

Válasz Dr Nyulászi László bírálatára

Köszönöm bírálóm munkáját és értékelését. A bírálat függelékében felsorolt sajtóhibákat és szerkesztési pontatlanságokat (saját verzióban) javítottam. Kérdéseire és megjegyzéseire a következő válaszokat adom:

Így a fejezet végén jól esett volna olvasni valami általános összefoglaló következtetést a vizsgált pseudohalogének tulajdonságairól, a heteroatomok és a helyettesítők szerepéről. A fejezet elején, és a későbbiekben is többször szerepel (pl 17. oldal, 19. oldal), hogy ezen vegyületek érdekességét az esetleges linearitásuk, cikloaddíciós reakcióik, csillagközi térben való fellelhetőségük adják meg. Ezekre a felvetett kérdésekre, s a megválaszolásuk során a mátrixizolációs technika segítségével kapott információk szerepére, jelentőségére a hiányolt összefoglaló elemzés választ adhatott volna, persze ennek a védés során is szerét lehet ejteni.

A HCNX (X=O, S, Se) sorozat, valamint a különböző származékok elektron- és térszerkezeti összevetéséről eredetileg magam is terveztem egy bekezdést. Ezt végül két ok miatt vetettem el. Egyrészt a kísérleti eredményeket szerettem volna a középpontba állítani. A rezgési spektrumokból közvetlenül levonható következtetésekkel viszont óvatosan kell bánni a különböző vegyületekben eltérő rezgési csatolások és a mátrixeffektusok miatt. (Ezekről részletesen írok Lendvay György hasonló kérdésére adott válaszomban.) Másrészt a számítási eredmények összevetésével is vigyázni kell, mert ugyan számításainkat magas szinten végeztük, de ezek nem ugyanazon a szinten történtek az összes molekulára. Néhány, a kísérletek és a számítások alapján egyértelműen levonható következtetést az alábbiakban foglalom össze.

- A számítások szerint a [H, C, N, X] vegyületek négy legalacsonyabb energiájú szerkezetének energiakülönbsége az O→Se irányban jelentősen, közel felére csökken.
- A HCNX molekulák esetében a HCN + X disszociációs energia kb. 40%-ára, ezzel összhangban az NX nyújtás erőállandója kb. harmadára csökken az O→Se csere hatására.

- Lineáris szerkezetek esetében az olyan elektronszívó csoportok, amelyekre kiterjedhet a CNX π -rendszer delokalizációja, erősítik a HCNX molekulák az NX kötést. (Részletes magyarázat Lendvay Györgynek adott válaszában található.)
- A CN kötés erőssége – a CN π -kötés delokalizációja miatt – az NX kötés erősségével fordítva változik.
- A HCNX molekulák között a HCNO a CN még kvázilineáris, míg a HCNS és a HCNSe már lineáris molekula.
- Az erősen elektronszívó -F és várhatóan a -CF₃ szubsztituensek gyengítik a CN kötést. Ezekben a molekulákban a CN kötés inkább kettőskötés jellegű, a molekulák hajlottak.

A cikloaddíciós reakciók szempontjából azért érdekesek a kísérleteink, mert a nitrilszulfidok ezekben feltételezett köztitermékek. Oldatban sem nekünk, sem másoknak nem sikerült kimutatni ezeket a reaktív intermediereket.

Az Ar-mátrixban végzett mátrixizolációs IR kísérletek asztrokémiai szempontból azért előre mutatóak, mert bizonyítják az általunk vizsgált molekulák létezését, valamint megmutatnak egy lehetséges előállítási módot más spektrumtartományokban történő vizsgálatokhoz. Sok esetben a fotostabilitással kapcsolatos információk is fontosak lehetnek. A [H, C, N, S] izomerek közül a HNCS-t és a HSCN-t azonosították csillagközi térben. Az azonosítás mikrohullámú spektrumuk alapján történt. Mivel az infravörös csillagászat a közelmúltban jelentős fejlődésnek indult, ezért várható, hogy egyre több molekulát fognak azonosítani IR spektrumuk alapján is.

A fentiekhez kapcsolódó egyik konkrét kérdésem az FCNS UV spektrumával kapcsolatos. A dolgozat 17. oldalán látható 3.2.1. ábrán d-vel jelölt spektrumot az FCNS-hez rendelték. Ez a spektrum jelentős mértékben eltér az MeCNS illetve HCNS spektrumoktól, továbbá a későbbiekben (30. oldal) tárgyalt ClCNS spektrumtól is, mivel megjelenik egy viszonylag intenzív sáv 350 nm-nél. A kis energiájú elektronátmenet létét a számítások is alátámasztják (3.2.4. táblázat). Általánosságban az elektronszívó F helyettesítő csoport nem okoz jelentős vöröseltolódást az elektrongerjesztések esetén. Azon kívül, hogy a számítások a sáv helyét az

elvárható pontossággal megjósolják, indokolható-e (azaz valamilyen elektronszerkezeti, vagy molekulageometriai jelenséggel összefüggésbe hozható-e) ez az észlelés?

A 350 nm körüli sáv $n(S)(-CN(\pi)) \rightarrow \pi^*$ átmenethez tartozik. A számítások szerint valamivel 300 nm körül a többi nitril-szulfidban is található hasonló átmenet. Ezeknek a sávoknak azonban nulla, illetve közel nulla az oszcillátor erősségük, ezért kísérletileg nem észlelhetők. Azaz nem 100 nm fölötti vöröseltolódásról van szó. Kisebb mértékű eltolódás valóban jelentkezik, ami leginkább azzal magyarázható, hogy a π - és π^* -pályák kis mértékben a F-atomra is delokalizálódnak.

Hasonló kérdés vetődik fel a metil-nitril-szulfid (17. oldal), és a metil-nitril-szelenid (43. oldal) UV spektrumai kapcsán is. Míg a metil csoportok — elektronküldő hatásuknak tulajdonítva — általában mérsékelt vöröseltolódást okoznak az UV — VIS spektrumokon, a HNCS-hez képest a vöröseltolódás csak néhány nm, a MeNCSe esetén HNCS-hez képest pedig egyenesen kékeltozódás tapasztalható. Lehet-e mindegyikre egy egyszerű magyarázatot adni?

A bíráló itt minden bizonnyal a HCNS-re, a MeCNSe-re és a HCNSe-re gondolt. A kb. 200–220 nm körüli átmenet valójában (még a HCNS esetében is) több egymáshoz közeli $n(S)(-CN(\pi)) \rightarrow \sigma^*$ átmenet átfedéséből jön létre. (Lásd pl. FCNS esetében a dolgozat 3.2.6. ábráját.) Az alakját és a maximum helyét nagymértékben befolyásolja a különböző átmenetek relatív intenzitása. Emiatt úgy gondolom, hogy egyszerű kvalitatív magyarázat nem adható. (Ha mindenképpen egy effektussal kellene a „kékeltozódást” magyarázni, akkor a metil csoportok hiperkonjugációját nevezném meg, amely a részben $\pi(CN)$ -karakterű $n(S)$ -pályákat stabilizálja a σ^* -pályákhoz képest.)

Itt vetődik fel egy a dolgozat szerkesztését bíráló megjegyzés is. A vizsgálatok során gyakran egy mátrix izolált vegyület fotokémiai bontásával állítják elő a vizsgálni kívánt rendszerint instabil molekulát. A diszkusszió során a jelölt többször követi azt a felépítést, hogy a fotolízis során változó UV spektrumot mutatja be annak igazolására, hogy változás bekövetkezett, majd a keletkező vegyületek azonosítására az UV spektrumnál jóval informatívabb IR illetve Raman spektroszkópiát használja. Mindezek után visszatér az UV spektrumra, és TD DFT

vagy magasabb szintű számítási eredmények felhasználásával alátámasztja, hogy a korábban vizsgált UV spektrum valóban az IR alapján azonosított anyagnak a fotolízis során változó UV spektruma szerepelt a korábbi ábrán. Noha a kísérleti adatok elemzésekor nyilvánvalóan a rezgési spektrumokból levont következtetések bírtak a szükséges információtartalommal, és természetesen ezek voltak perdöntőek, a dolgozatot olvasó szempontjából szerintem hasznosabb lett volna a mért spektrumok mellett – mintegy megelőlegezve a végső következtetést rögtön szerepeltetni a számított gerjesztési spektrumadatokat is.

Részben egyetértek bírálómmal. Eredetileg magam is a bíráló által ajánlott szerkezetben írtam meg ezt a részt. Később – ahogy bíráló is jól látja – azért döntöttem a jelenlegi szerkezet mellett, mert ez jobban tükrözi a vizsgálataink menetét, logikáját. Természetesen a spektrumok értelmezése a gyakorlatban párhuzamosan zajlik, ezt a szövegben nehéz visszaadni.

A 3.3. fejezet bevezető mondatában szerepel: A ([H,N,C,Se]) globális potenciálenergia felületet számításokkal sem vizsgálták még. Itt a pontosság kedvéért megemlítenéd, hogy a 71-es közleményben ha nem is a teljes potenciálfelületet, de több izomer relatív energiáját meghatározták G1 módszerrel.

Itt a 3.3.1 ábrán bemutatott és a 3.3.1 táblázatban közölt, jóval átfogóbb (több izomert, izomerizációs gátakat és disszociációs utakat magában foglaló) számításokra gondoltam, de valóban szerencsés lett volna egy mondatot beszúrni a korábban számított izomerekről.

A 3.6. fejezet: E fejezet egy érdekes kutatási irány első eredményeinek a tömör leírása, és gondolom, a szerző szándéka szerint arra szolgál példaként, hogy nem csak pszeudohalogén típusú rövid élettartamú molekulákat vizsgált. Véleményem szerint azonban nem lett volna értéktelenebb a dolgozat, ha ez a két oldal kimarad belőle.

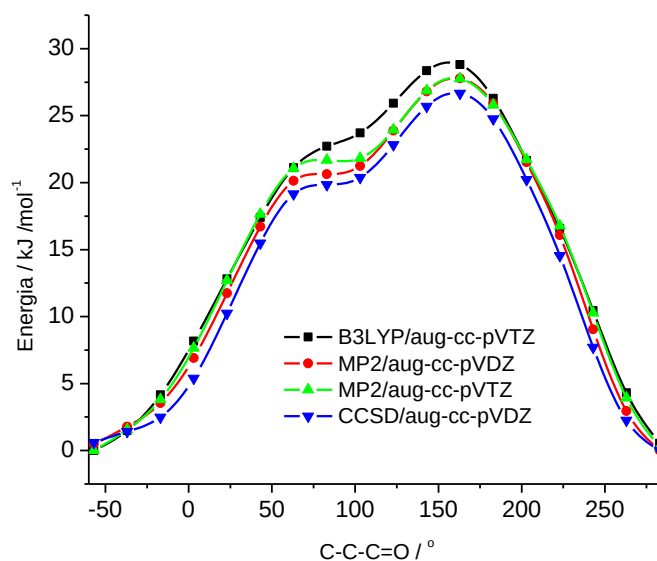
Amikor elkezdtem írni a dolgozatot, akkor azt reméltem, hogy sikerül előbbre jutnunk ezekkel a vizsgálatokkal, mire a dolgozat végére jutok. Sajnos ez lassabban haladt, de emiatt húzni sem akartam a dolgozat beadását. Ugyanakkor, mint éppen folyó projektet,

nem is szívesen hagytam volna ki. Ma már jóval előrébb tartunk ezekben a vizsgálatokban, remélhetőleg 2015 nyaráig egy közlemény is elkészül. Ebben a fejezetben inkább a kísérleti módszereinkben rejlő potenciált szerettem volna bemutatni.

A 2-klór-propionsav NIR-lézer sugárzással kezelt MI-IR spektrum asszignációjából (74. oldal) egy olyan konformer (3c) jelenlétére következtettek, mely nem bizonyult minimumnak a (B3LYP/aug-cc-pVTZ) számítások szerint. Mindezt azzal magyarázták, hogy az adott szerkezet csak a mátrixban tud stabilan megmaradni, mátrixban kialakuló üreg nem teszi lehetővé a molekula relaxációját egy a gázfázisban is molekulaként viselkedő valódi minimumba. Noha a fenti magyarázat lehetséges, a leírtak alapján lehetséges, hogy az alkalmazott számítási szinten egy szerkezet nem minimum, ugyanakkor más szinten annak bizonyul. A jelen esetben például nem tartom kizártnak, hogy diszperzió-korrigált funkcionált, vagy MP2 módszert használva a 3c szerkezet minimumnak adódna.

Az 1. ábrán a *cis*-szerkezet C-C=O torziós koordinátájának körbeforgatásával (az összes többi koordináta optimálása mellett) kapott 1D PES látható. A közlemény írásakor ezt a számítást B3LYP/6-31++G** szinten végeztük el. Az ábrán látható, hogy 100° fok körül egy kis meredekségű szakasz jelentkezik a PES-en. Ez ugyan nem kerül be a dolgozatba, de már akkor is indítottunk ebből a geometriából egy MP2/6-31++G** szintű geometriaoptimalást, de nem találtunk újabb lokális minimumot. Annak érdekében, a bírálót meggyőzem, ezt az 1D PES-t MP2/aug-cc-pVDZ, MP2/aug-cc-pVTZ és CCSD/aug-cc-pVDZ szinteken is kiszámítottam (1. ábra). Ezeken sem látható második minimum. Ugyan tovább lehetne növelni a számítási szintet, de nem tartom valószínűnek, hogy kísérletileg azonosítható új konformer adódna. (Azaz olyan minimum, amelyet akkora (néhány kJ mol⁻¹) gát választana el a 3-as minimumtól, hogy az meggátolja e konformer 3-as konformerbe való alakulását a kifagyasztás során.) Valószínű inkább az, hogy a már kifagyott merev mátrix teszi lehetővé azt, hogy a „plató” közelében megrekedjen a lézerbesugárzással előállított *cis* szerkezet. Megjegyzem, a 3c OH nyújtási sávja olyan helyen jelentkezik, ahol az jól elkülönül a leválasztott (besugározatlan) mátrixban azonosítható sávoktól, és ahol az alapzaj is kicsi. Ebből következik, hogy a jelhez tartozó szerkezet még 0,1% körüli arányban sem volt jelen a leválasztott mátrixban; a

számított Boltzmann-eloszlások alapján pedig kb. ilyen nagyságrendű jelet várnánk, ha itt lokális minimum adódna.



1. ábra A 2-klórpropionsav energiájának változása a C-C-C=O torziós koordináta mentén. Az összes többi koordináta optimálva volt.

A 79. oldalon szereplő mondathoz „Ha a termikus korrekciókat is figyelembe vesszük, azaz szabadentalpiával számolunk...” megjegyezném, hogy a termikus korrekció eredménye nem feltétlenül a szabadentalpia, melyet az entalpiából TS „korrekcióval” kapunk. Létezik, és használatos fogalom az energia termikus korrekciója is, mely a totálenergiához a zérusponthoz viszonyított rezgési járulékokon túlmenően hozzáadja az egyes (rezgési) nívóknak egy adott hőmérsékleten való statisztikus betöltöttségéből következő energiajárulékot. Ha ezen termikus korrekciókat vesszük figyelembe, még nem jutunk el a szabadentalpiához.

Ezt a mondatot (saját verziómban) pontosítottam: „Ha a termikus és entrópia korrekciókat is...”

A glicinnek, mint egy alapmolekulának a fotolízis vizsgálatát, a korábbiakhoz képest pontosabb, informatívabb spektrumok felvételét jelentős eredménynek tartom. A vizsgálat

során sikerült a korábbiakban nem (meggyőzően) azonosított metil-amint megtalálni, azonban a jelölt nem említi, hogy a korábbi kísérletekben megtalált ammóniát, vagy a feltételezett egyéb bomlásterméket (imin stb.) sikerült-e megtalálni a saját vizsgálat körülményei között.

Ezt a részt valóban elnagyolva, túl tömören írtam le. Csak az elsődleges fotolízis termékekre, a metil-aminra és az amino-keténra, illetve a melléktermékként képződő CO₂-ra és vízre koncentráltam. A többi termék másodlagos fotolízisben képződik a meti-aminból és az amino-keténból. (Az elsődleges és a másodlagos fotolízis termékek a koncentrációk időbeli változása alapján különböztethetők meg.) A korábban észlelt másodlagos fotolízis termékek közül a formamidot és metil-imint nem tudtuk kimutatni. Ez a kísérleteinkben alkalmazott nagyobb hullámhossznak a következménye.

Nem egészen világos számomra a fotoionizációs kísérlettel (Schwell munkája) való összevetés. A fotoionizáció során először egy glicin gyökkation képződik, melynek bomlástermékeit vizsgálják tömegspektroszkópiával. A gyökkation bomlása nem hasonlít szükségszerűen a gerjesztett állapotú molekula bomlásához. A két reakcióút között akkor vélelmezhető hasonlóság, ha a glicin első gerjesztett állapota Rydberg-jellegű. Ez volna a helyzet?

A 99. oldal 1. bekezdés végén szerepel a következő mondat egy a COOH bomlásáról: „... alacsony hőmérsékleten nem mehet végbe, mivel ez egy erősen exoterm reakció.” Kérem, fejtse ki részletesen, mit ért ezen kijelentés alatt!

Schwell fotoionizációs kísérlete azért került itt idézésre, mert közleményükben maguk fogalmazták meg, hogy nem értik, hogy hogyan keletkezhetsen alacsony hőmérsékletű mátrixban CO₂. Ők a CO₂ kilépését két lépésben képzelik el: elsőként egy COOH-gyök kiszakadása a foton hatására, majd ebből H-atom leszakadása termikus úton. A saját maguk által feltételezett mechanizmust azért nem értik, mert az utóbbi reakció endoterm (ezt tehát elírás a dolgozatban, amelyet javítottam), azaz alacsony hőmérsékletű mátrixban termikus úton nem mehet végbe. Az általuk felvetett mechanizmust magam is próbáltam finoman kritizálni, ezért adtam erre alternatív lehetőségeket a 99. oldal alján. Azaz éppen a bírálóval

érték egyet, hogy az ionos és a semleges disszociáció mechanizmusa nem feltétlen egyezik meg. Ezen túlmenően arról sem vagyok meggyőződve, hogy az általuk felvetett mechanizmus az egyetlen út a gázfázisú ionos fotodisszociáció során. A 100. oldalon említett kísérleteket ennek ellenőrzésére végeztük. (Ez utóbbiak kiértékelése folyamatban van. Kísérleteink során nemcsak COOH, hanem CO₂-kilépést is észleltünk.) A mátrixizolációs UV-fotolízis mechanizmusának ellenőrzéséhez pedig a közeljövőben tervezünk olyan kísérletet elvégezni, amelyben az szeretnénk ellenőrizni, hogy a kétfotonos elnyeléses mechanizmusoknak nincs-e szerepe a fotokémiai bomlásban.

A 103. oldalon az A-Gly-NHMe rendszer tárgyalása hirtelen átvált az Ac- L-Ala-NHMe rendszer tárgyalásába, még külön bekezdés sem könnyíti meg az olvasó dolgát. A 110. oldalon az U jellel jelölt Ac-β-HGly-NHMe konformerek egy mindössze öt soros bekezdésben történő tárgyalása a másik oldalra elhelyezett vonatkozó 5.3.12. ábra megemlítése nélkül szintén inkább nehezíti, mint könnyíti a megértést. A fentiek elhagyása árán nyert helyen talán be lehetett volna mutatni összefoglalóan a preferált szerkezeti elemeket, melyek a jelen munkák alapján a különböző modellpeptidek esetén kedvezményezettek.

Az Ac-Gly-NHMe és az Ac- L-Ala-NHMe rendszerek tárgyalását nagyfokú hasonlóságuk miatt vettem egybe. Annak érdekében, hogy olvasmányosabb legyen ez a rész, csak a legfontosabb megfigyeléseket, következtetéseket próbáltam bemutatni, csak az egyik rendszerből vett példával, spektrumrészlettel. Az alkalmazott módszer a többi peptidnél is hasonló volt, ezért ezeknél is az olvashatóság érdekében próbáltam rövidíteni, csak az eltéréseket, fő konklúziókat kiemelni. Az 5.3.12. ábrára a 109. oldalon történt említés, tényleg szerencsés lett volna a konklúzióknál is hivatkozni az ábrára.

A 103. oldal 5.3.3. ábráján a súlyfaktorokkal összegzett számolt (e ábrarész, folytonos vonal) spektrumban kb. 1490 cm⁻¹-nél egy intenzív sáv található meg, melynek nincs nyoma az MI spektrumokban. Kérem jelöltet, hogy diszkutálja ennek vélhető okát (dimerizáció? A számítások által túlbecsült intenzitás? A számítások hibájából adódó pontatlanság a relatív energiák és így a súlyfaktorok megállapításánál?)

Az 5.3.2. táblázatban látható, hogy ez a sáv a β_{DL} konformerhez lett rendelve. Az, hogy a szimulált spektrumban ez a sáv intenzívebben látszik több okra vezethető vissza. Kisebb hibát okozhat az, hogy ennek a sávnak a relatív intenzitását, illetve a konformer β_{DL} arányát a számítás némileg túlbecsülheti. Vizuálisan azért is tűnik rosszabbnak az egyezés, mert a többi sávhoz viszonyítva az amid II sávok szélessége – intra- és intermolekuláris kölcsönhatások miatt – jóval nagyobb. (Kivételt csak az N-H nyújtási rezgések képeznek, de ezek jóval nagyobb spektrumtartományra húzódnak szét.) Ugyanez a probléma az összes többi modellpeptid amid II sávjánál is jelentkezik, éppen ezért ezt a tartományt óvatosan kezeltük a konformációanalízisek során. Ha a kísérleti spektrumban nem az intenzitásokat, hanem az elhúzódó széles sáv alatti területet vesszük figyelembe, akkor sokkal jobb egyezést kapunk az elmélettel. Ezt persze a szimulált spektrum készítésénél eltérő sávszélességekkel figyelembe lehetett volna venni, de nem akartunk minden konformerekre és különböző sávtartományokra eltérő értékeket alkalmazni.

A fejezetben tárgyalt rendszerek esetén a számított relatív energiák alapján meghatározott súlyfaktorokat használják a mért spektrumok szimulációjára. Ez általában a B3LYP funkcionál felhasználásával (különböző bázisokon) kapott eredményeket jelent. Ismert tény, hogy ezen funkcionál diszperziós hatásokat rosszul ír le, és ennek a nagyobb rendszerek esetén (véltetőleg ide tartoznak a prolint tartalmazó rendszerek) a konformerek relatív energiáját a számítások pontatlanul becslik. Erre a kísérleti eredményekkel való összehasonlítás után többször történik utalás. Történtek-e/történnek-e próbálkozások diszperziós korrekciót tartalmazó funkcionálok használatára?

Egyetértek a bírálóval. Ha ma végezném ezeket a számításokat, akkor a Grimme-féle módszereket alkalmaznám, akkor azonban még nem álltak rendelkezésünkre ilyen kódok. A kísérleti eredmények kiértékelését ez azért nem nehezítette, mert a konformerarányokat elegendő volt olyan pontossággal becsülni, hogy a konformereket osztályozni tudjuk nagy arányban várt, néhány %-ban várt, és jóval 1% alatt várt konformerekre. A jövőben mind a konformerarányok, mind – új SQM faktorok optimalálásával – az IR spektrumok számításához a Grimme-féle diszperziós taggal korrigált DFT módszereket tervezzük alkalmazni modellpeptidekre.

A fejezetben leírtakkal kapcsolatban az a kérdés merült fel, hogy míg a (hőkezelt mátrix) kísérleti spektrumának hozzárendelése során vízklaszterekre utaló spektrális jellemzőket találtak (5.4.2. ábra legfelső részlete), addig a számításoknál csak egyetlen vízmolekulával való kölcsönhatást tételeztek fel. Tekintettel arra, hogy az egy vízmolekulával optimált szerkezetek közül nem mindenhol lineárisak a protonhidak, elképzelhető, hogy víz dimerrel stabilabb szerkezetekhez lehetne jutni.

A spektrumokban ugyan valóban azonosítani lehetett víz trimerekhez tartozó jeleket, ezek intenzitása a monomerekhez és a dimerekhez rendelt sávok intenzitásához képest nagyságrenddel kisebb. Mind ez, mind az alkalmazott vízkoncentráció (víz:Ar=1:500) miatt nem várható, hogy a modellpeptid-víz komplexek esetében intenzív jelet adjanak a több vizet tartalmazó komplexek. (A vizsgálatok során egyébként olyan kísérleteket is csináltunk, amelyekben kisebb volt a víz koncentrációja (víz:Ar=1:1000). Ezek is azt támasztották alá, hogy a monomerek mellett alapvetően egy vizet tartalmazó komplexek jelennek meg a spektrumban.) E vizsgálatok után kezdtük el alkalmazni a NIR-lézer-besugárzásos módszert, amellyel ezt ma már még egyértelműbben alá tudnánk támasztani. Ilyen kísérleteket a dolgozat benyújtása után sikeresen alkalmaztunk a glicin-víz komplexre. (Ez a közlemény jelenleg megjelenés alatt áll a J. Phys. Chem. A folyóiratnál.)

A 121. oldalon második bekezdésben szereplő 3b vélhetőleg 3a (lásd Bírálati függelék: sajtóhibák). Hiányolom annak indoklását, 3b-t mely az 5.5.1 táblázatban, illetve vélhetően (lásd Bírálati függelék: sajtóhibák) az 5.5.2. táblázatban mint második 3a oszlop miért nem vizsgálták?

Igen, ez valóban elírás a bekezdés a 3a-ra vonatkozik. A 3b Boltzmann-faktora olyan kicsi, hogy a közleményünk megjelenéséig kísérletileg senki sem észlelte. Mivel kísérleti adattal nem tudtuk összevetni a számítás pontosságát, ezért nem foglalkoztunk ezzel az izomerrel. Nem sokkal közleményünk megjelenése után Rui Fausto csoportja UV-lézer besugárzással generálta ezt az izomert Ar mátrixban. (Phys. Chem. Chem. Phys. 2011; 13(20): 9676-84.)

Az 5.5.3. ábrán szereplő szimulált spektrum elnyelése 150 nm-nél kisebb hullámhosszakon gyakorlatilag 0-vá válik. Ennek nyilvánvaló oka, hogy a számítás során véges számú gerjesztést, vettek figyelembe (energiasorrend szerint). Nyilvánvaló, hogy a molekulának a VUV tartományban is jelentős elnyelése van, ott további átmenetek találhatók. Szerencsésebb lett volna mindezt jelölni, pl. a 200 nm alatti szimulált spektrumot szaggatott vonallal, és egy vonatkozó megjegyzéssel ellátva. Valószínűsíthető, hogy a kísérleti spektrumon 200 nm alatt induló, s az ábráról a többi spektrumtartományhoz képest nagyobb zajt mutató letörés sem feltétlenül csökkenő intenzitást mutat, hanem a mátrix kezdődő elnyelése miatti mű-jel.

Igazat adok a bírálónak, azzal a kiegészítéssel, hogy 180 és 200 nm között a kísérleti spektrumokban inkább a szórás jelentős, nem az elnyelés.

Kérdésem, hogy a mátrixstabilitás kvantifikálható-e, a jelöltnek vannak-e a saját készüléken erre vonatkozó vizsgálatai, illetve a párolgásból, stb. adódó mátrix instabilitás korrekcióba vehető-e?

A deuterált glicin VI-os konformere esetében 12 K-en 24 óra alatt kb. néhány %-os fogyást észleltünk N₂-mátrixban. Ekkor azonban már a többi konformer sávjainak intenzitásnövekedését nem észleltük, sőt egyes stabil konformerek mennyisége is csökkent. Azaz itt a szublimáció sebessége már összemérhető volt az átalakulás sebességével. Ezen ugyan lehetett volna úgy segíteni, hogy a glicint tartalmazó mátrix felületére tiszta N₂-t fagyasztunk ki. Ezt a kísérletet azért nem végeztük el, mert a VI-os konformer fogyásából szublimációval együtt is néhány 1–2 hetes felezési időt becsültünk. Annak pedig nem láttam értelmét, hogy ilyen hosszú időre lekössük berendezésünket. Egyrészt azért, mert ennyi idő alatt sok más kísérletet is el lehet végezni, másrészt azért, mert a kriosztátunk (még karbantartás után) sem tudja néhány napon túl tartani 1–2 K-en belül a hőmérsékletet. Érdeemes megjegyezni, hogy tudomásom szerint Peter Schreinernek és munkatársainak a közelmúltban sikerült közel egy hetes felezési idejű rendszert is vizsgálniuk. (Ez a közlemény a válasz megírásáig még nem jelent meg.)

Végül egy általánosan megfogalmazódó kérdés. A MI technika során ismétlődően felmerül az „üreg effektus”, vagyis a vizsgált célmolekulának az őt körbevevő mátrix molekuláival való kölcsönhatása a mátrixmolekulák különböző elrendeződése esetén. Felmerül a kérdés, hogy a különböző mátrixmolekulák kedvezményezett elrendeződésére léteznek-e valamilyen ismeretek (pl gömbszerű, hengeres stb. üreg).

Leginkább elfogadott kép az, hogy az izolált molekulák a szoros illeszkedésű (lapcentrált köbös) nemesgáz kristályba a nemesgázatomok helyére, „hibaként” épülnek be. (Lásd pl. dolgozat 3-as referenciájában.) Azaz a mátrix kifagyása során a molekulák annyi nemesgázatomot szorítanak ki, hogy éppen beférjenek az így létrejövő üregbe. (A mátrix mikrokristályos szerkezetű.)

Milyen próbálkozások történtek a különböző mátrix-üregek és bennük helyet foglaló molekulák modellezésére elméleti kémiai számításokkal (a 24. oldalon található egy folyamatban lévő számításokra vonatkozó utalás)? Hasonló vizsgálatok vízklasszeterkben kialakuló üregekre, és azokban elhelyezkedő molekulákra ismertek.

Ahogy azt a 7 és 8. oldalakon bemutattam a „mátrix effektus” („matrix effect”) valójában három külön jelenség gyűjtőneve. Ez a három effektus a mátrixeltolódás („matrix shift”), az üregfelhasadás („site splitting”) és az üregeffektus („cage effect”). A mátrixeltolódás modellezéséről a 4.1 fejezetben írtam; leggyakrabban egyszerű oldószermodellekkel szoktak számolni (pl. 117-es és 118-as referenciák), illetve ezeknek az empirikus (statisztikus) figyelembevételéhez optimáltuk SQM skálafaktorainkat. Szintén említést tettem ebben a fejezetben az üregfelhasadás modellezéséről. Ezekben az Ar-kristály kis részletét veszik, az üregbe többféle orientációban helyezik el a molekulákat. A geometriaoptimalás során az Ar-atomok pozícióját vagy megkötik, vagy ezeket is optimalják, a számításokhoz pedig többnyire magasabb szintű elektronkorrelációs módszereket (MP4, CCSD, CCSD(T)) alkalmaznak (Lásd pl. 114–116 referenciák, illetve J. Kalinowski et al. J. Chem. Phys. 140, 094303, 2014.)

Legnagyobb kihívást üregeffektus („cage effect”) modellezése jelenti. Itt ugyanis nemcsak spektrális eltolódást és felhasadást kell modellezni, hanem azt is, hogy egy (fotokémiai) reakcióban ugyanabban az üregben keletkező, az üregből eltávozni nem tudó fragmensek

tovább reagálhatnak egymással. Egyetlen olyan közelmúltbeli munkáról tudok, ahol ezt az effektust próbálták modellezni (Lischka et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 12719, 2010.) Ebben a tanulmányban Röntgen-diffrakciós adatok alapján egy 1372 Ar-atomból kristályt építettek fel, majd 4 atom helyére formamid molekulát helyeztek. A szimulációt QM/MM molekuladinamikai módszerrel végezték. Ennek során elsőként a rendszer 150 K-re történő „felmelegítésével”, majd „visszahűtésével” megkeresték a formamid ideális pozícióját. Ezután a formamid gerjesztett állapotából kiindulva modellezték a fotokémiai fragmentációt. Ehhez hasonló számításokat kezdtünk el Tajti Attilával és Szalay Péterrel az FC(NS) $\leftrightarrow$ FCNS fotoizomerizációs reakció Ar-mátrixban történő szimulálásához. (Egyéb elfoglaltságok miatt ezekkel a szimulációkkal még nem készültünk el.)

Budapest, 2015. február 5.

Tarczay György