

Bírálat

Mátyus Edit

“From molecular spectroscopy to molecular physics”
című MTA doktori értekezéséről

Mátyus Edit doktori munkájában a számítógépes kémia és a molekuláris fizika kapcsolatához fűződő kutatási eredményeit mutatja be tézisszerű értekezés formájában. Maga a teljes mű így 341 oldal terjedelmű; tartalmaz egy 44 oldalas angol nyelvű bevezetőt, melyhez 219 hivatkozás tartozik, majd a 25 közleményből álló gyűjteményt. Rendelkezésre áll még egy 10 oldalas magyar nyelvű téziszüzet is, mely nyújt némi segítséget a kétségtelenül igen nagy ismeretanyag rendezéséhez.

A Szerző műve alapvetően két logikai szálra fűzhető fel: a molekuláspektroszkópiai kísérletek értelmezése és előrejelzése (téziszüzetben II. fejezet), valamint a Born–Oppenheimer és nem-relativisztikus közelítések nélküli precíziós spektroszkópiai alkalmazások (II. fejezet). Mátyus Edit és munkatársai ezekhez két számítógépes programot hoztak létre: a GENIUSH nevezetűt (GENeral, Internal-coordinate, USer defined Hamiltonians), mely egy általánosan alkalmazható (kvázi)variációs módszert implementál az atommagok (rezgési-forgási) Schrödinger-egyenletének megoldásához, elsősorban molekulakomplexek esetében, továbbá a QUANTEN (QUANTummechanical treatment of Electrons and atomic Nuclei) nevű programot, mely explicit korrelált variációs számítógépes program, az atomi-molekuláris anyag kvantumelméletének fejlesztéséhez a Born–Oppenheimer és nem-relativisztikus közelítések nélkül, precíziós spektroszkópiai alkalmazásokhoz.

A Szerző három közleményben foglalkozott a metán-víz dimer nagyfelbontású távoli infravörös kísérleti spektrumának értelmezésével. A számításokkal 2 cm^{-1} értéknél kisebb energiaeltérést állapított meg. Kiemelendő, hogy mindezt fekete dobozként működő programmal érték el.

A hangyasav-dimer rezgési spektroszkópiáját a távoli infravörös görbevonalu koordináta rendszer alkalmazásával vizsgálta a Szerző. Az intermolekuláris és a kis hullámszámú intermolekuláris rezgési módokat a vibrációs Schrödinger-egyenlet segítségével oldották meg kettő és tíz közötti vibrációs szabadsági fokra.

A szerzők elérték a bázis- és a rácsméret csökkentését oly módon, hogy az eredetileg dupla-exponenciális skálázódást polinomiálisra sikerült redukálni a Smolyak-féle integrálási kvadratúra alkalmazásával. A modellt első alkalommal használták metán-atom, vagy metán-ion komplexek rezgéseinek teljes dimenziós (azaz mindkét esetben 12) leírására. Az eljárás újdonsága abban volt keresendő, hogy elsőként alkalmazták ezeket a módszereket görbevonalu koordinátákkal leírható, nagy-amplitúdójú mozgást végző

rendszerekben. Kimutatásra került az is, hogy a nehéz atomok alagúthatása sem elhanyagolható.

A hangyasav monomer rezgési állapotainak vizsgálata esetén közel optimális módon sikerült a görbevonalú normál-koordináták definíciója a polinom-skálázódású bázis- és grid-levágáshoz, így lehetséges volt a rezgési állapotokat kiszámítani a ciszoid-transzoid rotációs energiáig és azon túl. A görbevonalú normál-koordinátákhoz harmonikus oszcillátor, míg a torziós koordinátákhoz Fourier-bázist használtak.

Mátyus Edit kidolgozott egy olyan elméletet, mellyel a Schrödinger-egyenletet numerikusan meg tudta oldani dihidrogénre, dipozitróniumra, dihidrogén molekulaionra, valamint ${}^7\text{Li}$ -ra a Born-Oppenheimer közelítés mellőzésével. Ehhez polinom prefaktort tartalmazó explicit-korrelált Gauss-függvényeket használt, transláció-invariáns Descartes koordináta rendszerben.

A Szerző bevezette a pre-Born-Oppenheimer koncepciót, mely a molekulát egy egységes kvantumrendszernek tekinti, tehát nem választja külön az elektronok és az atommagok mozgását. Elsőként a nem relativisztikus esetekre közölte a Schrödinger-egyenlet variációs megoldását explicit-korrelált Gauss bázison. Vizsgálta a dekoherencia-elmélet gyakorlati alkalmazását kétatomos molekulákon és molekula-ionokon. Tanulmányozta a rotációs-rezgési állapotokat, amelyek a pre-Born-Oppenheimer elméletben a molekuláknál az elektronikus gerjesztéseknek felelnek meg, és tárgyalta az ezen állapotok kiszámításával kapcsolatos számítási stratégiákat. A Szerző emellett numerikus példákat is bemutatott három- és négyrészesecsés esetekre, nevezetesen a pozitronium-anionra, a pozitronium-molekulára és a H_2 -molekulára. Négytest problémaként kezelve a hidrogén molekulát, a Jelölt kiszámította az elektronikusan gerjesztett szingulett $EF\ ^1\Sigma_g^+$, valamint a B és $B'\ ^1\Sigma_u^+$ állapotokat. A számítások kiváló egyezést adtak a kísérleti adatokkal.

A Jelölt eljárást dolgozott ki a vezető rendű relativisztikus és kvantum-elektrodinamikai korrekciók kiszámítására. Nem-adiabatikus korrekciókkal kitűnő egyezést tudott kimutatni a ${}^4\text{He}_2^+$ molekula-ion rezgési-forgási átmeneteire. Integráltranszformációs technikát fejlesztett ki és alkalmazta a nem-relativisztikus kinetikai és a Coulomb-potenciális energia operátorok, valamint a relativisztikus tömeg-sebesség és Darwin kifejezések esetében. A technikákat a héliumatom alapállapotának elektronikus állapotára tesztelte, és perturbatív relativisztikus energiákat számolt ki a H_3^+ molekulaion egyensúlyi szerkezetére, az alapállapotának elektronikus állapotához közel.

Mátyus Edit tanulmányozta a relativisztikus kvantum-elektrodinamikai Bethe–Salpeter-egyenlet formalizmusának elméletét atomi-molekuláris számításokhoz. Variációs eljárást tervezett a Salpeter–Sucher-féle megközelítésben definiálható pár-nélküli Dirac–Coulomb és Dirac–Coulomb–Breit operátorokra, majd a modellt implementálta, a numerikus eredményeket értelmezte és validálta a nem-relativisztikus referenciához tartozó perturbatív korrekciókhoz. A módszert tesztelték egy- és kételektronos molekulákon és ionokon hidrogéntől vasig ($Z=28$). A Breit-tagot mind perturbációsan, mind teljes variációs megközelítéssel vették figyelembe. A továbbiakban kiszámították és

összehasonlították a kis magtöltésű kételektronos atomok és molekulák energiáit. Megfigyelték, hogy a két megközelítés között jó egyezés volt, a maradék eltéréseket a perturbatív megközelítés magasabb rendű relativisztikus, kvantumelektrodinamikai korrekcióinak tulajdonították. Elemzésre került továbbá a Dirac–Coulomb–Breit egyenletre kapott energiák polinomiális függése az α finomszerkezeti állandótól. A Szerző meghatározta a nem-relativisztikus energia elsőrendű relativisztikus korrekcióját, valamint megállapította, hogy a variációs eljárás által biztosított újraösszegzés lényeges a közepes nukleáris töltésszámok esetében.

A dolgozathoz csatolt közlemények mindegyikben Mátyus Edit volt a levelező szerző, ezek rangos nemzetközi folyóiratokban jelentek meg, így igen valószínű, hogy alapos bírálatokon mentek keresztül. Kérdéseim és megjegyzéseim egy része így nem annyira a „finom részletekre” irányul (annál is inkább, mivel nem vagyok a kvantumelektrodinamika szakértője), inkább általános jellegűek.

1. Sebességben és a befektetett munka mennyiségében hogyan viszonyul egymáshoz a GENIUSH algoritmus és a Wigner D függvényeket alkalmazó Wang-Carrington módszer?
2. A GENIUSH programnál tesztelték a Lánzos-algoritmuson kívül más sajátérték-megoldó módszert is?
3. A tézisfüzetben az 1-es és a 9-es hivatkozások nem szerepelnek a dolgozatban. Ez véletlen, vagy volt valami oka? Kérdezem amiatt is, hogy az 1-es hivatkozás „alaplíműnek” számít.
4. A dolgozat megjelenése óta sikerült a pontosság további növelése a variációs és/vagy perturbációs relativisztikus energiák meghatározása során?
5. Mind a GENIUSH, mind a QUANTEN program esetén: tud a Jelölt egy-egy durva becslést adni, hogy a közeljövőben ezen módszerek mekkora rendszerekre lehetnek alkalmazhatók?
6. Egy kritikai megjegyzés: véleményem szerint, hangyasav esetében nem beszélhetünk *cisz* és *transz* izomerekről, legkevésbé *cisz-transz* izomerizációról. Tisztában vagyok vele, hogy a Szerző által hivatkozott korábbi művekben is többször előfordul *cisz* és *transz* hangyasav, ennek ellenére szerintem nem szerencsés, ha keverjük a geometriai és a konformációs izomériát. Szerencsésebb lenne *s-cisz* és *s-transz* konformerekről beszélni. (Esetleg *ciszoid*, vagy *transzoid*, bár ez a terminológia már kiment a divatból.)
7. Második kritikai megjegyzésem: a tézispontok alapján, de a teljes mű tartalmát tekintve is, igen jelentős szerepe volt a módszerfejlesztésnek. Noha jelen esetben nyilván nem választható el egymástól a fejlesztői és az alkalmazói rész, mégis hiányolom a kifejlesztett programok alaposabb technikai jellemzését. Ezért tisztelettel kérném a Jelöltet, hogy a védés során, a kérdések megválaszolásakor térjen ki az alábbiakra:

- Milyen a programok felépítése? (Forráskód mérete, függvények (szubrutinok) száma, ezek hierarchiája.)
- Fordítóként a Jelölt gfortran-t használt, vagy esetleg valamilyen kereskedelmi Fortran fordítót?
- A GENIUSH esetében szerepelt az 1-es hivatkozásban, hogy MPI-t használt a párhuzamosításhoz. Próbálkoztak esetleg többszálú implementációval is? Ugyanez a kérdés vonatkozik a QUANTEN programra is.
- Többszálú futtatás esetén vizsgálták a skálázódást?
- Milyen hardverigénnyel kell számolni a dolgozatban szereplő példák esetében (CPU, memória, tárhely)?
- Próbálkoztak-e GPU-ra optimalizált változattal (CUDA-Fortran)?
- Mennyire munkaigényes az input összeállítása és milyen futásidőkkel kellett számolni?

Összegzésként megállapítható, hogy Mátyus Edit igen magas színvonalú és eredményes munkát végzett az elméleti molekuláris spektroszkópia és a kvantumelektrodinamika területén. Elismerés illeti iskolateremtő munkásságáért, és külön tisztelettel adózom kitartásáért, melyről a relativisztikus problémára történő válasz megtalálása során tett tanúbizonyságot. Mindezek alapján Mátyus Edit *“From molecular spectroscopy to molecular physics”* című MTA doktori értekezését messzemenően alkalmasnak tartom nyilvános vitára, és sikeres védelem esetén támogatom az MTA doktora cím odaítélését.

Pécs, 2023. december 17.



Kégl Tamás
az MTA doktora
egyetemi tanár