

Opponensi vélemény

Kállay Mihály: "Automatizált módszerek a kvantumkémiaiában" c. doktori értekezéséről

A kvantumkémia módszerei az utóbbi mintegy két évtizedben annyira kiforrottak, hogy még az „elméleti” kémikusok munkája is leggyakrabban inkább csak alkalmazás – „számítógépes kémia” –, s nem a szó eredeti értelmében vett elméleti kutatás. Ezzel szemben, Kállay Mihály munkája végre igazi, új elméleti kutatás, módszerfejlesztés. Miközben már azt gondolhattuk, hogy a létező módszereket továbbfejleszteni alig-alig lehet, eredményei – túlzás nélkül állítható – forradalmasították éppen a legmagasabb szintet képviselő, tehát legpontosabb módszerek, a *coupled cluster* (CC) módszercsoport használhatóságát.

A Szerző már a bevezető mondatokban világosan megfogalmazza a CC-módszerek fejlesztésének feladatait. Az elmélet ugyan már a gyakorlatban is egyre inkább terjed, széleskörű alkalmazását két alapvető akadály mégis nehezíti: a magasabb közelítések szintjén a formalizmus annyira bonyolulttá válik, hogy implementálása (a konkrét algoritmus elkészítése) hagyományos módszerekkel szinte lehetetlen. Másrészt, a feladat méretével a számítógép-ido, illetve a tárolókapacitási szükséglet igen gyorsan nő, mind az elektronok száma, mind a bázisfüggvények számának magas hatványai szerint. Kállay munkássága mindkét témára kiterjed, mindkettőben nemzetközileg is kiemelkedő eredményekkel.

Az értekezés terjedelme mintegy 130 oldal, melyet 30 oldalnyi, 550(!) hivatkozást tartalmazó irodalomjegyzék egészít ki. Ez utóbbi is külön érték, a modern kvantumkémia legfontosabb részterületének, az elektronkorrelációs módszereknek szinte monografikus áttekintését adja.

Eredményeit hét fejezetben tárgyalja. E témák a CC–elmélet és rokon módszereinek gyakorlatilag minden fontos területét átfogják. A dolgozat tíz publikáción alapul, melyeknek mindegyike a fizikai kémia talán legrangosabb folyóiratában, a *Journal of Chemical Physics*–ben jelentek meg. Megjegyzem: az anyag színvonalára jellemző, hogy Kállay eddig legtöbbet idézett cikke (*JCP*, 2001) nem is szerepel ezek között.

A formulák–levezetések részleteinek követése messze meghaladja koncentráció-képességet, de ezeket a szakirodalom (s a számítási eredmények) szerencsére már mind validálták. Ezért a következőkben csak arra törekszem, hogy az eredmények jelentőségét, használhatóságát szubjektív véleményként, recenziószerűen értékeljem.

Az **első fejezet** ismerteti a Szerző által kidolgozott módszer alapjait. Ha jól értem, az „automatizált programozási technika” lényege a következő: a diagram-technikák, ahogy azt eredetileg Feynman javasolta, arra szolgálnak, hogy az adott elmélet egyenleteiben, képleteiben fellépő, sok-indexű tagok között egy „rajzbeli vázlattal”, tehát manuális technikával eligazodjunk; ez ugyan nagy segítség, de minden egyes problémára mindig újból elkészítendő – majd e vázlat alapján jöhet a számítógép-programozás. Kállay óriási felismerése az, hogy a diagramokat tulajdonképp digitálisan is lehet jellemezni, s ezáltal a számítógépben „leképezni”. A séma alapja a *string*, mint a spinpálya-indexek rendezett sorozata. Ezen *string*-alapú technikával végülis egy olyan módszerhez jut, mellyel a CC-egyenletek automatikusan – és tetszőleges gerjesztésig! – felépíthetők. Az eredmény jelentősége óriási: lehetővé vált a legmagasabb szintű kvantumkémiai módszerek – elvileg – tetszőleges finomítása, vagyis a pontosság – elvileg – tetszőleges javítása.

A **második fejezet** az eddigiek általánosítását tárgyalja arra az esetre, amikor egy determináns nem kielégítő nulladrendű közelítés, hanem eleve több referencia-determináns szükséges a rendszer leírásához (*multireferencia-coupled-cluster*, MRCC). A téma bonyolultságát mutatja, hogy máig sem létezik igazán megnyugtató MRCC-módszer. Kállay eloször is implementálja automatizált módszerét a *Mukherjee*-féle *state specific* MRCC-modellre. Majd, miután tesztszámítások azt mutatják, hogy nagyobb aktív terek esetében az SSMRCC-módszer teljesítménye nem kielégítő, az automatizáláson túl, magára az elméletre is módosítást javasol (*Mukherjee*-vel együttműködve). Még egy variánsként, a módszereket kiterjeszti lokalizált pályákkal dolgozó MCSCF-referenciára is.

A **harmadik fejezet** az analitikus energiaderiváltakkal foglalkozik. Ismeretes e terület magyar vonatkozása, miszerint *Pulay Péter* az első, még a legegyszerűbb, Hartree-Fock (tehát elektronkorrelációt nem tartalmazó) hullámfüggvényre megalkotott „grádiens módszer”-rel lett világhíru a hetvenes évek elején. Persze, ma már minden kvantumkémiai program részét képezik az analitikus deriváltak, legalább első-, de inkább második vagy még magasabb rendben is, és az elektronkorrelációt különböző szinten kezelő hullámfüggvényekre is kidolgozva. Az első deriváltak a molekulageometriák meghatározását teszik lehetővé, a magasabb deriváltak egyrészt a molekularezgések, de ezen túlmenően például az NMR-eltolódások számításához nélkülözhetetlenek. Kállay most az automatizálási technikáját alkalmazva (részben a *Gauss-Stanton-Szalay* hármassal együttműködve) tetszőlegesen magas gerjesztések figyelembevételére is alkalmas CC- (és egyben CI)-deriváltprogramot készített,

egészen a harmadik deriváltakig bezáróan. A program egyben MRCC– vagy MRCI–módszert is kezelni tud. Ezzel könnyebbé, hatékonyabbá vált az imént említett tulajdonságok számítása magas korrelációs szinten.

A kvantumkémia számára külön kihívás az elektrongerjesztett állapotok meghatározása, amivel a **negyedik fejezet** foglalkozik. Bár e területen rengeteg fejlesztés folyik, Kállay itt is fontos lépéseket tett: programja, összekapcsolva az ACES2 (később CFOUR), ill. a Columbus csomaggal, elvben tetszőlegesen magasan gerjesztett determinánsokat figyelembe véve képes gerjesztési energiákat, ill. az UV–spektrumbeli intenzitásokat meghatározó átmeneti momentumokat számolni a Linear Response (LR)–elmélet keretében, multireferencián alapuló CC és CI hullámfüggvényre is. A bemutatott példában egészen 6-szoros determináns–gerjesztésig végzett számítást.

A CC–módszereken belül egy általános törekvés, hogy a magasabb rendű hozzájárulásokat perturbatív módszerekkel közelítsék, ez az **ötödik fejezet** tárgya. Megvizsgálta a népszerűbb perturbatív módszerek általánosításának lehetőségeit, s ennek eredményeképp megad egy olyan eljárást, mellyel tetszőleges CC-energiákhoz levezethetők a perturbációs korrekciók. Kihasználva itt is az automatizációs technikát, több új metodikára tett javaslatot. Kiemeli és számítási tesztekkel igazolja, hogy különös figyelmet érdemel a négyszeres gerjesztések perturbatív közelítése.

A perturbációs módszereken túl, a CC-elmélet skalázódási problémájának általános kérdéseivel foglalkozik a **6. fejezet**. Az elektronkorreláció kezelésének egyszerűsítésében jól ismert két kulcstényező a természetes pályák (*natural orbitals*, NO) fogalmának felhasználása, illetve a korreláció lokalizációs közelítése lokalizált pályák (*localized orbitals*, LO) alapján. Kállay a CIM (*cluster in molecule*)– és a PNO (*pair natural orbitals*)–módszer gondolatainak felhasználásával javasol egy CC–módszert, melyet LNO–CIM -nek nevez. Tesztszámítások bemutatása után, általános megállapításként azt emeli ki, hogy a CIM–modell lehetővé teszi egy molekula különböző részeinek különböző szintű kezelését. Ezt a gondolatot persze jól ismerjük a kvantumkémia kisebb pontosságú módszereiből, akár a QM/MM-ből. Úgy gondolom, jelen esetben azonban nehéz lenne a tesztelés, mert nagyobb molekulákra lehetetlen a megfelelő teljes (egységesen magasabb szintű) számítás elvégzése.

Végül, mintha az eddig bemutatottak még nem lennének elegendőek, egy rövid **7. fejezetben** a relativisztikus-korrelációs módszerekre tér ki. A beprogramozott kód alapján tesztekben vizsgálja a különböző rendű elektronkorrelációs tagok érzékenységet a relativisztikus hatásokra. Imponáló egy, a dolgozatban csak megemlített eredménye: az egyik legpontosabb

atomóra alapjául szolgáló Al^+ -ion két elektronállapotának polarizálhatóságát a kísérletit(!) többszörösen meghaladó pontossággal számították ki.

Mindegyik fejezetben találunk alkalmazásokat. Végigvonul ezekben a H_2O -molekula és az NH_2 -gyök példája. Ez hasznos, így egységesen tudjuk megítélni a különböző módszerekkel, különböző tulajdonságokra elért pontosságot (geometria, dipólusmomentum, rezgési frekvenciák, NMR-ármékolási tényezők, elektrongerjesztési energiák). A perturbatív módszerekkel már valamivel nagyobb rendszerek is elérhetőek, így volt lehetséges a HEAT-adatbázis 29 molekulájára végzett, imponáló energiaszámítás-sorozat, amely már statisztika készítését tette lehetővé. A „lokális” CC-módszerek skálázódását az alkánok sorozatán vizsgálta, egészen 20-as szénatomszámig, és CCSDT(Q) szintig, ami számítástechnikailag is a csúcsteljesítmények közé számítható. Ezzel kapcsolatban megjegyzem, hogy sajnos a dolgozatba már nem került be, de van egy igazi, társziszterekkel elért csúcsteljesítmény is, a benzol képzodéshojének elméleti meghatározása. Ebben a rezgési frekvenciák CCSD(T) szinten és *quadruple-zeta* bázissal végzett számítása – mindenféle technikai fogásokkal is – egy teljes év gépidót igényelt.

A fentiek után nem lehet meglepo, hogy igazán kritizálható momentumot nem találtam az értekezésben, s a következő néhány megjegyzés akár „szorszállhasogatásnak” is tekinthető.

1. Amikor a különböző elektronkorrelációs szinteken végzett számítások konvergenciáját vizsgálja (ld. különösen a 2-5. fejezetet), a referencia természetesen a *full CI* (FCI). FCI persze nem könnyen érhető el technikailag, ezért érthető, hogy a cc-pVDZ bázison nemigen tud túllépni. Mégis, érdekes lett volna látni – valamilyen egész kis modellrendszeren, pl. néhány H- és/vagy Be-atom együttese –, hogy a bázistól mennyire függ a korrelációs módszereken megfigyelt trend.

2. A 6. fejezetben, a lokalizálással kapcsolatban megemlíti, hogy „jelenleg erre a Boys-féle lokalizációs eljárást alkalmazzuk”. Magam azt tudom ezzel kapcsolatban, hogy pl. Pulay *Pipek*-lokalizációt használ a rutin, kanonikus MP2-számítás elokészítéseképp, hatékonyságra hivatkozva. Vajon lehet-e a jelen összefüggésben jelentősége a lokalizációs módszer megválasztásának?

3. Végül három apró formai hiányosság:

3a. Azon általánosabban használt jelöléseket, melyeket nem definiált, a kvantumkémikusok jól ismerik, de „elegáns” lett volna az összes jelölést egy külön oldalon felsorolva definiálni.

3b. Ábrákon, táblázatokban több helyen nem specifikálta a használt bázist. Ez a szövegben ugyan mindig megtalálható, de praktikus az olvasó számára, ha egy táblázat vagy ábra önmagában is teljes.

3c. Több grafikonon ábrázol energia-különbségeket a referencia FCI-értékhez képest. Valóban a relatív értékekben van a fontos információ, de a teljesség (és reprodukálhatóság) kedvéért meg kellene adni a FCI abszolút értékét is.

A dolgozat szerkesztése, kiállítása példás; külön öröm a kifogástalan magyar nyelv! Egyetlen “vesszoparipámként” említem az egybeírás-különírás kérdését, mert ez manapság nyelvészeinkre váró, megoldatlan feladat a szaknyelvben. Az angol szakirodalom símán képez három, akár négy névszóból összetételt – mert ezeket egyszerűen egymás mellé teszi, kötojelezés nélkül. Az utóbbi a magyarban sokszor kötelező lenne, de nehézkes. Mindenesetre, az értekezésben a módszerek nevei, például CC–módszer, CI–módszer stb. szerintem kötőjellel írandók.

Kállay alig több mint egy évtizedes munkássága olyan kiemelkedő eredményeket hozott, hogy néhány év alatt, már egészen fiatalon a modern kvantumkémia vezető alakjai közé került. Értekezését ehhez illo színvonalon írta meg. A muvet és téziseit elfogadom, s javaslom a nyilvános vita kituzését és az „MTA doktora” cím odaítélését.

Budapest, 2013. április 18.

Fogarasi Géza
professor emeritus
a kémiai tudományok doktora