

Bírálat

Czakó Gábor:

Kémiai reakciók dinamikája ab initio potenciális energia felületeken
c. MTA doktori értekezéséről

Czakó Gábor doktori értekezésében a PhD fokozat megszerzése óta eltelt időszakban a reakciódinamika területén elért eredményeit foglalja össze. Ilyen irányú kutatásait az USA-ban, Joel Bowman (Emory University) csoportjában töltött posztdok évei alatt kezdte el, majd hazatérte után az ELTE Kémiai Intézetében, illetve 2015 nyarától a Szegedi Tudományegyetemen folytatta. Ezalatt a mintegy 8-9 év alatt több $X + CH_4 \rightarrow HX + CH_3$ típusú absztrakciós és $X^- + CH_3Y \rightarrow X^- + CH_3Y$ típusú szubsztitúciós reakcióra fejlesztett ki nagy pontosságú analitikus *ab initio* potenciális energia felületeket, majd ezeket felhasználva javarészt a kvázi-klasszikus trajektória módszer felhasználásával (és továbbfejlesztésével) behatóan tanulmányozta a reakciók dinamikáját. A szimulációk analíziséhez (a termékek energia eloszlásának elemzéséhez) olyan új eljárásokat fejlesztett ki, melyek figyelembe veszik a kvantumeffektusokat. Az új módszereket víz klaszterek disszociációs dinamikájának vizsgálata során is sikeresen alkalmazta. Az elméleti tanulmányok több esetben is kísérleti csoportokkal való együttműködésben folytak, és sok esetben elősegítették a kísérleti eredmények értelmezését, vagy új kísérletek tervezését.

Czakó Gábor a szóban forgó időszak alatt több mint félszáz cikket publikált rangos folyóiratokban. Az értekezés tárgyát 36 tanulmány képezi, melyek túlnyomó többségében a jelölt (vagy a jelölt is) levelező szerzőként szerepel (még a posztdoktori évei alatt publikált cikkeken is) jelezvén, hogy az önálló kutatói tevékenységhez nem férhet kétség. A publikált eredmények jelentős visszhangra találtak a szakirodalomban, és ez nem csak a legnevesebb folyóiratokban (*Science*, *Acc. Chem. Res.*, *JACS*, *Nature Commun.*, stb.) megjelent munkákra érvényes (több *JCP* és *JPCA* cikkre is magas számú hivatkozás érkezik). A tudománymetriai adatok és emellett számos egyéb elismerés jelzi tehát, hogy kimagasló tudományos teljesítményről van szó, mely alapján az MTA doktora cím szinte megelőlegezhető. Ez a benyomásom a benyújtott doktori értekezés olvasásakor, a konkrét eredmények tárgyalása közben folyamatosan erősödött.

Maga a dolgozat egy 136 oldalas, logikusan felépített, jól szerkesztett, gondosan összeállított mű. A „mű” kifejezés itt valóban megállja a helyét, ugyanis egyértelmű az a törekvés, hogy a dolgozat az egyes cikkekben publikált eredmények összefoglalásán túlmenően hozzáadott értéként közérthető bevezető

részeket, lényegretörő értékeléseket, új rendszerező és összefoglaló gondolatokat is képviseljen. Ehhez bizonyára segítségként szolgált, hogy a jelölt munkássága során több összefoglaló tanulmány elkészítésében is részt vett, és ez a tapasztalat vagy akár a publikált anyag is, jól felhasználható a disszertáció összeállításában. A formai értékeléshez még hozzáfűzném, hogy a dolgozatban viszonylag kevés szerkesztési hibát és elírást találtam (talán a végefelé az átlagosnál többet). Ezeket tételesen nem sorolom fel a bírálatomban (talán egyetlen zavaróbb szerkesztési hiányosság, hogy a 31. ábrán a függőleges tengelyen az egységek nincsenek feltüntetve, ezért a kísérleti és számolt differenciális hatáskeresztmetszet adatok nehezen összehasonlíthatók).

A disszertáció egy „Előszó”-val indul, melyben a szerző a munka előzményeit és a legfontosabb eredményeit foglalja össze, felsorolva a kapcsolódó publikációkat, külön kiemelve azok jelentőségét, szakmai és egyéb visszhangját, mintegy jelezvén, hogy nem akármilyen dolgot vett kezébe az olvasó (bíráló). A „Bevezetés” részben a reakciódinamika fejlődéséről és kutatási irányvonalairól kapunk egy rövid összefoglalót, melyben a szerző a saját kutatási területét is jól elhelyezi. A két felvezető részt esetleg érdemes lett volna összevonni, már csak azért is, mert némi átfedés mutatkozik a dolgozat vázának ismertetésében (az egyes fejezetek rövid bemutatásában). Az új eredmények öt tematikailag nagyon jól elkülöníthető fejezetben kerülnek bemutatásra (II-VI. fejezetek).

A dolgozat II. és III. fejezetei áttekintést nyújtanak a molekuladinamikai számítások két fontos területéről, a potenciális energia felületek (PES-ek) fejlesztéséről és a magmozgásokat leíró kvázi-klasszikus trajektória (QCT) módszerről. A jelölt a reakciók tanulmányozásához a teljes-dimenziós PES-eket analitikus formában, az azonos atomok permutációjára invariáns polinom függvények segítségével állította elő a paraméterek *ab initio* energiapontokhoz történő illesztésével. Kiemelem, hogy a PES-ek fejlesztésénél komoly hangsúlyt fektetett az elektronszerkezeti módszer kiválasztására (az elérhető legpontosabb módszer választása, kompozit módszerek alkalmazása), és az illesztés hibájának minimalizálására (a konfigurációs tér körültekintő mintázása, flexibilis paraméter készlet használata), melyek együttesen szabják meg az analitikus PES pontosságát. Ez a fajta igényesség biztosítja, hogy az egyes reakciókra kifejlesztett PES-ek és a kapcsolódó reakciódinamikai szimulációk „minden eddiginél pontosabb”-nak tekinthetők. Fontos azt is megjegyezni, hogy a QCT számítások során a termék specieszek energia eloszlásának analíziséhez a jelölt egy olyan kvantálási eljárást javasolt, ami többatomos rendszerekre is lehetővé teszi a mód-specifikus rezgési eloszlások számítását. Az 1GB (egy-dimenziós Gaussian binning) módszer kidolgozása fontos eredménynek tekinthető, hiszen a későbbiek során több tanulmányban is sikerrel alkalmazásra került, és más kutatócsoportok is gyakran felhasználják.

Az említett módszerfejlesztések például lehetővé tették a víz dimer és trimer rendszerek dinamikájának felülvizsgálatát, amiről a IV. fejezetben olvashatunk. Az új rezgési-mód analízis módszer felhasználásával olyan megszorításos QCT dinamikai szimulációk végezhetők, mely kiküszöböli az ún. zérusponti energiaszivárgást, mely nemkívánatos módon a klaszterek spontán disszociációjához vezet. Érdeemes hangsúlyozni, hogy a megszorításos QCT dinamika igen pontosan reprodukálta a kvantummechanikai számítások referencia eredményeit (radiális eloszlásfüggvények, izomerizációs folyamatok), és a víz dimer indukált disszociációjára kapott energia eloszlások jó egyezést mutattak a kísérleti tapasztalatokkal.

Az V. fejezet az atom + metán rendszerek, pontosabban az $X + CH_4 \rightarrow HX + CH_3$ ($X = F, O, Cl, Br$) absztrakciós reakciók dinamikájával foglalkozik. Ez a fejezet kissé rendezetlenebbnek tűnik (úgy a szerkezetében, mint a tartalmában) a dolgozat többi részéhez képest, és kevésbé lényegretörő. Felváltva szerepelnek összefoglaló és specifikus rendszereket/problémákat bemutató alfejezetek, néha a kelletténél több adattal. Mindez megnehezíti az olvasást és a tanulmányok legfontosabb üzeneteinek azonosítását, de szerencsére ezt az összefoglaló részek nagyban elősegítik. Egyértelműen megállapítható azonban, hogy a kifejlesztett PES-ek alapján elvégzett QCT tanulmányok, illetve néhány esetben a kvantumdinamikai számítások, számos érdekes új eredményt hoztak. Ezek az eredmények nagyban hozzájárultak a reakciómechanizmusok részleteinek feltárásához (pl. a *rebound* és *stripping* mechanizmusok ütközési energiáktól való függése), és formálták a mód-szelektív reaktivitásról alkotott képet is. A $Cl + CH_3D$ reakció kapcsán megerősítették és értelmezték a korábbi kísérleti tapasztalatot, miszerint alacsony ütközési energiáknál a Polanyi szabályok sérülnek. A QCT szimulációk felhívták a figyelmet a bemeneti csatornában található $CH_4 \cdots Cl$ van der Waals komplexek jelentőségére, míg a kapcsolódó kvantumdinamikai számítások nagyobb ütközési energiákra a Polanyi szabályok érvényességét jelezték. Ez utóbbi eredményt később kísérletileg is igazolták. További fontos eredménynek tartom, hogy QCT számítások segítségével sikerült megmutatni (és értelmezni!), hogy a $Cl + CHD_3$ és az $O + CHD_3$ reakciókban a CHD_3 molekula forgási (JK) állapotainak gerjesztésével jelentősen megnő a reaktivitás. A forgási mód specifikus reaktivitás várhatóan aktív kutatási területe lesz a reakciódinamikának.

Czakó Gábor az utóbbi néhány évben $X^- + CH_3Y \rightarrow Y^- + CH_3X$ típusú nukleofil szubsztitúciós reakciók dinamikájával is foglalkozott, ami egy rendkívül izgalmas tematikának bizonyult (VI. fejezet). Először az $F^- + CH_3Cl$ reakcióra végzett QCT számításokat a 1-15 kcal/mol ütközési energia tartományban, és sikerült egy átfogó képet nyújtani a különböző direkt és indirekt S_N2 mechanizmusok szerepéről. Egy későbbi tanulmányban ugyanerre a reakcióra egy

új retenciós reakcióutat írtak le, mely a *dupla inverziós mechanizmus* nevet kapta. Az új mechanizmus első lépésében a CH_3Cl molekula invertálódik oly módon, hogy az egyik C-H kötés felhasad és átmenetileg egy kölcsönható $\text{FH}/\text{H}_2\text{CCl}^-$ fragmenspár keletkezik, majd a jól ismert *hátulról-támadásos* szubsztitúcióval kapjuk a duplán-invertált terméket. A számítások szerint ez a reakciócsatorna csak magasabb ütközési energiákon nyílik meg, és a hatáskeresztmetszetek nagyságrendekkel kisebbek mint a hagyományos $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmusa. Mindezek ellenére az új reakcióút azonosítása („felfedezése”) érdekes új eredménynek tekinthető. Fontos még megjegyezni, hogy a) a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakcióra számolt szórási szögeloszlások nagyon jó egyezést mutatnak a kísérleti adatokkal (friss *Nat. Chem.* cikk); b) a CH nyújtási rezgés gerjesztése jelentősen befolyásolhatja az egyes mechanizmusok valószínűségét; c) a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ reakció dinamikáját is részleteiben tanulmányozták és a dupla inverzió út itt is azonosítható; d) a forgási gerjesztés ezekben a reakciókban csökkenti a reaktivitást.

A dolgozat egy átfogó értékeléssel zárul, melyben a szerző világosan megfogalmazza kutatásai tárgyát és célját, összegzi a legfontosabb eredményeket, és utal a nyitott kérdésekre. Jól kivehető (itt is meg a dolgozatban máshol is), hogy a témák jó részében a kutatások messze nem tekinthetők lezártak, számos új feladat vár még megoldásra. A tézisek egy tetszetős füzetben kaptak helyet. A tézispontok tartalmával teljesen egyetértek és azokat feltétel nélkül elfogadom.

A részleteket illetően az alábbi megjegyzésekkel, kérdésekkel fordulok a jelölthöz. A kérdések inkább szakmai kíváncsiságból, mint kritikai célzattal merültek fel bennem a dolgozat olvasása közben.

- 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?
- 2) A 39. és 40. ábrán az $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$ és $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakciók potenciális energia felületei láthatók. Mivel analóg reakciókról van szó, azt várnánk, hogy a stacionárius pontok viszonya hasonló, Ehelyett például

a dupla inverzós mechanizmus első lépését leíró TS₄ átmeneti állapot az első esetben két gyengén kötött F⁻... (CH₃F) állapotot köt össze (MIN1 és MIN2), míg a második reakcióra két egészen más állapot van megjelölve (disszociált F⁻ + CH₃Cl és TS₂). 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 TS₄ ténylegesen milyen energiaminimumokkal korrelál. Vizsgálták ezt mondjuk IRC számításokkal (természetesen alacsonyabb elméleti szinten)? A TS₄ jellegéből (proton absztrakció) és szerkezetéből ítélve egyébként gyanítható, hogy a MIN1 → TS₄ → MIN2 átalakulás bonyolultabb, esetleg más minimumokat és TS-eket érintő folyamat, és az sem kizárt, hogy a TS₄ a proton absztrakciós csatornával (HF + CH₃Y⁻) is szorosabb kapcsolatban áll. Mindez persze befolyásolhatja a reakciódinamikai eredményeket is. Mi erről a jelölt véleménye?

- 3) Az fenti két reakcióra elmondható, hogy a proton absztrakció (HF + CH₃Y⁻ 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?

Összegzőként megállapíthatom, hogy Czakó Gábor az elmúlt nem egész tíz évben rendkívül magas színvonalú és kiemelkedően eredményes kutatómunkát végzett a modern elméleti reakciódinamika területén. A benyújtott disszertáció is nagyon igényes munka, mely jól összefoglalja az elért eredményeket. A bemutatott módszerfejlesztések, az egyes reakciókra származtatott nagy pontosságú analitikus *ab initio* energiafelületek, és a kapcsolódó dinamikai szimulációk komoly szakmai elismerést kiváltó eredményeket szolgáltattak. Mindezek alapján Czakó Gábor „*Kémiai reakciók dinamikája ab initio potenciális energia felületeken*” című doktori művét nyilvános vitára alkalmasnak tartom és messzemenően támogatom az MTA doktora cím odaítélését.

Budapest, 2016. szeptember 7.

Pápai Imre