

Válasz Dr. Czakó Gábor bírálatára

Köszönöm bírálómnak, hogy elvállalta dolgozatom véleményezését. Köszönöm az átfogó jellegű, mindamellett részletes értékelést és az érdeklődő kérdéseket.

A feltett kérdésekre az alábbiakban válaszolok.

1. Módszerfejlesztési eredményeiket mennyire használják más kutatócsoportok?

Az új szimulációs módszereink közül a 4D teres, termodinamikai integrálás elvét alkalmazó, adaptív mintavételezéses kémiai potenciált számító módszerünket az „ms2” molekuláris szimulációs programcsomag 3.0 verziójába beépítették (Computer Physics Communications, 221 (2017) 343-351). Hivatkozások alapján szereztem tudomást az NpH verziójú GEMC eljárásunk tényleges felhasználásáról fázis-egyensúlyi molekuláris szimulációkban: a módszert a szerzők házi készítésű szoftverükbe programozták be (The journal of Chemical Physics, 135 (2011) 224113.) Amennyiben a kérdést kiterjeszthetem a fejlesztett kölcsönhatási modelljeinkre is, akkor persze nagyon sok felhasználásról tudok beszámolni.

2. Véleményem szerint a szimulációk pontosságát elsősorban az alkalmazott potenciálfüggvény pontossága szabja meg. Egyetért-e ezzel az állítással, és mi volt az ezzel kapcsolatos tapasztalata a kutatásai során vizsgált rendszerek esetében?

A véleménnyel egyetértek, azzal a kitételrel, hogy ez mára vált leginkább érvényessé, mikorra az alapvető molekuláris szimulációs technikák elegendően kifinomulttá váltak, és a területen számos alaposan tesztelt szoftvercsomag vált elérhetővé. Kutatásaim során nem egy olyan kölcsönhatási potenciálfüggvényt használtam, amely egyes paraméterváltoztatásokra meglepő mértékben nem volt érzékeny. Természetesen ez a megfigyelés attól is függött, hogy milyen termodinamikai tulajdonságokra voltunk kíváncsiak (pl. esetenként ilyenek tapasztaltuk a Lennard-Jones-függvény energia-paraméterét a klasszikus Lennard-Jones+Coulomb típusú intermolekuláris kölcsönhatási modellekben a fázisegyensúlyi tulajdonságokra gyakorolt befolyása tekintetében), és attól is, hogy milyen részletességű kölcsönhatási modellrendszerrel dolgoztunk (durvább felbontású, ún. „coarse grained” kölcsönhatási modellek természetesen tudnak ilyenek lenni, pl. a mágneses folyadékokra használt modelljeink diszperziós vonzó része a számított mágneses tulajdonságokra nagyon kis befolyással bírt). A bírálói kérdés tágabb értelemben persze a molekuláris szabadsági fokok elhanyagolásának problémakörére is utal. Az ún. redukált

modellekben a rendszer sok, kevésbé fontosnak vélt szabadsági fokát implicit módon vesszük figyelembe, azért, hogy minél kevesebb paraméterrel rendelkező modelleket állítsunk elő, amelyek a vizsgált jelenséget csak kvalitatív módon reprodukálják. A kevés modellparaméter változtatásával a domináns hatásokat lehet jól vizsgálni. Visszatérve a szimulációs technikákkal összefüggő első gondolatomra, ne feledjük, hogy olyan rendszerek esetén, ahol a standard klasszikus molekuláris szimulációk nehézségekbe ütköznek (pl. túlzottan nagy a kölcsönhatási centrumok sűrűsége), a különböző szimulációs módszereket ma is folyamatosan fejlesztik, nyilvánvalóan részint azért, mert abban reménykednek, hogy az érintett szimulációk pontosságán sokat tudnak javítani. Ha pl. nagyon sűrű fázist explicit módon magába foglaló fázisegyensúlyi szimulációról van szó, a számított fázisegyensúlyi állapotpontot egy, csak kisebb elhanyagolásokat használó metodika is könnyen jelentősen félreviheti (az adott modellre érvényes korrekt pozíciójához képest).

3. Véleménye szerint mekkora a jelentősége a klasszikus szimulációkban elhanyagolt kvantumeffektusoknak a dolgozatban tárgyalt rendszerek esetén?

Nem szoktuk elfelejteni, hogy legalább a kisrendszámú atomok vagy a belőlük felépülő molekulák klasszikus molekuláris szimulációkban való használatakor a kis de Broglie-hullámhossz miatt meg kell fontolni a kvantummechanikai korrekciók alkalmazását (pl. az ún. „path integral”-módszer szolgáltatja korrekciókat). Nem is beszélve az esetleg figyelembe vett vibrációs folyamatokról, amelyeket szigorúan véve le sem írhatnánk klasszikus módon. Ezek a körülmények ugyanakkor visszautalnak az előző kérdés komplex voltára, hiszen ilyen értelemben a kölcsönhatási modellrendszerrel szorosan összefügg a szimulációs módszertan. Az általunk tanulmányozott rendszerekben, a bennünket általában érdeklő termodinamikai tulajdonságok esetén, az volt a tapasztalatunk, hogy ezeknek a korrekcióknak kis jelentősége van – nem kis részben persze azért is, mert vizsgálatainkat leginkább szobahőmérséklet környékén vagy nagyobb hőmérsékleteken végeztük. Ismert, hogy több használatban levő kölcsönhatási modell még a hidrogénmolekula esetén is eredményesen épít klasszikus Lennard-Jones vagy Lennard-Jones+Coulomb típusú párpotenciálra (ezek széles hőmérséklet- és nyomástartományban elég pontosan reprodukálják a kísérleti p - V - T adatokat, ld. *The Journal of Physical Chemistry A* 127 (2023) 6335-6346.). Megállapítható ugyanakkor, hogy egészen kis hőmérsékleteken, pl. 80 K környékén, már jelentős szerepe van a kvantumkorrekcióknak (pl. hidrogénadszorpciók kísérletek

klasszikus adszorpciós szimulációkkal történő reprodukálásában, ld. The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 9305-9313.).

4. Van-e lehetőség tisztán elméleti adatokon alapuló potenciálfüggvények kifejlesztésére a kutatásai során vizsgált rendszerek esetén?

Nagy atomszámú rendszerek tisztán kvantummechanikai kezelése egyelőre elérhetetlenül drágának tűnik, vagy csak túlzottan nagy kompromisszumok árán oldható meg. Ezért az a véleményem, hogy a klasszikus kölcsönhatási modelleknek a közeljövőben is létjogosultságuk lesz. Ismereteim szerint a kutatásaim során vizsgált rendszerek mindegyikénél van lehetőség részletes klasszikus potenciálfüggvények vagy azok jól definiált részének kifejlesztésére tisztán elméleti adatokra alapozva. Dolgozatomban említtem is ezt az ideálisnak tekinthető végcél, de persze kérdés, hogy a kevésbé részletes modellek esetén ennek a megoldásnak van-e értelme. Talán mondhatjuk, hogy manapság a népszerű potenciálmódel-rendszerek (pl. AMBER, CHARMM, OPLS, GROMOS) intramolekuláris részeinek továbbfejlesztésekor elvárás az elméleti adatokra építés, bár közben sok esetben rendelkezésre állnak hiteles infravörös- és mikrohullámú spektroszkópiái vagy röntgen- és neutrodiffrakciós kísérleti adatok is (ezeknek a potenciálmódel-rendszereknek eredetileg nagyon kis részét paraméterezték kvantummechanikai alapokon). A diszperziós és Coulomb-kölcsönhatásokat tartalmazó intermolekuláris részek esetében kvantummechanikai potenciálokból atomokhoz rendelt parciális töltéseket lehet számítani, de mivel egy molekulában az atomi töltések nem kísérletileg mérhető adatok, nem egyértelmű a meghatározásuk, vagyis a különböző módszerek sokszor különböző parciális töltéseket adnak. Tegyük ehhez még hozzá, hogy nincs univerzális és széles körben elfogadott módszer az egymástól távoli elektronok dinamikus korrelációjának következményeként megjelenő diszperziós tag elméleti paraméterezésére sem (ezt köztudottan nehéz pontosan számítani). Az ilyen atom-atom potenciálfüggvények megalkotásának nehézségeiről azonban inkább kvantumkémikus kollégák tudnának beszámolni (gondoljunk egyúttal a molekulapárok és -hármak stabil konfigurációs lehetőségeinek számára és a hozzájuk tartozó potenciálfelületek számításigényére is).

Végezetül még egyszer szeretnék köszönetet mondani a gondos bírálatért.

Veszprém, 2023. november 30.


Kristóf Tamás