

Válasz Nyulászi László opponensi véleményére

Köszönöm Nyulászi László professzornak értekezésem bírálatát és megtisztelő szavait. A professzor úr által felvetett kérdésekre az alábbiakban válaszolok.

1. A dolgozatban szereplő magasrendű CC módszerekkel végzett teszt számítások a CC módszerek gerjesztési szinttel való konvergenciájának vizsgálatát szolgálják. A módszerek konvergenciája korábban nem volt ismert, mivel nem létezett megfelelő program, amellyel ilyen számítások lehetségesek lettek volna. A teszt számítások ezt a hiányt pótolták. Másrészt a gyakorlati szempontból érdekes rendszerekre csak kis bázisokban végezhető számítások magasrendű CC módszerekkel, így a kísérlettel való közvetlen összevetésnek nincs értelme. A kísérleti adatokkal való összevetés akkor lehetséges, ha ezeket a módszereket kompozit kvantumkémiai modellekben alkalmazzuk, amelyekben a különböző korrelációs járulékokat a lehető legnagyobb bázisban számítjuk és figyelembe vesszünk további korrekciókat. Ilyen számításokat kiterjedten végeztünk (lásd a dolgozat 11-13., 15-18., 21-25., 31., 34., 35., 38-41. hivatkozásait), de ezek eredményei nem kerültek bele a dolgozatba.
2. A módszerek teljesítőképességének vizsgálata valóban meglehetősen nehéz dupla- ζ -nál nagyobb bázisokban, mert a megfelelő full CI energiák kiszámítása csak a legkisebb molekulákra lehetséges. Néhány esetben azonban végeztünk ilyen számításokat. A BH molekula teljes energiájára és NMR paramétereire vonatkozó számítások eredményei a dolgozat 3. hivatkozásában találhatók meg, a 27. és 29. közleményekben a CH^+ ion polarizálhatóságait, illetve hiperpolarizálhatóságait vizsgáltuk, míg a 28. hivatkozásban a LiH és BH molekulák mágnesezhetőségét és forgási g-tenzorját határoztuk meg. A fenti számításokban tripla- ζ minőségű bázisokat használtunk. Az eredmények azt mutatják, hogy a dupla- ζ -típusú bázisokban tapasztalt tendenciák a nagyobb bázisban is érvényesülnek, azaz a CC közelítés hibája durván egy nagyságrenddel csökken, ha eggyel magasabb szintű gerjesztéseket is figyelembe veszünk a klaszteroperátorban.
3. Az SRMRCC közelítés hibáját lényegesen befolyásolja a Fermi-vákuum dominanciája. Ahogy azt a Be/ H_2 rendszer példája is bizonyítja (2.1. táblázat), ott, ahol a Fermi-vákuum a domináns determináns (két szélső pont), a közelítés pontosabb, mint a potenciálfelszín olyan pontjaiban, ahol több nagy súllyal rendelkező determináns is van (középső pont). Olyan rendszerekre, amelyek esetében a disszociáció során egy- vagy kételektronos fragmensek keletkeznek (pl. hidrogénatomok a víz disszociációjánál), egy másik tényezőt is figyelembe kell venni. Végtelen kötéstávolságnál az SRMRCC módszer egzaktta válik a különálló egy- vagy kételektronos specieszekre, és így a rendszer leírása folyamatosan javul a disszociáció előrehaladtával. Ez az effektus a vízmolekula esetében vélhetően nagyobb, mint a Fermi-vákuum dominanciájával összefüggő hiba, és ez magyarázza az észlelt viselkedést.

4. A dolgozatban szereplő kémiai rendszerek reprezentatív példák. Ezek mellett módszereinket más rendszerekre is teszteltük. A legkiterjedtebb tesztszámolásokat a magasrendű SR CC módszerekkel végeztük, ezek eredményei megtalálhatók a dolgozat 11-42. hivatkozásaiban. A vizsgált rendszerek között számos olyan van (pl. peroxidok, nitrogén-oxidok, karbenoidok), amely kihívást jelent a kvantumkémiai módszerek számára. Általánosságban elmondható, hogy a módszerek biztonsággal alkalmazhatók mindaddig, amíg a hullámfüggvényben egy domináns determináns van. A dolgozatban tárgyalt MRCC módszereket csak néhány tesztrendszerre (LiH, HF, H₂O, NH₂, N₂, CH₃) vizsgáltuk. A dolgozatban tárgyalt okokból a kifejlesztett MRCC módszereknek számos problémája van. Ezek megoldásáig nem láttuk értelmét kiterjedtebb tesztszámítások végzésének. A dolgozatban bemutatott lokális CC modelleket jelenleg is intenzíven teszteljük különböző típusú vegyületekre, így pl. vízklaszterekre, peptidekre, nukleotidokra, lipidekre. Ezek a módszerek vélhetően minden olyan zárt héjú molekulára alkalmazhatók, amelyek hullámfüggvényében egy domináns determináns van, és nincs a molekula egészére vagy jelentős részére kiterjedő delokalizált elektronrendszer. A tesztszámolások igazolják ezt a feltevést.

Budapest, 2013. május 15.

Kállay Mihály