

Válasz Dr. Csonka Gábor MTA doktori bírálatára

Köszönöm Csonka Gábor professzornak a munkám elbírálását és az eredményeim elismerését. A Bírálnak igaza van abban, hogy a téziseket valóban meg lehetett volna másképpen is fogalmazni, viszont én éppen a közérthetőség, valamint a nemzetközi újdonság és jelentőség hangsúlyozása érdekében egészítettem ki az eredményeim tömör ismertetését néhány felvezető, esetenként historizáló mondattal.

A bírálatban megfogalmazott kérdésekre az alábbi válaszokat adom:

Kérdés:

G. Czako,* A. L. Kaledin, and J. M. Bowman

A practical method to avoid zero-point leak in molecular dynamics calculations: Application to the water dimer, *J. Chem. Phys.* **132**, 164103 (2010)

A közlemény alapján kérdezem, hogy az ott leírt eljárás alkalmazható-e vízmolekulákból álló tömbre?

Válasz: A megszorításos dinamika elvileg alkalmazható vízmolekulákból álló tömbre, de ilyen számításokat eddig még nem végeztem. A fenti cikkben alkalmazott implementáció kihasználja, hogy a víz dimer nyolc ekvivalens minimuma előre ismert, és az aktuális szerkezetet a legjobb átfedés alapján rendeli a minimumok egyikéhez. Tömbfázis esetén a bonyolult potenciális energia felület összes lehetséges minimuma nem ismert, ezért ebben az esetben az aktuális szerkezethez legközelebbi minimumot egy gradiens-alapú geometriaoptimaló eljárással lehetne megkeresni. Ezután a fenti cikkben leírt normál mód analízisen alapuló zérusponti energia megszorításos dinamika alkalmazható, habár a második deriváltak számítása nagy rendszerek esetén komoly számítási időt igényelhet, ami korlátozhatja a módszer alkalmazhatóságát. Jelenleg ilyen irányú kutatásokon nem dolgozunk, azonban természetesen érdekes lenne ezt a munkát is tovább folytatni.

Kérdés:

Az egyensúlytól jelentősen eltérő szerkezetek esetében a harmonikus mód közelítés hibája súlyossá válhat. Ezen a jelölt által ajánlott 1GB módszer sem segít. Milyen megoldást javasol?

Válasz: A mód-specifikus termékelemzés két fő hibája a nem-egész rezgési „kvantumszámok” kerekítéséből és a harmonikus normál mód analízis hibájából fakad. Az 1GB módszer az eredeti 2009-es cikkben [*J. Chem. Phys.* **131**, 244302 (2009)] leírt módon kezeli a kerekítési hibát, de nem oldja meg a harmonikus normál mód kép elromlásának problémáját. Ezért később javasoltam egy módosított 1GB eljárást [*J. Phys. Chem. A* **116**, 7467 (2012)], amely egyszerre kezeli a kerekítési és normál mód hibát. A módszer kulcsa, hogy az asszignált rezgési szint harmonikus, vagy akár anharmonikus kvantumos rezgési energiáját a Descartes koordinátarendszerben számított egzakt klasszikus rezgési energiához hasonlítja, és ez alapján rendel súlyokat a trajektóriákhoz. Így abban az esetben, amikor a normál mód közelítés hibájából a termékmolekula túlságosan gerjesztettnek adódik, az 1GB módszer kis súlyt rendel a trajektóriához, ezáltal eltünteteti az energetikailag nem lehetséges termékállapotokat. A dolgozat 5. ábrája a $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakció példáján jól

szemlélteti, hogyan kezeli az 1GB módszer a normál mód közelítés hibáját is. Megjegyezném azt is, hogy a normál mód analízist használjuk az első kérdésben is tárgyalt zérusponti energia megszorításos dinamika során is. Itt is jelenthet problémát a harmonikus normál mód kép elromlása, ennek vizsgálata további kutatási feladat lehetne.

Kérdés:

Korábbi molekuladinamikai elemzések alapján régóta ismert az a jelenség, amikor az első ütközés után létrejövő részecskék eltávolodnak, majd visszafordulnak és az újabb ütközés eltérő terméket hoz létre. A „dupla inverziós mechanizmus” ennek egy különleges esete lehet. Mi erről a jelölt véleménye?

Válasz: Természetesen korábban is ismertek voltak már olyan reakciómechanizmusok a kémiában, amelyek során az első kvázi-reaktív ütközés után indirekt módon képződnek más termékek, viszont ilyen S_N2 reakciók során előttünk nem tapasztalt senki. Az S_N2 az egyik legalapvetőbb reakciótípus a kémiában, amelynek Walden-inverziós és előlről támadásos mechanizmusát már Ingold is tárgyalja 1953-as könyvében. Ezért egy új S_N2 reakciómechanizmus véleményem szerint megérdemel egy olyan nevet, amely elkülöníti a többi reakcióúttól, ezért hívjuk dupla inverziós mechanizmusnak. Az új reakcióút azért is különleges, mert a jól ismert Walden-inverzióval ellentétben retencióhoz vezet, a névben is jelzett dupla inverzió eredményeként. Továbbá a dupla inverzió bizonyos esetekben (kis ütközési energiák) az egyedüli retenciós reakcióút lehet egy S_N2 reakció során.

Szeged, 2016. november 22.

Czakó Gábor