

VÁLASZ

**Császár Attila Géza egyetemi tanárnak,
az MTA doktorának**

bírálni véleményére

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

- Michael Baer-rel és Vibók Ágnessel közösen dolgoztunk a nemadiabatikus csatolásokhoz tartozó topológiai effektusok vizsgálatának területén. Ilyen esetekben nem mindig lehet pl. egy megbeszélés után tisztán felbontani, hogy pontosan ki mivel járult hozzá az érdemi eredményekhez. Vannak persze olyan, gyakran „rutinszerűen végrehajtható” részfeladatok, amelyeknél sokkal egyértelműbb a helyzet. Pl. a kvantumkémiái számolásokat, ill. az ezek feldolgozásához szükséges programozási munkát (vonali integrál eljárás alkalmazása numerikus eredményekre, az elektron hullámfüggvény előjelének ellenőrzése, stb...) kevés kivételtől eltekintve én végeztem.

Különösen jelentősnek tekinthető a hozzájárulásom a három- és többállapotos számolások esetén a kvantumkémiái számítási eredmények feldolgozása területén. Amikor csatlakoztam M. Baer kutatásaihoz, néhány rendszerre vonatkozóan (C_2H , H_3) már a „főokban” voltak a meghatározott nemadiabatikus csatolások, de nem sikerült azokat az elméletnek megfelelő formában feldolgozniuk.

- Amint az a dolgozatból is kiderül, egyrészt olyan dolgokkal foglalkoztam (molekulák topológiai tulajdonságai), ami csak közvetetten kapcsolódik alkalmazásokhoz és amivel viszonylag kevés csoport foglalkozik a világon (Yarkony, Truhlar and Mead, stb...), ezért nem kaphattam rájuk túl sok hivatkozást. Másrészt elkezdtem ugyan dinamikai tulajdonságokkal és lézerekkel is foglalkozni, de ezeket csak az utóbbi néhány

évben. Azt gondolom, hogy ezekre a munkákra pedig még ezért nincs jelentős számú hivatkozás. Megjegyzem azonban, hogy a dolgozat beadása óta ezen utóbbiakra már gyűlnek a hivatkozások.

- A potenciális energia hiperfelületek nem valóságosak, csupán a B. O. közelítés keretében jelennek meg. Amint Bírálóm maga is állította, a kémiai jelenségek és még a nagyon fontos spektroszkópiai mérések eredményeinek értékeléséhez is nagyon fontos (többnyire alapvető fontosságú) a meglétük feltételezése.

Nagyon sok olyan fogalom van akár a kvantumkémiaiban is, amikkel kapcsolatban ugyanígy felvethető lenne a kérdés (atom- és molekula-pályák stb...), mégis probléma nélkül használjuk ezeket a fogalmakat. Őszintén szólva, én nem is gondoltam arra, hogy erre a dolgozat elején ki kellett volna térnem, mert a tématerületet művelők között annyira elterjedt és alapvető fogalom.

Mindazonáltal úgy gondolom, hogy munkám során alapvetően nem a potenciális energia felületeket vizsgálom, hanem ezek segítségével próbálom modellezni a tanulmányozott „valódi jelenségeket”, tudva, hogy a modell nem azonos a valósággal, de segít megismerni azt.

1. A cím választásánál igyekeztem egyrészt tömör lenni, másrészt pedig belefoglalni mindazt, ami feltétlenül fontos. Ez a két dolog egymásnak kicsit ellentmond, s innentől kezdve kompromisszumokra van szükség. Mivel a fellelhető tudományos irodalomban (könyvek, cikkek címeiben) sok helyen említik röviden a degenerált állapotokat a degenerált elektronállapotok helyett, én is ezt a példát követtem.
2. Az adiabatikus közelítés általános szinten annak a feltételnek az elméletbe történő beépítését jelenti, miszerint a dinamikai folyamatok lényegesen lassabban zajlanak, mint valamely, a rendszerre jellemző „kritikus” sebesség. Molekuladinamikára mindez a $|\langle \Phi_j | \frac{\partial H}{\partial t} | \Phi_k \rangle| \ll \frac{(E_j - E_k)^2}{\hbar}$ feltételt jelenti. A terület művelői körében ezzel együtt az „adiabatikus közelítés” kifejezésnek két értelmezése is gyakori. Sok szerző használja abban az értelemben, mint a Born-Oppenheimer közelítés szinonimája,

és szintén elterjedt az a használata is, amikor ezt még kiegészítik a nemadiabatikus csatolási operátor mátrix diagonális elemeivel. Hogy az előbbi – és a dolgozatban általam is használt – változat mennyire elterjedt, annak alátámasztására megemlítem, hogy a European Theoretical Spectroscopy Facility honlapján az egyik oldal címe így hangzik: „Born-Oppenheimer or adiabatic approximation” (http://www.etsf.eu/born-oppenheimer_or_adiabatic_approximation).

3. Igazat adok Bírálómnak, szerencsés lett volna, ha a BO közelítésnek a könnyű atomok esetén fellépő problémáit is megemlítem a dolgozat elején.
4. A 2.6, 2.7 és 2.8 képletekben definiálásra kerülnek a nemadiabatikus csatolási operátor mátrixelemei. Ezen belül a nemadiabatikus vektor csatolási tag 2.7-ben megadott második alakja mutatja a degenerált állapotok szerepét a szingularitások kialakulásában.
5. A degenerancia szóval kapcsolatban el kell ismernem, hogy megtévedtem. Bár már találkoztam ezzel az alakkal is, az valóban nem elfogadott és helyesebb lett volna, ha az elfajulás vagy a degeneráció szavak valamelyikét használom.
6. Köszönöm, hogy Bírálóm erre felhívta a figyelem. Őszintén szólva erre a dolgozat megírása közben nem gondoltam, de jövőben remélem hasznát veszem a megjegyzésnek.
7. A 2.9 formula, mint közelítés szinte mindig használható. Fontos azonban tudnunk, hogy arra a feltételezésre épül, miszerint a 2.6–2.8-ban megadott nemadiabatikus csatolások elhanyagolhatóak és ennek megfelelően szabad alkalmaznunk. A nemadiabatikus csatolások szigorúan nézve – valós kémiai rendszerekben – soha nem lesznek nulla értékűek, és így a 2.9 formula soha nem tekinthető egzaktnak.
8. A 2.15 képlet alatt valóban egy pontatlanul megfogalmazott mondat szerepel. A második tagmondat alanya helyesen nem a mátrix, hanem annak diagonális elemeinek az értéke.

- Sajnos néhány fogalom magyarázata csak magyarul szerepel a dolgozatban, és az egyik esetben nem is közvetlenül a rövidítés használata mellett. Az ADT rövidítés jelentésének magyarázata: „adiabatic to diabatic transformation”.

Az adiabatikus-diabatikus transzformáció területén nem az alapvető formalizmushoz, hanem annak alkalmazásához, ill. az M. Baer által javasolt diabatizálási módszernek az akár több csatolt állapot jelenlétében is történő alkalmazhatóságának igazolásához járultam hozzá.

Az utóbbi évtizedekben az irodalomban számos diabatizálási sémát dolgoztak ki (pl. jó összefoglalót találhatunk az alábbi munkákban is: (1) T. Pacher, L. S. Cederbaum, and H. Köppel, *Adv. Chem. Phys.*, 84, 293 (1993). *Adiabatic and Quasidiabatic States in a Gauge Theoretical Framework*. (2) H. Köppel, *Diabatic Representation: Methods for the Construction of Diabatic Electronic States*, pp. 175-204, in *Conical Intersections*, W. Domcke, D. R. Yarkony, and H. Köppel, Eds., World Scientific, Singapore, 2004.), de ezekkel én konkrétan nem foglalkoztam, nem használtam őket.

- Az adiabatikus bázissal ellentétben a diabatikusról nem állíthatjuk, hogy egyedi lenne. Így a transzformáció esetén sincs ilyen elvárásunk. Kétatomos rendszerekben megvalósítható a nemadiabatikus csatolások teljes áttranszformálása a potenciális energia operátorába. Ennél nagyobb rendszerekben – egzakt módon – erre nincs lehetőségünk. A gyakorlati alkalmazások szempontjából viszont sok más területen sem érjük el az „egzakt”, megoldást és itt se várjuk azt el. Másrészt pedig a legtöbb esetben segítségünkre vannak különböző körülmények a megfelelőnek tekinthető diabatikus bázis megalkotásához. Példának okáért, az esetek többségében energetikai okokból eleve csak véges számú állapot jöhet szóba a rendszer leírásánál. Ilyenkor kis jelentőséggel bír a P tér lényegében betöltetlen legmagasabb energiájú állapotának esetleges csatolódája a Q tér bármely állapotához.
- Ha szigorúan a csatolások eltűnését követeljük meg a P és Q alterek között a teljes konfigurációs térben, akkor bármely többatomos rend-

szer megfelel arra a célra, hogy olyan mintaként mutassuk fel, hol nem lehet a P és Q altereket lekülöníteni. Ugyanakkor az előző pontban említett megfontolások viszont most is érvényesek, azaz ésszerű köz-elítések megengedése esetén pedig minden rendszerben megoldható az elkülönítés.

- A nem kötött állapotok, ill. rezonanciák között is léteznek elfajulások. Utóbbi jelenségnek óriási irodalma van, mivel a fizika nagyon sok területén megjelennek az ún. „kivételes pontok” és a hozzájuk kapcsolódó topológiai hatások a nyílt kvantumrendszerek vizsgálata során (atomfizika, elektron-molekula ütközések, szupravezetők, mikrohullámú üreg-rezonátorok, stb...).
- Az elektronszerkezeti számításokat az esetek túlnyomó többségében CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field), néhány alkalommal pedig MRCI (Multireference configuration interaction) módszerekkel végeztem. Ennek az az elsődleges oka, hogy a MOLPRO programcsomag ennél a módszernél képes analitikus deriváltak segítségével meghatározni a nemadiabatikus csatolásokat. A további részletek – bázis, aktív tér, stb... – a publikációkban találhatóak meg, és tipikusan rendszerenként eltérőek.
- Munkánk során az acetilén molekula négy legalacsonyabb energiájú A' állapotát vizsgáltuk. (Az A' és az A'' állapotok között mindig eltűnik a nem-adiabatikus csatolás.) Az ezen állapotok jelölésére bevezetett $1^2A'$, $2^2A'$, $3^2A'$ és $4^2A'$ jelölések sajnálatosan kétszer is – a publikációban (CPL, **413**, 226, 2005) ill. a dolgozatban – elkövetett másolási hiba eredményei. Valójában az S_0 ($1A'$) állapotot jelöljük $1^2A'$ -vel, az $S_2(1A')$ állapotot jelöljük $2^2A'$ -vel stb.... Ez tényleg félrevezető, ebben teljesen egyetérték Bírálómmal.
- Az acetilén volt az első négyatomos (több, mint három) rendszer, ahol topologikus tulajdonságokat vizsgáltunk, ami egyben egy elemi szénlánc is. Ráadásul ebben a rendszerben már előfordul olyan molekulán belüli protontranszfer, amelynek a „valódi” biomolekulákban is fontos

szerepe van és ami gyakran kötődik kónikus kereszteződésekhez. Ilyen vonatkozásban tekinthető egy első – és így fontos – lépésnek a biológiai rendszerek ilyen jellegű tanulmányozásának irányába.

- Herzberg és Teller 1933-as munkája több területen is új kérdéseket vetített előre. Ezek egyikének tanulmányozására kérte fel Teller az egyik diákját R. Rennert. Ebből a munkából született Renner 1934-es publikációja, amire sokan úgy tekintenek, hogy bár nem szerepel a neve a cikkben, valójában Teller is társszerzője volt annak. Az egyszerűsített publikáció alapján érthető, hogy kezdetben Renner-hatásként hivatkozták az irodalomban. Később G. Herzberg javasolta, hogy Teller szerepének elismerésül nevezzék Renner-Teller effektusnak. Manapság mindkét elnevezés gyakran alkalmazott és teljesen elfogadottnak tekinthető.
- A negyedik fejezet második bekezdése talán valóban áldozatául esett a tömörségre törekvésnek. Mentségemre szolgáljon, hogy itt bevallottan nem az volt a célom, hogy részletes ismertetést adjak a Renner-Teller hatásról, csupán a saját kutatásaim háttérét kívántam felvázolni.
- Egyetértek Opponensemme, szerencsésebb lett volna az „elektron-rezgés csatolódás” helyett a „rovibronikus csatolás” kifejezés használata.
- Az „elszeparált” Hilbert-alteret olyan értelemben használtam, hogy a Hilbert téren belül egy olyan altér, amelynek állapotai már gyakorlatilag nem csatolódnak – nemadiabatikus csatolással – a többi állapothoz. A nemadiabatikus csatolás számunkra elfogadható közelítéssel nullának tekinthető a téren belüli és a komplementer térbeli elemek között.
- A sokdimenziós konfigurációs térben egy-egy vizsgálat során rendre 2 dimenzióra korlátoztuk magunkat. Itt megkeresve a kónikus kereszteződést egy (vagy több) pontot (nulla dimenziós részhalmazt) kapunk. Amennyiben a lerögzített koordinátákon változtatunk, akkor a kapott kónikus kereszteződés már tipikusan más helyre kerül. Látszólag mintegy elvándorol. Konkrétan a $C_2H_2^+$ molekula esetén ez azt jelentette, hogy rögzítettük a két szén atom és az egyik hidrogén pozícióját és

az elfajulást a másik hidrogén atomot valamely, a két szénatom által meghatározott tengelyre merőleges síkban mozgatva kerestük. Erre a rendszerre egy szokatlan jelenség miatt a korábbiaknál részletesebben térképeztük fel a kónikus kereszteződések helyét, azaz a „rögzített” hidrogén atom több különböző pozíciójánál végeztük el az elfajulások feltérképezését.

- A THC molekula esetén nyolc atommal csökkentettük a vizsgált rendszert. Levágtuk azt a szénláncot a molekuláról, amelyről várható volt, hogy nem játszik szerepet a rendszer fotofizikai viselkedésében. Úgy gondoltuk, hogy a vizsgálandó probléma bármilyen ésszerű egyszerűsítése a számolásokat anélkül gyorsíthatja meg, hogy ezzel jelentős veszteséget szenvedne a lényegi jelenségek leírása. (Sajnálatos módon a számítások erőforrás igénye nem lineáris függvénye a molekula méretének.)
- Az 56. oldalon „vezető” koordinátáknak azokat neveztem, amelyek mentén a mi szempontunkból lényeges dinamikai folyamatok lejátszódnak, azaz amelyeknek változásai fontosak a rendszer kónikus kereszteződéshez vezető útjának leírásához.
- A kónikus kereszteződések közelében CASSCF szintű ellenőrző számításokat végeztünk. Távolra nem végeztünk ellenőrzést. Ez alapvetően azzal függ össze, hogy előzetesen, a TDDFT módszer ismert korlátai miatt az elfajulások közelében vártunk jelentősebb problémákat az alkalmazhatóságát illetően.
- A THC modellrendszer vizsgálata során néhány „gyors előszámítás” megmutatta, hogy gerjesztett állapotban egy viszonylag alacsony potenciálgát leküzdése után kinyílhat az egyik gyűrű. Ezt követően a gerjesztett állapotban végrehajtott szabad optimalizálás elvezetett az elfajulás közeli geometriákhoz. Az ismert konfigurációk összehasonlítása adta az alapját a folyamatban érintett lényegesebb koordináták kiválasztásának. Alapvetően az egész folyamatban sok intuitív lépést

használtunk. Nem publikált eredmények alapján tudjuk, hogy a felbontott gyűrű esetén sok izomerje létezik a rendszernek a publikációban bemutatotton kívül. Fentiek alapján nem tekintem bizonyosnak, hogy a rendszer a felvázolt utat követi a gerjesztett állapotban. De nem is az volt a célunk, hogy a rendszer dinamikáját teljes mértékben megoldjuk. Csupán azt szeretnénk volna megmutatni – és ez sikerült is –, hogy a rendszerben van (legalább) egy kónikus kereszteződés, amely könnyen elérhető a gerjesztést követően és lehetőséget ad az elektronikus gerjesztési energia gyors átadására a magrezgések felé. Ami az IRC-t illeti, gerjesztett állapotban is van természetesen jelentősége, de pl. a THC esetében ez arra korlátozódik, hogy hol a legvalószínűbb a Franck-Condon tartomány elhagyása. A kónikus kereszteződés közelében általában nincs nyeregpontra a PES-en, a potenciál leginkább egy tölcsérhez hasonlítható a felső állapotban.

- Valós rendszerek mag Schrödinger-egyenletének megoldása esetén minden alkalmazás beleütközik abba a korlátba, hogy az alkalmazandó rácspontok száma exponenciálisan növekszik a szabadsági fokokkal. Manapság valóban sok olyan molekuladinamikai módszer létezik, amelyek képesek kezelni az általam jelzett 5-6-nál lényegesen több módust is. Ezek azonban nem a valós rendszerek mag Schrödinger-egyenletét oldják meg. Valamilyen szinten további modelleket vezetnek be a számítások egyszerűsítésére. Ilyen pl. a 3 effektív módszer, amihez a QVC modell keretein belül magam is hozzájárultam. A munkámban is használt MCTDH program akár 100 dimenziós problémákat is tud kezelni, ha kellően leegyszerűsítjük a Hamilton operátort. De pl. klasszikus mechanikai modellekkel komplex biomolekulák dinamikai folyamatait is lehet modellezni, akár még úgy is, hogy közben a rendszer egy kicsi részét kvantummechanikai szinten írják le.
- A QVC (quadratic vibronic coupling) módszer kapcsán a saját hozzájárulás abban valósult meg, hogy sikerült a három effektív módus modell alkalmaznunk, melynek segítségével a számítási pontosság jelentős romlása nélkül lehet csökkenteni a számolások erőforrás igényét.

- A spektrumra vonatkozó fogalmakat az alábbi értelemben használtam:
 Súlypont (center of gravity): $C = \int \omega \cdot I(\omega) d\omega / \int I(\omega) d\omega$
 Szélesség (width): $W = \sqrt{\int (\omega - C)^2 \cdot I(\omega) d\omega / \int I(\omega) d\omega}$
 Aszimmetria (asymmetry): $A = \frac{1}{2} \lim_{t \rightarrow 0} \int \text{sgn}(\omega - C) \cdot e^{-t|\omega - C|} \cdot I(\omega) d\omega / \int I(\omega) d\omega$
- A 81. oldalon tárgyalt „forgásmentes” megközelítésnél a nem részletezett lehetőség keretében az „átlagos $\cos(\theta)$ ” értéket a $\langle 0 | \cos \theta | 1 \rangle$ formula alapján határozzák meg, ahol $|l\rangle \equiv P_l(\cos \theta)$, és P_l az l -edik Legendre polinom.
- A lézerrel indukált nemadiabatikus jelenségek tanulmányozása során több-atomos molekulák esetén mindenek előtt technikai jellegű problémákkal kell számolnunk, részben a belső szabadsági fokok növekedése miatt, részben pedig a kinetikus energiában megjelenő új, a rotációhoz tartozó tagok miatt. Mindezek alapvetően növelik a számítási erőforrás igényeket. De ennél még fontosabb, hogy a „nagyobb” konfigurációs térben eleve gazdagabb jelenségkörre számíthatunk (pl. természetes kónikus kereszteződések is előfordulhatnak), és nehezebb azonosítani a lézer-indukált kónikus kereszteződés hatását a rendszer dinamikai tulajdonságaira.

A lézerrel indukált kónikus kereszteződések mesterséges bevitele egy molekuláris rendszerbe valójában egy elektromos térrel történő kvantumkontroll alapját képezi. Eddigiekben már sikerült megmutatnunk, hogy az elektromos tér (annak intenzitása és energiája) hogyan befolyásolja a molekulák irányultságát, ill. egy most megjelent munkánkban pedig a disszociációra történő hatását vizsgáltuk ([dx.doi.org/10.1021/jp401476q](https://doi.org/10.1021/jp401476q), JPC A. (2003)). Ekkor az ú.n. kötés gyengülés („bond softening”) és kötés erősödés („bond hardening”) jelenik meg, amelyek a tér intenzitásával változtathatóak és ennek megfelelően a disszociáció mértékét is változtatják.

Debrecen, 2013. július 9.

Halász Gábor