

Jelen pályázat egyik kijelölt bírálója a pályázat értékelésekor felrótta, hogy számára "kicsit zavaró, hogy a [pályázat] cím[e] lefedi az egész alkalmazott kvantumkémia, a munkaterv pedig négy egymástól lényegileg független témát tartalmaz – kis molekuláktól peptidekig. Talán helyesebb lett volna különválasztani őket." Sajnos az utóbbi megjegyzésre a kutatásfinanszírozás hazai helyzete mellett most, a pályázat befejezése után sem érdemes részletesen reagálni. Csak annyit jegyeznek meg, hogy alap kutatásra számomra csak az OTKA biztosít anyagi erőforrást, egy adott periódusban csak egy pályázat elnyerésére van reális esély, és azt végképp nem tartom hátránynak, ha az egyetemi környezetben a magyar (és külföldi) hallgatók képzése különböző témákban, azaz lehetőség szerint az érdeklődésüknek és adottságaiknak megfelelően valósul meg. Még azt jegyezni meg, hogy bár nyilván nem lehetett céltudatos munkámban az "egész alkalmazott kvantumkémia" lefedése (és így talán a pályázat címválasztása valóban nem is volt igazán sikeres), úgy érzem, a négy kitűzött tématerület közül legalább háromban sikerült jelentős haladást elérni az eredeti munkaterv teljesítésével illetve egyes esetekben túlteljesítésével, s a közeljövőben tervezem az eddigi kvantumkémiai eredményeink alapján a reakciókinetikai és reakciódinamikai területre kiterjeszteni elméleti vizsgálataimat. A tématerületek, ahol kutatási eredményeket közöltem az OTKA támogatásával, s melyek az alábbi összefoglalás vázát adják: számítógépes nagyfelbontású molekulaspektroszkópia, variációs alapú magmozgás számítás, elektronszerkezet számítás, alkalmazott kvantumkémia, *ab initio* termokémia, szerkezetkutatás, különös tekintettel az aminosavak és származékainak szerkezetére, tömegspektrometria, Mössbauer valamint NMR spektroszkópia.

Természetesen a pályázatban megfogalmazott kutatási célok eléréséhez szükséges munkát egyedül nem tudtam volna elvégezni. Így már a pályázatban is szerepeltek például azok a magyar hallgatók, akiknek kiváló munkája nélkül a kutatási célkitűzéseim nem valósulhattak volna meg. A kutatómunkában 4 jelenlegi vagy volt magyar PhD hallgatóm vett részt, nevük a cikkekben ismételtelen megjelenik. Szerencsére – az előzetes terveknek megfelelően – nemzetközi együttműködések is segítettek a munkámat. Kutatásaimban építeni tudtam egy EU6 keretprogram által (Marie Curie Research Training Networks, 512202) a QUASAAR (Quantitative spectroscopy for atmospheric and astrophysical research) című pályázatunkhoz biztosított számottevő anyagi erőforrásra (mely azonban szinte kizárólag munkabért biztosított külföldi és így kevésbé képzett hallgatók alkalmazására), az EU által finanszírozott, 2007-ben zárult INTAS program keretében megvalósuló többoldalú együttműködésre, egy NSF-MTA-OTKA (INT-0312355) időközben lezárult pályázatra, valamint két TÉT jellegű pályázat biztosította lehetőségekre. Kutatási eredményeim egy részének széles körű hasznosulását segítheti elő, hogy két IUPAC által finanszírozott kutatási programban is közreműködtem az OTKA pályázat ideje alatt. Végezetül megjegyzem, hogy jelen OTKA pályázatot kiegészítette egy sikeres nemzetközi együttműködés Jonathan Tennyson professzorral (UCL, London, UK).

A pályázat ideje alatt az OTKA említésével összesen 35 angol nyelvű közleményem jelent meg, többnyire a szakma vezető folyóirataiban. Egy cikk jelent meg a *Nature*-ben, egy a *J. Am. Chem. Soc.* és *Chem. Eur. J.* folyóiratokban, és sok közleményünket jelentette meg legszűkebb szakterületem legelismertebb folyóirata, a *J. Chem. Phys.* A közlemények összesített impakt faktora 128,1, a közleményekre már eddig is több mint 400 hivatkozás érkezett az ISI szerint (ezek kb. 2/3-a független hivatkozás). Mindezt jelentős sikernek tartom, különösen összehasonlítva mindezt az OTKA évi mintegy 1 Mft-os támogatásával.

Itt kívánom megjegyezni, hogy a Magyar Kémikusok Lapja szerkesztőinek felkérésére 2005-ben közleményt jelentettem meg a folyóiratban 'Az elmélet új térhódítása a kémiában' címmel, mely az utóbbi időkből elért kutatási eredményeim alapján kísérletet tett arra, hogy bemutassa a kísérleti pontosságot meghaladó pontosságú kvantumkémiai számítások elveit illetve alkalmazásuk egyes gyakorlati szempontból is kiemelkedő fontossággal bíró lehető-

ségeit (azaz a kvantumkémia egyes kémiai alkalmazásait). Bár 2005 óta több jelentős alap- kutatási eredményt sikerült elérnem, a közleményben megfogalmazottak ma is mindenben igazak és jól jellemzik a nagypontosságú – azaz „adatszolgáltató” jellegű – kvantumkémia térnyerését és főbb irányait. A munkám felkeltette érdeklődésnek eleget téve, megírtuk az adatbázis alapú nagyfelbontású molekulaszpektroszkópia első review jellegű közleményét az *Ann. Rep. Comp. Chem.* periodika számára, mely 2007-ben jelent meg.

Az elmúlt évek során komoly előrelépést értünk el az elméleti módszerfejlesztésekben a magmozgások számításának területén. Fontosabb eredményeim vázlatos felsorolása:

(1) Bevezettük az adiabatikus Jacobi korrekció (**AJC**) fogalmát, mely az általánosan alkalmazott DBOC korrekció alternatívája és “nemadiabatikus” számítások esetén is megengedi a potenciális energia felület (PES) felhasználását. Kiszámítottuk a H_2^+ és izotopológjai (pl. a HD^+) összes rezgési-forgási energiaszintjét az AJC közelítés mellett. A közeljövőben fog elválni ezen számítások haszna a molekulák szerkezetének és spektrumainak megértésében. Olyan alapvető kérdésekre keresünk választ, mint hogy mit jelent a molekulák szerkezete, illetve milyen értelemben beszélhetünk molekuláris rezgésekről illetve forgásokról, amennyiben nem választjuk szét a magok és elektronok mozgását.

(2) Alapvetően Szalay Viktor kollégával történő együttműködésben hatékony algoritmusra tettünk javaslatot a **GFBR** (Generalized Finite Basis Representation) módszer keretén belül, mely ugyan nemszimmetrikus reprezentációt eredményez a Hamilton operátorra, de a módszer hatékonysága ezen zavaró körülmény mellett is biztosítható. Egyben továbbfejlesztettük a szingularitások effektív kezelését lehetővé tevő programunkat, így most már lényegi szingularitás nélkül tudunk teljes rezgési-forgási színeképet számítani háromatomos rendszerekre, amit komoly előrelépésnek tekintek.

(3) Hatékony eljárást és C++ nyelvű számítógépes programot fejlesztettünk ki a kísérletileg mérhető átmenetekből ún. aktív mért rezgési-forgási energiaszinteket előállítására. Az eljárás neve **MARVEL**: Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels. Az első teszt jellegű alkalmazások elkészültek a víz egyes izotóphelyettesített származékaira (*J. Mol. Spectry.*, 2007). A program segítségével a víz összes szubsztituált származékára meg kívánjuk határozni a MARVEL energiaszinteket. Az így meghatározható energiaszintek és átmenetek reményeink szerint felül fogják írni a most alkalmazott kanonikus adatbázisok (pl. HITRAN) releváns részeit. Az IUPAC TG együttműködés keretében elkészült az első közlemény ezen a területen, mely a *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* folyóiratban van közlés alatt. Minthogy az atomok száma tekintetében a MARVEL eljárás korlátot nem tartalmaz, így várható, hogy azt többatomos molekulák nagyfelbontású színeképeinek értelmezésére a közeljövőben magunk és mások is fel fogják használni.

(4) Új, transzformációs alapú eljárást dolgoztunk ki, mely lehetővé tette a Watson-féle (nemlineáris és lineáris) Hamilton operátorokkal is a tetszőleges koordinátákban megadott PES-ek egzakt használatát. Ily módon lehetővé tettük tetszőleges pontosságú számításokra a normál koordinátákban felírt, s ilyen értelemben univerzális operátorok használatát, ami komoly áttörésnek tűnik ezen a tudományterületen. Az új eljárás számunkra már a közeljövőben lehetővé fogja tenni a több mint háromatomos rendszerekre vonatkozó, az adott PES mellett egzakt számítások elvégzését. A javasolt számítási algoritmus neve **DEWE** (Discrete Variable Representation – Eckart-Watson Hamiltonian – Exact Inclusion of PES). Jelenleg is folyik az algoritmus és a kapcsolódó program további finomítása, melyhez nagy reményeket fűzünk, s nagymértékben elősegítheti nagyobb rendszerek rezgési-forgási színeképeinek kvantumkémiai számítását. Az új algoritmuson alapuló, FORTRAN nyelven írt DEWE programot, mely ilyen jellegű számításokra egyedülként használható a világon, sikeresen alkalmaztuk négyatomos molekulák alacsony energiájú rezgési színeképeinek számítására (ezt a

programot alkalmaztuk a 2008-as *Nature* közleményben a HCOH-ra), s az ötatomos CH₄ molekulára és deuterált származékaira is készülöben vannak a számítások.

A pályázat munkatervével teljes összhangban az elmúlt 4,5 évben folytattam vizsgálataimat prototipikus háromatomos molekulák (különös tekintettel a H₂O-ra, mely a legfontosabb üvegház hatású gáz, és a H₃⁺-ra, mely a legfontosabb speciesz az asztrokémiában), potenciális energia hiperfelületeivel (PES), dipólusmomentum felületeivel (DMS), valamint az ezekből variációs alapon (azaz elméletileg végtelenül pontosan) származtatható rezgési–forgási energiaszintekkel és színeképekkel kapcsolatban. Kutatási eredményeimet több közlemény tartalmazza. Hosszabb távon valószínűleg legfontosabb a H₂O adiabatikus, ún. CVRQD PES-eit részletesen leíró *J. Chem. Phys.* közlemény (2007, a közleményt kiemelésre érdemesnek tartotta a *Virtual Journal of Biological Physics Research*), valamint a víz DMS-ét megadó szintén *J. Chem. Phys.* közlemény (2008). Minden eddiginél pontosabb empirikus tömegfüggő PES-t állítottunk továbbá elő a H₂¹⁶O, H₂¹⁷O és H₂¹⁸O izotóphelyettesített származékokra, melyek az összes ismert rezgési–forgási átmenetet legalább 0.05 cm⁻¹-es pontossággal adják meg (*J. Mol. Spectry.*, 2006).

Spektroszkópiai vizsgálataink mellékterméke a víz molekulájára számított (tömegfüggetlen és tömegfüggő) egyensúlyi geometriák meghatározása, melyek pontossága meghaladja a spektroszkópiai mérések pontosságát (ezt a közleményt is kiemelésre érdemesnek tartotta a *Virtual Journal of Biological Physics Research*). Az általunk kifejlesztett magmozgás számító programrendszerek lehetővé teszik hőmérsékletfüggő rezgésileg átlagolt molekulatulajdonságok számítását, így direkt módon ellenőrizhetővé váltak spektroszkópiai és gáz elektromosdiffrakciós méréseknek a molekulák szerkezetére vonatkozó eredményei. Ezek a vizsgálatok folyamatban vannak.

Folytatódtak az elektronszerkezet számítások kapcsán is a vizsgálataim. Alapvetően Tasi Gyula szegedi kolléga munkájára építve lefektettük a DGB-HFL (Distributed Gaussian Basis – Hartree-Fock Limit) elektronszerkezet számító algoritmus alapjait, s egyszerű rendszerekre minden eddiginél pontosabb számítási eredményeket (szerkezetek és energiák) is megadtunk (*Chem. Phys. Lett.*, 2007). A munkának például a PES-ek számítása szempontjából lesz jelentősége a magmozgás számítások területén, de önmagában is komoly értéke lehet a pontos HFL számításoknak. Az R12 módszerének javítása érdekében végzett vizsgálataink viszont nem vezettek valódi eredményre. A programozási feladat nagy volumene miatt publikálható eredmények ezen a területen nem születtek, s valószínűleg ezt a kutatási irányt nem is fogom folytatni a közeljövőben. Érdekes alkalmazását találtuk az elektronszerkezet számításnak a Mössbauer spektroszkópia területén: Sn-tartalmú vegyületek vizsgálatokor a szerkezet meghatározása szempontjából fontos a megfelelő, általunk részletesen tesztelt számítások elvégzése (*J. Phys. Chem. A*, 2007). A DNS szekvencia megkülönböztetés esetén a Mg²⁺ és Mn²⁺ ionok közötti különbségeket magyaráztuk meg elektronszerkezet számítások segítségével (*J. Phys. Chem. B*, 2007).

Különösen nagy érdeklődésre tartott számot *Nature* (2008) közleményünk, melyre a megjelenése óta eltelt fél év alatt 9 hivatkozás érkezett. A német és amerikai kollégákkal közösen jegyzett cikk leírja a már több mint 80 éve keresett hidroximetilén (HCOH) gyök előállítását, valamint mátrixizolációs technikával történő IR és VUV azonosítását és vizsgálatát. A kísérleti eredményeket pontos kvantumkémiai (elektronszerkezet és magmozgás) számítások támasztják alá (mi ezekben a számításokban vettünk részt). A hidroximetilén gyök külön érdekessége, hogy a nemesgáz mátrixok rendkívül alacsony hőmérsékletén (20 K alatt) a magas gátak (több mint 30 kcal/mol) közé szorított hidroximetilén gyök alagúthatás révén formaldehiddé rendeződik át, mintegy két órás felezési idő mellett, míg a deuterált HCOD gyök stabil, alagúthatást nem mutat. Az elvégzett kvantumkémiai számítások alátámasztották

ezeket a váratlan kísérleti eredményeket. Jelenleg a HCOH gyök rendelkezik a legmagasabb gáttal, ami alatt alagúthatást sikerült észlelni. Közleményünk eredményeire külön cikkekben hívta fel a figyelmet a *Nature*, a *Chemistry World*, a *Chem. Eng. News*, a *Chem. Unserer Zeit*, az *Angew. Chem.*, valamint a *Frankfurter Allgemeine Zeitung* folyóiratok illetve újságok.

Folytattam az *ab initio* termokémia területén végzett vizsgálataimat, az alábbi fontosabb eredményekkel:

(1) Ki- és továbbfejlesztettük a **HEAT** (*High-Accuracy Ab initio Thermochemistry*) nevet viselő – amúgy a 90-es évek elején kidolgozott, ún. *focal-point analysis* (FPA) technikánk alapján álló – számítási protokollt kis specieszek pontos képződési entalpiájának számítására. A számítási pontosság a direkt mérési eredmények pontosságát többnyire meghaladja, a legnagyobb számítási hiba is kisebb, mint 1 kJ mol^{-1} (*J. Chem. Phys.*, 2004 és 2006).

(2) Megmutattuk (*ChemPhysChem*, 2006), hogy az atomi szén képződéshőjének értéke majd $0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al nagyobb, mint a széles körben elfogadott, amúgy a CODATA által is validált kanonikus érték. Ennek a megfigyelésnek komoly hatása lehet közepes és nagyobb méretű szénvegyületek képződési entalpiáinak a jövőben tervezett felülvizsgálatakor.

(3) A spektroszkópai és termokémiai vizsgált gyökök között szerepelt a CHCl és a CCl₂ (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005).

(4) Elkészültek a protonaffinitási skála két végének rögzítésére szolgáló számításaink, melyek a CO és az NH₃ molekulákra és protonált származékaikra vonatkoztak, és a *J. Chem. Theory Comput.* folyóiratban kerültek közlésre 2008-ban. Ezeknek a nagy pontosságú számítási eredményeknek várhatóan az MS/MS spektroszkópiában lesz kiemelt jelentősége és haszna. A képződési entalpiákat először sikerült teljeskörű (az elektron- és magmozgásokra is vonatkozó) *ab initio* eljárás segítségével meghatározni, így a cikk metodológiai mérföldkőnek is tekinthető.

Az elmúlt évek során folytatódtak az aminosavak és származékaik szerkezetére és egyes tulajdonságaira vonatkozó pontos vizsgálataink. Legfontosabb eredményeim (részben az NMR spektroszkópia területén) a következők:

(1) Sikerült elméleti úton megmagyarázni és értelmezni a (Ser)₂H⁺-ra vonatkozó tömegspektrometriai eredményeket. A Vékey Károly kolléga által végzett kísérleti, valamint az elméleti eredményeket a rangos *Chem. Eur. J.* folyóirat közölte.

(2) Meghatároztuk a szabad prolin és a szabad glicin két legstabilabb konformerjének egyensúlyi geometriáját egy újonnan kifejlesztett program segítségével, mely lehetővé teszi a kísérleti és elméleti eredmények optimális kombinálását nagyobb molekulák szerkezetvizsgálatára.

(3) Peptidek és fehérjék NMR méréseken alapuló szerkezetmeghatározására irányuló erőfeszítéseink érdekes eredményekre vezettek a kémiai árnyékolások anizotrópiája (CSA) kapcsán. A CSA tenzor új, irányfüggetlen és szimmetrikus definícióját adtuk meg. Javaslatot tettünk a CSA információ felhasználására többdimenziós korrelációs diagrammok formájában fehérjék másodlagos szerkezete meghatározásának elősegítéséhez. Eredményeinket a *J. Am. Chem. Soc.* folyóiratban tettük közzé. Ily módon folytattuk a szerkezeti információt hordozó NMR mérési eredmények feldolgozására vonatkozó programozási és adatbázis kezelési feladatot is.

(4) Befejeztük a szerkezeti információt hordozó NMR izotróp kémiai eltolódási mérési eredmények feldolgozására vonatkozó programozási és adatbázis kezelési feladatot, a cikk 2007-ben jelent meg a *J. Biomol. NMR* folyóiratban. Érdekes megállapítása vizsgálatainknak,

hogy a sokéves kutatómunka ellenére mennyire korlátozott a megbízhatónak tekinthető NMR adatok mennyisége.

(5) A CONH (amid) molekularészlet planaritása kapcsán is folytattam kiterjedt kísérleti (forgási spektroszkópiái) és elméleti vizsgálataimat. Megmutattuk, hogy bár hagyományosan a peptid kötést síkbelinek szokás feltételezni, valójában sok esetben az egyensúlyi szerkezet nem sík, bár az effektív szerkezet már az (lehet). Ezen új feltételezés segítségével érdekes, korábban ellentmondásosnak tartott mikrohullámú mérési eredményeket sikerült értelmeznünk. Francia kutatókkal együttműködésben javasoltuk, hogy az egy minimumú N inverziós potenciállal rendelkező formamidot ne tekintsük a biológiai szempontból is kiemelkedő fontosságú CONH kapcsolat tipikus képviselőjének, helyette a két minimummal és így nem sík egyensúlyi szerkezettel, de a kis inverziós gát okán sík effektív szerkezettel rendelkező molekulákat – mint az acetamid illetve a metilkarbamát – tekintsük prototípusnak.

Összességében megállapítható, hogy a kvantumkémia (elektronszerkezet és magmozgás számítások), a nagyfelbontású molekuláspektroszkópia, az *ab initio* termokémia, a kis és közepes méretű molekulák szerkezetkutatása, az NMR és Mössbauer spektroszkópia, a tömegspektrometria, valamint a biológiai érdekességű rendszerek kémiája területén jelentős számú publikációban közöltük új, többnyire jelentős érdeklődést kiváltó, alapkutatási jellegű eredményeinket. A kutatások hozzájárultak nemcsak a magyar elméleti kémiai iskola nemzetközi hírnevének öregbítéséhez, hanem a területet választó és abban remélhetően továbbra is sikeresen tevékenykedő hallgatók képzéséhez is.