

Tasi Gyula¹ – Czakó Gábor² – Horváth Dezső¹ – Tóth Ágota²¹ SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék,² SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Elméleti kémiai és nemlineáris dinamikai kutatások a Szegedi Tudományegyetem Kémiai Intézetében

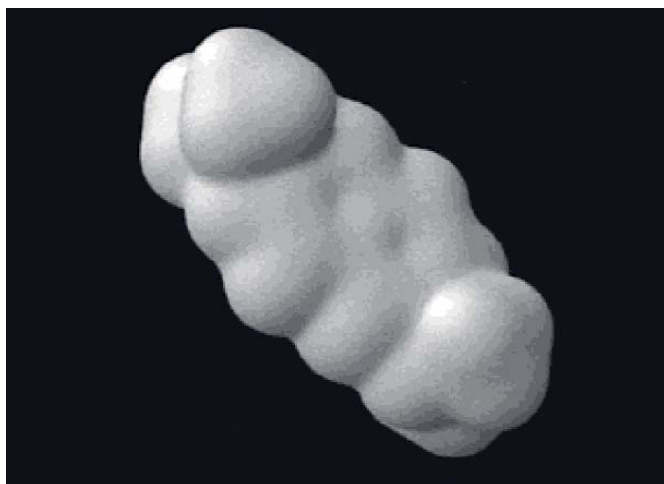
Az elméleti kémiai kutatások közel 50 évre nyúlnak vissza Szegeden, és az Alkalmazott és Környezeti Kémiai (AKKT), illetve az akkori Általános és Fizikai Kémiai Tanszéken folytak. Bán Miklós és Dömötör Gyula kvantumkémikusok szemiempirikus kvantumkémiai számításokat végeztek az 1980-as években – együttműködésben Somorjai Gábor professzorral – egykristályok felületén kialakuló adszorpciós komplexekre. Az együttműködés eredményeként egy FORTRAN nyelvű program (PSD, Program for Surface Design) született *fcc*, *bcc* és *hcp* egykristályok különböző Miller-indexű felületeinek az előállítására [1]. Bán Miklós professzor mutatta be Somorjai Gábort az AKKT tanszéken az 1980-as évek közepén, ahol Fejes Pál, Varga Károly, Kiricsi Imre és Kónya Zoltán professzorok kezdeményezésére létrejött egy elméleti kémiai kutatócsoport adszorpciós jelenségek és kontakt katalitikus reakciók molekuláris szintű elméleti tanulmányozására. Az 1980-as és 90-es években a zeolitikémia volt a tanszék fő szakterülete.

Az 1990-es években – köszönhetően a hamburgi egyetemen és a cukubai AIST intézetben telepített IBM és Cray szuperszámítógépeknek – sikerült értelmezni zeolitokon és egyéb mezopóru-

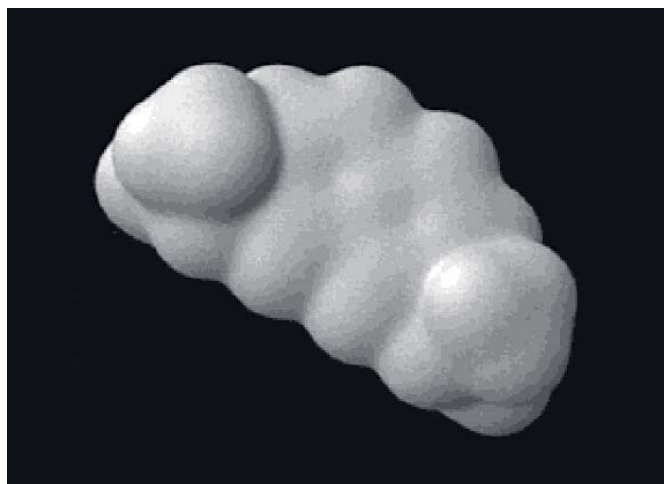
sos anyagokban adszorbeált szpécieszek UV-Vis, IR- és NMR-spektrumait. Az alkenil-karbéniumionok szerkezetére és stabilitására vonatkozó eredményekről összefoglaló munka jelent meg a *Chemical Reviews* folyóiratban [2]. A cikket Oláh Györgynek ajánlották a szerzők, aki 1994-ben kémiai Nobel-díjat kapott a karbokationok területén végzett munkásságáért.

Fujio Mizukami professzor 1994 őszén előadást tartott az AKKT tanszéken. Mizukami professzor akkor a cukubai NIMC intézet Molecular Recognition laboratóriumának volt a vezetője. Az előadása aromás szénhidrogének alakszelektív katalízisével foglalkozott. Kiderült, hogy a professzor nagyon érdeklődik az alakszelektív katalízis molekuláris részletei iránt. Legfontosabb molekuláris jellemzőknek a reaktánsok konformációs flexibilitását és alakját feltételezte. Közös együttműködés eredményeként egy FORTRAN nyelvű program született molekulák alakjának és méretének kvantitatív meghatározására [3]. Az elméleti munka következtetéseit – Kukovecz Ákosnak köszönhetően – kísérleti adszorpciós mérések is alátámasztották. A molekulák alakjának grafikus megjelenítésére – Kónya Zoltán professzor, akkor még egyetemi hallgató, közreműködésével – egy C nyelvű program ké-

1. ábra. A 2,6-DIPN molekula kvantumkémiai modellje



2. ábra. A 2,7-DIPN molekula kvantumkémiai modellje

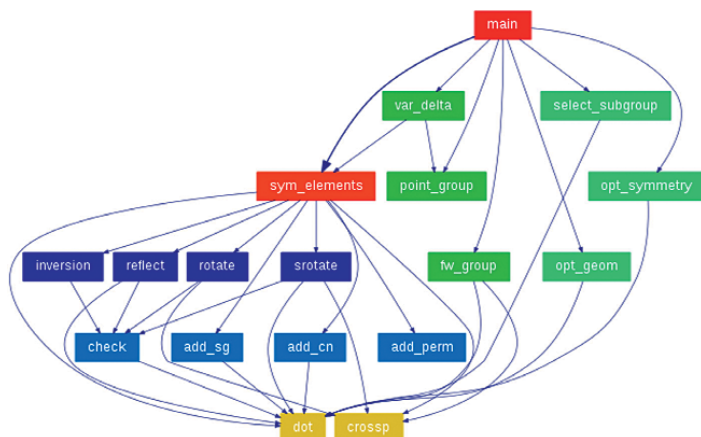




szült. Kiderült, hogy a 2,6- és a 2,7- diizopropilnaftalin- (DIPN) molekulák alakja (1–2. ábra) és mérete jelentősen különbözik, valamint a 2,6-DIPN molekula szelektív képződése HM zeoliton – ellentétben az akkor általánosan elfogadott átmeneti állapot szelektivitási elmélettel – diffúzió-kontrollált alakszelektív katalízis eredménye. A munkát későbbiekben kiterjesztették nagyobb méretű molekulák tanulmányozására is a szerzők.

Elméleti megfontolások – a kísérleti eredményekkel összhangban – azt mutatták, hogy a molekulák konformációs flexibilitása meghatározó szerepet játszhat alakszelektív folyamatok lejátszódásában. Először aromás molekulákhoz kapcsolódó alkilcsoportokra terelődött a figyelem. Nyílt láncú alkánmolekulákra egyszerű szabályokat állítottak fel a lehetséges konformerek leszámolására [4]. A szabályokat később kombinatorikus és gráfelméleti alapon is levezették a szerzők, továbbá nagyobb molekulák konformációs flexibilitásának a leírására is sikerült kiterjeszteni.

Szemiempirikus kvantumkémiai számításokhoz felhasználható programcsomagok készültek az AKKT tanszéken PcMol [5] és SEHMO [6] néven (az előbbi megszületését Náray-Szabó Gábor akadémikus kvantumkémikus inicializálta az 1980-as évek végén). A programok kézikönyveinek elkészítésében Pálíró István és Halász János professzorok oroszul részt vállaltak. A PcMol és



3. ábra. A SYVA program felépítése

a SEHMO programok molekuláris elektrosztatikus potenciáltérképek, ún. MEP-térképek generálására is képesek. MEP-térképek révén sikerült kvantitatív magyarázatot adni – Hajós György szerveskémikus-professzorral együttműködve – több elektrofil szubsztitúciós reakció szelektivitására [7]. A MEP-térképek jól alkalmazhatók hasonlósági vizsgálatokban és gyógyszermolekulák tervezésében is [8]. A szerzők új elektronpopulációs analízist is bevezettek atomi töltések számítására, amit a későbbiekben sikeresen alkalmaztak hasonlósági vizsgálatokban is.

Császár Attila és Kállay Mihály professzorok spektroszkópiái és elméleti kémiai kutatócsoportjaival (ELTE és BME) is rendkívül gyümölcsöző kapcsolat alakult ki az évek során. Először egy program (SemiGeo) készült molekulák – kísérleti adatok alapján történő – szemiempirikus egyensúlyi geometriájának a meghatározására. Majd az *ab initio* termokémia területén a szénatommal [9], a formaldehiddel [10], annak származékaival, a butánnal [11] és a pentánnal [12] foglalkoztak. Egyszerű algebrai megoldást adtak sokszögreakciók kinetikai problémájának a megoldására, továbbá elsődrendű kémiai reakcióhálózatokat is tanulmányoztak. Ezek a munkák jelentősen hozzájárultak 8 PhD-t szerzett, illetve annak szerzése előtt álló fiatal kémikus tudományos pályájának az elindításához.

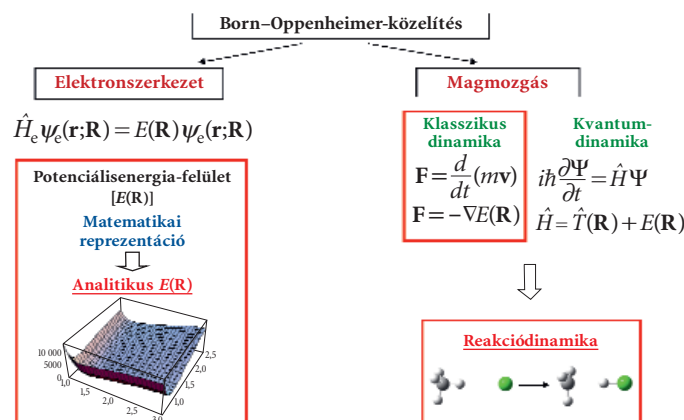
Mayer István kvantumkémikus professzorral együttműködve sikerült a kvantummechanika 1933-ban megfogalmazott viriál-tételét tetszőleges *ab initio* kvantumkémiai hullámfüggvényre kiterjeszteni [13], amely nagy segítséget nyújthat kvantumkémiai bázisok kvantitatív jellemzésében. A számításokhoz egy *ab initio* kvantumkémiai program (DGB) is készült [14], mellyel teljes variációs számítások végezhetőek atomokra és molekulákra Hartree-Fock és különböző elektronkorrelációs szinteken.

Molekulák szimmetriájának matematikai tanulmányozására hagyományosan a mátrix- és a tenzoralgebrát alkalmazzák a szakirodalomban. Tasi és mtsai 2013-ban egy új vektoralgebrai módszert mutattak be [15], ami egy számítógépes program (SYVA) formájában alakot is öltött [16]. A 3. ábrán látható, hogy a SYVA program működése vektorok egyszerű skaláris és vektoriális szorzásán alapul. A SYVA pontcsoportokat és vázcsoportokat alkalmaz merev molekulák szimmetriájának a leírására. Jelenleg a program kristályos szilárd anyagokra és felületekre való kiterjesztésén dolgozik.

Körtvélyesi Tamás fájóan korai halála után az elméleti kémiai kutatások megtartására és bővítésére 2015 őszén alakult az Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport Czákó Gábor vezetésével a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéken. A csoportban végzett reakciódinamikai számítások azt vizsgálják, hogyan megy végbe egy kémiai reakció lépésről lépésre. A fizika törvényeit alkalmazzuk a kémiai rendszerekre, majd a matematika és az informatika eszköztárát felhasználva meghatározhatjuk az atomok és a molekulák mozgását egy kémiai reakció során. Számításaink új reakcióutakat tárhatnak fel, illetve a kémiai folyamatok mélyebb megértéséhez vezethetnek. A reakciódinamikai szimulációk alapján megjósolhatjuk egy reakció kimenetelét, sőt akár irányítani is tudjuk a kémiai átalakulásokat a számunkra hasznosabb termékek felé. Továbbá, számításaink elengedhetetlenek számos kísérleti eredmény értelmezéséhez, illetve új mérések tervezéséhez.

A kémiai rendszerek leírásához szükséges fizikai törvényeket és matematikai egyenleteket már közel száz éve ismerjük, de az egyenletek megoldása még ma sem lehetséges közelítések alkalmazása nélkül. Az egyik legalapvetőbb közelítés Born és Oppenheimer nevéhez fűződik [17], amely szerint az elektronok pillanatszerűen követik a náluk nagyságrendekkel nehezebb atommagok mozgását. A Born–Oppenheimer-közelítés szerves részét képezi a kémiai gondolkodásunknak, hiszen ezen alapul a molekulák szerkezetének és a kémiai reakciók mechanizmusainak tárgyalása. Továbbá, ez a közelítés osztja fel az elméleti kémiát az

4. ábra. Az elméleti reakciódinamika-kutatás grafikus összefoglalása



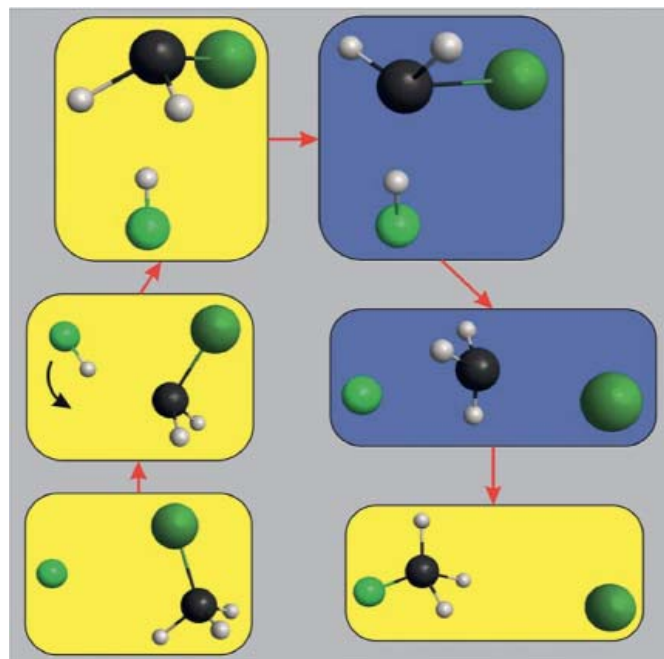


elektron szerkezet-számítás és a magmozgás-számítás területére (4. ábra). Először rögzített magkonfigurációk mellett megoldjuk az elektronok Schrödinger-egyenletét, amely megadja a potenciális energiát. Megjegyzendő, hogy az elektronok Schrödinger-egyenlete csak a hidrogénatomra oldható meg analitikusan, de számos pontosabbnál pontosabb numerikus módszer létezik az elektronok energiájának számítására. A potenciális energia a magok koordinátáinak függvényében adja az ún. potenciálisenergia-felületet (PES, *potential energy surface*), amely a magok mozgását irányítja egy kémiai reakció során. Az atommagok mozgásának pontos leírására használhatjuk a kvantummechanikát, de ez csak néhányatomos rendszerek esetében kivitelezhető. Szerencsére az elektronoknál lényegesen nehezebb atommagok mozgását általában a klasszikus mechanika is jól leírja, ezért gyakran használunk klasszikus, illetve kváziklasszikus módszereket a reakciódinamikai számítások során. Mind a kvantum, mind a klasszikus esetben szükségünk van a PES ismeretére (4. ábra). Kvantumdinamikai számítások esetén a magokra vonatkozó energiaoperátor potenciális energia tagját adja a PES, míg a klasszikus szimulációk során a PES meredeksége (negatív gradiense) adja az erőt, amely az atomokat mozgatja egy kémiai reakció során. Igen népszerű klasszikus módszer az ún. direkt dinamika, amely során a reakció dinamikáját modellező programunkat egy olyan elektron szerkezet-számító programcsomaghoz linkeljük, amely kiszámítja a szükséges potenciális energiát és gradienst minden időlépés esetén. Mivel egy kvantitatív dinamikai szimulációhoz több tízezer reakcióút számítása szükséges, és egy trajektória akár több tízezer időlépésből áll, milliárdos nagyságrendű gradiens számítására van szükség. Ez még a mai szuperszámítógépek használata mellett is csak nagyon alacsony szintű, azaz pontatlan elektron szerkezet-számító módszer alkalmazásával lehetséges. A csoportunkban ezért másik stratégiát követünk, amelynek lényege, hogy egy megfelelő matematikai függvény alkalmazásával reprezentáljuk a PES-t, és az így kapott analitikus PES deriválásával kapjuk a szükséges erőket. Az analitikus PES-t elektron szerkezet-számító módszerekkel kapott energiapontokra illesztjük. Általában néhány tízezer energiapont legkisebb négyzetes illesztése során néhány ezer paramétert határozzunk meg. A módszer nagy előnye, hogy néhány tízezer energiaszámításra sokkal pontosabb módszereket használhatunk, mint a direkt dinamika szimulációhoz szükséges milliárdnyi gradiens meghatározásához. Így nagy pontosságú analitikus PES-eket fejleszthetünk, amelyek hatékony és megbízható dinamikai szimulációk elvégzését teszik lehetővé. Sőt, az analitikus PES-ek a klasszikus szimulációk mellett megnyitják az utat a kvantumdinamikai számítások felé is.

Az Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport munkájának előzményei 2008-ig nyúlnak vissza, amikor Czákó Gábor, a csoport jelenlegi vezetője, posztdoktori ösztöndíjasként kezdte kutatómunkáját a reakciódinamika területén az Egyesült Államok egyik világhírű kutatócsoportjában. Analitikus PES-eket fejlesztettünk a metán (CH_4) különböző atomokkal (F, O, Cl és Br) lejátszódo reakcióira és minden korábbinál pontosabb dinamikai szimulációkat végeztünk a fenti reaktív rendszerekre. Eredményeink a világ legrangosabb tudományos folyóirataiban jelentek meg, ilyenek a *Science* magazin [18], a *PNAS* [19] és a *JACS* [20].

Az atom plusz metán hidrogén-absztrakciós reakciók mellett fontos reakciócsalád a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció, amely $\text{S}_{\text{N}}2$ néven az egyik a legismertebb reakció típus a szerves kémiában, ezért természetesen számos kísérleti és elméleti csoport vizsgálta és vizsgálja ma is az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók dinamikáját és

mechanizmusait. Az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók szimulációja korábban szinte kizárólag a direkt dinamika módszerrel történt [21]. Mi 2012-ben indítottunk egy, az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók esetén újszerűnek számító kutatási irányt, amely során analitikus PES-eket fejlesztettünk $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókra, és így végeztünk minden korábbinál pontosabb dinamikai szimulációkat. Az első teljes dimenziós *ab initio* PES-t 2013 decemberében publikáltuk a $\text{F} + \text{CH}_3\text{Cl}$ reakcióra [22]. Később volt munkatársunkkal, Szabó Istvánnal közösen felfedeztünk egy új reakcióutat, amely a dupla inverziós mechanizmus nevet kapta [23]. Ahogy az 5. ábra mutatja, a dupla inverzió első lépése egy proton-absztrakció által indukált inverzió, amit egy szokásos



5. ábra. A $\text{F} + \text{CH}_3\text{Cl}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció dupla inverziós mechanizmusa

Walden-inverzió követ. A két egymást követő inverzió végül retencióhoz, azaz a kiindulási konfiguráció megtartásához vezet. Eredményünk jelentőségét növeli, hogy az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók sztereospecifikus Walden-inverziós mechanizmusa már több mint száz éve ismert [24], de a szimulációk mégis feltártak egy új reakcióutat, amely a Walden-inverzióval ellentétben retencióra vezet. A *Nature Communications* folyóiratban közölt eredményeinkről [23] többek között az Index.hu, a *National Geographic Magyarország* és az MTVA is beszámolt.

2015 őszétől reakciódinamikai kutatásainkat az SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén, az újonnan alapított Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoportban folytatjuk. Mára a csoportban több mint tíz hallgató dolgozik, az elmúlt két évben három hallgató védte meg sikeresen a szakdolgozatát. Ebben a tanévben további öt szakdolgozat, illetve diplomamunka van készülében és egy PhD-hallgató is várhatóan abszolutóriumot szerez. Számos nemzetközi együttműködést alakítottunk ki a világ vezető elméleti és kísérleti kutatócsoportjaival. Ezek közül kiemelendő az innsbrucki Roland Wester professzorral és munkatársaival való együttműködés, akik úttörő kutatásokat végeznek az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók dinamikájának kísérleti területén. Wester professzor és munkatársai 2008-ban először végeztek keresztezett molekula/ion sugarú kísérleteket $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókra [25]. A mérési eredmények értelmezéséhez elengedhetetlen az elméleti segítség, így az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókra végzett számításaink megteremtették a lehetőséget egy együttműködésre, amely nem várt távozó csoport



effektust tárt fel az S_N2 reakciók során. Eredményeink széles körű kémiai érdeklődésre tartottak számot, hiszen munkánkat egy vezető kémiai folyóirat, a *Nature Chemistry* közölte 2016 elején [26]. Egy másik fontos kísérleti együttműködésünk Kopin Liu professzor tajvani csoportjához kapcsolódik, aki élen jár az atom plusz metán reakciók területén. Több korábbi közös munka után idén olyan módszert dolgoztunk ki, amely először tette lehetővé egy kémiai reakció energiagátjának szögfüggő kísérleti meghatározását, azaz az energiagát alakjának ábrázolását. A módszer kidolgozásában és ellenőrzésében döntő szerepe volt az elméleti munkánknak, amely a második *Nature Chemistry*-cikket [27] eredményezte az Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport számára. A kísérleti együttműködések mellett kiemelendő Hua Guo (USA) és Minghui Yang (Kína) professzorokkal végzett közös elméleti munkánk, amely 2016-ban az eddigi legpontosabb kvantummechanikai szimulációt eredményezte egy S_N2 reakcióra [28].

Kutatócsoportunk hallgató munkatársai is több sikeres projekt megvalósításának voltak aktív részesei, illetve jelenleg is számos elméleti kutatáson dolgozunk. 2017 elején publikáltuk az első nagy pontosságú teljes dimenziós *ab initio* PES-t a $F + CH_3I$ reakcióra [29], amely megteremtette a lehetőséget a dinamika tanulmányozására, illetve megnyitotta az utat egy újabb gyümölcsözőnek ígérkező kísérleti együttműködés felé. Továbbá, az új PES lehetővé tette a távozó csoport hatásának elméleti tanulmányozását. A Londonban dolgozó Szabó István korábbi munkatársunkkal együttműködve először mutattuk ki kvantitatív módon az előlről támadásos komplex jelentőségét egy S_N2 reakció, nevezetesen a $F + CH_3I$ során [30]. Számításaink rávilágítottak, hogy a $F + CH_3I$ reakció esetén az előlről támadásos, azaz a halogén-halogén kötéses komplex képződése jelentős, míg a $F + CH_3Cl$ reakció esetén elhanyagolható. Ez adta a magyarázatát a korábbi kísérleti megfigyelésnek, miszerint I távozó csoport esetén a reakció indirekt, mert az előlről támadásos minimum eltéríti a reaktánsokat a reaktív hátulról támadásos orientációtól, míg Cl távozó csoport esetén ez az eltérítő effektus nem jelentkezik, így a direkt mechanizmus dominál.

A metil-halogenidek reakciói mellett a közelmúltban elkezdtük az etil-klorid (CH_3CH_2Cl) egy S_N2 reakciójának vizsgálatát. 2017-ben közöltük az eddigi legpontosabb *ab initio* energiákat és szerkezeteket a $F + CH_3CH_2Cl$ reakció stacionárius pontjaira és elsőként találtunk egy dupla inverziós átmeneti állapotot egy etil-halogenid reakciójára [31]. Itt az S_N2 reakció mellett a $Cl + HF + C_2H_4$ termékekhez vezető bimolekuláris eliminációs (E2) mechanizmus is felléphet. Az egymással versengő S_N2 és E2 reakciók, illetve az esetleges dupla inverzió mélyebb tanulmányozásához elengedhetetlen lesz dinamikai szimulációk elvégzése, amihez az analitikus teljes dimenziós PES fejlesztése jelenleg is folyamatban van. Ez a PES újabb mérföldkő lehet az S_N2 reakciók szimulációi során, és megteremti a lehetőséget kísérleti együttműködésre is. A fent említettek mellett további projekteken is dolgozunk jelenleg: ilyen például a PES-fejlesztés automatizálása, szilícium- és nitrogén-centrumú S_N2 reakciók, S_N2 reakciók összetettebb nukleofilekkel, mód-specifititás tanulmányozása a $F + CH_3I$ reakció esetén, az oldószerhatás figyelembevétele S_N2 reakciók során, a $Cl + CH_4$ reakció dinamikája és mechanizmusai nagy ütközési energiák esetén és kis biorendszerek konformációs dinamikája és reakciói.

A közelmúltban az Amerikai Kémiai Társaság neves fizikai kémiai folyóirata, a *Journal of Physical Chemistry A* összefoglalás megírására kért fel minket, amely a fent bemutatott eredményeket emeli reflektorfénybe. A cikket a folyóirat 2017. november 30-án megjelenő száma a címlapján reklámozta [32], ami további

nemzetközi „Lendületet” adhat az Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport munkájának.

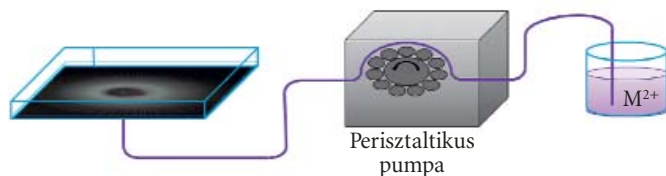
Az elméleti tudásra szintén nagymértékben számító és azt használó nemlineáris dinamika, azaz a reakciók tér- és/vagy időbeli tanulmányozása egyensúlytól távoli rendszerekben az 1980-as évek végén Nagypál Istvánnak az Általános és Fizikai Kémiai Tanszék tanszékvezetőjévé választásával vert gyökeret Szegeden. Nagypál István csoportjával (Bárdi István, Boga Endre, Peintler Gábor, Szirovicza Lajos, illetve ifj. Horváth Attila hallgatóként) szervesen ionok közötti reakciókból kialakítható hidrogénionra nézve autokatalitikus reakciókat vizsgált oldatfázisban [33]. A savfrontok létrehozása mellett a mágneses térnek a front sebességére gyakorolt hatását is leírták [34]. A csapathoz csatlakozott 1995-ben a Nyugat-virginiai Egyetemen Kenneth Showalter irányításával doktori fokozatot szerzett Horváth Dezső és Tóth Ágota, cikkünk két szerzője. Sikeres pályázásaink révén önálló tudományos munkát folytatva mutattuk be a Szegeden kifejlesztett, savkatalizált reakcióban az autokatalitikus reakció diffúzióval történő kölcsönhatásakor keletkező mintázatok szimmetriavesztését két és három térbeli dimenzióban [35]. Az általunk kifejlesztett módszer, amelynek lényege, hogy egy térhálós akrilamid-metakrilát kopolimerben a karboxilátcsoportok mennyiségének szabályozásával tetszőleges mértékben köthető meg a hidrogénion [36], szolgált alapul további módosításoknak [37], egyben lehetővé téve időben állandó Turing-szerkezetek kialakítását is. A kísérleti technika kifejlesztésén túl elméleti úton is levezettük, hogy a szimmetriavesztéshez az autokatalizátor fluxusának csökkentése nemcsak reverzibilis, immobilis megkötés, hanem irreverzibilis, elsőrendű elvonás révén is lehetséges [38]. Ionreakcióknál az elektromos erőtér is egyszerű szabályozási lehetőséget jelent, ugyanis megfelelő erőtér beállításával a szükséges fluxusbeli különbség a reaktánsok gyorsításával is elérhető [39].

Továbbá, mint a közelmúltban az anyagtranszport-folyamatok közül a közeget mozgás hatását tanulmányoztuk. Először Szegeden mutattuk meg és mennyiségileg jellemeztük, hogy izoterm körülmények között a sűrűségnövekedéssel járó, exoterm reakciókban egyes fizikai, kémiai paraméterek (pl. oldatvastagság, viszkozitás, összetétel-változtatással hangolható sűrűségkülönbség) hogyan befolyásolják a kezdetben síkfrontok stabilitásvesztését [40]. Továbbá az időben állandósuló mintázatok geometrikus jellemzőire inverzális skálázási törvényeket állítottunk fel, melyekkel tervezetten lehet a kívánt alakzatot előállítani [41]. Ugyanakkor ezen rendszerek olcsó és reprodukálható lehetőséget nyújtanak arra is, hogy a felületi feszültség változása révén létrejövő hatékonyabb anyagátadás mozgástörvényeit is megadjuk csak egyszerűen lehetővé téve a gáz/folyadék határfelület megjelenését a reakcióedény egy felszínének megnyitásával. A jód- arzénessav modellreakcióban a jód felületaktív anyagként vesz részt csökkentve a termék felületi feszültségét. A felületi feszültség és a sűrűség változásából származó hatások elkülönítésére periodikusan modulált gravitációs erőtérben parabolarepüléssel [42], illetve hosszabb időtartamú súlytalanságot garantáló szuborbitális rakétarepülés révén nyílt lehetőség nemzetközi együttműködésben. A kísérletek és a párhuzamosan zajló három térbeli dimenziós számítások alapján egyértelműen megállapítható, hogy a felületi feszültség hatása, a korábbi feltételezésektől eltérően, csak a határfelület közvetlen közelében jelentős. A súlytalanság idején a sűrűségkülönbségből adódó közeget mozgás a határfelülettől távolodva teljes mértékben megszűnik, és kizárólag reakció-diffúzió front alakul ki.

Napjainkban a folyadékfázisban történő önszerveződéshez



kapcsolódó mozgástörvények megértése után a fázisátalakulással járó egyensúlytól távoli rendszerek tanulmányozása a cél. Egyre fontosabbá válik a reprodukálhatóság, az egyensúlytól ismert módon távol tartható rendszerek tervezése, tulajdonságainak jellemzése, valamint numerikus modellezés révén történő predikciója, ugyanis ilyen körülmények között nyílik alkalom a termodinamikai hajtóerőkben (gradiensekben) rejlő lehetőségek felhasználására a természetes folyamatokhoz hasonlóan. Egyszerű technika segítségével a fázisátalakulással járó reakciók reaktánsai közül az egyiket különböző áramlási sebességgel a másikba áramoltatjuk a **6. ábra** szerint, és a kialakuló csapadék térbeli el-



6. ábra. Az áramlásvezérelt csapadékképződés kísérleti berendezése (a rajzot Tóth-Szeles Eszter készítette)

oszlását, valamint a szilárd termék összetételét és mikroszerkezetét tanulmányozzuk. Kimutattuk, hogy az áramlás hatására létrejövő koncentrációgradiens révén a termodinamikailag kevésbé stabil kristály kialakítása lehetővé válik [43], illetve oldatelegyekből a különböző kristályok térbeli szétválasztása is megvalósítható [44]. Egyféle kémiai összetételű szilárd termék létezése esetén az áramlással a részecskék méretét és morfológiáját lehet szelektíven szabályozni [45]. A kristályos anyagok mellett, a reaktánsok minőségétől függően, amorf, membrántulajdonságokkal rendelkező anyagok is előállíthatók kontrollált körülmények között [46]. A kutatás a szén-dioxid karbonát formájában történő megkötés vizsgálatával [47, 48] bővült Schusztér Gábor egyetemi tanársegéd csatlakozásával.

A nemlineáris dinamikai kutatócsoport tudományos aktivitását jelzi, hogy a fenti eredmények két MTA doktori és 8 (+2) PhD-értekezés alapjául szolgáltak (és szolgálnak) a számos szakdolgozat és diplomamunka mellett, köztük kettőt a Magyar Kémikusok Egyesülete Nívódíjával jutalmazott. A nemzetközi tudományos elismertséget jelzi, hogy közel 20 év után 2017-ben, másodjára Magyarországon, Szeged adhatott nagy sikerrel ott-hont az évente megrendezésre kerülő Dynamic Days Europe konferenciának. A tématerület legfontosabb konferenciájának (GRC Conferences on Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems) 2014-es rendezése is a csoporthoz kötődött, illetve számos alkalommal vettünk (és veszünk) ott részt meghívott előadóként.



IRODALOM

- [1] G. Dömötör, M. I. Bán, *Comput. Chem.* (1991) 15, 91.
- [2] Kiricsi, H. Förster, G. Tasi, J. B. Nagy, *Chem. Rev.* (1999) 99, 2085.
- [3] G. Tasi, F. Mizukami, I. Pálinkó, M. Toba, A. Kukovecz, *J. Phys. Chem. A* (2001) 105, 6513.
- [4] G. Tasi, F. Mizukami, I. Pálinkó, J. Csontos, W. Györfly, P. Nair, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa, Y. Kiyozumi, I. Kiricsi, *J. Phys. Chem. A* (1998) 102, 7698.
- [5] G. Tasi, I. Pálinkó, J. Halász, G. Náray-Szabó, *Semiempirical calculations on microcomputers.* CheMicro Ltd., Budapest, 1992.
- [6] G. Tasi, F. Mizukami, I. Pálinkó, *Comput. Chem.* (1997) 21, 319.
- [7] G. Hajós, G. Tasi, J. Csontos, W. Györfly, Z. Riedl, G. Timári, A. Messmer, *THEOCHEM* (1998) 455, 191.
- [8] G. Tasi, I. Pálinkó, *Top. Curr. Chem.* (1995) 174, 45.
- [9] G. Tasi, R. Izsák, G. Matisz, A.G. Császár, M. Kállay, B. Ruscic, J.F. Stanton, *ChemPhysChem* (2006) 7, 1664.
- [10] G. Czakó, B. Nagy, G. Tasi, Á. Somogyi, J. Šimunek, J. Noga, B. J. Braams, J. M. Bowman, A.G. Császár, *Int. J. Quant. Chem.* (2009) 109, 2393.
- [11] D. Barna, B. Nagy, J. Csontos, A. G. Császár, G. Tasi, *J. Chem. Theory Comput.* (2012) 8, 479.
- [12] J. Csontos, B. Nagy, L. Gyevi-Nagy, M. Kállay, G. Tasi, *J. Chem. Theory Comput.* (2016) 12, 2679.
- [13] G. Tasi, I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* (2007) 449, 221.
- [14] G. Tasi, A.G. Császár, *Chem. Phys. Lett.* (2007) 438, 139.
- [15] G. Tasi, L. Gyevi-Nagy, R. Tóbiás, T. S. Tasi, *J. Math. Chem.* (2013) 51, 2187.
- [16] L. Gyevi-Nagy, G. Tasi, *Comput. Phys. Commun.* (2017) 215, 156.
- [17] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* (1927) 389, 457–484.
- [18] G. Czakó, J. M. Bowman, *Science* (2011) 334, 343–346.
- [19] G. Czakó, J. M. Bowman, *Proc. Nat. Acad. Sci.* (2012) 109, 7997–8001.
- [20] G. Czakó, J. M. Bowman, *J. Am. Chem. Soc.* (2009) 131, 17534–17535.
- [21] P. Manikandan, J. Zhang, W. L. Hase, *J. Phys. Chem. A* (2012) 116, 3061–3080.
- [22] I. Szabó, A. G. Császár, G. Czakó, *Chem. Sci.* (2013) 4, 4362–4370.
- [23] I. Szabó, G. Czakó, *Nat. Commun.* (2015) 6, 5972.
- [24] P. Walden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1896) 29, 133–138.
- [25] J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, U. Louderaj, J.-X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemüller, R. Wester, *Science* (2008) 319, 183–186.
- [26] M. Stei, E. Carrascosa, M. A. Kainz, A. H. Kelkar, J. Meyer, I. Szabó, G. Czakó, R. Wester, *Nature Chem.* (2016) 8, 151–156.
- [27] H. Pan, F. Wang, G. Czakó, K. Liu, *Nature Chem.* (2017) 9, 1175–1180.
- [28] Y. Wang, H. Song, I. Szabó, G. Czakó, H. Guo, M. Yang, *J. Phys. Chem. Lett.* (2016) 7, 3322–3327.
- [29] B. Olasz, I. Szabó, G. Czakó, *Chem. Sci.* (2017) 8, 3164–3170.
- [30] I. Szabó, B. Olasz, G. Czakó, *J. Phys. Chem. Lett.* (2017) 8, 2917–2923.
- [31] V. Tajti, G. Czakó, *J. Phys. Chem. A* (2017) 121, 2847–2854.
- [32] I. Szabó, G. Czakó, *J. Phys. Chem. A* (2017) 121, 9005–9019.
- [33] L. Szirovicza, I. Nagypál, E. Boga, *J. Am. Chem. Soc.* (1989) 111, 2842–2845.
- [34] E. Boga, S. Kádár, G. Peintler, *Nature* (1990) 347, 749–751.
- [35] Á. Tóth, I. Lagzi, D. Horváth, *J. Phys. Chem.* (1996) 100, 14837–14839.
- [36] D. Horváth, Á. Tóth, *J. Chem. Phys.* (1998) 108, 1447–1451.
- [37] J. Horváth, I. Szalai, P. de Kepper, *Science* (2009) 324, 772–775.
- [38] Á. Tóth, D. Horváth, É. Jakab, J.H. Merkin, S.K. Scott, *J. Chem. Phys.* (2001) 114, 9947–9952.
- [39] Zs. Virányi, D. Horváth, Á. Tóth, *J. Phys. Chem. A* (2006) 110, 3614–3618.
- [40] D. Horváth, T. Bánsági, Á. Tóth, *J. Chem. Phys.* (2002) 117, 4399–4402.
- [41] D. Horváth, Sz. Tóth, Á. Tóth, *Phys. Rev. Lett.* (2006) 97, 194501.
- [42] D. Horváth, M.A. Budroni, P. Bába, L. Rongy, A. De Wit, K. Eckert, M.J.B. Hauser, Á. Tóth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014) 16, 26279–26287.
- [43] B. Bohner, G. Schusztér, O. Berkesi, D. Horváth, Á. Tóth, *Chem. Comm.* (2014) 50, 4289–4291.
- [44] E. Tóth-Szeles, B. Bohner, Á. Tóth, D. Horváth, *Cryst. Growth Des.* (2017) 17, 5000–5005.
- [45] B. Bohner, G. Schusztér, D. Horváth, Á. Tóth, *Chem. Phys. Lett.* (2015) 631–632, 114–117.
- [46] J. Pantaleone, Á. Tóth, D. Horváth, L. RoseFigura, W. Morgan, J. Maselko, *Phys. Rev. E* (2009) 79, 056221.
- [47] G. Schusztér, F. Brau, A. De Wit, *Environ. Sci. Technol. Lett.* (2016) 3, 156–159.
- [48] F. Brau, G. Schusztér, A. De Wit, *Phys. Rev. Lett.* (2017) 118, 134101.

A szerzők:



Tasi Gyula



Czakó Gábor



Horváth Dezső



Tóth Ágota