

VÁLASZ

Szalay Viktor tudományos tanácsadónak,
az MTA doktorának

bírálni véleményére

Megköszönöm munkám bírálójának, Szalay Viktornak dolgozatomban alapos áttekintését, értékes megjegyzéseit és észrevételeit. Az bírálói véleményében feltett kérdéseire válaszaim a következők:

1. A J.Z.H Zhang könyvében leírt módszer alkalmazhatóságának feltételei éppen ellentétesek az adiabatikus közelítésével, azaz a közelítések érvényességéhez az szükséges, hogy a magok kinetikus energiája legyen nagy a elektronikus energiák szeparációjához viszonyítva. Ha ezt összevetjük azzal a kiinduló körülménnyel, hogy csak egyetlen R_0 pontban meghatározott elektron BO hullámfüggvényekkel dolgozik, akkor egyszerűsége mellett kidomborodnak használhatóságának korlátai is.
2. Az LVC ill. QVC módszerek, régről ismertek, és csupán abban térnek el, hogy a nem-adiabatikus csatolások sorfejtésében csak a lineáris, vagy még a kvadratikus tagokat is tartalmazzák. Az LVC módszer esetén már korábban kidolgozták a környezetnek 3 (ill. néhányszor 3) effektív módus segítségével történő egyszerűsített leírását. Nekünk ezt a 3 effektív módus megközelítést sikerült kidolgoznunk a QVC módszerre is. Igaz, hogy ez nem ad harmadrendig egyező eredményt a teljes dimenziós QVC számolással, de itt figyelembe kell vennünk, hogy egy eleve pontosabb (kvadratikus tagokat is tartalmazó) modell Hamilton operátorral hasonlítjuk össze a 3 effektív módus modellt. A QVC módszer kumulánsait numerikusan nem ellenőriztük. Egy konkrét molekula esetén megjelenő egyezés inkább csak érdekes lenne, de nem elvi jelentőségű. Amennyiben elvi szinten lenne jó harmadik

rendig a módszer, az megteremtené a lehetőségét, hogy – az LVC effektív módus leválasztásához hasonlóan – újabb (és újabb) 3 módust válasszunk le a környezetből és ezzel tovább pontosítsuk a számolásokat relatíve kicsi plusz ráfordítás árán.

3. 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.
4. Sajnos ezen fogalmak magyarázatai csak magyarul szerepelnek a dolgozatban, és az egyik esetben nem is közvetlenül a rövidítés használata mellett. A rövidítések jelentésének magyarázatai: PES („potential energy surfaces”); ADT („adiabatic to diabatic transformation”).
5. Elfogadom a „degenerancia” helyett a degeneráció és a „kumulant” helyett a kumuláns szavak használatát.
- 6.
7. A 6. 7. és 8. pontokban megfogalmazott bírálatokkal szintén egyetértek.
- 8.
9. Az adiabatikus közelítés általános szinten annak a feltételnek az elméletbe történő beépítését jelenti, miszerint a dinamikai folyamatok lényeg-

gesen 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).

10. Talán félreérhetően fogalmaztam a 2.11 egyenlet előtt, de ott a „hullámfüggvények” szóval nem a 2.4 egyenlet bal oldalán szereplő Ψ hullámfüggvényre, hanem a kétféle – diabaticus és adiabaticus – leírás bázisfüggvényeire (Φ és ϕ), ill. az egyes felületek „mag hullámfüggvényeire” (χ és ξ) gondoltam.
11. A 2.14. egyenlet ugyanazon probléma időtől függő Schrödinger egyenlete, mint amelynek sajátállapotait – stacionárius megoldásait – megkereshetjük a 2.12. egyenlet segítségével. Helytelen megfogalmazás volt, hogy ekvivalenseknek neveztem őket.
12. Valóban igaz, hogy adott diabaticus reprezentáció esetén csak „kivételes” helyeken lesz diagonális a diabaticus potenciális energia mátrixa. Azonban megvan a lehetőségünk, hogy a konfigurációs tér bármely kiválasztott pontjában megkeressük azt a transzformációt, amely abban a pontban diagonálissá teszi a mátrixot. Könnyű belátni, hogy amennyiben ezt a transzformációt alkalmazzuk a konfigurációs tér összes pontjában, akkor olyan új bázist kapunk, amely azon túl, hogy az adott pontban diagonális, megfelel a diabaticus bázisokkal szemben támasz-

tott követelményeknek. Így a 11. oldalon szereplő választás – $\hat{W}^0(R_0)$ diagonális – nem sérti az általánosságot.

13. A 13. oldalon bevezetett modell általában a kónikus kereszteződések egy egyszerű modellje. A Jahn-Teller hatástól eltérően itt nincs semmi szerepe az elfajuló állapotok szimmetriájának.
14. A 2.4 fejezet elején arra utalok, hogy van olyan bázis, amely megfelel a „diabatikus bázis” definíciójának. Nem minden esetben létezik is olyan objektum, amely eleget tesz valamely definícióban kirótt feltételeknek.
15. Sajnos P definíciója tényleg későn jelenik meg, de a egység mátrixot a 10. oldal tetején definiálom.
16. A 10. oldalon definiált $\hat{A}$ mátrix és a 2.32 differenciálegyenlet megoldásaként kapott $\hat{A}$ mátrix úgy kapcsolódik egymáshoz, hogy az utóbbiról szeretnénk belátni: megfelel a 10. oldali definíciónak és a segítségével valóban végre lehet hajtani a diabatikus bázisba történő transzformációt. Ehhez be kell látni többek között azt is, hogy a differenciálegyenlet megoldása egy ortogonális mátrixot fog adni.
17. Nem értem milyen transzformációra gondol Opponensem. Amennyiben a P alteret már kiválasztottuk, akkor a továbbiakban legfeljebb ezen téren belül, ill. a komplementer téren belüli transzformációkat tudunk végrehajtani. Amennyiben a transzformáció előtt voltak olyan hullámfüggvények ezen alterekben, melyek között nem hanyagolhatóak el a nemadiabatikus csatolások, akkor ezek a hullámfüggvények a transzformált alterekben is benne lesznek.
18. A diabatikus bázisfüggvényekben a magkoordináták paraméterként szerepelnek. Így akár az is előfordulhatna (ha pl. egy hibás módszerrel a konfigurációs tér minden pontjában az egység mátrixot választanánk az ADT mátrixnak), hogy a paraméterül szolgáló magkoordinátákat „lassan” változtatva egy zárt görbe mentén – amelyik közrefog egy kónikus

keresztveződést –, amikor visszaérünk a kiindulási magkoordinátákhoz, egy olyan transzformált hullámfüggvényt kapunk, amely éppen ellentettje az ugyanezen ponthoz az útvonal elején meghatározottnak.

19. A Renner-Teller hatás ismertetésénél a „hajlításhoz tartozó rezgés” kifejezés alatt a kötésszög periodikus változását értem. (Ez kis kitérések esetén harmonikusnak tekinthető). A Renner-Teller hatás esetén 3 atomos lineáris molekulákban 2 ilyen – elfajult – rezgés van, egymásra és a molekulatengelyre is merőleges síkokban.

Debrecen, 2013. július 9.

Halász Gábor