

Doktori értekezés tézisei

CZAKÓ GÁBOR

**Kis molekulák teljes színképének
kvantumkémiai számítása**

Témavezetők:

Prof. Dr. Császár Attila

Molekulaspektroszkópai Laboratórium, Kémiai Intézet,
Eötvös Loránd Tudományegyetem

Dr. Szalay Viktor

Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet, Központi Fizikai Kutatóintézet,
Magyar Tudományos Akadémia

Kémiai Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: Prof. Dr. Inzelt György

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás doktori program

Doktori program vezetője: Prof. Dr. Surján Péter

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Budapest, 2007

I. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

Egy molekula összes rezgési-forgási átmenetének kísérleti meghatározása a lehetséges átmenetek nagy száma miatt nem kivitelezhető. Az átmenetek száma a milliárdos nagyságrendbe esik már háromatomos molekulák esetében is, a mérések pedig gyakran problémásak, mint például rövid élettartamú gyökök esetén. Elmondhatjuk tehát, hogy kis molekulák teljes rezgési-forgási színeképe felé az elméleten keresztül vezet az út.

A rezgési-forgási Schrödinger-egyenlet egyik numerikus megoldási lehetősége a perturbációs módszer. A gyakorlatban a másodrendű rezgési perturbációs számítás (*Second-Order Vibrational Perturbation Theory*, VPT2) terjedt el, amellyel a normál koordinátákban felírt negyedrendű erőter és a VPT2 formulák felhasználásával számíthatjuk az anharmonikus rezgési frekvenciákat. Fontos megjegyezni, hogy a harmonikus rezgési analízissel ellentétben a VPT2 alkalmazható nemcsak alaprezgések, hanem rezgési felhangok és kombinációs rezgések számítására is. A módszer azonban számos közelítéssel él, ezért ha nagy-pontosságú kvantumkémiai számításokat szeretnénk végezni, vagy a teljes rezgési-forgási színeképet kívánjuk meghatározni, variációs alapú módszereket kell alkalmazni a magok Schrödinger-egyenletének megoldására. A konvergens variációs eredmények az adott potenciális energia felülethez (*potential energy surface*, PES) tartozó „egzakt” rezgési-forgási energiaszintek.

Doktori kutatómunkám fő célja olyan variációs alapú kvantumkémiai módszerek kifejlesztése volt, amelyek lehetővé teszik háromatomos molekulák teljes rezgési-(forgási) színeképeinek számítását. Fontosnak tartottam az újonnan fejlesztett eljárások alkalmazását rezgési-(forgási) energiák és rezgésileg átlagolt molekuláris tulajdonságok számítására. Hagyományosan a rezgésileg átlagolt tulajdonságokat, mint például az átlagos távolságokat vagy az effektív forgási állandókat a normál koordináták használatán alapuló harmonikus vagy anharmonikus rezgési analízis szolgáltatja. Én egy másik utat, a rezgési-forgási átlagok variációs számítását kívántam követni. Munkám során kiemelt szerepet kapott a H₂O molekula és a H₃⁺ molekulaion tanulmányozása. A víz az egyik legfontosabb többatomos molekula. Többek között a földi üvegházhatásban játszik alapvető szerepet, melynek kvantitatív megértéséhez elengedhetetlen a víz teljes rezgési-forgási színeképeinek ismerete. A H₃⁺ – az egyik legfontosabb asztrofizikai rendszer – teljes rezgési-(forgási) színeképeinek meghatározása komoly kihívást jelent az elmélet számára. Jóllehet szingularitások mindig fellépnek ortogonális koordinátákban felírt Hamilton-operátorokban, ezek kezelése csak akkor nélkülözhetetlen, ha a szinguláris pont energiája a vizsgálni kívánt tartományba esik. Mivel a

H_3^+ teljes rezgési-forgási színeke a szingularitások kezelése nélkül nem számítható ortogonális koordinátarendszerekben, ezért a doktori munkám célja volt a szingularitási problémák megoldása.

Az elmúlt két évtizedben a grid módszerek – elsősorban a diszkrét változójú reprezentáció (*discrete variable representation, DVR*) – váltak elterjedté a rezgési-forgási számítások során. A DVR-t az ún. transzformációs módszeren keresztül Harris és munkatársai vezették be 1965-ben. 1968-ban Dickinson és Certain világított rá a Gauss kvadratura és a transzformációs módszer rokonságára és magyarázta meg a DVR nagy pontosságát polinomiális bázisok esetén. Mielőtt elkezdtem a doktori kutatásaimat, kiterjesztettük Dickinson és Certain bizonyítását és megmutattuk, hogy a transzformációs módszer *általános* bázisfüggvények esetén is Gauss kvadratura pontosságú. A doktori kutatómunkám során folytattam a rezgési-forgási Hamilton-operátor mátrixreprezentációjának számítására alkalmazható különböző módszerek tanulmányozását.

A variációs rezgési-forgási számítások általában a Born–Oppenheimer (BO) közelítésen alapulnak. A BO közelítés elválasztja az elektronok mozgását a magok mozgásától, és így felosztja a kvantumkémiai két fő részterületre: az elektronszerkezet számításra és a magmozgás számításra. Ha el szeretnénk érni az ún. spektroszkópiai pontosságot, amit általában 1 cm^{-1} -nek definiálnak a kvantumkémikusok, akkor túl kell lépnünk a BO közelítésen. Megpróbálhatjuk megoldani az összes elektron- és az összes magkoordinátától függő Hamilton-operátor Schrödinger-egyenletét. Ez az ún. nemadiabatikus megközelítés a rendszer egzakt nemrelativisztikus állapotait szolgáltatja. Egy másik lehetőség, amely túllép a BO közelítésen, a diagonális BO korrekción (*diagonal BO correction, DBOC*) alapul. A DBOC a mag(ok) kinetikus energiájának a BO hullámfüggvénnyel számolt várható értéke, azaz egy elsőrendű perturbációs korrekciója az elektron(ok) energiájának. A BO PES-hez hozzáadva ezt a rögzített magkonfigurációnál számítható ún. adiabatus korrekciót egy izotópfüggő ún. adiabatus potenciálhoz jutunk. Munkám céljául egy új stratégia követését tűztem ki, amely lehetővé teszi a véges magtömegek használatát és megőrzi a potenciális energia görbék definiálásának lehetőségét az elektronenergia számítása során.

II. ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

Kutatásom fő célja magmozgások kvantumkémiai számítására alkalmazható technikák kifejlesztése volt, ezért többnyire saját, FORTRAN nyelven írt számítógépes programokat használtam. Az újonnan fejlesztett DOPI programmal számítottam a háromatomos molekulák rezgési energiaszintjeit. Ugyanezt a kódot alkalmaztam rezgésileg átlagolt molekuláris tulajdonságok számítására. Egy másik, saját fejlesztésű, a Bessel-DVR bázis használatán alapuló FORTRAN programot alkalmaztam rezgési-(forgási) energiaszintek számítására, amikor a Hamilton-operátorban fellépő szingularitások kezelése nélkülözhetetlenné vált.

A *Mathematica* nevű szimbolikus algebra programcsomagot használtam formulák levezetéséhez és a nem-BO számításaimnál szükséges numerikus integrálok elvégzéséhez.

A PSI3 és ACESII elektronszerkezet számító programokat alkalmaztam a DBOC-k és a relativisztikus korrekciók számítására.

III. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

Háromatomos molekulák rezgési energiáinak és rezgésileg-(forgásilag) átlagolt tulajdonságainak variációs számítása

1. Háromatomos molekulák rezgési problémájának megoldására kifejlesztettem egy egyszerű, a variációs elven alapuló eljárást, a DOPI algoritmust. A DOPI alkalmazásakor az ortogonális (O) belső koordinátákban – például Jacobi vagy Radau koordináták – felírt Hamilton operátor mátrixát diszkrét változójú reprezentáció (D) és direkt szorzat (*direct product*, P) bázis alkalmazásával képezzük, és a speciális szerkezetű ritka Hamilton mátrix sajátértékeit és sajátvektorait iteratív (I) algoritmussal számítjuk. Számos molekula – H₂O, CO₂, N₂O, CH₂, CCl₂, HCCl, H₃⁺ és HCN/HNC – rezgési energiaszintjeit számítottam a DOPI algoritmuson alapuló programmal.
2. Globális PES-ek meghatározása csak kis molekulák esetén lehetséges, a nagyobb molekulák potenciális energia felületeit véges-rendű Taylor sorokkal szokás közelíteni. Ezért hasznos tanulmányozni a különböző anharmonikus erőter reprezentációk és a magasabb rendű erőállandók jelentőségét. A H₂O, a CO₂ és az N₂O molekulák rezgési energiaszintjeit számítottam negyed- és hatodrendű erőterek felhasználásával. A legfontosabb megállapításom az volt, hogy már egy negyedrendű erőter is jól reprezentálja a potenciált, amennyiben a Simons–Parr–Finlan (SPF) koordinátákat

használjuk a kötésnyújtások leírására. Ezen kívül a hidrogén atomo(ka)t tartalmazó molekulák esetében – például az általam is vizsgált HCCl esetében – érdemes a negyedrendű erőteret kiegészíteni az ötöd- és hatodrendű diagonális hajlítási erőállandókkal.

3. Meghatároztam a vízmolekula egyensúlyi szerkezeteit. A H_2O legjobb izotóp-független BO egyensúlyi kötэшossza $0,95782 \text{ \AA}$, míg kötэшszöge $104,485^\circ$. A H_2^{16}O és a D_2^{16}O esetében az izotópfüggő, ún. adiabatikus egyensúlyi kötэшhosszak $0,95785 \text{ \AA}$ és $0,95783 \text{ \AA}$, míg a kötэшszögek $104,500^\circ$ és $104,490^\circ$.
4. Variációsán számítottam a vízmolekula hőmérséklet-függő effektív r_g szerkezetét. Az r_g paraméterek az internukleáris távolságok hőmérsékletileg átlagolt értékei. A H_2^{16}O és a D_2^{16}O esetében az effektív O-H távolságok eltérése az egyensúlyi értékektől 300 K hőmérsékleten $0,01781 \text{ \AA}$ és $0,01294 \text{ \AA}$. Ezek az eredmények jól demonstrálják a rezgésileg átlagolt paraméterekben fellépő jelentős izotópeffektust. Az átlagolt tulajdonságok variációs számítása lehetővé teszi a forgási hozzájárulás egzakt figyelembevételét is, amellyel a korábban említett $r_g(\text{OH}) - r_e(\text{OH})$ érték a H_2^{16}O molekula esetében $0,01838 \text{ \AA}$. Megmutattam továbbá, hogy a forgási hozzájárulás értéke lineárisan függ a hőmérséklettől. Variációsán számítottam a rezgésileg átlagolt forgási állandókat is, és megmutattam, hogy nem a főtehetetlenségi rendszert, hanem az Eckart rendszert érdemes alkalmazni az effektív forgási állandók számításához.

A szingularitások kezelése a háromatomos rezgési-(forgási) variációs számítások során

5. Kifejlesztettem egy eljárást, amely nemdirekt szorzat bázisok alkalmazásával lehetővé teszi a rezgési-forgási számítások során fellépő szingularitások kezelését. A bázist a Littlejohn és Cargo által bevezetett Bessel-DVR függvények felhasználásával konstruáltam. Mivel a Bessel-DVR függvények nem polinomok, ezért az ún. általánosított véges bázis reprezentációt (*generalized finite basis representation*, GFBR) alkalmaztam a Hamilton mátrix elemeinek számítására. Ez a munka a GFBR módszerek jelentőségét is szemlélteti.
6. Kidolgoztam egy hatékony FBR módszert, amely a gömbharmonikus-függvényekhez hasonló szerkezetű nemdirekt szorzat bázisok esetén alkalmazható. Mivel az ortogonális koordinátákban felírt rezgési-(forgási) kinetikus energia operátorokban fellépő szingularitás kezelésére alkalmazott bázis a gömbharmonikusokhoz hasonló szerkezetű, ez az új FBR alkalmazható volt a rezgési-(forgási) számítások hatékonyságának

növelésére. Az új módszeren alapuló programmal számítottam a H_3^+ molekulaion rezgési-(forgási) energiaszintjeit a lineáris szerkezethez tartozó energiagát felett.

7. Bemutattam egy algoritmust, amely a megfelelő határfeltételeket teljesítő direkt szorzat bázissal kezeli a rezgési-(forgási) számítások során fellépő összes szingularitást. Egzakt képletet adtam egy Bessel-DVR bázist alkalmazva a szinguláris radiális operátor mátrixelemeinek számítására. A módszer hatékonyságát potenciálra optimalizált Bessel-DVR bevezetésével növeltem, és meghatároztam a H_3^+ rezgési energiaszintjeit a disszociációs határ közelében.

Túl a Born–Oppenheimer közelítésen

8. Variációs módszert fejlesztettem ki a H_2^+ -típusú rendszerek Jacobi koordinátákban felírt Schrödinger-egyenletének megoldására, ahol a két mag távolságát paraméterként kezeltem. Ez az eljárás lehetővé teszi a véges magtömegek alkalmazását a rögzített magtávolsághoz tartozó elektronenergia számításakor. Így egy új adiabatikus korrekciót – az ún. adiabatikus Jacobi korrekciót (*adiabatic Jacobi correction*, AJC) – definiálhatunk, a véges és végtelen magtömeggel számított energiák különbségéként. Az AJC-eket kiszámítottam különböző mag-mag távolságoknál a H_2^+ , a D_2^+ és a HD^+ molekulaionok esetében, és rendre nagyobbak találtam a szintén kiszámított DBOC adatoknál. Meghatároztam, és a nemadiabatikus számolások eredményeivel összevettem a mag-elektron távolságok várható értékeit. Ellentétben a BO közelítésen alapuló eljárásokkal, az új adiabatikus módszer – hasonlóan a nemadiabatikus technikákhoz – képes kvantitatíve leírni a „szimmetriasértést” a HD^+ molekulaionban. Végeztem számításokat olyan hipotetikus rendszerekre is, amelyekben változtattam az elektron nyugalmi tömegét és az elemi töltést, illetve az elektron tömegét és töltését. Demonstráltam, hogy a proton és elektron tömegarányának csökkenése a BO közelítés elromlását eredményezi. Megmutattam továbbá, hogy a proton és az elektron tömegének együttes növelésével a BO közelítés szintén érvényét veszíti, még akkor is, ha a mag-elektron tömegarány nem változik. Végül, különböző elméleti szinten számolt potenciálok felhasználásával megadtam a H_2^+ összes rezgési energiaszintjét.

IV. PUBLIKÁCIÓK

Tudományos közlemények

- [1] V. Szalay, **G. Czakó**, Á. Nagy, T. Furtenbacher, and A. G. Császár
On one-dimensional discrete variable representations with
general basis functions, *J. Chem. Phys.* **119**, 10512 (2003)
- [2] **G. Czakó**, T. Furtenbacher, A. G. Császár, and V. Szalay
Variational vibrational calculations using high-order
anharmonic force fields, *Mol. Phys.* **102**, 2411 (2004)
- [3] **G. Czakó**, V. Szalay, A. G. Császár, and T. Furtenbacher
Treating singularities present in the Sutcliffe-Tennyson vibrational
Hamiltonian in orthogonal internal coordinates, *J. Chem. Phys.* **122**, 024101 (2005)
- [4] A. G. Császár, **G. Czakó**, T. Furtenbacher, J. Tennyson,
V. Szalay, S. V. Shirin, N. F. Zobov, and O. L. Polyansky
On equilibrium structures of the water molecule, *J. Chem. Phys.* **122**, 214305 (2005)
- [5] Gy. Tarczay, T. A. Miller, **G. Czakó**, and A. G. Császár
Accurate *ab initio* determination of spectroscopic and thermochemical
properties of mono- and dichlorocarbenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2881 (2005)
- [6] T. Furtenbacher, **G. Czakó**, B. T. Sutcliffe, A. G. Császár, and V. Szalay
The methylene saga continues: stretching fundamentals and
zero-point energy of X^3B_1 CH₂, *J. Mol. Struct.* **780-781**, 283 (2006)
- [7] **G. Czakó**, V. Szalay, and A. G. Császár
Finite basis representations with nondirect-product basis functions having structure
similar to that of spherical harmonics, *J. Chem. Phys.* **124**, 014110 (2006)
- [8] A. G. Császár, T. Furtenbacher, and **G. Czakó**
The greenhouse effect on Earth and the complete spectroscopy of water, *Magy. Kém.
Foly.* **112**, 123 (2006)
- [9] **G. Czakó**, A. G. Császár, V. Szalay, and B. T. Sutcliffe
Adiabatic Jacobi corrections for H₂⁺-like systems, *J. Chem. Phys.* **126**, 024102 (2007)
- [10] A. G. Császár, **G. Czakó**, T. Furtenbacher, and E. Mátyus
An active database approach to complete rotational-vibrational spectra of small
molecules, *Ann. Rep. Comp. Chem.* megjelenés alatt (2007)

- [11] **G. Czakó**, T. Furtenbacher, P. Barletta, A. G. Császár, V. Szalay, and B. T. Sutcliffe
Use of a nondirect-product basis for treating singularities in triatomic rotational-vibrational calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* megjelenés alatt (2007)
- [12] E. Mátyus, **G. Czakó**, B. T. Sutcliffe, and A. G. Császár
Vibrational energy levels with arbitrary potentials using the Eckart–Watson Hamiltonian and the discrete variable representation, *J. Chem. Phys.* beküldve (2007)
- [13] W. D. Allen, L. Woodcock H. F. Schaefer III, I. N. Kozin, E. Mátyus, **G. Czakó**, and A. G. Császár
Variational computation of the rovibrational states of isocyanic acid, előkészületben (2007)
- [14] **G. Czakó**, T. Furtenbacher, A. G. Császár, and V. Szalay
Temperature-dependent effective structures of the water molecule, előkészületben (2007)

Poszterek és előadások

- [1] A. G. Császár, V. Szalay, and **G. Czakó**
First-principles rovibrational spectroscopy, *The Nineteenth International Course & Conference on the Interfaces among Mathematics, Chemistry & Computer Sciences*, Dubrovnik, Horvátország, 2004. június
- [2] **G. Czakó**, A. G. Császár, and V. Szalay
Toward first-principles complete spectroscopy of small molecules, *The 2005 Younger European Chemists' Conference*, Brno, Csehország, 2005. szeptember
- [3] **G. Czakó**, V. Szalay, and A. G. Császár
Szingularitások kezelése háromtest problémák variációs megoldásai során, *XI. Anyagszerkezet-kutatási Konferencia*, Mátrafüred, 2006. május
- [4] T. Furtenbacher, **G. Czakó**, A. G. Császár, and V. Szalay
Kismolekulák teljes spektroszkópiája, *XI. Anyagszerkezet-kutatási Konferencia*, Mátrafüred, 2006. május
- [5] E. Mátyus, **G. Czakó**, B. T. Sutcliffe, and A. G. Császár
Variational vibrational calculations in normal coordinates with arbitrary potentials, *Molecular Quantum Mechanics: Analytic Gradients and Beyond, An International Conference in Honor of Professor Péter Pulay*, Budapest, 2007. május
- [6] **G. Czakó**, T. Furtenbacher, A. G. Császár, and V. Szalay
Toward first-principles complete spectroscopy of small molecules, *Molecular Quantum*

Mechanics: Analytic Gradients and Beyond, An International Conference in Honor of Professor Péter Pulay, Budapest, 2007. május

- [7] **G. Czakó**, Cs. Fábri, A. G. Császár, V. Szalay, B. T. Sutcliffe, and Gy. Tasi
Adiabatic Jacobi corrections for H_2^+ -like systems, *Molecular Quantum Mechanics: Analytic Gradients and Beyond, An International Conference in Honor of Professor Péter Pulay, Budapest, 2007. május*