

Válasz Dr. Bakó Imre, az MTA doktora opponensi véleményében megfogalmazott kérdéseire

Köszönöm opponensemnek a dolgozat alapos áttekintését, a számos gondolatébresztő kérdést, megjegyzést. Ezekre az alábbiakban válaszolok.

Kérdés

1.a. Redukált rezolvens (5, 7 egyenlet) inverzéről a jelölt megmutatja, hogy a jelen formában nem helyesen van leírva. Számolás során a gyakorlatban melyik formulát használja?

Válasz

A PT képletek tömör megfogalmazásakor gyakran használatos redukált rezolvens precíz definíciója az 5. ill. 8. oldal lábjegyzetében található. Az ebben megjelenő operátor inverz modell-térhez tartozó komponense a balról ill. jobbról \hat{P} -vel való szorzás nyomán nem ad járulékot, a gyakorlatban nem foglalkozunk vele. A PT formulák kiértékelésekor a redukált rezolvens hatását a \hat{P} meghatározta komplementer tér vektorain számítjuk. E tekintetben a 8. oldal (17) képlete hívebben tükrözi a gyakorlatban alkalmazott eljárást, mint a lábjegyzetben adott formula.

Érdekes ugyanakkor megjegyezni, hogy egyik kifejezés sem jeleníti meg azt a tény, hogy az operátor inverzet nem feltétlenül állítjuk elő. Amennyiben a nulladrendű operátor ábrázolása a választott bázison nem diagonális, a megfelelő rendű koefficiensre lineáris egyenletrendszert szokás megoldani, lényegében az inverz hatását egy kiszemelt, komplementer-térbeli vektoron számítjuk csupán.

Kérdés

1.b. Milyen effektus okozza, hogy az $f(\varepsilon)$ bracketing függvény közrefogó tulajdonságát csak modell rendszerekre lehetett biztosítani?

Válasz

Megfelelő felső korlátnál kiértékelve a bracketing függvény alsó korlátot szolgáltat, de ez nem feltétlenül igaz, ha a függvényt közelítő módon számítjuk. Részletesebben a 3. fejezet bevezetésében írtam arról, hogy mi jelenti a nehézséget. A Hamilton-operátor perturbációs partícióját bevezetve kapható a függvény 74. oldalon írt alakja, ami számos olyan stúdium kiindulópontját adja, melyek ún. belső projekcióval[1] közelítik a \hat{t} -vel jelölt operátort. Ez a technika megőrzi az alsó korlát jelleget, amennyiben a \hat{t} pozitív. Megfelelő \mathcal{E} választás mellett \hat{W} pozitivitása biztosítja \hat{t} pozitivitását, és ez az a tulajdonság, amit modell rendszereken viszonylag egyszerűen el lehet érni. Ezen az alapon került számításra alsó becslés az egydimenziós, dupla minimumú potenciálgödörben mozgó részecske[2] vagy a kvartikus anharmonikus oszcillátor[3] energiaszintjeihez

Érdekes megjegyezni, hogy ha a pozitív definit tulajdonság mellett \hat{W}^{-1} várható értéke egyszerűen számolható, akkor például az

$$E^{(0)} + \langle \Phi^{(0)} | \hat{W}^{-1} | \Phi^{(0)} \rangle^{-1}$$

formula egy egyszerű alsó becslését adja a bracketing függvénynek, következésképp az egzakt energiának. Ilyen alapon például Bazley számolt alsó közelítést a He atomra, $\hat{W} = 1/r_{12}$ választással[4].

Kérdés

1.c. Milyen gyakorlati alkalmazás esetén van szükségünk több célfüggvényre (1.2 fejezet)?

Válasz

Ez a kérdés Nagy Ágnes bírálatának első kérdéséhez kapcsolódik. Több célfüggvény jellemzően akkor kerül kitűzésre, amikor több állapot kiegyensúlyozott közelítése a cél, például gerjesztési energiák számítása a feladat. Nulladrendben degenerált állapot perturbációs korrekciója is az 1.2. fejezetben írt megfontolás segítségével számítható, ilyenkor a $\hat{H}^{(0)}$ szintjén degenerált függvényeket gyűjtjük a modell-térbe. A dolgozatban 32 szám alatt idézett referencia, ami az elmélet kiindulópontjának tekinthető, degenerált nulladrendű függvények esetével foglalkozik. Az általánosított Bloch formalizmus akkor is alkalmazható, amikor szigorú degeneráció nem lép fel nulladrendben, de kvázi-degenerált az eset. Ilyenkor elképzelhető, hogy nem is célunk több gyök meghatározása egy eljárásán belül, csupán a kiszemelttel nulladrendben közel elfajult szintek zavaró hatását szűrjük ki a többdimenziós modell-tér alkalmazásával.

Kérdés

1.d. Milyen esetben degenerált sajátfüggvénye $E^{(0)}$ a $H^{(0)}$ -nak (12. oldal)?

Válasz

Ha nem szimmetria indukált a degeneráció, akkor véletlen degenerációról beszélünk. A nulladrendű Hamilton-operátor esetében a helyzet annyiban speciális, hogy az operátor megválasztása nem feltétlenül adódik kézenfekvő módon a vizsgált probléma természetéből. Előfordul, hogy a perturbációs partíció meghatározásában rejlő szabadság kiaknázása a közelítés fontos eleme. Ilyen esetben a nulladrendű szintek degenerációja ill. annak elkerülése a módszerfejlesztés részeként jelenik meg. A dolgozatban említett saját vizsgálatainkra ez az utóbbi állítás vonatkozik. Mi magunk kerültük a célállapot szigorú degenerációját nulladrendben. Érdeemes ugyanakkor megemlíteni, hogy az 1990-es évek második felében Freed javasolt olyan perturbációs partíciót korrelációs energia számítására, amelyben a vegyérték molekulapályák energiáját degeneráltnak tekinti (forced degeneracy partitioning)[5] és a PT korrekciók számítására az előző kérdésben felmerült, általánosított Bloch-formalizmust használja.

Kérdés

1.e. Milyen esetben nincs Coulomb kölcsönhatás AB rendszer esetén? (15. oldal)

Válasz

Az izolált alrendszerek esete jellemzően a méretkonzisztencia Pople szerinti megfogalmazásában[6] kerül elő. Olyan képlet szintű analízis során, amilyenre a dolgozat 15. oldala utal, a szituáció gondolati konstrukciónak tekintendő, eszerint a Hamilton operátor nem tartalmaz az A és B rendszer közötti kölcsönhatást leíró tagot.

A méretkonzisztencia tulajdonság numerikus tesztelésekor az A és B alrendszerek egymástól távol helyezésével érjük el, hogy a kölcsönhatás számszerű értéke numerikus küszöb alatti legyen. Itt érdemes megjegyezni, hogy az atommagok és elektronok között fellépő Coulomb kölcsönhatás igen lassan, a távolság reciprokéval arányosan cseng le. Semleges alrendszerek távolításakor a Coulomb kölcsönhatás ennél gyorsabban eltűnik, mivel a teljes pozitív járulék nagyrészt kompenzálja a teljes negatív járulékot. Az apoláris alrendszerek között

fennmaradó, leghosszabb hatótávolságú komponens, a diszperzió lecsengése a távolság hatodik hatványának reciprokával arányos.

Kérdés

1.f. Honnan származik az a numerikus tapasztalat, hogy másodrendig pontos EN energia alulról becsli az FCI energia értéket adott bázisban ?

Válasz

Saját és irodalmi tapasztalatok is vannak ezen a téren. Jellemzően olyan kis rendszerekre vonatkoznak ezek a stúdiumok, ahol a FCI érték számítható volt. Példaként adok meg egy-egy ilyen eredményt közlő publikációt az egydetermináns alapú[7] és multireferencia alapú[8] formalizmus keretei között. A dolgozatban a 4., 5. és 8. ábrák szolgálnak erre példát, az MCPT különböző változataiban.

Kérdés

1.g. Mekkora egy determináns súlya amikor összemérhető a HF determinánssal ? (27. oldal)

Válasz

Erre nehéz egyértelmű választ adni. A kérdés végeredményben a sztatikus és dinamikus korreláció kvantifikálását feszegeti. Ezek hasznos, de nem szigorúan definiált mennyiségek. Az utóbbi években több olyan javaslat is született a sztatikus és dinamikus korreláció kvantifikálására, amely a molekulapályák szintjén igyekszik megragadni a fogalmat.

A determinánsok súlyában gondolkodva, Lee és Taylor[9] kritikák mellett idézi, hogy a Configuration Interaction Singles and Doubles (CISD) módszerben 0.95-nél kisebb abszolút értékű principális koefficiens esetét szokás a sztatikus korreláció jelenlétéhez rendelni. Bofill és Pulay két elektront, két pályát (jelölje ezeket i és a) tartalmazó modellen azt mutatja meg[10], hogy a kétdimenziós CID problémában az $|a\bar{a}\rangle$ -val jelölhető, kétszeresen gerjesztett determináns koefficiensének 0.23 vagy annál nagyobb abszolút értéke köthető az ún. triplet instabilitáshoz. Pulay ez utóbbi alapon, az Unrestricted Hartree–Fock Natural Orbitals (UNO) betöltését tekintve választ aktív teret. Egy geminál pályáit akkor tekinti aktívnek, amennyiben ennek betöltési számai 1.98 vagy annál kisebb ill. 0.02 vagy annál nagyobb értékűek[11]. A dolgozat 123. oldalán található (220) kifejezés segítségével

$$r_\mu = |\sin^2(\alpha_\mu)/\cos^2(\alpha_\mu)|$$

alakban fejezhető ki az $|a\bar{a}\rangle$ gerjesztett és az $|i\bar{i}\rangle$ principális determináns koefficiensének aránya az UHF hullámfüggvény naturális pályákon írt alakjában. Az α_μ értékét a $2\cos^2(\alpha_\mu) = 1.98$ Pulay-küszöb alapján meghatározva $r_\mu = 10^{-2}$ adódik, az $|a\bar{a}\rangle$ determináns koefficienséé kisebb az UHF hullámfüggvényben, mint a CID problémában. Ez összhangban van azzal, amit a dolgozat 138. oldalán szereplő 12. táblázatában gyűjtött γ szögek tükröznek az UHF és az USLG összehasonlításában, t.i. az utóbbihoz tartozó értékek nagyobbak.

Fontos megjegyezni, hogy a numerikus küszöbök rugalmassággal kezelendők. Látható, hogy egyazon rendszert tekintve más érték adódhat attól függően, hogy melyik hullámfüggvényhez kötjük a kritériumot. A hullámfüggvényt rögzítve pedig tapasztalhatunk rendszerfüggést. Tóth és Pulay legutóbbi munkájában például 1.925 és 0.075 UNO betöltési szám javaslat szerepel nagyobb molekulák esetére alkalmas aktív pálya szelekcióra[12].

Kérdés

2.a. Található-e valamilyen fizikai rejtett összefüggés a 215 hivatkozásban Mayer István levezett ortonormált rendszerre kapott és a Gram-Schmidt majd Löwdin lépés után kapott eredmények között? (41 oldal)

Válasz

Nem tudok ilyenről. A két levezetésre két eltérő matematikai megközelítésként tekintünk, amelyek azonos eredményre vezetnek.

Ebben a tárgyban Mayer Istvánnal személyes diszkusszióban picit továbbléptünk a publikált eredményeknél. Az derült ki, hogy az általa adott levezetés két unitér mátrixot is meghatároz egy adott, multikonfigurációs vektor koefficiensei alapján. Ezek közül az egyikről tudtuk megmutatni, hogy egy Gram-Schmidt majd Löwdin lépéssel végrehajtott ortogonalizációnak felel meg. A másik mátrixra nem sikerült alternatív eljárást megfogalmaznunk.

Kérdés

2.b. A 99. egyenletben mi a kizáró tényező, hogy E_k és E_{ref} egyenlő legyen?

Válasz

A dolgozatban nem tértem ki részletesen a gerjesztett állapotokhoz rendelt E_K nulladrendű energiák meghatározásának módjára az MCPT-ben. Röviden azt lehet mondani, hogy az E_K értékek meghatározásakor célzottan kerüljük az alapállapottal való degenerációt, ahogy az 1.d. pontban is említettem.

Kérdés

2.c. Mi történik a méretkonzisztencia elemzéssel akkor, ha olyan molekulapályából indulunk ki amelyek nem egy molekulára lokalizáltak (46. oldal)?

Válasz

A méretkonzisztencia vizsgálata során a két alrendszer tekintetében delokalizált molekulapályákat lehetőség szerint kerüljük. Ez nem jelent külön megszorítást akkor, ha a vizsgált módszer invariáns a pályák lokalizációs transzformációjára. A lokalizált pályákon történő vizsgálat ugyanakkor egyszerűsíti gondolatmenetet.

Ha a módszer nem pályainvariáns, de lokalizált pályák mellett megmutatható a méretkonzisztencia tulajdonság, akkor ez külön feltételt jelent. Ez a helyzet például a 2.2.1. fejezetben írt analízis esetében. Az uMCPT módszer másodrendjének méretkonzisztencia tulajdonsága két feltétel mellett teljesül. Ebből az egyik a pályák alrendszerre lokalizált karaktere, a másik a gerjesztési energia (Δ_K) alrendszerhez rendelkezésére, ami pl. DK partícióban biztosított.

A pályák lokalizált ill. delokalizált karakterének hatását a Hartree–Fock (HF) alapú MP és EN partíciókkal kapott másodrendű energia méretkonzisztencia tulajdonságára, Malrieu vizsgálta részletesen a He dimer példáján[13].

Kérdés

2.d. Hogy látszik az 1. táblázatból az oszcillációs jelleg (61. oldal)?

Válasz

Az EN korrekciók előjele alternál, a másodrendű kontribúció (alapállapotra szükségszerűen) negatív, a harmadrendű kontribúció pozitív. A DK partíció esetén a másod- és harmadrendű

kontribúció is negatív. Érdekes megfigyelni, hogy ez a rendszer épp ellenpélda a korábban említett, jellemző EN partíciós tulajdonságra. T.i. itt az EN másodrendű energia nagyobb a FCI értékénél.

Kérdés

2.e. Mi alapján feltételezi a jelölt hogy a bázisméretfüggés a referenciamódszereknél és a saját eredményeinél hasonló?

Válasz

Azt remélem, hogy ilyen feltételezésre nem utaltam szövegszerűen. A vizsgált módszerek teljesítőképességének a bázis méretével való változása külön stúdium tárgyát kellene képezze. Erre az általunk végzett, kis bázisban történt számításokból nehéz következtetni. A feladat nem könnyű, saját módszerünk hatékony implementációja jelenti a legnagyobb gátat, erre Legeza Örsnek adott egyik válaszban tértem ki részletesebben. Szert kell tenni emellett a sajátunknál pontosabb elméleti módszer szintén hatékony implementációjára, amely viszonyítási alapul szolgálhat.

Kérdés

2.f. Az 1. táblázat esetében mi értelme van az optimált partíció esetén PT3 bemutatásának, amelynek definíció szerint nullának kell lennie?

Válasz

Semmi több, minthogy szemet szúrjon. Az olyan olvasónak, aki a szövegbe merülés nélkül a táblázatos adatokra koncentrál, feltűnhet az összes jegyre egyező két szám. Magyarázat keresése végett végül mégis a szöveghez fordulhat.

Kérdés

2.g. Általánosságban az EN és DK partíciók energiái milyen módon viszonyulnak a referencia energiákhoz (molekulaenergiák, potenciális energia görbék), és rendelhetünk e ehhez valamiféle fizikai okot?

Válasz

A másodrendben megjelenő EN energianevezők jellemzően kisebb abszolút értékűek, a másodrendű korrekció abszolút értéke így nagyobb EN partícióban, DK-val összevetve. Murray és Davidson a HF alapú elméletben vizsgálta és értelmezte[7] a jelenséget, melyben az energianevezők eltérését adó Coulomb integrálok járulékának előjele kap döntő szerepet.

A képet Angeli és Malrieu munkája árnyalja tovább, akik kimutatják, hogy sok zárt héjjal rendelkező rendszerre (pl. Xe atom) a belső héjakról történő kétszeres gerjesztéseknél a Coulomb integrálok járulékának előjele megfordulhat[14]. Saját vizsgálatainkban nem szerepeltek sok zárt héjjal rendelkező rendszerek, így ez nem okozott a hagyományostól eltérő tapasztalatot.

Kérdés

3.a. Mi a jelentősége a $\langle H \rangle$ mennyiség bevezetésének?

Válasz

A 71. oldalon ezt a jelölést a várható értékre a rövideg kedvéért vezettem be, mert sok helyütt megjelenik a következőkben. Különösebb jelentősége a jelölés bevezetésének nincs.

Maga a várható érték viszont fontos dolog, a referencia függvényt normálnak feltételezve, ez felső becslést ad az alapállapot energiára. Ha hibát szerelnénk számítani, ez jelenti az egyik sarokpontot.

Kérdés

3.b. Milyen esetben nem teljesül a 72. oldal közepén ismertetett feltétel?

Válasz

A Weinstein-korlát alsó becslés tulajdonságát biztosító

$$\langle \hat{H} \rangle \leq (E_0 + E_1) / 2$$

feltételről van szó. Ennek sérülése akkor lép fel, ha a referencia függvény nem kellően jó közelítése az alapállapotnak. Bevezetve a referencia függvény kifejtését az egzakt, normált állapotokon

$$\Phi = \sum_K C_K \Psi_K$$

szerint, a C_K koefficiensekre tehetünk kijelentést. Ha például csak C_0 és C_1 értéke különbözik nullától, $1/2 \leq C_0^2$ mellett teljesül a feltétel. Amennyiben $K \geq 2$ értékekre is van nullától különböző C_K , a C_0^2 biztosan nagyobb kell legyen, mint $1/2$, feltéve, hogy E_1 és E_2 nemdegenerált. Ennél határozottabb kijelentés a C_K -k és E_K -k ismeretében tehető.

Kérdés

3.c. Mi értelme van a 6.táblázatban az iterációs eljárás során kapott energiaértékeket megadni?

Válasz

Ezek azok az értékek (83. oldal, 6. táblázat, 2. oszlop), amelyek egy iterációs eljárásban közvetlenül adódnak. Ezek a számok az iterációs lépés nagyságának jelentik egyfajta mértékét, nem azt a hibát mérik, amit ebben a fejezetben számítani szeretnénk. Tájékozódás jelleggel kerültek feltüntetésre, a szöveg nem is elemzi ezt az oszlopot. Ha mégis akarnánk ezekről említést tenni, akkor az iterációs eljárás sikerességéről tehetünk kijelentést az adott lépésbeli várható értéknek a végponttól vett eltéréssel összevetve (7. oszlop). A 6. táblázatban például durván egy nagyságrenddel kisebb a 7. oszlopbeli szám a 2. oszlopbelinél, ami azt mutatja, hogy az energia javulása lépésről lépésre az érdemi nagyságrendben történik. Valamivel rosszabb képet mutat ebben a tekintetben is a 84. oldal 7. táblázata.

Kérdés

3.d. Miből adódhat, illetve hogyan jellemezhetnénk a hullámfüggvényben mutatkozó nagyfokú „hibát” (83. oldal)?

Válasz

Ez a kérdés lényegében megegyező Legeza Örs bírálatának egyik kérdésével. Szó szerinti ismétlés helyett ezúton utalok az ott adott válaszra.

Kérdés

3.e. A $6-31G^*$ bázis esetén mi értelme van az FCI eredményekhez való hasonlításnak?

Válasz

Általánosságban azt mondhatjuk, hogy ahol a FCI elérhető, ott ahhoz van értelme hasonlítani a közelítő módszerünk eredményét. Legeza Örs egyik kérdésére adott válaszban picit részletesebben írtam arról, hogy mihez érdemes mérni egy közelítő módszer hibáját.

Kérdés

3.f. Milyen fizikai relevanciája van $R = 3.789 \text{ \AA}$ OH kötéshossznál történő számolásnak (84. oldal)?

Válasz

Ezt a geometriát azért választottuk, hogy olyan teszt rendszert kapjunk, ahol a kiindulópontként használt multireferenciás függvény kvalitatíve sem helytálló. Nem kifejezetten a négyszeres egyensúlyi kötéstávolságon van a hangsúly, inkább azon, hogy az elektronszerkezet a disszociációs limeszhez hasonló. Ennek leírása a szinglet csatolt geminál alapú referencia függvénnyel problémás, ahogy ezt a 3.d pontban diszkutáltuk.

Kérdés

4.a. Milyen fizikai megfontolás van azon megállapítás mögött, hogy Grimme harmadrendű energia esetén egy konkrét képletet ad meg (175 egyenlet), míg a jelölnél ez az érték 0.

Válasz

A spin komponens skálázás paramétereit a Feenberg-kondícióból megállapítva a harmadrendű korrekció eltűnik. Ez összhangban van azzal a ténnyel, hogy a harmadrend nem tartalmazza újabb gerjesztések járulékait a másodrenddel összevetve.

Grimme ezzel szemben új skálaparamétert vezet be az MP3 korrekció hangolására. Érdekes ugyanakkor elolvasni Grimme meggondolását arról, hogy mi a várakozás p_3 optimális értékére, a p_S és p_T skálaparaméterek érvényben tartása mellett[15]. Az érvelés arról szól, hogy a skálázott másodrend magasabb rendű effektusokat hordoz, emiatt a harmadrendet várhatóan csillapítani kell. Ennél tovább lépve azt is megfogalmazza, hogy egy olyan hipotetikus folyamatban, amelyben a kétszeres gerjesztések amplitúdója folytonosan az egzakt értékbe megy, p_3 egyúttal nullához kell tartson.

Az mondható tehát, hogy a két megközelítés meglepően hasonló meggondolásokat tartalmaz, miközben a megközelítés jellege eltérő (numerikus illesztés, számos rendszert tartalmazó adathalmazon *versus* rendszerfüggő stacionaritási feltétel).

Kérdés

4.b. Miért nem alkalmazott a jelölt az energiaszámításoknál diffúz függvényeket (9. táblázat)?

Válasz

Nem merült fel ennek az igénye. Ha a bázist növeltem volna, feltehetőleg a polarizált quadruple- ζ irányban léptem volna inkább, mint a diffúz függvények felé, tekintve, hogy Grimme ilyen bázisban végezte saját paramétereinek optimalizálását. Látható azonban a 8. és 9.

táblázatokban, hogy a hidrogén molekula kivételével megálltam korreláció konzisztens triple- ζ kvalitásnál, minden bizonnyal számítási kapacitás limitből fakadóan.

Kérdés

4.c. Mekkora az MP3 járulék nagysága a „jól viselkedő” molekulák esetén?

Válasz

Az MP3 járulék jellemzően az MP2-vel egyforma előjelű és annak töredéke. Példaként lehet az A jelű csoportba sorolt rendszereket tekinteni He és Cremer munkájában[16], mely az MP sor felösszegzésének lehetőségeivel foglalkozik. Ezekre a rendszerekre az MP3 és MP2 járulék hányadosa 0.1-0.3 között mozog. A B jelű csoportba sorolt rendszerek ugyanebben a publikációban anomálisnak számítanak, a sor konvergenciájának mintázata szempontjából. Ezekre a rendszerekre is fennáll azonban, hogy az MP3 járulék kicsi az MP2-vel összevetve.

Kérdés

4.d. Milyen módon következik egyértelműen az O_3 esetében, hogy az MP sor konvergenciája rossz, az MP3 eltérés adatokból?

Válasz

Szigorú kijelentést itt is nehéz tenni, de kvalitatív megfontolás szóba jön, támaszkodhatunk például Malrieu érvelésére[14]. Ennek lényege, hogy a harmadrendű MP energia kifejezésében, amely két, a gerjesztett determinánsokra vonatkozó összegzést tartalmaz, jellemzően a diagonális tag a domináns. Amennyiben a harmadrendű járulék relatíve nagy, annak háttérében állhat a $W_{KK}/(E_K^{(0)} - E_0^{(0)})$ hányados nagy értéke, a dolgozat jelöléseivel írva. A PT képletek természetéből fakadóan a K determináns egyre magasabb rendű PT koefficiense egyre magasabb hatványon tartalmazza a $W_{KK}/(E_K^{(0)} - E_0^{(0)})$ hányadost. A koefficiens abszolút értékben egyre nagyobbra nő a PT rendjeiben, ha ez a hányados egynél nagyobb, ami divergenciát indukál.

Malrieu érvelése lényegében azon alapszik, hogy az RS-PT sor konvergenciája szempontjából a dolgozatban $\hat{W}\hat{R}$ -vel jelölt operátor normája döntő fontosságúnak tűnik. Malrieu analízise az operátor diagonális elemeire fókuszál. Az RS-PT sor konvergencia kritériumával foglalkozó, részletesebb vizsgálatok szerint[17, 18] a fentivel rokon mennyiség, a $\hat{W}\hat{G}^{(0)}$ operátor szorzat játszik kulcsszerepet, ahol $\hat{G}^{(0)}$ a redukálatlan, nulladrendű rezolvens, (c.f. 75. oldal, (146) képlet).

Kérdés

4.e. A 10-es táblázat esetén nem lett volna célszerűbb a $\Delta E_F - \Delta E_R$ értéket megadni?

Válasz

Különbségképzéskor felléphet hibakompensáció, a gátak különbségének képzésekor például egészen rossz gátmagassággal is kaphatnánk FCI kvalitású különbséget. A 10. táblázatban sorolt módszerekre kapott reakciógát különbség értékeket az alábbi táblázat tünteti fel. Bizonyos mértékű hibakompensáció felfedezhető, de a következtetések lényegében egyezők a dolgozat 96. oldalán, a gátakra tett megállapításokkal.

1. táblázat. Az odafele és a visszafele irányuló reakciógátak különbsége ($\Delta E_F - \Delta E_R$) a $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ folyamatra, mE_h egységben. A számítás részletei és a jelölések a dolgozat 97. oldal, 10. táblázatában írtakkal megegyezők.

	$\Delta E_F - \Delta E_R$
HF	13.37
MP2	33.70
MP3	26.94
SCS-MP2	32.28
SCS-MP3	30.58
S_T MP2	28.36
ST MP2	27.36
CAS(10,9)	25.83
uMCPT2 [†]	31.79
uMCPT3 [†]	30.90
S_T uMCPT2 [†]	29.87
S_T uMCPT3 [†]	30.70
S uMCPT2 [†]	30.49
S uMCPT3 [†]	30.57
S_TRU uMCPT2 [†]	30.40
STRU uMCPT2 [†]	30.32
FCI [†]	27.55

Kérdés

5.a. Lehet úgy általánosítani a 11. táblázatban leírtakat, hogy ha az érzékenységi paraméter nagyon nagy akkor a probléma nem a túl kicsi CAS koefficiensből származik?

Válasz

Óvatos volnék ilyen kijelentést tenni. Tapasztalataink szerint nehéz kvantifikálni azt a kijelentést, hogy a szinguláris érték kiugrása nagyon nagy. A kérdésben szereplő, 11. táblázatban a 106. oldal, 11. ábrájának alsó panelén mutatott érzékenységekhez tartozó adatok szerepelnek. Az E és B pont összevetésében valóban 10 nagyságrend különbség látható a c érzékenységében a 11. ábra alsó panelén. Ugyanakkor a felső panelen, az $E^{[2]}$ érzékenységében nagyságrendileg összemérhető az ugrás az E és B pontban. A vonatkozó publikációban két rendszert vizsgáltunk, e kettő tekintetében megegyező tapasztalat volt, hogy a c érzékenység tíz nagyságrendet is változhat miközben az $E^{[2]}$ érzékenység csak egyet-kettőt.

A kérdést a határozottabb effektust mutató c érzékenységre leszűkítve sem tűnik

kihámazhatóan közvetlen kapcsolat az érzékenységi mátrix jobb szinguláris vektora és a bemenő paraméternek számító CAS koefficiens vektor szerkezete között. A publikációban elemzett, de a dolgozatból kimaradt LiH molekula esetében ellenpéldát is találunk. Az 5.96 Å kötéshossznál számított c érzékenység kiugrása tíz nagyságrend a viszonylag közeli, 6.00 Å kötéshossznál számított értékkel összevetve, amit a fentiek értelmében nagynak vehetünk. A CAS koefficienset és a jobb szinguláris vektor elemeit az alábbi táblázat mutatja, 5.96 Å interatomos távolságnál. Látható, hogy a jobb szinguláris vektor legnagyobb komponense egy viszonylag kicsi, 10^{-3} nagyságrendű CAS koefficiens hordozó bázisfüggvényhez tartozik.

2. táblázat. A CAS(2,5) referencia függvény koefficiensei és a relaxált koefficiensek érzékenységi mátrixának jobb oldali szinguláris vektora a LiH molekula példáján, Dunning-féle DZP bázisban, MP partícióban, 5.96 Å kötéshossznál, pszeudokanonikus aktív pályákkal. A táblázat a 10^{-5} -nél nagyobb abszolút értékű CAS koefficiensre szorítkozik.

sorszám	CAS koeff.	jobb szing. vektor
1	0.09115	0.099
2	0.99382	0.043
3	0.00563	0.994
6	-0.06208	0.000
7	0.01104	0.000
10	-0.00120	0.000
13	-0.00076	0.000
15	-0.00076	0.000

Kérdés

5.b. Hogy befolyásolja ezen következtetéseket az alkalmazott bázis nem igazán flexibilis volta (DZ)?

Válasz

Az 5. fejezet tipikus példa olyan tanulmányra, ahol a viszonylag kis bázis nem jelent hátrányt, inkább előnyt. A munka célja a potenciális energia felületeken mutatkozó, néhány mE_h nagyságrendű, anomális rücskök hátterének felderítése volt. Ilyen feladathoz azt a legkisebb rendszert érdemes választani, ami még mutatja az effektust. A kis rendszer könnyebben áttekinthető, gyorsabban lefutnak a számítások, több mindent ki lehet próbálni.

A probléma gyökerének felderítése után látjuk, hogy nagyobb bázisban több lehetőség van redundancia fellépésére a gerjesztett függvények terében, így a jelenség súlyosbodhat. Ha nagyobb bázisban végeztük volna az elemzést, hosszabb ideig tartott volna a munka, de a konklúzió nem lett volna más.

Kérdés

5.c. A 12. táblázatban miért nem a korábban ismertett BeH₂ rendszer esetén történik meg az összehasonlítás? Itt megjegyezném, hogy itt az alkalmazott bázis lényegesen nagyobb.

Válasz

Nem tudom felidézni, hogy vizsgáltuk-e a BeH_2 rendszert a kanonikus ortogonalizációt alkalmazó eljárással. Eltelt némi idő az érzékenység analízisre vonatkozó munka és a redundancia szűrés kidolgozása között. Az utóbbiról beszámoló publikáció nem reflektál olyan közvetlenül az előzőre, hogy indokolt lett volna a korábbi teszt rendszerek átvétele egy az egyben. A doktori dolgozat koherenciáját növelte volna, ha a redundancia szűrést is a fejezet elején mutatott rendszeren illusztrálom, de pusztán emiatt nem kezdtem számításokba, hiszen a HF molekula sem rossz példa.

Kérdés

6.a. A geminálfüggvények vizsgálata esetén mi indokolja a 6-31G bázis használatát?*

Válasz

A geminál alapú hullámfüggvénnyel kapcsolatos 6. fejezet 6.3 alfejezetében alkalmaztunk 6-31G* bázist. A fejezet az Unrestricted Strictly Localized Geminal product, (USLG) alapú perturbációs sémával foglalkozik. A numerikus eredmények értékeléséhez szükségünk volt egy kellően jól dokumentált adatkészletre, a mienknél igényesebb elméleti módszerrel, mivel FCI értékek a vizsgált rendszerek viszonylag nagy mérete miatt (40 elektron) nem voltak elérhetőek. Több próbálkozás után kötöttünk ki a dolgozatban 324 számon idézett publikáció mellett, ami a saját kódunkkal is elérhető bázisban közöl adatokat – ez lett a 6-31G* – és a számításokat reprodukálható módon írja le. (Zárójelben jegyzem meg, hogy a para-dehidrobenzol triplet állapotánál itt sem sikerült a geometriát kétséget kizáróan azonosra állítani az összehasonlítás alapjául szolgáló számítással. A nyilvánvalóan elgépelte kötéshossz adatot a magtaszítás alapján korrigáltuk. Az eredmények konzisztens képet mutattak a három izomer vonatkozásában, ezért azzal a feltételezéssel éltünk, hogy ha van is eltérés a geometriában a 324 publikációval a para izomer triplet állapotában, ennek hatása az általunk vizsgált mennyiségeken elhanyagolható.)

A kérdés kapcsán érdekes megjegyezni, hogy a 6.3 fejezetben alkalmazott geminál referencia energiája és a geminál alapú korrelációs korrekció bázisfüggése várhatóan eltérő, hasonlóan a HF energia és a HF alapú korrelációs korrekció bázisfüggéséhez[19]. Az alkalmazott, 6-31G* bázis mindkét mennyiség tekintetében bővítést igényelne, a 12. táblázat adatait ugyanakkor ez várhatóan kevésbé érinti, mint a 13. táblázat USLGPT2, V1 és V2 számait.

Kérdés

6.b. Milyen új fizikai adatokra vonatkozó információkat nyerhetünk a geminálfüggvények használatával?

Válasz

Az a geminál hullámfüggvény, amellyel a dolgozat 6. fejezete foglalkozik, a sztatikus korreláció leírására alkalmas hatékony eszköznek tekinthető. Ebben a kijelentésben van bizonyos egyszerűsítés. Például a 6.2.1 fejezetben írtaknak megfelelően az erősen ortogonális geminál szorzat egy válfajára (t.i. a triplet geminálokat is megengedő Ansatz-ra) mondhatjuk, hogy tartalmazza azt, amit sztatikus korrelációnak gondolunk. Nem szabad megfelekedezni arról sem, hogy a geminál alterek dimenziójának növelésével (ami a legtöbb eljárás esetében a felhasználó szabadsága), alapvetően a hullámfüggvény dinamikus korreláció tartalma gazdagodik. A hatékonyságot sem írtuk körül pontosabban. Itt lehet gondolni a függvény

számításának költségére illetve a direkt szorzat szerkezetből adódó egyszerűsítési lehetőségekre a ráépülő korrelációs módszer keretén belül. A legfeljebb kétdimenziós altereket megengedő modell reziduális sűrűségmátrixainak (ún. kumulánsainak) egyszerű szerkezete tette lehetővé például, hogy olyan, geminál alapú coupled-cluster módszert fogalmazzunk meg, melynek számításigénye a rendszer méretével a HF alapú eljárással megegyezően skáláz[20].

Talán érdemes röviden szólni arról is, hogy a geminál kifejezés gyakran merül fel az explicit korreláció leírásának tárgykörében. A 6. fejezetben írt geminálok az ott előforduló kifejezésektől markánsan eltérnek, t.i. az előbbieket egyelektron pályákon vannak kifejtve, nem tartalmazzák explicit módon az interelektron koordinátát

Kérdés

Milyen új, a fizikai megértés szempontjából fontos jelenségre világított rá pályafutása alatt a perturbációelmélet tárgykörében tartozó fejlesztésekkel?

Válasz

Ezt, a bírálatban elsőként feltett kérdést a végére igazítottam. Talán így jobban elválnak a többi, jellegében inkább szakmai részletet érintő kérdéstől. Az összegzett stúdiumok célja alkalmanként eltérő, például módszerfejlesztés, összevetés rokon eljárásokkal, vagy egy jelenség értelmezése. A kérdés erre utóbbi aspektusra irányul. A dolgozat majd minden fejezetéhez lehet említeni olyan eredményt, ami elemző jellegű, a megértéshez szolgáltat adalékot. A kapcsolódó problémák nem feltétlenül jelentették az eredeti munka kiindulópontját, volt, hogy mellékszálként adódott ilyen jellegű vizsgálat. Az alábbiakban ilyen, elemző jellegű eredményeket említek röviden, a dolgozat fejezeteinek számozását követve.

2. A második fejezethez kapcsolódik az a – dolgozatban csak utalásszerűen megjelenő – munka, melyben megmutattuk, hogy a Mayer István által levezetett ortogonalizáció megfogalmazható egy Gram-Schmidt és egy Löwdin lépés egymásutánjaként.
4. Sikerült elméleti megalapozást adni az MP2 energiák javítására, empirikus módosításként bevezetett spin komponens skálázásra.
5. Felderítettük, hogy a gerjesztett vektorok redundanciájának helytelen kezelése húzódik az állapotspecifikus MR PT spinadaptált változatának intruder effektusra emlékeztető tulajdonsága mögött és javaslatot tettünk a módszer műtermék jelenségtől mentes változatára.
6. Kimutattuk, hogy a triplet geminálok hiánya intruder jellegű effektust indukálhat többszörös kovalens kötés szinglet csatolt geminálokra alapozó, perturbációszámítást alkalmazó leírásakor. A jelenség nem lép fel, amennyiben triplet geminálokat is megengedünk a referencia szintjén.

Budapest, 2021. november 2.



Szabados Ágnes

Hivatkozások

1. Löwdin, P.-O. *Phys. Rev.* 139. köt., A357–A372. (1965).
2. Bunge, C. F. & Bunge, A. *The Journal of Chemical Physics* 43. köt., S194–S198. (1965).
3. Čížek, J. & Vrscay, E. R. *Int. J. Quantum Chem.* 28. köt., 665–686. old. (1985).
4. Bazley, N. W. *Phys. Rev.* 120. köt., 144. old. (1960).
5. Chaudhuri, R. K., Finley, J. P. & Freed, K. F. *J. Chem. Phys.* 106. köt., 4067. old. (1997).
6. Pople, J., Binkley, J. & Seeger, R. *Int. J. Quantum Chem.* s10 köt., 1. old. (1976).
7. Murray, C. & Davidson, E. R.
International Journal of Quantum Chemistry 43. köt., 755–768. old. (1992).
8. Mitrushenkov, A. *J. Chem. Phys.* 105. köt., 10487. old. (1996).
9. Lee, T. J. & Taylor, P. R.
International Journal of Quantum Chemistry 36. köt., 199–207. old. (1989).
10. Bofill, J. M. & Pulay, P. *J. Chem. Phys.* 90. köt., 3637–3646. old. (1989).
11. Keller, S., Boguslawski, K., Janowski, T., Reiher, M. & Pulay, P.
The Journal of Chemical Physics 142. köt., 244104. old. (2015).
12. Tóth, Zs. & Pulay, P.
Journal of Chemical Theory and Computation 16. köt., 7328–7341. old. (2020).
13. Malrieu, J. & Spiegelmann, F. *Theor. Chim. Acta* 52. köt., 55. old. (1979).
14. Malrieu, J.-P. & Angeli, C. *Molecular Physics* 111. köt., 1092–1099. old. (2013).
15. Grimme, S. *J. Comput. Chem.* 24. köt., 1529. old. (2003).
16. He, Z. & Cremer, D. *Int. J. Quantum Chem.* 59. köt., 71. old. (1996).
17. Kato, T. *Prog. Theor. Phys.* 4. köt., 514–523. old. (1949).
18. Kato, T. *Prog. Theor. Phys.* 5. köt., 95–101. old. (1950).
19. Halkier, A., Helgaker, T., Jørgensen, P., Klopper, W. & Olsen, J.
Chemical Physics Letters 302. köt., 437–446. old. (1999).
20. Margócsy, Á. & Szabados, Á. *Journal of Chemical Theory and Computation* (2021).