

Válasz Viskolcz Béla opponensi véleményére

Köszönöm Viskolcz Béla professzornak értekezésem bírálatát és elismerő szavait. A professzor úr által felvetett kérdésekre az alábbiakban válaszolok.

1. Egy elméleti modell teljesítménye a módszer hibájának és a számításokhoz szükséges számítási kapacitásnak az arányával jellemezhető. Minél kisebb a hiba és minél gyorsabb a számolás, illetve minél kisebb a memória- és merevlemezigénye, annál jobb a teljesítménye. A módszer hibáját mérhetjük a full CI-hez képest, de pl. perturbatív közelítő CC vagy lokális CC módszerek esetén célszerű a megfelelő kanonikus (közelítés nélküli) CC modellhez képest megadni.
2. Az értekezésben bemutatott módszerekkel (illetve a dolgozat benyújtása óta eltelt időben továbbfejlesztett változatukkal) 40-50 atomos molekulákra számítható a teljes energia elektronikus része belátható időn belül (néhány nap) kémiai vagy azt meghaladó pontossággal. A problémát jelenleg a teljes energia rezgési járuléka jelenti. Ennek pontos számítása hagyományos rezgési perturbációs számítás segítségével kb. egy évnnyi gépidőt igényel egy benzol méretű molekula esetén. Az utóbbi években kifejlesztett rezgési konfigurációs kölcsönhatás módszerekkel azonban jóval gyorsabban végezhetők frekvenciaszámítások, és akár 20-25 atomos molekulákra is megkaphatjuk a rezgési járulékot a kívánt pontossággal. Ezért pillanatnyilag legfeljebb ilyen méretű molekulákra számíthatjuk a teljes energiát kémiai vagy annál nagyobb pontossággal.
3. Az SSMRCC módszerek nem variációsak és emellett az általuk szolgáltatott energiát kismértékben az iterációs eljárás során alkalmazott regularizáció is befolyásolhatja (lásd 2.3.2. fejezet). Ezért a tapasztalt viselkedés nem meglepő, bár nemkívánatos. Oka vélhetően az alkalmazott regularizáció.
4. Az értekezés 3. hivatkozásában vizsgált ammónia molekulára, cc-pVDZ bázisban nem érvényesül ez az általános elv.
5. A HEAT adatbázisban több atom, illetve nagyon kicsi molekula van. Ezekre a számítások nagyon gyorsak és nehezen összehasonlíthatók. Ezért a számítások gépideje a teljes adatbázisra félrevezető lenne. Ehelyett az adatbázis legnagyobb molekulájára, a hidrogén-peroxid molekulára adjuk meg a gépidőket az 1. táblázatban. Általánosságban elmondható, hogy a nem iteratív közelítő módszerek egy nagyságrenddel gyorsabbak, mint az eredeti módszer; az iteratív közelítő módszereknél a gyorsulás sokkal mérsékeltebb, a CCSDTQ-3 közelítés esetében pedig – az 5. hivatkozásban részletezett okokból – lassulást tapasztalunk. Megjegyezzük, hogy a H_2O_2 molekula még mindig relatíve kicsi. Nagyobb molekulákra – a módszerek skálázódása miatt – sokkal nagyobb gyorsulás várható.
6. A lokális CC módszerek hibája a számítást befolyásoló paraméterek értéke alapján becsülhető. A dolgozatban bemutatott módszer esetén egy ilyen paraméter van (ϵ), amely a természetes pályák betöltési számára ad meg egy

1. táblázat. Számításidők (percben) a H_2O_2 molekulára cc-pVDZ bázisban egy Intel Xeon E3110 3.00GHz processzoron

Módszer	Számításidő
CCSDT(Q)	8.9
CCSDT(Q) _Λ	20.6
CCSDTQ-1a	78.5
CCSDTQ-1b	119.5
CC4	128.6
CCSDTQ-3	347.2
CCSDTQ	211.2

küszöbértéket. A paraméter különböző értékéhez tartozó hibát tesztszámításokkal határozhatjuk meg. Ezek eredményei a dolgozat 6. fejezetében, illetve a 10. hivatkozásban megtalálhatók. Ezek alapján módszer hibája becsülhető.

- Elvileg lehetséges a lokális CC módszerek pontosságát kísérleti adatokhoz mérni, de ekkor figyelembe kell vennünk további járulékokat (magmozgás energiája, relativisztikus hatások, stb.). Mi a kanonikus CC módszerekkel való összehasonlítást preferáljuk, mert ekkor kizárólag a lokális közelítés által bevitt hibát teszteljük. Másrészt a kanonikus CC módszerek pontossága a kísérleti értékekhez képest jól ismert, és így a lokális módszerek teljesítménye is megjósolható.
- Ilyen adatbázis felépítésének elvi akadályja nincs. Jelenleg egy 52 reakcióból álló adatbázisra teszteljük módszereinket [T. B. Adler and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **135**, 144117 (2011)]. A várakozásoknak megfelelően tesztszámolásaink alapján az ε paraméter értékeivel a reakcióenergiák átlagos, illetve maximális hibája konzisztensen változik. A különböző típusú kötésekre várható pontosságot eddig még nem vizsgáltuk elkülönítve.
- A kidolgozott lokális CC módszereket nem teszteltük folyadékfázisban, és erre az irodalomból sem tudok példát felhozni. A lokális CC módszerek analitikus gradiens hiányában jelenleg nem is alkalmazhatók implicit oldószermodellekkel. A lokális CC módszerek explicit oldószermodellekkel való kombinálásának elvi akadályja nincs, de eddig nem történtek ilyen próbálkozások.
- A kifejlesztett programok párhuzamosítását mind OpenMP, mind MPI (Message Passing Interface) technológiák segítségével elvégeztük. A kidolgozott perturbatív módszerek nagyon jól párhuzamosíthatók, ezek paralelizációs hatásfoka közel 100%. A kanonikus SR CC és MRCC energia-, illetve derivált-számítások párhuzamosítási hatásfoka szintén kielégítő OpenMP technikával, MPI-vel viszont gyenge, mert a processzorok között nagymértékű adatforgalom szükséges.
- Eddig nem történtek kísérletek a kidolgozott algoritmusok grafikus kártyára való adaptálására. A grafikus kártyák várhatóan olyan algoritmusok esetében alkalmazhatók hatékonyan, amelyek esetében feltehető, hogy a gyorsmemória

(cache) és a memória közötti kommunikáció nem jelentős. Ez az általunk javasolt algoritmusok esetén nem áll fenn, így a grafikus kártyák használata vélhetően nem eredményezne jelentős gyorsulást.

12. A magasrendű CC energiák és deriváltjaik számításánál a klaszteramplitúdók, illetve a λ együtthatók írása és olvasása a legidőigényesebb I/O művelet. Ezen műveletek számának a csökkentésére nem látok lehetőséget. A kanonikus és lokális CCSD és CCSD(T), illetve a különböző MRCCSD modellek esetében az integrálok írása és olvasása a legdrágább I/O művelet. Ez „sűrűségillesztési” (density fitting) technikákkal mérsékelhető, amit ez előbbi módszerekre időközben sikerrel megtettünk.

Budapest, 2013. május 22.

Kállay Mihály