Oponentní posudek disertační práce Mgr. Jiřího Brabce

Paralel Implementation of Multireference Coupled Cluster Methods and Calculations on Large Systems

Disertační práce J. Brabce se zabývá velmi aktuální kvantověchemickou problematikou - multireferenční (MR) metodou spřažených (vázaných) klastrů (CC). Tyto metody patří mezi nejpřesnější a nejčastěji používané přístupy ke studiu elektronové korelace, která představuje klíčový problém kvantové chemie. Jednoreferenční metody CC zaznamenaly pozoruhodný úspěch v přesné predikci energetiky i spektroskopických charakteristik menších molekul a získané výsledky pro jednotlivé systémy se často se používají jako referenční data pro ostatní kvantověchemické metody. Multireferenční kvantověchemické metody hrají klíčovou roli při studiu kvazidegenerovaných systémů, kdy běžné jednoreferenční metody v selhávají, např. při fragmentaci molekuly či při výpočtech nerovnovážných konfigurací, některých biradikálů či komplexů přechodných kovů. Oproti metodám konfigurační interakce (MRCI) dávají kvalitnější výsledky, které jsou navíc (v některých verzích metody) konzistentní s počtem částic (size-extenzivní).

Předložená disertační práce se soustřeďuje zejména na velké systémy, pro něž je klíčová paralelní implementace MRCC metod. Práce je sepsaná v angličtině a je členěna do 7 kapitol. První kapitola stručně a účelně shrnuje základní pojmy jednoreferenční a multireferenční teorie CC a zabývá se metodami MRCC v Hilbertově prostoru, jež jsou založené na vlnovém operátoru Jeziorského a Monkhorsta. Pozornost je věnována zejména dvěma verzím metody MRCC: Brillouinově-Wignerově (BW MRCC) a Mukerjeeho (Mk MRCC) metodě využívající mono- a biexcitace. Tři další kapitoly pojednávají o paralelních výpočtech a paralelní implementaci MRCC metod a uvádějí implementaci paralelního kódu metody BW-MRCCSD využívající motor tenzorové kontrakce a rovněž nové schéma nezávislé dvouúrovňové paralelizace použité k implementaci metod BW-MRCCSD a Mk-MRCCSD. Tento formalizmus byl úspěšně testován na několika systémech (N_2, 1,7-naftyn a β-karoten). Oba kódy jsou nyní součástí softwaru NWChem. Kapitola 5 se zabývá výpočty rozsáhlých systémů stavově-specifickými metodami MRCC (dodekan, čtyři izomery biradikálu naftynu a jejich singlet-triplet štěpení a polyfenylkarbeny. Šestá kapitola se zabývá nedávno navrženou univerzální stavově-selektivní (SS) korekcí k SS-MRCC metodám, její implementací a testováním. Poslední kapitola obsahuje stručné závěry a

shrnutí. Převážná část kap. 3 – 6 byla publikována ve čtyřech pracech v respektovaných impaktovaných časopisech. To zjednodušuje oponentovu úlohu, neboť všechny práce už prošly přísným recenzním řízením. Ve všech publikovaných pracech je disertant prvním autorem, což nepochybně svědčí o jeho významném přínosu ke zmíněným studiím.

Práce je sepsána v angličtině v pěkné úpravě a obsahuje pouze několik drobných nedopatření; uvádím pouze chybný sumační index v rovnici (1.5). Bylo by vhodné vysvětlit význam geometrických parametrů α a x v tab.6.2 resp. 6.3 místo odkazu na literaturu. K disertační práci nemám žádné zásadní připomínky. Dvě následující otázky jsou míněny jako námět pro diskusi.

1. Je známo, že určitým nedostatkem metody MkMRCC je její neinvariantnost vzhledem k rotacím orbitalů v aktivním prostoru. Jak se tato vlastnost projevila u systémů, u nichž byly použity různě velké aktivní prostory orbitalů ?
2. U molekuly BeH_2 v určité oblasti geometrií nefunguje metoda BWSDap (pro CMS(2,2) a DZ bázi), což disertant připisuje přítomnosti "intruder" stavu. Zkusil jste použít i větší kompletní modelový prostor orbitalů nebo případně i jinou bázi?

Souhrnně konstatuji, že předložená disertační práce je vysoce hodnotným příspěvkem k multireferenční metodě spřažených klastrů, její paralelní implementaci a aplikacím na větší systémy. Soudím, že autor plně prokázal schopnost samostatné vědecké práce v teoretické chemii a proto doporučuji disertační práci Mgr. Jiřího Brabce k obhajobě.

Praha, 9.8. 2012.

Doc. RNDr. Jiří Fišer
KFMCh PřF UK