

Válasz Dr. Pápai Imre MTA doktori bírálataira

Köszönöm Dr. Pápai Imrének az MTA doktori dolgozatom elbírálását és az elismerő szakmai véleményét. Külön megtisztelő, hogy a publikált eredmények jelentőségének hangsúlyozása mellett, a dolgozatot is egy igényes munkának tartja, amely a „cikkekben publikált eredmények összefoglalásán túlmenően hozzáadott értéként közérthető bevezető részeket, lényegretörő értékeléseket, új rendszerező és összefoglaló gondolatokat is” képvisel.

A bírálóban megfogalmazott kérdésekre az alábbi válaszokat adom:

Kérdés:

1) Ahogy az a dolgozatban említésre kerül, az analitikus PES pontossága egyaránt függ az alkalmazott *ab initio* módszer és az illesztés pontosságától. A II.2 fejezetben bemutatott módszer-teszt tanulmány kitűnően feltárja a különböző standard és explicit-korrelált *ab initio* módszerek RMS hibáját. Ugyanakkor nem világos számomra, hogy az energiapontokra történő illesztés pontossága mennyire függ a releváns szerkezetek kiválasztásától illetve az illesztésnél alkalmazott módszer paramétereitől (a paraméter, illesztés foka, stb). Hogyan és milyen mértékben biztosítható, hogy a rendkívül bonyolult sokdimenziós fázistér minden fontos tartománya (pl. a stacionárius pontok közti tartományok is) megfelelően pontos mintavételezésre került? Mi alapján választják meg az $y_{ij} = \exp(-r_{ij}/a)$ kifejezésben szereplő a paramétereket és a polinomok fokát? Lehet számottevő hatása a választásnak a QCT szimuláció eredményeire?

Válasz: A fenti kérdések valóban kulcsfontosságúak a PES fejlesztéssel kapcsolatban. Az illesztés fokának, azaz a koefficiensek számának növelésével természetesen mindig csökken az RMS (*root-mean-square*) hiba, viszont a PES rutin gépidő szükséglete is növekszik, ami egy dinamikai számítás során fontos szempont lehet, hiszen akár milliárdos nagyságrendben kellhet a PES felhasználásával energiákat és gradienseket számítani. Továbbá, amennyiben az illesztett paraméterek száma megközelíti az illeszteni kívánt pontok számát, könnyen interpolálóvá válhat az analitikus PES, amely a „simaság” sérülését eredményezheti. Ezért általában mi néhány tízezer pontot illesztünk néhány ezer paraméterrel, ami az általánosan vizsgált hatatomos rendszerek esetén ötöd- vagy hatodfokú illesztést jelent. Az a paraméter elsősorban a PES aszimptotikus alakját befolyásolja. Kis a esetén az $\exp(-r_{ij}/a)$ függvények gyorsan lecsengenek, ezért kis a értéket használunk ha a hosszú-távú kölcsönhatások kevésbé erősek (pl. atom + metán reakciók), míg az S_N2 reakciók esetén, ahol a PES csak nagy távolságoknál közelíti meg az aszimptotikus határértéket, lassabban lecsengő függvényeket, azaz nagyobb a értéket alkalmazunk. A gyakorlatban általában különböző a értékek mellett végzünk illesztéseket, és a PES egydimenziós metszetei alapján választjuk ki a legoptimálisabb a paramétert.

A szerkezetek kiválasztása alapvető jelentőségű, és meghatározhatja a PES, és azon keresztül a QCT szimuláció pontosságát. Ezért a geometriák kiválasztását általában iteratív módon, sorozatos illesztések és trajektória számítások elvégzésével mindaddig javítjuk, amíg a PES megfelelő pontossággal reprodukálja néhány reprezentatív trajektória mentén számított direkt *ab initio* energiákat, illetve a QCT eredmények a statisztikus hibahatáron belül konvergenciát nem mutatnak. Ennek a feladatnak a teljes automatizálásán jelenleg is dolgozunk. Az elmúlt hetekben készült el egy olyan program, amely gyakorlatilag teljesen automatikusan fejleszti a

PES-eket, beleértve az illesztést, a trajektóriák futtatását, a szükséges új geometriák kiválasztását, az elektronszerkezet számítások elvégzését, az energiapontok adatbázisának bővítését és az újraillesztést, majd az egész folyamat iterálását a megfelelő pontosság eléréséig. Reményeim szerint ezen új fejlesztéseknek köszönhetően sokkal hatékonyabban és gyorsabban készíthetünk minden korábbinál pontosabb PES-eket, akár az eddigieknél nagyobb rendszerekre is.

Kérdés:

2) A 39. és 40. ábrán az $F^- + CH_3F$ és $F^- + CH_3Cl$ reakciók potenciális energia felületei láthatók. Mivel analóg reakciókról van szó, azt várnánk, hogy a stacionárius pontok viszonya hasonló. Ehelyett például a dupla inverziós mechanizmus első lépését leíró TS_4 átmeneti állapot az első esetben két gyengén kötött $F^{\cdots}(CH_3F)$ állapotot köt össze (MIN1 és MIN2), míg a második reakcióra két egészen más állapot van megjelölve (disszociált $F^- + CH_3Cl$ és TS_2). Van ennek valami különösebb oka? Belátom, hogy a szerteágazó reakciócsatornák pontos viszonyát nehéz egyetlen diagramon szemléltetni, de érdekelne, hogy az újonnan azonosított és inverzót eredményező TS_4 ténylegesen milyen energiaminimumokkal korrelál. Vizsgálták ezt mondjuk IRC számításokkal (természetesen alacsonyabb elméleti szinten)? A TS_4 jellegéből (proton absztrakció) és szerkezetéből ítélve egyébként gyanítható, hogy a $MIN1 \rightarrow TS_4 \rightarrow MIN2$ átalakulás bonyolultabb, esetleg más minimumokat és TS-eket érintő folyamat, és az sem kizárt, hogy a TS_4 a proton absztrakciós csatornával ($HF + CH_3Y^-$) is szorosabb kapcsolatban áll. Mindez persze befolyásolhatja a reakciódinamikai eredményeket is. Mi erről a jelölt véleménye?

Válasz: Ezek a kiváló kérdések és meglátások ma is aktív kutatási területnek számítanak. A dupla-inverziós mechanizmust a $F^- + CH_3Cl$ reakcióra végzett dinamikai számítások során azonosítottuk, majd a trajektóriák alapján sikerült megtalálni a fent említett TS_4 nyeregponthoz több különböző *ab initio* szinten is. A $F^- + CH_3Cl$ reakcióra közölt potenciális energia diagramon feltüntetett dupla-inverziós mechanizmus a trajektóriák animációjából megfigyelhető reakcióutat mutatja, és nem egy IRC (*intrinsic reaction coordinate*) számításból következő utat. Később végeztünk IRC számításokat és az $F^- + CH_3F$ reakció PES diagramjánál már részben felhasználtuk az IRC eredményeket is. Az IRC szerint a TS_4 a MIN_1 hidrogénkötéses komplexszel, illetve egy újszerű absztrakciós minimummal korrelál. Ez az absztrakciós komplex még nem szerepelt az ábráinkon, sőt az újabb vizsgálatok rámutattak, hogy számos absztrakciós jellegű stacionárius pont található ebben a PES régióban. Ezeknek a szerepe a dinamikában még nyitott kérdésnek számít. Továbbá, az sem tisztázott még, hogy a dupla inverzió követi-e az IRC-t, vagy inkább egy nem-IRC reakcióútnak érdemes tekinteni. Ezekben az irányokban ma is folynak a kutatások.

Kérdés:

3) Az fenti két reakcióra elmondható, hogy a proton absztrakció ($HF + CH_3Y^-$ termékek keletkezése) energetikailag kedvezőtlenebb, mint a dupla inverziós halogén szubsztitúció. Az 55. ábrán látható hatáskeresztmetszet adatok szerint azonban az absztrakció tűnik valószínűbbnek (nagyobb ütközési energiáknál egyértelműen, még $v_1 = 0$ esetben is). Ez hogyan értelmezhető?

Válasz: A proton absztrakció valószínűsége valóban nagyobb, mint a dupla inverzióé, ami azzal magyarázható, hogy az előbbi egy gyors direkt reakció, amíg az utóbbi egy lassú indirekt folyamat, amelynek nem kedvez az ütközési energia növelése, illetve az absztrakciós

csatorna megnyílása. Ez utóbbi könnyen elképzelhető, hiszen ha a rendszernek elég energiája van az absztrakciós termékcsatorna eléréséhez, akkor a dupla-inverziós reakcióút elején kialakuló rezgésileg jelentősen gerjesztett $\text{FH}\cdots\text{CH}_2\text{Y}^-$ komplex nagy valószínűséggel disszociál és absztrakciós termékeket ad, mielőtt az első inverzió bekövetkezne. Ez a jelenség egy jó példája annak, hogy csupán a stacionárius pontok energetikája alapján nem minden esetben lehet jól megjósolni egy reakció valószínűségét. Ilyen esetben elkerülhetetlen a reakciódinamikai számítások elvégzése.

Szeged, 2016. november 22.

Czakó Gábor