

BÍRÁLAT

Halász Gábor

Degenerált állapotok és nemadiabatikus folyamatok molekuláris rendszerekben című MTA doktori értekezéséről

A molekuladinamika egyik központi fogalma a potenciális energia felület. A potenciális energia felület a molekulát felépítő atomok (atommagok) koordinátáinak függvénye. Sok fontos fizikai, kémiai és biológiai folyamat – elektrokémiai és ion-molekula reakciók, protonok által közvetített elektron transzfer, Jahn-Teller hatás, sugárzás nélküli átmenetek, molekuláris elektronikai elemek működése, a látás és fotoszintézis fotobiológiai folyamatai – leírásában a potenciális energia felület azon tartományai játszanak döntő szerepet mely tartományokban a Born-Oppenheimer közelítés sérül, azaz a különböző felületek közötti csatolás igen erős és ezért egyetlen potenciális energia felület már nem alkalmazható a dinamika leírására. Halász Gábor – mint egy negyven, a fizikai-kémiai szakirodalom legjobb folyóirataiban megjelent – munkája pontosan az ilyen tartományok feltérképezésére, topológiai sajátosságainak vizsgálatára, és az ilyen tartományokban lejátszódó ultragyors folyamatok dinamikájának leírására alkalmas modellek kidolgozására irányult. A cikkek többsége tipikusan három, vagy több szerzős. Tizenhét cikknek Halász Gábor az első szerzője. A bemutatott eredmények nem tartalmaznak lényegesen új elméleti megfontolásokat, hanem a Michael Baer által kidolgozott elméleti eljárás alkalmazásai konkrét kémiai-fizikai rendszerekre illetve a lineáris rezgési-elektron csatolási modell ötletének alkalmazásai. Ilyen rendszerek, többek között, a H_2O , a C_2H_2 , a C_2H_2^+ , a C_2H , az NH_2 , a tetrahidrokannabinol, a pirazin, és a Na_2 molekula, mely utóbbi esetében lézerindukált kónikus kereszteződéseket tanulmányozott. A sok szép és érdekes eredmény összefoglalása egyetlen dolgozatba nem feltétlen könnyű feladat. Halász Gábor doktori dolgozata egy összességében nagyon jól megírt, érthető, szép kiállítású, és optimális terjedelmű munka. A tézispontokban felsorolt valamennyi eredmény új. A különböző elméletek és elméleti módszerek alkalmazásaik során vizsgáznak és válhatnak igazán értékké. Az alkalmazások gyakran önmagukban is bonyolultak, összetettek, és nagyon gondos, sokszor időigényes munkát követelnek. Különösen szép példa erre a Renner-Teller és Jahn-Teller keresztezések kapcsolatának vizsgálata a dolgozat ötödik fejezetében. Éppen ezért értékesnek tartom és becslöm Halász Gábor munkáját. A doktori dolgozatban, a tézisekben, és a vontakozó tudományos közlemé-

nyekben ismertett új tudományos eredmények véleményem szerint elegendőek az MTA doktora cím megszerzéséhez. Javasolom a nyilvános vita kitűzését. Mindazonáltal szeretnék néhány általános és közvetlenül a doktori dolgozatra vonatkozó észrevételt tenni.

1. Az adiabatikus-diabatikus transzformáció és a nemadiabatikus csatolási mátrix a dolgozatban használt Baer-féle („indirect method”) módszernél, talán egyszerűbben is meghatározható: Ha az elektron-mag hullámfüggvényt – $\Psi(r, R)$ -t – a

$$\Psi(r, R) = \sum_n \chi_n^0(R) \Phi_n(r, R_0) \quad (1)$$

alakba írjuk, ahol $\Phi_n(r, R_0)$ az elektronok Schrödinger-egyenletének egy megoldása rögzített R_0 magkoordinátáknál (azaz $\Phi_n(r, R_0)$ -k az elektronok Born-Oppenheimer hullámfüggvényei), akkor azonnal megkaphatjuk a magmozgások Schrödinger-egyenletét a diabatikus reprezentációban (lásd például J. Z. H. Zhang, Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics, 1999, World Scientific). A diabatikus potenciál mátrix diagonalizálásával pedig kiszámítható az adiabatikus-diabatikus transzformáció mátrixa (A) („direct method”). Az A transzformáció ismeretében a nemadiabatikus csatolási mátrix, τ , a

$$(\nabla A + \tau A) = 0 \quad (2)$$

linearis egyenletrendszer megoldásával határozható meg. Milyen érvek szólnak e direkt módszer mellett és ellen?

2. LVC (linear vibronic coupling) módszer alapötlete, hogy a környezet Hamilton opáratora egy megfelelő unitér transzformációt követően két operátor összegeként írható fel, melyek közül az egyik mindössze néhány módot tartalmaz és igazolhatóan ez a tag felelős a rövid idejű dinamikáért. A QVC („quadratic vibronic coupling”) módszer levezetésekor a szerzők hasonló eljárást követtek, de a rövidtávú dinamika szempontjából a QVC módszer csak másodrendig (a másodrendű kumulánsokig) egzakt. Legalábbis nem sikerült analitikus bizonyítást adni a magasabb kumulánsokra. Esetleg megpróbálták numerikus számításokkal igazolni (vagy cáfolni), hogy módszerük harmad rendig is jó?
3. A szimmetria megfontolások, speciálisan a „molecular symmetry group” alkalmazása, a nemadiabatikus csatolási folyamatok megértésében is lényeges szerepet

játszhat. A dolgozatban, illetve a dolgozat alapjául szolgáló közleményekben kevés ilyen megfontolás található. Milyen kapcsolat van a molekula szimmetriája és a kónikus kereszteződések között?

4. Hiányzik néhány gyakran használt rövidítés magyarázata, mint PES (2. oldal) és ADT (16. oldal).
5. A „degenerancia” helyett helyesebb lenne a degeneráció szó alkalmazása. A „kumulant” kifejezés helyett a kumuláns kifejezést használjuk.
6. Fontos lett volna megemlíteni, hogy a 2.5 egyenletből a 2.6 egyenletbe tömegsúlyozott koordináták bevezetése után juthatunk. Ennek hiányában nehéz megérteni, hogyan változik $\hat{T}_N$ $\hat{T}_M$ -é (8. oldal 2.5 egyenlet) és hogyan jelenhet meg effektív tömeg (M) a 2.6 egyenletben.
7. 8. oldal: „ $\hat{\Lambda}_{nm}$ a nemadiabatikus csatolási operátor mátrixának egy eleme:

$$\hat{\Lambda}_{nm} = \frac{1}{2M} \left(2\vec{F}_{nm} \nabla + G_{nm} \right). \quad (2.6)$$

Ez így pontatlan. A helyes megfogalmazás: A nemadiabatikus csatolási operátor mátrix nm -edik eleme

8. Meg kellett volna jegyezni, hogy a 2.7 egyenlet csak az $m \neq n$ esetben érvényes, és meg kellett volna adni mi történik az $m = n$ esetben ($\vec{F}_{nm} = 0$).
9. A 9. oldal: „... akkor eljutunk a Born-Oppenheimer, vagy más néven adiabatikus közelítéshez.” Én úgy tudom, hogy az adiabatikus közelítés esetében a nemadiabatikus csatolási operátor mátrix diagonális elemeit megtartják.
10. A hullámfüggvény – Ψ (2.4 egyenlet) – nem függhet attól, hogy adiabatikus vagy diabaticus bázisfüggvényeket használunk. A dolgozat, χ -t mint oszlopvektort definiálja. Φ és ϕ definíciói hiányoznak, ami azért zavaró mert az olvasó csak Ψ invarianciájának ellenőrzésével jöhet rá, hogy Φ és ϕ (ellentétben a χ -vel és ξ -vel) sorvektorok.
11. Mit kell érteni azon, hogy a 2.12 és a 2.14 egyenletek ekvivalensek?
12. Ha $\hat{W}$ -t (11. oldal) tetszőleges R_0 pont körül Taylor-sorba fejtjük a $\hat{W}^0$ nulladrendű tag nem szükségszerűen diagonális mátrix. Mikor lesz diagonális?
13. Érdekes lett volna megmondani milyen fizikai jelenséget (Jahn-Teller hatás) írhat le a 13. oldalon bevezetett egyszerű modell.

14. 16. oldal: „ügyesen megválasztott diabotikus bázis esetén a nemadiabotikus csatolás teljes egészében áttanszformálható a potenciális energia operátorába." Ha a diabotikus bázist éppen azzal a tulajdonságával definiáljuk, hogy ilyen bázisban a nemadiabotikus csatolás a potenciális energiában jelenik meg, a fenti állítás nehezen érthető. Az adiabatikus-diabotikus transzformáció mátrixát (operátorát) a dolgozat 2.32 egyenletének megoldásaként is definiálhatjuk. Előfordulhat azonban, hogy ennek az egyenletnek nincs megoldása, és ezért nincs olyan bázis amelyben a nemadiabotikus csatolás teljes egészében a potenciális energia operátorában jelenik meg.
15. 17. oldal: P definíciója túl későn jelenik meg. A **1** szimbólum definiálatlan.
16. Mivel $\hat{A}$ mátrixot (operátort) a 10. oldalon úgy definiáltuk mint két ortonormált bázis közötti transzformáció mátrixát (operátorát) nyilvánvaló, hogy $\hat{A}$ unitér. Miért kell még belátnunk azt is, hogy ortogonális?
17. 18.oldal: „Valós molekuláris rendszerek esetén természetesen nem lehet olyan véges alteret kiválasztani, amely teljes mértékben szeparált lenne a komplementerétől." Megfelelő hasonlósági transzformációval a P alteret teljesen le lehet csatolni a komplementer tértől.
18. 19. oldal: „ ... hogy a diabotikus bázis elektron-hullámfüggvényei egyértékűek legyenek." A diabotikus bázisfüggvényekben a magkoordináták rögzítettek. Hogyan fordulhat elő, hogy a diabotikus bázis hullámfüggvényei többértékűek?
19. 36. oldal „ ... hajlításhoz tartozó harmonikus rezgés". Hány ilyen rezgés van? Milyen(ek) ez(ek) a rezgés(ek)?

Budapest, 2013. április 5.

Dr. Szalay Viktor
MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont