyjałów DH pełne samouzgodnienie OEP często ma ograniczony wpływ na zwykłe różnice energii stanu podstawowego, ale jest niezbędne do analizy potencjałów XC, skorelowanych gęstości, EA i wirtualnych energii orbitalnych. Na poziomie funkcyjałów *ab initio* drugiego rzędu samouzgodnienie odróżnia MP2, OO-MP2 i OEP2-sc oraz wyjaśnia rolę lokalnej i nielokalnej relaksacji orbitalnej. Wreszcie, na poziomie ACM samouzgodnienie jest konieczne do sprawdzenia, czy interpolacja między granicami słabego i silnego oddziaływania może działać jako rzeczywisty funkcyjał KS, zwłaszcza w reżimach silnie skorelowanych.

Główny wniosek z tej części mojej pracy jest taki, że samouzgodnienie nie jest tylko szczegółem technicznym i implementacyjnym analizowanych klas funkcyjałów zależnych od orbitali. Samouzgodnienie jest narzędziem niezbędnym do zrozumienia fizycznej treści zaawansowanych DFA. Pokazuje, kiedy orbitale referencyjne są wystarczająco dokładne, kiedy uzasadnione są obliczenia post-SCF oraz kiedy pochodna funkcyjalna musi zostać uwzględniona w potencjale. Ujawnia także, czy dokładność funkcyjału zależy od postaci analitycznej, czy opiera się na dokładności funkcji referencyjnej i przypadkowej kompensacji błędów. Dlatego samouzgodnione implementacje są niezbędne dla racjonalnego rozwoju funkcyjałów nowej generacji zależnych od orbitali i energii orbitalnych, nawet gdy ich natychmiastowy wpływ na standardowe testy energetyczne jest umiarkowany.

IV.1.7 Bilans błędów w funkcyjałach drugiego rzędu

Ostatnia część mojego osiągnięcia naukowego dotyczy systematycznej analizy bilansu błędów w funkcyjałach opartych na wyrażeniach korelacyjnych drugiego rzędu. Temat ten

został podjęty w publikacji [H8], w której badaliśmy wewnętrzne ograniczenia aproksymacji funkcjonałów gęstości opartych na GL2 oraz referencyjnych orbitali i energii orbitalnych użytych do ich obliczania. Pracę tę można traktować jako syntezę kilku wcześniejszych kierunków badawczych opisanych powyżej: funkcjonałów DFT *ab initio*, funkcjonałów DH, ACM, samouzgodnienia oraz roli potencjałów XC.

Motywacją do tego badania była obserwacja, że wiele zaawansowanych funkcjonałów V szerebla zawiera perturbacyjny człon korelacyjny drugiego rzędu typu MP2. Dotyczy to funkcjonałów *ab initio* OEP-GL2, OEP2-sc, DH oraz ACM, takich jak ISI i SPL. Chociaż funkcjonały te często znacząco poprawiają wyniki względem semilokalnych przybliżeń, ich dokładność nie jest określona wyłącznie przez analityczną postać funkcjonału. Zależy również od orbitali i energii orbitalnych użytych do obliczenia całkowitego wyrażenia energetycznego. Dlatego dobry wynik może wynikać z nie tylko z dokładnej postaci funkcjonału, ale może także pochodzić z przypadkowego znoszenia się różnych typów błędów.

Centralnym celem [H8] było skonstruowanie metodologii pozwalającej rozdzielić te różne źródła błędów. Punktem wyjścia była analiza tzw. "density-corrected" DFT wprowadzona przez Burke i współpracowników [R83, R84, R85], w której błąd całkowity dzieli się na błąd pochodzący od funkcjonału (ang. functional-driven - FD) i błąd pochodzący od gęstości (ang. density-driven - DD). Idea ta jest szczególnie użyteczna dla funkcjonałów semilokalnych, dla których energia zależy tylko od gęstości. Jednak dla funkcjonałów zależnych od orbitali i energii orbitalnych jest to niewystarczające. Dwie różne referencje mogą dawać tę samą gęstość, ale różne orbitale i, co ważniejsze, różne widma orbitalnych wartości własnych (np. gęstości HF i WY[HF]). Ponieważ wyrażenie GL2 zależy jawnie zarówno od orbitali, jak i energii orbitalnych, konwencjonalna analiza DD musiała zostać uogólniona. W [H8] wprowadziliśmy hierarchię wzorów dekompozycji błędu energii. Dla danego przybliżonego funkcjonału \tilde{E} obliczanego na referencji \tilde{R} błąd całkowity zapisano jako

$$\Delta E[\tilde{R}] = \tilde{E}[\tilde{R}] - E[R^{\text{NeX}}] = \Delta E_{\text{FD}}[R^{\text{NeX}}] + \Delta E_{\text{RD}}[\tilde{R}], \quad (23)$$

gdzie R^{NeX} oznacza niemal dokładne (ang. nearly exact - NeX) referencje KS. Błąd FD zdefiniowano jako

$$\Delta E_{\text{FD}}[R^{\text{NeX}}] = \tilde{E}[R^{\text{NeX}}] - E[R^{\text{NeX}}], \quad (24)$$

i mierzy on błąd spowodowany samą przybliżoną postacią funkcjonału, obliczaną korzystając z tej samej referencji. Błąd zależny od referencji (ang. reference-driven - RD) zdefiniowano jako

$$\Delta E_{\text{RD}}[\tilde{R}] = E[\tilde{R}] - E[R^{\text{NeX}}], \quad (25)$$

i mierzy on efekt użycia przybliżonych orbitali i energii orbitalnych zamiast z referencji NeX KS.

Dla konwencjonalnych funkcjonałów semilokalnych ΔE_{RD} odpowiada błędowi DD. Dla zależnych od orbitali funkcjonałów opartych na GL2 błąd RD ma jednak bogatszą struk-

turę. Dlatego w [H6] dalej rozłożyliśmy go na wkłady pochodzące od orbitali (ang. orbital-driven - OD) i od energii orbitalnych (ang. energy-driven - ED),

$$\Delta E_{\text{RD}}[\tilde{R}] = \Delta E_{\text{OD}}[\tilde{R}] + \Delta E_{\text{ED}}[\tilde{R}]. \quad (26)$$

Zapisując przybliżoną referencje jako $\tilde{R} = (\tilde{\phi}, \tilde{\epsilon})$, gdzie $\tilde{\phi}$ oznacza przybliżone orbitale, a $\tilde{\epsilon}$ przybliżone energie orbitalne, błąd OD można zdefiniować jako

$$\Delta E_{\text{OD}}[\tilde{R}] = E[\tilde{\phi}, \tilde{\epsilon}] - E[\phi^{\text{NeX}}, \tilde{\epsilon}], \quad (27)$$

natomiast błąd ED jako

$$\Delta E_{\text{ED}}[\tilde{R}] = E[\phi^{\text{NeX}}, \tilde{\epsilon}] - E[\phi^{\text{NeX}}, \epsilon^{\text{NeX}}]. \quad (28)$$

Rozkład ten ma szczególne znaczenie w przypadku funkcjonałów zawierających człon perturbacyjny drugiego rzędu, ponieważ mianowniki energii zależą bezpośrednio od różnic energii orbitalnych. Dlatego nawet gdy gęstość elektronowa jest dokładna, energia korelacji drugiego rzędu może być niedokładna, jeśli widmo wartości własnych jest nieodpowiednie.

W celu przeprowadzenia tej analizy stworzyliśmy referencje NeX KS przy użyciu procedury inwersji WY [R59] zastosowanej do wysokopoziomowej zrelaksowanych gęstości CCSD(T). Orbitale i energie orbitalne NeX posłużyły jako punkt odniesienia do rozdzielania błędów FD i RD. Następnie porównaliśmy kilka rodzajów referencji: HF, PBE, PBE0, samouzgodnionych referencji OEP, GKS oraz referencji pochodzących z odwrotnej metody WY odpowiadającej gęstościom HF, MP2, CCSD i CCSD(T). Pozwoliło nam to zbadać nie tylko wpływ gęstości, ale także odrębną rolę orbitali i energii orbitalnych.

Funkcjonały analizowane w [H8] reprezentowały główne rodziny przybliżeń opartych na GL2. Dla klasy *ab initio* DFT rozważaliśmy warianty OEP-GL2 i OEP2-sc. Dla klasy ACM rozważaliśmy funkcjonały ISI i SPL z przybliżeniem hPC użytym do opisu składników silnego oddziaływania. Dla klasy DH rozważaliśmy reprezentatywne funkcjonały empiryczne i nieempiryczne, w tym B2PLYP [R42], PBE-QIDH [R47], XYG3 [R36] i BL1P [R86]. Zbiór testowy obejmował energie całkowite, energie oddziaływań niekowalencyjnych, energie reakcji oraz modelowe układy silnie skorelowane, takie jak atomy harmonium i dysocjacja H_2 .

Pierwszym istotnym wnioskiem było stwierdzenie, że w przypadku energii całkowitej błędy większości funkcjonałów opartych na drugim rzędzie są zdominowane przez składnik FD. Innymi słowy, nawet jeśli użyje się orbitali i energii orbitalnych pochodzących z referencji NeX KS, wewnętrzny błąd przybliżenia w funkcjonałach tego typu pozostaje duży. Jest to szczególnie widoczne w przypadku czystego przybliżenia GL2, które dla wielu układów znacznie zawyża efekty korelacji. Model ACM, taki jak ISI i SPL, częściowo ogranicza ten problem, ponieważ krzywizna całki AC renormalizuje wkład GL2. W związku z tym konstrukcję ACM można interpretować jako uzasadniony fizycznie sposób korygowania tego członu perturbacyjnego.

Funkcjonały DH wykazywały inne zachowanie. Dla energii całkowitych ich błędy FD mogą być duże, ponieważ energia całkowita zawiera kilka przybliżonych składników (zob. Równ. (6)). Funkcjonały DH nie są jednak projektowane przede wszystkim do odtwarzania energii całkowitej. Ich sukces zwykle obserwuje się dla energii względnych, gdzie duże błędy w atomach i molekułach znoszą się. Wynik ten potwierdził wniosek wyciągnięty już w pracy [H3], a mianowicie, że funkcyjonały DH często zawdzięczają swoje dobre wyniki korzystnej równowadze błędów, a nie jednolicie dokładnym energiom całkowitym.

Funkcjonał OEP2-sc zachowywał się inaczej niż wariant GL2. Transformacja semikanoniczna zmniejsza czułość wyrażenia drugiego rzędu na widmo wartości własnych i dlatego obniża błąd FD. Wyjaśnia to, dlaczego OEP2-sc często działa lepiej i stabilniej niż wariant OEP-GL2. Potwierdza to również, że modyfikacja samego wyrażenia drugiego rzędu, a nie tylko zmiana orbitali wejściowych, może być skuteczną drogą poprawy funkcyjonałów opartych na GL2.

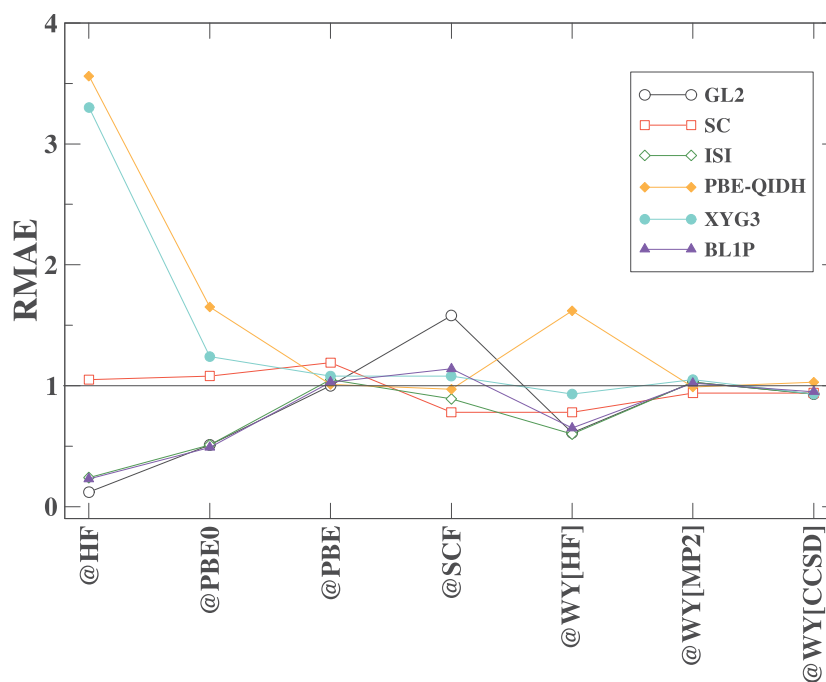
Drugi ważny wniosek dotyczy błędów RD. Dla wielu funkcyjonałów i wielu własności błąd RD jest mniejszy niż błąd FD. Oznacza to, że poprawa samych orbitali referencyjnych nie może w pełni rozwiązać ograniczeń funkcyjonałów opartych na GL2. Niemniej referencja nadal jest ważna, ponieważ może albo kompensować, albo wzmacniać błąd FD. Zostało to ilościowo opisane za pomocą wskaźnika relatywnego średniego błędu bezwzględnego (ang. (relative) mean absolute error - (R)MAE)

$$\text{RMAE}[\tilde{R}] = \frac{\text{MAE}[\tilde{R}]}{\text{MAE}[R^{\text{NeX}}]}, \quad (29)$$

który jest zdefiniowany jako stosunek MAE danej metody obliczonej z użyciem referencji \tilde{R} do MAE tej samej metody obliczonej z użyciem referencji NeX. Zauważmy, że ta ostatnia wielkość odpowiada MAE pochodzącemu tylko od wkładu FD. Wskaźnik RMAE pozwala zrozumieć średni efekt kompensacji błędów między błędami FD i RD. W istocie, gdy $\text{RMAE} < 1$, metoda korzysta ze wzajemnej kompensacji błędów RD i FD (MAE jest mniejszy, gdy stosuje się przybliżoną referencję); przeciwnie, gdy $\text{RMAE} > 1$, wkłady RD i FD metody sumują się (MAE jest większy, gdy stosuje się przybliżoną referencję).

Dla energii oddziaływań niekowalencyjnych jak również energii reakcji (zob. Rys. 7) równowaga błędów była bardziej subtelna. Wielkości te są różnicami energii i dlatego są bardziej wrażliwe na kompensację błędów między fragmentami i kompleksami lub między reagentami i produktami. W takich przypadkach błąd FD może być mniejszy w wartościach bezwzględnych niż dla energii całkowitych, a błąd RD może odgrywać bardziej widoczną rolę. Funkcjonały DH często silnie korzystają z takiej kompensacji, zwłaszcza gdy są używane ze swoimi standardowymi referencjami GKS. Potwierdza to, że praktyczny sukces funkcyjonałów DH zależy od delikatnej równowagi między postacią funkcyjonału a orbitalami i wartościami własnymi funkcji referencyjnej.

Szczególnie ważnym rezultatem było stwierdzenie, że sama gęstość elektronowa nie jest



Rys.7 Względny średni błąd bezwzględny (RMAE), równ. (29), dla energii reakcji obliczonych różnymi funkcjonalami i odniesieniami. Pełne wyniki można znaleźć w [H8].

wystarczająca do zrozumienia działania funkcjonałów opartych na GL2. Oznacza to, że w przypadku funkcjonałów zależnych od orbitali szczybla V język błędów DD musi zostać rozszerzony o błędy pochodzące z poszczególnych orbitali i energii orbitalnych wchodzących do wyrażenia energii. Analiza błędów ED była szczególnie wymowna. Wyrażenia typu GL2 zawierają mianowniki zbudowane z różnic energii orbitali zajętych i wirtualnych. Dlatego małe przerwy HOMO-LUMO lub nieodpowiednie widma wartości własnych mogą silnie zniekształcać energię korelacji. Wyjaśnia to, dlaczego funkcjonały oparte na GL2 są wrażliwe na wybór referencji i dlaczego mogą zawodzić w sytuacjach z quasi-degeneracją lub silną korelacją. Z kolei wartości własne KS mogą prowadzić do nadmiernej korelacji, jeśli postać funkcjonału nie renormalizuje ani nie ekranuje wkładu GL2 [C3].

Badanie pokazało również, że funkcjonały zaprojektowane dla konkretnej referencji mogą tracić dokładność, gdy są obliczane na innej, nawet jeśli to drugie jest formalnie dokładniejsze. Jest to kluczowe dla rozwoju funkcjonałów. Funkcjonał zoptymalizowany dla orbitali GKS może nie działać dobrze z orbitalami OEP lub NeX KS, ponieważ pierwotna parametryzacja niejawnie zawiera kompensację błędów zależną od funkcji referencyjnej. Dlatego przenaszalności funkcjonału nie można oceniać tylko przez zmianę zbiorów testowych. Należy ją również sprawdzać względem zmian orbitali i wartości własnych funkcji referencyjnej.

Ogólnym przesłaniem pracy [H8] jest to, że ograniczenia współczesnych funkcjonałów

opartych na GL2 mają przede wszystkim charakter wewnętrzny, jednak ich rzeczywista wydajność zależy od wzajemnego współgrania błędów FD, OD i ED. Wyjaśnia to, dlaczego samouzgodnienie nie zawsze prowadzi do poprawy wyników. Obliczenie samouzgodnione może usunąć przypadkowy błąd RD, który kompensował odpowiadający mu błąd FD. Odwrotnie, jeśli postać funkcjonału jest wewnętrznie dobrze zrównoważona, samouzgodnienie może poprawić zarówno interpretację fizyczną, jak i wiarygodność wyników.

W ten sposób [H8] dostarczyło nowe ramy metodologiczne pozwalające zrozumieć, dlaczego funkcje oparte na GL2 odnoszą sukces lub ponoszą porażkę. Uogólniła ona analizę błędów DD na aproksymacje zależne od orbitali i wartości własnych, wprowadziła praktyczny podział błędów FD, OD i ED oraz wykazała, że kompensacja błędów nie jest drugorzędym szczegółem, lecz centralnym mechanizmem rządzącym wydajnością przybliżeniami szczebla V. Niniejsza praca zamyka logiczny ciąg osiągnięć habilitacyjnych: od konstruowania i testowania zaawansowanych funkcjonałów, poprzez analizę ich potencjału i spójności wewnętrznej, aż po zrozumienie podstawowego bilansu błędów, który decyduje o ich ostatecznej dokładności i przenoszalności.

IV.1.8. Podsumowanie i perspektywy

Opisane powyżej osiągnięcie naukowe tworzy spójny program badawczy poświęcony konstrukcji, implementacji i krytycznej analizie zaawansowanych funkcjonałów XC w ramach KS-DFT. Wspólnym tematem wszystkich publikacji jest próba zrozumienia rzeczywistych źródeł dobrej dokładności i niepowodzeń przybliżeń IV i V szczebla przez wyjście poza standardowe testy energetyczne. W szczególności badania koncentrowały się na roli lokalnych potencjałów XC, gęstości elektronowych, energii orbitalnych, samouzgodnienia oraz równowagi między różnymi źródłami błędów.

Pierwszy ważny wniosek jest taki, że formalnie rygorystyczne metody DFT *ab initio* drugiego rzędu, takie jak OEP2-sc, stanowią wartościowe odniesienie do zrozumienia relaksacji orbitalnej i efektów korelacyjnych w schemacie KS. Jednak nawet takie metody bezparametrowe nie są uniwersalnie lepsze od bardziej empirycznych podejść. Ich działanie jest ograniczone przez wewnętrzne właściwości teorii zaburzeń drugiego rzędu, zwłaszcza w układach z małymi przerwami orbitalnymi lub silną korelacją statyczną. Wynika z tego, że formalnej rygorystyczności musi towarzyszyć dokładna analiza eliminacji błędów.

Drugi wniosek jest taki, że funkcjonałom DH można nadać jasną interpretację fizyczną w ramach formalizmu AC. Parametry używane w tych funkcjonałach można powiązać z różnymi rzędami rachunku zaburzeń GL, a standardową postać DH opartą na GL2 można postrzegać jako najniższy element szerszej hierarchii funkcjonałów korygowanych perturbacyjnie. Uwzględnienie informacji z wyższych rzędów rachunku zaburzeń pozwala poprawić kilka właściwości energetycznych, choć nakład obliczeniowy związany z uwzględnieniem dokładnych wyrażeń typu GL3 i GL4 pozostaje praktycznym ograniczeniem.

Trzeci wynik dotyczy funkcjonałów ACM. Jakość tych funkcjonałów krytycznie zależy od opisu granicy silnego oddziaływania. Oryginalny model PC jest użyteczny na poziomie energii, ale problematyczny na poziomie potencjału. Model mPC poprawia zachowanie pochodnych funkcjonalnych, natomiast model hPC zapewnia lepszy kompromis między dokładnymi energiami SCE i stabilnymi potencjałami samouzgodnionymi. Opracowanie to umożliwiło stworzenie pierwszej w pełni samouzgodnionej implementacji metod KS dla wybranych funkcjonałów ACM oraz wykazało, że informacje dotyczące oddziaływań silnych można włączyć do praktycznych modeli DFA w sposób fizycznie uzasadniony.

Kolejnym centralnym wynikiem jest to, że potencjały korelacyjne i gęstości korelacyjne są niezbędnymi narzędziami diagnostycznymi. Badania nad funkcjonałami hybrydowymi, DH i ACM wykazały, że dokładne wartości energii mogą maskować błędne potencjały lub przypadkową kompensację błędów. Wykazano, że funkcjonały hybrydowe generują fizycznie sensowne efektywne potencjały korelacyjne, co pomaga wyjaśnić ich skuteczność jako generatorów funkcji referencyjnych dla przybliżeń DH. W przypadku funkcjonałów DH i ACM analiza potencjałów korelacyjnych ujawniła, w jaki sposób człon GL2, orbitalne referencyjne oraz modele silnego oddziaływania wpływają na ostateczną jakość funkcjonałów.

Badania samouzgodnienia pokazały, że jego rola jest subtelna. Dla układów słabo skorelowanych pełne samouzgodnienie OEP często ma jedynie umiarkowany wpływ na standardowe różnice energii stanu podstawowego. Staje się jednak kluczowe dla zrozumienia potencjałów XC, gęstości, IP, EA i przypadków silnie skorelowanych. Samouzgodnienie nie jest zatem tylko procedurą obliczeniową, lecz także narzędziem oceny, czy funkcjonal jest wewnętrznie zrównoważony, czy jego sukces zależy od użytej referencji i przypadkowej kompensacji błędów.

Na koniec, ramy dekompozycji błędów opracowane w [H8] uogólniły analizę błędów DD na zależne od orbitali i energii orbitalnych funkcjonały oparte na GL2. Wykazano w niej, że dominującymi błędami wielu takich aproksymacji są błędy FD, jednak na obserwowaną wydajność wpływa wzajemne oddziaływanie błędów FD, OD i ED. Wyjaśnia to, dlaczego zmiana orbitali referencyjnych lub wartości własnych może silnie wpływać na wyniki metod DH, ACM oraz *ab initio* DFT.

Ogólnie rzecz biorąc, głównym wnioskiem płynącym z tego osiągnięcia jest to, że funkcjonały XC nowej generacji powinny być projektowane i oceniane jednocześnie na poziomie energii, potencjałów, gęstości, energii orbitali oraz równowagi błędów. Przyszłe prace powinny zatem skupiać się na kontrolowanej renormalizacji wyrażenia GL2, efektywnym uwzględnieniu efektów korelacyjnych wyższych rzędów, ulepszonych modelach silnych oddziaływań oraz stabilnych, samouzgodnionych implementacjach OEP. Perspektywa ta otwiera drogę do bardziej niezawodnych, przenaszalnych i szeroko stosowanych metod DFA.

IV.2. Inne osiągnięcia

IV.2.1. Rozwój funkcjonałów energii kinetycznej

Ważną część moich dodatkowych osiągnięć i aktywności naukowej dotyczy rozwoju, analizy i zastosowania funkcjonałów energii kinetycznej. Badania te prowadziłem głównie we współpracy z moimi włoskimi partnerami, w szczególności prof. Fabio Della Sala, dr. Eduardo Fabiano i dr. Lucianem A. Constantinem. Chociaż temat ten nie jest centralnym elementem opisanego powyżej osiągnięcia habilitacyjnego, jest ściśle związany z moimi szerszymi zainteresowaniami naukowymi w zakresie DFT, lokalnych potencjałów, tzw. metod "embedding" i konstrukcji wiarygodnych przybliżeń semilokalnych.

Funkcjonał energii kinetycznej nieoddziałujących elektronów, $T_s[\rho]$, jest jedną z najbardziej fundamentalnych wielkości w DFT. W standardowym schemacie KS jest realizowany dokładnie poprzez orbitale KS, ale w bezorbitalnej wersji DFT (ang. orbital-free DFT - OF-DFT) [R87] i tzw. "subsystem" DFT (sDFT) [R88] musi być przybliżony jako jawny funkcjonał gęstości elektronowej. Jest to trudne zadanie, ponieważ energia kinetyczna jest znacznie większa niż energia XC i zawiera silnie nielocalne efekty Pauliego. Dlatego rozwój dokładnych przybliżeń energii kinetycznej jest niezbędny dla wielkoskalowych obliczeń struktury elektronowej, sDFT i OF-DFT.

Mój pierwszy wkład w tym kierunku dotyczył rozszerzenia sDFT na funkcjonały XC typu meta-GGA [C13]. Funkcjonały meta-GGA zależą od gęstości energii kinetycznej KS (KED),

$$\tau^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ}} |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (30)$$

która nie jest jawnym funkcjonałem gęstości. Z tego powodu funkcjonałów meta-GGA nie można stosować bezpośrednio w konwencjonalnym sDFT, gdzie tzw. potencjał osadzania (ang. embedding potential) musi być lokalny i wyrażony przez wielkości zależne od gęstości. W [C13] zaproponowaliśmy zastąpienie zależnej od orbitali KED semilokalnym przybliżeniem zależnym od laplasjanu gęstości. Pozwoliło to zastosować funkcjonały XC typu meta-GGA w obliczeniach sDFT dla niekowalencyjnych kompleksów molekularnych. Wyniki pokazały, że błędy gęstości i energii względem pełnych obliczeń supermolekularnych były porównywalne z wynikami otrzymanymi przy użyciu konwencjonalnych podejść. Co ważne, główne źródło pozostałego błędu przypisano nieaddytywnemu członowi energii kinetycznej, a nie samemu wkładowi XC meta-GGA.

Następnym krokiem była bardziej systematyczna analiza modeli KED zależnych od laplasjanu gęstości [C14]. Przeanalizowaliśmy szeroką klasę semilokalnych modeli KED zależnych od zredukowanego gradientu i zredukowanego laplasjana gęstości. Kluczowy wniosek był taki, że wkład laplasjanu jest niezbędny do odtworzenia lokalnych cech dokładnego KED. W szczególności stwierdziliśmy, że bardzo prosty model złożony z KED

Thomasa-Fermiego plus jednej szóstej laplasjanu gęstości,

$$\tau^{\text{TFL}}(\mathbf{r}) = \tau^{\text{TF}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(\mathbf{r}), \quad (31)$$

opisuje większość ważnych cech dokładnego KED dla atomów i słabo związanych układów molekularnych. Wynik ten był koncepcyjnie ważny, ponieważ człon zależny od laplasjanu gęstości nie wnosi wkładu do energii kinetycznej dla układów skończonych, ale zmienia lokalne cechowanie KED. Podobne idee wykorzystano później w tzw. zdeorbitalizowanych DFA typu meta-GGA [R89].

W [C15] badaliśmy inną drogę rozwoju funkcjonałów energii kinetycznej, opartą na modelu jellium z przerwą energetyczną. Standardowe nielokalne funkcjonały energii kinetycznej są często konstruowane z funkcji odpowiedzi Lindharda jednorodnego gazu elektro-nowego. Model ten jest odpowiedni dla metali, ale nie dla półprzewodników i izolatorów, gdzie odpowiedź jest modyfikowana przez obecność przerwy energetycznej. W tej pracy przeanalizowaliśmy uogólnioną funkcję Lindharda modelu jellium z przerwą i wyprowadziliśmy zależne od przerwy energetycznej rozwinięcie gradientowe energii kinetycznej. Używając prostego lokalnego modelu przerwy, skonstruowaliśmy nieempiryczny funkcjonał energii kinetycznej LGAP GGA, który działa bardzo dobrze w obliczeniach sDFT dla słabo oddziałujących układów molekularnych.

Kolejny wkład dotyczył roli renormalizacji laplasjanu w rozwoju funkcjonałów energii kinetycznej [C16]. Chociaż laplasjan gęstości zawiera cenne informacje dotyczące obszarów jądrowych, wiązania i asymptotycznych, wykazuje on również rozbieżność w obszarach blisko jądra atomowego. Stwarza to trudności w standardowych obliczeniach i może prowadzić do niefizycznych oscylacji potencjału kinetycznego. W [C16] badaliśmy sposoby renormalizacji zredukowanego laplasjanu i zaproponowaliśmy dwa funkcjonały energii kinetycznej typu meta-GGA uwzględniające laplasjan z gęstości, oznaczone jako mAPBEz i mAPBEq. Funkcjonały te zaprojektowano tak, aby poprawiały zarówno energię kinetyczną, jak i potencjał kinetyczny, unikając jednocześnie problemów numerycznych powodowanych przez sam laplasjan gęstości.

W [C17] uwaga przesunęła się z konstrukcji metodologii na generowanie dokładnych referencyjnych potencjałów kinetycznych. Jest to ważne, ponieważ potencjał kinetyczny

$$v_k(\mathbf{r}) = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}, \quad (32)$$

jest centralną wielkością w OF-DFT i w równaniu Eulera dla gęstości. W tej pracy wyprowadziliśmy metodę obliczania zarówno całkowitego potencjału kinetycznego, jak i potencjału kinetycznego Pauliego w przestrzeni rzeczywistej z użyciem metody OEP zastosowanej do wyrażenia KS na energię kinetyczną. Wyprowadziliśmy również uproszczone przybliżenie wspólnego mianownika energetycznego (ang. common energy denominator approximation - CEDA) i jego odmianę typu KLI, które okazały się bardziej stabilne i

odporne na błędy niż pełna procedura OEP. Praca ta dostarczyła użytecznych danych referencyjnych i metodologii do oceny oraz poprawy przybliżonych potencjałów energii kinetycznej.

Wreszcie w pracy [C18] przyczyniliśmy się do opracowania nielokalnych funkcjonałów energii kinetycznej opartych na metodzie Yukawa GGA. Funkcjonałe typu Yukawa wprowadzają jako składnik zredukowany potencjał Yukawy, który zawiera informacje nielokalne, pozostając jednocześnie sformułowanym w przestrzeni rzeczywistej. Funkcjonały tego typu pozwalają odtworzyć funkcje odpowiedzi Lindharda dla jednorodnego gazu elektronowego z większą dokładnością niż zwykle przybliżenia semilokalne. W [C18] opracowaliśmy rozwinięcie gaussowskie potencjału Yukawy, dzięki czemu funkcje te lepiej nadają się do zastosowania w kodach chemii kwantowej opartych na bazie gaussowskiej. Zastosowanie do klastrów sodu wykazało, że proste funkcjonały energii kinetycznej Yukawy mogą przewyższać przybliżenia semilokalnych w układach metalicznych.

Łącznie badania te tworzą spójny wkład w rozwój funkcjonałów energii kinetycznej i metod typu "embedding". Szerszy wniosek z tych prac jest taki, że funkcjonał energii kinetycznej powinien być rozwijany i oceniany nie tylko na poziomie energii, lecz także na poziomie lokalnych KED i potencjałów kinetycznych. Filozofia ta jest ściśle związana z głównym osiągnięciem habilitacyjnym, w którym funkcjonały XC analizowano nie tylko pod względem energii, lecz także potencjałów, gęstości i widm energii orbitalnych.

IV.2.2. Nowe metody obliczania potencjałów jonizacyjnych

Kolejna ważna część mojej aktywności naukowej dotyczy rozwoju prostych i efektywnych metod przewidywania IP w ramach EPT (ang. electron propagator theory) [R90] i powiązanych metod funkcji Greena dla układów wielociałowych [R91]. Badania te są reprezentowane przez publikacje [C19, C20, C21]. Główną motywacją była konstrukcja metod, które zachowują koncepcyjne zalety metod EPT, ale unikają wysokiego kosztu obliczeniowego w pełni samouzgodnionych obliczeń funkcji Greena lub obliczeń equation-of-motion coupled-cluster (EOM-CC).

IP są fundamentalnymi wielkościami dla interpretacji widm fotoelektronowych, procesów typu „charge-transfer”, elektroniki molekularnej i materiałów fotowoltaicznych. Dokładne metody, takie jak ionization-potential equation-of-motion coupled-cluster with singles and doubles (IP-EOM-CCSD), outer-valence Green’s function (OVGF) [R92] lub wyższego rzędu metody EPT, mogą dostarczać wiarygodnych wyników, ale ich koszt obliczeniowy często uniemożliwia rutynowe zastosowania do dużych układów organicznych, układów typu donor-akceptor lub nanostruktur. Dlatego ważnym celem tej pracy było zaprojektowanie metody o bardzo korzystnym stosunku dokładności do kosztu.

W [C19] wprowadziliśmy nową rodzinę metod oznaczonych jako Δ MP2-SCS(IP) i Δ MP2-SOS(IP), gdzie SCS oznacza "spin-component scaling" [R93], a SOS oznacza "scaled

opposite-spin”. Metody te opierają się na diagonalnym, niezależnym od częstości przybliżeniu energii własnej drugiego rzędu. W tym przybliżeniu IP związany z orbitalem $p\sigma$ można zapisać jako

$$I_{p\sigma} = -\epsilon_{p\sigma} - \Sigma_{p\sigma p\sigma}^{(2)}(\epsilon_{p\sigma}), \quad (33)$$

gdzie $\epsilon_{p\sigma}$ jest energią orbitalną HF, a $\Sigma^{(2)}$ jest korektą energii własnej drugiego rzędu. Wyrażenie to jest ściśle związane z przybliżeniem EP2 do energii wiązania elektronowego, ale unika iteracyjnego rozwiązywania równania Dysona i dlatego jest obliczeniowo tańsze.

Kluczowym pomysłem było rozłożenie energii własnej drugiego rzędu na składniki o tym samym spinie (ang. same-spin - SS) i przeciwnym spinie (ang. opposite-spin - OS) oraz niezależne ich przeskalowanie [R94][C19],

$$\Sigma_{p\sigma p\sigma}^{(2)} = c_{SS}\Sigma_{p\sigma p\sigma}^{SS} + c_{OS}\Sigma_{p\sigma p\sigma}^{OS}. \quad (34)$$

Współczynniki skalujące zoptymalizowano specjalnie dla IP [C19]. Doprowadziło to do dwóch praktycznych odmian: Δ MP2-SCS(IP) z wkładami SS i OS, oraz Δ MP2-SOS(IP), w której zachowano tylko składnik OS. Ta druga jest szczególnie atrakcyjna, ponieważ jest prostsza i może być zaimplementowana z bardzo niskim kosztem obliczeniowym, skalującym się jak $\mathcal{O}(N^3)$ w etapie post-HF.

Dane numeryczne pokazały, że ta prosta modyfikacja znacząco poprawia standardowe przybliżenie Δ MP2. Metody EPT drugiego rzędu (EP2) i Δ MP2 mają tendencję do przeszacowywania IP, natomiast uwzględnienie trzeciego rzędu (EP3) często przesuwają wyniki w przeciwnym kierunku. Parametryzacja SCS efektywnie imituje część brakujących efektów wyższego rzędu, pozadiagonalnych i zależnych od częstości pełnej energii własnej [R91]. W rezultacie zaproponowane metody Δ MP2-SCS(IP) i Δ MP2-SOS(IP) dawały IP o dokładności porównywalnej ze znacznie kosztowniejszymi podejściami, takimi jak OGVF, P3, IP-EOM-CCSD oraz CCSD(T) [C19].

W pracy [C20] przeprowadziliśmy znacznie szerszą walidację rodziny metod Δ MP2-SCS(IP). Metody te przetestowano w odniesieniu do układów obejmujących zarówno małe cząsteczki, jak i zasady DNA i RNA, cząsteczki organiczne pełniące rolę donorów i akceptorów, układy fotowoltaiczne oraz jednościenne nanorurki węglowe. Praca ta wykazała, że dokładność zaobserwowana w pierwotnym teście porównawczym nie była przypadkowa. Dla dużych zbiorów walencyjnych IP metody Δ MP2-SCS(IP) i Δ MP2-SOS(IP) dawały wyniki porównywalne z najnowocześniejszymi metodami EPT, będąc jednocześnie znacznie tańsze obliczeniowo.

Szczególnie istotnym aspektem pracy [C20] było połączenie metody Δ MP2-SCS z tzw. przybliżeniem ”resolution to identity” (RI). Umożliwiło to skuteczne zastosowanie tej metody w przypadku większych układów molekularnych, gdzie obliczenia metodą IP-EOM-CCSD lub z wykorzystaniem metod EPT wysokiego rzędu są zbyt kosztowne, by można je było stosować rutynowo. Obliczenia dotyczące organicznych cząsteczek fotowoltaicznych

oraz jednościennych nanorurek węglowych wykazały, że metoda ta może stanowić niezawodną alternatywę dla półempirycznych przewidywań opartych na DFT oraz dla bardziej kosztownych obliczeń z wykorzystaniem funkcji Greena.

W późniejszej pracy [C21] rozszerzono ten kierunek badań na układy okresowe i rozległe poprzez zastosowanie metod funkcji Greena oraz SCS w analizie pasm energii walencyjnej polimerów. Badanie to dostarczyło ważnego dodatkowego punktu widzenia. Wykazało ono, że parametry skalujące zoptymalizowane dla molekularnych modeli IP nie są automatycznie przenoszalne na struktury pasmowe ciał stałych. W szczególności parametryzacje SCS(IP) i SOS(IP), które sprawdzają się bardzo dobrze w przypadku molekularnych IP, mogą powodować zbyt silne przesunięcie pasm walencyjnych w przypadku zastosowania ich do polimerów. Natomiast oryginalna parametryzacja SOS w znacznym stopniu zachowuje dokładność nieskalowanych metod funkcji Greena drugiego rzędu i pozostaje atrakcyjna ze względu na możliwość implementacji skalowania $\mathcal{O}(N^3)$ dla wszystkich rozwiązań.

Podsumowując, badania te doprowadziły do opracowania i walidacji nowych, niedrogich metod prognozowania IP opartych na metodzie EPT. Stanowią one praktyczne narzędzie dla spektroskopii molekularnej, elektroniki organicznej, materiałów fotowoltaicznych i nanostruktur, a jednocześnie wyjaśniają ograniczenia metod SCS w teorii funkcji Greena.

IV.2.3. Różne osiągnięcia

Moje pozostałe osiągnięcia naukowe obejmują kilka dodatkowych kierunków badań w ramach teorii struktury elektronowej, które łączą wspólny cel, jakim jest poprawa dokładności, wydajności i zakresu zastosowań metod chemii kwantowej oraz metod DFT.

Jeden z tych kierunków dotyczył opracowania uproszczonych metod w ramach metody sprzężonych klastrów. W pracy [C22] zaproponowaliśmy metodologię skalowania metody sprzężonych klastrów typu doubles (CCD), inspirowaną koncepcjami MP2 opartymi na skalowaniu składowych spinowych. Powstałe w ten sposób nieiteracyjne warianty SCCD, a zwłaszcza podejście SCCD[3] z rozdzieleniem składowych spinowych, odtwarzały referencyjne energie całkowite i oddziaływania otrzymane pełną metodą CCD z dobrą dokładnością dla atomów, cząsteczek i kompleksów niekowalencyjnych, unikając jednocześnie kosztownego iteracyjnego rozwiązywania pełnych równań metody sprzężonych klastrów.

Inna grupa prac dotyczyła konstrukcji i walidacji funkcjonałów XC dla cząsteczek, ciał stałych i materiałów. W [C23] przyczyniliśmy się do rozwoju ekranowanego funkcjonału hybrydowego typu "range-separated" dla silnie związanych ciał stałych. Otrzymany funkcjonał wykazał konkurencyjną dokładność dla właściwości strukturalnych, przejść fazowych, właściwości ferroelektrycznych, przerw energetycznych i widm optycznych. W [C24] wykonaliśmy szerokie testowanie poprawionego dyspersyjnie semilokalnego funkcjonału Tao-Mo, pokazując, że zmodyfikowane podejście revTM+D3 dostarcza wydajnego kosztowo opisu termochemii, kinetyki, kryształów molekularnych, adsorpcji, materiałów

warstwowych i właściwości ciał stałych.

Przyczyniłem się również do rozszerzenia koncepcji "embedding" oraz sDFT na stany wzbudzone oraz układy plazmoneczne. W pracy [C25] zastosowano metodę sDFT zależną od czasu (TD-DDFT) do badania sprzężeń plazmonecznych w metalicznych nanocząstkach oraz w hybrydowych układach molekula-nanocząstka. Byłem osobiście odpowiedzialny za implementację wariantu "subsystem" TD-DFT w pakiecie do obliczeń TURBOMOLE. Praca ta wykazała, że ta metoda TD-DFT pozwala odtworzyć referencyjne wzbudzenia plazmoneczne uzyskane metodą TD-DFT przy wystarczająco dużych odległościach oraz może być wykorzystywana do analizy efektów typu "charge-transfer" w sprzężonych układach plazmonecznych.

Kilka innych moich prac dotyczy bezpośrednio rozwoju funkcjonałów opartych na AC. W [C1] opracowaliśmy uogólniony funkcjonał typu ISI, dokładny dla jednorodnego gazu elektronowego, otwierając tym samym możliwość zastosowania metod typu ISI w ciele stałym. Kierunek ten został dalej rozwinięty w [C2], gdzie funkcjonał genISI2 został zaprojektowany tak, aby był dokładny zarówno dla trójwymiarowych, jak i dwuwymiarowych gazów elektronowych o jednorodnym rozkładzie, modeli quasi-dwuwymiarowych, układów dwuelektronowych o silnej korelacji, cząsteczek, energii atomizacji oraz IP.

Brałem także udział w najnowszych pracach dotyczących konstruowania funkcjonałów opartych na danych i ukierunkowanych na materiały. W [C26] wprowadzono zespoły (ang. ensembles) funkcjonałów gęstości jako niezawodny sposób łączenia istniejących funkcjonałów w celu uzyskania dokładniejszych i łatwiejszych do przenoszenia metod DFT.

Ponadto w [C27] zaproponowano hybrydowy funkcjonał typu "range-separated" z ekranowaną wymianą zależną od stałej dielektrycznej materiału dostosowany do dwuwymiarowych materiałów van der Waalsa. Podejście to pozwoliło uzyskać przerwy energetyczne i widna optyczne o dokładności porównywalnej z zaawansowanymi metodami wielociałowymi, przy jednocześnie niższym koszcie obliczeniowym.

Wszystkie te prace poszerzają zakres mojego dorobku poza główny cykl habilitacyjny. Obejmują one uproszczone, skorelowane metody WFT, nowe hybrydowe i semilokalne funkcjonały gęstości, zastosowania "subsystem" TD-DFT w plazmonice, nowe funkcjonały AC, strategie typu "ensemble" DFT oraz funkcjonały przeznaczone do opisu nowoczesnych materiałów.

Literatura

H. Artykuły wchodzące w skład osiągnięcia

- [H1] Szymon Śmiga, Odile Franck, Bastien Mussard, Adam Buksztel, Ireneusz Grabowski, Eleonora Luppi, and Julien Toulouse. Self-consistent double-hybrid density-functional theory using the optimized-effective-potential method. *J. Chem. Phys.*, 145(14):144102, 2016.

- [H2] Szymon Śmiga, Ireneusz Grabowski, Mateusz Witkowski, Bastien Mussard, and Julien Toulouse. Self-consistent range-separated density-functional theory with second-order perturbative correction via the optimized-effective-potential method. *J. Chem. Theory Comput.*, 16(1):211–223, 2020.
- [H3] Szymon Śmiga, Volodymyr Marusiak, Ireneusz Grabowski, and Eduardo Fabiano. The ab initio density functional theory applied for spin-polarized calculations. *J. Chem. Phys.*, 152(5):054109, 2020.
- [H4] Szymon Śmiga and Lucian A. Constantin. Unveiling the physics behind hybrid functionals. *J. Phys. Chem A*, 124(27):5606–5614, 2020.
- [H5] Subrata Jana, Szymon Śmiga, Lucian A. Constantin, and Prasanjit Samal. Generalizing double-hybrid density functionals: Impact of higher-order perturbation terms. *J. Chem. Theory Comput.*, 16(12):7413–7430, 2020. PMID: 33205659.
- [H6] Szymon Śmiga and Lucian A. Constantin. Modified interaction-strength interpolation method as an important step toward self-consistent calculations. *J. Chem. Theory Comput.*, 16(8):4983–4992, 2020.
- [H7] S. Śmiga, F. Della Sala, P. Gori-Giorgi, and E. Fabiano. Self-consistent implementation of kohn–sham adiabatic connection models with improved treatment of the strong-interaction limit. *J. Chem. Theory Comput.*, 18(10):5936–5947, 2022. PMID: 36094908.
- [H8] Aditi Singh, Eduardo Fabiano, and Szymon Śmiga. Understanding the core limitations of second-order correlation-based functionals through: Functional, orbital, and eigenvalue-driven analysis. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 21(6):2894–2908, 2025. PMID: 40053414.

C. Pozostałe prace kandydata

- [C1] Lucian A. Constantin, Subrata Jana, Szymon Śmiga, and Fabio Della Sala. Adiabatic connection interaction strength interpolation method made accurate for the uniform electron gas. *J. Chem. Phys.*, 159(24):244111, 12 2023.
- [C2] Lucian A. Constantin, Szymon Śmiga, and Fabio Della Sala. Towards adiabatic-connection interpolation model with broader applicability. *Phys. Rev. B*, 109:235129, Jun 2024.
- [C3] Igor Sawicki, Vincenzo Triglione, Subrata Jana, and Szymon Śmiga. An analysis of regularized second-order energy expressions in the context of post-hf and ks-dft calculations: What do we gain and what do we lose? *Journal of Chemical Theory and Computation*, 21(6):2928–2941, 2025. PMID: 40129253.
- [C4] Ireneusz Grabowski, Eduardo Fabiano, Andrew M. Teale, Szymon Śmiga, Adam Buksztel, and Fabio Della Sala. Orbital-dependent second-order scaled-opposite-spin correlation functionals in the optimized effective potential method. *J. Chem. Phys.*, 141(2):024113, 2014.
- [C5] Sylwia Siecińska, Szymon Śmiga, Ireneusz Grabowski, Fabio Della Sala, and Eduardo Fabiano. Boosting the oep2-sc method with spin-component scaling. *Mol. Phys.*, 0(0):e2037771, 2022.
- [C6] Eduardo Fabiano, Szymon Śmiga, Sara Giarrusso, Timothy J. Daas, Fabio Della Sala, Ireneusz Grabowski, and Paola Gori-Giorgi. Investigation of the exchange-correlation potentials of functionals based on the adiabatic connection interpolation. *J. Chem. Theory Comput.*, 15(2):1006–1015, 2019.
- [C7] Subrata Jana, Szymon Śmiga, Lucian A. Constantin, and Prasanjit Samal. Semilocal meta-gga exchange–correlation approximation from adiabatic connection formalism: Extent and limitations. *J. Phys. Chem. A*, 127(41):8685–8697, 2023. PMID: 37811903.
- [C8] I. Grabowski, A. M. Teale, S. Śmiga, and R. J. Bartlett. Comparing ab initio density-functional and wave function theories: The impact of correlation on the electronic density and the role of the correlation potential. *J. Chem. Phys.*, 135:114111, 2011.
- [C9] Ireneusz Grabowski, Andrew M. Teale, Eduardo Fabiano, Szymon Śmiga, Adam Buksztel, and Fabio Della Sala. A density difference based analysis of orbital-dependent exchange-correlation functionals. *Mol. Phys.*, 112(5-6):700–710, 2014.
- [C10] Kumar Vignesh, Szymon Śmiga, and Ireneusz Grabowski. A Critical Evaluation of the Hybrid KS DFT Functionals Based on the KS Exchange-Correlation Potentials. *J. Phys. Chem. Lett.*, 15, 2024.
- [C11] Szymon Śmiga, Sylwia Siecińska, and Eduardo Fabiano. Methods to generate reference total and pauli kinetic potentials. *Phys. Rev. B*, 101:165144, Apr 2020.

- [C12] Mateusz Witkowski, Szymon Śmiga, and Ireneusz Grabowski. Chapter sixteen - density-based analysis of spin-resolved mp2 method. In Philip E. Hoggan, editor, Novel Electronic Structure Theory: General Innovations and Strongly Correlated Systems, volume 76 of Advances in Quantum Chemistry, pages 279 – 293. Academic Press, 2018.
- [C13] Szymon Śmiga, Eduardo Fabiano, Savio Laricchia, Lucian A. Constantin, and Fabio Della Sala. Subsystem density functional theory with meta-generalized gradient approximation exchange-correlation functionals. The Journal of Chemical Physics, 142(15):154121, 04 2015.
- [C14] Szymon Śmiga, Eduardo Fabiano, Lucian A. Constantin, and Fabio Della Sala. Laplacian-dependent models of the kinetic energy density: Applications in subsystem density functional theory with meta-generalized gradient approximation functionals. The Journal of Chemical Physics, 146(6):064105, 02 2017.
- [C15] Lucian A. Constantin, Eduardo Fabiano, Szymon Śmiga, and Fabio Della Sala. Jellium-with-gap model applied to semilocal kinetic functionals. Phys. Rev. B, 95:115153, Mar 2017.
- [C16] Szymon Śmiga, Lucian A. Constantin, Fabio Della Sala, and Eduardo Fabiano. The role of the reduced laplacian renormalization in the kinetic energy functional development. Computation, 7(4), 2019.
- [C17] Szymon Śmiga, Sylwia Siecińska, and Eduardo Fabiano. Methods to generate reference total and pauli kinetic potentials. Phys. Rev. B, 101:165144, Apr 2020.
- [C18] Fulvio Sarcinella, Szymon Śmiga, Fabio Della Sala, and Eduardo Fabiano. Gaussian expansion of yu-ka-wa non-local kinetic energy functionals: Application to metal clusters. International Journal of Quantum Chemistry, 123(19):e27188, 2023.
- [C19] Szymon Śmiga and Ireneusz Grabowski. Spin-component-scaled δ mp2 parametrization: Toward a simple and reliable method for ionization energies. J. Chem. Theory Comput., 14(9):4780–4790, 2018.
- [C20] Szymon Śmiga, Sylwia Siecińska, and Ireneusz Grabowski. From simple molecules to nanotubes. reliable predictions of ionization potentials from the Δ mp2-scs methods. New Journal of Physics, 22(8):083084, aug 2020.
- [C21] J. César Cruz, Ernest Opoku, Szymon Śmiga, Ireneusz Grabowski, Joseph Vincent Ortiz, and So Hirata. Performance of the spin-component-scaled methods for energy bands. Molecular Physics, 123(19-20):e2504545, 2025.
- [C22] Szymon Śmiga and Eduardo Fabiano. Approximate solution of coupled cluster equations: application to the coupled cluster doubles method and non-covalent interacting systems. Phys. Chem. Chem. Phys., 19:30249–30260, 2017.
- [C23] Subrata Jana, Bikash Patra, Szymon Śmiga, Lucian A. Constantin, and Prasanjit Samal. Improved solid stability from a screened range-separated hybrid functional by satisfying semiclassical atom theory and local density linear response. Phys. Rev. B, 102:155107, Oct 2020.
- [C24] Subrata Jana, Hemanadhan Myneni, Szymon Śmiga, Lucian A. Constantin, and Prasanjit Samal. Benchmark test of a dispersion corrected revised tao–mo semilocal functional for thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions of molecules and solids. The Journal of Chemical Physics, 155(11):114102, 09 2021.
- [C25] Giulia Giannone, Szymon Śmiga, Stefania D’Agostino, Eduardo Fabiano, and Fabio Della Sala. Plasmon couplings from subsystem time-dependent density functional theory. The Journal of Physical Chemistry A, 125(33):7246–7259, 2021. PMID: 34403247.
- [C26] Yuting Rui, Yuxinxin Chen, Elena Ivanova, Vignesh Balaji Kumar, Szymon Śmiga, Ireneusz Grabowski, and Pavlo O. Dral. The best dft functional is the ensemble of functionals. Advanced Science, 11(47):2408239, 2024.
- [C27] Arghya Ghosh, Subrata Jana, Manoar Hossain, Dimple Rani, Szymon Śmiga, and Prasanjit Samal. Advancing excited-state properties of two-dimensional materials using a dielectric-dependent hybrid functional. Phys. Rev. B, 112:045128, Jul 2025.

R. Literatura innych autorów

- [R1] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140:A1133–A1138, Nov 1965.

- [R2] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [R3] J.P. Perdew and K. Schmidt. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In V.E. Van Doren, K. Van Alsenoy, and P. Geerlings, editors, *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*, pages 1–20. American Institute of Physics, Melville, NY, 2001.
- [R4] Fabio Della Sala, Eduardo Fabiano, and Lucian A Constantin. Kinetic-energy-density dependent semilocal exchange-correlation functionals. *Int. J. Quantum Chem.*, 116(22):1641–1694, 2016.
- [R5] Filipp Furche. Developing the random phase approximation into a practical post-kohn-sham correlation model. *J. Chem. Phys.*, 129(11):114105, 2008.
- [R6] A. Görling and M. Levy. Exact kohn-sham scheme based on perturbation theory. *Phys. Rev. A*, 50:196, 1994.
- [R7] S. Ivanov, S. Hirata, I. Grabowski, and R. J. Bartlett. Connections between second-order görling-levy and many-body perturbation approaches in density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 118:461, 2003.
- [R8] Rodney J. Bartlett, Ireneusz Grabowski, So Hirata, and Stanislav Ivanov. The exchange-correlation potential in ab initio density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 122(3):034104, 2005.
- [R9] Ireneusz Grabowski, So Hirata, Stanislav Ivanov, and Rodney J. Bartlett. Ab initio density functional theory: Oep-mbpt(2). a new orbital-dependent correlation functional. *J. Chem. Phys.*, 116(11):4415–4425, 2002.
- [R10] Hong Jiang and Eberhard Engel. Second-order Kohn-Sham perturbation theory: Correlation potential for atoms in a cavity. *J. Chem. Phys.*, 123(22):224102, 2005.
- [R11] Igor V. Schweigert, Victor F. Lotrich, and Rodney J. Bartlett. Ab initio correlation functionals from second-order perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 125(10):104108, 2006.
- [R12] Paula Mori-Sánchez, Qin Wu, and Weitao Yang. Orbital-dependent correlation energy in density-functional theory based on a second-order perturbation approach: Success and failure. *J. Chem. Phys.*, 123(6):062204, 2005.
- [R13] Michael Seidl, John P. Perdew, and Stefan Kurth. Simulation of all-order density-functional perturbation theory, using the second order and the strong-correlation limit. *Phys. Rev. Lett.*, 84:5070–5073, May 2000.
- [R14] Michael Seidl, John P. Perdew, and Stefan Kurth. Erratum: Density functionals for the strong-interaction limit [phys. rev. a 62, 012502 (2000)]. *Phys. Rev. A*, 72:029904, Aug 2005.
- [R15] M. Seidl, J. P. Perdew, and M. Levy. Strictly correlated electrons in density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 59:51, 1999.
- [R16] Paola Gori-Giorgi, Giovanni Vignale, and Michael Seidl. Electronic zero-point oscillations in the strong-interaction limit of density functional theory. *J. Chem. Theory Comput.*, 5(4):743–753, 2009.
- [R17] Zhen-Fei Liu and Kieron Burke. Adiabatic connection in the low-density limit. *Phys. Rev. A*, 79:064503, Jun 2009.
- [R18] Matthias Ernzerhof. Construction of the adiabatic connection. *Chem. Phys. Lett.*, 263(3):499 – 506, 1996.
- [R19] A. M. Teale, S. Coriani, and T. Helgaker. Accurate calculation and modeling of the adiabatic connection in density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 132(16):164115, 2010.
- [R20] Stefan Grimme and Frank Neese. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules. *J. Chem. Phys.*, 127(15):154116, 2007.
- [R21] Kamal Sharkas, Julien Toulouse, and Andreas Savin. Double-hybrid density-functional theory made rigorous. *J. Chem. Phys.*, 134(6):064113, 2011.
- [R22] Eric Brémond and Carlo Adamo. Seeking for parameter-free double-hybrid functionals: The pbe0-dh model. *J. Chem. Phys.*, 135(2):024106, 2011.
- [R23] Eric Brémond, Ilaria Ciofini, Juan Carlos Sancho-García, and Carlo Adamo. Nonempirical double-hybrid functionals: An effective tool for chemists. *Acc. Chem. Res.*, 49(8):1503–1513, 2016.
- [R24] Ireneusz Grabowski, Victor Lotrich, and Rodney J. Bartlett. Ab initio density functional theory applied to quasidegenerate problems. *J. Chem. Phys.*, 127(15):154111, 2007.
- [R25] Adrian Thierbach, Daniel Schmidtel, and Andreas Görling. Robust and accurate hybrid random-phase-approximation methods. *J. Chem. Phys.*, 151(14):144117, 10 2019.

- [R26] J. Harris. Adiabatic-connection approach to kohn-sham theory. *Phys. Rev. A*, 29:1648–1659, Apr 1984.
- [R27] A. Savin, F. Colonna, and R. Pollet. Adiabatic connection approach to density functional theory of electronic systems. *Int. J. Quantum Chem.*, 93(3):166–190, 2003.
- [R28] John P. Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22):9982–9985, 12 1996.
- [R29] Andreas Görling and Mel Levy. Exact kohn-sham scheme based on perturbation theory. *Phys. Rev. A*, 50:196–204, Jul 1994.
- [R30] Michael Seidl, John P. Perdew, and Stefan Kurth. Density functionals for the strong-interaction limit. *Phys. Rev. A*, 62:012502, Jun 2000.
- [R31] Lars Goerigk and Stefan Grimme. Double-hybrid density functionals. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 4(6):576–600, 2014.
- [R32] Eduardo Fabiano, Paola Gori-Giorgi, Michael Seidl, and Fabio Della Sala. Interaction-strength interpolation method for main-group chemistry: Benchmarking, limitations, and perspectives. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(10):4885–4896, 2016. PMID: 27598984.
- [R33] L. Fritsche. Generalized Kohn-Sham theory for electronic excitations in realistic systems. *Phys. Rev. B*, 33:3976–3989, 1986.
- [R34] A Seidl, A Görling, P Vogl, JA Majewski, and M Levy. Generalized kohn-sham schemes and the band-gap problem. *Phys. Rev. B*, 53(7):3764, 1996.
- [R35] Sara Giarrusso, Paola Gori-Giorgi, Fabio Della Sala, and Eduardo Fabiano. Assessment of interaction-strength interpolation formulas for gold and silver clusters. *J. Chem. Phys.*, 148(13):134106, 2018.
- [R36] Ying Zhang, Xin Xu, and William A. Goddard. Doubly hybrid density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, thermochemistry, and thermochemical kinetics. *PNAS*, 106(13):4963–4968, 2009.
- [R37] Axel D. Becke. A remarkably simple dispersion damping scheme and the dh24 double hybrid density functional. *The Journal of Chemical Physics*, 160(20):204118, 05 2024.
- [R38] S. Ivanov, S. Hirata, and R. J. Bartlett. Exact exchange treatment for molecules in finite-basis-set Kohn-Sham theory. *Phys. Rev. Lett.*, 83:5455–5458, 1999.
- [R39] A. Görling. New KS method for molecules based on an exchange charge density generating the exact local KS exchange potential. *Phys. Rev. Lett.*, 83:5459–5462, 1999.
- [R40] D. Bokhan and R. J. Bartlett. *Chem. Phys. Lett.*, 427:466, 2006.
- [R41] Uğur Bozkaya, Justin M. Turney, Yukio Yamaguchi, Henry F. Schaefer, and C. David Sherrill. Quadratically convergent algorithm for orbital optimization in the orbital-optimized coupled-cluster doubles method and in orbital-optimized second-order møller-pletset perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 135(10):104103, 2011.
- [R42] Stefan Grimme. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of Chemical Physics*, 124(3):034108, 01 2006.
- [R43] J C Sancho-García, E Brémond, A J Pérez-Jiménez, I Ciofini, and C Adamo. Non-empirical double-hybrid density functionals as reliable tools for electronic structure calculations. *Electronic Structure*, 4(4):043001, oct 2022.
- [R44] Jan M. L. Martin and Golokesh Santra. Empirical double-hybrid density functional theory: A ‘third way’ in between wft and dft. *Israel Journal of Chemistry*, 60(8-9):787–804, 2020.
- [R45] Julien Toulouse, Kamal Sharkas, Eric Brémond, and Carlo Adamo. Communication: Rationale for a new class of double-hybrid approximations in density-functional theory. *J. Chem. Phys.*, 135(10):101102, 2011.
- [R46] Andreas Görling and Mel Levy. Correlation-energy functional and its high-density limit obtained from a coupling-constant perturbation expansion. *Phys. Rev. B*, 47(20):13105, 1993.
- [R47] Éric Brémond, Juan Carlos Sancho-García, Ángel José Pérez-Jiménez, and Carlo Adamo. Communication: Double-hybrid functionals from adiabatic-connection: The qidh model. *J. Chem. Phys.*, 141(3):031101, 2014.
- [R48] Jeng-Da Chai and Shan-Ping Mao. Seeking for reliable double-hybrid density functionals without fitting parameters: The pbe0-2 functional. *Chem. Phys. Lett.*, 538:121 – 125, 2012.

- [R49] Golokesh Santra, Emmanouil Semidalas, and Jan M. L. Martin. Surprisingly good performance of xyg3 family functionals using a scaled ks-mp3 correlation. *J. Phys. Chem. Lett.*, 12(38):9368–9376, 2021. PMID: 34550706.
- [R50] Michael Seidl, Paola Gori-Giorgi, and Andreas Savin. Strictly correlated electrons in density-functional theory: A general formulation with applications to spherical densities. *Phys. Rev. A*, 75:042511, Apr 2007.
- [R51] Lucian A. Constantin. Correlation energy functionals from adiabatic connection formalism. *Phys. Rev. B*, 99:085117, Feb 2019.
- [R52] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [R53] Lucian A. Constantin, Faisal Naeem, Eduardo Fabiano, Fulvio Sarcinella, and Fabio Della Sala. Restoring the point-and-charge gradient expansion for strong interaction density functionals. *Phys. Rev. B*, 113:085121, Feb 2026.
- [R54] Alexei A. Kananenka, Sviataslau V. Kohut, Alex P. Gaiduk, Ilya G. Ryabinkin, and Viktor N. Staroverov. Efficient construction of exchange and correlation potentials by inverting the kohn-sham equations. *J. Chem. Phys.*, 139(7):074112, 2013.
- [R55] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, Sep 1988.
- [R56] Hisayoshi Iikura, Takao Tsuneda, Takeshi Yanai, and Kimihiko Hirao. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *J. Chem. Phys.*, 115(8):3540–3544, 2001.
- [R57] Yoshihiro Tawada, Takao Tsuneda, Susumu Yanagisawa, Takeshi Yanai, and Kimihiko Hirao. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 120(18):8425–8433, 2004.
- [R58] Iann C. Gerber, János G. Ángyán, Martijn Marsman, and Georg Kresse. Range separated hybrid density functional with long-range hartree-fock exchange applied to solids. *J. Chem. Phys.*, 127(5):054101, 2007.
- [R59] Qin Wu and Weitao Yang. A direct optimization method for calculating density functionals and exchange-correlation potentials from electron densities. *J. Chem. Phys.*, 118(6):2498–2509, 2003.
- [R60] Bikash Kanungo, Paul M. Zimmerman, and Vikram Gavini. A comparison of exact and model exchange-correlation potentials for molecules. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(50):12012–12019, 2021. PMID: 34898217.
- [R61] D. M. Bylander and Leonard Kleinman. Energy gaps and cohesive energy of ge from the optimized effective potential. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3660–3663, May 1995.
- [R62] John P Perdew, Viktor N Staroverov, Jianmin Tao, and Gustavo E Scuseria. Density functional with full exact exchange, balanced nonlocality of correlation, and constraint satisfaction. *Phys. Rev. A*, 78(5):052513, 2008.
- [R63] Axel D Becke and Erin R Johnson. A unified density-functional treatment of dynamical, nondynamical, and dispersion correlations. *J. Chem. Phys.*, 127(12):124108, 2007.
- [R64] Frank Neese. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling. *Coord. Chem. Rev.*, 253(5-6):526–563, 2009.
- [R65] Rodney J Bartlett, Igor V Schweigert, and Victor F Lotrich. Ab initio dft: getting the right answer for the right reason. *J. Mol. Str.: THEOCHEM*, 771(1-3):1–8, 2006.
- [R66] Ireneusz Grabowski and Victor Lotrich. Accurate orbital-dependent correlation and exchange-correlation potentials from non-iterative ab initio dft calculations. *Mol. Phys.*, 103(15-16):2085–2092, 2005.
- [R67] E. Fabiano and F. Della Sala. Localized exchange-correlation potential from second-order self-energy for accurate kohn-sham energy gap. *J. Chem. Phys.*, 126(21):214102, 2007.
- [R68] K. Jankowski, K. Nowakowski, I. Grabowski, and J. Wasilewski. Coverage of dynamic correlation effects by density functional theory functionals: Density-based analysis for neon. *J. Chem. Phys.*, 130(16):164102, 2009.
- [R69] Karol Jankowski, Krzysztof Nowakowski, Ireneusz Grabowski, and Jan Wasilewski. Ab initio dynamic correlation effects in density functional theories: a density based study for argon. *Theor. Chem. Acc.*, 125(3-6):433–444, 2010.

- [R70] Nicholas C Handy and Henry F Schaefer III. On the evaluation of analytic energy derivatives for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, 81(11):5031–5033, 1984.
- [R71] R. J. Bartlett. Analytical evaluation of gradients in coupled-cluster and many-body perturbation theory. In P. Jørgensen and J. Simons, editors, *Geometrical Derivatives of Energy Surfaces and Molecular Properties*, pages 35–61. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1986.
- [R72] E. A. Salter, Gary W. Trucks, and Rodney J. Bartlett. Analytic energy derivatives in many-body methods. I. First derivatives. *J. Chem. Phys.*, 90(3):1752–1766, 1989.
- [R73] Poul Jørgensen and Trygve Helgaker. Møller–Plesset energy derivatives. *J. Chem. Phys.*, 89(3):1560–1570, 1988.
- [R74] Henrik Koch, Hans Jørgen Aa Jensen, Poul Jørgensen, Trygve Helgaker, Gustavo E Scuseria, and Henry F Schaefer III. Coupled cluster energy derivatives. Analytic Hessian for the closed-shell coupled cluster singles and doubles wave function: Theory and applications. *J. Chem. Phys.*, 92(8):4924–4940, 1990.
- [R75] Kasper Hald, Asger Halkier, Poul Jørgensen, Sonia Coriani, Christof Hättig, and Trygve Helgaker. A lagrangian, integral-density direct formulation and implementation of the analytic CCSD and CCSD(T) gradients. *J. Chem. Phys.*, 118(7):2985–2998, 2003.
- [R76] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, New York, 1996.
- [R77] Axel D. Becke, Golokesh Santra, and Jan M. L. Martin. A double-hybrid density functional based on good local physics with outstanding performance on the gmtkn55 database. *The Journal of Chemical Physics*, 158(15):151103, 04 2023.
- [R78] Nisha Mehta and Jan M. L. Martin. Explicitly correlated double-hybrid dft: A comprehensive analysis of the basis set convergence on the gmtkn55 database. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 18(10):5978–5991, 2022. PMID: 36099641.
- [R79] Rohini C. Lochan and Martin Head-Gordon. Orbital-optimized opposite-spin scaled second-order correlation: An economical method to improve the description of open-shell molecules. *J. Chem. Phys.*, 126(16):164101, 2007.
- [R80] Katarzyna Pernal. Effective potential for natural spin orbitals. *Phys. Rev. Lett.*, 94:233002, Jun 2005.
- [R81] Reinhold F. Fink. Why does MP2 work? *The Journal of Chemical Physics*, 145(18):184101, 11 2016.
- [R82] AV Arbuznikov. Hybrid exchange correlation functionals and potentials: Concept elaboration. *Journal of Structural Chemistry*, 48(1):S1–S31, 2007.
- [R83] Min-Cheol Kim, Eunji Sim, and Kieron Burke. Understanding and reducing errors in density functional calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 111:073003, Aug 2013.
- [R84] Eunji Sim, Suhwan Song, and Kieron Burke. Quantifying density errors in dft. *J. Phys. Chem. Lett.*, 9(22):6385–6392, 2018.
- [R85] Seungsoo Nam, Suhwan Song, Eunji Sim, and Kieron Burke. Measuring density-driven errors using kohn–sham inversion. *J. Chem. Theory Comput.*, 16(8):5014–5023, 2020. PMID: 32667787.
- [R86] Suhwan Song, Stefan Vuckovic, Eunji Sim, and Kieron Burke. Density sensitivity of empirical functionals. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021.
- [R87] Enrico Smargiassi and Paul A. Madden. Orbital-free kinetic-energy functionals for first-principles molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, 49:5220–5226, Feb 1994.
- [R88] Pietro Cortona. Self-consistently determined properties of solids without band-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 44:8454–8458, Oct 1991.
- [R89] Daniel Mejia-Rodriguez and S. B. Trickey. Deorbitalized meta-gga exchange-correlation functionals in solids. *Phys. Rev. B*, 98:115161, Sep 2018.
- [R90] *The Electron Propagator in Higher Orders*, chapter 9, pages 123–153. John Wiley Sons, Ltd, 2004.
- [R91] So Hirata, Alexander E. Doran, Peter J. Knowles, and J. V. Ortiz. One-particle many-body green’s function theory: Algebraic recursive definitions, linked-diagram theorem, irreducible-diagram theorem, and general-order algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, 147(4):044108, 07 2017.

- [R92] W. von Niessen, J. Schirmer, and L.S. Cederbaum. Computational methods for the one-particle green's function. Computer Physics Reports, 1(2):57–125, 1984.
- [R93] Stefan Grimme. Improved second-order møller–plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies. The Journal of Chemical Physics, 118(20):9095–9102, 05 2003.
- [R94] Jonathan Romero, Jorge A. Charry, Hiromi Nakai, and Andres Reyes. Improving quasiparticle second order electron propagator calculations with the spin-component-scaled technique. Chemical Physics Letters, 591:82–87, 2014.

V. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

Moja aktywność naukowa za granicą jest związana głównie z pracą badawczą w instytucjach włoskich:

- stanowisko badawcze we Włoskiej Narodowej Radzie Badań (Consiglio Nazionale delle Ricerche), Lecce, Włochy (grupa prof. Fabio Della Sala), od grudnia 2015 r. do listopada 2016 r. – 12 miesięcy
- staż podoktorski w ramach programu WZROST (POKL.04.01.01-00-081/10, Europejski Fundusz Społeczny) w Italian Institute of Technology, Arnesano, Włochy, we współpracy z prof. Fabio Della Salą, dr. Eduardo Fabiano i dr. Lucianem A. Constantinem, styczeń 2015 – listopad 2015 (11 miesięcy)
- staż podoktorski w National Nanotechnology Laboratory, Lecce, Włochy (grupa prof. Fabio Della Sala), wrzesień 2014 – listopad 2014 (3 miesiące)

Aktywność ta dotyczyła badań i artykułów składających się na osiągnięcia habilitacyjne omówione w punktach IV.1 i IV.2.

Ponadto współpraca z grupami badawczymi z licznych uczelni i ośrodków naukowych w kraju i za granicą obejmuje wizyty badawcze. Odbyłem dwumiesięczny staż w Quantum Theory Project w Gainesville, USA (przed uzyskaniem stopnia doktora), prowadząc badania z grupą prof. Rodney'a Bartletta, oraz kilka krótkoterminowych wizyt (około tygodnia) w KTH Royal Institute of Technology, Sztokholm, Szwecja (2024, grupa prof. Patricka Normana), Italian Institute of Technology, Arnesano, Włochy (2018, 2019, grupa prof. Fabio Della Sala), University of Erlangen, Niemcy (2024, grupa prof. Andreasa Görlinga).

Lista naukowców spoza Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, z którymi współpracowałem i współpracuję (w przypadku grup wymieniono tylko liderów):

- prof. Prasanjita Samal z NISER, Bhubaneswar, Indie
- prof. Rodney Bartlett, QTP, Gainesville, USA
- prof. Joulieu Toulouse, Sorbonne Université and CNRS, Paryż, Francja
- prof. Andy Teale, University of Nottingham, Wielka Brytania
- dr Eleonora Luppi, Sorbonne Université and CNRS, Paryż, Francja
- prof. Paola Gori-Giorgi, Microsoft Research AI for Science
- dr Marcin Modrzejewski, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
- prof. Jiří Klimeš, Charles University, Praga, Czechy
- prof. Pavlo O. Dral, Xiamen University, Xiamen, Chiny

- dr. Manoar Hossain, Universität Paderborn, Niemcy
- prof. So Hirata, University of Illinois at Urbana-Champaign, USA
- prof. Joseph Vincent Ortiz, Auburn University, USA
- prof. Martin Kaupp, Technische Universität Berlin, Niemcy

VI. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

VI.1. Dydaktyka

- Prowadzę zajęcia w Instytucie Fizyki UMK:
 - od roku akademickiego 2022/23: wykład *Introduction to density functional theory* (30 h, język prowadzenia zajęć: angielski)
 - Ćwiczenia z *Systemy operacyjne* (od roku akademickiego 2025/26) (30 h, wiele grup), *Wstęp do systemu UNIX* (od roku akademickiego 2017/18) (30 h, wiele grup), *Metody numeryczne* (od roku akademickiego 2017/18) (30 h, wiele grup),

przed uzyskaniem stopnia doktora prowadziłem ćwiczenia z przedmiotów:
Metody matematyczne fizyki I (2009/10),
Matematyka elementarna (2009/10, 2012/13),
Fizyka w symulacji komputerowej i modelowaniu komputerowym (2010/11, 2011/12),
Pracownia komputerowa III - Unix i Internet (2010/11, 2011/12),
Kurs wyrównawczy z fizyki (2010/11),
Języki programowania (2012/13),
kurs HTML5 (2012/13, 2013/14),
Kurs Qt (2012/13, 2013/14),

- Współpracuję naukowo ze studentami na wszystkich etapach studiów.
 - Jestem promotorem pomocniczym następujących doktorantów w Szkole Doktor-
skiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych *Academia Scientaris Thoruniensis* (AST) na
Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu.
 - * Vignesh Balaji Kumar (rozprawa doktorska bliska ukończenia)
 - * Gabriel Chirchir (3. rok studiów)
 - Jestem promotorem pomocniczym doktoranta w Interdyscyplinarnej Szkole Dok-
torskiej *Academia Copernicana* na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu.
 - * Igor Sawicki (1. rok studiów)

- studenci studiów magisterskich na UMK: jestem/byłem promotorem prac
 - * Katarzyna Leonarcik (2020)
 - * Sylwia Siecińska (2022)
 - * Igor Sawicki (2025)
 - * Bogumiła Jezierska (obrona czerwiec 2026)
- studenci studiów licencjackich i inżynierskich: jestem/byłem promotorem prac
 - * Igor Sawicki (2023)
 - * Bogumiła Jezierska (2024)
 - * Yan Lukashevich (obrona marzec 2027)
- Opiekowałem się studentami w ramach Toruń Students Summer Programs w latach 2020-2025: Vincenzo Triglione, Luca Testa, Giulia Giannone, Dzenan Midic, Volodymyr Marusiak
- Studenci pozostający pod moją opieką otrzymali wyróżnienia na poziomie krajowym i lokalnym:
 - stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w roku akademickim 2020/2021 (Sylwia Siecińska),
 - wyróżnienie pracy magisterskiej z fizyki w Instytucie Fizyki UMK w roku akademickim 2024/2025 (Igor Sawicki)
- 2019-2021 - byłem opiekunem Studenckiego Koła Chemii Teoretycznej i Obliczeniowej na UMK.

VI.2. Popularyzacja nauki

- wykładowca na *Digital Nanoscience - CNN*, organizowanym dla uczniów szkół ponadpodstawowych przez Katedrę Mechaniki Kwantowej w Instytucie Fizyki UMK (2022, 2023)
- udział w dniach otwartych Instytutu Fizyki UMK w ramach kampanii 2025/26
- inicjator i współorganizator pokazów fizycznych *Małe eksperymenty – wielkie odkrycia!* dla przedszkolaków i dzieci z klas 1-3 w Instytucie Fizyki UMK
- wykładowca na szkole letniej *Torun Astrophysics, Spectroscopy, and Quantum Chemistry School - TASQ* - lipiec 2019

VI.3. Organizacja

- zastępca przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne, Instytut Fizyki, UMK (2024-2028)
- przedstawiciel osób ze stopniem doktora w Kolegium Elektorów UMK (2024-2028)
- członek Komisji ds. Okresowej Oceny Nauczycieli Akademickich w dyscyplinie nauki fizyczne (2024-2028)
- administrator serwerów HPC i oprogramowania naukowego w Instytucie Fizyki UMK (od 2018)
- współorganizowałem QSCP 2020 - 25th International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (czerwiec 2022)
- komitet Organizacyjny warsztatów *Quantum Chemistry Workshop in Toruń* (główny organizator) - czerwiec 2022
- komitet Organizacyjny szkoły letniej *Torun Astrophysics, Spectroscopy, and Quantum Chemistry School - TASQ* - lipiec 2019
- dyrektor ds. naukowych Instytutu Fizyki, UMK (2024-2028)

VII. Inne istotne informacje

- Recenzent dla Narodowego Centrum Nauki (konkurs Miniatura, 2023, 2024, 2025)
- Recenzent dla Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (2018)
- Członek Rektorskiej Komisji ds. Nagród dla Nauczycieli Akademickich (2024–2028)

.....
(podpis wnioskodawcy)

Wykaz osiągnięć naukowych stanowiących znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny

Imiona i nazwisko habilitanta: dr Szymon Filip Śmiga

Pełen wykaz artykułów habilitanta w czasopismach naukowych obejmuje artykuły wymienione w punkcie I.1, które przyczyniają się do osiągnięcia habilitacyjnego. Oprócz tych publikacji, od czasu uzyskania stopnia doktora, habilitant uzyskał również inne osiągnięcia naukowe, na które podane są w punkcie II.1

I. Informacja o osiągnięciach naukowych, o których mowa w art. 219 ust. 1. pkt 2 Ustawy. Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b Ustawy

Tytuł osiągnięcia: **Rozwój zaawansowanych funkcyjonałów wymiennie-korelacyjnych w ramach teorii funkcyjonału gęstości Kohna-Shama**

I.1. Cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych, zgodnie z art. 219 ust. 1. pkt 2b Ustawy

Poniżej wymieniono chronologicznie artykuły wchodzące w skład osiągnięcia habilitacyjnego. Informacja o wskaźniku Impact Factor (IF) danego czasopisma odpowiada stanowi na rok wysłania artykułu do redakcji na podstawie bazy Web of Science (WoS). Gwiazdką przy nazwisku oznaczono publikacje, w których habilitant jest autorem korespondencyjnym. Cytowania są pobrane z bazy Scopus w dniu 23.04.2026.

1. [H1] *Self-consistent double-hybrid density-functional theory using the optimized-effective-potential method*
S. Śmiga*, O. Franck, B. Mussard, A. Buksztel, I. Grabowski, E. Luppi, J. Toulouse
 The Journal of Chemical Physics 145, 144102 (2016)
 IF₂₀₁₆: 2,965
 liczba punktów na liście Ministerstwa: 35

liczba cytowań: 31 (17 bez autocytowań) (Scopus)*

W pracy, po raz pierwszy w literaturze (i jak dotąd jedynej), przedstawiono w pełni samouzgodnioną realizację funkcyjałów podwójnie hybrydowych (DH) w formalizmie Kohna-Shama (KS), opartą na metodzie zoptymalizowanego potencjału efektywnego (OEP). W zaproponowanym podejściu orbitale są zoptymalizowane w lokalnym potencjale odpowiadającym pełnemu wyrażeniu energii wymiany i korelacji. W prezentowanej pracy uwzględniono wkład korelacyjny na poziomie drugiego rzędu Møllera-Plesseta (MP2). Zaimplementowano jednoparametrowy, samouzgodniony wariant schematu DH oparty na przybliżeniu BLYP i porównano go ze standardową realizacją w ramach uogólnionego formalizmu KS (GKS) dla wybranych atomów oraz molekuł zamkniętopowłokowych. Wykazano, że dla standardowych parametryzacji pełna samouzgodnioność nie prowadzi do istotnej poprawy całkowitych energii stanu podstawowego ani potencjałów jonizacji, natomiast zwiększa dokładność wyznaczania powinowactw elektronowych oraz przywraca fizyczną interpretację energii orbitalu LUMO jako wielkości związanej z neutralną energią wzbudzenia. Ponadto po raz pierwszy uzyskano wiarygodne potencjały wymiennie-korelacyjne oraz skorelowane gęstości elektronowe dla funkcyjałów typu DH.

Mój wkład w pracę obejmował:

- zainicjowanie i zdefiniowanie problemu badawczego oraz udział w dyskusjach merytorycznych dotyczących wszystkich aspektów pracy;
- wyprowadzenie równań metody OEP w kontekście samouzgodnionych funkcyjałów podwójnie hybrydowych (Sekcja II. B);
- implementację metody w pakiecie do obliczeń kwantowo-chemicznych ACESII oraz walidacja kodu;
- przygotowanie i analiza danych związanych z obliczeniami OEP ich analiza do publikacji;
- pomoc w pisaniu manuskryptu.

2. [H2] *Self-consistent range-separated density-functional theory with second-order perturbative correction via the optimized-effective-potential method*

S. Śmiga*, I. Grabowski, M. Witkowski, B. Mussard, J. Toulouse

Journal of Chemical Theory and Computation 16(1), 211-223 (2020)

IF₂₀₂₀: 6,652

liczba punktów na liście Ministerstwa: 140

liczba cytowań: 22 (7 bez autocytowań) (Scopus)*

W pracy rozszerzono metodę RSH+MP2 z rozdzieleniem zasięgu (range-separated hybrid + MP2) poprzez opracowanie jej w pełni samouzgodnionej wersji z wykorzystaniem metody zoptymalizowanego potencjału efektywnego (OEP) w ramach formalizmu KS-DFT. W zaproponowanym

podjęciu, określanym jako RS-OEP2, orbitale wyznaczone są z lokalnego potencjału efektywnego uwzględniającego dalekozasięgowy wkład wymiany Hartree-Focka oraz wkład korelacyjny typu MP2. Metodę przetestowano na zbiorze małych atomów i molekuł zamkniętopowłokowych. Wykazano, że dla standardowo przyjmowanej wartości parametru rozdzielania zasięgu $\mu = 0.5 \text{ bohr}^{-1}$ podejście to nie prowadzi do poprawy całkowitych energii, potencjałów jonizacji ani powinowactw elektronowych w porównaniu z wariantem realizowanym w formalizmie uogólnionego Kohna-Shama (GKS). Jednocześnie, w odróżnieniu od klasycznej metody RSH+MP2, metoda RS-OEP2 dostarcza energii orbitalu LUMO odpowiadającej neutralnej energii wzbudzenia oraz lokalnych potencjałów wymiennie-korelacyjnych stanowiących rozsądne przybliżenie potencjałów Kohna-Shama. Zaobserwowane istotne niedokładności potencjałów korelacyjnych i skorelowanych gęstości elektronowych wskazują jednak na konieczność dalszego rozwoju funkcyjonałów podwójnie hybrydowych z rozdzielaniem zasięgu. Była to pierwsza w literaturze implementacja metody typu RS-OEP2.

Mój wkład w pracę obejmował:

- zainicjowanie i zdefiniowanie problemu badawczego oraz udział w dyskusjach merytorycznych;
- wprowadzenie równań metody RS-OEP2 (Sekcja 2);
- implementację całek z rozdziałem zasięgu (range separation) w pakiecie ACESII;
- integrację nowych całek z modułem OEP oraz walidację kodu;
- generowanie danych RS-OEP2, przygotowanie danych do publikacji oraz ich analiza;
- przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu oraz pomoc w pisaniu manuskryptu

3. [H3] *The ab initio density functional theory applied for spin-polarized calculations*

S. Śmiga*, V. Marusiak, I. Grabowski, E. Fabiano

The Journal of Chemical Physics 152, 054109 (2020)

IF₂₀₂₀: 3,166

liczba punktów na liście Ministerstwa: 100

liczba cytowań: 23 (8 bez autocytowań) (Scopus)*

W pracy przeprowadzono systematyczne badanie dokładności funkcyjonału OEP2-sc dla układów spinowo spolaryzowanych. Analizie poddano między innymi potencjały jonizacji oraz energie atomizacji i reakcji dla molekuł zamknięto- i otwartopowłokowych. Uzyskane wyniki wykazały, że, analogicznie do innych metod drugiego rzędu, OEP2-sc może zapewniać wysoką dokładność, konkurencyjną względem metod typu orbital-optimized MP2 (OO-MP2). Ponadto analiza energii całkowitych i względnych wskazała, że w odróżnieniu od funkcyjonałów podwójnie hybrydowych osiągnięta jakość wyników nie wynika przede wszystkim z efektu znoszenia się błędów, lecz ma bardziej bezpośrednie uzasadnienie fizyczne. Prezentowane wyniki otrzymano, wykorzystując opracowaną przez habilitanta pierwszą w literaturze w pełni otwartopowłokową implementację metody OEP2-sc.

Mój wkład w pracę obejmował:

- zainicjowanie i zdefiniowanie problemu badawczego oraz udział w dyskusjach merytorycznych;
- wyprowadzenie równań metody OEP2-sc w kontekście obliczeń spinowo spolaryzowanych ;
- implementację metody w pakiecie ACESII oraz walidację kodu;
- pomoc w generowaniu danych do publikacji, ich przygotowanie oraz pomoc w ich analizie;
- przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu oraz pomoc w pisaniu manuskryptu.

4. [H4] *Unveiling the Physics Behind Hybrid Functionals*

S. Śmiga*, L. A. Constantin

The Journal of Physical Chemistry A 124(27), 5606-5614 (2020)

IF₂₀₂₀: 2,725

liczba punktów na liście Ministerstwa: 100

liczba cytowań: 35 (23 bez autocytowań) (Scopus)*

W pracy wykazano, że hybrydowe funkcjonały wymiennie-korelacyjne generują potencjały wymiennie-korelacyjne zdolne do poprawnego opisu oscylacji kwantowych w atomach i cząsteczkach. Na podstawie analizy mechanizmu znoszenia się błędów pomiędzy semilokalnymi funkcjonałami wymiany i korelacji zaproponowano prosty semilokalny model potencjału korelacji, zgodny z rygorami dokładnej teorii funkcjonału gęstości (DFT). Opracowany model okazał się wyjątkowo skuteczny w opisie gęstości elektronowej oraz energii orbitalnych.

Mój wkład w pracę obejmował:

- zainicjowanie i zdefiniowanie problemu badawczego i udział w dyskusjach merytorycznych;
- wyprowadzenia formalne równań w ramach metody OEP dla funkcjonałów hybrydowych;
- implementację i walidację procedur obliczeniowych w ACESII;
- przygotowanie danych i analiz do publikacji;
- przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu oraz pomoc w pisaniu manuskryptu.

5. [H5] *Generalizing Double-Hybrid Density Functionals: Impact of Higher-Order Perturbation Terms*

S. Jana, S. Śmiga*, L. A. Constantin, P. Samal

Journal of Chemical Theory and Computation 16(12), 7413-7430 (2020)

IF₂₀₂₀: 6,652

liczba punktów na liście Ministerstwa: 140

liczba cytowań: 15 (7 bez autocytowań) (Scopus)*

Uwaga: S. Jana oraz S. Śmiga wnieśli równy wkład w publikację.

W pracy przedstawiono związki pomiędzy teorią zaburzeń Görlinga-Levy'ego (GL) a parametryzacją funkcjonałów podwójnie hybrydowych (DH) w ramach formalizmu połączenia adiabatycznego. Zaproponowano uogólnione ujęcie funkcjonałów DH, w którym uwzględniono również wyrazy wyższych rzędów rozwinięcia perturbacyjnego, wykraczające poza standardowy człon GL2, w szczególności wkłady typu GL3 i GL4. Wykazano, że w obrębie tej konstrukcji możliwe jest powiązanie parametrów funkcjonałów z odpowiednimi rzędami rachunku zaburzeń GL, co prowadzi do szerokiej klasy funkcjonałów DH, obejmującej także rozwiązania proponowane wcześniej w literaturze. Na podstawie opracowanego formalizmu przeprowadzono ocenę działania funkcjonałów DH wyższego rzędu oraz funkcjonałów DH z korektą dalekiego zasięgu. Zaproponowane podejście stanowi fizycznie uzasadnioną podstawę do rozwijania nielokalnych poprawek w oparciu o bardziej zaawansowane funkcjonały półlokalne.

Mój wkład w pracę obejmował:

- współzdefiniowanie problemu badawczego i udział w dyskusjach merytorycznych;
- wyprowadzenie w sekcji 2.2. wkład w część formalną dotyczącą członów GL wyższych rzędów i ich interpretacji w kontekście DH;
- przygotowanie analiz numerycznych / danych do publikacji (sekcja 3.1 oraz części danych w sekcji 3.2);
- współtworzenie pierwszej wersji manuskryptu oraz pomoc w pisaniu manuskryptu.

6. [H6] *Modified interaction-strength interpolation method as an important step toward self-consistent calculations*

S. Śmiga*, L. A. Constantin

Journal of Chemical Theory and Computation 16(8), 4983-4992 (2020)

IF₂₀₂₀: 6,652

liczba punktów na liście Ministerstwa: 140

liczba cytowań: 17 (6 bez autocytowań) (Scopus)*

W pracy przedstawiono zmodyfikowaną metodę interpolacji siły oddziaływania mISI (modified interaction strength interpolation) w ramach teorii funkcjonału gęstości, stanowiącą rozwinięcie wcześniejszej metody ISI. Wykazano, że zastosowanie zmodyfikowanego modelu mPC (modified point-charge-plus-continuum) prowadzi do systematycznej poprawy wyników dla energii korelacyjnych, właściwości termodynamicznych oraz oddziaływań niekowalencyjnych. Szczególną zaletą zaproponowanego podejścia jest usunięcie istotnych problemów obecnych w oryginalnej metodzie, zwłaszcza w obszarach dużych gradientów gęstości oraz w asymptotycznym ogonie gęstości. Przedstawione wyniki pokazują również, że mISI stanowi ważny krok w kierunku w pełni samouzgodnionych obliczeń w ramach DFT. Uzyskane rezultaty potwierdzają przewagę metody mISI nad pierwotną wersją ISI oraz wskazują możliwe kierunki jej dalszego rozwoju.

Mój wkład w pracę obejmował:

- zainicjowanie i zdefiniowanie problemu badawczego i udział w dyskusjach merytorycznych;
- wkład w konstrukcję i analizę zmodyfikowanej metody mISI;
- implementację i walidację procedur obliczeniowych w ACESII
- przygotowanie wszystkich danych do publikacji oraz ich wstępna analiza;
- przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu oraz pomoc w pisaniu manuskryptu.

7. [H7] *Self-consistent implementation of Kohn-Sham adiabatic connection models with improved treatment of the strong-interaction limit*

S. Śmiga*, F. Della Sala, P. Gori-Giorgi, E. Fabiano

Journal of Chemical Theory and Computation 18(10), 5936-5947 (2022)

IF₂₀₂₂: 5,8

liczba punktów na liście Ministerstwa: 140

liczba cytowań: 15 (6 bez autocytowań) (Scopus)*

W pracy przedstawiono w pełni samouzgodnioną (SCF) implementację funkcjonałów wymiennokorelacyjnych opartych na modelach połączenia adiabaticznego (ACM) w formalizmie Kohna-Shama. Opracowane podejście umożliwia bezpośrednio wykorzystanie funkcjonałów ACM w procedurze SCF, co stanowi istotny krok naprzód względem wcześniejszych zastosowań realizowanych głównie w schemacie post-SCF. Dodatkowo zaproponowano nowe przybliżenia typu GGA dla wyrazów granicy silnego oddziaływania, które poprawiają stabilność obliczeń oraz jakość potencjałów wymiennokorelacyjnych. Przeprowadzone testy dla układów molekularnych oraz modelowych układów silnie skorelowanych wykazały dobrą jakość energii całkowitych i gęstości elektronowych, a także istotną poprawę opisu dysocjacji cząsteczki H₂ względem standardowych przybliżeń. Uzyskane wyniki otwierają drogę do dalszego rozwoju samouzgodnionych funkcjonałów ACM oraz ich zastosowań w opisie układów o złożonej strukturze efektów korelacyjnych.

Mój wkład w pracę obejmował:

- zainicjowanie i zdefiniowanie problemu badawczego oraz udział w dyskusjach merytorycznych;
- formalne wyprowadzenie równań na samouzgodnioną wersję funkcjonałów ACM oraz opracowanie modelu hPC
- implementację i walidację procedur SCF-ACM w ACESII;
- pomoc w przygotowanie danych i analiz do publikacji;
- przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu oraz pomoc w pisaniu manuskryptu.

8. [H8] *Understanding the Core Limitations of Second-Order Correlation-Based Functionals Through: Functional, Orbital, and Eigenvalue-Driven Analysis*

A. Singh, E. Fabiano, S. Śmiga*

Journal of Chemical Theory and Computation 21(6), 2894-2908 (2025)

IF₂₀₂₄: 6,4

liczba punktów na liście Ministerstwa: 140

liczba cytowań: 4 (1 bez autocytowań) (Scopus)*

W pracy przeprowadzono systematyczną analizę ograniczeń funkcyjałów wymiennie-korelacyjnych opartych na drugim rzędzie rachunku zaburzeń w ramach teorii funkcyjału gęstości. Badaniem objęto trzy główne klasy takich przybliżeń, tj. funkcyjały *ab initio*, modele połączenia adiabatyicznego (ACM) oraz funkcyjały podwójnie hybrydowe (DH), analizując ich dokładność dla energii całkowitych, energii oddziaływań niekowalencyjnych oraz energii reakcji. Zaproponowano hierarchiczną dekompozycję błędu na wkład pochodzący od analitycznej formuły funkcyjału, wkład wynikający z jakości orbitali i wartości własnych, co pozwoliło jednoznacznie wskazać główne źródła niedokładności oraz mechanizmy znoszenia się błędów. Wykazano, że o jakości predykcji decyduje nie tylko postać funkcyjału, lecz również wybór funkcji referencyjnej, przy czym dla wielu badanych metod dominującą rolę odgrywają błędy związane z wartościami własnymi, a nie sama jakość gęstości elektronowej. Uzyskane wyniki wyznaczają kierunki dalszego rozwoju funkcyjałów drugiego rzędu, zarówno poprzez ograniczanie błędów wewnętrznych samej postaci funkcyjału, jak i przez lepsze dopasowanie referencyjnych orbitali oraz energii orbitalnych.

Mój wkład w pracę obejmował:

- zainicjowanie tematyki i zdefiniowanie problemu badawczego oraz udział w dyskusjach merytorycznych;
- pomoc w pisaniu programu do ekstrakcji danych oraz dekompozycji błędów
- wkład w część formalną/interpretacyjną dotyczącą analizy ograniczeń funkcyjałów drugiego rzędu
- pomoc w przygotowanie danych i analiz do publikacji;
- przygotowanie pierwszej wersji manuskryptu oraz pomoc w pisaniu manuskryptu.

II. Informacja o aktywności naukowej

II.1. Wykaz artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych, niewymienionych w punkcie I.1

Informacja o wskaźniku Impact Factor (IF) danego czasopisma odpowiada stanowi na rok wysłania artykułu do redakcji na podstawie bazy Web of Science (WoS). W przypadku nowych ar-

tykułów podawany jest ostatnio opublikowany IF zgodnie z bazą WoS. Gwiazdką przy nazwisku oznaczono publikacje, w których habilitant jest również wskazany jako autor korespondencyjny. Cytowania są pobrane z bazy Scopus w dniu 23.04.2026.

Po uzyskaniem stopnia doktora (44 prace):

9. [A1] *Subsystem density functional theory with meta-generalized gradient approximation exchange-correlation functionals*
S. Śmiga, E. Fabiano, S. Laricchia, L. A. Constantin, F. Della Sala
The Journal of Chemical Physics 142, 154121 (2015)
IF₂₀₁₅: 2,894
liczba punktów na liście Ministerstwa: 35
liczba cytowań: 25 (10 bez autocytowań) (Scopus)*
10. [A2] *The Correlation Effects in Density Functional Theory Along the Dissociation Path*
A. Buksztel, S. Śmiga, I. Grabowski
Advances in Quantum Chemistry 73, 263-283 (2016)
IF₂₀₁₆: 1,196
liczba punktów na liście Ministerstwa: 20
liczba cytowań: 16 (2 bez autocytowań) (Scopus)*
11. [A3] *Accurate Kohn–Sham ionization potentials from scaled opposite spin second order optimized effective potential methods*
S. Śmiga*, F. Della Sala, A. Buksztel, I. Grabowski, E. Fabiano
Journal of Computational Chemistry 37, 22, 2081-2090 (2016)
IF₂₀₁₆: 3,229
liczba punktów na liście Ministerstwa: 35
liczba cytowań: 27 (6 bez autocytowań) (Scopus)*
12. [A4] *Laplacian-dependent models of the kinetic energy density: Applications in subsystem density functional theory with meta-generalized gradient approximation functionals*
S. Śmiga, E. Fabiano, L. A. Constantin, F. Della Sala
The Journal of Chemical Physics 146, 064105 (2017)
IF₂₀₁₇: 2,743
liczba punktów na liście Ministerstwa: 35
liczba cytowań: 49 (36 bez autocytowań) (Scopus)*

13. [A5] *Jellium-with-gap model applied to semilocal kinetic functionals*
L. A. Constantin, E. Fabiano, S. Śmiga, F. Della Sala
Physical Review B 95, 11, 115153 (2017)
IF₂₀₁₇: 3,704
liczba punktów na liście Ministerstwa: 35
liczba cytowań: 35 (29 bez autocytowań) (Scopus)*
14. [A6] *Approximate solution of coupled cluster equations: application to the coupled cluster doubles method and non-covalent interacting systems*
S. Śmiga*, E. Fabiano
Physical Chemistry Chemical Physics 19, 30249-30260 (2017)
IF₂₀₁₇: 4,224
liczba punktów na liście Ministerstwa: 40
liczba cytowań: 10 (3 bez autocytowań) (Scopus)*
15. [A7] *Density-Based Analysis of Spin-Resolved MP₂ Method*
M. Witkowski, S. Śmiga*, I. Grabowski
Advances in Quantum Chemistry 76, 279-293 (2018)
IF₂₀₁₈: 1,016
liczba punktów na liście Ministerstwa: 20
liczba cytowań: 5 (0 bez autocytowań) (Scopus)*
16. [A8] *Spin-Component-Scaled Δ MP₂ Parametrization: Toward a Simple and Reliable Method for Ionization Energies*
S. Śmiga*, I. Grabowski
Journal of Chemical Theory and Computation 14, 9, 4780-4790 (2018)
IF₂₀₁₈: 5,838
liczba punktów na liście Ministerstwa: 40
liczba cytowań: 34 (23 bez autocytowań) (Scopus)*
17. [A9] *Investigation of the Exchange-Correlation Potentials of Functionals Based on the Adiabatic Connection Interpolation*
E. Fabiano, S. Śmiga, S. Giarrusso, K. J Daas, F. Della Sala, I. Grabowski, P. Gori-Giorgi
Journal of Chemical Theory and Computation 15, 2, 1006-1015 (2019)
IF₂₀₁₉: 5,553
liczba punktów na liście Ministerstwa: 140
liczba cytowań: 31 (17 bez autocytowań) (Scopus)*

18. [A10] *The Role of the Reduced Laplacian Renormalization in the Kinetic Energy Functional Development*
 S. Śmiga*, L. A Constantin, F. Della Sala, E. Fabiano
 Computation, 7, 4, 65 (2019)
 IF₂₀₁₉: brak
 liczba punktów na liście Ministerstwa: 20
 liczba cytowań: 14 (8 bez autocytowań) (Scopus)*
19. [A11] *Methods to generate reference total and Pauli kinetic potentials*
 S. Śmiga*, S. Sיעińska, E. Fabiano
 Physical Review B 101, 16, 165144 (2020)
 IF₂₀₂₀: 3,860
 liczba punktów na liście Ministerstwa: 140
 liczba cytowań: 15 (7 bez autocytowań) (Scopus)*
20. [A12] *From simple molecules to nanotubes. Reliable predictions of ionization potentials from the ΔMP_2 -SCS methods*
 S. Śmiga*, S. Sיעińska, I. Grabowski
 New Journal of Physics 22, 8, 083084 (2020)
 IF₂₀₂₀: 3,741
 liczba punktów na liście Ministerstwa: 140
 liczba cytowań: 8 (5 bez autocytowań) (Scopus)*
21. [A13] *Improved solid stability from a screened range-separated hybrid functional by satisfying semiclassical atom theory and local density linear response*
 S. Jana, B. Patra, S. Śmiga*, L. A Constantin, P. Samal
 Physical Review B 102, 15, 155107 (2020)
 IF₂₀₂₀: 3,860
 liczba punktów na liście Ministerstwa: 140
 liczba cytowań: 23 (14 bez autocytowań) (Scopus)*
22. [A14] *Insights from the density functional performance of water and water-solid interactions: SCAN in relation to other meta-GGAs*
 S. Jana, A. Patra, S. Śmiga*, L. A Constantin, P. Samal
 The Journal of Chemical Physics 153, 214116 (2020)
 IF₂₀₂₀: 3,166
 liczba punktów na liście Ministerstwa: 3.166

liczba cytowań: 15 (8 bez autocytowań) (Scopus)*

23. [A15] *Random-Phase Approximation in Many-Body Noncovalent Systems: Methane in a Dodecahedral Water Cage*

M. Modrzejewski, S. Yourdkhani, S. Śmiga, J. Klimeš

Journal of Chemical Theory and Computation 17, 2, 804–817, (2021)

IF₂₀₂₁: 6,440

liczba punktów na liście Ministerstwa: 140

liczba cytowań: 13 (12 bez autocytowań) (Scopus)*

24. [A16] *Improving the applicability of the Pauli kinetic energy density based semilocal functional for solids*

S. Jana, S. K. Behera, S. Śmiga*, L. A Constantin, P. Samal

New Journal of Physics 23, 063007 (2021)

IF₂₀₂₁: 3,874

liczba punktów na liście Ministerstwa: 140

liczba cytowań: 20 (4 bez autocytowań) (Scopus)*

25. [A17] *Accurate density functional made more versatile*

S. Jana, S. K. Behera, S. Śmiga, L. A Constantin, P. Samal

The Journal of Chemical Physics 155, 024103 (2021)

IF₂₀₂₁: 3,608

liczba punktów na liście Ministerstwa: 100

liczba cytowań: 19 (10 bez autocytowań) (Scopus)*

26. [A18] *Plasmon Couplings from Subsystem Time-Dependent Density Functional Theory*

G. Giannone, S. Śmiga, S. D'Agostino, E. Fabiano, F. Della Sala

The Journal of Physical Chemistry A 125, 33, 7246–7259 (2021)

IF₂₀₂₁: 2,770

liczba punktów na liście Ministerstwa: 100

liczba cytowań: 8 (7 bez autocytowań) (Scopus)*

27. [A19] *Benchmark test of a dispersion corrected revised Tao-Mo semilocal functional for thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions of molecules and solids*

S. Jana, H. Myneni, S. Śmiga, L. A Constantin, P. Samal

The Journal of Chemical Physics 155, 114102 (2021)

IF₂₀₂₁: 3,608

- liczba punktów na liście Ministerstwa: 100
liczba cytowań: 5 (5 bez autocytoowań) (Scopus)*
28. [A20] *Boosting the OEP₂-sc method with spin-component scaling*
S. Siecińska, S. Śmiga*, I. Grabowski, F. Della Sala, E. Fabiano
Molecular Physics 120, 19-20, e2037771 (2022)
IF₂₀₂₂: 1,7
liczba punktów na liście Ministerstwa: 70
liczba cytowań: 5 (1 bez autocytoowań) (Scopus)*
29. [A21] *Solid-state performance of a meta-GGA screened hybrid density functional constructed from Pauli kinetic enhancement factor dependent semilocal exchange hole*
S. Jana, L. A Constantin, S. Śmiga, P. Samal
The Journal of Chemical Physics 157, 024102 (2022)
IF₂₀₂₂: 3,5
liczba punktów na liście Ministerstwa: 100
liczba cytowań: 6 (3 bez autocytoowań) (Scopus)*
30. [A22] *Gaussian expansion of Yukawa non-local kinetic energy functionals: Application to metal clusters*
F. Sarcinella, S. Śmiga, F. Della Sala, E. Fabiano
International Journal of Quantum Chemistry 123, 19, e27188 (2023)
IF₂₀₂₃: 2,0
liczba punktów na liście Ministerstwa: 70
liczba cytowań: 2 (2 bez autocytoowań) (Scopus)*
31. [A23] *Semilocal Meta-GGA Exchange-Correlation Approximation from Adiabatic Connection Formalism: Extent and Limitations*
S. Jana, S. Śmiga*, L. A Constantin, P. Samal
The Journal of Physical Chemistry A 127, 41, 8685-8697 (2023)
IF₂₀₂₃: 2,5
liczba punktów na liście Ministerstwa: 100
liczba cytowań: 6 (2 bez autocytoowań) (Scopus)*
32. [A24] *Adiabatic connection interaction strength interpolation method made accurate for the uniform electron gas*
L. A Constantin, S. Jana, S. Śmiga, F. Della Sala
The Journal of Chemical Physics 159, 244111 (2023)

- IF₂₀₂₃: 3,6
liczba punktów na liście Ministerstwa: 100
liczba cytowań: 6 (4 bez autocytowań) (Scopus)*
33. [A25] *Physically meaningful solutions of optimized effective potential equations in a finite basis set within KS-DFT framework*
A. Singh, V. B. Kumar, I. Grabowski, **S. Śmiga***
Advances in Quantum Chemistry 87, 297-317 (2023)
IF₂₀₂₃: brak
liczba punktów na liście Ministerstwa: 20
liczba cytowań: 3 (1 bez autocytowań) (Scopus)*
34. [A26] *Towards adiabatic-connection interpolation model with broader applicability*
L. A Constantin, **S. Śmiga**, F. Della Sala
Physical Review B 109, 235129 (2024)
IF₂₀₂₄: 3,6
liczba punktów na liście Ministerstwa: 140
liczba cytowań: 6 (3 bez autocytowań) (Scopus)*
35. [A27] *The Best DFT Functional Is the Ensemble of Functionals*
Y. Rui, Y. Chen, E. Ivanova, V. B. Kumar, **S. Śmiga**, I. Grabowski, P. O Dral
Advanced Science 2408239 (2024)
IF₂₀₂₄: 15,6
liczba punktów na liście Ministerstwa: 200
liczba cytowań: 10 (8 bez autocytowań) (Scopus)*
36. [A28] *A critical evaluation of the hybrid KS DFT functionals based on the KS exchange-correlation potentials*
V. B. Kumar, **S. Śmiga***, I. Grabowski
The Journal of Physical Chemistry Letters (2024), 15, 40, 10219–1022
IF₂₀₂₄: 5,1
liczba punktów na liście Ministerstwa: 200
liczba cytowań: 8 (5 bez autocytowań) (Scopus)*
37. [A29] *Ultrafast correlation energy estimator*
M. Witkowski, **S. Śmiga**, S. Hirata, P. O. Dral., I. Grabowski
The Journal of Physical Chemistry A (2025), 129, 38, 8877–8890
IF₂₀₂₄: 2,7

- liczba punktów na liście Ministerstwa: 100
liczba cytowań: 1 (1 bez autocytoowań) (Scopus)*
38. [A30] *An analysis of regularized second-order energy expressions in the context of post-HF and KS-DFT calculations : what do we gain and what do we lose?*
I. Sawicki, V. Triglione, S. Jana, S. Śmiga*
The Journal of Chemical Theory and Computation
IF₂₀₂₄: 6,4
liczba punktów na liście Ministerstwa: 140
liczba cytowań: 3 (2 bez autocytoowań) (Scopus)*
39. [A31] *Meta-GGA dielectric-dependent and range-separated screened hybrid functional for reliable prediction of material properties*
S. Jana, A. Bhattacharjee, S. Mahakal, S. Śmiga, P. Samal
Physical Review B, 111, 115125, (2025)
IF₂₀₂₄: 3,6
liczba punktów na liście Ministerstwa: 140
liczba cytowań: 5 (3 bez autocytoowań) (Scopus)*
40. [A32] *Advancing excited-state properties of two-dimensional materials using a dielectric-dependent hybrid functional*
A. Ghosh, S. Jana, M. Hossain, D. Rani, S. Śmiga, P. Samal
Physical Review B, 111, 115125, (2025)
IF₂₀₂₄: 3,6
liczba punktów na liście Ministerstwa: 140
liczba cytowań: 3 (2 bez autocytoowań) (Scopus)*
41. [A33] *Performance of the spin-component-scaled methods for energy bands*
J. César Cruz, E. Opoku, S. Śmiga, I. Grabowski, J. V. Ortiz, S. Hirata
Molecular Physics, 123(19–20), (2025)
IF₂₀₂₄: 1,6
liczba punktów na liście Ministerstwa: 70
liczba cytowań: 0 (0 bez autocytoowań) (Scopus)*
42. [A34] *Simplified, physically motivated, and broadly applicable range-separation tuning*
A. Singh, S. Jana, L. A. Constantin, F. Della Sala, P. Samal, S. Śmiga*
The Journal of Physical Chemistry Letters (2025), 16, 32, 8198–8208
IF₂₀₂₄: 5,1

liczba punktów na liście Ministerstwa: 200
liczba cytowań: 0 (0 bez autocytowań) (Scopus)*

43. [A35] *Accurate surface and interfacial properties from a nonempirical range-separated dielectric-dependent hybrid functional*

A. Ghosh, S. Jana, D. Rani, S. Śmiga, M. K. Niranjan, P. Samal
Physical Review B, 113, 085122 (2026)

IF₂₀₂₄: 3,6

liczba punktów na liście Ministerstwa: 140

liczba cytowań: 0 (0 bez autocytowań) (Scopus)*

44. [A36] *Toward doubly local double hybrid functionals using neural-network local mixing functions*

N. Kovács, S. Śmiga, M. Kaupp, A. Wodyński

The Journal of Chemical Theory and Computation (2026), 22, 7, 3268–3281

IF₂₀₂₄: 6,4

liczba punktów na liście Ministerstwa: 140

liczba cytowań: 0 (0 bez autocytowań) (Scopus)*

Przed uzyskaniem stopnia doktora (5 prac):

45. [B1] *Comparing ab initio density-functional and wave function theories: The impact of correlation on the electronic density and the role of the correlation potential*

I. Grabowski, A. M. Teale, S. Śmiga, R. J. Bartlett

The Journal of Chemical Physics 135, 114111 (2011)

IF₂₀₁₁: 3,333

liczba punktów na liście Ministerstwa: 35

liczba cytowań: 44 (23 bez autocytowań) (Scopus)*

46. [B2] *OEP Orbitals as a Reference for Ab Initio Many-Body Calculations*

A. Buksztel, S. Śmiga, I. Grabowski

Advances in Quantum Chemistry 68, 105-123 (2014)

IF₂₀₁₄: 1,190

liczba punktów na liście Ministerstwa: 20

liczba cytowań: 1 (1 bez autocytowań) (Scopus)*

47. [B3] *Density-Dependent Exchange-Correlation Potentials Derived From highly Accurate Ab initio Calculations*
S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski
Advances in Quantum Chemistry 68, 125-151 (2014)
IF₂₀₁₄: 1,190
liczba punktów na liście Ministerstwa: 20
liczba cytowań: 17 (4 bez autocytowań) (Scopus)*
48. [B4] *A density difference based analysis of orbital-dependent exchange- correlation functionals*
I. Grabowski, A. M. Teale, E. Fabiano, S. Śmiga, A. Buksztel, F. Della Sala
Molecular Physics 112, 5-6, 700-710 (2014)
IF₂₀₁₄: 1,720
liczba punktów na liście Ministerstwa: 20
liczba cytowań: 27 (9 bez autocytowań) (Scopus)*
49. [B5] *Orbital-dependent second-order scaled-opposite-spin correlation functionals in the optimized effective potential method*
I. Grabowski, E. Fabiano, A. M. Teale, S. Śmiga, A. Buksztel, F. Della Sala
The Journal of Chemical Physics 141, 2 (2014)
IF₂₀₁₄: 2,952
liczba punktów na liście Ministerstwa: 35
liczba cytowań: 43 (14 bez autocytowań) (Scopus)*

II.2. Informacja o wystąpieniach na krajowych lub międzynarodowych konferencjach naukowych

Na poniższej liście uwzględniono tylko doniesienia (w formie wykładów na zaproszenie, referatów, plakatów) prezentowane przez habilitanta.

Wykłady na zaproszenie:

1. 2025 -ACS Fall 2025, Washington, USA (online)
Double-Hybrids: Towards ultimate exchange-correlation functional
S. Śmiga
2. 2024 - Current Trends in Theoretical Chemistry, Kraków
Towards second-order based exchange-correlation functional with

broader applicability

S. Śmiga, L. A Constantin, F. Della Sala

3. 2019 - The 5th EMN Meeting on Computation and Theory, Port Louis, Mauritius
Stable generation of kinetic potentials for atom and molecules
S. Siecińska, E. Fabiano, S. Śmiga
4. 2018 - The 4th EMN Meeting on Computation and Theory, San Sebastian, Hiszpania
A simplified solution of Coupled Cluster equations by utilization of scaled MP₂ amplitudes
S. Śmiga, E. Fabiano
5. 2016 - Molecular Electronic Structure Buenos Aires, Buenos Aires, Argentyna
Accurate Kohn-Sham ionization potentials from scaled-opposite-spin second-order optimized effective potential methods
S. Śmiga, F. Della Sala, A. Buksztel, I. Grabowski, E. Fabiano

Referaty:

1. 2025 - Uncertainty quantification in atomistic modeling: From uncertainty-aware density functional theory to machine learning, Lausanne, Szwajcaria
Exchange–Correlation Functionals Under Scrutiny: Potentials, Densities, and Error Cancellation in KS-DFT
S. Śmiga, A. Singh, I. Grabowski
2. 2025 - 20th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Stará Lesná, Słowacja
Simplified, Physically Motivated, and Broadly Applicable Range–Separation Tuning
S. Śmiga, A. Singh
3. 2024 - 20th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Paryż, Francja
Analysis of 2nd order Görling–Levy energy-based DFAs with error decomposition
S. Śmiga, A. Singh, E. Fabiano
4. 2024 - 19th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Terme Sveti Martin, Chorwacja
Towards the Kohn-Sham adiabatic-connection interpolation models with broader applicability
S. Śmiga, L. A Constantin, F. Della Sala
5. 2023 - ICQC Satellite Meeting on Strong Correlation in Molecules, Znojmo, Czechy
The Kohn-Sham calculations with Adiabatic Connection Models with Improved Treatment of the Strong-Interaction Limit
S. Śmiga, F. Della Sala, P. Gori-Giorgi, E. Fabiano

6. 2019 - 18th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Alicante, Hiszpania
Self-consistent implementation of fifth-rung density-functional approximations
S. Śmiga
7. 2019 - Current Trends in Theoretical Chemistry VIII, Kraków
Utilization of meta-generalized gradient approximation exchange-correlation functionals in subsystem formulation of density functional theory
S. Śmiga, E. Fabiano, S. Laricchia, L. A. Constantin, F. Della Sala
8. 2018 - 16th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Srní, Czechy
Approximate solution of Coupled Cluster equations: Application to the Coupled Cluster Doubles method and non-covalent interacting systems
E. Fabiano, S. Śmiga

Przed uzyskaniem stopnia doktora:

7. 2013 - Current Trends in Theoretical Chemistry VI, Kraków
Spin Component Scaled OEP Method
I. Grabowski, A. Buksztel, S. Śmiga
8. 2011 - HITY 2011 - Zastosowanie teorii w badaniach molekularnych, Kraków
Nowe zależne od gęstości potencjały wymiennie-korelacyjne w teorii funkcyjatów gęstości.
I. Grabowski, S. Śmiga
9. 2011 - V Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń
Otrzymywanie nowych zależnych od gęstości potencjałów wymiennie-korelacyjnych w teorii funkcyjatów gęstości.
S. Śmiga, I. Grabowski
10. 2010 - IV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń
Porównanie kilku wariantów metody OEP zastosowanej do układów atomowych i molekularnych.
S. Śmiga, I. Grabowski

Plakaty:

1. 2023 - 17th International Congress of Quantum Chemistry, Bratysława, Słowacja
A fresh perspective on the construction of the hybrid exchange-correlation functionals
S. Śmiga, L. A Constantin
2. 2023 - Accelerating Improvements in Density Functional Theory, Lausanne, Szwajcaria
What could we learn from the analysis of hybrid exchange-correlation functionals?
V. Kumar, L. A Constantin, I. Grabowski, S. Śmiga

3. 2022 - 19th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Bruksela, Belgia
Why hybrid functionals are so accurate? The insight from an optimized effective potential method perspective.
L. A Constantin, **S. Śmiga**
4. 2017 - International Meeting on Atomic and Molecular Physics and Chemistry, Bruksela, Belgia
Accurate prediction of ionization potentials from spin-component scaled ΔMP_2 method
S. Śmiga, I. Grabowski
5. 2017 - 15th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Wisła
Accurate prediction of ionization potentials from ΔMP_2 -SOS method
S. Śmiga, I. Grabowski
6. 2017 - 17th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Tällberg, Szwecja
Accurate Kohn-Sham ionization potentials from scaled-opposite-spin second-order optimized effective potential methods.
S. Śmiga, F. Della Sala, A. Buksztel, I. Grabowski, E. Fabiano
7. 2015 - 16th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Debrecen, Węgry
Subsystem density functional theory calculations using meta generalized gradient approximation exchange-correlation functionals
S. Śmiga, E. Fabiano, S. Laricchia, L. A Constantin, F. Della Sala
8. 2014 - Modelling and Design of Molecular Materials, Kudowa-Zdrój
Assessment of quality of OEP₂-SOS functionals applied to quantum chemical calculations
S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski

Przed uzyskaniem stopnia doktora:

10. 2013 - 7th Molecular Quantum Mechanics 2013, Lugano, Szwajcaria
Spin-Component-Scaled OEP method applied to atomic and molecular systems.
S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski
11. 2013 - Central European Symposium on Theoretical Chemistry 2013, Znojmo, Czechy
Spin Component Scaled Orbital Dependent Correlation Functionals.
S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski
12. 2013 - 15th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Durham, UK

Optimized Effective Potential Method Based On The Spin Component Energy Partitioning

S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski

13. 2012 - 52th Sanibel Symposium, St. Simons Island, GA, USA
Density and system dependent exchange-correlation potentials for neon in density functional theory.
S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski
14. 2012 - Central European Symposium on Theoretical Chemistry 2012, Mariapfarr, Austria
How can we obtain density dependent exchange and correlation potentials from electron densities?
S. Śmiga, I. Grabowski
15. 2012 - Molecular Electronic Structure at Troy, Çanakkale, Turcja
Density Dependent Exchange Correlation Potentials Derived Form Highly Accurate „ab initio” Calculations.
S. Śmiga, I. Grabowski
16. 2011 - 14th International Density Functional Theory Conference, Ateny, Grecja
New density dependent exchange-correlation potentials in density functional theory
S. Śmiga, I. Grabowski
17. 2011 - 10th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Toruń
Density and system dependent exchange-correlation potentials in density functional theory
S. Śmiga, I. Grabowski
18. 2010 - High-level quantum chemistry meets in Łódź, Łódź
Density and system dependent exchange-correlation potentials in density functional theory
S. Śmiga, K. Jankowski, I. Grabowski, R. J. Bartlett, V. Lotrich
19. 2010 - Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Novy Smokovec, Słowacja
Comparison of the several correlated OEP methods in KS-DFT with correct asymptotic behavior.
S. Śmiga, I. Grabowski
20. 2009 - Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Dobogoko, Węgry
Comparison of the several correlated OEP methods in KS-DFT.
S. Śmiga, V. Lotrich, K. Jankowski, A. Teale, I. Grabowski

Referaty na zaproszenie wygłoszone w innych ośrodkach naukowych:

1. 2024 - Friedrich Alexander University Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Niemcy
The second-order correlation energy-based exchange-correlation functionals: can we

improve them and how?

S. Śmiga

2. 2024 - KTH Royal Institute of Technology, Sztokholm, Szwecja

Ab initio design of exchange-correlation functionals.

S. Śmiga

Przed uzyskaniem stopnia doktora:

1. 2012 - University of Florida, Quantum Theory Project, Gainesville, Floryda, USA

Density-dependent exchange-correlation potential for Neon.

S. Śmiga, I. Grabowski, A. Buksztel

II.3. Udział w komitetach organizacyjnych i naukowych konferencji

1. Komitet organizacyjny konferencji *QSCP 2022 – 25th International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology* - czerwiec 2022

2. Organizacja warsztatów (główny organizator) *Quantum Chemistry Workshop in Toruń* - czerwiec 2022

3. Komitet organizacyjny szkoły letniej *Torun astrophysics, spectroscopy and quantum chemistry school - TASQ* - lipiec 2019

II.4. Udział w pracach zespołów badawczych realizujących projekty finansowane w drodze konkursów krajowych lub zagranicznych

W funkcji kierownika:

1. *Chemia kwantowa w warunkach ograniczenia przestrzennego*, konkurs SONATA BIS (2021/42/E/ST4/00096), Narodowe Centrum Nauki

Partner grantu: dr E. Fabiano, Center for Biomolecular Nanotechnologies@UNILE, Istituto Italiano di Tecnologia, Arnesano, Włochy

dr Prasanjit Samal oraz dr Subrata Jana, School of Physical Sciences, National Institute of Science Education and Research, HBNI, Bhubaneswar, Indie

od 10 marca 2022, 60 miesięcy, w trakcie realizacji

2. *Opracowanie nowej klasy funkcjonatów hybrydowych w ramach teorii funkcjonatu gęstości*, konkurs OPUS (2020/37/B/ST4/02713), Narodowe Centrum Nauki

Partner grantu: prof. F. Della Sala, Institute for Microelectronics and Microsystems, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Lecce, Włochy; dr E. Fabiano, Center for Biomolecular Nanotechnologies@UNILE, Istituto Italiano di Tecnologia, Arnesano, Włochy
od 22 stycznia 2021, 36 miesięcy (przedłużony o rok), projekt zakończony

3. *Rozwój dokładnych, zależnych od gęstości funkcyjatów i potencjałów energii kinetycznej z wykorzystaniem metod "ab initio"*, konkurs SONATA (2016/21/D/ST4/00903), Narodowe Centrum Nauki
Partner grantu: prof. F. Della Sala, Institute for Microelectronics and Microsystems, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Lecce, Włochy
od 17 stycznia 2017 do 16 stycznia 2021, 36 miesięcy (przedłużony o rok), projekt rozliczony
4. *Efektywny opis korelacji elektronowej w funkcyjatach wymiennie-korelacyjnych w Teorii Funkcyjatu Gęstości*, konkurs ETIUDA (2013/08/T/ST4/00032), Narodowe Centrum Nauki Partner grantu: prof. F. Della Sala, National Nanotechnology Laboratory (NNL), Lecce, Włochy, od 9 października 2013 do 30 września 2014, projekt rozliczony
5. *Zależne od gęstości funkcyjaty korelacyjno-wymienne uzyskane w oparciu o bardzo dokładne obliczenia ab initio*, konkurs PRELUDIUM (2012/05/N/ST4/02079), Narodowe Centrum Nauki od 19 lutego 2013 do 18 grudnia 2014, projekt rozliczony

W funkcji współwykonawcy:

1. *wykonawca w projekcie FENG - PLAI4SCIENCE "Polska Sieć Infrastruktury Badawczej dla nauk ścisłych wspomaganych sztuczną inteligencją"* (FENG.02.04-IP04-0019/24) zdobytego w ramach konsorcjum: Instytut Informatyki Teoretycznej i Stosowanej Polskiej Akademii Nauk, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Politechnika Wrocławska, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznańskie Centrum Superkomputerowo – Sieciowe okres realizacji: 2025-2029, w trakcie realizacji
2. wykonawca w części UMK projektu PIAST AI Factory 2026-2029, HORIZON-JU-EUROHPC-2025-AI-01-IBA-01 - koordynacja PCSS Poznań
3. *Współpraca polsko-włoska w ramach programu CANALETTO - Transforming ab initio Density Functional Theory into a practical tool for computational chemistry*, kierownik: prof. dr hab. I. Grabowski UMK w Toruniu, dr E. Fabiano Italian Institute of Technology and Italian National Research Council, Arnesano, Włochy konkurs NAWA, okres realizacji: 2019-2021, 24 miesięcy, grant zrealizowany
4. *Opracowanie nowych, poprawnych funkcyjatów korelacyjno-wymiennych metody funkcyjatów gęstości (DFT) w oparciu o metody typu ab initio.*, kierownik: prof. dr hab. I. Grabowski UMK w Toruniu konkurs OPUS Narodowego Centrum Nauki, okres realizacji: 2014-2017, 36 miesięcy, grant zrealizowany
5. *Opracowanie nowych, poprawnych funkcyjatów korelacyjno-wymiennych metody funkcyjatów gęstości (DFT) w oparciu o metody typu ab initio.*,

kierownik: prof. dr hab. I. Grabowski UMK w Toruniu, konkurs OPUS Narodowego Centrum Nauki, okres realizacji: 2014-2017, 36 miesięcy, grant zrealizowany

6. *Współpraca polsko-francuska w ramach programu POLONIUM - Development of the new methods for the accurate description of the matter in the nano-scale*, kierownik: prof. dr hab. I. Grabowski UMK w Toruniu, dr J. Toulouse CNRS et Université Pierre et Marie Curie, Paryż, Francja, konkurs NAWA, okres realizacji: 2014-2016, 24 miesięcy, grant zrealizowany

7. *Opracowanie i implementacja nowych funkcjonatów wymiennych i korelacyjnych w teorii funkcjonatów g_s estości (DFT)*
kierownik: prof. dr hab. I. Grabowski UMK w Toruniu
konkurs MNiSW, okres realizacji: 2010-2013, 36 miesięcy, grant zrealizowany

Inne:

1. Stypendium podoktorskie w ramach projektu WZROST UMK (POKL.04.01.01-00-081/10, Europejski Fundusz Społeczny), zob. punkt II.5, 1 styczeń - 30 listopad 2015, projekt zrealizowany
2. członek Centrum Doskonałości z Astrofizyki i Astrochemii (IDUB), okres: 2021-2026
3. udział w projekcie HEXA: Wykorzystanie objaśnialnej sztucznej inteligencji dla nowej generacji urządzeń kwantowych, Liderka projektu: dr hab. Karolina Słowik, prof. UMK), okres realizacji: 2026-2029

II.5. Informacja o odbytych stażach w instytucjach naukowych, w tym zagranicznych, z podaniem miejsca, czasu trwania stażu i jego charakteru

Po uzyskaniem stopnia doktora:

1. Staż podoktorski naukowy w Italian National Research Council (CNR), Lecce, Włochy, współpraca z prof. Fabio Della Sala, grudzień 2015 - listopad 2016
2. Staż podoktorski (w ramach programu WZROST) w Italian Institute of Technology, Arnesano, Włochy, współpraca z prof. Fabio Della Sala, dr Eduardo Fabiano, dr Lucian A. Constantin, styczeń 2015 - listopad 2015
3. Staż podoktorski w National Nanotechnology Laboratory, Lecce, Włochy, współpraca z prof. Fabio Della Sala, wrzesień 2014 - listopad 2014

4. Krótkie wizyty naukowe:

- 3 dni (czerwiec 2024) wizyta w Uniwersytecie w Erlangen, Niemcy, grupa prof. Andreasa Görlinga
- 1 tydzień (listopad 2024) wizyta w KTH Royal Institute of Technology, Sztokholm, Szwecja, współpraca z grupą prof. Patrica Normana
- 1 tydzień (marzec 2019) wizyta w Italian Institute of Technology, Arnesano, Włochy, współpraca z grupą prof. Fabio Della Sala
- 1 tydzień (marzec 2018) wizyta w Italian Institute of Technology, Arnesano, Włochy, współpraca z grupą prof. Fabio Della Sala
- w tygodnie (sierpień 2012) udział w szkole letniej Sostrup Summer School in Quantum Chemistry and Molecular Properties, Dania

Przed uzyskaniem stopnia doktora:

1. odbyłem dwumiesięczny staż w Quantum Theory Project w Gainesville w USA, prowadząc badania w grupie prof. Roda Bartletta
2. w tygodnie (sierpień 2012) udział w szkole letniej Sostrup Summer School in Quantum Chemistry and Molecular Properties, Dania

II.6. Informacja o recenzowanych pracach naukowych lub artystycznych, w szczególności publikowanych w czasopiśmie międzynarodowych

Wśród artykułów z moim udziałem autorskim, wszystkie wymienione w punktach I.1 i II.1 były recenzowane i ukazały się w czasopiśmie międzynarodowych.

Recenzowałem także artykuły dla czasopism międzynarodowych:

Nature Communications,
Journal of Chemical Theory and Computation,
Chemical Physics Letters,
Computation,
Theoretical Chemistry Accounts,
Computational and Theoretical Chemistry

II.7 Informacja o udziale w zespołach badawczych, realizujących projekty inne niż określone w pkt. II.4

W ramach swojej działalności naukowej realizowałem i realizuję liczne projekty badawcze we współpracy z kilkoma grupami na całym świecie. Nie wszystkie z nich są sformalizowane w postaci grantów czy umów międzynarodowych. Nie licząc projektów grantowych, aktywnie współpracuję m.in. z

- prof. Fabio Della Sala oraz kierowana przez niego grupą badawczą (dr Eduardo Fabiano, dr Lucian A. Constantin) w Istituto Nanoscienze-CNR w Lecce we Włoszech. Współpraca ta obejmuje wymianę doświadczeń i idei naukowych oraz wspólne badania dotyczące rozwoju i zastosowań nowoczesnych funkcjonalów wymiennie-korelacyjnych, zwłaszcza w ramach formalizmu Adiabatic Connection. Jej rezultatem jest kilka współautorskich publikacji naukowych wymienionych w sekcji I.1 i II.1 oraz wspólne prezentacje wyników na konferencjach międzynarodowych
- grupą prof. Prasanjita Samala z NISER w Bhubaneswar (Indie). Współpraca ta obejmuje wspólne badania nad rozwojem i testowaniem nowych metod przeznaczonych do opisu układów ciała stałego oraz układów niskowymiarowych, a także zagadnienia związane z ich implementacją w dużych pakietach obliczeniowych stosowanych w chemii kwantowej i fizyce materiałowej. Jej rezultatem jest ponad 10 wspólnych publikacji naukowych (patrz sekcje I.1 i II.1).
- od 2024 roku posiadam nieformalną współpracę naukową z prof. Martinem Kauppem oraz dr. Arturem Wodyńskim z Technische Universität Berlin, Institut für Chemie w Berlinie. Współpraca ta dotyczy rozwoju nowych lokalnych wariantów podwójnie hybrydowych funkcjonalów wymiennie-korelacyjnych z zastosowaniem metod uczenia maszynowego. Jej pierwszym efektem jest już opublikowana wspólna praca naukowa (patrz sekcja II.1)
- od 2012 roku posiadam nieformalną współpracę naukową z grupą prof. Rodem Bartlettem z Quantum Theory Project w Gainesville w USA specjalistą od metod sprzężonych klasterów, wielociałowego rachunku zaburzeń oraz rozwoju zaawansowanych metod w ramach formalizmu KS-DFT. Dotychczas opublikowaliśmy jedną wspólną pracę naukową (patrz sekcja II.1)
- od 2024 roku posiadam nieformalną współpracę naukową z prof. So Hirata z University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, USA specjalista od metod sprzężonych klasterów,

wielociałowego rachunku zaburzeń oraz teorii funkcji Greena. Jej pierwszym efektem jest już opublikowana wspólna praca naukowa (patrz sekcja II.1)

- od 2022 roku posiadam nieformalną współpracę naukową z grupą prof. Pavlo O. Dral z Xiamen University, Xiamen, Chiny, specjalistą z dziedziny opracowywania metod obliczeniowych z wykorzystaniem uczenia maszynowego. Jej efektem są już dwie opublikowane wspólnie prace naukowe (patrz sekcja II.1)
- od 2014 roku posiadam nieformalną współpracę naukową z grupą prof. Julien Toulouse z Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université CNRS, Paryż, Francja, specjalista w dziedzinie opracowywania zaawansowanych funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych w ramach formalizmu KS-DFT. Jej dotychczasowym efektem są już dwie opublikowane wspólnie prace naukowe (patrz sekcja II.1)
- od 2018 roku posiadam nieformalną współpracę naukową z prof. Paola Gori-Giorgi z Microsoft Research AI for Science, specjalistką w dziedzinie opracowywania zaawansowanych funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych w ramach formalizmu KS-DFT. Jej dotychczasowym efektem są już dwie opublikowane wspólnie prace naukowe (patrz sekcja II.1)

II.8. Informacja o uczestnictwie w zespołach oceniających wnioski o finansowanie badań, wnioski o przyznanie nagród naukowych, wnioski w innych konkursach mających charakter naukowy lub dydaktyczny

1. Recenzent dla Narodowego Centrum Nauki (konkurs Miniatura, 2023, 2024, 2025 rok).
2. Recenzent dla Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (2018 rok).
3. Członek komisji JM Rektora Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu (UMK) ds. nagród dla nauczycieli akademickich (2024-2028)

II.9. Inne

1. dyrektor naukowy Instytutu Fizyki UMK (2024-2028)
2. zastępca przewodniczącego rady dyscypliny nauki fizyczne (2024-2028)
3. przedstawiciel doktorów w radzie elektorów UMK w kadencji (2024-2028)

4. członek komisji do przeprowadzania oceny okresowej nauczycieli akademickich w dyscyplinie nauki fizyczne (2024-2028)
5. administrator serwerów HPC i oprogramowania naukowego w Instytucie Fizyki UMK (od 2018 r.)
6. opiekun Koła Naukowego Chemii Teoretycznej i Komputerowej UMK w latach 2018–2021

1. Nagrody:

- stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców (przyznane w 2021 r. na 3 lata)
- Nagroda im. prof. Jacka Rychlewskiego za najlepszą pracę magisterską pt. „Analiza efektywności różnych wariantów metody OEP stosowanych do układów atomowych i molekularnych” przyznana w 2010 r.
- Nagrody Rektora UMK
 - II stopnia za zespołowe osiągnięcie naukowe w roku 2024
 - III stopnia za zespołowe osiągnięcia w dziedzinie organizacyjnej 2022
 - III stopnia za osiągnięcia naukowe w roku 2022
 - wyróżnienie za indywidualne osiągnięcia w roku naukowe w roku 2021
 - III stopnia za indywidualne osiągnięcie naukowe w roku 2018

2. Współpracuję naukowo ze studentami na wszystkich etapach studiów.

- Opiekuję się pracami
 - doktorskimi na UMK:
 - * jestem promotorem pomocniczym następujących doktorantów: Vignesh Balaji Kumar (praca doktorska na ukończeniu), Gabriel Chirchir (3 rok studiów w szkole doktorskiej nauk Ścisłych i Przyrodniczych *Academia Scientiaris Thoruniensis* (AST) na UMK w Toruniu
 - * jestem promotorem pomocniczym Igora Sawickiego (1 rok studiów) w interdyscyplinarnej szkole doktorskiej *Academia Copernicana* na UMK w Toruniu
 - magisterskimi na UMK: byłem/jestem promotorem prac Katarzyna Leonarcik (2020), Sylwia Siecińska (2022), Igor Sawicki (2025), Bogumiła Jeziarska (obrona czerwiec 2026)

- licencjackimi: jestem/byłem promotorem
 - pracy licencjackiej Igor Sawickiego (2023),
 - pracy licencjackiej Bogumiły Jezierskiej (2024),
 - pracy inżynierskiej Yan Lukashevich (obrona marzec 2027)
- Opiekowałem się studentami w programie letnim (Toruń Students Summer Programs) w latach 2020-2025: Vincenzo Triglione, Luca Testa, Giulia Giannone, Dzenan Midic, Volodymyr Marusiak
- W pracy naukowej regularnie współpracuję ze studentami również z innych grup i innych ośrodków.

III. Informacje naukometryczne

ResearcherID: C-9070-2015

ORCID: 0000-0002-5941-5409

Google Scholar: vPBch84AAAAJ

Indeks Hirscha: 17* (Scopus (S)), 17* (Web of Science (WoS))

+ całkowita liczba cytowań: 690* (S), 699* (WoS)

+ całkowita liczba cytowań bez autocytaowań: 369* (S), 383* (WoS)

+ całkowita liczba punktów Ministerstwa: 4385, w tym:

publikacje po roku 2018 (skala do 200 pkt.): 4090 punktów

publikacje do roku 2018 (skala do 50 pkt.): 295 punktów

+ całkowita liczba punktów Ministerstwa jako osiągnięcie habilitacyjne 935, w tym:

publikacje po roku 2018 (skala do 200 pkt.): 900 punktów

publikacje do roku 2018 (skala do 50 pkt.): 35 punktów

Sumaryczny Impact Factor artykułów według listy Journal Citation Reports, zgodnie z danymi pobranymi z WoS: 170,536* (w tym 41,012* jako osiągnięcie habilitacyjne)

*Dostęp do bazy Scopus oraz Web of Science dnia 23.04.2026

.....
(podpis wnioskodawcy)

Institute of Physics, Nicolaus Copernicus
University in Toruń
ul. Grudziądzka 5, 87-100 Toruń

through:

The Council of Scientific Excellence
pl. Defilad 1
00-901 Warsaw
(Palace of Science and Culture, 24th floor,
room 2401)

dr Szymon Śmiga
Department of Quantum Physics
Institute of Physics
Nicolaus Copernicus University in Toruń

Application

dated 6.05.2026

re.: commencement of the procedure for the conferment of the post-doctoral degree of doctor habilitated in the field of Natural sciences in the following discipline physical sciences.

Title of the scientific achievement: "***Development of Advanced Exchange-Correlation Functionals within the Kohn–Sham Density Functional Theory Framework***"

Pursuant to art. 221 para 10 of the Higher Education and Science Act dated 20 July 2018. I hereby kindly request that the habilitation commission pass a resolution on the conferment of the post-doctoral degree of doctor habilitated in ~~secret~~/open voting*¹

I was advised of the following:

The President of the Scientific Council of Excellence with its registered office in Warsaw (pl. Defilad 1, 24th floor, 00-901 Warsaw) is the Administrator of personal data collected under the procedure for the conferment of the post-doctoral degree of doctor habilitated. Contact us via e-mail: kancelaria@rdn.gov.pl, phone 22 656 60 98 or personally at our office. Personal data shall be processed pursuant to art. 6 para 1 letter c) Regulation (EU) 2016/679 dated 27 April 2016 in connection with art. 220-221 and art. 232-240 of the Higher Education and Science Act dated 20 July 2018, for the purposes of the procedure for the conferment of the post-doctoral degree of doctor habilitated and in order to exercise the rights and obligations as well as the right to appeal in this procedure.

For detailed information on processing personal data in the procedure see www.rdn.gov.pl/klauzula-informacyjna-rodo.html

(Applicant's signature)

¹ * Delete if not applicable

Attachments:

1. Copy of doctoral diploma
2. Summary of professional achievements in Polish and English
3. List of published scientific papers and information on teaching achievements, scientific collaboration, and science popularization in Polish and English
4. Copies of the papers constituting the distinguished scientific achievement
5. Statements by co-authors
6. Contact information

Summary of Professional Accomplishments

I. Name: dr Szymon Filip Śmiga

II. Diplomas, degrees conferred in specific areas of science

- 2014, PhD in Physics
 Nicolaus Copernicus University in Torun, Poland (NCU)
 PhD dissertation: *Effective description of the electron correlation in the exchange-correlation functionals, in density functional theory*
 supervised by prof. dr. hab. Ireneusz Grabowski
- 2009, Master's Degree in Physics, NCU
 master thesis: *Analysis of the effectiveness of different variants of the OEP methods used for atomic and molecular systems.*
 supervised by prof. dr. hab. Ireneusz Grabowski

III. Information on employment in research institutes or faculties

- from February 2018
 Assistant professor at the Institute of Physics, NCU, Toruń
- December 2015 - November 2016
 researcher position at Istituto Nanoscienze Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Lecce, Italy
- October 2014 - January 2018
 Assistant at the Institute of Physics, NCU, Toruń

IV. Description of the achievements, set out in art. 219 para 1 point 2 of the Act

Szymon Śmiga (referred to as “the Author”), presents a main scientific achievement (referred as “the Achievement”) in accordance to the Act on Scientific Degrees and Titles as a series of publications [H1, H2, H3, H4, H5, H6, H7, H8] on investigation and development of new methodologies for the construction of new exchange-correlation functionals within Kohn-Sham Density Functional Theory.

In the following publications included in the Achievement, the Author acts as the first (except H5 and H8) and corresponding author (indicated by an asterisk).

[H1] **S. Śmiga***, O. Franck, B. Mussard, A. Buksztel, I. Grabowski, E. Luppi, J. Toulouse
Self-consistent double-hybrid density-functional theory using the optimized-effective-potential method, *The Journal of Chemical Physics* **145**, 144102 (2016)

[H2] **S. Śmiga***, I. Grabowski, M. Witkowski, B. Mussard, J. Toulouse
Self-consistent range-separated density-functional theory with second-order perturbative correction via the optimized-effective-potential method, *Journal of Chemical Theory and Computation* **16**(1), 211-223 (2020)

[H3] **S. Śmiga***, V. Marusiak, I. Grabowski, E. Fabiano
The ab initio density functional theory applied for spin-polarized calculations, *The Journal of Chemical Physics* **152**, 054109 (2020)

[H4] **S. Śmiga***, L. A. Constantin
Unveiling the Physics Behind Hybrid Functionals, *The Journal of Physical Chemistry A* **124**(27), 5606-5614 (2020)

[H5] S. Jana, **S. Śmiga***, L. A. Constantin, P. Samal
Generalizing Double-Hybrid Density Functionals: Impact of Higher-Order Perturbation Terms, *Journal of Chemical Theory and Computation* **16**(12), 7413-7430 (2020)

[H6] **S. Śmiga***, L. A. Constantin
Modified interaction-strength interpolation method as an important step toward self-consistent calculations, *Journal of Chemical Theory and Computation* **16**(8), 4983-4992 (2020)

[H7] **S. Śmiga***, F. Della Sala, P. Gori-Giorgi, E. Fabiano,
Self-consistent implementation of Kohn-Sham adiabatic connection models with improved treatment of the strong-interaction limit, *Journal of Chemical Theory and Computation*

18(10), 5936-5947 (2022)

[H8] A. Singh, E. Fabiano, **S. Śmiga***

Understanding the Core Limitations of Second-Order Correlation-Based Functionals Through: Functional, Orbital, and Eigenvalue-Driven Analysis, Journal of Chemical Theory and Computation **21**(6), 2894-2908 (2025)

Title of the main achievement

Development of Advanced Exchange-Correlation Functionals within the Kohn–Sham Density Functional Theory Framework

IV.I. Research objectives, results, and description of publications based on them, impact on future research

IV.I.1. Introduction

The research presented here was initiated during my postdoctoral fellowship in the group of Prof. Fabio Della Sala at the Center for Biomolecular Nanotechnologies, Istituto Italiano di Tecnologia, Arnesano, Italy. During this stay, I also established fruitful collaborations with dr. Lucian A. Constantin and dr. Eduardo Fabiano, whose expertise in the adiabatic connection (AC) formalism and advanced density functional approximations was essential for the development of this research direction. After my return to NCU in Toruń, the work was continued and extended over several years in collaboration with Polish and international partners, including scientists from France, Italy, and India. These collaborations allowed me to combine different theoretical and computational perspectives: wave-function-based perturbation theory, optimized effective potential (OEP) methods, adiabatic connection models (ACM), and practical applications to model and molecular systems as well as real-life problems.

The publications constituting this achievement are not discussed below in a strict chronological order, because the studies were carried out over several years, and several research directions overlapped. The present description is therefore organized thematically, following the scientific logic of the achievement rather than publication dates.

The scientific achievement described in this document consists of a coherent series of studies devoted to the development, implementation, and critical analysis of advanced exchange-correlation (XC) functionals within Kohn-Sham (KS) density functional theory (KS-DFT) [R1]. The central object of these studies is the exchange-correlation (XC) functional $E_{xc}[\rho]$, together with its functional derivative, namely the XC potential $v_{xc}(\mathbf{r})$. The

XC functional is the key ingredient of the KS formulation of density functional theory (DFT) [R1, R2], since it contains all many-body quantum effects beyond the classical Hartree approximation. Therefore, the construction of accurate, physically motivated, and computationally efficient XC density functional approximations (DFAs) remains a central challenge in modern theoretical and computational chemistry.

Within almost sixty years of advances in KS-DFT, many useful DFAs have been developed. They are commonly classified according to Perdew’s “Jacob’s ladder” of density functional approximations [R3], schematically shown in Fig. 1. Starting from the local density approximation (LDA) [R1], one moves to generalized gradient approximations (GGAs), meta-generalized gradient approximations (meta-GGAs) [R4], hybrid functionals (IV rung), and finally to the most sophisticated (V rung) orbital- and eigenvalue-dependent approximations. This latter class includes random-phase-approximation-based functionals [R5], second-order *ab initio* DFT functionals based on Görling-Levy perturbation theory at second order (GL2)[R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12], ACMs [R13, R14, R15, R16, R17, R18, R19][C1, C2], and double-hybrid (DH) functionals [R20, R21, R22, R23].

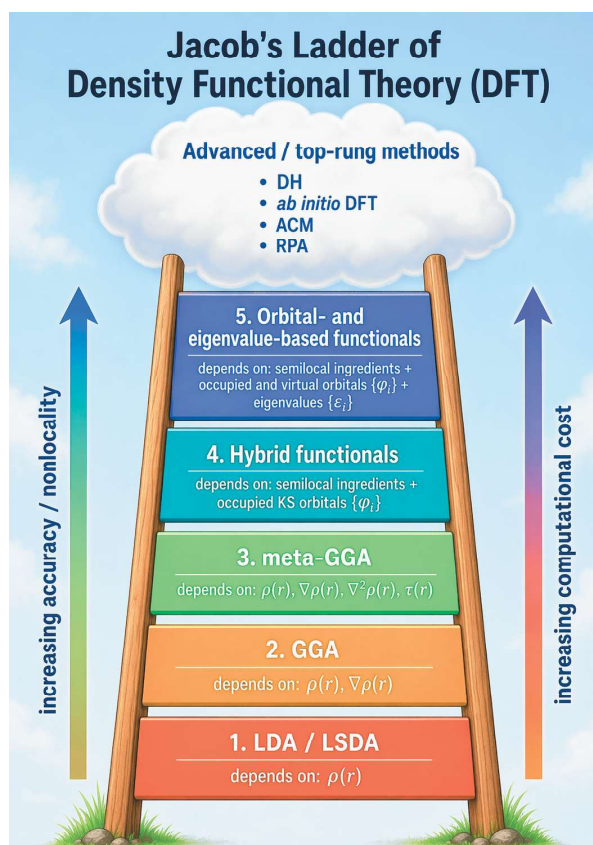


Fig.1 Perdew’s “Jacob’s ladder” of density functional approximations [R3].

From a theoretical point of view, most IV and V-rung functionals can be constructed

using formally exact pathways. The first one is the *ab initio* DFT route [R8]. In this approach, one constructs orbital-dependent functionals by drawing on rigorous ideas from wave-function theory (WFT). Examples include GL perturbation theory base functionals (OEP-GL2)[R9], semi-canonical transformed methods (OEP2-sc)[R8], and related many-body perturbation expansions[R24, R25]. Such methods provide a systematic, physically transparent route to accurate XC functionals. They can yield improved XC potentials, orbital energies, electron densities, and reduced self-interaction errors [R8, R24]. At the same time, they inherit limitations typical of perturbation theory, such as overcorrelation, numerical instabilities, and difficulties in near-degenerate situations where the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) gap becomes small.

The second formally exact route is the fixed-density AC formalism [R26, R27]. In this framework, the XC energy is written as an integral over the interaction-strength parameter λ ,

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 W_\lambda[\rho] d\lambda, \quad (1)$$

where $W_\lambda[\rho]$ is the AC integrand. The parameter λ continuously scales the electron-electron interaction while keeping the electron density fixed. At $\lambda = 0$, the system corresponds to the noninteracting KS reference system, while at $\lambda = 1$ it corresponds to the physical, fully interacting many-electron system. Therefore, the integration from $\lambda = 0$ to $\lambda = 1$ connects the noninteracting KS system with the real interacting system without changing the density.

The weak-interaction part of the AC integrand, i.e., its behavior around $\lambda = 0$, provides the formal basis for the construction of hybrid [R28] and DH functionals [R21, R22, R23] [H5]. In this limit, the exchange energy and the GL perturbation expansion are recovered [R29],

$$W_{\lambda \rightarrow 0} \sim W_0 + \lambda W'_0 + \dots, \quad (2)$$

where $W_0 = E_x^{\text{EXX}}$ is the exact exchange energy and $W'_0 = 2E_c^{\text{GL2}}$ is twice the GL2 correlation energy. Thus, hybrid functionals can be justified by approximate AC interpolation involving exact exchange, whereas DH functionals additionally include information from the second-order GL correlation term.

Going further, the inclusion of the strong-interaction electron limit, SCE [R30], $\lambda \rightarrow \infty$, allows one to construct ACM functionals that interpolate between the weak- and strong-interaction limits of the AC integrand. In the strong-interaction limit, the AC integrand has the asymptotic behavior

$$W_{\lambda \rightarrow \infty} \sim W_\infty + \frac{1}{\sqrt{\lambda}} W'_\infty + \dots, \quad (3)$$

where W_∞ and W'_∞ describe the leading terms of the strong-interaction expansion. In

many ACMs, the XC energy takes the general form

$$E_{xc}^{\text{ACM}} = \int_0^1 W_{\lambda}^{\text{ACM}}(\mathbf{W}) d\lambda, \quad (4)$$

where

$$\mathbf{W} = (W_0, W'_0, W_{\infty}, W'_{\infty}). \quad (5)$$

The model W_{λ}^{ACM} is designed to reproduce the known asymptotic behaviors given in Eqs. (2) and (3). In this sense, ACMs can be regarded as nonlinear generalizations of DH functionals. They are especially promising because they include information on both weak- and strong-interaction regimes, offering a physically grounded route to describing static correlation and bond dissociation.

Despite their strong theoretical foundations, the present advanced DFAs cannot be applied universally. DH functionals are highly successful for many thermochemical and noncovalent problems, but they may fail in strongly correlated regimes, metallic systems, and when orbital gaps close [R31][C3]. ACMs are more promising for strongly correlated problems, but they still suffer from inaccuracies in weakly correlated regimes, in thermochemistry, and in noncovalent interactions [R32][H6]. These deficiencies are connected to the uncontrolled intrinsic error balance, the strong dependence on reference orbitals and eigenvalues, and the approximate treatment of the strong-coupling quantities W_{∞} and W'_{∞} in ACM cases.

A central problem in understanding current limitations and the error balance in advanced orbital- and eigenvalue-dependent functionals is the lack of a fully self-consistent implementation within the true KS framework. In standard hybrid, DH, and many ACM calculations, the energy functional depends on orbitals and eigenvalues obtained from another approximation, usually a generalized KS (GKS) [R33, R34] or post-self-consistent-field (post-SCF) reference [R32, R35, R36, R37] [H6] [C2]. Consequently, the potential used to generate the orbitals is not the functional derivative of the final energy expression. This prevents a complete understanding of how these functionals fit into the KS framework and how self-consistency affects XC potentials, electron densities, HOMO and LUMO energies, ionization potentials (IPs), electron affinities (EAs), and other XC potential-related quantities.

To treat orbital- and eigenvalue-dependent functionals as genuine KS functionals, one has to compute the corresponding local multiplicative XC potential. This can be done using finite-basis-set OEP [R38, R39] frameworks. The OEP provides the formal connection between the orbital-dependent energy expression and the local potential that enters the KS equations. We note, however, that OEP calculations, especially with correlated second-order functionals, are technically very demanding and numerically delicate. This explains why many advanced DFAs are usually used within non-self-consistent or GKS realizations.

The main motivation of my research was therefore threefold. First, I aimed to test,

in a systematic and critical way, the limitations of present-day advanced XC functionals, especially those belonging to the higher rungs of Jacob’s ladder. The objective was not only to apply these functionals, but also to identify the physical and mathematical reasons for their successes and failures. In particular, I investigated how the empirical or semiempirical parameters used in DH approximations can be justified from the AC formalism and related to different orders of GL perturbation theory [H5]. This provided a physical interpretation of the mixing coefficients used in DH functionals and showed that the standard GL2-based DH form can be viewed as the lowest member of a broader hierarchy of perturbatively corrected functionals.

Second, I aimed to address the problem of self-consistency in advanced orbital- and eigenvalue-dependent functionals. In many standard applications, hybrids, DH functionals, and ACMs are evaluated using orbitals and eigenvalues obtained from an auxiliary approximation. My research, therefore, focused on solving, or at least substantially clarifying, this self-consistency problem by using the OEP method and by analyzing the consequences of self-consistency for total energies, densities, XC potentials, their related quantities, for example, IPs, and EAs.

Third, I aimed to design theoretical tools and methodological strategies for understanding the error balance in present-day DFAs. For orbital- and eigenvalue-dependent functionals, the final numerical error is not determined only by the analytical form of the XC energy. It also depends on the orbitals and eigenvalues used to evaluate the functional. Therefore, functional-driven (FD), orbital-driven (OD), and eigenvalue-driven (ED) errors may either compensate one another or accumulate in an uncontrolled way. One of the goals of my work was to disentangle these contributions and clarify whether the accuracy of a given functional arises from improved physical description or from accidental error cancellation.

The scientific achievement presented here, therefore, addresses both methodological and conceptual questions. On the methodological side, it provides self-consistent implementations and practical tests of advanced KS-DFT functionals based on hybrid, DH, ACM, and OEP ideas. On the conceptual side, it clarifies the role of self-consistency, local XC potentials, reference orbitals, eigenvalues, GL2-based correlation terms, and error cancellation mechanisms in the performance of high-level DFAs. Moreover, it provides new methodological advances in the case of DH and the ACMs family of functionals. Together, these studies contribute to a deeper understanding of how advanced XC functionals can be constructed, implemented, and assessed within the KS-DFT framework, and they indicate possible routes toward more reliable, broadly applicable, and computationally efficient density functional approximations. I want to emphasize that several elements of this achievement are, to the best of my knowledge, unique on the international scale. In particular, they provide first-in-the-world methodologies and implementations of selected V-rung functionals within the full KS framework.

IV.1.2. Ultimate accuracy of *ab initio* DFT functionals

The first part of my scientific achievement concerns the analysis of *ab initio* DFT functionals, with particular emphasis on the second-order OEP2-sc method [R8]. This part is mainly represented by publication [H3], in which I performed a systematic assessment of the spin-polarized variant of the OEP2-sc functional. The purpose of this work was to test the practical and, in a certain sense, ultimate accuracy of one of the most advanced, parameter free second-order OEP functionals for real chemical applications involving open-shell and spin-polarized systems.

This DFA is especially important because it represents a stable and physically meaningful alternative to the direct OEP-GL2 approach, which often overestimates correlation effects and may suffer from convergence problems [R9, R12] [C4, C5]. The OEP2-sc method uses a semi-canonical transformation of the KS orbitals, which restores orbital invariance in the second-order energy expression and improves numerical stability. Although the equations for the spin-polarized OEP2-sc method had been derived earlier by Bokhan and co-workers [R40], the method had previously been applied only to very small systems. Thus, before [H3], its usefulness for chemically relevant spin-polarized calculations had not been systematically tested.

In [H3], I rederived the working equations for the spin-polarized OEP2-sc method and implemented them in a locally modified version of the ACESII program. This implementation allowed fully self-consistent spin-unrestricted KS/OEP calculations with the second-order OEP2-sc correlation potential.

The assessment included several properties sensitive to spin polarization and orbital relaxation. Vertical IPs were computed both from total energy differences ($IP = E(N) - E(N-1)$) and from the negative of the HOMO energy $IP = -\varepsilon_{HOMO}$. This comparison is important because, in exact KS-DFT, both quantities should coincide. Therefore, it probes not only the quality of total energies but also that of the underlying XC potential. Atomization energies were calculated for molecules containing both closed- and open-shell fragments, and reaction energies were considered for processes involving open-shell species and hydrogen-transfer reactions. The results were benchmarked against coupled-cluster singles, doubles, and perturbative triples [CCSD(T)] reference data and compared with second-order Møller-Plesset (MP) perturbation theory (MP2), orbital-optimized (OO) MP2 (OO-MP2) [R41], and representative DH functionals such as B2PLYP and PBE0-DH.

The first important conclusion of this study was that OEP2-sc can be applied to real spin-polarized chemical problems in a stable and robust way. The results showed that OEP2-sc is competitive with OO-MP2, while preserving the local-potential structure of the KS framework. This is a significant conceptual difference. OO-MP2 optimizes the orbitals by minimizing a wave-function-type energy expression and therefore leads to an effective

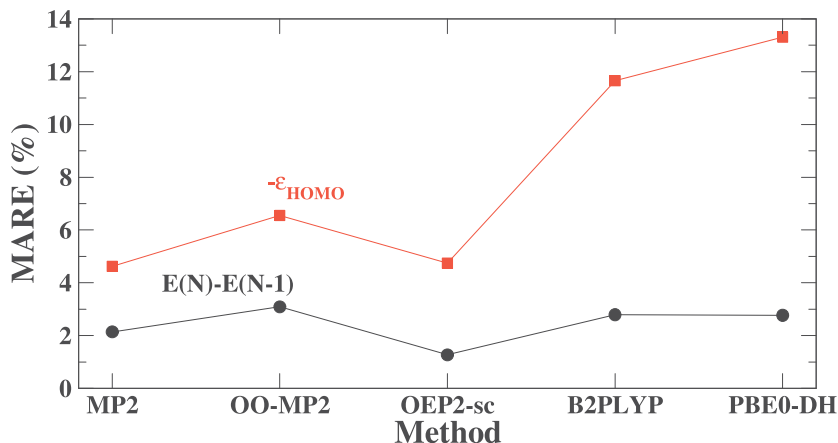


Fig.2 Mean absolute relative errors (MARE) with respect to CCSD(T) data, computed with different methods for vertical ionization potentials of atoms and molecules. The full results and systems are described in [H3].

nonlocal OO problem. OEP2-sc, in contrast, incorporates orbital relaxation through a local multiplicative XC potential. Thus, it provides a genuine KS realization of second-order orbital relaxation effects.

For vertical IPs computed as energy differences, OEP2-sc performed among the best of the tested second-order methods (see Fig. 2). The improvement over MP2 was especially visible in the reduction of the negative tail of the error distribution (see Fig. 2 in [H3]). This indicates that orbital relaxation in the presence of the correlated XC potential improves the description of cationic states. OO-MP2 showed a similar general behavior, but with larger outliers for some systems. This suggests that the OEP2-sc treatment of orbital relaxation is more stable for IPs, probably because the method includes the single-excitation contribution naturally through the local OEP correlation potential.

The comparison of IPs obtained from HOMO energies provided another important lesson. These quantities are very sensitive to the quality of the XC potential. In this respect, OEP2-sc performed better than the tested DH functionals, whose HOMO-based IPs were much less accurate. This result indicated that the standard DH framework, even when successful for many total-energy differences, does not automatically yield a high-quality potential, which is usually overestimated [H1, H2, H4, H5]. Therefore, testing only total energies is insufficient to fully understand the true quality of advanced orbital-dependent functionals.

The analysis of atomization energies (see Table 1 in [H3]) led to a more subtle conclusion. For this property, the DH functionals gave the smallest errors, whereas OEP2-sc and OO-MP2 performed worse than MP2. At first sight, this could suggest that DH functionals are intrinsically superior. However, the analysis of total energies showed that this conclusion would be misleading. DH functionals produced relatively poor total energies, but their

atomization energies were accurate because of strong error cancellation between atoms and molecules. By contrast, OEP2-sc and OO-MP2 gave more physically consistent total energies, and their errors were very similar to each other. This demonstrated that the good performance of DH functionals for atomization energies is not necessarily a proof of a better physical description, but may result from a favorable intrinsic error cancellation effect.

This observation was one of the most important lessons of [H3]. It showed that benchmarking only relative energies can mask a functional’s actual behavior. A method may give accurate atomization or reaction energies because large errors in total energies cancel, while another method may give more meaningful total energies but less favorable relative energies due to an unbalanced relaxation effect. This type of cross-check is often missing in the development and benchmarking of advanced DFAs, although it is essential for understanding their parameterization and transferability.

The comparison between MP2, OO-MP2, and OEP2-sc also clarified the role of orbital relaxation. OEP2-sc and OO-MP2 yielded very similar total-energy errors, confirming that the OEP2-sc implementation was robust and that the observed differences with respect to MP2 stemmed mainly from orbital relaxation and orbital-energy shifts. This provided a clear physical interpretation of how the self-consistent second-order KS treatment modifies the MP2 picture.

The broader conclusion from [H3] was that OEP2-sc is a robust and physically meaningful second-order *ab initio* DFT functional, but it is not a universal solution. Although it is derived from first principles and provides a clean KS/OEP realization of second-order correlation effects, its performance is not systematically better than MP2 or OO-MP2 for all properties. Like other second-order methods, it remains limited by the structure of the underlying perturbation expansion. In particular, it may suffer in situations with small orbital gaps or strong static correlation.

Thus, the main lesson learned from the analysis of *ab initio* DFT functionals is twofold. First, self-consistent second-order OEP methods provide a rigorous and valuable reference for understanding the role of orbital relaxation and local XC potentials in advanced KS-DFT. Second, even formally rigorous methods may not outperform more empirical approximations for all relative energies, because the latter often benefit from strong error cancellation. Recognizing, quantifying, and controlling this error balance is therefore essential for the rational development of next-generation XC functionals.

IV.L.3. Physically motivated, formal justification of Double-Hybrid Functional construction

An important part of my scientific achievement concerns the formal justification of DH DFAs and the clarification of their connection with GL perturbation theory. This topic was addressed in publication [H5], where we developed a generalized theory of DH functionals

using the AC formalism and higher-order GL perturbation terms. The main purpose of this work was to show that the parameters appearing in DH functionals are not only empirical mixing coefficients, but can be related to a well-defined perturbative structure of the XC energy.

DH functionals are among the most successful V-rung DFAs [R42, R20, R43]. Their standard form combines semilocal exchange and correlation with exact exchange and a perturbative second-order GL correlation term,

$$E_{xc}^{\text{DH}} = a_x E_x^{\text{EXX}} + (1 - a_x) E_x^{\text{DFA}} + a_c E_c^{\text{GL2}} + (1 - a_c) E_c^{\text{DFA}}. \quad (6)$$

Here, E_x^{DFA} and E_c^{DFA} are semilocal density functional approximations, respectively. In many practical DH functionals, the parameters a_x and a_c are obtained either by empirical fitting [R44] or by imposing simple non-empirical relations [R43], such as $a_c = a_x^2$ [R45] or $a_c = a_x^3$ [R22]. Although such relations often yield highly accurate functionals, their physical meaning is not always transparent.

The work [H5] addressed this problem by analyzing DH functionals within the AC formalism. In the weak-interaction limit, $\lambda \rightarrow 0$, the AC integrand has the GL perturbation expansion [R46]

$$W_{xc, \lambda \rightarrow 0}[\rho] = E_x^{\text{EXX}}[\rho] + 2\lambda E_c^{\text{GL2}}[\rho] + 3\lambda^2 E_c^{\text{GL3}}[\rho] + 4\lambda^3 E_c^{\text{GL4}}[\rho] + \dots. \quad (7)$$

This expansion shows that the usual GL2 term used in standard DH functionals is only the first correction beyond exact exchange. Higher-order terms, such as GL3 and GL4, also contribute to the exact XC energy and should, in principle, be included in a more complete perturbative construction.

In [H5], we generalized the DH construction by considering an m th-order approximation to the AC integrand using a similar methodology as in [R47]. This led to a family of m th-order DH-type functionals, in which the coefficients in Eq. (6) are directly connected with the order of the perturbation expansion. In this formulation, the DH parameters acquire a clear physical interpretation: they determine how much of the weak-interaction perturbation expansion is retained and how this perturbative information is connected with the fully interacting physical system at $\lambda = 1$.

The general m th-order hybrid functional can be written schematically as

$$E_{xc}^{m\text{H}} = \xi_1 E_x^{\text{EXX}} + \xi_2 E_c^{\text{GL2}} + \xi_3 E_c^{\text{GL3}} + \dots + \xi_m E_c^{\text{GL}m} + \xi_{m+1} E_x^{\text{DFA}} + \xi_{m+2} E_c^{\text{DFA}}, \quad (8)$$

where the coefficients ξ_i follow from the assumed form of the AC integrand. In this way, the formalism links the scaling parameters of DH functionals with the orders of GL perturbation theory. The standard DH form is recovered when the perturbative expansion is truncated at the GL2 level. Higher-order extensions, including GL3 and GL4 contributions, lead naturally to triple- and quadruple-hybrid-type approximations.

One important result of [H5] was that several previously known non-empirical DH functionals can be recovered as particular cases of this more general construction. For example, within the PBE-based family considered in the paper, the $m = 2$ case corresponds to the PBE-QIDH [R47] construction, whereas the $m = 3$ case recovers the PBE0-2-type [R48] functional from a new physical perspective. This result shows that these functionals are not isolated empirical recipes, but belong to a broader hierarchy generated by the AC formalism and the GL perturbation expansion.

The generalized construction also allowed us to introduce and test higher-order DH-type approximations, including the PBE-mIDH family and the long-range-corrected LRC- ω PBE-DH family. In these models, the parameter m controls the order of the AC integrand and therefore the effective amount of exact exchange and perturbative correlation. Increasing m changes the balance between semilocal and nonlocal contributions, making it possible to analyze how the formal perturbation-theory structure affects practical chemical accuracy.

A key part of [H5] was the analysis of higher-order perturbation terms. Although the final practical functionals were mainly based on the GL2 term, we also investigated the effect of adding MP3- and MP4-like contributions as approximations to higher-order GL terms. The results showed that the inclusion of higher-order terms generally improves total energies, atomization energies, and binding energies. This was also independently confirmed by another theoretical group [R49]. This confirmed the physical expectation that a more complete perturbative expansion can reduce the limitations of standard GL2-based DH functionals.

At the same time, the study showed why higher-order hybrid functionals are not yet straightforward practical tools. The evaluation of GL3- and GL4-like terms is computationally much more expensive than the standard GL2 contribution. Therefore, although triple- and quadruple-hybrid functionals are formally attractive and can improve results, their high cost limits their direct applicability. This conclusion identifies a clear direction for future development: one should search for approximate or renormalized ways to include higher-order perturbative information without the full computational cost of explicit GL3 and GL4 calculations[R13].

Thus, the formal justification developed in [H5] strengthened the conceptual foundation of DH functional construction. It showed that known DH functionals can be embedded in a broader hierarchy of AC-based approximations, that their parameters can be related to perturbation-theory orders, and that higher-order perturbative information can improve functional performance.

IV.14. Approximations for the strong-interaction limit

Another important part of my scientific achievement concerns the development and assessment of ACMs, with particular emphasis on the treatment of the strong-interaction limit, their impact on the quality of the results, and on the possibility of performing full self-consistent KS calculations with these functionals. This direction is represented mainly by publications [H6, H7], and it is also closely connected with the earlier analysis of ACM potentials in [C6] and the later assessment of semilocal AC constructions in [C7] carried out together with my cooperators.

The AC formalism provides one of the most physically transparent routes for constructing XC functionals. The exact integrand $W_\lambda[\rho]$ is not known, but its behavior is known in two important limits, namely the weak-interaction limit given by Eq. (7) and its strong-interaction limit, $\lambda \rightarrow \infty$, where the integrand has the asymptotic form [R50, R16]

$$W_{\lambda \rightarrow \infty} = W_\infty + \frac{1}{\sqrt{\lambda}} W'_\infty + \dots, \quad (9)$$

where W_∞ and W'_∞ are related to the SCE limit. The central idea of ACMs is to interpolate between these two limits and thereby construct a functional that contains information from both the weakly and strongly interacting regimes (see Eq. (1)).

Because SCE formalism is computationally very demanding and non-trivial to evaluate, it was approximated by strong-interaction semilocal models for W_∞ and W'_∞ quantities, such as the point-charge-plus-continuum (PC) model [R30] which reads

$$W_\infty^{\text{PC}}[\rho] = \int d\mathbf{r} A \rho^{4/3}(\mathbf{r}) (1 + \mu_w s^2), \quad (10)$$

and

$$W'_\infty^{\text{PC}}[\rho] = \int d\mathbf{r} C \rho^{3/2}(\mathbf{r}) (1 + \mu_{w'} s^2), \quad (11)$$

where $s = |\nabla \rho| / [2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}]$ is the reduced gradient of the density, $A = -9(4\pi/3)^{1/3}/10$, $C = \frac{1}{2}(3\pi)^{1/2}$, $\mu_w = -3^{1/3}(2\pi)^{2/3}/35 \approx -0.1403$, and $\mu_{w'} = -0.7222$ [R13, R16]. In original interaction strength interpolation (ISI) [R13], which is what the first constructed ACM-type DFA, the PC model provided the simple gradient expansions for W_∞ and W'_∞ . This makes the method computationally feasible and allows one to avoid the direct evaluation of the highly nonlocal SCE functional. However, the analysis of ACM potentials in [C6] (see Fig. 1 and 2 in [C6]) revealed an important weakness of this approach. Although the PC model can yield reasonable energies when evaluated at a fixed reference density, its functional derivative is incorrect (see Appendix B in [C6]). In particular, the PC potentials diverge in the density tail, where the reduced gradient becomes large. This is a serious problem because a divergent potential prevents a stable, physically meaningful, self-consistent implementation.

A more stable alternative was proposed by Constantin in [R51], denoted as modified PC (mPC). The mPC model was constructed to remove the unphysical divergences of the PC functional derivatives in the large-gradient regime, especially in the density tail (see Figs. 5 and 6 in [H6]) and in quasi-low-dimensional situations. The mPC model was adopted in the ISI functional by simply substituting the PC expressions with their mPC counterparts, thereby defining the mISI method. In [H6], using the OEPx orbitals and eigenvalues, the mISI method was assessed for molecular thermochemistry, correlation energies, vertical IPs, noncovalent interactions, harmonium atoms, and functional derivatives in the strong-interaction limit. The results showed that mISI consistently outperforms the original ISI method across most of the investigated tests. In particular, mISI reduced the excessive GL2 contribution, improved atomization and binding energies, and gave better behavior for the harmonium atom, which is a useful model for testing the transition between weak and strong correlation regimes.

However, the mPC model did not solve all problems. Later analysis [C7] showed that although mPC improves the potential behavior, it does not reproduce SCE energies with sufficient accuracy in ordinary three-dimensional systems (see Tables 1 and 2 in [C7]). In particular, the accuracy of mPC can rely on error cancellation between W_∞^{mPC} and W'_∞^{mPC} . This compensation may work for the ISI formula, where both ingredients are present, but it is not transferable to other ACMs, especially to models such as SPL [R15], which depend only on W_∞ .

Therefore, as shown in [H6] and [C7], there is an important lesson to be learned: the SCE model should not be judged only by the accuracy of the energies it gives. Its functional derivative is just as important. A model for W_∞ and W'_∞ should therefore meet two requirements at the same time: it should reproduce accurate SCE energies, and it should generate well-behaved potentials that can be used in self-consistent calculations.

This observation led to the next stage of my work, presented in [H7]. The aim was to construct an SCE model that would be suitable for self-consistent calculations and, at the same time, accurate for SCE energies. For this purpose, I introduced the harmonium PC (hPC) model. The hPC model was designed as a GGA-type regularization of the PC gradient expansion using the PBE-like [R52] formula. It preserves the correct slowly varying density limit of the PC model, removes the large-gradient divergences of the functional derivative, and is fitted to accurate SCE data for the harmonium atom. The hPC model reads

$$W_\infty^{\text{hPC}}[\rho] = \int d\mathbf{r} A \rho^{4/3}(\mathbf{r}) F_{\kappa_W, \mu_W}(s), \quad (12)$$

and

$$W'_\infty^{\text{hPC}}[\rho] = \int d\mathbf{r} C \rho^{3/2}(\mathbf{r}) F_{\kappa_{W'}, \mu_{W'}}(s). \quad (13)$$

where

$$F_{\kappa,\mu}(s) = 1 + \frac{\mu s^2}{1 + \mu s^2/\kappa} \quad (14)$$

is the enhancement factor depending on the reduced gradient s . The parameters κ_W and $\kappa_{W'}$ were fixed so that W_∞^{hPC} and W'_∞^{hPC} reproduce accurate SCE values for the harmonium atom at $\omega = 0.5$ [H7]. This system was chosen because it has a simple analytical density and a degree of correlation similar to that of the helium atom. In this way, hPC was not fitted to a broad molecular database, but constrained by a physically meaningful, strongly correlated reference system.

The hPC construction provided a significant improvement over mPC. In [H7], it was shown that hPC reproduces accurate SCE values of both W_∞ and W'_∞ much better than mPC and, in many cases, also better than or comparable to the original PC model (see Fig. 2, Table 1 and 2 in [H7] and also Table 1 and 2 in [C7]). At the same time, unlike PC, hPC gives well-behaved functional derivatives and can therefore be used in self-consistent calculations (see Fig. 3 in [H7]). This was the key point: hPC was designed to be accurate at both the energy and potential levels.

Using the hPC model, we implemented the first fully self-consistent KS method for selected ACM functionals in [H7], in particular ISI and SPL. The results of [H7] showed that self-consistent ACM functionals with hPC perform well for both total energies and electron densities.

Moreover, the comparison between hPC and mPC also clarified the role of error cancellation in ACMs (see Table 7 and Fig. S2 in [H7]). The mPC model can give reasonable ISI results because errors in W_∞^{mPC} and W'_∞^{mPC} compensate each other. However, this compensation is model-dependent and does not work for ACMs that use only one of these ingredients. The hPC model avoids this problem by providing accurate approximations to both W_∞ and W'_∞ separately. This makes hPC more transferable and better suited for general ACM development.

The main conclusion from this part of my research is that the development of ACMs requires simultaneous control of three elements: the weak-interaction GL2 contribution, the strong-interaction ingredients W_∞ and W'_∞ , and the corresponding functional derivatives. The original PC model was useful for energies but problematic for potentials. The mPC model repaired the potential behavior but introduced inaccuracies in SCE energies and relied on error cancellation. The hPC model provided a better balance, retaining the simplicity of a semilocal GGA form, remained well behaved in the self-consistent procedure, and reproduced accurate strong-interaction data with high accuracy [R53] [C1, C2].

IV.1.5. Representation of correlation effects in Hybrid, Double-Hybrid, and ACM functionals

A substantial part of my scientific achievement concerns the analysis of how correlation effects are represented in advanced XC functionals, not only at the energy level, but also at the levels of XC and correlation potentials. Since the XC potential enters directly into the KS equations, its quality determines the KS orbitals, orbital energies, electron density, and many XC potential-sensitive properties, such as IPs. This problem was addressed for hybrid functionals in [H4], for DH functionals in [H5], and for ACMs in [C6].

For the IV and V rungs of DFAs in the KS framework, the full XC energy expression can always be rewritten as

$$E_{xc}^{method}[\rho] = E_x^{EXX}[\rho] + E_c^{method}[\rho] \quad (15)$$

the sum of exact-exchange energy plus corresponding correlation energy functional $E_c^{method}[\rho]$ which we can formally define via the difference between the full XC energy and the exact-exchange energy as [H4, H5]

$$E_c^{method}[\rho] = E_{xc}^{method}[\rho] - E_x^{EXX}[\rho]. \quad (16)$$

Due to the explicit orbital dependence of EXX (and GL2 in the case of DH and ACMs) energy term, the corresponding correlation potential ($v_c(\mathbf{r}) = \delta E_c^{method}[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r})$) must be computed using OEP formalism.

In [H4], we have studied the representation of correlation effects in hybrid functionals. In this case, we have generated the correlation potentials from fully self-consistent hybrid OEP calculations. One of the main conclusions from [H4] is that the correlation potentials corresponding to Eq. (16) generate very physical effective correlation potentials, as is shown in Fig. 3 (left panel) for the Ne atom as an example. One can note that

- the B3LYP, PBE0 and ω PBE correlation potentials are very physical, being in phase with, and having the shape of the reference KS[CCSD(T)] and *ab initio* DFT OEP2-sc curves. We note that the semilocal correlation potentials of E_c^{TPSS} , E_c^{PBE} , E_c^{LYP} , and E_c^{VWN} fail badly to describe such a feature [C8][R54]. Consequently, even if the semilocal exchange is very accurate, as are E_x^{B88} [R55] and E_x^{PBE} [R52], they still contain correlation effects that are crucial for recovering the correct shape of the correlation potential.
- In the tail of the density, the exact exchange potential behaves as $-1/r$ while the semilocal exchange potentials are usually vanishing much faster (e.g. B88 [R55] and xPBE [R52] behave as $-1/r^2$ and e^{-r} , respectively). This issue leads to significant errors in v_c in the asymptotic region (see Fig. 3), directly affecting the quality of ionization and excited-state energies. Additionally, Fig. 3 shows that in the case of

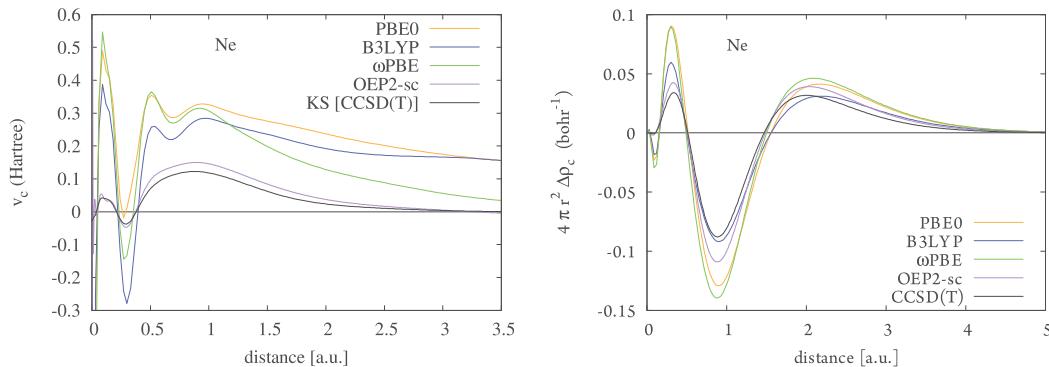


Fig.3 Correlation potentials of the Ne (left panel) and correlation densities (right panel) for various methods. For comparison we report the OEP2-sc and KS[CCSD(T)] (obtained with WY[R59] inverse method) reference data.

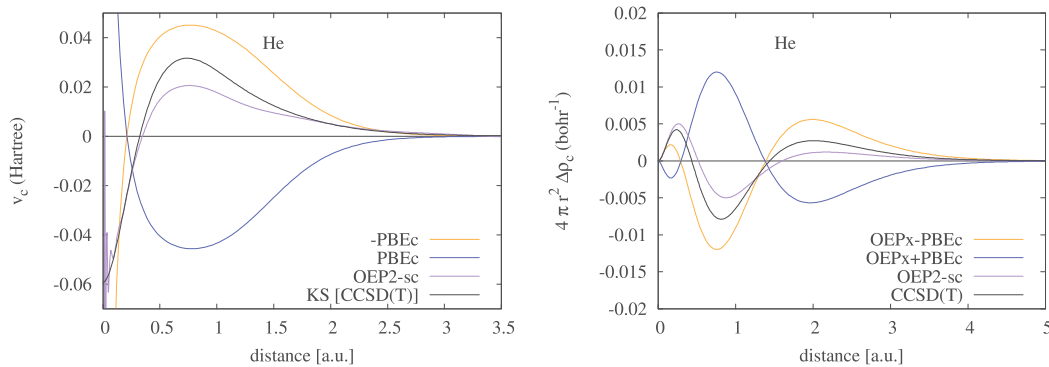


Fig.4 Correlation potentials of the He (left panel) and correlation densities (right panel) for various methods. For comparison we report the OEP2-sc and KS[CCSD(T)] (obtained with WY[R59] inverse method) reference data .

range-separated ω PBE functional, the v_c decays much faster in the tail, being similar to the reference OEP2-sc and CCSD(T) potentials, thus explaining the dramatic improvement upon global hybrids XC functionals in the calculation of many properties [R56, R57, R58].

Thus, this finding shows that inspection of OEP correlation potentials should be seen as a powerful criterion in the construction of new hybrid functionals, whose parameters can be found to give the optimal correlation potential.

In Fig. 3 we show (right panel) also the correlation densities [C8, C9, C4]

$$\Delta\rho_c = \rho^{method} - \rho^{EXX} \quad (17)$$

obtained for the same systems defined as a difference between the full density obtained from the method and exact-exchange density, which is compatible with the correlation energy

definition in Eq. (16). One can note that all hybrid correlated densities are reasonably accurate everywhere, including the tail region. Overall, B3LYP slightly outperforms PBE0 and ω PBE for these systems being much more similar to reference CCSD(T) results. This indicates that a hybrid DFA can provide very accurate densities. Similar observations have also been reported in [R60]. Moreover, the conclusions from [H4] have become a cornerstone for much broader investigation of the whole family of hybrid DFAs in [C10], which provided a much broader understanding about the quality of XC and correlation potentials, densities, and error cancellation effect in this class of functionals.

This analysis also clarified the error cancellation mechanism in semilocal functionals. In many semilocal approximations, the exchange and correlation parts are individually imperfect, but their sum gives reasonable XC energies [H4]. However, when semilocal correlation is combined with exact exchange, this cancellation is no longer the same. We note that the compatibility between semilocal correlation functionals and exact exchange is one of the most difficult challenges in DFT [R39, R38, R61, R62, R63]. Thus, in this light, the second interesting result from [H4] is the attempt of the construction of a simple exact-exchange compatible correlation based on simple empirical observation. In several works [R51, R64, R65], it has been observed that v_c^{PBE} is out of phase in comparison with the exact correlation potential. On the other hand, the $-v_c^{\text{PBE}}$ exhibits similar features as shown in Fig. 3. This is presented for the He atom and the PBE correlation potential in the left panel in Fig. 4. In [H4] we have combine v_x^{OEPx} with $v_c^{\text{GGA-OEPx}}$ model defined as

$$v_c^{\text{GGA-OEPx}} = -v_c^{\text{GGA}} \quad (18)$$

choosing PBE and ACSC[R51] as GGA potentials. We note that the GGA-OEPx correlation potential of Eq. (18) is a stray potential (is not a functional derivative of any correctly defined correlation energy functional). One can see that $-v_c^{\text{PBE}}$ reported in Fig. 4 can reproduce very well the features of the reference correlation potentials (KS[CCSD(T)] and OEP2-sc), except for the inherent GGA divergence at the nucleus. Nevertheless, compared to the hybrid functionals behavior of Fig. 3, we observe a less prominent description of the quantum oscillations, but a much better performance in the density tail region (the decay is similar to the one of ω PBE hybrid potential). These features have a direct effect on the quality of HOMO, LUMO, and HOMO-LUMO gap energies (see Table 1 in [H4]), which are almost in line with the one reported by the OEP2-sc method. Moreover, the correlation densities (see right panel in Fig. 4 and the Fig. 4 in [H4]) obtained from the self-consistent OEPx method combined with $v_c^{\text{GGA-OEPx}}$ correlation potential (denoted as OEPx-PBEc) give the right shapes with the exception of the nucleus region, while both OEPx+PBEc fail badly. This indicates that the correlation potential model given by Eq. (18) provides a reasonable description of the correlation effect, similar to that of hybrid DFAs.

This result is important for the development of higher-rung functionals. Hybrid-like potentials are commonly used to generate reference orbitals for DH calculations. If these

potentials were qualitatively wrong, the perturbative second-order correlation energy evaluated on the corresponding orbitals and eigenvalues would also be unreliable. Thus, the analysis in [H4] showed that the success of hybrid and DH functionals is connected not only to the energy expression but also to the quality of the underlying effective potential and the reference density.

In [H5], the same philosophy was extended to DH functionals. In that work, DHs were analyzed in the context of their formal construction from the AC and GL perturbation theory. However, an important part of the analysis also concerned the correlation potentials and correlation densities generated by these functionals.

In [H5], the correlation potentials of selected DH functionals were obtained in a one-step [R66], post-SCF procedure. The reference orbitals, eigenvalues, and densities were taken from GKS calculations, and the OEP equations were solved for these fixed references. Thus, the computed potentials were not fully self-consistent DH potentials, but rather diagnostic one-step potentials. This procedure enabled analysis of the main features of the functional derivative and assessment of whether the GKS orbitals and densities used by a given DH are physically meaningful. We note that a similar approach was already successfully used in a few studies [R66, R67] [C11] to investigate the most relevant features of functional derivatives. The same work also analyzed correlation densities, defined as the difference between the density obtained with a given method and an exchange-only reference density via Eq. (17) [R68, R69] [C8, C9]. This quantity measures how much the correlated method modifies the exchange-only density and therefore provides another diagnostic of the quality of correlation effects. As one knows, in the DH GKS scheme, the KS equations are solved with the v_c^{MP2} contribution disregarded. This means that the GKS self-consistent density does not account for orbital relaxation due to the missing correlation term. However, using the converged GKS orbitals, we can include the missing contribution describing this effect. The re-scaled MP2 part [C12] can be obtained in post-SCF fashion from the relaxed MP2 density matrices [R70, R71, R72] constructed using the Lagrangian approach [R73, R74, R75].

The analysis in [H5] showed that the behavior of DH correlation potentials is strongly connected with the quality of the reference orbitals and densities. For the investigated case, we note that the larger portion of exact exchange, the better the correlation potentials and densities (see Fig. 4-7 in [H5]). We note that functionals with poorer correlation potentials also displayed poorer HOMO-based IPs. This is reported in Fig. 5. One can note that a larger exact-exchange contribution gives much closer agreement between the IPs computed in both manners. Therefore, the quality of HOMO-based IPs is directly related to the quality of the XC potential, which was also confirmed recently in another study [C10]. The DHs that produced less physical correlation potentials also yielded larger errors when IPs were estimated from orbital energies. In contrast, improving the balance of exact exchange and perturbative correlation, especially in the range-separated DH constructions, improved

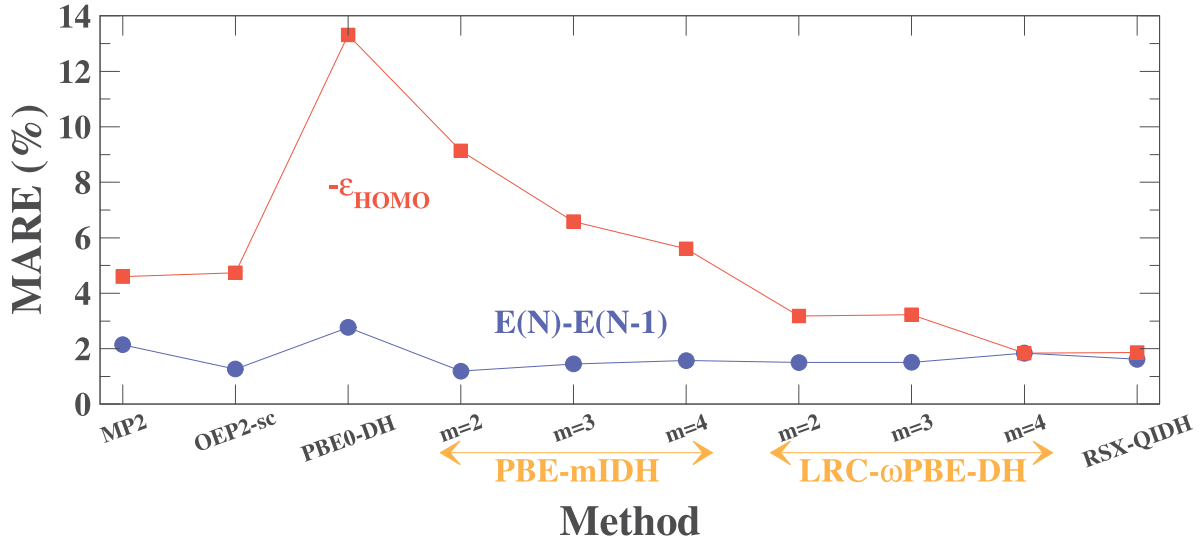


Fig.5 Mean absolute relative errors computed with respect to CCSD(T) data, computed with different methods for vertical ionization potentials of atoms and molecules. In the case of DH, the HOMO energies are calculated as in [H1-H3], where the second-order self-energy correction [R76] is calculated in post-SCF fashion on top of GKS DH orbitals. The full results and systems are described in [H5].

the quality of orbital-energy-based predictions.

These results demonstrated that DH DFAs should not be evaluated solely in the thermochemistry datasets [R77, R78]. Such relative energies may be accurate due to favorable error cancellation. The correlation potential and the correlation density provide a more sensitive test. They reveal whether the reference orbitals and eigenvalues used in the perturbative term are physically meaningful and whether the functional has a balanced representation of correlation effects. This analysis was therefore crucial for understanding the sources of errors in DHs and for guiding the construction of more physically motivated V-rung approximations.

A related analysis was performed for ACM DFAs in [C6]. In ACMs, the XC energy is obtained by Eq. (4). In compact notation, the functional can be written as

$$E_{xc}^{\text{ACM}} = f^{\text{ACM}}(E_x^{\text{EXX}}, E_c^{\text{GL2}}, W_\infty, W'_\infty). \quad (19)$$

The corresponding XC potential has the general form

$$v_{xc}^{\text{ACM}}(\mathbf{r}) = D_x^{\text{ACM}} v_x^{\text{EXX}}(\mathbf{r}) + D_c^{\text{ACM}} v_c^{\text{GL2}}(\mathbf{r}) + D_\infty^{\text{ACM}} \frac{\delta W_\infty}{\delta \rho(\mathbf{r})} + D_{\infty'}^{\text{ACM}} \frac{\delta W'_\infty}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (20)$$

where the coefficients D_i^{ACM} are derivatives of the ACM energy expression with respect to its ingredients. This equation explicitly shows that ACM potentials combine weak-interaction OEP contributions from exact exchange and GL2 correlation with derivatives of the strong-interaction ingredients.

In [C6], the ACM potentials were also computed in an OEP one-step procedure [R66] on top of the OEP exact exchange reference quantities. Finally, the potentials of several ACMs were constructed from the corresponding functional derivatives. This post-SCF strategy did not yield fully self-consistent ACM densities, but it allowed us to assess whether the potentials generated by these functionals exhibit the correct physical features.

The central result of [C6] was that ACMs produce correlation potentials with physically meaningful behavior. These potentials resemble scaled GL2 potentials and include most of the important features present in accurate reference data from CCSD(T) and quantum Monte Carlo calculations, as well as in state-of-the-art *ab initio* DFT potentials. At the same time, the ACM interpolation reduces the overestimation characteristic of the bare GL2 correlation potential. This is an important finding because the GL2 potential is often too large, especially in valence and tail regions, and may lead to numerical instabilities or excessive correlation effects [R9, R8, R10, R11, R12] [C4, C5]. The ACM construction renormalizes this contribution through the curvature of the AC integrand.

The analysis in [C6] also clarified the role of the strong-interaction ingredients. The PC model used to approximate W_∞ and W'_∞ can provide reasonable energy contributions in important spatial regions, but its functional derivative may diverge in the density tail. This means that a model may be acceptable at the energy level but problematic at the potential level. This observation became one of the motivations for the development of modified SCE models, including mPC and hPC constructions, designed to improve both energetics and functional derivatives (see Sec. IV.1.4 for more detail).

Taken together, the investigations of hybrid, DH, and ACM correlation potentials led to a coherent picture. In hybrid functionals, physically meaningful effective correlation potentials arise from a subtle compensation between semilocal XC ingredients and exact exchange. In DHs, the quality of the correlation potential is strongly affected by the GKS reference orbitals and by the balance between semilocal correlation and perturbative GL2-like terms. In ACMs, the adiabatic connection interpolation renormalizes the excessive GL2 contribution and introduces strong-interaction information, leading to correlation potentials that are closer to accurate references.

The main conclusion from this part of my work is that the examination of potentials and densities is indispensable for understanding advanced XC approximations. Energetic benchmarks alone may hide the sources of errors because different contributions can compensate one another. Correlation potentials and correlation densities reveal whether this compensation is physically meaningful or accidental. They also indicate which ingredients of a functional should be modified: the semilocal correlation part, the amount of exact exchange, the perturbative GL2 term, the reference orbitals and eigenvalues, or the strong-interaction components of the AC. In this way, the analysis of correlation potentials provides a practical route for constructing new, physically motivated approximations that are accurate not only for energies, but also for densities, orbital energies, and XC

potential-sensitive properties.

IV.1.6. The Role of Self-Consistency on Functional Performance

A further important part of my scientific achievement concerns the role of self-consistency in the performance of advanced orbital- and eigenvalue-dependent DFAs. This problem appears naturally in all functionals discussed above. In second-order *ab initio* DFT methods, DH functionals, and ACMs, the energy depends explicitly on orbitals and orbital eigenvalues. Therefore, the final result depends not only on the analytical form of the functional, but also on the potential used to generate the orbitals. This makes the comparison between non-self-consistent, GKS, and full KS/OEP realizations essential for understanding the real quality and limitations of these approximations.

A useful starting point is provided by the comparison of MP2, OO-MP2, and OEP2-sc methods discussed in [H3]. From the perspective of orbital optimization, these three methods form a natural hierarchy. Standard MP2 can be regarded as a non-self-consistent second-order method, i.e., the correlation energy is evaluated using orbitals and eigenvalues generated by the HF reference, but the MP2 correlation term does not influence the orbitals. In turn, the OO-MP2 introduces self-consistency by a nonlocal OO procedure where the final OO-MP2 correlation energy is evaluated using optimized orbitals and the HF eigenvalues [R79, R41]. The OEP2-sc, in contrast, realizes the analogous second-order relaxation within the true KS framework, where the orbital response is generated by a local multiplicative correlation potential. The final MP2-like correlation energy expression is evaluated with eigenvalues and eigenvectors obtained from a self-consistent cycle. This comparison showed that self-consistency should not be understood only as a numerical refinement of a given approximation. It changes the method's physical content. In MP2, the relaxation of the orbitals due to second-order correlation is absent. In OO-MP2, relaxation is included via a nonlocal effective operator [R41, R80]. In turn, in OEP2-sc, the relaxation is performed in the presence of a full local XC potential derived via the OEP method. The results of [H3] showed that OEP2-sc is competitive with the OO-MP2 method and can improve properties sensitive to orbital relaxation, such as vertical IPs obtained from HOMO energy. At the same time, it does not systematically outperform MP2 or OO-MP2 for all relative energies. This demonstrates that self-consistency may improve the physical consistency of the method without necessarily improving all benchmark quantities, especially when the latter depend strongly on error cancellation [R81]

The role of the local potential is also visible at the hybrid-functional level. As discussed in the previous section, in [H4] hybrid functionals were analyzed not only as energy approximations, but also as generators of effective correlation potentials and densities. As we know, a full KS realization, in contrast to GKS, requires replacing the HF nonlocal operator by a local OEP exchange potential. For typical ground-state energies of weakly

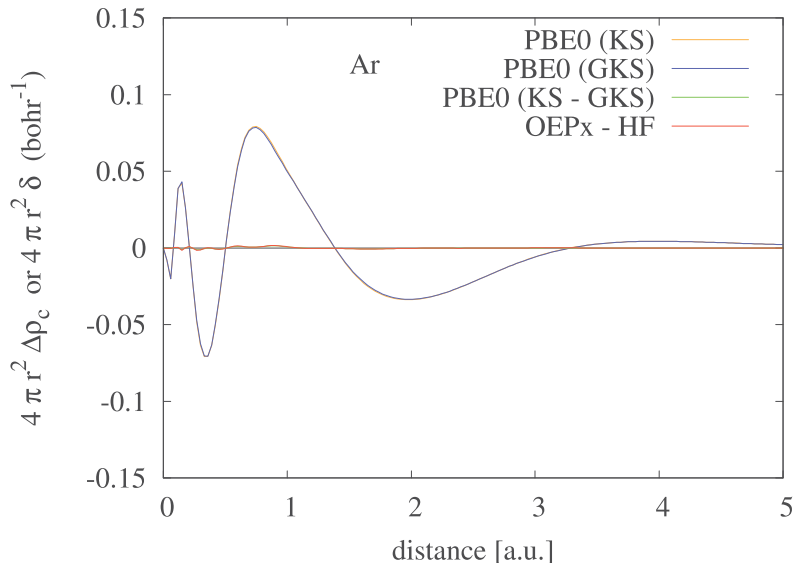


Fig.6 Correlation densities of the Ar atom obtained with GKS ($\Delta\rho_c^{GKS} = \rho^{PBE0} - \rho^{HF}$) and pure ($\Delta\rho_c^{KS} = \rho^{PBE0} - \rho^{EXX}$) KS scheme using PBE0 hybrid functional. Additionally, we report also the the differences $\delta^{PBE0}(r) = \Delta\rho_c^{KS} - \Delta\rho_c^{GKS}$ and $\delta(r) = \Delta\rho^{OEPx} - \Delta\rho^{HF}$.

correlated systems, the difference between these two realizations is often small [R82], which can also be visible on the Fig. 6 where we compare the correlated densities obtained from GKS and pure KS realization of PBE0 hybrid functional for Ar atom [H4]. The densities generated by both schemes agree to within numerical noise. Taking into account that hybrid functionals also generate very accurate correlation potentials (see Sec. IV.1.5), this sheds light on why GKS hybrid functionals are so successful in practical calculations. This result has an important consequence for self-consistency in higher-rung approximations: hybrid potentials can serve as good reference potentials for DH calculations because they already provide a balanced representation of exchange and correlation effects. Thus, at the hybrid level, self-consistency mainly confirms the quality of the XC potential, whereas at the DH and ACM levels, it also serves as a diagnostic tool to assess whether the missing orbital response to the second-order GL2 term is significant.

The self-consistent realization of DH-type functionals was investigated in [H1] and [H2]. These two works should be considered together because they address the same conceptual question in two related frameworks. In [H1], a self-consistent OEP realization of a conventional DH functional was developed. In standard DH calculations, the orbitals are obtained from a hybrid reference generated by GKS potential

$$v_{xc}^{\text{GKS-DH}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = a_x v_x^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + (1 - a_x) v_x^{\text{DFA}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + (1 - a_c) v_c^{\text{DFA}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') , \quad (21)$$

and the MP2-like correlation contribution is added only after the SCF cycle. Therefore, the perturbative correlation term contributes to the final energy but not to the potential

that generates the orbitals. In the OEP-DH formulation, the orbitals are instead optimized with a local potential corresponding to the complete DH energy expression, including the second-order correlation contribution

$$v_{xc}^{\text{OEP-DH}}(\mathbf{r}) = a_x v_x^{\text{EXX}}(\mathbf{r}) + (1 - a_x) v_x^{\text{DFA}}(\mathbf{r}) + (1 - a_c) v_c^{\text{DFA}}(\mathbf{r}) + a_c v_c^{\text{GL2}}(\mathbf{r}). \quad (22)$$

In [H2], the same idea was extended to the range-separated case. The standard RSH+MP2 scheme uses GKS orbitals from a range-separated hybrid reference and adds the long-range MP2 correlation energy post-SCF. In the RS-OEP2 formulation developed in [H2], both the long-range exact-exchange and long-range second-order correlation contributions enter the local OEP potential. Thus, [H1] and [H2] provided two complementary self-consistent KS realizations of DH-type methods: one for conventional global DH functionals and one for range-separated DH-type functionals.

The comparison between the standard GKS (post-SCF) and the full OEP variant yielded an important conclusion. For the weakly correlated closed-shell systems studied in [H1] and [H2], full OEP self-consistency had only a moderate effect on total energies and many ground-state energy differences. This means that, for these systems, the orbitals generated by the GKS reference are already sufficiently good for evaluating the second-order perturbative correlation term. In this sense, the practical success of conventional DH functionals can be partly rationalized: the missing response of the orbitals to the perturbative correlation term is not always the dominant source of error.

At the same time, [H1] and [H2] showed that the role of self-consistency becomes much more important when analyzing quantities directly connected to the local KS potential. The full OEP-DH and RS-OEP2 realizations generate local XC potentials and correlated densities, which are not available in standard post-SCF DH calculations. This allows us to examine whether the perturbative correlation term yields a physically meaningful potential and whether the corresponding density response is realistic. In [H1, H2], the OEP DH implementations improved the interpretation of virtual orbital energies and EAs. Moreover, the results show that the full KS realization is particularly important when one goes beyond total energies and considers IPs, EAs, LUMO energies, and densities. An important lesson from [H1] and [H2] is therefore that self-consistency plays two different roles. The first one is practical, i.e., it may improve selected properties by allowing the orbitals and density to relax in response to the full orbital-dependent functional. The second one is diagnostic, namely, it reveals whether the functional derivative of a given approximation is physically meaningful. A functional can give accurate atomization or reaction energies because of error cancellation, while its potential and density may still be poor [H5]. Conversely, a self-consistent implementation can expose problems that are hidden in post-SCF calculations. This is why self-consistent OEP calculations are essential for understanding the errors in current-day DFAs, even if they are not always necessary for obtaining good benchmark energies.

The most demanding case is represented by ACM functionals. In standard applications, ACMs are usually evaluated in a post-SCF manner, using orbitals and densities generated by another approximation, often OEP exact exchange (OEPx) or a hybrid reference [H6] [R32, R53]. Such a procedure is computationally simpler, but it does not address how ACMs behave as genuine KS functionals. In particular, it does not test whether the functional derivatives of the weak- and strong-interaction ingredients can yield stable, physically meaningful self-consistent densities.

This problem was addressed in [H7], where a full self-consistent KS implementation of selected ACM functionals was developed. This was possible due to preliminary studies described in [C6] and [H6] and the development of an improved hPC model of the strong-interaction quantities discussed above. In the self-consistent ACM formulation, the local XC potential contains OEP contributions from exact exchange and GL2 correlation, together with semilocal derivatives of W_∞ and W'_∞ (see Eq. (20)). This structure makes the ACM potential more complex than the potentials of hybrids or standard DH functionals. It also makes the quality of the strong-interaction model crucial. Even if the AC energy expression is well motivated, an unphysical functional derivative of W_∞ or W'_∞ can destabilize the SCF calculation or generate an incorrect density.

The results of [H7] showed that full self-consistent ACM calculations are feasible and can produce meaningful energies and densities. For weakly correlated molecular systems, the effect of self-consistency was moderate, as observed for DH-type methods in [H1] and [H2]. This indicates that, in this regime, post-SCF ACM calculations on top of OEP exact-exchange orbitals can already capture much of the relevant physics. Similar conclusions have been drawn in [C2]. However, for model, strongly correlated systems, such as the harmonium atom and stretched H_2 , the role of self-consistency became much more pronounced. In such cases, the density obtained from the EXX reference is insufficient, and the self-consistent ACM potential can modify it in a physically significant way.

This observation is central for understanding the future role of ACMs. Their main promise is the description of situations where standard perturbative methods fail, especially when the HOMO-LUMO gap becomes small and static correlation becomes important. Therefore, a post-SCF evaluation may not be sufficient. The self-consistent ACM implementation of [H7] demonstrated that, when the strong-interaction ingredients are properly regularized, ACMs can be formulated as genuine KS functionals and can respond to changes in the density.

Taken together, the studies [H1-H4, H7] show that the role of self-consistency is subtle and method-dependent. At the level of hybrid functionals, the difference between GKS and KS/OEP realizations is usually small for ground-state energies, but the local potentials provide important physical information. At the level of DH functionals, full OEP self-consistency often has a limited effect on ordinary ground-state energy differences, but it is essential for analyzing XC potentials, correlated densities, EAs, and virtual orbital energies.

At the level of *ab initio* second-order functionals, self-consistency distinguishes MP2, OO-MP2, and OEP2-sc and clarifies the role of local versus nonlocal orbital relaxation. Finally, at the ACM level, self-consistency is necessary to test whether the interpolation between weak- and strong-interaction limits can work as a genuine KS functional, especially in strongly correlated regimes.

The main conclusion from this part of my work is that self-consistency is not simply a technical detail. It is a tool for understanding the physical content of advanced DFAs. It shows when reference orbitals are sufficiently accurate, when post-SCF treatments are justified, and when the functional derivative must be included in the potential. It also reveals whether a functional’s accuracy is intrinsic or relies on a particular reference and accidental error cancellation. Therefore, self-consistent implementations are essential for the rational development of next-generation orbital- and eigenvalue-dependent functionals, even when their immediate impact on standard energy benchmarks is moderate.

IV.1.7 Error Balance in second-order based functionals

The final part of my scientific achievement concerns the systematic analysis of the error balance in functionals based on second-order correlation expressions. This topic is addressed in publication [H8], where we investigated the intrinsic limitations of GL2-based density functional approximations and the role of the reference orbitals and eigenvalues used to evaluate them. This work can be regarded as a synthesis of several previous research directions described above: *ab initio* DFT functionals, DH functionals, ACMs, self-consistency, and the role of XC potentials.

The motivation for this study was the observation that many advanced V rung functionals contain a second-order MP2-like perturbative correlation term. This is the case for *ab initio* OEP-GL2, OEP2-sc, DH, and ACM functionals such as ISI and SPL. Although these functionals often improve substantially over semilocal DFAs, their accuracy is not determined only by the analytical form of the functional. It also depends on the orbitals and eigenvalues used to evaluate the total energy expression. Therefore, a good result may originate from an accurate functional form, but it may also arise from an accidental cancellation between different types of errors.

The central aim of [H8] was to construct a methodology that allows one to disentangle these different sources of error. The starting point was the density-corrected DFT analysis introduced by Burke and co-workers [R83, R84, R85], in which the total error is decomposed into a functional-driven (FD) and a density-driven (DD) error. This idea is particularly useful for semilocal functionals, for which the energy depends only on the density. However, for orbital- and eigenvalue-dependent functionals, this is not sufficient. Two different references can give the same density but different orbitals and, more importantly, different orbital eigenvalue spectra (e.g., HF and WY[HF] densities). Since the GL2 expression

depends explicitly on both orbitals and eigenvalues, the conventional DD analysis had to be generalized. In [H8], we introduced a hierarchy of error decomposition formulas. For a given approximate functional \tilde{E} evaluated on a reference \tilde{R} , the total error was written as

$$\Delta E[\tilde{R}] = \tilde{E}[\tilde{R}] - E[R^{\text{NeX}}] = \Delta E_{\text{FD}}[R^{\text{NeX}}] + \Delta E_{\text{RD}}[\tilde{R}], \quad (23)$$

where R^{NeX} denotes the nearly exact (NeX) KS reference. The FD error is defined as

$$\Delta E_{\text{FD}}[R^{\text{NeX}}] = \tilde{E}[R^{\text{NeX}}] - E[R^{\text{NeX}}], \quad (24)$$

and measures the error caused by the approximate functional form itself, evaluated on the same reference. The reference-driven (RD) error is defined as

$$\Delta E_{\text{RD}}[\tilde{R}] = E[\tilde{R}] - E[R^{\text{NeX}}], \quad (25)$$

and measures the effect of using approximate orbitals and eigenvalues instead of the NeX KS reference.

For conventional semilocal functionals, ΔE_{RD} is essentially the DD error. For GL2-based orbital-dependent functionals, however, the RD error has a richer structure. Therefore, in [H6] we further decomposed it into orbital-driven (OD) and eigenvalue-driven (ED) contributions,

$$\Delta E_{\text{RD}}[\tilde{R}] = \Delta E_{\text{OD}}[\tilde{R}] + \Delta E_{\text{ED}}[\tilde{R}]. \quad (26)$$

Writing the approximated reference as $\tilde{R} = (\tilde{\phi}, \tilde{\epsilon})$, where $\tilde{\phi}$ denotes the approximated orbitals and $\tilde{\epsilon}$ the approximate eigenvalues, the OD error can be defined as

$$\Delta E_{\text{OD}}[\tilde{R}] = E[\tilde{\phi}, \tilde{\epsilon}] - E[\phi^{\text{NeX}}, \tilde{\epsilon}], \quad (27)$$

whereas the ED error is

$$\Delta E_{\text{ED}}[\tilde{R}] = E[\phi^{\text{NeX}}, \tilde{\epsilon}] - E[\phi^{\text{NeX}}, \epsilon^{\text{NeX}}]. \quad (28)$$

This decomposition is especially important for second-order perturbative functionals because the energy denominators depend directly on orbital energy differences. Thus, even when the density is accurate, the second-order correlation energy may be poor if the eigenvalue spectrum is inappropriate.

To perform this analysis, we constructed NeX KS references using the WY [R59] inversion procedure applied to high-level CCSD(T) relaxed densities. These NeX orbitals and eigenvalues provided a reference for separating functional errors from reference-related errors. We then compared several types of references: HF, PBE, PBE0, self-consistent OEP references, GKS references, and WY inverted references corresponding to HF, MP2, CCSD, and CCSD(T) densities. This allowed us to examine not only the effect of the density, but also the separate roles of orbitals and eigenvalues.

The functionals analyzed in [H8] represented the main families of GL2-based approximations. For the *ab initio* DFT class, we considered OEP-GL2 and OEP2-sc DFAs. For the ACM class, we considered ISI and SPL functionals using the hPC approximation for the strong-interaction ingredients. For the DH class, we considered representative empirical and nonempirical functionals, including B2PLYP [R42], PBE-QIDH [R47], XYG3 [R36], and BL1P [R86]. The test set included total energies, noncovalent interaction energies, reaction energies, and model strongly correlated systems such as harmonium atoms and the dissociation of H₂.

The first important conclusion was that for total energies, the errors of most second-order-based functionals are dominated by the FD component. In other words, even if one uses orbitals and orbital energies derived from the NeX KS reference, the intrinsic approximation error in functionals of this type remains large. This is especially clear for bare GL2, which strongly overestimates correlation effects for several systems. ACMs such as ISI and SPL partially reduce this problem because the curvature of the AC integrand renormalizes the GL2 contribution. Thus, the ACM construction can be interpreted as a physically motivated way of correcting this perturbative term.

DH functionals showed a different behavior. For total energies, their FD errors can be large because the total energy contains several approximate ingredients (see Eq. (6)). However, DH functionals are not primarily designed to reproduce total energies. Their success is usually observed for relative energies, where large errors in atoms and molecules cancel. This result confirmed a lesson already visible in [H3], namely, the DH functionals often owe their good performance to a favorable error balance rather than to uniformly accurate total energies.

The OEP2-sc functional behaved differently from bare GL2. The semi-canonical transformation reduces the sensitivity of the second-order expression to the eigenvalue spectrum and therefore lowers the FD error. This explains why OEP2-sc often performs better and more robustly than direct OEP-GL2. It also confirms that modifying the second-order expression itself, rather than only changing the input orbitals, can be an effective route for improving GL2-based functionals.

The second important conclusion concerns RD errors. For many functionals and many properties, the RD error is smaller than the FD error. This means that improving the reference orbitals alone cannot fully solve the limitations of GL2-based functionals. Nevertheless, the reference is still important because it can either compensate for or amplify the FD error. This was quantified using the relative mean absolute error (MAE) indicator defined as

$$\text{RMAE}[\tilde{R}] = \frac{\text{MAE}[\tilde{R}]}{\text{MAE}[R^{\text{NeX}}]}, \quad (29)$$

which is the ratio of the MAE for a given method computed using the reference \tilde{R} with the MAE of the same method but computed using the NeX reference. Note that this latter

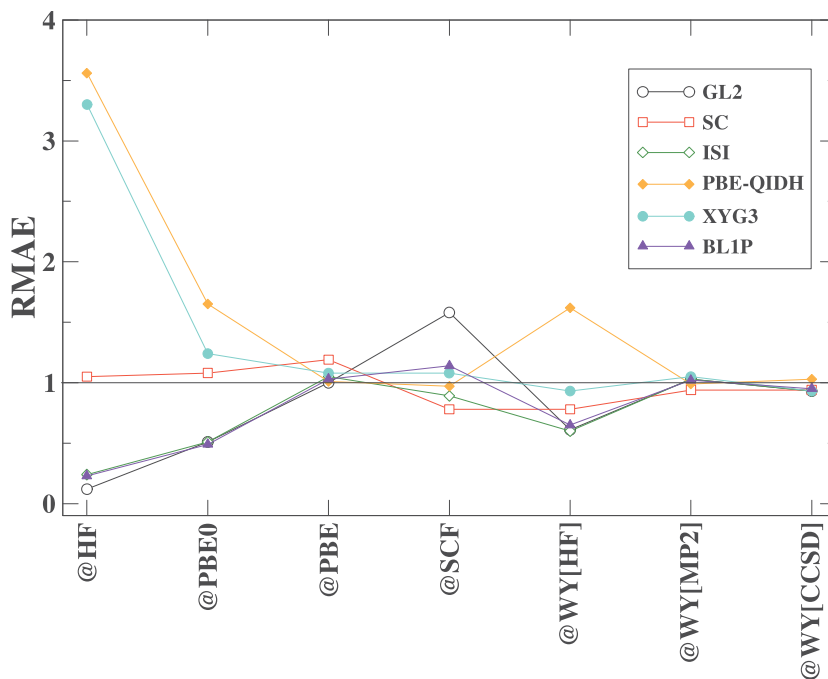


Fig.7 Relative mean absolute error (RMAE), Eq. (29), for the reaction energies computed with different functionals and references. Full results can be found in [H8].

quantity is just the MAE of the FD contributions. The RMAE indicator allows for understanding the average error compensation effect between the FD and RD errors. In fact, when the $RMAE < 1$, the method benefits from mutual RD and FD error compensation effects (the MAE is smaller when the approximate reference is employed); on the contrary, when the $RMAE > 1$, the method's RD and FD error contributions sum up (the MAE is bigger when the approximate reference is employed).

For noncovalent interaction and reaction energies (see Fig. 7), the error balance was more subtle. These quantities are energy differences and are therefore more sensitive to cancellations between fragments and complexes or between reactants and products. In these cases, the FD error may be smaller in absolute terms than for total energies, and the RD error may play a more visible role. DH functionals often benefit strongly from such cancellation, especially when used with their standard GKS references. This confirms that the practical success of DH functionals depends on a delicate balance between the functional form and the reference orbitals and eigenvalues.

A particularly important result was that density alone is not sufficient to understand the performance of GL2-based functionals. This means that for V rung orbital-dependent functionals, the DD error language must be extended to consider errors coming from individual orbitals and eigenvalues entering the energy expression. The analysis of ED errors was especially revealing. GL2-type expressions contain denominators built from

occupied-virtual orbital energy differences. Therefore, small HOMO-LUMO gaps or inappropriate eigenvalue spectra can strongly distort the correlation energy. This explains why GL2-based functionals are sensitive to the choice of reference and why they may fail in near-degenerate or strongly correlated situations. In contrast, KS eigenvalues may lead to excessive correlation unless the functional form renormalizes or screens the GL2 contribution [C3].

The study also showed that functionals designed for a particular reference can lose accuracy when evaluated on another reference, even if the latter is formally more accurate. This is crucial for functional development. A functional optimized for GKS orbitals may not perform well with OEP or NeX KS orbitals because the original parameterization implicitly contains reference-dependent error cancellation. Therefore, the transferability of a functional cannot be assessed only by changing benchmark sets. It should also be tested with respect to changes in the reference orbitals and eigenvalues.

The broader message of [H8] is that the limitations of present-day GL2-based functionals are primarily intrinsic in nature, but their observed performance is controlled by an interplay of FD, OD, and ED errors. This explains why self-consistency does not always improve the results. A self-consistent calculation may remove an accidental RD error that was compensating for the FD counterpart. Conversely, if the functional form is intrinsically well balanced, self-consistency can improve both the physical interpretation and the reliability of the results.

Thus, [H8] provided a new methodological framework for understanding why GL2-based functionals succeed or fail. It generalized the DD error analysis to orbital- and eigenvalue-dependent approximations, introduced a practical decomposition of FD, OD, and ED errors, and showed that error cancellation is not a secondary detail but a central mechanism governing the performance of V rung DFAs. This work completes the logical arc of the habilitation achievement: from constructing and testing advanced functionals, through analyzing their potentials and self-consistency, to understanding the fundamental error balance that determines their ultimate accuracy and transferability.

IV.1.8. Summary and perspectives

The scientific achievement described above forms a coherent research program devoted to the construction, implementation, and critical analysis of advanced XC functionals within the KS-DFT framework. The common theme of all publications is the attempt to understand the real sources of accuracy and failure of IV and V rung DFAs by going beyond standard energy benchmarks. In particular, the studies focused on the role of local XC potentials, electron densities, orbital energies, self-consistency, and the balance between different sources of errors.

The first important conclusion is that formally rigorous second-order *ab initio* DFT me-

thods, such as OEP2-sc, provide a valuable reference for understanding orbital relaxation and correlation effects in the KS framework. However, even such parameter-free methods are not universally superior to more empirical approaches. Their performance is limited by the intrinsic properties of second-order perturbation theory, especially in systems with small orbital gaps or strong static correlation. This showed that formal rigor must be accompanied by a careful analysis of error cancellation.

The second conclusion is that DH functionals can be given a clear physical interpretation within the AC formalism. The parameters used in these functionals can be related to different orders of GL perturbation theory, and the standard GL2-based DH form can be seen as the lowest member of a broader hierarchy of perturbatively corrected functionals. The inclusion of higher-order perturbative information improves several energy properties, although the computational cost of explicit GL3- and GL4-like terms remains a practical limitation.

The third conclusion concerns ACM functionals. The quality of these functionals depends critically on the description of the strong-interaction limit. The original PC model is useful at the energy level but problematic at the potential level. The mPC model improves the behavior of functional derivatives, while the hPC model provides a better compromise between accurate SCE energies and stable self-consistent potentials. This development enabled the first fully self-consistent KS implementation of selected ACM functionals and demonstrated that strong-interaction information can be incorporated into practical DFAs in a physically meaningful way.

A further central result is that correlation potentials and correlation densities are indispensable diagnostic tools. The studies on hybrid, DH, and ACM functionals showed that accurate energies may hide poor potentials or accidental error compensation. Hybrid functionals were shown to generate physically meaningful effective correlation potentials, which help explain their success as reference generators for DH functionals. In DH and ACM functionals, the analysis of correlation potentials revealed how the GL2 contribution, reference orbitals, and strong-interaction terms influence the final quality of the approximation.

The studies on self-consistency showed that its role is subtle. For weakly correlated systems, full OEP self-consistency often has only a moderate impact on standard ground-state energy differences. However, it becomes crucial for understanding XC potentials, densities, IPs, EAs, and strongly correlated cases. Thus, self-consistency is not only a computational procedure but also a tool for assessing whether a functional is intrinsically balanced or whether its success depends on a particular reference and on accidental error cancellation.

Finally, the error-decomposition framework developed in [H8] generalized the DD error analysis to orbital- and eigenvalue-dependent GL2-based functionals. It showed that the dominant errors of many such approximations are FD, but that the observed performance

is controlled by an interplay of FD, OD, and ED errors. This explains why changing the reference orbitals or eigenvalues can strongly affect DH, ACM, and *ab initio* DFT results.

Overall, the main conclusion of this achievement is that next-generation XC functionals should be designed and assessed simultaneously at the level of energies, potentials, densities, orbital energies, and error balance. Future work should therefore focus on controlled renormalization of the GL2 term, efficient inclusion of higher-order perturbative effects, improved strong-interaction models, and stable self-consistent OEP implementations. This perspective opens the way to more reliable, transferable, and broadly applicable DFAs.

IV.2. Other Achievements

IV.2.1. Kinetic Energy Functional Developments

An important part of my additional scientific achievements and activity concerns the development, analysis, and application of kinetic-energy functionals. This research was carried out mainly in collaboration with my Italian partners, in particular Prof. Fabio Della Sala, dr. Eduardo Fabiano, and dr. Lucian A. Constantin. Although this topic is not the central element of the habilitation achievement described above, it is closely connected with my broader scientific interests in DFT, local potentials, embedding methods, and the construction of reliable semilocal approximations.

The noninteracting kinetic energy functional, $T_s[\rho]$, is one of the most fundamental quantities in DFT. In the standard KS scheme, it is treated exactly through KS orbitals, but in orbital-free DFT (OF-DFT) [R87] and subsystem DFT (sDFT) [R88], it must be approximated as an explicit functional of the electron density. This is a demanding task because the kinetic energy is much larger than the XC energy and contains highly nonlocal Pauli effects. Therefore, the development of accurate kinetic-energy approximations is essential for large-scale electronic-structure calculations, sDFT, and OF-DFT.

My first contribution in this direction concerned the extension of sDFT to meta-GGA XC functionals [C13]. Meta-GGA functionals depend on the KS kinetic-energy density (KED),

$$\tau^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ}} |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (30)$$

which is not an explicit functional of the density. For this reason, meta-GGA functionals cannot be used directly in conventional sDFT, where the embedding potential must be local and expressed in terms of density-dependent quantities. In [C13], we proposed to replace the orbital-dependent KED by a Laplacian-level semilocal approximation. This allowed us to use meta-GGA XC functionals in sDFT calculations for non-bonded molecular complexes. The results showed that the density and energy errors, with respect to full supermolecular calculations, were comparable to those obtained with conventional approaches. Importantly, the main source of the remaining error was traced to the nonadditive

kinetic embedding term rather than to the meta-GGA XC contribution itself.

The next step was a more systematic investigation of Laplacian-dependent models of the KED [C14]. We analyzed a broad class of semilocal KED models depending on the reduced density gradient and the reduced Laplacian. The key conclusion was that the Laplacian contribution is essential for reproducing the local features of the exact KED. In particular, we found that a very simple model composed of the Thomas-Fermi KED plus one sixth of the Laplacian of the density,

$$\tau^{\text{TFL}}(\mathbf{r}) = \tau^{\text{TF}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{6}\nabla^2\rho(\mathbf{r}), \quad (31)$$

captures most of the important features of the exact KED for atoms and weakly bound molecular systems. This result was conceptually important because the Laplacian term does not contribute to the integrated kinetic energy for finite systems, but it changes the local gauge of the KED. Similar ideas were later utilized in the so-called deorbitalize meta-GGAs DFAs [R89].

In [C15], we investigated another route to kinetic-energy functional development, based on the jellium-with-gap model. Standard nonlocal kinetic-energy functionals are often constructed from the Lindhard response function of the homogeneous electron gas. This model is appropriate for metals, but not for semiconductors and insulators, where the response is modified by the presence of a band gap. In this work, we analyzed the generalized Lindhard function of the jellium-with-gap model and derived a band-gap-dependent gradient expansion of the kinetic energy. Using a simple local-gap model, we constructed the nonempirical LGAP GGA kinetic-energy functional, which performed very well in sDFT calculations of weakly interacting molecular systems.

A further contribution concerned the role of Laplacian renormalization in the development of kinetic-energy functionals [C16]. Although the Laplacian of the density contains valuable information about nuclear, bonding, and tail regions, it also diverges at the nuclear cusp. This creates difficulties for all-electron calculations and may lead to unphysical oscillations in the kinetic potential. In [C16], we investigated ways to renormalize the reduced Laplacian and proposed two Laplacian-level meta-GGA kinetic-energy functionals, denoted mAPBEz and mAPBEq. These functionals were designed to improve both the kinetic energy and the kinetic potential while avoiding numerical problems caused by the bare Laplacian.

In [C17], the focus shifted from constructing methodologies to generate accurate reference kinetic potentials. This is important because the kinetic potential

$$v_k(\mathbf{r}) = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}, \quad (32)$$

is the central quantity in OF-DFT and in the Euler equation for the density. In this work, we derived a method to compute both the total and the Pauli kinetic potential in

real space using the OEP method applied to the KS kinetic-energy expression. We also derived a simplified common-energy-denominator approximation (CEDA) and its KLI-like variant, which proved to be more stable and robust than the full OEP procedure. This work provided useful reference data and methodology for assessing and improving approximate kinetic-energy potentials.

Finally, in [C18], we contributed to the development of nonlocal kinetic-energy functionals based on the Yukawa GGA. Yukawa-type functionals introduce a reduced Yukawa potential as an ingredient, which contains nonlocal information while remaining formulated in real space. Such functionals can reproduce the Lindhard response of the homogeneous electron gas more accurately than ordinary semilocal approximations. In [C18], we developed a Gaussian expansion of the Yukawa kernel, making these functionals more suitable for Gaussian-basis quantum chemistry codes. Applications to sodium clusters demonstrated that simple Yukawa kinetic-energy functionals can outperform semilocal approximations for metallic systems.

Taken together, these studies form a coherent contribution to the development of kinetic-energy functionals and embedding methods. The broader conclusion from this research is that the kinetic-energy functional should be developed and assessed not only at the level of integrated energies, but also at the level of local kinetic-energy densities and kinetic potentials. This philosophy is closely related to the main habilitation achievement, in which XC functionals were analyzed not only in terms of energies but also of potentials, densities, and orbital-energy spectra.

IV.2.2. New Methods for Ionization Potential Predictions

Another important part of my scientific activity concerns the development of simple and efficient methods for the prediction of IPs within electron propagator theory [R90] and related many-body Green's-function approaches [R91]. This research is represented by publications [C19, C20, C21]. The main motivation was to construct methods that retain the conceptual advantages of electron propagator theory, but avoid the high computational cost of fully self-consistent Green's-function or equation-of-motion coupled-cluster (EOM-CC) calculations.

IPs are fundamental quantities for interpreting photoelectron spectra, charge-transfer processes, molecular electronics, and photovoltaic materials. Accurate methods such as ionization-potential equation-of-motion coupled-cluster with singles and doubles (IP-EOM-CCSD), outer-valence Green's function (OVGF) [R92], or high-order electron propagator approaches can provide reliable results, but their computational cost often prevents routine applications to large organic molecules, donor-acceptor systems, or nanostructures. Therefore, an important goal of this work was to design a method with a very favorable accuracy-to-cost ratio.

In [C19], we introduced a new family of methods denoted as $\Delta\text{MP2-SCS(IP)}$ and $\Delta\text{MP2-SOS(IP)}$, where SCS denotes spin-component scaling [R93] and SOS denotes scaled opposite-spin. These methods are based on the diagonal, frequency-independent approximation to the second-order self-energy. In this approximation, the IP associated with orbital $p\sigma$ can be written as

$$I_{p\sigma} = -\epsilon_{p\sigma} - \Sigma_{p\sigma p\sigma}^{(2)}(\epsilon_{p\sigma}), \quad (33)$$

where $\epsilon_{p\sigma}$ is the HF orbital energy and $\Sigma^{(2)}$ is the second-order self-energy correction. This expression is closely related to the EP2 approximation to electron binding energies, but it avoids the iterative solution of the Dyson equation and is therefore computationally very cheap.

The key idea was to decompose the second-order self-energy into same-spin and opposite-spin components and to scale them independently [R94][C19],

$$\Sigma_{p\sigma p\sigma}^{(2)} = c_{\text{SS}}\Sigma_{p\sigma p\sigma}^{\text{SS}} + c_{\text{OS}}\Sigma_{p\sigma p\sigma}^{\text{OS}}. \quad (34)$$

The scaling coefficients were optimized specifically for IPs [C19]. This led to two practical variants: $\Delta\text{MP2-SCS(IP)}$, with both same-spin and opposite-spin contributions, and $\Delta\text{MP2-SOS(IP)}$, where only the opposite-spin component is retained. The latter is particularly attractive because it is simpler and can be implemented with very low computational cost, scaling as $\mathcal{O}(N^3)$ in the post-HF step.

The numerical results showed that this simple modification strongly improves the standard ΔMP2 approximation. Standard second-order electron propagator (EP2) and ΔMP2 methods tend to overestimate IPs, whereas third-order corrections (EP3) often shift the results in the opposite direction. The SCS parametrization effectively mimics part of the missing higher-order, off-diagonal, and frequency-dependent effects of the full self-energy [R91]. As a result, the proposed $\Delta\text{MP2-SCS(IP)}$ and $\Delta\text{MP2-SOS(IP)}$ methods yielded IPs with accuracy comparable to much more expensive approaches such as OVGf, P3, IP-EOM-CCSD, and CCSD(T) based energy differences [C19].

In [C20], we performed a much broader validation of the $\Delta\text{MP2-SCS(IP)}$ family. The methods were tested for systems ranging from small molecules to DNA and RNA bases, donor and acceptor organic molecules, photovoltaic systems, and single-wall carbon nanotubes. This work demonstrated that the accuracy observed in the original benchmark was not accidental. For large sets of valence IPs, the $\Delta\text{MP2-SCS(IP)}$ and $\Delta\text{MP2-SOS(IP)}$ methods gave results comparable to state-of-the-art electron propagator methods, while being computationally much cheaper.

A particularly important aspect of [C20] was the combination of the $\Delta\text{MP2-SCS}$ approach with the resolution-of-identity approximation. This enabled the method to be applied efficiently to larger molecular systems, where IP-EOM-CCSD or high-level electron-propagator calculations are too expensive for routine use. The calculations for organic

photovoltaic molecules and single-wall carbon nanotubes showed that the method can serve as a reliable alternative to semiempirical DFT-based predictions and to more expensive Green’s-function calculations.

The later work [C21] extended this line of research toward periodic and extended systems by testing SCS many-body Green’s-function methods for valence energy bands of polymers. This study provided an important additional perspective. It showed that scaling parameters optimized for molecular IPs are not automatically transferable to solid-state band structures. In particular, the SCS(IP) and SOS(IP) parametrizations, which are very successful for molecular IPs, can shift valence bands too strongly when applied to polymers. In contrast, the original SOS parametrization largely preserves the accuracy of unscaled second-order Green’s-function methods and remains attractive because of its potential $\mathcal{O}(N^3)$ implementation for all roots.

Overall, these works led to the development and validation of new low-cost electron-propagator-inspired methods for IP predictions. They provide a practical tool for molecular spectroscopy, organic electronics, photovoltaic materials, and nanostructures, while also clarifying the limits of spin-component scaling in Green’s-function theory.

IV.2.3. Miscellaneous

My remaining scientific contributions cover several additional directions in electronic-structure theory, all connected by the common goal of improving the accuracy, efficiency, and applicability of quantum-chemical and density-functional methods.

One of these directions concerned the development of simplified coupled-cluster approaches. In [C22], we proposed a scaled coupled-cluster doubles (CCD) methodology, inspired by spin-component-scaled MP2 ideas. The resulting non-iterative SCCD variants, especially the spin-resolved SCCD[3] approach, reproduced reference CCD total and interaction energies with good accuracy for atoms, molecules, and noncovalent complexes, while avoiding the expensive iterative solution of the full coupled-cluster equations.

Another group of works concerned the construction and assessment of XC functionals for molecules, solids, and materials. In [C23], we contributed to the development of a screened range-separated hybrid functional for strongly bound solids. The resulting functional showed competitive accuracy for structural properties, phase transitions, ferroelectric properties, band gaps, and optical spectra. In [C24], we participated in a broad benchmark of the dispersion-corrected revised Tao-Mo semilocal functional, showing that the modified revTM+D3 approach provides a cost-effective description of thermochemistry, kinetics, molecular crystals, adsorption, layered materials, and solid-state properties.

I also contributed to extending subsystem and embedding ideas to excited-state and plasmonic systems. In [C25], subsystem time-dependent DFT (TD-DDFT) was applied to plasmon couplings in metallic nanoparticles and hybrid molecule-nanoparticle systems.

I was personally responsible for the implementation of subsystem TD-DFT algorithms in the TURBOMOLE software package. This work showed that subsystem TD-DFT can reproduce reference TD-DFT plasmonic excitations at sufficiently large separations and can be used to analyze charge-transfer effects in coupled plasmonic systems.

Several of my other contributions are directly related to AC based functional development. In [C1], we developed a generalized ISI-type functional accurate for the uniform electron gas, opening the possibility of applying ISI-like methods to solid-state systems. This direction was further extended in [C2], where the genISI2 functional was designed to be accurate for both three-dimensional and two-dimensional uniform electron gases, quasi-two-dimensional models, strongly correlated two-electron systems, molecules, atomization energies, and IPs.

Finally, I participated in recent developments in data-driven, materials-oriented functional construction. In [C26], density functional ensembles were introduced as a robust way to combine existing functionals into more accurate and transferable DFT methods.

In [C27], a screened-exchange dielectric-dependent range-separated hybrid functional was applied to two-dimensional van der Waals materials, yielding band gaps and optical spectra with accuracy comparable to advanced many-body approaches but at lower computational cost.

Together, these works broaden my contribution beyond the main habilitation cycle. They include simplified correlated wave-function methods, new hybrid and semilocal density functionals, subsystem time-dependent DFT for plasmonics, AC interpolation models, ensemble DFT strategies, and functionals for modern materials applications.

References

H. Articles included in the habilitation achievement

- [H1] Szymon Śmiga, Odile Franck, Bastien Mussard, Adam Buksztel, Ireneusz Grabowski, Eleonora Luppi, and Julien Toulouse. Self-consistent double-hybrid density-functional theory using the optimized-effective-potential method. *J. Chem. Phys.*, 145(14):144102, 2016.
- [H2] Szymon Śmiga, Ireneusz Grabowski, Mateusz Witkowski, Bastien Mussard, and Julien Toulouse. Self-consistent range-separated density-functional theory with second-order perturbative correction via the optimized-effective-potential method. *J. Chem. Theory Comput.*, 16(1):211–223, 2020.
- [H3] Szymon Śmiga, Volodymyr Marusiak, Ireneusz Grabowski, and Eduardo Fabiano. The ab initio density functional theory applied for spin-polarized calculations. *J. Chem. Phys.*, 152(5):054109, 2020.
- [H4] Szymon Śmiga and Lucian A. Constantin. Unveiling the physics behind hybrid functionals. *J. Phys. Chem A*, 124(27):5606–5614, 2020.
- [H5] Subrata Jana, Szymon Śmiga, Lucian A. Constantin, and Prasanjit Samal. Generalizing double-hybrid density functionals: Impact of higher-order perturbation terms. *J. Chem. Theory Comput.*, 16(12):7413–7430, 2020. PMID: 33205659.
- [H6] Szymon Śmiga and Lucian A. Constantin. Modified interaction-strength interpolation method as an important step toward self-consistent calculations. *J. Chem. Theory Comput.*, 16(8):4983–4992, 2020.
- [H7] S. Śmiga, F. Della Sala, P. Gori-Giorgi, and E. Fabiano. Self-consistent implementation of kohn–sham adiabatic connection models with improved treatment of the strong-interaction limit. *J. Chem. Theory Comput.*, 18(10):5936–5947, 2022. PMID: 36094908.

[H8] Aditi Singh, Eduardo Fabiano, and Szymon Śmiga. Understanding the core limitations of second-order correlation-based functionals through: Functional, orbital, and eigenvalue-driven analysis. Journal of Chemical Theory and Computation, 21(6):2894–2908, 2025. PMID: 40053414.

C. Other works by the candidate

- [C1] Lucian A. Constantin, Subrata Jana, Szymon Śmiga, and Fabio Della Sala. Adiabatic connection interaction strength interpolation method made accurate for the uniform electron gas. J. Chem. Phys., 159(24):244111, 12 2023.
- [C2] Lucian A. Constantin, Szymon Śmiga, and Fabio Della Sala. Towards adiabatic-connection interpolation model with broader applicability. Phys. Rev. B, 109:235129, Jun 2024.
- [C3] Igor Sawicki, Vincenzo Triglione, Subrata Jana, and Szymon Śmiga. An analysis of regularized second-order energy expressions in the context of post-hf and ks-dft calculations: What do we gain and what do we lose? Journal of Chemical Theory and Computation, 21(6):2928–2941, 2025. PMID: 40129253.
- [C4] Ireneusz Grabowski, Eduardo Fabiano, Andrew M. Teale, Szymon Śmiga, Adam Buksztel, and Fabio Della Sala. Orbital-dependent second-order scaled-opposite-spin correlation functionals in the optimized effective potential method. J. Chem. Phys., 141(2):024113, 2014.
- [C5] Sylwia Siecińska, Szymon Śmiga, Ireneusz Grabowski, Fabio Della Sala, and Eduardo Fabiano. Boosting the oep2-sc method with spin-component scaling. Mol. Phys., 0(0):e2037771, 2022.
- [C6] Eduardo Fabiano, Szymon Śmiga, Sara Giarrusso, Timothy J. Daas, Fabio Della Sala, Ireneusz Grabowski, and Paola Gori-Giorgi. Investigation of the exchange-correlation potentials of functionals based on the adiabatic connection interpolation. J. Chem. Theory Comput., 15(2):1006–1015, 2019.
- [C7] Subrata Jana, Szymon Śmiga, Lucian A. Constantin, and Prasanjit Samal. Semilocal meta-gga exchange-correlation approximation from adiabatic connection formalism: Extent and limitations. J. Phys. Chem. A, 127(41):8685–8697, 2023. PMID: 37811903.
- [C8] I. Grabowski, A. M. Teale, S. Śmiga, and R. J. Bartlett. Comparing ab initio density-functional and wave function theories: The impact of correlation on the electronic density and the role of the correlation potential. J. Chem. Phys., 135:114111, 2011.
- [C9] Ireneusz Grabowski, Andrew M. Teale, Eduardo Fabiano, Szymon Śmiga, Adam Buksztel, and Fabio Della Sala. A density difference based analysis of orbital-dependent exchange-correlation functionals. Mol. Phys., 112(5-6):700–710, 2014.
- [C10] Kumar Vignesh, Szymon Śmiga, and Ireneusz Grabowski. A Critical Evaluation of the Hybrid KS DFT Functionals Based on the KS Exchange-Correlation Potentials. J. Phys. Chem. Lett., 15, 2024.
- [C11] Szymon Śmiga, Sylwia Siecińska, and Eduardo Fabiano. Methods to generate reference total and pauli kinetic potentials. Phys. Rev. B, 101:165144, Apr 2020.
- [C12] Mateusz Witkowski, Szymon Śmiga, and Ireneusz Grabowski. Chapter sixteen - density-based analysis of spin-resolved mp2 method. In Philip E. Hoggan, editor, Novel Electronic Structure Theory: General Innovations and Strongly Correlated Systems, volume 76 of Advances in Quantum Chemistry, pages 279 – 293. Academic Press, 2018.
- [C13] Szymon Śmiga, Eduardo Fabiano, Savio Laricchia, Lucian A. Constantin, and Fabio Della Sala. Subsystem density functional theory with meta-generalized gradient approximation exchange-correlation functionals. The Journal of Chemical Physics, 142(15):154121, 04 2015.
- [C14] Szymon Śmiga, Eduardo Fabiano, Lucian A. Constantin, and Fabio Della Sala. Laplacian-dependent models of the kinetic energy density: Applications in subsystem density functional theory with meta-generalized gradient approximation functionals. The Journal of Chemical Physics, 146(6):064105, 02 2017.
- [C15] Lucian A. Constantin, Eduardo Fabiano, Szymon Śmiga, and Fabio Della Sala. Jellium-with-gap model applied to semilocal kinetic functionals. Phys. Rev. B, 95:115153, Mar 2017.
- [C16] Szymon Śmiga, Lucian A. Constantin, Fabio Della Sala, and Eduardo Fabiano. The role of the reduced laplacian renormalization in the kinetic energy functional development. Computation, 7(4), 2019.

- [C17] Szymon Śmiga, Sylwia Siecińska, and Eduardo Fabiano. Methods to generate reference total and pauli kinetic potentials. *Phys. Rev. B*, 101:165144, Apr 2020.
- [C18] Fulvio Sarcinella, Szymon Śmiga, Fabio Della Sala, and Eduardo Fabiano. Gaussian expansion of yukawa non-local kinetic energy functionals: Application to metal clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, 123(19):e27188, 2023.
- [C19] Szymon Śmiga and Ireneusz Grabowski. Spin-component-scaled δ mp2 parametrization: Toward a simple and reliable method for ionization energies. *J. Chem. Theory Comput.*, 14(9):4780–4790, 2018.
- [C20] Szymon Śmiga, Sylwia Siecińska, and Ireneusz Grabowski. From simple molecules to nanotubes. reliable predictions of ionization potentials from the Δ mp2-scs methods. *New Journal of Physics*, 22(8):083084, aug 2020.
- [C21] J. César Cruz, Ernest Opoku, Szymon Śmiga, Ireneusz Grabowski, Joseph Vincent Ortiz, and So Hirata. Performance of the spin-component-scaled methods for energy bands. *Molecular Physics*, 123(19-20):e2504545, 2025.
- [C22] Szymon Śmiga and Eduardo Fabiano. Approximate solution of coupled cluster equations: application to the coupled cluster doubles method and non-covalent interacting systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:30249–30260, 2017.
- [C23] Subrata Jana, Bikash Patra, Szymon Śmiga, Lucian A. Constantin, and Prasanjit Samal. Improved solid stability from a screened range-separated hybrid functional by satisfying semiclassical atom theory and local density linear response. *Phys. Rev. B*, 102:155107, Oct 2020.
- [C24] Subrata Jana, Hemanadhan Myneni, Szymon Śmiga, Lucian A. Constantin, and Prasanjit Samal. Benchmark test of a dispersion corrected revised tao–mo semilocal functional for thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions of molecules and solids. *The Journal of Chemical Physics*, 155(11):114102, 09 2021.
- [C25] Giulia Giannone, Szymon Śmiga, Stefania D’Agostino, Eduardo Fabiano, and Fabio Della Sala. Plasmon couplings from subsystem time-dependent density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(33):7246–7259, 2021. PMID: 34403247.
- [C26] Yuting Rui, Yuxinxin Chen, Elena Ivanova, Vignesh Balaji Kumar, Szymon Śmiga, Ireneusz Grabowski, and Pavlo O. Dral. The best dft functional is the ensemble of functionals. *Advanced Science*, 11(47):2408239, 2024.
- [C27] Arghya Ghosh, Subrata Jana, Manoar Hossain, Dimple Rani, Szymon Śmiga, and Prasanjit Samal. Advancing excited-state properties of two-dimensional materials using a dielectric-dependent hybrid functional. *Phys. Rev. B*, 112:045128, Jul 2025.

R. References by other authors

- [R1] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [R2] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [R3] J.P. Perdew and K. Schmidt. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In V.E. Van Doren, K. Van Alsenoy, and P. Geerlings, editors, *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*, pages 1–20. American Institute of Physics, Melville, NY, 2001.
- [R4] Fabio Della Sala, Eduardo Fabiano, and Lucian A Constantin. Kinetic-energy-density dependent semilocal exchange-correlation functionals. *Int. J. Quantum Chem.*, 116(22):1641–1694, 2016.
- [R5] Filipp Furche. Developing the random phase approximation into a practical post-kohn -sham correlation model. *J. Chem. Phys.*, 129(11):114105, 2008.
- [R6] A. Görling and M. Levy. Exact kohn-sham scheme based on perturbation theory. *Phys. Rev. A*, 50:196, 1994.
- [R7] S. Ivanov, S. Hirata, I. Grabowski, and R. J. Bartlett. Connections between second-order görling–levy and many-body perturbation approaches in density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 118:461, 2003.
- [R8] Rodney J. Bartlett, Ireneusz Grabowski, So Hirata, and Stanislav Ivanov. The exchange-correlation potential in ab initio density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 122(3):034104, 2005.

- [R9] Ireneusz Grabowski, So Hirata, Stanislav Ivanov, and Rodney J. Bartlett. Ab initio density functional theory: Oep-mbpt(2). a new orbital-dependent correlation functional. *J. Chem. Phys.*, 116(11):4415–4425, 2002.
- [R10] Hong Jiang and Eberhard Engel. Second-order Kohn-Sham perturbation theory: Correlation potential for atoms in a cavity. *J. Chem. Phys.*, 123(22):224102, 2005.
- [R11] Igor V. Schweigert, Victor F. Lotrich, and Rodney J. Bartlett. Ab initio correlation functionals from second-order perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 125(10):104108, 2006.
- [R12] Paula Mori-Sánchez, Qin Wu, and Weitao Yang. Orbital-dependent correlation energy in density-functional theory based on a second-order perturbation approach: Success and failure. *J. Chem. Phys.*, 123(6):062204, 2005.
- [R13] Michael Seidl, John P. Perdew, and Stefan Kurth. Simulation of all-order density-functional perturbation theory, using the second order and the strong-correlation limit. *Phys. Rev. Lett.*, 84:5070–5073, May 2000.
- [R14] Michael Seidl, John P. Perdew, and Stefan Kurth. Erratum: Density functionals for the strong-interaction limit [phys. rev. a 62, 012502 (2000)]. *Phys. Rev. A*, 72:029904, Aug 2005.
- [R15] M. Seidl, J. P. Perdew, and M. Levy. Strictly correlated electrons in density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 59:51, 1999.
- [R16] Paola Gori-Giorgi, Giovanni Vignale, and Michael Seidl. Electronic zero-point oscillations in the strong-interaction limit of density functional theory. *J. Chem. Theory Comput.*, 5(4):743–753, 2009.
- [R17] Zhen-Fei Liu and Kieron Burke. Adiabatic connection in the low-density limit. *Phys. Rev. A*, 79:064503, Jun 2009.
- [R18] Matthias Ernzerhof. Construction of the adiabatic connection. *Chem. Phys. Lett.*, 263(3):499 – 506, 1996.
- [R19] A. M. Teale, S. Coriani, and T. Helgaker. Accurate calculation and modeling of the adiabatic connection in density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 132(16):164115, 2010.
- [R20] Stefan Grimme and Frank Neese. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules. *J. Chem. Phys.*, 127(15):154116, 2007.
- [R21] Kamal Sharkas, Julien Toulouse, and Andreas Savin. Double-hybrid density-functional theory made rigorous. *J. Chem. Phys.*, 134(6):064113, 2011.
- [R22] Eric Brémond and Carlo Adamo. Seeking for parameter-free double-hybrid functionals: The pbe0-dh model. *J. Chem. Phys.*, 135(2):024106, 2011.
- [R23] Eric Brémond, Ilaria Ciofini, Juan Carlos Sancho-García, and Carlo Adamo. Nonempirical double-hybrid functionals: An effective tool for chemists. *Acc. Chem. Res.*, 49(8):1503–1513, 2016.
- [R24] Ireneusz Grabowski, Victor Lotrich, and Rodney J. Bartlett. Ab initio density functional theory applied to quasidegenerate problems. *J. Chem. Phys.*, 127(15):154111, 2007.
- [R25] Adrian Thierbach, Daniel Schmidtel, and Andreas Görling. Robust and accurate hybrid random-phase-approximation methods. *J. Chem. Phys.*, 151(14):144117, 10 2019.
- [R26] J. Harris. Adiabatic-connection approach to kohn-sham theory. *Phys. Rev. A*, 29:1648–1659, Apr 1984.
- [R27] A. Savin, F. Colonna, and R. Pollet. Adiabatic connection approach to density functional theory of electronic systems. *Int. J. Quantum Chem.*, 93(3):166–190, 2003.
- [R28] John P. Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22):9982–9985, 12 1996.
- [R29] Andreas Görling and Mel Levy. Exact kohn-sham scheme based on perturbation theory. *Phys. Rev. A*, 50:196–204, Jul 1994.
- [R30] Michael Seidl, John P. Perdew, and Stefan Kurth. Density functionals for the strong-interaction limit. *Phys. Rev. A*, 62:012502, Jun 2000.
- [R31] Lars Goerigk and Stefan Grimme. Double-hybrid density functionals. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 4(6):576–600, 2014.
- [R32] Eduardo Fabiano, Paola Gori-Giorgi, Michael Seidl, and Fabio Della Sala. Interaction-strength interpolation method for main-group chemistry: Benchmarking, limitations, and perspectives. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(10):4885–4896, 2016. PMID: 27598984.

- [R33] L. Fritsche. Generalized Kohn-Sham theory for electronic excitations in realistic systems. *Phys. Rev. B*, 33:3976–3989, 1986.
- [R34] A Seidl, A Görling, P Vogl, JA Majewski, and M Levy. Generalized kohn-sham schemes and the band-gap problem. *Phys. Rev. B*, 53(7):3764, 1996.
- [R35] Sara Giarrusso, Paola Gori-Giorgi, Fabio Della Sala, and Eduardo Fabiano. Assessment of interaction-strength interpolation formulas for gold and silver clusters. *J. Chem. Phys.*, 148(13):134106, 2018.
- [R36] Ying Zhang, Xin Xu, and William A. Goddard. Doubly hybrid density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, thermochemistry, and thermochemical kinetics. *PNAS*, 106(13):4963–4968, 2009.
- [R37] Axel D. Becke. A remarkably simple dispersion damping scheme and the dh24 double hybrid density functional. *The Journal of Chemical Physics*, 160(20):204118, 05 2024.
- [R38] S. Ivanov, S. Hirata, and R. J. Bartlett. Exact exchange treatment for molecules in finite-basis-set Kohn-Sham theory. *Phys. Rev. Lett.*, 83:5455–5458, 1999.
- [R39] A. Görling. New KS method for molecules based on an exchange charge density generating the exact local KS exchange potential. *Phys. Rev. Lett.*, 83:5459–5462, 1999.
- [R40] D. Bokhan and R. J. Bartlett. *Chem. Phys. Lett.*, 427:466, 2006.
- [R41] Uğur Bozkaya, Justin M. Turney, Yukio Yamaguchi, Henry F. Schaefer, and C. David Sherrill. Quadratically convergent algorithm for orbital optimization in the orbital-optimized coupled-cluster doubles method and in orbital-optimized second-order møller-plesset perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 135(10):104103, 2011.
- [R42] Stefan Grimme. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of Chemical Physics*, 124(3):034108, 01 2006.
- [R43] J C Sancho-García, E Brémond, A J Pérez-Jiménez, I Ciofini, and C Adamo. Non-empirical double-hybrid density functionals as reliable tools for electronic structure calculations. *Electronic Structure*, 4(4):043001, oct 2022.
- [R44] Jan M. L. Martin and Golokesh Santra. Empirical double-hybrid density functional theory: A ‘third way’ in between wft and dft. *Israel Journal of Chemistry*, 60(8-9):787–804, 2020.
- [R45] Julien Toulouse, Kamal Sharkas, Eric Brémond, and Carlo Adamo. Communication: Rationale for a new class of double-hybrid approximations in density-functional theory. *J. Chem. Phys.*, 135(10):101102, 2011.
- [R46] Andreas Görling and Mel Levy. Correlation-energy functional and its high-density limit obtained from a coupling-constant perturbation expansion. *Phys. Rev. B*, 47(20):13105, 1993.
- [R47] Éric Brémond, Juan Carlos Sancho-García, Ángel José Pérez-Jiménez, and Carlo Adamo. Communication: Double-hybrid functionals from adiabatic-connection: The qidh model. *J. Chem. Phys.*, 141(3):031101, 2014.
- [R48] Jeng-Da Chai and Shan-Ping Mao. Seeking for reliable double-hybrid density functionals without fitting parameters: The pbe0-2 functional. *Chem. Phys. Lett.*, 538:121 – 125, 2012.
- [R49] Golokesh Santra, Emmanouil Semidalas, and Jan M. L. Martin. Surprisingly good performance of xyg3 family functionals using a scaled ks-mp3 correlation. *J. Phys. Chem. Lett.*, 12(38):9368–9376, 2021. PMID: 34550706.
- [R50] Michael Seidl, Paola Gori-Giorgi, and Andreas Savin. Strictly correlated electrons in density-functional theory: A general formulation with applications to spherical densities. *Phys. Rev. A*, 75:042511, Apr 2007.
- [R51] Lucian A. Constantin. Correlation energy functionals from adiabatic connection formalism. *Phys. Rev. B*, 99:085117, Feb 2019.
- [R52] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [R53] Lucian A. Constantin, Faisal Naeem, Eduardo Fabiano, Fulvio Sarcinella, and Fabio Della Sala. Restoring the point-and-charge gradient expansion for strong interaction density functionals. *Phys. Rev. B*, 113:085121, Feb 2026.
- [R54] Alexei A. Kananenka, Sviataslau V. Kohut, Alex P. Gaiduk, Ilya G. Ryabinkin, and Viktor N. Staroverov. Efficient construction of exchange and correlation potentials by inverting the kohn-sham equations. *J. Chem. Phys.*, 139(7):074112, 2013.

- [R55] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, Sep 1988.
- [R56] Hisayoshi Iikura, Takao Tsuneda, Takeshi Yanai, and Kimihiko Hirao. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *J. Chem. Phys.*, 115(8):3540–3544, 2001.
- [R57] Yoshihiro Tawada, Takao Tsuneda, Susumu Yanagisawa, Takeshi Yanai, and Kimihiko Hirao. A long-range-corrected time-dependent density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 120(18):8425–8433, 2004.
- [R58] Iann C. Gerber, János G. Ángyán, Martijn Marsman, and Georg Kresse. Range separated hybrid density functional with long-range hartree-fock exchange applied to solids. *J. Chem. Phys.*, 127(5):054101, 2007.
- [R59] Qin Wu and Weitao Yang. A direct optimization method for calculating density functionals and exchange-correlation potentials from electron densities. *J. Chem. Phys.*, 118(6):2498–2509, 2003.
- [R60] Bikash Kanungo, Paul M. Zimmerman, and Vikram Gavini. A comparison of exact and model exchange-correlation potentials for molecules. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(50):12012–12019, 2021. PMID: 34898217.
- [R61] D. M. Bylander and Leonard Kleinman. Energy gaps and cohesive energy of ge from the optimized effective potential. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3660–3663, May 1995.
- [R62] John P Perdew, Viktor N Staroverov, Jianmin Tao, and Gustavo E Scuseria. Density functional with full exact exchange, balanced nonlocality of correlation, and constraint satisfaction. *Phys. Rev. A*, 78(5):052513, 2008.
- [R63] Axel D Becke and Erin R Johnson. A unified density-functional treatment of dynamical, nondynamical, and dispersion correlations. *J. Chem. Phys.*, 127(12):124108, 2007.
- [R64] Frank Neese. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling. *Coord. Chem. Rev.*, 253(5-6):526–563, 2009.
- [R65] Rodney J Bartlett, Igor V Schweigert, and Victor F Lotrich. Ab initio dft: getting the right answer for the right reason. *J. Mol. Str.: THEOCHEM*, 771(1-3):1–8, 2006.
- [R66] Ireneusz Grabowski and Victor Lotrich. Accurate orbital-dependent correlation and exchange-correlation potentials from non-iterative ab initio dft calculations. *Mol. Phys.*, 103(15-16):2085–2092, 2005.
- [R67] E. Fabiano and F. Della Sala. Localized exchange-correlation potential from second-order self-energy for accurate kohn-sham energy gap. *J. Chem. Phys.*, 126(21):214102, 2007.
- [R68] K. Jankowski, K. Nowakowski, I. Grabowski, and J. Wasilewski. Coverage of dynamic correlation effects by density functional theory functionals: Density-based analysis for neon. *J. Chem. Phys.*, 130(16):164102, 2009.
- [R69] Karol Jankowski, Krzysztof Nowakowski, Ireneusz Grabowski, and Jan Wasilewski. Ab initio dynamic correlation effects in density functional theories: a density based study for argon. *Theor. Chem. Acc.*, 125(3-6):433–444, 2010.
- [R70] Nicholas C Handy and Henry F Schaefer III. On the evaluation of analytic energy derivatives for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, 81(11):5031–5033, 1984.
- [R71] R. J. Bartlett. Analytical evaluation of gradients in coupled-cluster and many-body perturbation theory. In P. Jørgensen and J. Simons, editors, *Geometrical Derivatives of Energy Surfaces and Molecular Properties*, pages 35–61. Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1986.
- [R72] E. A. Salter, Gary W. Trucks, and Rodney J. Bartlett. Analytic energy derivatives in many-body methods. I. First derivatives. *J. Chem. Phys.*, 90(3):1752–1766, 1989.
- [R73] Poul Jørgensen and Trygve Helgaker. Møller–Plesset energy derivatives. *J. Chem. Phys.*, 89(3):1560–1570, 1988.
- [R74] Henrik Koch, Hans Jørgen Aa Jensen, Poul Jørgensen, Trygve Helgaker, Gustavo E Scuseria, and Henry F Schaefer III. Coupled cluster energy derivatives. Analytic Hessian for the closed-shell coupled cluster singles and doubles wave function: Theory and applications. *J. Chem. Phys.*, 92(8):4924–4940, 1990.
- [R75] Kasper Hald, Asger Halkier, Poul Jørgensen, Sonia Coriani, Christof Hättig, and Trygve Helgaker. A lagrangian, integral-density direct formulation and implementation of the analytic CCSD and CCSD(T) gradients. *J. Chem. Phys.*, 118(7):2985–2998, 2003.

- [R76] A. Szabo and N. S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover, New York, 1996.
- [R77] Axel D. Becke, Golokesh Santra, and Jan M. L. Martin. A double-hybrid density functional based on good local physics with outstanding performance on the gmtkn55 database. The Journal of Chemical Physics, 158(15):151103, 04 2023.
- [R78] Nisha Mehta and Jan M. L. Martin. Explicitly correlated double-hybrid dft: A comprehensive analysis of the basis set convergence on the gmtkn55 database. Journal of Chemical Theory and Computation, 18(10):5978–5991, 2022. PMID: 36099641.
- [R79] Rohini C. Lochan and Martin Head-Gordon. Orbital-optimized opposite-spin scaled second-order correlation: An economical method to improve the description of open-shell molecules. J. Chem. Phys., 126(16):164101, 2007.
- [R80] Katarzyna Pernal. Effective potential for natural spin orbitals. Phys. Rev. Lett., 94:233002, Jun 2005.
- [R81] Reinhold F. Fink. Why does MP2 work? The Journal of Chemical Physics, 145(18):184101, 11 2016.
- [R82] AV Arbuznikov. Hybrid exchange correlation functionals and potentials: Concept elaboration. Journal of Structural Chemistry, 48(1):S1–S31, 2007.
- [R83] Min-Cheol Kim, Eunji Sim, and Kieron Burke. Understanding and reducing errors in density functional calculations. Phys. Rev. Lett., 111:073003, Aug 2013.
- [R84] Eunji Sim, Suhwan Song, and Kieron Burke. Quantifying density errors in dft. J. Phys. Chem. Lett., 9(22):6385–6392, 2018.
- [R85] Seungsoo Nam, Suhwan Song, Eunji Sim, and Kieron Burke. Measuring density-driven errors using kohn–sham inversion. J. Chem. Theory Comput., 16(8):5014–5023, 2020. PMID: 32667787.
- [R86] Suhwan Song, Stefan Vuckovic, Eunji Sim, and Kieron Burke. Density sensitivity of empirical functionals. J. Phys. Chem. Lett., 2021.
- [R87] Enrico Smargiassi and Paul A. Madden. Orbital-free kinetic-energy functionals for first-principles molecular dynamics. Phys. Rev. B, 49:5220–5226, Feb 1994.
- [R88] Pietro Cortona. Self-consistently determined properties of solids without band-structure calculations. Phys. Rev. B, 44:8454–8458, Oct 1991.
- [R89] Daniel Mejia-Rodriguez and S. B. Trickey. Deorbitalized meta-gga exchange-correlation functionals in solids. Phys. Rev. B, 98:115161, Sep 2018.
- [R90] The Electron Propagator in Higher Orders, chapter 9, pages 123–153. John Wiley Sons, Ltd, 2004.
- [R91] So Hirata, Alexander E. Doran, Peter J. Knowles, and J. V. Ortiz. One-particle many-body green’s function theory: Algebraic recursive definitions, linked-diagram theorem, irreducible-diagram theorem, and general-order algorithms. The Journal of Chemical Physics, 147(4):044108, 07 2017.
- [R92] W. von Niessen, J. Schirmer, and L.S. Cederbaum. Computational methods for the one-particle green’s function. Computer Physics Reports, 1(2):57–125, 1984.
- [R93] Stefan Grimme. Improved second-order møller–plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies. The Journal of Chemical Physics, 118(20):9095–9102, 05 2003.
- [R94] Jonathan Romero, Jorge A. Charry, Hiromi Nakai, and Andres Reyes. Improving quasiparticle second order electron propagator calculations with the spin-component-scaled technique. Chemical Physics Letters, 591:82–87, 2014.

V. Presentation of significant scientific activity carried out at more than one university, scientific or cultural institution, especially at foreign institutions

My scientific activity abroad is related mostly to research work at Italian institutions:

- research position at Italian National Research Council (Consiglio Nazionale delle Ricerche), Lecce, Italy (prof. Fabio Della Sala group), from December 2015 - November 2016 12 months
- postdoctoral fellowship under the WZROST (POKL.04.01.01-00-081/10, European Social Fund) program at the Italian Institute of Technology, Arnesano, Italy, in collaboration with Prof. Fabio Della Sala, Dr. Eduardo Fabiano, and Dr. Lucian A. Constantin, January 2015 – November 2015 (11 months)
- postdoctoral fellowship at the National Nanotechnology Laboratory, Lecce, Italy (prof. Fabio Della Sala group) September 2014 – November 2014 (3 months)

This activity concerned research and articles that contribute to the habilitation achievements discussed in points IV.1 and IV.2.

Moreover, cooperation with research groups from numerous universities and research centers in the country and abroad involves research visits. I completed a two-month internship at Quantum Theory Project in Gainesville, USA (before obtaining my PhD), doing research with Prof. Rodney Bartlett group and several short-term visits (around one week) in KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden (2024, prof. Patrick Norman group), Italian Institute of Technology, Arnesano, Włochy (2018, 2019, prof. Fabio Della Sala group), University of Erlangen, Germany (2024, prof. Andreas Göring group).

List of scientists from outside the Nicolaus Copernicus University with whom I collaborated and collaborate (in the case of groups, only leaders are mentioned):

- prof. Prasanjita Samal z NISER, Bhubaneswar, Indie
- prof. Rodney Bartlett, QTP, Gainesville, USA
- prof. Joulieu Toulouse, Sorbonne Université and CNRS, Paris, France
- prof. Andy Teale, University of Nottingham, GB
- dr Eleonora Luppi, Sorbonne Université and CNRS, Paris, France
- prof. Paola Gori-Giorgi, Microsoft Research AI for Science
- dr Marcin Modrzejewski, Faculty of Chemistry, University of Warsaw
- prof. Jiří Klimeš, Charles University, Prague, Czech Republic
- prof. Pavlo O. Dral, Xiamen University, Xiamen, China
- dr. Manoar Hossain, Universität Paderborn, Germany
- prof. So Hirata, University of Illinois at Urbana-Champaign, USA
- prof. Joseph Vincent Ortiz, Auburn University, USA
- prof. Martin Kaupp, Technische Universität Berlin, Germany

VI. Presentation of teaching and organizational achievements as well as achievements in the popularisation of science

VI.1. Didactics

- I conduct classes at the Institute of Physics NCU:
 - since the academic year 2022/23: *Introduction to density functional theory* lecture (30 h, language of instruction: English)
 - Exercises in
 - Operating Systems* (since the academic year 2025/26) (30h, multiple groups),
 - Introduction to UNIX System* (since the academic year 2017/18) (30h, multiple groups),
 - Numerical Methods* (since the academic year 2017/18) (30h, multiple groups),

before obtaining the doctoral degree, I conducted exercise classes:

 - Mathematical Methods in Physics 1* (2009/10),
 - Elementary mathematics* (2009/10, 2012/13),
 - Physics in Computer Simulations and Computer Modelling* (2010/11, 2011/12),
 - Unix/Linux and Internet (Computer Laboratory III)* (2010/11, 2011/12),
 - Remedial course in physics* (2010/11),
 - Programming languages* (2012/13),
 - HTML5 (computer course)* (2012/13, 2013/14),
 - Qt (computer course)* (2012/13, 2013/14),

- I collaborate scientifically with students at all stages of their studies.
 - I am the assistant supervisor of the following doctoral students at the Doctoral School of Exact and Natural Sciences *Academia Scientaris Thoruniensis* (AST) at the Nicolaus Copernicus University in Toruń.
 - * Vignesh Balaji Kumar (doctoral dissertation nearing completion)
 - * Gabriel Chirchir (3rd year of studies)
 - I am the assistant supervisor of the following doctoral students at the Interdisciplinary Doctoral School *Academia Copernicana* at the Nicolaus Copernicus University in Toruń.
 - * Igor Sawicki (1st year of studies)
 - master students at NCU: I was the supervisor of
 - * Katarzyna Leonarcik (2020)

- * Sylwia Siecińska (2022)
- * Igor Sawicki (2025)
- * Bogumiła Jezierska (defense June 2026)
- bachelor and bachelor of engineering students: I am/was the supervisor of
 - * Igor Sawickiego (2023)
 - * Bogumiła Jezierska (2024)
 - * Yan Lukashevich (defense March 2027)
- I supervised students in the Toruń Students Summer Programs in 2020-2025: Vincenzo Triglione, Luca Testa, Giulia Giannone, Dzenan Midic, Volodymyr Marusiak
- The students under my supervision have been awarded at the national and local level:
 - scholarship of the Minister of Science and Higher Education in the academic years 2020/2021 (Sylwia Siecińska),
 - distinction master's theses in physics at the Institute of Physics NCU in the academic year 2024/2025 (Igor Sawicki)
- 2019 - 2021 - I have been supervising the Student Club of Theoretical and Computational Chemistry at the NCU.

VI.2. Popularisation of science

- Lecturer at the *Digital Nanoscience - CNN* organized for senior high school students by the Department of Quantum Mechanics at the Institute of Physics, NCU (2022, 2023)
- participation in the Institute of Physics, NCU open days for the campaign 2025/26
- initiator and co-organizer of physical demonstrations *Small experiments – big discoveries!* for preschoolers and children grades 1–3 at the Institute of Physics, NCU
- Lecturer at the *Torun Astrophysics, Spectroscopy, and Quantum Chemistry School - TASQ* Summer School - July 2019

VI.3. Organisation

- Scientific Director of the Nicolaus Copernicus University's Institute of Physics (2024-2028)
- Deputy Chair of the Physical Sciences Discipline Council (2024-2028)
- Representative of PhDs on the Nicolaus Copernicus University's Electoral Council (2024-2028)

- Member of the Committee for the Periodic Assessment of Academic Teachers in the Physical Sciences Discipline (2024-2028)
- Administrator of HPC servers and scientific software at the Nicolaus Copernicus University's Institute of Physics (since 2018)
- I co-organized a QSCP 2020 - 25th International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (June 2022)
- Organizing Committee of the *Quantum Chemistry Workshop in Toruń* Workshop (main organizer) - June 2022
- Organizing Committee of the *Torun Astrophysics, Spectroscopy, and Quantum Chemistry School - TASQ* Summer School - July 2019

VII. Other relevant information

- Reviewer for the National Science Center (Miniatura competition, 2023, 2024, 2025)
- Reviewer for the National Agency for Academic Exchange (2018)
- Member of the Rector's Committee for Academic Teacher Awards (2024-2028)

.....
 (Applicant's signature)

List of scientific achievements constituting a significant contribution to the development of a specific discipline

First names and surname of the habilitation candidate: dr Szymon Filip Śmiga

The full list of the habilitation candidate's articles in scientific journals includes the articles listed in Section I.1, which contribute to the habilitation achievement. In addition to these publications, since obtaining the doctoral degree, the habilitation candidate has also obtained other scientific achievements, which are listed in Section II.1.

I. Information on the scientific achievements referred to in Article 219, paragraph 1, point 2 of the Act. A series of thematically related scientific articles, in accordance with Article 219, paragraph 1, point 2b of the Act

Title of the achievement: **Development of Advanced Exchange-Correlation Functionals within the Kohn–Sham Density Functional Theory Framework**

I.1. A series of thematically related scientific articles, in accordance with Article 219, paragraph 1, point 2b of the Act

The articles constituting the habilitation achievement are listed below in chronological order. The information on the Impact Factor (IF) of a given journal corresponds to the year in which the article was submitted to the editorial office, based on the Web of Science (WoS) database. An asterisk next to the surname indicates publications in which the habilitation candidate is the corresponding author. Citation counts were taken from the Scopus database on 23.04.2026.

1. [H1] *Self-consistent double-hybrid density-functional theory using the optimized-effective-potential method*
S. Śmiga*, O. Franck, B. Mussard, A. Buksztel, I. Grabowski, E. Luppi, J. Toulouse
The Journal of Chemical Physics 145, 144102 (2016)
IF₂₀₁₆: 2.965
number of points on the Ministry list: 35

number of citations: 31 (17 without self-citations) (Scopus)*

In this work, for the first time in the literature (and so far the only time), a fully self-consistent realization of double-hybrid (DH) functionals in the Kohn-Sham (KS) formalism was presented, based on the optimized effective potential (OEP) method. In the proposed approach, the orbitals are optimized within a local potential that corresponds to the full expression for the exchange-correlation energy. In the presented work, the correlation contribution at the second-order Møller-Plesset (MP2) level was included. A one-parameter, self-consistent variant of the DH scheme based on the BLYP approximation was implemented and compared with the standard realization within the generalized KS (GKS) formalism for selected atoms and closed-shell molecules. It was shown that, for standard parameterizations, full self-consistency does not lead to a significant improvement in total ground-state energies or ionization potentials, whereas it increases the accuracy of electron affinities and restores the physical interpretation of the LUMO orbital energy as a quantity related to the neutral excitation energy. Moreover, reliable exchange-correlation potentials and correlated electron densities for DH-type functionals were obtained for the first time.

My contribution to the work included:

- initiating and defining the research problem, as well as participating in substantive discussions concerning all aspects of the work;
- deriving the equations of the OEP method in the context of self-consistent double-hybrid functionals (Section II. B);
- implementing the method in the quantum-chemical computational package ACESII and validation of the code;
- preparing and analyzing the data related to the OEP calculations and their analysis for publication;
- assisting in writing the manuscript.

2. [H2] *Self-consistent range-separated density-functional theory with second-order perturbative correction via the optimized-effective-potential method*

S. Śmiga*, I. Grabowski, M. Witkowski, B. Mussard, J. Toulouse

Journal of Chemical Theory and Computation 16(1), 211-223 (2020)

IF₂₀₂₀: 6.652

number of points on the Ministry list: 140

number of citations: 22 (7 without self-citations) (Scopus)*

In this work, the range-separated RSH+MP2 method (range-separated hybrid + MP2) was extended to a fully self-consistent version using the optimized effective potential (OEP) method within the KS-DFT formalism. In the proposed approach, referred to as RS-OEP2, the orbitals are determined from a local effective potential including the long-range Hartree-Fock exchange contribution and an

MP2-type correlation contribution. The method was tested on a set of small atoms and closed-shell molecules. It was shown that, for the commonly adopted value of the range-separation parameter $\mu = 0.5 \text{ bohr}^{-1}$, this approach does not lead to an improvement in total energies, ionization potentials, or electron affinities compared with the variant realized within the generalized Kohn-Sham (GKS) formalism. At the same time, unlike the classical RSH+MP2 method, the RS-OEP2 method provides LUMO orbital energies corresponding to neutral excitation energies and local exchange-correlation potentials that constitute reasonable approximations to Kohn-Sham potentials. However, the significant inaccuracies observed in the correlation potentials and correlated electron densities indicate the need for further development of range-separated double-hybrid functionals. This was the first implementation of an RS-OEP2 type method in the literature.

My contribution to the work included:

- initiating and defining the research problem, as well as participating in substantive discussions;
- deriving the equations of the RS-OEP2 method (Section 2);
- implementing range-separated integrals in the ACESII package;
- integrating the new integrals with the OEP module and validating the code;
- generating RS-OEP2 data, preparing the data for publication, and analyzing them;
- preparing the first version of the manuscript and assisting in writing the manuscript.

3. [H3] *The ab initio density functional theory applied for spin-polarized calculations*

S. Śmiga*, V. Marusiak, I. Grabowski, E. Fabiano

The Journal of Chemical Physics 152, 054109 (2020)

IF₂₀₂₀: 3.166

number of points on the Ministry list: 100

number of citations: 23 (8 without self-citations) (Scopus)*

In this work, a systematic study of the accuracy of the OEP2-sc functional for spin-polarized systems was carried out. The analysis included, among others, ionization potentials, atomization energies, and reaction energies for closed- and open-shell molecules. The obtained results showed that, similarly to other second-order methods, OEP2-sc can provide high accuracy, competitive with orbital-optimized MP2 (OO-MP2) methods. Moreover, the analysis of total and relative energies indicated that, unlike double-hybrid (DH) functionals, the achieved quality of the results does not arise primarily from error cancellation, but has a more direct physical justification. The presented results were obtained using the first fully open-shell implementation of the OEP2-sc method in the literature, developed by the habilitation candidate.

My contribution to the work included:

- initiating and defining the research problem, as well as participating in substantive discussions;

- deriving the equations of the OEP2-sc method in the context of spin-polarized calculations;
- implementing the method in the ACESII package and validating the code;
- assisting in generating data for publication, preparing them, and assisting in their analysis;
- preparing the first version of the manuscript and assisting in writing the manuscript.

4. [H4] *Unveiling the Physics Behind Hybrid Functionals*

S. Śmiga*, L. A. Constantin

The Journal of Physical Chemistry A 124(27), 5606-5614 (2020)

IF₂₀₂₀: 2.725

number of points on the Ministry list: 100

number of citations: 35 (23 without self-citations) (Scopus)*

In this work, it was shown that hybrid exchange-correlation functionals yield exchange-correlation potentials that correctly describe quantum shell oscillations in atoms and molecules. Based on an analysis of the error cancellation mechanism between semilocal exchange and correlation functionals, a simple semilocal model of the correlation potential was proposed, consistent with the constraints of exact density functional theory (DFT). The developed model proved exceptionally effective in describing electron density and orbital energies.

My contribution to the work included:

- initiating and defining the research problem, as well as participating in substantive discussions;
- formal derivations of the equations within the OEP method for hybrid functionals;
- implementing and validating computational procedures in ACESII;
- preparing data and analyses for publication;
- preparing the first version of the manuscript and assisting in writing the manuscript.

5. [H5] *Generalizing Double-Hybrid Density Functionals: Impact of Higher-Order Perturbation Terms*

S. Jana, S. Śmiga*, L. A. Constantin, P. Samal

Journal of Chemical Theory and Computation 16(12), 7413-7430 (2020)

IF₂₀₂₀: 6.652

number of points on the Ministry list: 140

number of citations: 15 (7 without self-citations) (Scopus)*

Note: S. Jana and S. Śmiga contributed equally to the publication.

In this work, relationships were presented between Görling-Levy (GL) perturbation theory and the parameterization of double-hybrid (DH) functionals within the adiabatic connection formalism. A generalized treatment of DH functionals was proposed, in which higher-order terms of the perturbation expansion, going beyond the standard GL2 term, were also included, in particular GL3- and GL4-type contributions. It was shown that, within this construction, it is possible to relate the parameters of the functionals to the corresponding orders of GL perturbation theory, which leads to a broad class of DH functionals, including solutions previously proposed in the literature. Based on the developed formalism, the performance of higher-order DH functionals and long-range-corrected DH functionals was assessed. The proposed approach provides a physically justified basis for developing nonlocal corrections based on more advanced semilocal functionals.

My contribution to the work included:

- co-defining the research problem and participating in substantive discussions;
- deriving, in Section 2.2, and contributing to the formal part concerning higher-order GL terms and their interpretation in the context of DH functionals;
- preparing numerical analyses/data for publication (Section 3.1 and part of the data in Section 3.2);
- co-authoring the first version of the manuscript and assisting in writing the manuscript.

6. [H6] *Modified interaction-strength interpolation method as an important step toward self-consistent calculations*

S. Śmiga*, L. A. Constantin

Journal of Chemical Theory and Computation 16(8), 4983-4992 (2020)

IF₂₀₂₀: 6.652

number of points on the Ministry list: 140

number of citations: 17 (6 without self-citations) (Scopus)*

In this work, the modified interaction-strength interpolation method (mISI) was presented within density functional theory as a modification of the earlier ISI method. It was shown that the modified point-charge-plus-continuum (mPC) model yields systematic improvements in correlation energies, thermochemical properties, and noncovalent interactions. A particular advantage of the proposed approach is the removal of significant problems present in the original method, especially in regions of large density gradients and in the asymptotic tail of the density. The results presented also show that mISI constitutes an important step toward fully self-consistent DFT calculations. The obtained results confirm the superiority of the mISI method over the original ISI version and indicate possible directions for its further development.

My contribution to the work included:

- initiating and defining the research problem, as well as participating in substantive discussions;
- contributing to the construction and analysis of the modified mISI method;
- implementing and validating computational procedures in ACESII;
- preparing all data for publication and carrying out their preliminary analysis;
- preparing the first version of the manuscript and assisting in writing the manuscript.

7. [H7] *Self-consistent implementation of Kohn-Sham adiabatic connection models with improved treatment of the strong-interaction limit*

S. Śmiga*, F. Della Sala, P. Gori-Giorgi, E. Fabiano

Journal of Chemical Theory and Computation 18(10), 5936-5947 (2022)

IF₂₀₂₂: 5.8

number of points on the Ministry list: 140

number of citations: 15 (6 without self-citations) (Scopus)*

In this work, a fully self-consistent (SCF) implementation of exchange-correlation functionals based on adiabatic connection models (ACM) in the Kohn-Sham formalism was presented. The developed approach enables the direct use of ACM functionals in the SCF procedure, which constitutes a significant step forward compared with earlier applications carried out mainly in a post-SCF scheme. In addition, new GGA-type approximations for strong-interaction-limit terms were proposed, improving the stability of the calculations and the quality of the exchange-correlation potentials. Tests performed on molecular and strongly correlated systems showed good quality of total energies and electron densities, as well as a significant improvement in the description of H₂ dissociation compared with standard approximations. The obtained results open the way to further development of self-consistent ACM functionals and their applications in the description of systems with a complex structure of correlation effects.

My contribution to the work included:

- initiating and defining the research problem, as well as participating in substantive discussions;
- formally deriving the equations for the self-consistent version of ACM functionals and developing the hPC model;
- implementing and validating SCF-ACM procedures in ACESII;
- assisting in preparing data and analyses for publication;
- preparing the first version of the manuscript and assisting in writing the manuscript.

8. [H8] *Understanding the Core Limitations of Second-Order Correlation-Based Functionals Through: Functional, Orbital, and Eigenvalue-Driven Analysis*

A. Singh, E. Fabiano, S. Śmiga*

Journal of Chemical Theory and Computation 21(6), 2894-2908 (2025)

IF₂₀₂₄: 6.4

number of points on the Ministry list: 140

number of citations: 4 (1 without self-citations) (Scopus)*

In this work, a systematic analysis of the limitations of exchange-correlation functionals based on second-order perturbation theory within density functional theory was carried out. The study covered three main classes of such approximations, i.e. ab initio functionals, adiabatic connection models (ACM), and double-hybrid (DH) functionals, analyzing their accuracy for total energies, noncovalent interaction energies, and reaction energies. A hierarchical error decomposition was proposed into contributions arising from the functional's analytical form and from the quality of orbitals and eigenvalues, allowing clear identification of the main sources of inaccuracies and error-cancellation mechanisms. It was shown that the quality of predictions is determined not only by the form of the functional, but also by the choice of the reference function, with errors associated with eigenvalues, rather than the quality of the electron density itself, playing the dominant role for many of the investigated methods. The obtained results define directions for further development of second-order functionals, both by reducing internal errors in the functional form itself and by better matching the reference orbitals and orbital energies.

My contribution to the work included:

- initiating the topic and defining the research problem, as well as participating in substantive discussions;
- assisting in writing the program for data extraction and error decomposition;
- contributing to the formal/interpretative part concerning the analysis of the limitations of second-order functionals;
- assisting in preparing data and analyses for publication;
- preparing the first version of the manuscript and assisting in writing the manuscript.

II. Information on scientific activity

II.1. List of articles published in scientific journals, not listed in Section I.1

The information on the Impact Factor (IF) of a given journal corresponds to the year in which the article was submitted to the editorial office, based on the Web of Science (WoS) database. For new articles, the most recently published IF, according to the WoS database, is provided. An asterisk

next to the surname indicates publications in which the habilitation candidate is also indicated as the corresponding author. Citation counts were taken from the Scopus database on 23.04.2026.

After obtaining the doctoral degree (44 papers):

9. [A1] *Subsystem density functional theory with meta-generalized gradient approximation exchange-correlation functionals*
S. Śmiga, E. Fabiano, S. Laricchia, L. A. Constantin, F. Della Sala
The Journal of Chemical Physics 142, 154121 (2015)
IF₂₀₁₅: 2.894
number of points on the Ministry list: 35
number of citations: 25 (10 without self-citations) (Scopus)*
10. [A2] *The Correlation Effects in Density Functional Theory Along the Dissociation Path*
A. Buksztel, S. Śmiga, I. Grabowski
Advances in Quantum Chemistry 73, 263-283 (2016)
IF₂₀₁₆: 1.196
number of points on the Ministry list: 20
number of citations: 16 (2 without self-citations) (Scopus)*
11. [A3] *Accurate Kohn–Sham ionization potentials from scaled opposite spin second order optimized effective potential methods*
S. Śmiga*, F. Della Sala, A. Buksztel, I. Grabowski, E. Fabiano
Journal of Computational Chemistry 37, 22, 2081-2090 (2016)
IF₂₀₁₆: 3.229
number of points on the Ministry list: 35
number of citations: 27 (6 without self-citations) (Scopus)*
12. [A4] *Laplacian-dependent models of the kinetic energy density: Applications in subsystem density functional theory with meta-generalized gradient approximation functionals*
S. Śmiga, E. Fabiano, L. A. Constantin, F. Della Sala
The Journal of Chemical Physics 146, 064105 (2017)
IF₂₀₁₇: 2.743
number of points on the Ministry list: 35
number of citations: 49 (36 without self-citations) (Scopus)*

13. [A5] *Jellium-with-gap model applied to semilocal kinetic functionals*
L. A. Constantin, E. Fabiano, S. Śmiga, F. Della Sala
Physical Review B 95, 11, 115153 (2017)
IF₂₀₁₇: 3.704
number of points on the Ministry list: 35
number of citations: 35 (29 without self-citations) (Scopus)*
14. [A6] *Approximate solution of coupled cluster equations: application to the coupled cluster doubles method and non-covalent interacting systems*
S. Śmiga*, E. Fabiano
Physical Chemistry Chemical Physics 19, 30249-30260 (2017)
IF₂₀₁₇: 4.224
number of points on the Ministry list: 40
number of citations: 10 (3 without self-citations) (Scopus)*
15. [A7] *Density-Based Analysis of Spin-Resolved MP₂ Method*
M. Witkowski, S. Śmiga*, I. Grabowski
Advances in Quantum Chemistry 76, 279-293 (2018)
IF₂₀₁₈: 1.016
number of points on the Ministry list: 20
number of citations: 5 (0 without self-citations) (Scopus)*
16. [A8] *Spin-Component-Scaled Δ MP₂ Parametrization: Toward a Simple and Reliable Method for Ionization Energies*
S. Śmiga*, I. Grabowski
Journal of Chemical Theory and Computation 14, 9, 4780-4790 (2018)
IF₂₀₁₈: 5.838
number of points on the Ministry list: 40
number of citations: 34 (23 without self-citations) (Scopus)*
17. [A9] *Investigation of the Exchange-Correlation Potentials of Functionals Based on the Adiabatic Connection Interpolation*
E. Fabiano, S. Śmiga, S. Giarrusso, K. J Daas, F. Della Sala, I. Grabowski, P. Gori-Giorgi
Journal of Chemical Theory and Computation 15, 2, 1006-1015 (2019)
IF₂₀₁₉: 5.553
number of points on the Ministry list: 140
number of citations: 31 (17 without self-citations) (Scopus)*

18. [A10] *The Role of the Reduced Laplacian Renormalization in the Kinetic Energy Functional Development*
 S. Śmiga*, L. A Constantin, F. Della Sala, E. Fabiano
 Computation, 7, 4, 65 (2019)
 IF₂₀₁₉: none
 number of points on the Ministry list: 20
 number of citations: 14 (8 without self-citations) (Scopus)*
19. [A11] *Methods to generate reference total and Pauli kinetic potentials*
 S. Śmiga*, S. Sיעיńska, E. Fabiano
 Physical Review B 101, 16, 165144 (2020)
 IF₂₀₂₀: 3.860
 number of points on the Ministry list: 140
 number of citations: 15 (7 without self-citations) (Scopus)*
20. [A12] *From simple molecules to nanotubes. Reliable predictions of ionization potentials from the ΔMP_2 -SCS methods*
 S. Śmiga*, S. Sיעיńska, I. Grabowski
 New Journal of Physics 22, 8, 083084 (2020)
 IF₂₀₂₀: 3.741
 number of points on the Ministry list: 140
 number of citations: 8 (5 without self-citations) (Scopus)*
21. [A13] *Improved solid stability from a screened range-separated hybrid functional by satisfying semiclassical atom theory and local density linear response*
 S. Jana, B. Patra, S. Śmiga*, L. A Constantin, P. Samal
 Physical Review B 102, 15, 155107 (2020)
 IF₂₀₂₀: 3.860
 number of points on the Ministry list: 140
 number of citations: 23 (14 without self-citations) (Scopus)*
22. [A14] *Insights from the density functional performance of water and water-solid interactions: SCAN in relation to other meta-GGAs*
 S. Jana, A. Patra, S. Śmiga*, L. A Constantin, P. Samal
 The Journal of Chemical Physics 153, 214116 (2020)
 IF₂₀₂₀: 3.166
 number of points on the Ministry list: 3.166

- number of citations: 15 (8 without self-citations) (Scopus)*
23. [A15] *Random-Phase Approximation in Many-Body Noncovalent Systems: Methane in a Dodecahedral Water Cage*
M. Modrzejewski, S. Yourdkhani, S. Śmiga, J. Klimeš
Journal of Chemical Theory and Computation 17, 2, 804–817, (2021)
IF₂₀₂₁: 6440
number of points on the Ministry list: 140
number of citations: 13 (12 without self-citations) (Scopus)*
24. [A16] *Improving the applicability of the Pauli kinetic energy density based semilocal functional for solids*
S. Jana, S. K. Behera, S. Śmiga*, L. A Constantin, P. Samal
New Journal of Physics 23, 063007 (2021)
IF₂₀₂₁: 3.874
number of points on the Ministry list: 140
number of citations: 20 (4 without self-citations) (Scopus)*
25. [A17] *Accurate density functional made more versatile*
S. Jana, S. K. Behera, S. Śmiga, L. A Constantin, P. Samal
The Journal of Chemical Physics 155, 024103 (2021)
IF₂₀₂₁: 3.608
number of points on the Ministry list: 100
number of citations: 19 (10 without self-citations) (Scopus)*
26. [A18] *Plasmon Couplings from Subsystem Time-Dependent Density Functional Theory*
G. Giannone, S. Śmiga, S. D'Agostino, E. Fabiano, F. Della Sala
The Journal of Physical Chemistry A 125, 33, 7246–7259 (2021)
IF₂₀₂₁: 2.770
number of points on the Ministry list: 100
number of citations: 8 (7 without self-citations) (Scopus)*
27. [A19] *Benchmark test of a dispersion corrected revised Tao-Mo semilocal functional for thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions of molecules and solids*
S. Jana, H. Myneni, S. Śmiga, L. A Constantin, P. Samal
The Journal of Chemical Physics 155, 114102 (2021)
IF₂₀₂₁: 3.608

- number of points on the Ministry list: 100
number of citations: 5 (5 without self-citations) (Scopus)*
28. [A20] *Boosting the OEP₂-sc method with spin-component scaling*
S. Siecińska, S. Śmiga*, I. Grabowski, F. Della Sala, E. Fabiano
Molecular Physics 120, 19-20, e2037771 (2022)
IF₂₀₂₂: 1.7
number of points on the Ministry list: 70
number of citations: 5 (1 without self-citations) (Scopus)*
29. [A21] *Solid-state performance of a meta-GGA screened hybrid density functional constructed from Pauli kinetic enhancement factor dependent semilocal exchange hole*
S. Jana, L. A Constantin, S. Śmiga, P. Samal
The Journal of Chemical Physics 157, 024102 (2022)
IF₂₀₂₂: 3.5
number of points on the Ministry list: 100
number of citations: 6 (3 without self-citations) (Scopus)*
30. [A22] *Gaussian expansion of Yukawa non-local kinetic energy functionals: Application to metal clusters*
F. Sarcinella, S. Śmiga, F. Della Sala, E. Fabiano
International Journal of Quantum Chemistry 123, 19, e27188 (2023)
IF₂₀₂₃: 2.0
number of points on the Ministry list: 70
number of citations: 2 (2 without self-citations) (Scopus)*
31. [A23] *Semilocal Meta-GGA Exchange-Correlation Approximation from Adiabatic Connection Formalism: Extent and Limitations*
S. Jana, S. Śmiga*, L. A Constantin, P. Samal
The Journal of Physical Chemistry A 127, 41, 8685-8697 (2023)
IF₂₀₂₃: 2.5
number of points on the Ministry list: 100
number of citations: 6 (2 without self-citations) (Scopus)*
32. [A24] *Adiabatic connection interaction strength interpolation method made accurate for the uniform electron gas*
L. A Constantin, S. Jana, S. Śmiga, F. Della Sala
The Journal of Chemical Physics 159, 244111 (2023)

- IF₂₀₂₃: 3.6
number of points on the Ministry list: 100
number of citations: 6 (4 without self-citations) (Scopus)*
33. [A25] *Physically meaningful solutions of optimized effective potential equations in a finite basis set within KS-DFT framework*
A. Singh, V. B. Kumar, I. Grabowski, **S. Śmiga***
Advances in Quantum Chemistry 87, 297-317 (2023)
IF₂₀₂₃: none
number of points on the Ministry list: 20
number of citations: 3 (1 without self-citations) (Scopus)*
34. [A26] *Towards adiabatic-connection interpolation model with broader applicability*
L. A Constantin, **S. Śmiga***, F. Della Sala
Physical Review B 109, 235129 (2024)
IF₂₀₂₄: 3.6
number of points on the Ministry list: 140
number of citations: 6 (3 without self-citations) (Scopus)*
35. [A27] *The Best DFT Functional Is the Ensemble of Functionals*
Y. Rui, Y. Chen, E. Ivanova, V. B. Kumar, **S. Śmiga***, I. Grabowski, P. O Dral
Advanced Science 2408239 (2024)
IF₂₀₂₄: 15.6
number of points on the Ministry list: 200
number of citations: 10 (8 without self-citations) (Scopus)*
36. [A28] *A critical evaluation of the hybrid KS DFT functionals based on the KS exchange-correlation potentials*
V. B. Kumar, **S. Śmiga***, I. Grabowski
The Journal of Physical Chemistry Letters (2024), 15, 40, 10219–10222
IF₂₀₂₄: 5.1
number of points on the Ministry list: 200
number of citations: 8 (5 without self-citations) (Scopus)*
37. [A29] *Ultrafast correlation energy estimator*
M. Witkowski, **S. Śmiga***, S. Hirata, P. O. Dral., I. Grabowski
The Journal of Physical Chemistry A (2025), 129, 38, 8877–8890
IF₂₀₂₄: 2.7

- number of points on the Ministry list: 100
number of citations: 1 (1 without self-citations) (Scopus)*
38. [A30] *An analysis of regularized second-order energy expressions in the context of post-HF and KS-DFT calculations : what do we gain and what do we lose?*
I. Sawicki, V. Triglione, S. Jana, **S. Śmiga***
The Journal of Chemical Theory and Computation
IF₂₀₂₄: 64
number of points on the Ministry list: 140
number of citations: 3 (2 without self-citations) (Scopus)*
39. [A31] *Meta-GGA dielectric-dependent and range-separated screened hybrid functional for reliable prediction of material properties*
S. Jana, A. Bhattacharjee, S. Mahakal, **S. Śmiga**, P. Samal
Physical Review B, 111, 115125, (2025)
IF₂₀₂₄: 3.6
number of points on the Ministry list: 140
number of citations: 5 (3 without self-citations) (Scopus)*
40. [A32] *Advancing excited-state properties of two-dimensional materials using a dielectric-dependent hybrid functional*
A. Ghosh, S. Jana, M. Hossain, D. Rani, **S. Śmiga**, P. Samal
Physical Review B, 111, 115125, (2025)
IF₂₀₂₄: 3.6
number of points on the Ministry list: 140
number of citations: 3 (2 without self-citations) (Scopus)*
41. [A33] *Performance of the spin-component-scaled methods for energy bands*
J. César Cruz, E. Opoku, **S. Śmiga**, I. Grabowski, J. V. Ortiz, S. Hirata
Molecular Physics, 123(19–20), (2025)
IF₂₀₂₄: 1.6
number of points on the Ministry list: 70
number of citations: 0 (0 without self-citations) (Scopus)*
42. [A34] *Simplified, physically motivated, and broadly applicable range-separation tuning*
A. Singh, S. Jana, L. A. Constantin, F. Della Sala, P. Samal, **S. Śmiga***
The Journal of Physical Chemistry Letters (2025), 16, 32, 8198–8208
IF₂₀₂₄: 5.1

number of points on the Ministry list: 200
number of citations: 0 (0 without self-citations) (Scopus)*

43. [A35] *Accurate surface and interfacial properties from a nonempirical range-separated dielectric-dependent hybrid functional*

A. Ghosh, S. Jana, D. Rani, S. Śmiga, M. K. Niranjan, P. Samal
Physical Review B, 113, 085122 (2026)

IF₂₀₂₄: 3.6

number of points on the Ministry list: 140
number of citations: 0 (0 without self-citations) (Scopus)*

44. [A36] *Toward doubly local double hybrid functionals using neural-network local mixing functions*

N. Kovács, S. Śmiga, M. Kaupp, A. Wodyński

The Journal of Chemical Theory and Computation (2026), 22, 7, 3268–3281

IF₂₀₂₄: 64

number of points on the Ministry list: 140
number of citations: 0 (0 without self-citations) (Scopus)*

Before obtaining the doctoral degree (5 papers):

45. [B1] *Comparing ab initio density-functional and wave function theories: The impact of correlation on the electronic density and the role of the correlation potential*

I. Grabowski, A. M. Teale, S. Śmiga, R. J. Bartlett
The Journal of Chemical Physics 135, 114111 (2011)

IF₂₀₁₁: 3.333

number of points on the Ministry list: 35
number of citations: 44 (23 without self-citations) (Scopus)*

46. [B2] *OEP Orbitals as a Reference for Ab Initio Many-Body Calculations*

A. Buksztel, S. Śmiga, I. Grabowski
Advances in Quantum Chemistry 68, 105-123 (2014)

IF₂₀₁₄: 1.190

number of points on the Ministry list: 20
number of citations: 1 (1 without self-citations) (Scopus)*

47. [B3] *Density-Dependent Exchange-Correlation Potentials Derived From highly Accurate Ab initio Calculations*
 S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski
 Advances in Quantum Chemistry 68, 125-151 (2014)
 IF₂₀₁₄: 1.190
 number of points on the Ministry list: 20
 number of citations: 17 (4 without self-citations) (Scopus)*
48. [B4] *A density difference based analysis of orbital-dependent exchange- correlation functionals*
 I. Grabowski, A. M. Teale, E. Fabiano, S. Śmiga, A. Buksztel, F. Della Sala
 Molecular Physics 112, 5-6, 700-710 (2014)
 IF₂₀₁₄: 1.720
 number of points on the Ministry list: 20
 number of citations: 27 (9 without self-citations) (Scopus)*
49. [B5] *Orbital-dependent second-order scaled-opposite-spin correlation functionals in the optimized effective potential method*
 I. Grabowski, E. Fabiano, A. M. Teale, S. Śmiga, A. Buksztel, F. Della Sala
 The Journal of Chemical Physics 141, 2 (2014)
 IF₂₀₁₄: 2.952
 number of points on the Ministry list: 35
 number of citations: 43 (14 without self-citations) (Scopus)*

II.2. Information on presentations at national or international scientific conferences

Only communications (in the form of invited lectures, oral presentations, and posters) presented by the habilitation candidate are included in the list below.

Invited lectures:

1. 2025 -ACS Fall 2025, Washington, USA (online)
Double-Hybrids: Towards ultimate exchange-correlation functional
S. Śmiga
2. 2024 - Current Trends in Theoretical Chemistry, Kraków
Towards second-order based exchange-correlation functional with

broader applicability

S. Śmiga, L. A Constantin, F. Della Sala

3. 2019 - The 5th EMN Meeting on Computation and Theory, Port Louis, Mauritius
Stable generation of kinetic potentials for atom and molecules
S. Siecińska, E. Fabiano, S. Śmiga
4. 2018 - The 4th EMN Meeting on Computation and Theory, San Sebastian, Spain
A simplified solution of Coupled Cluster equations by utilization of scaled MP₂ amplitudes
S. Śmiga, E. Fabiano
5. 2016 - Molecular Electronic Structure Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina
Accurate Kohn-Sham ionization potentials from scaled-opposite-spin second-order optimized effective potential methods
S. Śmiga, F. Della Sala, A. Buksztel, I. Grabowski, E. Fabiano

Oral presentations:

1. 2025 - Uncertainty quantification in atomistic modeling: From uncertainty-aware density functional theory to machine learning, Lausanne, Switzerland
Exchange–Correlation Functionals Under Scrutiny: Potentials, Densities, and Error Cancellation in KS-DFT
S. Śmiga, A. Singh, I. Grabowski
2. 2025 - 20th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Stará Lesná, Slovakia
Simplified, Physically Motivated, and Broadly Applicable Range–Separation Tuning
S. Śmiga, A. Singh
3. 2024 - 20th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Paris, France
Analysis of 2nd order Görling–Levy energy-based DFAs with error decomposition
S. Śmiga, A. Singh, E. Fabiano
4. 2024 - 19th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Terme Sveti Martin, Croatia
Towards the Kohn-Sham adiabatic-connection interpolation models with broader applicability
S. Śmiga, L. A Constantin, F. Della Sala
5. 2023 - ICQC Satellite Meeting on Strong Correlation in Molecules, Znojmo, Czechia
The Kohn-Sham calculations with Adiabatic Connection Models with Improved Treatment of the Strong-Interaction Limit
S. Śmiga, F. Della Sala, P. Gori-Giorgi, E. Fabiano

6. 2019 - 18th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Alicante, Spain
Self-consistent implementation of fifth-rung density-functional approximations
S. Śmiga
7. 2019 - Current Trends in Theoretical Chemistry VIII, Kraków
Utilization of meta-generalized gradient approximation exchange-correlation functionals in subsystem formulation of density functional theory
S. Śmiga, E. Fabiano, S. Laricchia, L. A. Constantin, F. Della Sala
8. 2018 - 16th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Srní, Czechia
Approximate solution of Coupled Cluster equations: Application to the Coupled Cluster Doubles method and non-covalent interacting systems
E. Fabiano, S. Śmiga

Before obtaining the doctoral degree:

7. 2013 - Current Trends in Theoretical Chemistry VI, Kraków
Spin Component Scaled OEP Method
I. Grabowski, A. Buksztel, S. Śmiga
8. 2011 - HITY 2011 - Application of theory in molecular research, Kraków
New density-dependent exchange-correlation potentials in density functional theory.
I. Grabowski, S. Śmiga
9. 2011 - 5th Copernican Doctoral Seminar, Toruń
Obtaining new density-dependent exchange-correlation potentials in density functional theory.
S. Śmiga, I. Grabowski
10. 2010 - 4th Copernican Doctoral Seminar, Toruń
Comparison of several variants of the OEP method applied to atomic and molecular systems.
S. Śmiga, I. Grabowski

Posters:

1. 2023 - 17th International Congress of Quantum Chemistry, Bratislava, Slovakia
A fresh perspective on the construction of the hybrid exchange-correlation functionals
S. Śmiga, L. A Constantin
2. 2023 - Accelerating Improvements in Density Functional Theory, Lausanne, Switzerland
What could we learn from the analysis of hybrid exchange-correlation functionals?
V. Kumar, L. A Constantin, I. Grabowski, S. Śmiga

3. 2022 - 19th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Brussels, Belgium
Why hybrid functionals are so accurate? The insight from an optimized effective potential method perspective.
L. A Constantin, **S. Śmiga**
4. 2017 - International Meeting on Atomic and Molecular Physics and Chemistry, Brussels, Belgium
Accurate prediction of ionization potentials from spin-component scaled ΔMP_2 method
S. Śmiga, I. Grabowski
5. 2017 - 15th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Wisła
Accurate prediction of ionization potentials from ΔMP_2 -SOS method
S. Śmiga, I. Grabowski
6. 2017 - 17th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Tällberg, Sweden
Accurate Kohn-Sham ionization potentials from scaled-opposite-spin second-order optimized effective potential methods.
S. Śmiga, F. Della Sala, A. Buksztel, I. Grabowski, E. Fabiano
7. 2015 - 16th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Debrecen, Hungary
Subsystem density functional theory calculations using meta generalized gradient approximation exchange-correlation functionals
S. Śmiga, E. Fabiano, S. Laricchia, L. A Constantin, F. Della Sala
8. 2014 - Modelling and Design of Molecular Materials, Kudowa-Zdrój
Assessment of quality of OEP₂-SOS functionals applied to quantum chemical calculations
S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski

Before obtaining the doctoral degree:

10. 2013 - 7th Molecular Quantum Mechanics 2013, Lugano, Switzerland
Spin-Component-Scaled OEP method applied to atomic and molecular systems.
S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski
11. 2013 - Central European Symposium on Theoretical Chemistry 2013, Znojmo, Czechia
Spin Component Scaled Orbital Dependent Correlation Functionals.
S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski
12. 2013 - 15th International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Durham, UK

Optimized Effective Potential Method Based On The Spin Component Energy Partitioning

S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski

13. 2012 - 52th Sanibel Symposium, St. Simons Island, GA, USA
Density and system dependent exchange-correlation potentials for neon in density functional theory.
S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski
14. 2012 - Central European Symposium on Theoretical Chemistry 2012, Mariapfarr, Austria
How can we obtain density dependent exchange and correlation potentials from electron densities?
S. Śmiga, I. Grabowski
15. 2012 - Molecular Electronic Structure at Troy, Çanakkale, Turkey
Density Dependent Exchange Correlation Potentials Derived Form Highly Accurate „ab initio” Calculations.
S. Śmiga, I. Grabowski
16. 2011 - 14th International Density Functional Theory Conference, Athens, Greece
New density dependent exchange-correlation potentials in density functional theory
S. Śmiga, I. Grabowski
17. 2011 - 10th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Toruń
Density and system dependent exchange-correlation potentials in density functional theory
S. Śmiga, I. Grabowski
18. 2010 - High-level quantum chemistry meets in Łódź, Łódź
Density and system dependent exchange-correlation potentials in density functional theory
S. Śmiga, K. Jankowski, I. Grabowski, R. J. Bartlett, V. Lotrich
19. 2010 - Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Novy Smokovec, Slovakia
Comparison of the several correlated OEP methods in KS-DFT with correct asymptotic behavior.
S. Śmiga, I. Grabowski
20. 2009 - Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Dobogoko, Hungary
Comparison of the several correlated OEP methods in KS-DFT.
S. Śmiga, V. Lotrich, K. Jankowski, A. Teale, I. Grabowski

Invited lectures delivered at other scientific institutions:

1. 2024 - Friedrich Alexander University Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Germany
The second-order correlation energy-based exchange-correlation functionals: can we

improve them and how?

S. Śmiga

2. 2024 - KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

Ab initio design of exchange-correlation functionals.

S. Śmiga

Before obtaining the doctoral degree:

1. 2012 - University of Florida, Quantum Theory Project, Gainesville, Florida, USA

Density-dependent exchange-correlation potential for Neon.

S. Śmiga, I. Grabowski, A. Buksztel

II.3. Participation in organizing and scientific committees of conferences

1. Organizing committee of the conference *QSCP 2022 – 25th International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology* - June 2022

2. Organization of workshops (main organizer) *Quantum Chemistry Workshop in Toruń* - June 2022

3. Organizing committee of the summer school *Torun astrophysics, spectroscopy and quantum chemistry school - TASQ* - July 2019

II.4. Participation in the work of research teams carrying out projects funded through national or international competitions

As principal investigator:

1. *Quantum chemistry under spatial confinement*, SONATA BIS competition (2021/42/E/ST4/00096), National Science Centre

Grant partner: dr E. Fabiano, Center for Biomolecular Nanotechnologies@UNILE, Istituto Italiano di Tecnologia, Arnesano, Italy

dr Prasanjit Samal and dr Subrata Jana, School of Physical Sciences, National Institute of Science Education and Research, HBNI, Bhubaneswar, India

from 10 March 2022, 60 months, ongoing

2. *Development of a new class of hybrid functionals within density functional theory*, OPUS competition (2020/37/B/ST4/02713), National Science Center

Grant partner: Prof. F. Della Sala, Institute for Microelectronics and Microsystems, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Lecce, Italy; dr E. Fabiano, Center for Biomolecular Nanotechnologies@UNILE, Istituto Italiano di Tecnologia, Arnesano, Italy
from 22 January 2021, 36 months (extended by one year), completed project

3. *Development of accurate density-dependent kinetic energy functionals and potentials using "ab initio" methods.*, SONATA competition (2016/21/D/ST4/00903), National Science Centre
Grant partner: Prof. F. Della Sala, Institute for Microelectronics and Microsystems, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Lecce, Italy
from 17 January 2017 to 16 January 2021, 36 months (extended by one year), settled project
4. *Effective description of electron correlation in exchange-correlation functionals in Density Functional Theory*, ETIUDA competition (2013/08/T/ST4/00032), National Science Centre
Grant partner: Prof. F. Della Sala, National Nanotechnology Laboratory (NNL), Lecce, Italy, from 9 October 2013 to 30 September 2014, settled project
5. *Density-dependent exchange-correlation functionals derived from highly accurate ab initio calculations.*, PRELUDIUM competition (2012/05/N/ST4/02079), National Science Centre from 19 February 2013 to 18 December 2014, settled project

As co-investigator:

1. *investigator in the FENG project - PLAI4SCIENCE "Polish Research Infrastructure Network for AI-assisted exact sciences"* (FENG.02.04-IP04-0019/24), obtained within a consortium: Institute of Theoretical and Applied Informatics, Polish Academy of Sciences; Nicolaus Copernicus University in Toruń; Wrocław University of Science and Technology; Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences; Poznań Supercomputing and Networking Center implementation period: 2025-2029, ongoing
2. investigator in the NCU part of the project PIAST AI Factory 2026-2029, HORIZON-JU-EUROHPC-2025-AI-01-IBA-01 - coordinated by PCSS Poznań
3. *Polish-Italian cooperation under the CANALETTO program - Transforming ab initio Density Functional Theory into a practical tool for computational chemistry*, principal investigators: Prof. dr hab. I. Grabowski, NCU in Toruń; dr E. Fabiano, Italian Institute of Technology and Italian National Research Council, Arnesano, Italy
NAWA competition, implementation period: 2019-2021, 24 months, completed grant
4. *Development of new, correct exchange-correlation functionals of the density functional method (DFT) based on ab initio-type methods.*, principal investigator: Prof. dr hab. I. Grabowski, NCU in Toruń
OPUS competition of the National Science Center, implementation period: 2014-2017, 36 months, completed grant
5. *Development of new, correct exchange-correlation functionals of the density functional method (DFT) based on ab initio-type methods.*,

principal investigator: Prof. dr hab. I. Grabowski, NCU in Toruń, OPUS competition of the National Science Center, implementation period: 2014-2017, 36 months, completed grant

6. *Polish-French cooperation under the POLONIUM program - Development of the new methods for the accurate description of the matter in the nano-scale*, principal investigators: Prof. dr hab. I. Grabowski, NCU in Toruń; dr J. Toulouse, CNRS and Université Pierre et Marie Curie, Paris, France; NAWA competition, implementation period: 2014-2016, 24 months, completed grant

7. *Development and implementation of new exchange and correlation functionals in density functional theory (DFT)*

principal investigator: Prof. dr hab. I. Grabowski, NCU in Toruń
MNiSW competition, implementation period: 2010-2013, 36 months, completed grant

Other:

1. Postdoctoral fellowship within the WZROST UMK project (POKL.04.01.01-00-081/10, European Social Fund), see Section II.5, 1 January - 30 November 2015, completed project
2. member of the Center of Excellence in Astrophysics and Astrochemistry (IDUB), period: 2021-2026
3. participation in the HEXA project: Use of explainable artificial intelligence for a new generation of quantum devices, Project leader: Dr. Hab. Karolina Słowik, Prof. UMK), implementation period: 2026-2029

II.5. Information on internships completed at scientific institutions, including foreign institutions, with indication of the place, duration, and character of the internship

After obtaining the doctoral degree:

1. Scientific postdoctoral internship at the Italian National Research Council (CNR), Lecce, Italy, in cooperation with Prof. Fabio Della Sala, December 2015 - November 2016
2. Postdoctoral internship (under the WZROST program) at the Italian Institute of Technology, Arnesano, Italy, in cooperation with Prof. Fabio Della Sala, dr Eduardo Fabiano, dr Lucian A. Constantin, January 2015 - November 2015
3. Postdoctoral internship at the National Nanotechnology Laboratory, Lecce, Italy, in cooperation with Prof. Fabio Della Sala, September 2014 - November 2014

4. Short scientific visits:

- 3 days (June 2024), visit to the University of Erlangen, Germany, group of Prof. Andreas Görling
- 1 week (November 2024), visit to KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, cooperation with the group of Prof. Patric Norman
- 1 week (March 2019), visit to the Italian Institute of Technology, Arnesano, Italy, cooperation with the group of Prof. Fabio Della Sala
- 1 week (March 2018), visit to the Italian Institute of Technology, Arnesano, Italy, cooperation with the group of Prof. Fabio Della Sala
- two weeks (August 2012), participation in the Sostrup Summer School in Quantum Chemistry and Molecular Properties, Denmark

Before obtaining the doctoral degree:

1. I completed a two-month internship at the Quantum Theory Project in Gainesville, USA, conducting research in the group of Prof. Rod Bartlett
2. two weeks (August 2012), participation in the Sostrup Summer School in Quantum Chemistry and Molecular Properties, Denmark

II.6. Information on reviewed scientific or artistic works, in particular those published in international journals

Among the articles with my authorship, all those listed in Sections I.1 and II.1 were peer-reviewed and published in international journals.

I have also reviewed articles for international journals:

Nature Communications,
Journal of Chemical Theory and Computation,
Chemical Physics Letters,
Computation,
Theoretical Chemistry Accounts,
Computational and Theoretical Chemistry

II.7 Information on participation in research teams carrying out projects other than those specified in point II.4

Within my scientific activity, I have carried out and continue to conduct numerous research projects in collaboration with several groups worldwide. Not all of them are formalized as grants or international agreements. Not counting grant projects, I actively collaborate, among others, with

- prof. Fabio Della Sala and the research group led by him (dr Eduardo Fabiano, dr Lucian A. Constantin) at Istituto Nanoscienze-CNR in Lecce, Italy. This cooperation includes the exchange of scientific experience and ideas as well as joint research on the development and applications of modern exchange-correlation functionals, especially within the Adiabatic Connection formalism. Its result is several co-authored scientific publications listed in Sections I.1 and II.1, as well as joint presentations of results at international conferences.
- the group of prof. Prasanjit Samal from NISER in Bhubaneswar (India). This cooperation includes joint research on the development and testing of new methods intended for the description of solid-state systems and low-dimensional systems, as well as issues related to their implementation in large computational packages used in quantum chemistry and materials physics. Its result is more than 10 joint scientific publications (see Sections I.1 and II.1).
- since 2024, I have had an informal scientific collaboration with Prof. Martin Kaupp and dr Artur Wodyński from Technische Universität Berlin, Institut für Chemie in Berlin. This cooperation concerns the development of new local variants of double-hybrid exchange-correlation functionals using machine-learning methods. Its first result is an already published joint scientific paper (see Section II.1).
- since 2012, I have had an informal scientific collaboration with the group of Prof. Rod Bartlett from the Quantum Theory Project in Gainesville, USA, a specialist in coupled-cluster methods, many-body perturbation theory, and the development of advanced methods within the KS-DFT formalism. To date, we have published one scientific paper (see Section II.1).
- since 2024, I have had an informal scientific collaboration with Prof. So Hirata from the University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, USA, a specialist in coupled-cluster methods, many-body perturbation theory, and Green's function theory. Its first result is an already published joint scientific paper (see Section II.1).

- since 2022, I have had an informal scientific collaboration with the group of Prof. Pavlo O. Dral from Xiamen University, Xiamen, China, a specialist in the development of computational methods using machine learning. Its results have already led to two jointly published scientific papers (see Section II.1).
- since 2014, I have had an informal scientific collaboration with the group of Prof. Julien Toulouse from Laboratoire de Chimie Théorique, Sorbonne Université & CNRS, Paris, France, a specialist in the development of advanced exchange-correlation functionals within the KS-DFT formalism. Its results have already led to two jointly published scientific papers (see Section II.1).
- since 2018, I have had an informal scientific collaboration with Prof. Paola Gori-Giorgi from Microsoft Research AI for Science, a specialist in the development of advanced exchange-correlation functionals within the KS-DFT formalism. Its results have already led to two jointly published scientific papers (see Section II.1).

II.8. Information on participation in teams evaluating research-funding applications, applications for scientific awards, and applications in other competitions of a scientific or teaching nature

1. Reviewer for the National Science Center (Miniatura competition, 2023, 2024, 2025).
2. Reviewer for the Polish National Agency for Academic Exchange (2018).
3. Member of the committee of His Magnificence the Rector of Nicolaus Copernicus University in Toruń (NCU) for awards for academic teachers (2024-2028).

II.9. Other

1. scientific director of the Institute of Physics, NCU (2024-2028)
2. deputy chair of the council of the discipline of physical sciences (2024-2028)
3. representative of doctoral students in the NCU electoral college in the term (2024-2028)
4. member of the committee for conducting periodic evaluation of academic teachers in the discipline of physical sciences (2024-2028)

5. administrator of HPC servers and scientific software at the Institute of Physics, NCU (since 2018)
6. supervisor of the NCU Student Scientific Club of Theoretical and Computational Chemistry in 2018–2021

1. Awards:

- scholarship of the Minister of Science and Higher Education for outstanding young scientists (awarded in 2021 for 3 years)
- Prof. Jacek Rychlewski Award for the best master's thesis entitled "Analysis of the efficiency of different variants of the OEP method applied to atomic and molecular systems", awarded in 2010
- Rector's Awards of NCU
 - second degree for a team scientific achievement in 2024
 - third degree for team achievements in the organizational field in 2022
 - third degree for scientific achievements in 2022
 - distinction for individual scientific achievements in 2021
 - third degree for an individual scientific achievement in 2018

2. I collaborate scientifically with students at all stages of study.

- I supervise theses
 - doctoral theses at NCU:
 - * I am an auxiliary supervisor of the following doctoral students: Vignesh Balaji Kumar (doctoral dissertation nearing completion), Gabriel Chirchir (3rd year of study at the doctoral school of exact and natural sciences *Academia Scientiaris Thoruniensis* (AST) at NCU in Toruń
 - * I am an auxiliary supervisor of Igor Sawicki (1st year of study) at the interdisciplinary doctoral school *Academia Copernicana* at NCU in Toruń
 - master's theses at NCU: I am/was supervising the theses of Katarzyna Leonarcik (2020), Sylwia Siecińska (2022), Igor Sawicki (2025), Bogumiła Jezierska (defense June 2026)

- bachelor's/engineering theses: I am/was supervising the theses of
Igor Sawicki's bachelor's thesis (2023),
Bogumiła Jezierska's bachelor's thesis (2024),
Yan Lukashevich's engineering thesis (defense March 2027).
- I supervised students in the summer programme (Toruń Students Summer Programs) in 2020-2025: Vincenzo Triglione, Luca Testa, Giulia Giannone, Dzenan Midic, Volodymyr Marusiak
- In my scientific work, I also regularly collaborate with students from other groups and other institutions.

III. Scientometric information

ResearcherID: C-9070-2015

ORCID: 0000-0002-5941-5409

Google Scholar: vPBch84AAAAJ

Hirsch index: 17* (Scopus (S)), 17* (Web of Science (WoS))

+ total number of citations: 690* (S), 699* (WoS)

+ total number of citations without self-citations: 369* (S), 383* (WoS)

+ total number of Ministry points: 4385, including:

publications after 2018 (scale up to 200 points): 4090 points

publications up to 2018 (scale up to 50 points): 295 points

+ total number of Ministry points as the habilitation achievement: 935, including:

publications after 2018 (scale up to 200 points): 900 points

publications up to 2018 (scale up to 50 points): 35 points

Total Impact Factor of the articles according to the Journal Citation Reports list, in accordance with data obtained from WoS: 170,536* (including 41,012* as the habilitation achievement)

*Access to the Scopus and Web of Science databases on 23.04.2026

.....
(applicant's signature)