

Szakmai beszámoló

Kvantum molekuladinamikai szimulációk: elmélet és alkalmazások az elektrontranszfer folyamatok vizsgálatára

Témavezető: Dr. Túri László, egyetemi tanár, ELTE, Fizikai-Kémiai Tanszék

A kutatási program fő célkitűzése kvantum molekuladinamikai szimulációk olyan elméleti és gyakorlati aspektusainak vizsgálata volt, melyek kiindulási pontként szolgálhatnak komplex, kondenzált fázisokban lejátszódó folyamatok modellezésében. A vizsgálatok fő motivációjául kondenzált fázisú kémiai reakciók alapvető, molekuláris szintű megértésének igénye szolgált. Kutatási tervünk szorosan kapcsolódott korábbi sikeres kutatásainkhoz (K49715), melynek középpontjában poláros oldószerekkel kölcsönható egyetlen felesleg elektron fizikai tulajdonságainak, leginkább dinamikájának, vizsgálata állt. Ezt a modellt, egyszerűségének ellenére, meglehetősen komoly tudományos érdeklődés övezi, melyet vezető tudományos folyóiratokban folyamatosan megjelenő közlemények hosszú sora is jelez. Bár vizsgálatainkban még mindig kitüntetett szerepet játszott a hidratált elektron modellje, kutatásaink egyik fontos célja az ezen modell tanulmányozásából származó ismeretek általánosabb problémákra (például elektrontranszfer folyamatok) történő alkalmazása volt.

A kutatási időszak vizsgálatainak első csoportjába vízmolekulákkal kölcsönható felesleg elektronnal kapcsolatos vizsgálataink tartoznak. Mivel az általunk használt egyelektronos kevert kvantumos klasszikus molekuladinamikai (QCMD) szimulációk központi eleme az elektron-vízmolekula kölcsönhatást leíró pszeudopotenciál, kutatási tervünk egyik célkitűzése egy új polarizálható elektron-vízmolekula modell kidolgozása volt. A projekt során sajnos váratlan problémákba ütköztünk. Egyrészt, John Herbert és munkatársai vizsgálataink befejezése előtt közzétettek egy polarizálható elektron-vízmolekula potenciált, s ez könnyen szükségtelessé teheti további erőfeszítéseink ezen a területen. Bár az új potenciál tulajdonságait jelenleg is vizsgáljuk, megjegyezzük, hogy a vízmolekula potenciálja még mindig hiányosnak tűnik ebben a modellben is. Egy olyan klasszikus polarizálható vízmodell alkalmazása, mely alapvetően helyesen írja le a víz fázisdiagramját, további javulást eredményezhet az észlelt eredmények leírásában. Ez utóbbi tény alapjául szolgálhat munkánk későbbi sikeres befejezéséhez. Másrészt, az irodalomban heves vita bontakozott ki a pszeudopotenciálokról. Erre a vitára reagálva a *Science* című folyóiratban

publikáltunk egy rövid dolgozatot.¹ A cikkben részletesen elemezzük a Benjamin Schwartz vezetésével létrehozott új elektron-víz molekula pszeudopotenciált, és egyszerű modellszámítások elvégzésével bizonyítjuk, hogy a potenciál nem modellezi megfelelően az elektron-víz molekula kölcsönhatást. Egzakt modellszámításokra támaszkodva kimutattuk, hogy az új potenciál alkalmazásával a vízmolekula oxigén felőli oldalán jelentősen megnő a felesleg elektron sűrűsége, míg a hidrogénatomok oldalán csökken az elektronsűrűség. Ezzel kapcsolatos, hogy a pszeudopotenciálban fizikailag nehezen értelmezhető viselkedéssel bíró régiók jelennek meg. Vizsgálataink alapján konklúzióink: az új pszeudopotenciál használatán alapuló szimulációs eredményeket csak erős fenntartásokkal szabad kezelni! A téma súlyát jelzi, hogy 2012-ben a Telluride Workshop on Interfacial Molecular and Electronic Structure and Dynamics című konferencián külön szekciót szerveztek számunkra a kérdés megvitatására.

A hidratált elektron témakörében negatívan töltött víz molekulafürtök relaxációjának QCMD szimulációs vizsgálatát végeztük el. Ebben a vizsgálatunkban a negatívan töltött anionok kísérleti előállítását modelleztük két alternatív eljárással, egyensúlyi és metastabilis víz molekulafürt anionok szimulációs létrehozásával. A különböző módon előállított anionok tulajdonságai, például a felesleg elektron eltávolításához szükséges energia, vagy a spektrumok, jelentős mértékben eltérnek. A különbségek a fürtök hőmérsékletének (energiájának) emelésével fokozatosan csökkennek, a tulajdonságok egymáshoz konvergálnak. Az észlelt hőmérsékletfüggő eltérések tendenciái magyarázatul szolgálhatnak a kísérletileg észlelhető, legalább háromféle típusú molekulafürt mintázat kialakulására. Ebből a munkából cikkünk jelent meg a *Journal of Physical Chemistry* című folyóiratban.²

A hidratált elektron molekulafürtök vizsgálatában további QCMD szimulációsorozatot hajtottunk végre a hidratált elektron fürtökben lokalizálódott felesleg elektron két lokalizációs módjának, a felületi és a belső állapotoknak megfelelő potenciális energia minimumokat összekötő szabadenergia profil meghatározására. Korábbi, esernyő potenciál mintavételezéses technikával elvégzett szabadenergia számításainkkal összehasonlításban „replica exchange” módszer alkalmazásával *nem* tudtuk reprodukálni a 45 vízmolekulából álló fürt-anionok két minimumát a potenciális energia görbéken. Mivel görbéink zajosak, további szimulációk elvégzése oldhatja fel az ellentmondást. A probléma kielégítő megoldásáig eredményeinket közlését elhalasztottuk.

A víz molekulafürt anionok vizsgálatának egyik izgalmas megoldatlan kérdése a gerjesztett állapotú anionok élettartamának számítása, illetve fürtmérettel való változásának szimulációja és értelmezése. A téma úttörő kísérleti szakembere, Daniel Neumark szerint a

kísérletekben észlelt kétféle tendencia (I. típusú fürtök ~100 fs élettartammal, II. típusú fürtök ~200-300 fs élettartammal) a belső, illetve a felületi állapotú fürtök jelenlétének tulajdonítható. A kísérletek értelmezése során QCMD szimulációkat hajtottunk végre változó méretű $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ és $(\text{D}_2\text{O})_n^-$ anionokon az $n = 66-1000$ mérettartományban. A gerjesztett állapotok élettartamát az általunk korábban levezetett Fermi-féle arany szabályból kiinduló, klasszikus molekuladinamikai szimulációs eredmények utólagos kvantálására kidolgozott eljárás alkalmazásával számítottuk. Számítási eredményeink kiválóan reprodukálják a kísérleti adatokat, különös tekintettel a méretfüggésre és az izotópeffektusra. Szimulációink azonban a Neumark-féle interpretáció megfordítottját bizonyítják. Ez egy nagy jelentőségű eredmény, amit a téma egyik vezető folyóiratában kívánunk publikálni.³ Bár még rövidebb ellenőrző szimulációkat végre kell hajtunk, a kéziratunk már majdnem teljesen elkészült. A munka befejezésére várhatóan a következő OTKA támogatási időszakban kerül majd sor.

A hidratált elektron területén végzett munkánk elismeréseképpen felkérést kaptunk a *Chemical Reviews* című folyóirattól egy olyan összefoglaló cikk írására, mely áttekinti a hidratált elektron dinamikájának és spektroszkópiájának elméleti vizsgálati módszereit és eredményeit. Ez a nagy volumenű munka felemésztette a 2012-es évem jó részét, de erőfeszítéseink eredményeképp a kutatási periódus végére cikkünk megjelent a *Chemical Reviews*-ban.⁴ Eredményeink magyar nyelven is bemutattuk a *Magyar Kémiai Folyóiratban* megjelenés alatt álló közleményünkben.⁵

A hidratált elektron témakörhöz kapcsolódik az a metodikai vizsgálatunk is, melyben az előző bekezdésben ismertetett, gerjesztett állapotok élettartamának számításra kidolgozott, autokorrelációs függvények számításán és utólagos kvantálásán eljárást alkalmaztunk a hidratált elektron spektrumának kiszámítására és kvantum korrekciójára. Míg a kvantumklasszikus számításokból számított spektrum nem kielégítő módon írja le az abszorpciós sáv nagy energiájú részét, a kvantumosan korrigált alak mérhető javulást mutat a kísérletekhez viszonyítva. Ebből a munkából készült közleményünk a *Journal of Chemical Physics* című folyóiratban jelent meg.⁶ Ez a publikáció szintén az előző kutatási periódusban elindított kutatás eredményeképp született.

A hidratált elektronnal kapcsolatos kutatás általánosításaként vizsgálatainkat kiterjesztettük egy másik poláros oldószerre, metanolra is. Első lépésként egy új elektron-metanol molekula pszeudopotenciált dolgoztunk ki. Módszerünk hasonló volt a korábbi elektron-víz molekula potenciál kidolgozásánál alkalmazott eljáráshoz. A munka során sikerült egy olyan modellt megalkotni, mely részben a korábbi elektron-víz molekula potenciál

paramétereit használva kiválóan reprodukálja a metanolban szolvatált elektron abszorpciós spektrumának pozícióját. A publikáció a *Journal of Chemical Physics* című folyóiratban jelent meg.⁷

Következő lépésben az általunk kidolgozott elektron-metanol pszeudopotenciált kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációkban alkalmaztuk véges méretű, negatívan töltött metanol molekulafürtök fizikai tulajdonságainak jellemzésére. Először semleges, egyensúlyi metanol molekulafürtök és egyetlen felesleg elektron kölcsönhatását vizsgáltuk. Kimutattuk, hogy az elektron minden esetben a fürt felületén lokalizálódik. Ez azért meglepő, mert a semleges fürtök felületét kizárólag apoláros metil-csoportok borítják. A semleges molekulafürt dipólusa és az elektron között létrejövő kölcsönhatás stabilizálja a felületi elektronállapotot. Az elektronnak a fürtön belüli stabilizációja energetikailag kedvezőtlen. Ebből a munkából készült közleményünk a *Journal of Chemical Physics* című folyóiratban jelent meg.⁸

A vizsgálatsor záró lépéseként kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációkat alkalmaztunk változó méretű molekulafürtök relaxációs trajektóriáinak követésére. A szimulációk kiindulási pontjául egyensúlyi, semleges fürtök szolgáltak. A trajektóriák analízise kimutatta, hogy a metanol fürt anionok kétféle izomerben stabilizálódnak. A felesleg elektron relaxálhat a fürt felületén, felületi állapotban, és a fürt belsejében kialakuló üregekben, belső állapotban. A két izomer-típus fizikai tulajdonságai jelentősen különböznek. A kisebb fürtök ($n < 128$) felületi állapotban, a nagyobb fürtök belső állapotban lokalizálódnak. Eredményeink nagyon szépen egyeznek kísérleti fotoelektron spektroszkópiai mérések eredményeivel. A munkából készített publikáció a *Journal of Chemical Physics* című folyóiratban jelent meg.⁹ A cikket a *Journal of Chemical Physics* főszerkesztője beválasztotta a folyóiratban 2011-ben megjelent kiemelkedő publikációk közé (Editor's Choice for 2011).¹⁰

Az elektronszolvatáció bonyolultabb rendszerekre, határfelületekre, biológiai rendszerekre történő kiterjesztése késedelmet szenvedett. Ennek egyik oka az, hogy a hidratált elektron rendszer vizsgálata során folyamatosan reagálnunk kellett az irodalomban megjelenő új elméleti és kísérleti eredményekre. Az is világossá vált, hogy a komplex rendszerek szimulációja esetén az alkalmazott potenciálok szerepe még fontosabbá válik. Ezért számos elővizsgálat nélkülözhetetlen a továbblépéshez. Így például szén nanocsövek LUMO pályáira végzett egyszerű kvantumkémiai modellszámításaink azt mutatták, hogy, várakozásainkkal ellentétben, elektron-víz-szén nanocső QCMD számításokhoz igen bonyolult alakú elektron-szénatom pszeudopotenciálokra lenne szükség. Ennek a potenciálnak a kidolgozása komoly

kihívást jelent. Valamivel egyszerűbb az eset sík hordozókra (például grafit vagy rézfelületre) felvitt oldószerreteg és egy felesleg elektron szimulációjakor. A hordozó és az elektron kölcsönhatása jól leírható tükörkép-potenciálok alkalmazásával. Jelen pillanatban ezt a lehetőséget vizsgáljuk intenzíven.

Az eredeti K75285 számú kutatási tervben megfogalmazott célok közül gyakorlatilag nem került sor többelektronos kvantum dinamikai módszerek (Car-Parinello molekuladinamika, illetve Born-Oppenheimer molekuladinamika) alkalmazására. Ennek oka, hogy hosszas tesztszámítások után fel kellett ismernünk azt a tényt, hogy a területen kibontakozó nemzetközi kutatási versenyben olyan számítási kapacitások vannak jelen, melyekkel érdemben nem konkurálhatunk. Ezért célunk továbbra is egyszerűen kivitelezhető, ésszerű számításiigényű feladatok végrehajtása, melyek közelítő jellegük folytán az irodalomban fellelhető számításoknál sokkal nagyobb rendszerekről adnak információt.

Összefoglalva, a kutatási munkánkból hét, színvonalas nemzetközi folyóiratban megjelent folyóiratcikk, egy magyar folyóiratcikk, négy külföldi konferencia előadás (ebből három meghívott), két külföldi meghívott szeminárium, egy hazai tudományos és egy ismeretterjesztő előadás, valamint három konferencia poszter született. A publikációk összes impakt faktora körülbelül 85. A kutatási periódusban született munka eredményei máris kedvező fogadtatásra találtak. A pályázat ideje alatt megjelent publikációkra már eddig több mint 50 független hivatkozás érkezett, ami szép szám, különösen azt figyelembe véve, hogy a két legfontosabb publikációnk 2011-ben és 2012-ben jelent meg. Meg kell azt is jegyeznem, hogy további munkáink (legalább két folyóiratcikk) vannak előkészületben, melyek minden bizonnyal publikációkhoz vezetnek majd. A munka során két nemzetközi együttműködésben is részt vettem, Peter J. Rossky professzorral (University of Texas at Austin, USA) és Daniel Borgis professzorral (Ecole Normale Supérieure, Párizs, Franciaország). A közös munkák gyümölcsözőek voltak, s így ezek az együttműködések terveink szerint a jövőben is folytatódnak majd. A kutatási projektben sikerrel vett részt egy posztdoktor és egy doktori hallgató, aki időközben már megvédte Ph.D. fokozatát. Jelen pillanatban három szakdolgozatot író kémia B.Sc. szakos hallgató is ismerkedik a kutatási területünkkel. A pályázat segítségével két hosszabb külföldi tanulmányútra is sor kerülhetett a kutatási időszakban. Doktori hallgatóm, Mones Letif, egy hónapot töltött Peter J. Rossky professzor (University of Texas at Austin) laboratóriumában, míg a témavezető szintén egy hónapig dolgozhatott Daniel Borgis professzor (Ecole Normale Supérieure, Párizs, Franciaország) laboratóriumában, részben a pályázat forrásaiból. A kutatási téma folytatására további OTKA pályázatot nyertem el 2012-ben. Az elnyert pályázat reményeim szerint lehetőséget ad majd

arra, hogy egy vagy két posztdoktor alkalmazásával felgyorsítsuk kutatásainkat. A folytatás legkézenfekvőbb iránya továbbra is az elektrontranszfer folyamatok vizsgálata marad.

A záróbeszámoló szempontjából kiemelkedő fontosságúnak ítélem meg azt a tényt, hogy a most lezárult kutatási pályázatból folytattuk a korábban kialakított, vizsgálataink számára nélkülözhetetlen számítástechnikai háttér fejlesztését. A létrehozott számítógép három darab négyprocesszoros SuperMicro szerverből áll, melyben minden processzor négy magot tartalmaz. Ez a gép, megfelelő fejlesztésekkel továbbra is alkalmas lesz intenzív, nagy számítási igényű projektek elvégzésére is.

Referenciák

-
- ¹ Turi, L.; Madarász, Á. „Comment on „Does the Hydrated Electron Occupy a Cavity?”” *Science*, **2011**, *331*, 1387-1387.
- ² Madarász, Á.; Rossky, P. J.; Turi, L. „Response of Observables for Cold Anionic Water Clusters to Cluster Thermal History” *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 2331-2337.
- ³ Borgis, D.; Rossky, P. J.; Turi, L. „Condensed Phase Quantum Dynamics: Excited State Lifetimes of Water Cluster Anions” **2013**, kézirat előkészületben.
- ⁴ Turi, L.; Rossky, P. J. „Theoretical Studies of Spectroscopy and Dynamics of Hydrated Electrons” *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 5641-5674.
- ⁵ Túri, L.; Madarász, Á.; Borgis, D.; Rossky, P. J. „Kondenzált fázisú kvantum molekuladinamikai vizsgálatok a hidratált elektron modelljén keresztül” *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2013**, közlésre elfogadva.
- ⁶ Turi, L.; Hantal, Gy.; Rossky, P. J.; Borgis, D. „Nuclear quantum effects in electronically adiabatic quantum time correlation functions: Application to the absorption spectrum of a hydrated electron” *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 024119.
- ⁷ Mones, L.; Turi, L. „A new electron-methanol molecule pseudopotential and its application for the solvated electron in methanol” *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154507.
- ⁸ Mones, L.; Rossky, P. J.; Turi, L. „Analysis of localization sites for an excess electron in neutral methanol clusters using approximate pseudopotential quantum-mechanical calculations,” *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 144510.
- ⁹ Mones, L.; Rossky, P. J.; Turi, L. „Quantum-classical simulation of electron localization in negatively charged methanol clusters” *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 084501.
- ¹⁰ http://jcp.aip.org/editors_choices_2011#section45