

Oponentní posudek disertační práce Mgr. Jana Šmydkeho
Analytický gradient multireferenční metody vázaných klastrů

Disertační práce J. Šmydkeho se zabývá multireferenční (MR) metodou spřažených (vázaných) klastrů (CC). Tyto metody patří mezi nejčastěji používané přístupy ke studiu elektronové korelace, která představuje klíčový problém kvantové chemie posledního půlstoletí. Metody CC zaznamenaly pozoruhodný úspěch v přesné predikci energetiky i spektroskopických charakteristik menších molekul a získané výsledky pro jednotlivé systémy se často používají jako referenční data pro ostatní kvantověchemické metody. Gradientové metody jsou už od sedmdesátých let minulého století (od prací Pulayových) neodmyslitelným nástrojem kvantověchemického aparátu, počínaje optimalizací geometrie, vibrační analýzou, lokalizací tranzitních stavů, charakterizací elektronově nediabatických procesů a konče třeba molekulovou dynamikou. V této souvislosti je namístě zmínit Bartlettův (2005) citát: „... žádná kvantověchemická metoda nemůže nadlouho přežít bez zahrnutí analytického gradientu“.

Hlavním cílem práce byla jednak (pilotní) implementace analytického gradientu energie pro tři verze metody MRCC, založená na rozvoji do báze úplné konfigurační interakce a jednak implementace analytického gradientu metody MR BWCCSD s iterativní korekcí do programu ACES II včetně jejího testování. Vedle toho autor otestoval nedávno vyvinutou stavově specifickou MR Mukerjeeho metodu MR MkCCSD(T_u) s poruchovým zahrnutím amplitud T_3 v aproximaci nespřažených amplitudových rovnic na výpočtech štěpení mezi singletovým a tripletovým stavem v tetramethylenethanu (TME).

Nejvíce místa je v disertaci věnováno úvodu do studované problematiky a potřebnému kvantověchemickému aparátu (50 stran); vlastní výsledky a diskuse řešení obou výše zmíněných problémů jsou prezentovány na 17 stranách. Vzhledem k povaze práce si přesto myslím, že úvod by měl být pojatý ještě poněkud širěji (příp. na úkor vypuštění některých učebnicových partií). Mohl by zmiňovat i stručnou partii o algoritmech pro hledání minim na hyperplochách potenciální energie, případně i tranzitních stavů apod. Vzhledem k tomu, že zobecněný Hellmanův-Feynmanův teorém je výchozím bodem pro výpočty prakticky všech fyzikálních vlastností molekul metodami CC, by byla vhodná i příslušná zmínka, příp. i stručný rozbor jeho omezené platnosti. V seznamu citací postrádám pionýrské práce Pulayovy, jež vedly k zavedení analytických gradientů do *ab initio* výpočtů, i některé

(novější) přehledné články dotýkající se studované problematiky, např. H.B. Schlegel: Geometry Optimization on Potential Energy Surfaces ve sborníku Modern Electronic Structure Theory, Part I, str. 459 (1995) nebo R.J. Bartlett: How and why coupled-cluster theory became the pre-eminent method in an ab initio quantum chemistry ve sborníku Theory and Applications of Computational Chemistry. The First Forty Years, str. 1191 (2005). Oproti zvyklostem disertant neuvádí kopie publikovaných prací, jichž je (spolu)autorem.

Disertace Mgr. J. Šmydkeho práce představuje značný kus náročné a kvalitní kvantověchemické práce, o čemž svědčí mj. i dvě publikace v prestižním časopise J. Chem. Phys. Implementace analytického gradientu byla úspěšně otestována na optimalizaci geometrie molekul CH_2 a SiH_2 . K souladu s experimentem vedly i výpočty singlet-tripletového štěpení molekuly TME metodou MR-MkCCSD(T_u).

Otázky k diskusi: 1. Jaký je vliv startovní geometrie na rychlost optimalizační procedury? 2. Konvergenční problémy při výpočtu molekul N_2O_2 a cyklobutadienu připisujete tzv. “intruder” stavům. Byl tento problem podrobněji analyzován? 3. Můžete porovnat, jak se liší použitý algoritmus od algoritmu implementace analytických gradientů pro metodu Mk-MRCC publikovaného skupinou v Mainzu (JCP 2009,2010).

Práce je sepsána v angličtině v pěkné úpravě a obsahuje pouze několik drobných nedopatření; uvádím např. nevhodné zkratky časopisů PhysRev či NuclPhys v citacích [5,6,26,27].

Vzhledem k tomu, že posuzovaná disertační práce je založena převážně na dvou pracích, v nichž avšak disertant není prvním autorem, bylo by, myslím, žádoucí, aby bylo u obhajoby k dispozici vyjádření školitele či spoluautorů těchto prací, jež by upřesnily podíl disertantův na obou studiích.

Souhrnně konstatuji, že předložená disertační práce je vysoce hodnotným příspěvkem k metodě spřažených klastrů. Soudím, že autor tak prokázal schopnost samostatné vědecké práce v teoretické chemii. Za předpokladu pozitivního vyznění požadovaného výše zmíněného vyjádření, doporučuji disertační práci Mgr. Jana Šmydkeho k přijetí k obhajobě.

Doc. RNDr. Jiří Fišer

KFMCh PĚF UK

Praha, 31.8. 2011.

