

Bírálat

Kállay Mihály: Automatizált módszerek a kvantumkémiaiában MTA doktori értekezésről

A doktori disszertáció a kvantumkémia egyik (talán) legnagyobb kihívását, nevezetesen a kémiai pontosság elérését akadályozó korlátok leküzdését tűzi ki legfontosabb céljául. A disszertáció két fő irányt mutat be: új módszerek megalkotása és implementálása, valamint a már meglévő ismert módszerek számítási hatékonyságának fejlesztése. A dolgozat alapjául szolgáló publikációk fogadtatása, idézettsége megkönnyítette a bíráló dolgát. Bírálatunkban a dolgozat elemzése után a tézispontokat, majd az ehhez kapcsolódó kérdéseket és kommentárokat kívánjuk megadni.

A dolgozat az előszón kívül 8 fejezetre tagozódik, amely ábrákkal együtt mintegy 130 oldal terjedelmű. Arányos, jól szerkesztett, és kiválóan felépített egységekből áll, amelyek szorosan kapcsolódnak egymáshoz. Az előszó néhány sorban pontosan megadja a dolgozat felépítési elvét, amely eltér a kutatás időrendiségétől, és inkább logikai sorrendbe rendezi a tárgyalt témaköröket. Ezt a szerkesztőelvet, mint bíráló nagyon szerencsésnek tartom, különösen annak fényében, hogy a dolgozat logikai menete rendkívül feszes, jól követhető, esetenként az egyes részek megfogalmazása kifejezett élvezetet jelent az olvasónak.

Az egyes fejezetekben a szerző a problémafelvetés után tömören összefoglalja a megoldás elméleti részét, majd az elmélet implementációja után alkalmazások segítségével demonstrálja, hogy az elért vagy elérhető eredmények igazolják a bemutatott fejlesztések hatását.

Az első fejezetben a coupled-cluster módszerek kezelésére fejlesztetett formalizmust és az ezen alapuló automatizált programozási technikát át mutatja be, ez az új eljárást alkalmazza a későbbi fejezetekben bemutatott fejlesztések esetében. Az MBPT (soktest-perturbáció) alapú CC formalizmust és a stringalapú CI technikák kombinációjából kialakított formalizmus újszerű. A kifejlesztett eljárások széles körben terjedtek el, több programcsomagba is beépítették őket, így lehetővé téve a Schrödinger-egyenlet pontosabb megoldását. A fejezetben ezt az automatizált programozási technikát általánosítja a szerző az aktív terekre épülő korrelációs módszerekre.

A második fejezetben multireferencia CC módszerek fejlesztését és a kidolgozott programozási technika implementációját mutatja be. Fontos része az eredmények és módszerek értékelésének a szigorú kritikai elv követése. A fejlesztett eljárást teszteli, és megmutatja, hogy a nagyobb aktív terek esetén a SSMRCC módszer teljesítménye nem kielégítő, és konvergenciaproblémák nehezítik a számításokat. Ennek figyelembevételével módosítja az SSMRCC módszereket. A módosítás eredményeként a skálázódás sokkal jobb lett, mint az eredeti eljárásnál. Az SRMRCC módszerek három- és négyszeres gerjesztésekkel kiegészítve pedig – a 2.5 és 2.6 ábra tanulsága szerint – a módszer pontossága is eléri a kívánt szintet. A második fejezet ábrái valószínűleg színes jelöléseket alkalmaztak, és sok esetben a fekete-fehér nyomtatásban nagyon rosszul láthatóak (pl. 2.2 ábra: MRCISD és MRAQCC; 2.5 ábra: MRAQCC vagy MRCISD). Talán ez az egyetlen kritikai megjegyzésem a dolgozat küllemével és szerkesztésével kapcsolatban.

A harmadik fejezetben analitikus első, második és harmadik deriváltak számítására dolgoz ki módszert és algoritmust, ennek segítségével tetszőlegesen magas gerjesztéseket kezelő módszerek esetén is előállíthatóak a megfelelő deriváltak. Az analitikus deriváltak származtatásánál alkalmazott megoldás – a problémát egy feltételes szélsőérték-problémára vezeti vissza – nagyon elegáns. Az alkalmazott algoritmus leírása tetszetős és jól követhető, és kiválóan mutatja az általános programozási elv (1. fejezetben bemutatott) felhasználhatóságát.

A negyedik fejezet bemutatja, hogyan alkalmazható az általánosított programozási technika a gerjesztési energiák, az alap- és a gerjesztett állapotok közötti átmeneti momentumok számítására tetszőleges gerjesztéseket kezelő módszerekre és FCI-re is. A tesztek eredményeként megállapítja, mely esetekben érdemes a háromszoros vagy magasabb gerjesztéseket használó SR CC módszereket alkalmazni, szemben a multireferenciás módszerekkel. Ezen megállapítás nagyon sok esetben elősegíti az igényeknek megfelelő elméleti modellválasztást.

Az ötödik fejezetben a perturbatív CC módszerek tárgyalásánál megmutatja, hogy a gerjesztési szint növelésével nő a perturbatív módszerek összetettsége, és jelentősen megnehezedik az implementációja is. A már korábban bemutatott általános programozási technika segítségével oldja meg a kitűzött feladatot.

A hatodik fejezetben a lokális CC és CIM módszereknél egy egyszerűbb eljárást vezet be, amely természetes pályákon alapul, és az újdonság bennük, hogy minden egyes betöltött

LMO-ra felépít egy lokális teret. A természetes pályák használatának előnye a magasabb rendű CC egyenletek alkalmazásánál jelenik meg, mivel a terek és alterek mérete minimalizálódik. A 6.1 ábra y tengelyéről hiányzik a felirat, és az összehasonlító 6.2 és 6.3 ábrákat a színek hiánya miatt itt is nagyon nehéz követni.

A hetedik fejezet a relativisztikus probléma kezelésére alkalmas kód kidolgozást mutatja be az általános automatizált technikák felhasználásával a magasabb rendű korrelációs módszerek esetén. Az implementáció bemutatása után a szénecsoport oxidjaihoz számított nemrelativisztikus és relativisztikus járulékokat adja meg. Nagyon érdekes alkalmazást mutat be, az Al^+ ion polarizálhatóságát, így az Al^+ atomóra pontossága is növelhetővé válik.

A dolgozatban 550 hivatkozást találunk, amely a szakterület pontos, részletes és áttekintő ismeretét mutatja. Az első 10 közlemény közvetlenül az értekezés alapját biztosítja, majd az azt követő 31 hivatkozás a szerzőnek a dolgozathoz kapcsolódó közleményeit sorolja fel. A dolgozatban minden rövidítés jelentését pontosan megadja (sajnos egyre hosszabbak) de a könnyebb olvashatóság kedvéért egy teljes rövidítésjegyzék is hasznos lett volna.

A dolgozatot magát vagy egy jelentős részét, akár kibővítve is, célszerű lenne könyv formájában is kiadni, ezzel az elméleti kémiai tudomány művelőinek és az elméleti kémia „felhasználóinak” is nagyon alapos, jól használható anyag kerülne a kezébe.

Tézispontok

A doktori értekezést – fejezeteinek megfelelően – 7 tézispont foglalja össze. Ezek a tézisek minden alkalommal pontosan megadják a hozzájárulást az adott szakterület fejlődéséhez. A tézisekben megfogalmazott eredmények két nagy csoportra bonthatóak:

- általános formalizmust fejleszt ki aktív terek leírására, amely hatékony és automatikus programozást tesz lehetővé (1. tézispont)
- e technikának a szisztematikus alkalmazása különböző CC és CI eljárásokra (2–7. tézispontok), melyek világosan bizonyítják az 1. tézispontban megfogalmazottak alkalmazhatóságát

Az 1. és 5 tézispontokat tartom a disszertáció szempontjából a legfontosabbaknak, bár a 3. tézispontban bemutatott analitikus deriváltak implementációja is igen fontos hozzájárulás a terület fejlődéséhez. A disszertáció eredményeiként előálló program szabadon hozzáférhető,

és több programcsomagból is automatikusan használhatóvá válik. A tézispontokban leírt eljárások tudományos újdonságok, amelyek közvetlenül is felhasználásra kerültek, és az elméleti kémiai közösség az eredmények és programok felhasználásával már a bírálólat elkészítése előtt elmondta pozitív véleményét, amit mint bíráló csak megerősíteni tudok.

A szabályzatnak megfelelően kijelentem, hogy a 7 tézispontban megfogalmazott eredményeket a jelölt új tudományos eredményeinek tekintem.

Kérdések

1. Nagyon gyakran használt kifejezés nemcsak a dolgozatban, hanem általában is, „egy elméleti modell teljesítménye”. Milyen kritériumok alapján adható meg egy elméleti modell teljesítménye?
2. Mekkora rendszerek és milyen költségekkel számíthatók a kémiai pontosságot meghaladóan? Lehetséges-e jósolni, hogy a disszertációban bemutatott módszer fejlesztések segítségével mekkora rendszerek lesznek megfelelő pontossággal számíthatók?
3. A második fejezetben a víz disszociációjánál a háromszoros gerjesztés (SSMRCCSDt) módszere nagyobb távolságok esetén jobban közelíti az FCI-t, mint a négyszeres gerjesztés. Egyedi jelenség ez, vagy általános tulajdonsága az SSMRCCSD eljárásnak? Mi lehet az oka ennek?
4. A harmadik fejezetben megjegyzi: „A rezgési frekvenciák általában monoton konvergálnak és felülről közelítik a FCI értéket.” A kérdés az általában kifejezésre vonatkozik, tud-e példát, ahol ez az általános elv nem érvényesül?
5. A HEAT adatbázis molekuláin elvégzett számítások során több módszer esetén nem vagy csak nagyon kis mértékű javulás érhető el a pontosságban. Megadja, hogy a számítások során mely módszerek milyen pontosságot érnek el. Az alkalmazhatóság tekintetében nagyon fontos lenne azt is látni, hogy az egyes számításokra fordítandó CPU-idő hogyan változik az elért (vagy elérhető) pontossággal. Kérem, ha lehetséges, mutassa meg a bemutatott modellek esetén a HEAT adatbázis számításához szükséges CPU-időket.
6. Mi a véleménye, a skálázódást javító (a számítások kiterjesztése nagyobb molekulákra) lokális módszerek alkalmazása során milyen módon becsülhető az előálló elméleti modell várható hibája?
7. Lehetséges-e a Gaussian eljárásokhoz használt kísérleti termokémiai adatoktól (képződéshő adatsoron) való eltéréssel tesztelni a lokális CC eljárásokat, és ennek alapján az alkalmazhatóság szempontjából fontos empirikus várható hibákat megadni?
8. A lokális CC módszerek segítségével felépíthető-e egy szisztematikus adatbázis különböző típusú kötések pontos kötésdisszociációs energiáira? Ha elegendő kötés disszociációs energiáját számítjuk, lehetséges-e, hogy egy konzisztens kép alakul ki a lokális módszerek által elérhető pontosságról?

9. A számítások egy része esetén nagyon érdekes lenne megtudni, hogy a lokális módszerek hogyan teljesítenek folyadékfázisban. Végzett-e erre vonatkozóan számításokat, vagy esetleg az irodalomból áll-e rendelkezésére ilyen irányú információ?
10. Az automatizált eljárások programozása során mennyire sikerült megvalósítani a többszálú algoritmusokat? Másként: mennyire jól párhuzamosíthatóak a kifejlesztett eljárások?
11. Alkalmazhatók-e az algoritmusok grafikus kártyán történő gyors és „olcsó” számításokra?
12. A dolgozatban felmerült számítások I/O igénye sokszor igen nagy. Jelenleg ez az egyik szűk keresztmetszete az elméleti számításoknak. Lát-e lehetőséget a bemutatott módszereknél ezen igény csökkentésére?

Összefoglalás

A doktori értekezés első pillantásra talán kevés dolgozatra épül, ám ezek a dolgozatok valójában egy nagy ívű elméleti munka eredményeit publikálják. Mivel a módszerfejlesztés része az automatizált programozási technika kifejlesztése, az elméleti eredmények szinte azonnal átkerültek a felhasználókhoz. Így az azóta megjelent közleményekben az eljárások részletes tesztjére is sor került, tehát bizton állíthatjuk, hogy a fejlesztések eredményei nagyon komoly hatást fejtettek ki és fognak kifejteni a jövőben is. Az elméleti kémiai szakterület igen jelentős eredményének tartom, hogy a jelöltnek munkásságával sikerült egy olyan általános programozási technikát kifejlesztteni, amelynek segítségével a jelenleg elérhető legmagasabb szintű elméleti modellek is elérhetővé válnak a tudományos közösség számára. A kifejlesztett közelítő eljárásokkal és azok robusztusságának növelésével a nagy pontosságú elméleti kémiai számítások jelentősen nagyobb rendszerekre is elérhetővé válik. Az analitikus deriváltak segítségével mind a geometriai optimalizáció, mind a molekuláris adatok számítását lehetővé teszi az elméleti kémia legmagasabb szintjein.

A szabályzatnak megfelelően hivatalosan nyilatkozom, a munka eredményeit elegendőnek tartom az MTA doktori cím megszerzéséhez, a nyilvános védelem kitűzését javaslom. Sikeres védelem esetén a fokozat megítélését a legmelegebben támogatom.

Szeged, 2013. május 17.

Viskolcz Béla
bíró