

Opponensi vélemény Halász Gábor

Degenerált állapotok és nemadiabatikus folyamatok molekuláris rendszerekben

című, az MTA doktora címre benyújtott értekezéséről

Nem született még egy olyan elmélete a kémiának, mely hasonló sikereket tudna felmutatni, mint a kvantumkémia. A számítógépes kvantumkémia a néhány évtizeddel ezelőtti legmerészebb álmainknál is komolyabb sikereket ért el a kísérleti kémikusok munkájának megkönnyítésében, támogatásában, értelmezésében és egyes esetekben – talán nem túlzás ezt mondani –irányításában. Jól kidolgozott közelítéseivel a kvantumkémia mindkét ága, az elektronszerkezet-számítás (a nagy pontosságú, *ab initio*, hullámfüggvény alapú, illetve a többnyire empirikus elemekkel is operáló sűrűségfüggvény elmélet), valamint a magmozgásszámítás is sikeresen teremtette meg a modern kísérleti technikák megkövetelte elméleti számítások hátterét. A kvantumkémia további fontos jellemzője és egyben sikerességének záloga, hogy a módszerfejlesztések eredményeit szinte azonnal alkalmazza rengeteg gyakorlati szempontból is kiemelkedő fontosságú esetben. A kvantumkémia mindkét említett ágában a szokásos alkalmazások döntő része a Born–Oppenheimer (BO) közelítés elfogadásán alapszik.

Mindez úgy kapcsolódik Halász Gábor értekezéséhez, hogy dolgozatának témája éppen a kvantumkémia alapjának “megkérdőjelezése”, olyan elektronállapotokat vizsgál molekuláris rendszerekben, melyek kapcsán valamilyen oknál fogva nem a szokásos módon élhetünk a BO közelítés nyújtotta előnyökkel, hanem azon egy bizonyos, korlátozott mértékig túlmenő, de még mindig egyszerű, a potenciális energia felületeket megtartó számításokat kívánunk végezni. Bár az ilyen jellegű, ún. nemadiabatikus számítások (tudom, ez a *terminus technicus* nem helyes, de az irodalom ennek használatára ítélt mindannyiunkat) nem teljesen újak (legalább 50 éves múltra tekintenek vissza), a kapcsolódó elmélet szélesebb körű alkalmazására csak az utóbbi 10-15 évben került sor. Egyes elméleti alapok tisztázásához, de különösen a molekuláris alkalmazásokhoz nem kis mértékben járult hozzá munkásságával Halász Gábor.

Az elmondottaknak megfelelően Halász Gábor témaválasztását korszerűnek és időszerűnek tartom, s külön üdvözlöm, hogy nem állt be a feketedoboz módszereket alkalmazó számítógépes kémikusok (molekulafizikusok) sorába, hanem egy kissé kevésbé népszerű területen próbált meg vizsgálataival hozzájárulni az elméleti kémia fejlődéséhez. Az eddig elért sikereit jól tükrözi és rögzíti az MTA doktora címre benyújtott értekezése. Egyben sok sikert kívánok az ezen a területen végzendő

további alapkutatási tevékenységéhez (az elvégzendő feladatok egy részét szépen felvázolja az értekezés végén).

A dolgozat formája kapcsán is szeretnék egy megjegyzést tenni. Belátom, nehéz eldönteni, mi lenne optimális az MTA doktora címre benyújtott értekezésekre vonatkozóan. Szerintem az lenne előnyös, ha a jelöltek valódi érdemeiről a dolgozat helyett a nemzetközi szakirodalom megbecsült folyóirataiban elhelyezett, referált közleményekben játszott szerepük beszélne, valamint a közleményekre érkezett érdemi hivatkozások minősége és mennyisége. A talán számomra legkevésbé vonzó megoldás az, ami ezt az értekezést is jellemzi (mint oly sok másikat napjainkban), s amit én az egyszerűség kedvéért PhD-értekezés formátumnak nevezek. Tudom, sokan pártolják –számomra kevésbé érthető módon– ezt a megoldást, de én nem tartom követendőnek ezt az értekezés formátumot. Ezek után rátérnék az értekezés érdemi elemzésére.

Az értekezés témakörében készült közlemények jegyzéke 2002 és 2012 között 39 cikket sorol fel, ez impresszív adat. Az értekezés ezek alapján próbálja meg keresztmetszetét adni Halász Gábor alapkutatási tevékenységének. A közlemények szinte kivétel nélkül két meghatározó társszerzővel –Vibók Ágnessel és Michael Baer-rel– közösen készültek. A dolgozat alapját képező 39 közleményből Halász Gábor 17 esetben első szerzőként szerepel (2010 és 2012 között ez 7 közlemény) és egyetlen esetben utolsó szerző. Majdnem minden feltüntetett közlemény levelező szerzője Michael Baer. Remélem az eljárás során ki fog derülni (az értekezésből ez nem derült ki számomra, de gondolom ott szigorúan a saját eredmények szerepelnek), hogy mi Vibók Ágnes és különösen mi Michael Baer szerepe a dolgozatok alapját jelentő kutatási tevékenységben. Kérem, hogy erre a kérdéskörre Jelölt mindenképpen reflektáljon az opponensi véleményre adott válaszában. A kiválasztott közlemények többnyire rangos folyóiratokban jelentek meg, beleértve a *Journal of Chemical Physics*-et (15 közlemény), a *Journal of Physical Chemistry A*-t (7 közlemény), valamint a *Chemical Physics Letters*-t (6 közlemény). Bár a dolgozat alapját képező közlemények relatíve nem túl régiek, figyelemre méltó, hogy azokra eddig nem érkezett túl nagy számú hivatkozás. A legtöbbet idézett közlemények átlagos éves idézettsége is alig haladja meg a hármat (az önhivatkozásokat nem is szűrtem ki), többnyire ez az érték 1 és 2,5 közötti. Kíváncsi lennék arra, hogy Jelölt mivel magyarázza ezeket a számokat. Összefoglalva, publikációs tevékenysége alapján Halász Gábor mindenképpen megérdemli az MTA Doktora címet.

Az értekezés négy alapvető elméleti kémiai témakört érint: (1) kis molekuláris rendszerek csatolt potenciális energia hiperfelületein a nemadiabatikus csatolások miatt fellépő topológiai hatások vizsgálata, (2) a Renner–Teller és a Jahn–Teller

„rendszerek” nemadiabatikus sajátosságainak vizsgálata, (3) ultragyors dinamika nagy rendszerekben, valamint (4) hullámcsomag dinamika. Jelölt szavaival élve, kutatásai “vezérfonalát a kónikus kereszteződések” jelentik. A négy témakörben végzett jelentős volumenű munkát részben Halász Gábor már említett, társszerzőkkel közös de mindenképpen figyelemre méltó publikációs tevékenysége igazolja vissza. Dicséretes törekvés az értekezésben és a közleményekben, hogy a számítási eredmények alapján Jelölt a molekulafizikai szemléletet formáló kvalitatív és félkvantitatív következtetéseket próbál levonni.

A véleményformálás ezen fázisában hangsúlyoznom kell, hogy a potenciális energia hiperfelületek nem „valóságosak”, azok csak a Born–Oppenheimer közelítés keretében lépnek fel. Ugyanakkor a kémiai jelenségek és még a nagyon pontos spektroszkópiai mérések eredményeinek értékeléséhez is többnyire alapvető fontosságú meglátuknak feltételezése. Mi Jelölt hozzáfűznivalója azon metafizikai kérdésfeltevéshez, hogy nem valós jelenséget kíván részletesen vizsgálni már hosszú ideje? Azért teszem fel itt a kérdést, mert néhány mondat erejéig választ vártam volna erre a kérdésre az értekezés bevezetésében.

A dolgozat felépítése jól megválasztott. A Bevezetés 15 oldala magában foglalja az irodalom áttekintését, már amennyit ez a terjedelem megenged. A következő fejezetekben a három fő kutatási téma lényegének leírására kerül sor. A topológiai vizsgálatokra szintén nagyjából 15 oldalt szánt Jelölt, a Renner–Teller és a Jahn–Teller torzulások vizsgálata mintegy 17 oldalon kerül tárgyalásra, míg a legújabb, ígéretes kutatási téma, az ultragyors dinamika vizsgálata is közel hasonló terjedelmű.

Nem kívánok bírálatomban nyelvészkedni, így csak megjegyzem, hogy a dolgozat nyelvezete többnyire példamutató, az elírások száma is messze alatta marad annak, ami az olvasó ingerküszöbét átlépné.

Néhány apróbb megjegyzés, észrevétel azért ide kívánkozik a dolgozat elejéhez kapcsolódóan:

- 1.) A dolgozat címválasztását nem tartom szerencsésnek. Szinte nincs olyan területe a kvantumkémiaának, ahol degenerált állapotok ne lépnének fel. Nincs a degenerált állapotok létezésében semmi különös vagy netán patológikus, bármely szimmetrikus vagy gömbi pörgettyű például rendkívül nagy számú degenerált rezgési-forgási állapottal rendelkezik, melyek leírása nem igazán jelent elméleti nehézséget. Halász Gábornak jeleznie kellett volna már dolgozata címében is, hogy degenerált elektronállapotokkal foglalkozik értekezésében.

- 2.) A dolgozat 3. oldalán (és a tézisfüzetben is) az szerepel, hogy „BO, más néven adiabatikus közelítés”. Ezt a kijelentést tudná Jelölt pontosítani? Legtöbbünk számára a BO és az adiabatikus közelítések nem azonosak, bár hasonló tartalmúak.
- 3.) Halász Gábor nem tesz említést a dolgozatban azon nagyon fontos nemadiabatikus „effektusról”, mely nem a csatoló elektronállapotokhoz kapcsolódik, hanem magához a BO közelítéshez és könnyű magok dinamikája esetében az elméleti számítások legfontosabb hibaforrását jelenti. Nem lett volna célszerű az értekezés bevezetőjében megemlíteni az adiabatikus közelítés különösen könnyű magokat tartalmazó molekulák és spektroszkópiai számítások során kiütköző hibáját, még akkor is, ha a dolgozatban és kutatásaiban nem ezzel a nemadiabatikus problémakörrel foglalkozott?
- 4.) A 3. oldalon azt írja, hogy „a (vizsgált) csatolások szingulárisak”. Ezt értem, de sem a szingularitások, sem a „nemadiabatikus csatolási tagok” pontos definíciója nem szerepel a dolgozatban. Miért?
- 5.) Mennyire elfogadott a magyar szakirodalomban a „degenerancia” szó használata (pl. 7. o.)? Mi a szó pontos értelme? Be kell valljam, nekem a google egy találatot sem jelzett erre a szóra.
- 6.) Ajánlatos lett volna a tudományos helyesírás IUPAC és IUPAP szabályainak pontosabb követése az egyenletek írásánál és a mennyiségek jelölésénél. Nem szerencsés például, hogy M -mel jelöli a rendszer effektív tömegét (amúgy M -el kellett volna, ahogy az a (2.6) egyenletben is szerepel), s ugyanez a betű szerepel a (2.5) egyenletben a kinetikus energia operátor alsó indexeként is, pedig jó eséllyel nem azonos a két betű jelentése. Többször is előfordul, hogy a képletekben szereplő szimbólumok jelentését nem tisztázza.
- 7.) Mikor írható fel és mikor nem a (2.9) egyenlet?
- 8.) Mi egy mátrix értéke (a (2.15) egyenlet alatt szerepel ez)?

A továbbiakban véleményemet a dolgozat felépítését követve adom meg, a tézisfüzetben szereplő állításokat is figyelembe véve.

Baer a 70-es években mutatta meg, hogy az adiabatikus-diabatikus transzformációs mátrixra (ADT, szerintem ennek a fogalomnak a definíciója is elmarad az értekezés megfelelő helyén) milyen differenciál-egyenletrendszer vonatkozik. Az értekezés elolvasása után sem világos számomra, hogy az alapvető formalizmushoz hol és mennyiben járult hozzá Halász Gábor. Az *ab initio* numerikus vizsgálatokban játszott szerepét értem, de örültem volna, ha az is kiderül, hogy az

ADT mátrix dimenziójának redukálási lehetőségein túl milyen további jelentős előrelépések történtek a az utóbbi években a 70-es és 80-as évekhez képest.

Mit tudna mondani Halász Gábor az ADT mátrix egyediségéről? Mikor lehetségesek és mikor nem diabotikus állapotok?

Elképzelhető-e olyan molekuláris rendszer, s ha igen, mik annak sajátosságai, ahol a P és Q alterek nem különíthetők el?

Milyen konkrét szerepe lehet az elméletben a nem vizsgált (és a dolgozatban nem is említett) nem-kötött állapotoknak?

Halász Gábor az értekezésben sajnos nem mondja meg, hogy milyen elméleti szinten hajtotta végre az elektronszerkezet számításokat, csak azt mondja meg, hogy ezeket a MOLPRO programmal végezte. Mi ennek az elhanyagolásnak az oka? Én nagyon nem szeretem az olyan jellegű kifejezéseket, mint amit a dolgozat tartalmaz, hogy a csatolási tagokat “*ab initio* módszerrel” határozták meg (22. o.).

A 3.5 alfejezet kapcsán kérdezem, hogy miképpen lett az acetilén molekula vizsgált elektronállapota dublett? Elmondaná annak az értekezésben nem tárgyalt eljárásnak a részleteit, mely a zárt héjú C_2H_2 molekula esetében S_0 helyett az $1^2A'$ állapot elnevezéshez vezet? Azt sem igazán értem, hogy az acetilén molekulát miért emlegeti Halász Gábor “a biológiai rendszerek tanulmányozásához is fontos molekulaként”?

A 4. fejezet első bekezdése kapcsán kérdezem: hogyan is van az, hogy a Herzberg és Teller által jegyzett cikk előbb született, mint Renneré, Renner egyszerűs cikket írt, s mégis sokan Renner–Teller effektusról beszélnek (bár nagyjából ugyanennyien csak Renner effektusról)?

A 4. fejezet második bekezdésében ismételten jelölésbeli pontatlanságokat találok, illetve bizonyos bevezetett fogalmak nem kerülnek definiálásra.

Az „elektron-rezgés” csatolódás helyett elterjedtebb a magyar szakirodalomban a rovibronikus csatolódás elnevezés, úgy érzem, felesleges ehelyett újat bevezetni, amit amúgyis idézőjelbe tesz Jelölt.

Mi jelent az „elszeparált” Hilbert-altér (39. o.)?

Mit jelent a $C_2H_2^+$ molekula esetén a kónikus kereszteződések vándorlása?

A THC molekula 49 atomot tartalmaz, így valóban közepes méretű molekulának számít. A rendszer vizsgálatát ugyanakkor 41 atomra végezte Halász Gábor. Miért érte meg ez a minimálisnak tűnő redukció?

Mik azok a vezető koordináták (56. o.)?

Hogyan ellenőrizte Jelölt, hogy a kónikus kereszteződéshez közel és távol is megfelelő a TDDFT módszer használata?

Hogyan történt a reakcióút számítás a THC modellrendszer vizsgálatakor? Miért biztos, hogy a rendszer ezt az utat követi? Általánosan fogalmazva, a kónikus kereszteződések mutató rendszerek dinamikája mennyire követi az IRC-t?

Miért gondolja Jelölt azt (61. o.), hogy a magmozgás számításoknál ma is jelentős korlátot jelent 5-6 módus vizsgálata?

Össze tudná Jelölt foglalni röviden azt, hogy a Cederbaum és mtsai által kidolgozott QVC (*quadratic vibronic coupling*) módszer kapcsán mi a saját módszerfejlesztés lényege?

Mi a spektrum súlypontja, szélesség és aszimmetriája (ezek a fogalmak a 67. oldalon szerepelnek)?

Mit jelent az a 81. oldalon szereplő mondat, miszerint „egy másik lehetőség $\cos\theta$ átlagának használata a két legalsó rotációs hullámfüggvény között”?

Milyen nehézségeket lát Jelölt a 7. fejezetben a Na₂ molekula kapcsán tárgyalt elmélet alkalmazására több-atomos molekulák esetében? Milyen előrelépési lehetőségeket lát a kvantumkontroll területén?

Összefoglalóan ismételten megállapítom, hogy Halász Gábor tudományos munkássága meghaladja még az ezen a szinten elvárható tudományos kutatómunka mennyiségét és minőségét is, ennek megfelelően az MTA doktora cím odaítélését támogatom. Így természetesen támogatom az értekezés nyilvános vitára tűzését is.

Budapest, 2013. április 8.

Császár Attila Géza
egyetemi tanár
az MTA doktora