

Bírálati vélemény

Dr. Czakó Gábor „*Kémiai reakciók dinamikája ab initio potenciális energia felületeken*” című doktori munkájáról

Dr. Czakó Gábor 36 megjelent közleménye alapján írta meg az MTA doktora cím elnyerésére beadott dolgozatát. A dolgozat és a vonatkozó közlemények alapvetően reakciókinetikai szempontból fontos és érdekes problémák megoldásáról szólnak a jelenleg elérhető legjobb és leghatékonyabb módszerek felhasználásával, amelyek közül több a szerző saját fejlesztése.

A bíráló feladata a benyújtott mű tudományos eredményeinek, újdonságának, érdemeinek és hiányosságainak részletes értékelése, valamint annak megállapítása, hogy a mű vajon hiteles adatokat tartalmaz-e.

Ez utóbbi feladat az internet segítségével szerencsére könnyedén elvégezhető. Az eredményről a következőket mondhatom el. A 36 közleményből 11 a *Journal of Chemical Physics*-ben, 10 a *Journal of Physical Chemistry A*-ben, 3 a *Journal of Physical Chemistry Letters*-ben, 2 a *Journal of the American Chemical Society*-ben, 2 a *Physical Chemistry Chemical Physics*-ben, 1-1 pedig a *Nature Communications*-ben, a *Nature Chemistry*-ben, a *Science*-ben, a *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*-ban, az *Accounts of Chemical Research*-ben, a *Chemical Physics Letters*-ben, a *Molecular Physics*-ben, valamint a *Chemical Science*-ben jelent meg. Ezek mindegyike a fizikai kémia, a kémia, illetve a természettudományok vezető folyóiratai közé tartozik. Czakó Gábor ezekből 4-ben egyetlen, 15-ben első szerző, összesen 28-ban pedig levelező szerző. A 36 közlemény 2008 és 2015 között, 8 év alatt jelent meg.

Érdemes talán azt is megemlíteni, hogy a szerzőnek eddig összesen 64 referált cikke jelent meg, amikre a bíráló írásának idejéig az MTMT adatbázis szerint összesen 1616, ebből 1075 független hivatkozást kapott. Ennyit a dolgozatban szereplő adatok hitelességének vizsgálatáról. A felsorolt adatokból az is kiderül, hogy a dolgozatban szereplő tudományos eredmények igazi újdonságok, és messzemenően érdemesek a közzétételre.

A dolgozat terjedelme 136 oldal, amelyben az eredeti közlemények jól megírt áttekintése olvasható. A nyolcoldalnyi Előszó és Bevezetés után hat fejezetben található a kutatási eredmények leírása. Minden fejezet – kimondatlanul – egy rövid irodalmi áttekintéssel kezdődik, amely nemegyszer főleg csak a szerző saját közleményeiből merít, mivel olyan új módszerekről és alkalmazásokról szól, amelyeket ő maga fejlesztett ki. A dolgozatot egy összefoglaló fejezet zárja, amely az eredmények tömör leírást tartalmazza. Ezt követi a Köszönetnyilvánítás, a Rövidítések jegyzéke, majd 12 oldal irodalomjegyzék. Ennek, valamint a téziseknek alapján elvégezhető a tudományos eredmények részletes értékelése is.

Dr. Czakó Gábor a benyújtott dolgozatban, az azok alapját képező közleményekben és az azokat összefoglaló tézisekben kiemelkedően jelentős tudományos eredményekről számol be. A felsorolt 12 tézis mindegyike jelentős új eredményeket fogalmaz meg, azokat önálló tudományos eredményként ismerem el. (Felsorolásukat feleslegesnek tartom; a tézisfüzetben megtalálhatók.)

Az eredmények részletes értékeléséről még annyit talán érdemes elmondani, mennyiben új az összefoglalt munkák szemlélete. Bármennyire is fejlett számítógépes lehetőségek állnak a kutatók rendelkezésére, jelenleg legfeljebb 3-4 atomot magában foglaló gázreakciók lefolyása követhető nyomon teljes dimenziós kvantummechanikai számításokkal, a Born-Oppenheimer közelítés alkalmazása nélkül. Mivel a fontos reakciók többsége ennél sokkal bonyolultabb, a számítások során több közelítést kell alkalmazni. Ezek között alapvető a Born-Oppenheimer közelítés, amely a reakció során mindig „befagyasztott” magkonfigurációk felett, az elektronok Schrödinger-egyenletének

megoldásával vizsgálja az energiaváltozásokat – figyelmen kívül hagyva pl. a magok mozgásának hatását az elektronkonfigurációra. Az első és legfontosabb probléma ebben a keretben a potenciálisenergia-felület (PES) minél inkább „valóságű” meghatározása. Czakó Gábor ötlete ezen a téren az, hogy a reakciók szempontjából a lehető legnagyobb felbontású rácson a lehető legpontosabb kvantummechanikai módszerekkel meghatározott felületi pontokra egy analitikus függvényt illeszt. Mindeközben a lehetőségek megengedte legnagyobb számú pontot (100 ezres nagyságrendben), és a lehetőségek megengedte, az ésszerűség határán belül lehető legnagyobb számú modell-függvény-paramétert (bonyolult, aszimmetrikus esetekben akár 10 ezres nagyságrendben) számít ki. Ennek következményeként a PES jól kijelöli a lehetséges reakcióutak tulajdonságait. A második fontos probléma a reakció kezdeti állapotának meghatározása és a trajektóriák számítása, mivel a számítási szempontból hozzáférhető propagáltatási módszer a klasszikus mechanikán alapszik, de a viszonyokat kvantált molekulaállapotokhoz kell közelíteni. Végül a harmadik nehéz probléma a reakció termékeinek módusszelektív elemzése. A szerző mindhárom problémacsoportra több újszerű, elegáns megoldást dolgozott ki, és számítási eredményeit a kísérletekkel vetette össze. Csak azokat a módszereket tartja alkalmazhatónak (és alkalmazza konkrét reakciókra), amelyek a kísérletekkel összehasonlítva beválnak.

Mindezek figyelembevételével egyrészt rámutat sok, korábban alkalmazott közelítés tarthatatlanságára, másrészt a fentiek szerint validált számítási módszerekkel új, eddig figyelembe nem vett reakciómechanizmusokat „fedez fel”. Kitartóan szorgalmas munkája mellett ez az új közelítés is kulcsa kiemelkedően termékeny tudományos tevékenységének.

Mi lehet még az MTA doktora cím elnyerésére benyújtott dolgozat bírálójának feladata, miután az eredeti közlemények legalább két bíráló véleményének figyelembe vétele után megjelent javított változatok, azaz a szűkebb témakör vezető szakértői már véleményezték őket, megjelenésükhöz hozzájárultak, a bennük foglalt eredményeket is elfogadták? Ehhez még hozzátehetem, hogy a szerző művei csak a legrangosabb folyóiratokban jelentek meg, és több közülük a szerkesztők által kiemelésre került. A szerző szaktudományos teljesítményét ez már elegendő mértékben igazolja. A pályázat benyújtásához magyarul megírt dolgozatot azonban még nem lektorálták, így az a cikkek első változatához hasonlít. Ha már a pályázó a jelenlegi helyzetben nem térhet ki ennek megírása alól annak érdekében, hogy utána ismét zavartalanul foglalkozhasson tudománnyal és eredményeinek nemzetközi hozzáférhetőségű publikációjával, akkor a bíráló sem térhet ki ennek a magyar nyelvű szövegnek az alapos „lektorálása” és kritikája alól – főleg mivel a bírálónak előírt „hiányságok keresése” a tartalomban a fent leírtakra tekintettel meglehetősen irreleváns elvárás.

Egy magyar nyelvű dolgozat megírását az MTA létrehozásának céljai is alátámasztják. Az Akadémia első alapszabálya (A Magyar Tudós Társaság alaprajza és rendszabásai, Pest, 1831) szerint: „A M. T. Társaságnak egyedül az van téve céljává, hogy munkálkodása által hazánkban a tudományok és szépművészségek honi nyelven műveltesse.” Ennek értelmében a „Társaság” tagjainak feladata a magyar szaknyelv alkotó művelése és gyarapítása.

Czakó Gábor magyar nyelvű dolgozata jól összeállított, áttekinthető, lényegre törő és érthető. A „gépelési hibák” száma bőven alatta van az oldalankénti átlagosan egynek, ami igencsak gondos munkára vall. A dolgozat nyelvezete jó, tipográfiai megjelenése szintén dícséretes, abban nem találtam hibát. Ez különösen fontos mostanában, amikor már neves tudományos folyóiratokban sem javítja ki olvasószerkesztő a benne maradt hibákat – legfeljebb visszaküldi tipográfiai javításra a szerzőnek. Amit kifogásolnom kell benne, az a helyenként előforduló nem teljesen megfelelő magyar írásmód. Ez gyakran inkább csak zavaró, de néha megtévesztő is lehet. Ennek oka egyszerűen a rövid, ám általában felületes laboratóriumi zsargon megjelenése az írott szövegben, de található benne „tudományos anyanyelvünkől”, az angolból eredő, magyarul nem egészen korrekt „áthallás” is. Ahol lehetett, az ebből (is) fakadó újszerű szóhasználatot, illetve írásmódot

„neologizmusként” értékeltem, de így is marad helye több kifogásnak. Szorgalmas lektorként a dolgozatban előforduló (általam megtalált) hibákat bejelöltem, és az ezeket tartalmazó digitális szöveget elküldtem a szerzőnek. Itt csak kiemelek néhány fontosabb formai megjegyzést.

A dolgozatban egyik általános probléma az összetett fogalmak írásmódja. Magyarban másképp oldjuk meg az egybeírást és a kötőjel használatát, mint az angolban. Ezek közül itt felsorolok néhányat, áthúзва a dolgozatban szereplő nem megfelelő, előtte pedig áthúzás nélkül a megfelelő változatot.

Potenciálisenergia-felület – ~~potenciális energia felület~~, háromdimenziós – ~~három dimenziós~~, egydimenziós – ~~egy dimenziós~~, hidrogénatom – ~~hidrogén atom~~, vízmolekula – ~~víz molekula~~, egymillió – ~~egy millió~~, vízklaszter – ~~víz klaszter~~ (ld. pl. szőlőfürt), potenciálfüggvény – ~~potenciál függvény~~, hőmérsékletfüggés – ~~hőmérséklet függés~~, gázfázisú – ~~gáz fázisú~~, impulzusmomentum – ~~impulzus momentum~~, sebességvektor – ~~sebesség vektor~~, főtehetetlenségi-nyomaték rendszer – ~~főtehetetlenségi nyomaték rendszer~~, sebességtérkép-képfeldolgozás – ~~sebességtérkép képfeldolgozás~~, atomi szintű – ~~atomi szintű~~, szemiempirikus – ~~szemi empirikus~~, törzselektronok – ~~törzs elektronok~~, hatodfokú – ~~hatod fokú~~, potenciálisenergia-görbéi – ~~potenciális energia görbéi~~, forgásimód-specifikus – ~~forgási mód specifikus~~, forgásiállapot-specifikus, ~~forgási állapot specifikus~~, rezgésiállapot-specifikus – ~~rezgési állapot specifikus~~.

A laborzsargonra példa: ~~minimum szerkezet~~, ~~minimum energiájú szerkezet~~ – minimális energiájú szerkezet.

Több helyen szerepeltet a szerző angol kifejezéseket a dolgozatban akkor is, ha létezik rájuk megfelelő magyar kifejezés. Erre néhány példa: *neural network* (neuronhálózat), *random* szám (véletlen szám), *steepest descent* módszer (gradiens módszer), *Gaussian binning* (Gauss kosarazás, vagy diszkretizálás Gauss kosarazással), *early barrier* (korai gát, ami a 6. és 120. oldalon így is szerepel), *late barrier* (késői gát), *pseudo-potential* (pszeudopotenciál), *spectator* (a 99. oldalon előfordul a „megfigyelő szerep” kifejezés), *rebound* (a 77. oldalon pl. előfordul a visszaszórás és az előreszórás szó is), *stripping* (letépés – bár a lecsippentés kifejezés többször előfordul a dolgozatban), *on-the-fly* (menet közben).

Neologizmusként értelmeztem a már meghonosodott néhány magyar kifejezés helyett az olyan szavakat, illetve írásmódot, mint pl. *optimál* (bár a 99. oldalon minimalizál szerepel), *mód-szelektív*, *dinamika szimuláció* (v.ö. dynamic simulation vs. dynamics simulation), *molekuladinamika szimuláció*, *mód-specifikus*. Lehet, hogy ezek egyszer majd kiszorítják jelenleg használatos alternatíváikat?

Hozzáteszem még azt is, hogy – mivel meglehetősen új a reakciódinamika tudományterülete – mindannyiunk feladata a magyar szakkifejezések bevezetése és meghonosítása. Ennek szellemében a szerző lehetett volna bátrabb a magyarítás terén is (pl. a *barrier recrossing*, *roundabout mechanism*, *central barrier* kifejezések esetében).

Érdekes probléma az egyes- és többes szám első személyű fogalmazás bizonytalansága – ami nem nyelvfüggő; angolul ugyanígy felmerülne. A dolgozat 47. oldalán olvasható: „A jelen dolgozatban mélyebben az *általam* is sokat tanulmányozott F, O(₃P), Cl és Br + metán reakciókkal *foglalkozunk*.” A 62. oldalon hasonló bizonytalanságot láthatunk: „Ahogy az V.2. fejezetben *bemutattuk*, 2011-ben *kifejlesztettem*”. Érdemes lenne kialakítani a magyar tudományos stílusban az egyes és a többes szám megfelelő, kiegyensúlyozott és egyértelmű használatát.

A bíráló feladata azonban nemcsak a magyar szöveg lektorálása. Ha figyelmesen végigolvasta a dolgozatot, okvetlenül van néhány érdemi megjegyzése, kérdése is, amelyek túlmutatnak a magyar szöveg formai problémáin. Az alábbiakban leírom ezek közül a szerintem legfontosabbakat.

Megjegyzések:

1. A 45. oldalon szereplő 16. ábrán nem a $\mathbf{J}_d$ és $\mathbf{J}_a$ vektorok korrelációja látható, hanem a skalár-szorzatok eloszlása.
2. A 78-79. oldalon érdekes történetet olvashatunk a közlemények leadási és megjelenési időpontjairól. Bírálóként értékesnek tartom az ilyen kis „anekdoták” szerepeltetését a dolgozatban. (A tudománytörténészek is bizonyára nagyon örülnek ilyen adalékoknak.)
3. A 80. oldal egyik megjegyzésében a szerző igen érzékletesen kiemeli a PES pontosságának jelentőségét: „Megjegyzendő, hogy a QCT termékelemzés során ugyanazt a ZPE megszorítást használtam, mint a korábbi munkák. Tehát az eredmények „csodálatos” megjavulásának kulcsa nem a dinamika számítás részleteiben keresendő, hanem a PES pontosságában.”.
4. A 47. és az 51. ábrán az α szög koszinuszának függvényében látható a reakció hatás-keresztmetszete, a szövegben pedig – az ábrára hivatkozva – magának az α szögnek az eloszlásáról van szó. Egyrészt a hatáskeresztmetszet-függvény nem egy normált sűrűségfüggvény, de ez csak apró pontatlanság. Másrészt viszont a koszinusz függvény nem lineáris az α szögre nézve, ezért érdekesebb lett volna az ábrát magának az α szögnek a függvényében felrajzolni, hogy az valóban a szöveges indoklást szemléltesse. A szimulációk erre lehetőséget biztosítanak.
5. A 99. oldalon lévő 48. ábrán nem E_{trans} és a szórási szög eloszlások korrelációja látható, hanem a két változó együttes sűrűségfüggvénye. Valamint gyanítom, hogy a függőleges tengelyen nem is valószínűségek, hanem hatáskeresztmetszetek szerepelnek.
6. A 102. oldalon olvasható az 51. ábra kapcsán: „majdnem izotróp a $(-0,8; 0,8) \cos \theta$ intervallum felett” – Az izotróp azt jelenti, hogy iránytól (azaz szögtől) függetlenül azonos, nem azt, hogy a szög koszinusza szerint egyenletes eloszlású. (Háromdimenziós molekulák orientációja esetén ezt részletesen tárgyalja: Gy. Beke, E. Keszei, P. Futó: *The Probability Distribution of Natural Parameters Describing Mutual Orientation for Independent Molecules*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **106**, 51 (1981).) Az alkalmazott szimuláció lehetővé tenné a szög szerinti eloszlás nyomonkövetését is.
7. A 103. oldalon olvasható: „A népszerű átmeneti állapot elmélet egyik alapfeltevése, hogy ha a rendszer áthalad a nyeregpontra (illetve egy tetszőlegesen definiált elválasztó felületen) akkor már nem „fordul vissza” a reaktánsok irányába, hanem biztosan termékek képződnek.” Itt nyilván nem „tetszőlegesen”, hanem **megfelelően** definiált elválasztó felületről van szó.
8. A 111. oldalon olvasható: „...megvizsgáltuk az összes lehetséges $X^- + \text{CH}_3\text{Y}$ típusú $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciót, ahol X és Y halogén (F, Cl, Br, I)” Kiemelendő, hogy mind a 16 $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció alapos vizsgálata nagy körültekintésre vall; a szerzők nem általánosítottak addig, amíg ki nem merítették az összes lehetőséget.
9. A 112. oldal végén olvasható: „A távolságok angströmben, a szögek fokokban vannak feltüntetve” . Mióta szövegszerkesztővel bármilyen latin betűs ábécé bármely betűjét megjeleníthetjük, érdemes pontosan írni a neveket és az egységeket is: angström.

Kérdések:

1. Egy általános kérdés: sok helyen szerepel az $x \pm y$ érték. Mit jelent pontosan az y hiba? Mindig ugyanaz-e a jelentése? Legtöbbször világos, hogy a 13. oldalon, az (1) egyenletben definiált RMS hibát jelenti, de pl. a 72. oldalon szó van a „QCT eredmények statisztikus hibájáról”. Ezen kívül sok irodalmi adat is szerepel a dolgozatban, amelyek hibájának természetéről nincs információ.

2. A 16. oldalon szerepel a lineáris legkisebb négyzetes illesztés, miközben lineárisnál magasabb fokszámú polinomok illesztéséről van szó. Hogyan kell ezt érteni pontosan?
3. A 19. oldalon olvasható: „Newton-féle – pontosabban Hamilton-féle – mozgásegyenletek”. Gondolom, itt a „Newton féle” csak véletlen elírás, és valóban csak Hamilton-féle mozgásegyenletekről van szó.
4. A 20. oldalon olvasható: „ahol $R_k \in [0, 1]$ egy random szám”. Vajon itt az R_k egy egyenletes eloszlású véletlen szám?
5. A 22. oldalon olvasható: „ahol R_1, R_2 és R_3 különböző random valós számok 0 és 1 között”. Itt feltehetően *egyenletes eloszlású, független* véletlen számokról van szó a (0;1) intervallumon. Ugyanitt olvasható: „Mivel a poliatomos reaktánsnak (A) random orientációja van a tércentrált koordinátarendszerben” Itt vajon egyenletes szögeloszlásról (azaz izotrópiáról) van szó? Az Euler szögek egyenletes eloszlása ugyanis nem azonos az irány szerinti egyenletes eloszlással (izotrópiával). (Ld. a fentebb idézett Acta Chim. Acad. Sci. Hung. cikket.) Ugyanitt van szó a tömegközéppont helyéről is: „Feltételezve, hogy A tömegközéppontja az origóban van...” Ezt nem határozza meg az alkalmazott koordinátarendszer? Szerintem nem feltételezni kell, hanem a koordinátarendszert úgy kell lerögzíteni.
6. A 27. oldalon szerepel a „Gaussian binning” (azaz diszkretizálás Gauss kosarazással). Szerintem nincs értelme a számításokban a $2\sqrt{\ln 2}$ szorzónak.

$$G_p(n) = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\delta^2 \pi}} e^{-\frac{4 \ln 2 (n'_p - n)^2}{\delta^2}} \quad \text{és} \quad G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{\sigma^2}}$$

alapján az alkalmazott Gauss-függvény (mint normális eloszlású valószínűségi sűrűség-függvény) szórásnégyzete $\sigma^2 = \delta^2/(8 \ln 2)$. A szöveg szerint „általában $\delta = 0,1$ értéket szokás használni”, amiből úgy tűnik, hogy az alkalmazott szórásnégyzet önkényes. Ebben az esetben viszont felesleges bonyolítás az $1/(8 \ln 2)$ faktor. Ezzel összhangban az eredeti közlemény, amelyik az egyszerű hisztogram mintavételezés helyett a simító súlyozott diszkretizálást javasolja (L. Bonnet and J. C. Rayez, *Chem. Phys. Lett.* **277**, 183 (1997)) a következőket írja erről: „This is the simplest way to account for the whole set of trajectories performed, and the quantal nature of the vibrational energy. Any other Gaussian-like function which tends to a Dirac distribution when its width tends to zero could also be used.” Kérdésem: megtartja-e a kapott diszkrét sűrűségfüggvény a (45) egyenletnek megfelelő normát bármilyen szórásnégyzet esetén?

Ugyanitt: Mit jelent pontosan az „azonos statisztikai pontosság”?

Összefoglalva megállapítom, hogy a Dr. Czakó Gábor által benyújtott doktori munka jelentős eredeti tudományos eredményekkel gyarapította az elméleti reakciódinamika témakör kutatási irányát. A tézisekben összefoglalt eredményeket új tudományos eredményeknek tartom. Fontosnak tartom azt is megemlíteni, hogy az MTA doktora címhez elvártaknál lényegesen nagyobb volumenű, és egyben kiemelkedően értékes eredmények összefoglalásáról van szó. Mindezek alapján elfogadásra javaslom Dr. Czakó Gábornak az MTA doktora cím elnyerésére benyújtott kérelmét, és javaslom a nyilvános védés kitűzését.

Budapest, 2016. augusztus 10.

Dr. Keszei Ernő
egyetemi tanár
az MTA doktora