



# Elmélet és kísérlet együttműködése

Beszélgetés Czako Gábor elméleti kémikussal

*A Junior Prima-díjas Czako Gábor az MTA legfiatalabb kémikus doktora, a Szegedi Tudományegyetem Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoportjának vezetője. Számos eredményét a legrangosabb folyóiratok közzölték, például a Science, a Nature Chemistry, a Nature Communications. Kiemelkedő felfedezése az  $S_N2$ -reakciók új mechanizmusa.*

Húsz éve kapott Nobel-díjat két meghatározó elméleti kémikus, és már akkor felmerült, hogy az ő munkájukhoz „mérhető erőfeszítésekre van még szükség ahhoz, hogy a kvantumkémia a reakciók tanulmányozásában is elérje azt a teljesítőképességet, amelyet mára az egyedi molekuláknál elért”.<sup>1</sup> Az Ön reakciódinamikai munkája éppen ezekhez az erőfeszítésekhez járul hozzá.

Az 1998-as Nobel-díjat leginkább az elektronok mozgásának leírásáért kapták. Ha a kémiai reakciókat szeretnénk tanulmányozni, az atommagok mozgását is le kell írni. Ezt viszont az elektronok mozgása határozza meg, ezért az elektronmozgás vizsgálata nem kerülhető meg a reakcióutak feltárásában.

A PhD-munkámban, az ELTE-n, elektronszerkezet-számítás is szerepelt, és ez nagy előnyt jelentett, amikor a védés után, 2008-tól reakciódinamikával kezdtem foglalkozni egy élvonalbeli kutatócsoportban, az Emory Egyetemen (Atlantában).

Addigra az atomok és az ötatomos metánmolekula közötti reakciók tanulmányozásáig jutott el az elméleti reakciódinamika, amely a hidrogénatom és a hidrogénmolekula reakciójának vizsgálatával indult az 1970-es években. Ahhoz, hogy a reaktánsokból termékek keletkezzenek, rendszerint át kell jutniuk egy energiagáton. Ezt általában úgy segítjük elő, hogy egyre nagyobb energiával ütköztetjük a partnereket vagy az egyik reaktáns rezgéseit gerjesztjük. A magyar származású, szintén Nobel-díjas John Polanyi azt vizsgálta fizikai kémiai módszerekkel 30–40 évvel ezelőtt, hogy melyik a hatékonyabb energiaközlés. Az ő modellje szerint a reakció lefolyását az szabja meg, hogy a gát a reaktánsokhoz vagy a termékekhez van-e közelebb. Néhány szabályt is felállított az atomok és kétatomos molekulák reakcióira. Mi kicsit nagyobb rendszerekben, például klóratom és metán reakciójában vizsgáltuk az energiabefektetés hatékonyságát, és azt találtuk, hogy a Polanyi-szabályok nem minden esetben érvényesek, illetve nem minden esetben általánosíthatók egyszerűen. Erről szolt a 2011-ben megjelent Science-cikkünk.

*Felvették a kapcsolatot John Polanyival?*

Igen, e-mailben elküldtük az eredményeket, és nagyon pozitívan reagált.

Ezután visszajöttem Magyarországra, először az ELTE-re, és elkezdtem az  $S_N2$ -reakciók vizsgálatát. Ez az egyik legismertebb

reakciótípus a kémiában. Az alapvető mechanizmust több mint 100 éve feltárták, de a reakciót ma is sokan vizsgálják, mert még a legegyszerűbb esetekben is több kérdés vár megválaszolásra. Láttam, hogy azokkal az elméleti módszerekkel, amelyek sikeresek voltak például a metán reakcióinak vizsgálatában, az  $S_N2$ -reakciók esetében is érdemes próbálkozni: a számolásaink meghaladják a korábbi, irodalomban fellelhető szimulációk pontosságát, részletességét, és ezekből a sokkal pontosabb számolásokból esetleg új eredmények várhatók. Szerencsére, egy kiváló PhD-hallgató, Szabó István munkáját irányíthattam, és együtt kezdtük el a kutatást 2012–2013 környékén.

Úgy alakult, hogy már az egyik legegyszerűbb  $S_N2$ -reakció, a fluoridion és a metil-klorid reakciója esetében is váratlan eredményeket kaptunk: új mechanizmust találtunk, amely különbözött a régóta ismert, Walden-inverziós reakciótól. Az új reakcióutat dupla inverziós mechanizmusnak neveztük el. A korábbi elképzelés szerint az  $S_N2$ -reakciók inverzióval mennek végbe: a termékben a szénatom körüli elrendeződés tükörképe a reaktánsbeli elrendeződésnek. Mi olyan utat is találtunk, ahol az inverzió kétszer játszódik le, és a kétszeres tükrözés miatt a „ligandumok” szénatom körüli elrendeződése nem változik a termékben a reaktánshoz képest. A kémiában nagyon fontos, hogy tükörképi elrendeződés keletkezik-e egy reakcióban, és mi egy több mint 100 éve ismert, inverziós reakciót mellett találtunk egy másikat, ami nem jár inverzióval.

Később kiderült, hogy ez a mechanizmus nemcsak egyetlen reakcióban fordul elő. Ez nagy nemzetközi visszhangot váltott ki, és a hasonló területen dolgozó kollégák szintén elkezdtek vizsgálni a dupla inverziót. Egy kínai kutatócsoport szimulációja vizes oldatban is kimutatta ezt a mechanizmust (a mi vizsgálataink gázfázisra vonatkoznak). Ma már azt mondhatjuk, hogy a dupla inverzió az  $S_N2$ -reakciók elismert mechanizmusa.

*Kísérlettel is kimutatható, hogy mikor milyen arányban alakul ki a kétféle elrendeződés?*

Ez még várat magára, mert nem egyszerű feladat, de a közeljövőben remélhetőleg lesznek ilyen kísérletek.

*Kapcsolatban állnak kísérleti csoportokkal?*

Igen, például egy innsbrucki csoport élen jár az  $S_N2$ -reakciók kísérleti vizsgálatában, egy tajvani pedig nagy sikerrel követi a metán-atom reakciókat. Ezek a kísérletek gázfázisban folynak:

<sup>1</sup> Fogarai Géza, Szalay Péter, Természet Világa (1999) 113.



molekula- és ionsugarakat kereszteznek egymással, közben végbemennek a reaktánsok közötti ütközések, és ha lejátszódik a reakció, irány szerint tudják detektálni a termékeket. Az eredményeket összevetjük a számolással, amely sokszor többet is elárul a kísérletnél. Méréskor rendszerint a termékeket azonosítják, a szimuláció során viszont mozifilmszerűen, lépésről lépésre követhetjük a reakciót. Ezért a kísérleti eredmények értelmezéséhez sokszor nélkülözhetetlen az elmélet.

Az elméleti reakciódinamika ma már ott tart, hogy nemcsak a kísérleti eredményekkel tesztelhetjük a szimuláció pontosságát, hanem akár fordítva is. Előfordult, hogy a számításaink nem egyeztek jól a kísérleti eredményekkel, és a megismételt kísérlet után kiderült, hogy a régebbi mérésekkel volt probléma, nem a számolással. Mostanra az elmélet és a kísérlet egyenrangú partner lett. A legérdekesebb eredmények az elmélet és a kísérlet együttműködéséből fakadnak.

Az  $S_N2$ -reakciókról 2016-ban jelent meg közös cikkünk az innsbrucki csoporttal a *Nature Chemistry* folyóiratban: azt találtuk, hogy a távozó csoport is komolyan befolyásolhatja a reakciók lejátszódását. Ez a munka soha nem látott egyezést mutatott az elméleti és a kísérleti eredmények között az  $S_N2$ -reakciók esetében, ami részben az új számítási módszereinknek köszönhető.

A tajvani csoporttal az energiagát alakját vizsgáltuk a klóratom és a metán reakciójában, amit szintén a *Nature Chemistry* közölt. A gát fontos tulajdonsága a magasság és a szélesség. Korábban lehetetlen feladatnak tűnt a gát alakjának kísérleti meghatározása. A tajvani csoport nemrég javasolt egy módszert, de a hipotézisük ellenőrzéséhez elméleti segítségre is szükség volt. A számított és a mért eredmények jó egyezése bizonyította be, hogy az új kísérleti technika működik. A számolásnak ezúttal kicsit könnyebb dolga volt, és nagy magabiztossággal állíthatjuk, hogy a számolási eredmények jól adják meg a gát alakját, tehát a számítás validálja a mérési eredményeket.

*Nem véletlen akkor, hogy a Journal of Physical Chemistryben nemrég Önök írták a „feature article”-t.*

Azért is nagy megtiszteltetés volt a felkérés, mert általában idősebb professzoroktól kérnek összefoglaló közleményt, úgyhogy nagy örömmel írtuk meg a cikket Szabó Istvánnal. A folyóirat még a címlapján is kiemelte. A siker motiváció ad a kutatások folytatásához.

*Ez a munka nagyon bonyolult számításokon alapszik, és a tavaly júniusi MKL-cikkükből<sup>2</sup> kiderül, hogy már a kulcsfontosságú elem, a potenciálisenergia-felület számításának automatizálásán is dolgoznak.*

A potenciálisenergia-felületet úgy kapjuk meg, hogy az elektronok energiáját ábrázoljuk az atommagok helyzetének függvényében. Az elektronenergiákat a Schrödinger-egyenlet megoldásával számoljuk ki, numerikusan. A pontos módszerekkel még a legmodernebb számítógépeken is sokáig tart a számolás. Ha megvan a potenciálisenergia-felület, akkor a meredekségeit kell meghatározni különböző pontokban: ebből adódnak azok az erők, amelyek az atomokat mozgatják. Az atomok mozgásának követése nyitja meg az utat a reakciók dinamikájának, mechanizmusainak tanulmányozása felé.

A potenciálisenergia-felületet úgy kapjuk meg, hogy az elektronok energiáját ábrázoljuk az atommagok helyzetének függvényében. Az elektronenergiákat a Schrödinger-egyenlet megoldásával számoljuk ki, numerikusan. A pontos módszerekkel még a legmodernebb számítógépeken is sokáig tart a számolás. Ha megvan a potenciálisenergia-felület, akkor a meredekségeit kell meghatározni különböző pontokban: ebből adódnak azok az erők, amelyek az atomokat mozgatják. Az atomok mozgásának követése nyitja meg az utat a reakciók dinamikájának, mechanizmusainak tanulmányozása felé.

A potenciálisenergia-felület pontjait tehát ki lehet számolni, de a felületet nem könnyű leírni matematikai függvényvel, ami pedig fontos a szimulációhoz. Nekünk már van módszerünk a matematikai függvény meghatározására. Az ilyen függvények előállítására kevés csoport képes – ezért vagyunk előnyben másokkal szemben. A potenciálisenergia-felület leírása így is több hónapos munka lehet egy-egy reakcióra.

Győri Tibor PhD-hallgató most olyan számítógépes programot dolgozott ki, amely jórészt helyettesíti a potenciálisenergia-felület fejlesztéséhez szükséges emberi munkát. Nemsokára publikáljuk, és folyamatosan tovább is fejlesztjük. Optimista vagyok, mert úgy látom, elérhetünk oda, hogy nekünk már csak azt kell kiválasztanunk, milyen reakciót szeretnénk vizsgálni, milyen pontosságú módszert akarunk használni, és a program leveszi a vállunkról a munka nagy részét. A kutatás legalább 90 százaléka valóban „munka”, és csak 10 százalék jut az eredményeket értelmezésére, az új kérdések megfogalmazására, a módszerek kidolgozására. Azon vagyunk, hogy több időt szánhassunk a kreatív feladatokra.

*A potenciálisenergia-felület automatizált számítása ugyanúgy bekerülhet a vegyészek eszköztárába, mint sok kvantumkémiai program?*

Egyelőre bennünket segít ez a megoldás, de nem tartom elképzelhetetlennek, hogy jó pár év múlva a hallgatói laborban is sor kerülhet ilyen számításokra. Ez a megkívánt pontosságtól és a számítástechnika fejlődésétől is függ. A számítások akár hetekig vagy egy-két hónapig futhatnak, még ha automatizálva vannak is. De nem baj, közben jut idő másra.

*Például a kutatócsoportjára és a tanításra...*

Azért is jöttem ide 2015 augusztusában a Szegedi Tudományegyetem hívására, mert saját kutatócsoportot alakíthattam. Nemzetközi szinten jegyzett kutatócsoportot szeretnék irányítani. Ez szorosan összefügg az oktatással, hiszen ehhez a kutatáshoz komoly elméleti tudás szükséges. Ennek egy részét a kutatómunka közben is el lehet sajátítani, de az alapokat az egyetemen kell megszerezni. Olyan előadásokat, gyakorlatokat igyekszünk kínálni a hallgatóknak, ahol fölkelthetjük az érdeklődésüket az elméleti kémia iránt. Amikor idekerültem, kidolgoztam a kurzusok tematikáját. Szerencsére, nem raknak rám hatalmas oktatási terhet. Szegeden az az egészséges fölfogás az irányadó, hogy az óraszám csökkentésével segítik a kutatómunkát. Természetesen minden félévben tartok egy-két előadást; ez azért is fontos, hogy megismerjem a hallgatókat és új embereket hozzak a csoportomba.

Két év alatt több mint tízre nőtt a létszámunk; BSc-, MSc-, PhD-hallgatókkal és posztdoktori kutatókkal dolgozom. Minden munkatárs más projektet kap. Az én feladatomban, hogy kitaláljam a kutatási témákat, segítsem a hallgatók munkáját, a problémák megoldását, az eredmények értelmezését. Ha megszületnek az eredmények – és mivel sokan dolgozunk, ez gyakran előfordul –, akkor a publikálás, a konferenciákon való bemutatás vesz el sok időt, de azok közé tartozom, akik szeretnek cikket írni.

Ha egy kutató nem osztja meg az eredményét a világgal, olyan mintha nem is lenne eredménye. Sőt, úgy kell leírunk a munkánkat, hogy minél szélesebb körben keltsünk érdeklődést. Mi figyünk arra, hogy az eredményeket frissen és a lehető legrangosabb tudományos folyóiratokban publikáljuk. Ez nem csak nekünk jó – a tudománynak is érdeke, hogy a kollégák értesüljenek az új eredményekről, mégpedig minél hamarabb.

**Silberer Vera**

<sup>2</sup> Tasi Gyula, Czákó Gábor, Horváth Dezső, Tóth Ágota, Magyar Kémikusok Lapja (2018) 6, 178.

