

## Oponentský posudok na dizertačnú prácu

### “Coupled clusters tailored by matrix product state wave functions”

doktoranda Mgr. Andreja Antalíka

predložený k obhajobe na Matematicko-fyzikálnej fakulte Univerzity Karlovej  
v programe P4f-4 Biofyzika, chemická a makromolekulová fyzika

Výber témy pre túto doktorandskú prácu zapadá do rámca dlhodobého výskumného zamerania v skupine jeho školiteľa, t. j. riešenia problematiky efektívneho zahrnutia efektov elektrónovej korelácie do ab-initio výpočtových metód založených na rozvoji vlnovej funkcie. Napriek tomu, že za ostatných ca 60-rokov sa tak v oblasti rozvoja teórie, ako i počítačových implementácií dosiahol mimoriadny pokrok, a dnes dostupné metódy sú často veľmi dôstojným partnerom experimentu, vývoj v tomto smere zďaleka neskončil. Výzvou dnešnej doby je, aby sa vysokopresné metódy dokázali aplikovať na čoraz väčšie systémy zaujímavé z hľadiska chémie, fyziky, či materiálového výskumu. Pri zahrnutí efektov elektrónovej korelácie zostáva stále otvorená otázka účinného sklbenia popisu tzv. statickej elektrónovej korelácie (označovanej tiež ako nedynamická, či “silná”) a dynamickej elektrónovej korelácie. Téma tejto dizertácie a v nej prezentované výsledky vysoko aktuálne reflektujú túto výzvu na špičkovej svetovej úrovni. A to tak v rozvoji teórie samotnej, ako aj v zavedení nových efektívnych počítačových implementácií.

Práca samotná je tvorená zhruba 50-stránkovým textom, ktorý uvádza čitateľa do problematiky a zhrňuje najdôležitejšie výsledky šiestich publikačných výstupov so spoluautorstvom autora, ktoré tvoria prílohy k tomuto textu. Musím poznamenať, že pre mňa bolo naozaj potešením čítať tento úvodný text. Je napísaný veľmi jasne a zrozumiteľne aj pre neodborníkov v danej problematike. Je zrejmé, že bez hlbokej znalosti teoretických základov vyvinutých metód, by doktorand nebol schopný napísať tak koncízny, logicky usporiadaný súhrn, podložený tiež vyše 160-timi referenciami.

V prvej kapitole sa autor v kocke venuje histórii a jednotlivým míľnikom pri rozvoji metód výpočtovej chémie, pričom sleduje niť, ktorá ho logicky privedie od jednoelektrónového priblíženia, cez definíciu korelačnej energie a koncept metódy presného (úplného) rozvoja konfiguračnej interakcie (FCI) a jej rozličných priblížení, až k samotnej téme jeho dizertácie, t. j. rôznym variantom teórie spriahnutých klastrov (coupled cluster - CC) „zošitých“ s priblíženiami konfiguračnej interakcie. V tejto kapitole jasne ukázal súčasný stav i smer, ktorým sa jeho práca uberala.

Druhá kapitola je kľúčová z hľadiska náplne dizertácie. Podrobnejšie sa v nej venuje sklbeniu teórie (formalizmu) renormalizačnej grupy matice hustoty (Density matrix renormalization group -DMRG) s CC teóriou. Kým DMRG je veľmi efektívnou aproximáciou k FCI, dobre popisujúcou statickú elektrónovú koreláciu, CC so zahrnutím mono- a biexcitačných operátorov (CCSD) popisuje lepšie dynamickú elektrónovú koreláciu. Obe teórie sú veľmi jasne a zrozumiteľne uvedené v dvoch úvodných podkapitolách, kým v tretej podkapitole je jasne popísané ich “zošitie” (DMRG-TCCSD). Posledná podkapitola je venovaná aplikáciám novej metódy pre modelové systémy – molekulu dusíka a tetra-metylén-etánu (TME), kde sa ukázali prednosti tejto metódy pri výpočte spektroskopických vlastností  $N_2$  a tiež na potenciálovej krivke pri rotácii v TME okolo C-C väzby.

Krok smerom k výpočtom rozsiahlych systémov predstavuje tretia kapitola, ktorá uvádza čitateľa do prístupov založených na báze lokalizovaných orbitalov. Ich výhodou je, že prirodzene vedú k drastickému znižovaniu počtu potrebných integrálov, a teda prirodzene aj k redukcii výpočtového škálovania so zväčšujúcim sa systémom, v optimálnom prípade až na úroveň lineárneho, dokonca i sub-lineárneho škálovania. Aj v tejto časti autor najprv veľmi vhodne uviedol koncept lokalizovaných "párových prirodzených orbitalov" (pair natural orbitals – LPNO) a tiež jeho doménovo orientovanú variantu (DLPNO). Tento úvod doplnil podrobnosťami implementácie týchto konceptov v rámci DMRG-TCCSD s rozšírením aj na aproximatívne zahrnutie príspevku od triexcitácií. V závere kapitoly autor kriticky zhodnotil výsledky vyšetrovania presnosti v závislosti od viacerých "cut-off" parametrov na príklade singlet-triplet medzery pre oxo-Mn(Salen) a triplet-kvintetovej medzery pri molecule FeP.

Vo štvrtej kapitole "Záver" autor krátko zhrňuje dosiahnuté výsledky, ale objektívne aj kritickým okom poukazuje na isté limity zavedených metód v dôsledku jednodeterminantovej referencie aj pri DMRG-TCCSD.

Samotná práca je napísaná veľmi kultivovanou angličtinou, čisto, bez formálnych chýb. Je výsledkom zhrnutia 6 publikácií autora v špičkových medzinárodných časopisoch. Tieto prešli prísnyim recenzným konaním a o ich kvalite svedčí okamžitý ohlas vedeckej komunity. Prínos týchto prác a vkladu predkladateľa tejto dizertácie je pre rozvoj chemickej fyziky nesporný vo svetovom meradle. O kvalitách uchádzača svedčí aj fakt, že od r. 2016, je celkovo už spoluautorom minimálne 9 prác v špičkových časopisoch a už v súčasnosti zaznamenávajú tieto práce ohlas vyše 100 citácií.

K práci nemám pripomienky, ako námet do diskusie uvádzam nasledovné otázky:

- i) Ako sa konkrétne počíta energia pri DMRG-TCCSD, vzhľadom na to, že amplitúdy  $T^{\text{CAS}}$  nespĺňajú ekvivalentnú podmienku ako 2.6a a 2.6b?
- ii) Nakoľko presné je tvrdenie na str. 20, že rovnicu 2.22 možno interpretovať ako 2.24? Vyšetroval niekto dopad kvadratických členov z 2.22?

Záverom konštatujem, že na základe vyššie uvedeného nemám pochybnosti o erudovanosti uchádzača a tiež jeho predpokladoch pre samostatnú tvorivú činnosť. Navrhujem, aby po úspešnej obhajobe bola Mgr. Andrejovi Antalíkovi udelená hodnosť PhD.

V Bratislave, 15.3.2021

.....  
Prof. RNDr. Jozef Noga, DrSc.