

## Bírálat

Czakó Gábor

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

A dolgozat átvizsgálása során megállapítottam, hogy az hiteles adatokat tartalmaz. A dolgozatban szereplő tudományos eredmények eredetiek és jelentősek, megjelenésükkor újdonságnak számítottak. A jelölt publikációs tevékenysége rendkívüli, idézettsége magas.

A dolgozat formabontó módon nem tartalmaz klasszikus értelemben vett téziseket az általam ismert értelemben. A tézispont egy eredeti és fontos tudományos eredmény olyan közérthető, konkrét, tömör, lényegre törő, szabatos megfogalmazása, amely tükrözi a szerző saját eredményének nemzetközi újdonságát és tudományos értékét, továbbá amely a hozzá kapcsolódó dolgozatban részletesen, jól érthetően van leírva, kísérletes és/vagy elméleti módszerekkel megfelelően és világosan alá van támasztva, és amelyet publikálása előtt még senki más nem közölt.

A jelölt azt a megoldást választotta, hogy a dolgozat struktúráját követve egyszerűen írt néhány összefoglaló mondatot. Időnként historizál: „A kvázi-klasszikus trajektóriák elemzése során hagyományosan csak a poliatomos termékek teljes belső energiáját határozták meg a kutatók.” Vagy „A QCT számítások során a kvantumeffektusok figyelembe vételére az ún. Gaussian binning (GB) módszert javasolták a 90-es években. A GB módszer annál nagyobb súlyt rendel egy reaktív trajektóriához, minél közelebb van a termék-molekula klasszikus valósértékű rezgési „kvantumszáma” egy egész számhoz. A GB módszer kiváló eredményeket adott kétatomos termékek esetén, de a módszer nem bizonyult hatékonynak a poliatomos termékelemzés során.” Nem törekszik a tömörségre, nem lényegre törő.

Egyes helyeken nagyon körülményesen fogalmaz ezért nem közérthető, például:

„*Ab initio* számításaim megmutatták, hogy az  $X^- - CH_4$  anion komplexek fotoelektron spektrumaiban kísérletileg megfigyelt dublett felhasadások - a felhasadás  $X = F$  esetben kb. háromszorosa a fluor atom spin-pálya felhasadásának, míg  $X = Cl, Br, I$  esetén alig tér el az atomi értéktől - megfelelnek az  $X + CH_4$  rendszer két elektronállapota közti átmenetnek [11].”

Ugyanakkor nekem úgy tűnik, hogy az itt leírt eredmények jelentősek és lehet belőlük téziseket is írni. Én az alábbiakban foglalnám össze tézisekben a dolgozat érdemeit a téziszüzet irodalomjegyzékét felhasználva:

1. A kvázi-klasszikus trajektóriák elemzése céljából a termékek mód-specifikus rezgési analízisére alkalmas új, eredeti eljárást fejlesztett ki a rezgési kvantumszámok meghatározására [4,17].
2. Nagy rendszerek vizsgálatára javasolja az 1-dimenziós GB módszert, amely a teljes rezgési energia alapján számolja a súlyokat, ellentétben a mód-specifikus kvantumszámokon alapuló GB módszerrel [4].
3. Implementálta az aktív megszorításos dinamikát és azt sikeresen alkalmazta a víz dimer és trimer dinamikájára, így pontosabb eredményeket kapott mint a klasszikus molekuladinamika [5,8].

4. Szerzőtársaival megmutatta, hogy a hidrogénkötés-donor OH/OD nyújtás gerjesztése által kiváltott disszociációt követően a monomerek elsősorban a (000) + (010) rezgési állapotban keletkeznek. A számítások megmutatták, hogy a donor és akceptor fragmensek rezgési és forgási eloszlásai gyakorlatilag azonosak, mivel a disszociációs folyamat során a donor és akceptor szerepek akár többször is felcserélődhetnek [12,18,28]. Ez alapján megmagyarázható, hogy kísérletileg nem lehet különbséget tenni a donor és az akceptor fragmensek között.
5. A  $F$ ,  $O(^3P)$ ,  $Cl$ ,  $Br + CH_4$ ,  $F + CH_3Cl$  [24,31] és  $F + CH_3F$  [34] reakciókra teljes-dimenziós PES-eket számolt ki, a focal-point analízis (FPA) módszer segítségével kiszámította a fontosabb stacionárius pontok relatív energiáit is [2,9,10,13,14,16,21]. Ezen az analitikus PES-esken QCT számításokat végzett, amelyek magyarázatot adtak korábbi meglepő kísérleti eredményekre is, valamint megmutatták a reaktivitást befolyásoló paraméterek hatását [2,3,4,15,16,21]. Az  $F + CH_3Cl$  reakció hatáskeresztmetszete csökken az ütközési energia növekedésével. Alacsony ütközési energiánál a komplexképződéssel járó indirekt reakcióút dominál, míg magasabb energiák mellett a direkt rebound mechanizmus. Alacsony ütközési energiánál a reaktivitás szinte független a reaktánsok relatív orientációjától, míg magasabb energiákon a hátulról támadás esetén jóval nagyobb a reakció valószínűsége. A forgási gerjesztés gátolja a  $F + CH_3X$  [ $X = F$  és  $Cl$ ] reakciókat [35] és a távozó csoport jelentősen befolyásolja a  $F + CH_3X$  [ $X = Cl$  és  $I$ ]  $S_N2$  reakciók dinamikáját [36].
6. Kiszámította, hogy az  $F-CH_4$  anion komplex fotoelektron spektrumában a spin-pálya felhasadás kb. háromszor akkora, mint fluor atom spin-pálya felhasadása. A  $Cl$ ,  $Br$ , és  $I$  analógok esetében a spin-pálya felhasadás alig tér el az atomi értéktől. A számított eredmények jó egyezést mutatnak a kísérleti adatokkal (az összefoglalóban ez számomra nem érthetően van megfogalmazva) [11]. (22 hivatkozás)
7. A  $Cl + CHD_3$  reakció esetén megmutatták, hogy a reakciódinamika  $A + BC$  reakciókra kidolgozott Polányi-szabályai nem mindig érvényesek többatomos rendszerekre [13]. Kimutatták a van der Waals komplexek fontosságát, amelyek kis ütközési energiánál egy nem-reaktív orientációba irányíthatják a reaktánsokat. Ilyen esetben még egy késői nyeregponthú (late-barrier) reakció esetén is az ütközési energiának nagyobb szerepe lehet, mint a rezgési gerjesztésnek. Ez okozza a Polányi-szabályok sérülését. A kvantumdinamikai eredményeik szerint a Polányi-szabályok kis ütközési energiák esetében sérülnek, de nagyobb ütközési energiák esetében a szabályok érvényesek, ellentétben a korábbi kísérleti eredményekkel [19]. A megismételt kísérlet eredménye egyezik az elmélet alapján kiszámított eredményekkel.
8. A  $Cl$  és  $O(^3P) + CHD_3(v_1 = 1, JK)$  reakciók esetén megmutatták, hogy a reaktáns forgási gerjesztése növeli a reaktivitást [29,30]. A forgás hatása jelentős, ha  $J > 0$  és  $K = 0$ , míg  $K = J$  esetén kicsi.
9. Felfedeztek egy új retenciós „dupla-inverziós mechanizmus”-nak nevezett reakcióutat a  $F + CH_3Cl$   $S_N2$  reakció QCT szimulációjakor [31]. A dupla-inverzió első lépése egy proton absztrakció által indukált inverzió, amelyet egy második inverzió követ. Azonosítottak egy  $FH \cdots CH_2Cl$  típusú átmeneti állapotot is. A szimuláció alapján, a dupla inverzió egy lassú, indirekt folyamat, míg a szintén retenciós előlről támadás egy gyors, direkt folyamat. Azt is kimutatták, hogy a  $XH \cdots CH_2Y$ - átmeneti állapot  $X, Y = F, Cl, Br$  és  $I$  esetén is létezik, és  $X = F$  esetén a dupla inverzió gátmagassága jóval alacsonyabb, mint az előlről támadásos mechanizmusé [33]. A  $F + CH_3F$  reakció szimulációja során is találtak dupla-inverziós trajektóriákat [34].

Néhány kérdés is felmerült bennem, amelyekre várom a jelölt választát:

G. Czakó,\* A. L. Kaledin, and J. M. Bowman

A practical method to avoid zero-point leak in molecular dynamics calculations: Application to the water dimer, *J. Chem. Phys.* **132**, 164103 (2010)

A közlemény alapján kérdezem, hogy az ott leírt eljárás alkalmazható-e vízmolekulákból álló tömbre?

Az egyensúlytól jelentősen eltérő szerkezetek esetében a harmonikus mód közelítés hibája súlyossá válhat. Ezen a jelölt által ajánlott 1GB módszer sem segít. Milyen megoldást javasol?

Korábbi molekuladinamikai elemzések alapján régóta ismert az a jelenség, amikor az első ütközés után létrejövő részecskék eltávolodnak, majd visszafordulnak és az újabb ütközés eltérő terméket hoz létre. A „dupla inverziós mechanizmus” ennek egy különleges esete lehet. Mi erről a jelölt véleménye?

A doktori művet nyilvános vitára alkalmasnak tartom.

Budapest 2016. 11. 10.

Csonka Gábor

## Referenciák

[1] G. Czakó,\* B. J. Braams, and J. M. Bowman

Accurate *ab initio* structure, dissociation energy, and vibrational spectroscopy of the F–CH<sub>4</sub> anion complex, *J. Phys. Chem. A* **112**, 7466 (2008)

[2] G. Czakó,\* B. C. Shepler, B. J. Braams, and J. M. Bowman

Accurate *ab initio* potential energy surface, dynamics, and thermochemistry of the F + CH<sub>4</sub> → HF + CH<sub>3</sub> reaction, *J. Chem. Phys.* **130**, 084301 (2009)

**JCP Editors' Choice for 2009**

[3] G. Czakó\* and J. M. Bowman

**CH stretching excitation steers the F atom to the CD bond in the F + CHD<sub>3</sub> reaction,** *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17534 (2009) **Science, Editors' Choice: Fluorine diverted**

[4] G. Czakó\* and J. M. Bowman

Quasiclassical trajectory calculations of correlated product distributions for the F + CHD<sub>3</sub>( $\nu_1 = 0, 1$ ) reactions using an *ab initio* potential energy surface, *J. Chem. Phys.* **131**, 244302 (2009)

[5] G. Czakó,\* A. L. Kaledin, and J. M. Bowman

A practical method to avoid zero-point leak in molecular dynamics calculations: Application to the water dimer, *J. Chem. Phys.* **132**, 164103 (2010)

[6] J. M. Bowman, B. J. Braams, S. Carter, C. Chen, G. Czakó, B. Fu,

X. Huang, E. Kamarchik, A. R. Sharma, B. C. Shepler, Y. Wang, and Z. Xie

*Ab initio*-based potential energy surfaces for complex molecules and molecular complexes, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1866 (2010)

[7] G. Czakó,\* Q. Shuai, K. Liu, and J. M. Bowman 11 Communication: Experimental and theoretical investigations of the effects of the reactant bending excitations in the F + CHD<sub>3</sub> reaction, *J. Chem. Phys.* **133**, 131101 (2010)

**„Top 20 Most Downloaded” JCP cikk 2010 októberében**

[8] G. Czakó,\* A. L. Kaledin, and J. M. Bowman

Zero-point energy constrained quasiclassical, classical, and exact quantum simulations of isomerizations and radial distribution functions of the water trimer using an *ab initio* potential energy surface, *Chem. Phys. Lett.* **500**, 217 (2010)

- [9] **G. Czako\*** and J. M. Bowman  
An *ab initio* spin-orbit-corrected potential energy surface and dynamics for the  $F + CH_4$  and  $F + CHD_3$  reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8306 (2011)
- [10] J. M. Bowman, **G. Czako\***, and B. Fu  
High-dimensional *ab initio* potential energy surfaces for reaction dynamics calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8094 (2011)
- [11] M. Cheng, Y. Feng, Y. Du, Q. Zhu, W. Zheng, **G. Czako\***, and J. M. Bowman  
Communication: Probing the entrance channels of the  $X + CH_4 \rightarrow HX + CH_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) reactions via photodetachment of  $X-CH_4$ , *J. Chem. Phys.* **134**, 191102 (2011)
- [12] **G. Czako\***, Y. Wang, and J. M. Bowman  
Communication: Quasiclassical trajectory calculations of correlated product-state distributions for the dissociation of  $(H_2O)_2$  and  $(D_2O)_2$ , *J. Chem. Phys.* **135**, 151102 (2011)  
**„Top 20 Most Downloaded” JCP cikk 2011 októberében**
- [13] **G. Czako\*** and J. M. Bowman  
**Dynamics of the reaction of methane with chlorine atom on an accurate potential energy surface, *Science* **334**, 343 (2011)**  
***Kiemelte a ChemPhysChem: „Reaction Dynamics: Rules Change with Molecular Size”***
- [14] **G. Czako\*** and J. M. Bowman  
Accurate *ab initio* potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the  $Cl(2P, 2P_{3/2}) + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$  and  $H + CH_3Cl$  reactions, *J. Chem. Phys.* **136**, 044307 (2012)  
***Egyike a „Most Cited 2012 JCP” cikkeknek***
- [15] B. Zhang, K. Liu, **G. Czako\***, and J. M. Bowman  
Translational energy dependence of the  $Cl + CH_4(v_b=0, 1)$  reactions: A joint crossed-beam and quasiclassical trajectory study, *Mol. Phys.* **110**, 1617 (2012)
- [16] **G. Czako\*** and J. M. Bowman  
**Dynamics of the  $O(3P) + CHD_3(v_{CH}=0, 1)$  reactions on an accurate *ab initio* potential energy surface, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 7997 (2012)**
- [17] **G. Czako\***  
Gaussian binning of the vibrational distributions for the  $Cl + CH_4(v_{4/2}=0,1) \rightarrow H + CH_3Cl(n_1n_2n_3n_4n_5n_6)$  reactions, *J. Phys. Chem. A* **116**, 7467 (2012)
- [18] L. C. Ch'ng, A. K. Samanta, **G. Czako\***, J. M. Bowman, and H. Reisler  
**12 Experimental and theoretical investigations of energy transfer and hydrogen-bond breaking in the water dimer, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15430 (2012)**
- [19] Z. Zhang, Y. Zhou, D. H. Zhang, **G. Czako\***, and J. M. Bowman  
Theoretical study of the validity of the Polanyi rules for the late-barrier  $Cl + CHD_3$  reaction, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3416 (2012) ***Science, Editors' Choice: Stretching the Polanyi Rules***
- [20] R. Liu, M. Yang, **G. Czako\***, J. M. Bowman, J. Li, and H. Guo  
Mode selectivity for a "central" barrier reaction: Eight-dimensional quantum studies of the  $O(3P) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$  reaction on an *ab initio* potential energy surface, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3776 (2012)
- [21] **G. Czako\***  
Accurate *ab initio* potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the  $Br(2P, 2P_{3/2}) + CH_4 \rightarrow HBr + CH_3$  reaction, *J. Chem. Phys.* **138**, 134301 (2013)
- [22] D. Y. Wang and **G. Czako\***  
Quantum dynamics study of the  $F + CH_4 \rightarrow HF + CH_3$  reaction on an *ab initio* potential energy surface, *J. Phys. Chem. A* **117**, 7124 (2013)
- [23] **G. Czako\***, R. Liu, M. Yang, J. M. Bowman, and H. Guo  
Quasiclassical trajectory studies of the  $O(3P) + CX_4(v_k=0,1) \rightarrow OX(v) + CX_3(n_1n_2n_3n_4)$  [ $X = H$  and  $D$ ] reactions on an *ab initio* potential energy surface, *J. Phys. Chem. A* **117**, 6409 (2013)
- [24] I. Szabó, A. G. Császár, and **G. Czako\***  
**Dynamics of the  $F + CH_3Cl \rightarrow Cl + CH_3F$   $S_N2$  reaction on a chemically accurate potential energy surface, *Chem. Sci.* **4**, 4362 (2013)**

**“HOT Chemical Science articles for October” és Chemical Science borító**

[25] **G. Czakó\***, I. Szabó, and H. Telekes

On the choice of the ab initio level of theory for potential energy surface developments, *J. Phys. Chem. A* **118**, 646 (2014)

[26] **G. Czakó\*** and J. M. Bowman

Reaction dynamics of methane with F, O, Cl, and Br on ab initio potential energy surfaces, *J. Phys. Chem. A* **118**, 2839 (2014) *Feature Article*

**JPCA címlap**

[27] **G. Czakó\***

Communication: Direct comparison between theory and experiment for correlated angular and product-state distributions of the ground-state and stretching-excited  $O(3P) + CH_4$  reactions, *J. Chem. Phys.* **140**, 231102 (2014)

**„Editors' Picks from The Journal of Chemical Physics”**

[28] A. K. Samanta, **G. Czakó**, Y. Wang, J. S. Mancini, J. M. Bowman, and H. Reisler

**Experimental and theoretical investigations of energy transfer and hydrogen-bond breaking in small water and HCl clusters**, *Acc. Chem. Res.* **47**, 2700 (2014) 13

[29] R. Liu, F. Wang, B. Jiang, **G. Czakó\***, M. Yang, K. Liu, and H. Guo

Rotational mode specificity in the  $Cl + CHD_3 \rightarrow HCl + CD_3$  reaction, *J. Chem. Phys.* **141**, 074310 (2014)

[30] **G. Czakó\***

Quasiclassical trajectory study of the rotational mode specificity in the  $O(3P) + CHD_3(v_1=0,1, JK) \rightarrow OH + CD_3$  reactions, *J. Phys. Chem. A* **118**, 11683 (2014)

[31] I. Szabó and **G. Czakó\***

**Revealing a double-inversion mechanism for the  $F^- + CH_3Cl$   $S_N2$  reaction**, *Nat. Commun.* **6**, 5972 (2015)

**Kiemelte a National Geographic Magyarország és az Index.hu**

[32] B. Zhang, K. Liu, and **G. Czakó\***

Correlated dynamics of the  $O(3P) + CHD_3(v = 0)$  reaction: A joint crossed-beam and quasiclassical trajectory study, *J. Phys. Chem. A* **119**, 7190 (2015)

[33] I. Szabó and **G. Czakó\***

Double-inversion mechanisms of the  $X_{\square} + CH_3Y$  [ $X, Y = F, Cl, Br, I$ ]  $S_N2$  reactions, *J. Phys. Chem. A* **119**, 3134 (2015)

[34] I. Szabó, H. Telekes, and **G. Czakó\***

Accurate *ab initio* potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the  $F_{\square} + CH_3F$   $S_N2$  and proton-abstraction reactions, *J. Chem. Phys.* **142**, 244301 (2015)

[35] I. Szabó and **G. Czakó\***

Rotational mode specificity in the  $F_{\square} + CH_3Y$  [ $Y = F$  and  $Cl$ ]  $S_N2$  reactions, *J. Phys. Chem. A* DOI: 10.1021/acs.jpca.5b06212 (2015)

[36] M. Stei, E. Carrascosa, M. A. Kainz, A. H. Kelkar, J. Meyer, I. Szabó, **G. Czakó\***, and R. Wester

**Influence of the leaving group on the dynamics of a gas-phase  $S_N2$  reaction**, *Nature Chem.* DOI: 10.1038/nchem.2400 (2015)