

Oponentský posudok na doktorskú dizertačnú prácu

„Multireference Brillouin-Wigner Coupled Cluster Method with Connected Triple Excitations“

predloženou k obhajobe na Prírodovedeckej fakulte Karlovej univerzity v Prahe

Mgr. Ondřejom Demelom

V úvode poznamenávam, že prakticky počas celého doktorského štúdia Mgr. Demela som mal to potešenie sledovať vývoj, ktorým sa vedecky uberal pri téme, ktorá mi je veľmi blízka. Už názov naznačuje, že ide o prácu najmä metodologickú s tým, že od doktoranda sa očakávalo zavedenie a otestovanie novej metódy v rámci multireferenčnej (MR) teórie spriahnutých klastrov (CC). Konkrétne išlo o zavedenie príspevku triexcitácií v rámci prístupu, pre ktorý sa z analógie s poruchovou teóriou vžil názov Brillouin-Wignerov (BW). Tému a úlohu doktoranda považujem za náročnú z najmä z dvoch dôvodov. Ten prvý spočíva v náročnosti teoretického pozadia, ten druhý v softvérovej implementácii. V oboch prípadoch sa doktorand zhostil svojej úlohy veľmi dobre a zasluguje si uznanie.

Samotná téma a pochopenie fungovania multireferenčných metód vrátane množstva technických detailov vyžadovala od doktoranda dokonalé zvládnutie práce vo formalizme druhého kvantovania, diagramatických metód, analýzy rôznych poruchových prístupov, či teórií spriahnutých klastrov pri jednodeterminantovej referenčnej funkcii. Stručný, informatívny súhrn týchto vedomostí tvorí úvodnú časť predkladanej práce, s následným sumárom o v súčasnosti používaných multireferenčných prístupoch. Nasleduje podrobný popis MR-BWCC so zahrnutím mono a bi-excítácií (MR BWCCSD), t. j. bodu, z ktorého doktorand štartoval. Teoretickú časť práce uzatvára vklad autora – popis pracovných rovníc MR-BWCC metódy so zahrnutím mono, bi- a triexcítácií (MR-BWCCSDT), prípadne jej aproximatívnych variant.

I keď úlohou doktoranda bolo naprogramovať iba malú časť príspevkov do pracovných rovníc – išlo o tzv. „disconnected“, či „unlinked“ príspevky a usporiadať logiku východiskového programu, nejde o jednoduchú záležitosť ak berieme do úvahy aký programový kolos balík ACESII predstavuje. Predpokladám, že orientácia v tomto programe zabrala kandidátovi podstatne viac času, ako samotné programovanie.

Druhú časť predkladanej doktorskej práce tvoria testy novej metódy, resp. rôznych variant zahrnutia príspevkov triexcítácií na vybraných systémoch, pre ktoré je

multideterminantový popis referenčnej funkcie nevyhnutný. Treba brať do úvahy, že všetky navrhované varianty sú stále iba aproximácie a úlohou týchto testov bolo zhodnotiť vhodnosť, výhody či nevýhody toho ktorého variantu. Z hľadiska metodologického ide o množstvo cenného numerického materiálu, napriek tomu, že urobiť jednoznačné závery nebolo možné.

Značná časť práce už bola publikovaná a prešla náročným recenzným konaním v špičkových časopisoch, ako napr. Journal of Chemical Physics. Aj keď v dnešnej dobe to už nie je nič výnimočné, treba oceniť, že autor písal prácu v angličtine, pričom konštatujem, že táto angličtina je veľmi kultivovaná. Niet pochyb, že predkladaná práca nielenže spĺňa nároky kladené na obhajobu, ale svojou náplňou a vypracovaním sa radí medzi tie „najlepšie“.

K práci nemám vážnejšie pripomienky. Napriek predchádzajúcemu tvrdeniu však nemôžem nespomenúť, že autor mohol byť pozornejší pri písaní a kontrolovaní vzorcov, diagramov, citácií. Občas mi chýbalo logické spojivo medzi odsekmi v teoretickej časti, čo pre čitateľa nepracujúceho v danej oblasti môže pôsobiť mätúco. V nasledovnom uvádzam niekoľko námetov do diskusie:

Autor uvádza, že príspevok od triexcitácií pokrýva „dynamickú koreláciu“ – čím je toto tvrdenie podložené?

Opäť, čím podloží autor tvrdenie, že príspevok E^5_{ST} je najvýznamnejším príspevkom 5. poriadku?

V čom sa líši MRBWCC s iteratívne korigovanou chybou na “extensivitu” od MR-SRCC?

Majú α prístupy so zahrnutím triexcitácií nejaký význam z hľadiska výpočtového času?

Uvažoval autor o selektívnom výbere triexcitácií, napr. na základe prirodzených obsadzovacích čísel?

Záverom konštatujem, že práca spĺňa kritériá na obhajobu v III. stupni VŠ štúdia v zmysle platného VŠ zákona a neskorších predpisov a po jej úspešnej obhajobe navrhujem kandidátovi udeliť titul PhD.

Bratislava, 31. 08. 2006

Prof. RNDr. Jozef Noga, DrSc.