

Bírálat

Szabados Ágnes: Perturbációszámítás alapú módszerek molekulák elektronszerkezetének leírására című MTA doktori értekezésről

Az elektronszerkezet hatékony számítása a modern kémia és anyagtudomány számára kiemelkedő fontosságú cél. Az elektronok közötti korreláció pontos kezelése alapvető és nagyon nehéz feladat. Az utóbbi évtizedek elméleti és numerikus módszereinek óriási fejlődésének köszönhetően ma már számos módszer áll rendelkezésünkre e nagy kihívást jelentő feladat vizsgálatához. Egy atomi vagy molekuláris rendszer elektron hullámfüggvényének közelítő megoldásához azonban mindegyik módszer esetén választanunk kell az elérhető pontosság és a szükséges számítási komplexitás között. Míg a Sűrűség Funkcionál Elmélet (DFT) és a Coupled Cluster (CC) módszer hatékonyan alkalmazhatók gyengén korrelált rendszerek (egyreferenciás problémák) esetében, úgy nagy kihívást jelent az erősen korrelált rendszerek megfelelő kezelése, mint például a nyílt elektronelektronok tartalmozó átmenetifém klaszterek. A közel degenerált elektronszerkezetek esetén a sztatikus korreláció járuléka nagymértékben megnövekszik, így ennek kezelése ún. multireferenciás módszerek kifejlesztését igényli. Összességében a sztatikus és dinamikus korrelációk hatékony számítása mindmáig még nem megoldott és e feladat a modern elméleti kémia fókuszában áll világszerte. Ezen felül multireferenciás problémák megjelennek más tudományterületeken is, így az e téren elért eredmények és új módszerek áttörést hozhatnak más erősen korrelált rendszerek vizsgálata tekintetében is.

Az ilyen sokrészecskés kölcsönhatásokat tartalmazó rendszereket nem lehet jól közelíteni egy kiválasztott Slater-determinánsra alkalmazható egyszerű perturbációs módszerrel. Ezért az eljárást ki kell terjeszteni multireferenciás esetre is, így a multireferenciás perturbációszámítás napjainkban az egyik legnagyobb kihívást jelentő feladat. Szabados Ágnes disszertációjában éppen ilyen cél megoldására tett erőfeszítést mutatja be, illetve az általa és számos kollaborációban kifejlesztett különféle módszerek és közelítések alkalmazásával nyert eredményeket részletezi. Az egyes fejezetekben mind a különféle módszerek előnyeit, mind pedig azok hátrányait részletesen elemzi, illetve azok hibaanalízisét többféle rendszer vizsgálatával is alátámasztja. A dolgozat tartalmaz olyan fejlesztési eredményt is, mely végül nem vezet előrelépésre, de véleményem szerint az ilyen „negatív eredmény” is nagyon fontos eredmény, hiszen ez segíti a területen aktív kutatókat, hogy milyen irányba ne induljanak el egy probléma megoldása során. A fentiek alapján megállapítható, hogy a dolgozat témaválasztása minden szempontból modern és időszerű.

A magyar nyelven íródott disszertáció 154 számozott oldalt tartalmaz, 6 fejezetre tagolódik és egy igen részletes irodalomjegyzék segíti az olvasót az egyes témákban további részletesebb elemzések és eredmények hozzáférésehez. A dolgozat egy rövidítésjegyzékkel indul, ami nagyon hasznos a dolgozatban szereplő rövidítések feloldásához, illetve azok definícióinak gyors eléréséhez. Hasonlóan a jelölésjegyzék is nagyban segíti az olvasót a dolgozatban előforduló jelölések visszakereshetőségét, illetve azok definícióinak gyors megtalálását illetően. Az előszóban a szerző ismerteti a kutatás előzményeit, kitér a különböző csoportokkal folytatott kollaborációs munkákra is, de a disszertáció későbbi fejezeteiben minden esetben, – illetve az egyes szám első személyben megfogalmazott tézispontok esetében – nagyon precízen elvlasztja saját eredményeit és hozzájárulást az egyes eredményeket illetően a közösen elért eredményektől. Saját eredményeire vonatkozó hivatkozásokat külön feltünteti „S” betűvel jelezve. A 2.-6. fejezetek mindegyike egy rövid kivonattal kezdődik, mely összefoglalja az adott fejezetben vizsgáltakat és útmutatást ad arra vonatkozólag, hogy a bemutatott eljárások milyen tulajdonságokkal rendelkeznek, miben térnek el egymástól, milyen célok motiválják azok vizsgálatát és milyen elért eredményekhez vezetnek. Az analitikus levezetések után a szerző az egyes módszerek és közelítések alkalmazhatóságát számos numerikus számítással is alátámasztja. Az elvégzett hibaanalízisek igen részletesek és az eredmények jól tükrözik az egyes módszerek hatékonyságát, illetve azok alkalmazhatóságainak korlátait.

Szabados Ágnes az első fejezetben 35 oldalban foglalja össze a perturbációszámítás elméletét és az irodalomban fellelhető eredményeket egy- illetve több célfüggvény esetén, vizsgálva egyúttal a méretkonzisztenciát, extenzivitást, különféle partíciók alkalmazását, szinteltolódást, Feenberg-skálázódást, többdetermináns alapú perturbációszámítást, referenciafüggvények szerkezetét, bázisok választását, és a „perturb-then-diagonalize” eljárás részleteit. A következő öt fejezet a pályázó saját eredményeit mutatja be építve 37 saját publikációjára, melyből a pályázó 14 tézispontot fogalmazott meg. A második fejezetben a szerző a multikonfigurációs perturbációszámítás (MCPT) eljárás variánsait mutatja be, melyek tetszőleges szerkezetű, multidetermináns referencia függvény perturbációs korrekciójára alkalmasak. Vizsgálja többek között a korrekciók függését az egyes partíció választásoktól, illetve a pivot választásból eredő érzékenységet. A harmadik fejezetben a molekuláris energiaszintek alsó becslésének vizsgálata következik, több közelítő eljárást is megvizsgálva analitikus és numerikus úton. Az energia és hullámfüggvény hibaanalíziséből adódó eredményeket a szerző az iterációs lépések függvényében részletes táblázatokban foglalja össze, különféle molekuláris geometriákat vizsgálva. A negyedik fejezetben a pályázó a Feenberg-skálázást alkalmazza a spin komponens skálázásán alapuló multireferenciás általánosítás többféle variánsára az MCPT keretein belül. A numerikus eredményeket összefoglaló táblázatok ismét részletes betekintést nyújtanak az egyes közelítések hibájának viselkedésére. A spinadaptált állapotspecifikus multireferenciás perturbációszámítás (SS-MRPT) elmélet érzékenység analízisével nyert eredmények korrekciójával az 5. fejezet foglalkozik. A potenciál felületeken több esetben is megjelenő jelentős tüske-szerű kiugrások mögött rejlő lehetséges okok vizsgálatát követően a szerző bemutatja az ezek kisimítására alkalmazható ún. redundancia kezeléssel nyerhető eljárást. A 6. fejezetben a geminál referencia függvény korrekciójára alkalmas perturbatív alapú eljárásokat mutatja be a pályázó, illetve numerikus úton vizsgálja a referencia hullámfüggvény hiányosságát a vízmolekula szimmetrikus OH kötésnyújtása esetén. A probléma orvoslását a referencia szintjén spinkevert geminálok alkalmazásával, a teljes hullámfüggvény spin-projekciójával és ezt követő variációs optimalással vizsgálja. A disszertáció egy kitekintéssel zárul, melyben több olyan munka említése is szerepel, melyek nem részei szervesen a dolgozatnak, illetve a jövőben tervezett korrelációs korrekciók rövid ismertetése is helyet kap.

A dolgozat kifejezetten igényes szerzői munkásságról tesz tanúbizonyságot, a mű olvasása közben csak elvétve találtam gépelési és apró szerkesztési hibákat. Ezek egy rövid listászerű felsorolását az alábbiakban foglalom össze:

- A 24. oldal alján „mátrix” helyett „mátrixot” kell írni.
- A 32. oldalon kétszer szerepel az „a” betű.
- A 83. képlet alatt a szövegben vessző helyett pont kell.
- Az 56. oldalon „...optimálandó paramétereknek hívjuk”, ...
- Az 58. oldalon „... is tartalmazó” (pont van vessző helyett).
- A 2.6 fejezetben egy elméleti áttekintés található, amiben nem szerepel saját munkára való hivatkozás, azonban mindenhol, ahol szerepel az MCPT-re való utalás és hivatkozás, az egyben saját munkára való hivatkozást is jelent. Ezért ez egyfajta szerkesztési „hiba”, ami kicsit zavaró volt első olvasatra.

A disszertációban olvasottakkal kapcsolatban két megjegyzésem van. A sűrűségmátrixos renormálásicsoport (DMRG) algoritmus kidolgozása S. R. White nevéhez fűződik (Phys. Rev Lett, 69, 2863 – 2866, 1992) és annak kvantumkémiaiában való első alkalmazása szintúgy (S. R. White and R. Martin J. Chem. Phys. 110, 4127 – 4130, 1999), így ezen munkák meghivatkozása lenne ildomos a jövőre nézve. A 6. táblázat utolsó két oszlopa tartalmazza a hibákra vonatkozó információkat. Hasznos lehetne a jövőben a hibák esetén az ún. Fidelity-hiba megadása is, ami a hullámfüggvény és a referencia hullámfüggvény átfedésének az egységtől való eltérését mutatja.

A disszertációval kapcsolatban a szerzőnek az alábbi kérdéseket teszem fel, melyek kifejtése véleményem szerint nem történt meg kellő alapossággal a dolgozat keretein belül, de ez nem von le semmit sem a dolgozat magas színvonalából.

1. A 64. oldalon a szöveg és ábra kapcsolatából nem egyértelmű, hogy miért kell pivotot váltani? Ki tudná fejteni a szerző ezt egy kicsit részletesebben? Hogyan függ ez össze az ábrán látható töréssel?

2. A 77. oldalon a szerző azt írja „Ezek általános tétel hiányában is sokszor alsó becslést adnak.” Ez az állítás milyen elemzésből adódik, miért igaz? Tudna a szerző erre példát adni?

3. A 81. oldalon a szerző azt írja „a módszer pontosságára gyakorolt hatása várhatóan elhanyagolható.” Értelemszerűen a szerző arra utal, hogy a bal és jobb oldali reprezentáció nem szimmetrikus, de mégis a bal oldalon számoltat alkalmazzák a jobb oldalon is a számítási igény csökkentése érdekében. Miért igaz ez az állítás? Készült erre vonatkozóan részletes és pontos hibaelemzés?

4. A 82. oldalon a szerző azt írja, hogy „a feltűnően rossz közelítés vélhetően a hullámfüggvényben mutatkozó nagymértékű hiba következménye.” Ki tudná fejteni a szerző kicsit részletesebben, hogy milyen hibáról van szó, mi annak az eredete? Amennyiben ismert, hogy az alkalmazott referencia hullámfüggvény nem megfelelő, akkor milyen lehetőséget lát a szerző ennek javítására?

5. A 85. oldalon a szerző azt írja, hogy a hibák hibái összeadódnak. Nem fordulhat elő esetleg olyan helyzet, hogy a hibák éppen kioltják egymás járulékait?

6. A 96. oldalon a szerző írja, van amikor MP2 a jobb közelítés, van amikor az MP3 jobb, van amikor a skálázott Grimme-módszer jobb vagy rosszabb eredményt ad. Általános esetben mi alapján lehet eldönteni, hogy melyik módszer mennyire jó?

7. A 106. oldalon a szerző bevezeti a csillapításra az ω paramétert, melynek értékét $\omega=0.003$ -nak választja. Mi alapján lett ez az érték meghatározva? Hogyan befolyásolja az ω paraméter a Tyihonov-csillapítás eredményét?

8. A 206-os egyenletben hol szerepel a μ függés? Tekintettel arra, hogy C μ függő, így felső indexbe kellene írni μ -t és a szummában is fel kellene tüntetni. A szerző itt hivatkozik μ -re és v -re, de az utóbbi csak a 208-as egyenletben jelenik meg. Javasolt lenne ezek javítása.

9. Az 5.2 fejezetben a szerző a méretkonzisztenciát is vizsgálja. Kérdésem, hogy „direct spectator” esetén is megmarad-e a méretkonzisztencia?

Összességében kijelenthető, hogy mind a disszertáció, mind pedig az ahhoz kapcsolódó 14 tézispont a jelölt saját, nemzetközi szinten is kiemelkedő tudományos eredményeit tartalmazza. A tézisekben szereplő eredmények mindegyikét a jelölt saját új, tudományos eredményeként fogadom el. A bemutatott eredmények magas színvonala minden szempontból kielégíti az MTA doktora fokozat megszerzésével szemben támasztott kritériumokat. A feltett kérdéseimre adott válaszaktól függetlenül javaslom a disszertáció nyilvános vitára való kitűzését és sikeres védés esetén az MTA doktora cím odaítélését.

Budapest, 2021.05.05.



Legeza Örs
az MTA doktora