

VÁLASZ

Veszprémi Tamás egyetemi tanárnak,
az MTA doktorának

bírálni véleményére

Megköszönöm munkám bírálójának, Veszprémi Tamásnak dolgozatom alapos áttekintését, értékes megjegyzéseit és észrevételeit. Az bírálói véleményében feltett kérdéseire válaszaim a következők:

- A degenerált állapotok megjelenése csak kétatomos molekulák esetén kötődik szorosan a hullámfüggvények szimmetriájához. (Ilyenkor csak eltérő szimmetriájú állapotok között alakulhat ki elfajulás.) Többatomos rendszerekben a magok által meghatározott szimmetria csoporttól és a szomszédos elektronállapotok konkrét szimmetriájától függetlenül előfordulhatnak – és elő is fordulnak – kónikus kereszteződések. A szimmetria itt annyiban érdekes, hogy egyrészt segíthet megtalálni néhány, a szimmetria miatt fellépő elfajulást, másrészt pedig eltérő szimmetriájú állapotok között – a kétatomos rendszerekhez hasonlóan – a nemadiabatikus csatolások a szimmetriából kifolyólag nem jelennek meg.
- A négyállapot közelítés abban az esetben bontható fel – jelentősebb hiba nélkül – kétállapot közelítést tartalmazó részekre, amennyiben csak az első és második, illetve a harmadik és negyedik elektron állapotok között van jelentős csatolódás és a második és harmadik állapot közötti csatolás elhanyagolható. (Nem szomszédos állapotok között általában eleve nagyon kicsi a csatolás.) Ez a feltétel nem minden esetben teljesül. Az elhanyagolásból származó hiba nagysága magától a tekintett rendszertől és a konfigurációs tér vizsgált tartományától függ.

- Egy „zárt görbe síkja” úgy lehet merőleges a molekula tengelyére, hogy a konfigurációs térben a kötések hosszain és szögein kívül figyelembe vesszünk még egy rotációs koordinátát is. (Tengely alatt a Renner-Teller elfajulást mutató lineáris geometriában az atomok által meghatározott egyenest értem, amelyből a későbbiekben csupán az egyik atom lett kimozdítva.)
- Ami a 3.8-as ábrát illeti, látható, hogy a vázlat egy az egyben meg egyezik a 3.7-es ábrával. Az indokolta az újra megjelenítését, hogy a segítségével jobban tudjam érzékeltetni, milyen irányból tekintünk rá az ábra érdemi részét képező PES-re. A nézőpont megválasztása pedig annak figyelembevételével történt, hogy az ábra minél szemléletesebb képet adjon ezekről a felületekről, azok minél kisebb mértékben takarják egymást.
- A vizsgált Renner-Teller rendszerek esetén minden esetben azt találtuk, hogy a lineárisból történő kimozdítás után két kónikus kereszteződés formálódik. Maga a vonalintegrál eljárás is azt sugallja, hogy ha ez nem lenne így, akkor a topológiai fázis értékének hirtelen kellene 2π -ről 0-ra ugrania, vagyis a geometria tetszőlegesen kicsi megváltoztatása mellett a nem-adiabatikus csatolásnak véges értékről nullára kellene változnia. Nem tűnik valószínűnek, hogy létezik ilyen rendszer. Eddig sem nekünk, sem másoknak nem sikerült ellenpéldát találni.
- Az 5.1. ábra változatlan formában lett átemelve az egyik publikációból és ez okozta, hogy a rajta alkalmazott jelölések nem teljesen konzisztensek a dolgozat szövegében alkalmazottal. Valóban célszerű lett volna újra szerkeszteni.
- A DFT módszerek *ab initio* voltáról legrövidebben Bírálóm kérdésével tudom kifejezni a véleményemet: „És ha igen, miért nem?”. Mindkét válasz mellett lehet érveket felhozni. Bár ezek a módszerek tartalmazzanak kísérletekhez illesztett paramétereket, az illesztés tipikusan évekkel

az aktuális alkalmazás előtt, és nem az alkalmazás tárgyát képező molekuláris rendszerre specifikusan történt.

- Nekem nem volt előzetes tapasztalatom a DFT módszerek használatával, illetve a B3LYP funkcionál alkalmazhatóságával kapcsolatban. Andrzej Sobolewski társszerzőnk javaslata alapján döntöttünk használatuk mellett.
- A 6.4. ábrán a pontozott vonalak abban a tartományban jelölik az illesztett görbét, ahol megoldatlan konvergencia problémák miatt nem volt sikeres a geometria optimalizálás.
- Egyetértek Opponensem javaslataival, amit néhány nem túl szerencsés megfogalmazással kapcsolatban tett.

Debrecen, 2013. július 9.

Halász Gábor