

Bírálat

Mátyus Edit

„From Molecular Spectroscopy to Molecular Physics”

című doktori munkájáról

A doktori mű angol nyelvű, viszonylag rövid (46 oldal) és 222 egyenletet tartalmaz. Ezek az egyenletek képezik az alapját annak a két számítógépes programnak, ami a doktori mű lényegét jelentik. Ezekre később a tézispontok bírálatakor térek ki. A programok nincsenek algoritmus szinten leírva dolgozatban, nincsenek részletesen bemutatva, így azok helyes működését nem tudom bírálni. A doktori műhöz 24 közleményt csatolt a szerző, amelyeket a bírálat során feldolgoztam. A közlemények kiváló folyóiratokban jelentek meg, ami garantálja, hogy alapos bírálat után kerültek közlésre, átolvasásuk után ezt csak megerősíthetem. A dolgozat és a tézispontok nincsenek összekapcsolva, a dolgozat nem fogalmazza meg a tézispontokat és a tézispontok csak az eredeti közleményekre hivatkoznak. A tézispontok összefoglalója nagyon jól megírt és jól áttekinthetővé tette a doktori munka jelentőségét és nagyszerűségét. A jelölt által kitűzött célok a kvantumelmélet nehezen algoritmizálható és implementálható területén vannak, ami különleges elmélyültséget és tudást igényel. A jelölt nagyon jó, nemzetközileg elismert eredményeket ért el és sok jelentős pályázatot és kitüntetést nyert el.

A doktori mű új és eredeti tudományos eredményeinek részletes értékelése a tézis pontok alapján. Először az I. tézispont bírálatát ismertetem, amely a **GENIUSH (GENERAL Internal-coordinate USER-defined Hamiltonians) rezgési-forgási (kvázi)variációs kvantumkémiai program alkalmazása és továbbfejlesztése molekuláris rendszerek mozgásának kvantummechanikai leírására, különös tekintettel a nagyamplitúdójú mozgásokkal rendelkező rendszerekre:**

1. **A metán-víz dimer nagyfelbontású távoli infravörös kísérleti spektrumának első értelmezése (a mérés után 20 évvel) a jelölt által kifejlesztett GENIUSH fortran program segítségével.**
Ez a tézispont 3 közleményen alapul. Ez az eredmény a doktori műben nincs összeszedetten bemutatva ezért az eredeti közlemények alapján bírálok. A kinetikus energia operátor szingularitásai miatt kérdéses volt, hogy a GENIUSH program a gyakorlatban jól használható-e. A kérdés megválaszolását szolgálta a metán-víz dimer távoli infravörös nagyfelbontású spektrumának első elméleti értelmezése. A jelölt által 2009-ben javasolt eredeti általánosított eljárás a számítások konvergenciájának tökéletesítése után a közel olyan pontos eredményeket adott, mint a Wang és Carrington -a szakterület legkiválóbb kutatói - által speciálisan a metán-víz dimerre kifejlesztett program. A GENIUSH általánosan alkalmazható program részben quad (128 bit) pontosságú számokkal dolgozott, a számítások pontosságát Wolfram Mathematica szimbolikus algebra programmal ellenőrizték 20 értékes jegy pontossággal, így 0,001 cm⁻¹ pontosságú számításokat végeztek. Megállapításom szerint ez a munka rendkívül alapos, eredeti és jelentős új tudományos eredmény. A közölt adatok hitelesek. Ezt a tézispontot elfogadom.
2. **A hangyasav-dimer rezgési spektroszkópiájának vizsgálata a távoli infravörös ‘ujjlenyomat’ tartományban.**
Ez a tézispont egy közleményen alapul. Görbevonalas kinetikus energia modelleket fejlesztettek

ki variációs magmozgás-számításokhoz. A hangyasav-dimer intermolekuláris és kisméretű intramolekuláris szabadsági fokait vették figyelembe. Az inter- és intramolekuláris módok csatolását a vibrációs Schrödinger-egyenlet megoldásával számították ki egy rezgési modell sorozatra, kéttől-tíz aktív rezgési szabadsági fokig, az aktív módok és a korlátozott koordinátaértékek különféle kombinációinak kiválasztása segítségével. A rezgési állapotokat, az asszignációt és az infravörös intenzitásokat a valamennyi, 24 dimenziót figyelembe vevő teljes potenciális energiefelület (QB16-PES amit Qu és Bowman javasolt) felhasználásával számították ki. Ezt a munkát a módszerük tesztelése és továbbfejlesztése érdekében végezték. A számított eredmények és a jet-cooled rezgésspektroszkópia kísérleti eredmények számos alap- és kombinációs sávra jó egyezést mutattak, de az energiában közel álló és azonos szimmetriájú v8 és v9 alaprezgések leírásában nincs jó egyezés. Ezért további kutatást ajánlanak. Ebben a munkában azt igyekeztek igazolni, hogy az IR spektrum ujjenyomat tartományában található rezgések jobban leírhatók, ha normál koordináták helyett görbe vonalú koordinátákat használunk, ami az irodalomban már korábban is felmerült. Ez a gondolat nem új és nem eredeti. Ez a tézispont nem tartalmaz jelentős tudományos eredményt, így önálló szerepeltetése nem indokolt. Megjegyzem, hogy a vizsgálat önmagában nem eredmény, így a tézispont megfogalmazása is kifogásolható. Ezt a tézispontot talán jobb lenne átfogalmazva egyesíteni az első tézisponttal. Így, önállóan ezt a tézispontot nem tartom tökéletesen elfogadhatónak.

- Bázis- és grid-levágási módszerek alkalmazása a számítási költségek dupla-exponenciális skálázódásának polinomiálissá szelídítésére és első alkalmazások metán-atom/ion komplexek rezgéseinek teljes dimenziós leírására.** Ez a tézispont 4 közleményen alapul és a dolgozatban jól össze van foglalva. A számítási igény exponenciálisan nő a bázis méretének és az alkalmazott rács méretének növelésével. Ezt nevezi a jelölt dupla-exponenciális skálázódásnak. Az első teendő az optimális belső koordináták megkeresése, azért, hogy a bázis méretét megfelelően lehessen csökkenteni. Az optimális koordináták esetében a kinetikus és potenciális energia csatolása kicsi. Félig merev molekulák esetében ez a feltétel könnyen teljesíthető az általánosan használt egyenesvonalú koordinátákkal. Ilyen esetben a bázis és a rácspontok ritkítása hatékonyan elvégezhető. A nagy amplitúdójú mozgásokat végző molekulák esetében az optimális belső koordináták megtalálása nem triviális. A nagy amplitúdójú mozgások erősen csatolódnak, a bázis és a rács méretének csökkentése nem hajtható végre hatékonyan. Kis amplitúdójú koordináták lineáris kombinációja segítségével a kinetikus és a potenciális energia csatolódása csökkenthető. Ezt görbe vonalú koordináták alkalmazása is segítheti. Ha megfelelő koordináták megvannak, azaz a nem diagonális Hamilton mátrix elemek értéke kisebb mint 30%-a a megfelelő diagonális elemek értékének, akkor a bázis mérete csökkenthető. Megjegyzendő, hogy a bázis ritkítása az elméleti spektroszkópia egyik részterülete olyan sokféle speciális megoldás létezik. A harmadik lépés az integrálási rácspontok ritkítása. A ritkított Smolyak rácson a mátrix vektor szorzás szekvenciális összegzésekkel kiszámítható. Az itt leírt egyszerűsítések segítségével végeztek számításokat a tézisben megnevezett rendszerekre. Megállapításom szerint ez a munka rendkívül alapos, eredeti és jelentős új tudományos eredmény. A közölt adatok hitelesek. Ezt a tézispontot elfogadom.
- A hangyasav monomer esetén közel optimális görbevonalú normál-koordináták definíciója a polinom-skálázódású bázis- és grid-levágáshoz annak érdekében, hogy lehetséges legyen a**

rezgési állapotokat kiszámítani a cisz-transz izomerizációs gátig és azon túl. Ez a tézispont egyetlen közleményen alapul. Kiszámították a hangyasav molekula variációs vibrációs gerjesztési energiáit kb. 4700 cm⁻¹-ig, ami valamivel a cisz-transz izomerizációs energiagát magassága feletti érték. A számításokhoz a rendszerhez adaptált görbe vonalú koordinátákat alkalmaztak az eredeti GENIUSH-Smolyak eljárásukban és egy korábban közölt magas szintű ab initio potenciális energiafelületet használtak fel (TM16-PES). A számított energiák a 0-2500 cm⁻¹ tartományban megerősítik, a 2500-4000 cm⁻¹ tartományban javítják a korábban közölt 6-od rendű kanonikus CVPT eredményeket. Megállapításom szerint ez a munka rendkívül alapos, eredeti és mérsékelt jelentős új tudományos eredmény, mert a kitűzött célt nem teljesen érték el ugyanis nagyobb bázissal és fejlettebb bázis levágási algoritmussal kell majd a jövőben elvégezni ezeket a számításokat. Ez a munka inkább a GENIUSH-Smolyak eljárás működőképességét demonstrálja. A közölt adatok hitelesek. Ezt a tézispontot elfogadom.

Itt a II. tézispontot ismertetem, amely **a QUANTEN algoritmus és explicit korrelált variációs számítógépes program, egy molekulafizika platform, létrehozása az atomi-molekuláris anyag kvantumelméletének fejlesztéséhez a Born–Oppenheimer és nem-relativisztikus közelítések nélkül, precíziós spektroszkópiai alkalmazásokhoz.** QUANTEN program egy lineáris és nem-lineáris variációs eljárás és egy explicit-korrelált Gauss-függvényekre vonatkozó integrálgyűjtemény Fortran implementációja. A Born-Oppenheimer közelítés nélküli programrész megírása során főleg technikai problémák merültek fel: a véges számábrázolás és a számítási idő minimalizálása, mint feltételek mellett, az integrálok levezetése, azok numerikusan stabil beprogramozása és a konvergencia biztosítása. A relativisztikus effektusok kiszámítása ennél lényegesen komolyabb elvi és gyakorlati problémát jelent. A választott eljárás a II.3. tézispontban van leírva. A relativisztikus kvantum elektrodinamikai (QED) Bethe-Salpeter egyenlet Salpeter–Sucher-féle megközelítésben definiált pár-nélküli Dirac–Coulomb(–Breit) operátorra variációs algoritmust terveztek, és végül ezt programozták be. Az így kiszámított perturbatív relativisztikus korrekciókkal korrigálták az eredményeket. Megállapításom szerint ez nagyon alapos és elmélyült munka.

- 1. Variációs pre-Born–Oppenheimer eljárás implementációja, és alkalmazásai (perturbatív relativisztikus korrekciókkal együtt) a H₂ EF 1Σ_g⁺ és B 1Σ_u⁺ rovibronikus állapotaira, amely 3-4 nagyságrend növekedést jelent az elméleti pontosságban a korábbi irodalmi adatokhoz képest (mindkét esetre) és (a további legalább 2-3 nagyságrenddel pontosabb) precíziós spektroszkópiai kísérletekkel kiváló egyezést mutat.** Ez a tézispont 4 közleményen alapul. A QUANTEN programmal számított eredményeket összehasonlították korábbi számítási eredményekkel és kísérleti adatokkal. Ezek az új és eredeti eredmények pontosabbak voltak a korábbi eredményeknél és kiváló egyezést mutattak a precíziós spektroszkópiai kísérletek eredményeivel.
- 2. perturbatív (regularizált) vezető rendű relativisztikus és QED korrekciók implementációja és kiszámítása első regularizált (azaz, spektroszkópiai pontosságú) relativisztikus és QED korrekciók a H₃⁺ esetén; nem-adiabatikus korrekciókkal együtt kiváló egyezés a precíziós spektroszkópiai mérésekkel a ⁴He₂⁺ rezgési-forgási átmeneteire;** Ez a tézispont 3 közleményen alapul átfedésben az elsővel.
- 3. a relativisztikus QED Bethe–Salpeter-egyenlet formalizmusának elméleti tanulmányozása atomi-molekuláris számításokhoz, a Salpeter–Sucher-féle megközelítésben definiálható pár-nélküli Dirac–Coulomb(–Breit) operátorra egy variációs eljárás tervezése, implementációja, a numerikus eredmények értelmezése és összehasonlítása (validálása) a nem-relativisztikus**

referenciához tartozó (regularizált) perturbatív korrekciókkal. Ez a tézispont 4 JCP közleményben jelenet meg.

Megállapításom szerint ez a 3 tézispont is rendkívül alapos munka, eredeti és jelentős új tudományos eredmény. A közölt adatok hitelesek. Ezeket a tézispontokat is elfogadom.

Áttanulmányozva a közleményeket is, amelyek vezető folyóiratokban jelentek meg biztosítva látom, hogy ez a munka egészen kiváló, új, eredeti gondolatokat tartalmaz.

A doktori művet nyilvános vitára alkalmasnak találom.

Budapest, 2023.05.09



Csonka Gábor István

MTA doktora, egyetemi tanár