

# Eljárások, módszerek kifejlesztése atomok és molekulák elektronszerkezetének vizsgálatára

2002-2005

A kutatási témában az elmúlt négy esztendő során az eredeti munkatervben célul kitűzött irányokban folyt a kutatás, bár a súlyozás kicsit változott az eredeti tervhez képest. Nagyobb teret kapott a molekulák nem adiabatikus viselkedésének vizsgálata. Ennek magyarázatául az szolgál, hogy időközben sikerült egy nagyon eredményes munkakapcsolatot kialakítani Michael Baer professzorral, aki ezen terület egyik nemzetközileg is elismert kiváló kutatója, és aki a 2003/2004 -es tanévben tanszékünk Szent-Györgyi Albert vendégprofesszora volt. Eredeti tervünknek megfelelően sikerült a kémiai Hamilton operátor közelítés keretén belül olyan módszert kifejlesztetni, amely alkalmas molekulák erőállandóinak és rezgési frekvenciáinak számítására. A kifejlesztett eljárást sikeresen alkalmaztuk hidrogénhidas molekulakomplexekre. A komplex poenciálok vizsgálata területén is sikerült korábbi eredményeinket általánosítani, illetve model rendszerekre megfelelő pontossággal alkalmazni. A továbbiakban a kutatás legfontosabb eredményeit szeretném ismertetni.

## 1. Komplex elnyelő potenciálok vizsgálata

Az időtől függő kvantumdinamika területén összehasonlítást végeztünk az imaginárius és a valódi komplex elnyelő potenciálok reflexiós és transzmissziós tulajdonságait illetően. (Azokat a potenciálokat nevezzük *imagináriusnak*, amelyeknek valós része azonosan nulla a vizsgált tartományban. Ezzel szemben a *valódi komplex* potenciálok esetén nullától különböző mind a valós, mind pedig a képzetes rész.) Munkánk során különböző hosszúságú hatványfüggvény alakú potenciálokat vizsgáltunk az általunk korábban kifejlesztett soklépcsős potenciál módszer segítségével. Eredményként azt kaptuk, hogy néhány kivételtől eltekintve a valódi komplex elnyelő potenciálok szignifikánsan jobb abszorpciós hatást értek el, mint a hasonló alakú tisztán képzetes potenciálok.

## 2. Vizsgálatok a kémiai Hamilton operátor (CHA „chemical Hamiltonian approach”) közelítés keretén belül

A kémiai Hamilton-operátor közelítés keretén belül módszert fejlesztettünk ki molekulák erőállandóinak és rezgési frekvenciáinak számítására. A kifejlesztett módszert alkalmaztuk ammónia és formamid molekula dimerek vizsgálatára. Számos hidrogén-hidas rendszer kölcsönhatási energiáját vizsgáltuk az általunk kifejlesztett CHA-PT2 perturbáció számítás segítségével. Elvégeztük és diszkutáltuk a másodrendű energiajárulékok különböző fizikai komponensekre (polarizációs, töltésátviteli, diszperziós stb... ) történő felbontását.

## 3. Molekuláris rendszerek nem-adiabatikus sajátosságai

Vizsgálatokat végeztünk a különböző molekulák elektronállapotainak topológikus tulajdonságait illetően. Nevezetesen az atommagok relatív helyzetét leíró konfigurációs térben kerestük azokat a vonalakat, amelyek mentén az azonos szimmetriájú ( $A'$ ) szomszédos elektronállapotok degeneráltak. Az ilyen helyeket „Conical Intersection” (CI) néven jelöljük a továbbiakban és azon állapotok sorszámával jellemezzük, melyek között a degeneráció fellép. Pl. az  $1^2A'$  és a  $2^2A'$  állapotok (alap és első gerjesztett állapot) közötti degeneráció helyére az (1,2)CI jelölést alkalmazzuk. A nem adiabatikus csatolási tagokat *ab initio* módszerrel határoztuk meg, és aztán a vonalintegrál eljárást használtuk a konfigurációs tér degenerált pontjainak meghatározásához. A „vonaliintergrál eljárás” során egy, az egymáshoz jelentősen csatolt állapotok közötti nem-adiabatikus csatolási tagokból származtatott mátrixot integrálunk egy zárt görbe mentén. Amennyiben a vizsgált állapotok valóban egy a többi állapottól elszigetelt rendszert alkotnak a görbe által körülzárt területen, akkor a végeredmény mátrix csak a diagonálisában tartalmaz nullától eltérő elemeket. Ezen diagonális elemek értéke +1 vagy -1, attól függően, hogy az adott elektronállapot a zárt görbe mentén végigsétálva önmagába, vagy saját maga ellentettjébe megy át.

Az alábbiakban néhány konkrét, az előbbiekkal kapcsolatos eredményt ismertetek:

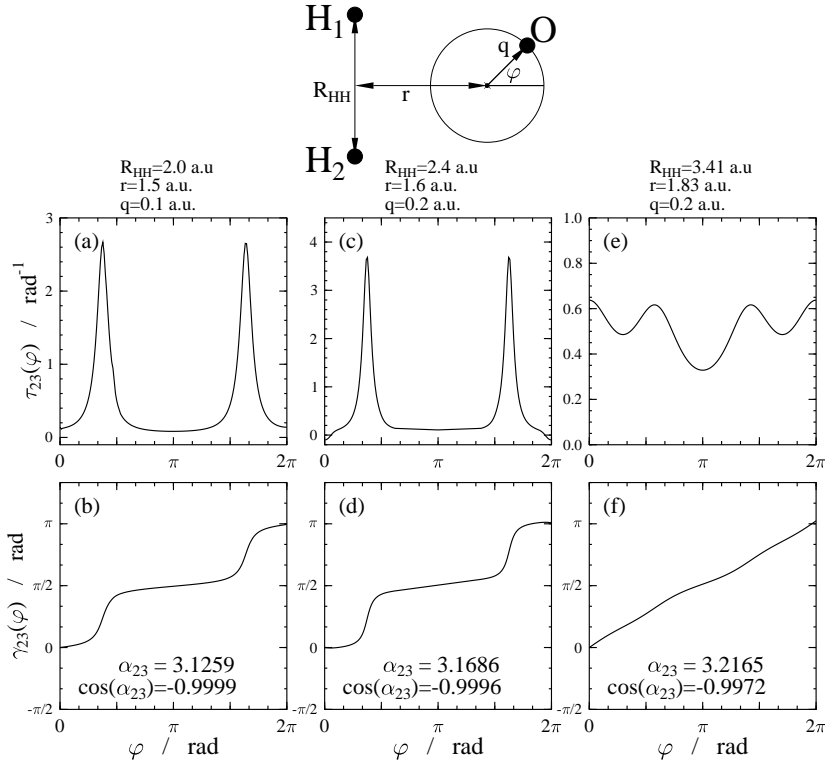
A  $H+H_2$  rendszerre, az atommagok relatív helyzetét leíró konfigurációs térben kerestük azokat a vonalakat, amelyek mentén az  $1^2A'$  és a  $2^2A'$  ((1,2)CI – Conical

Intersection) ill. a  $2^2A'$  és a  $3^2A'$  ((2,3)CI) elektronállapotok degeneráltak. (Mivel a három általános koordináta közül egyet mindig rögzítettünk, a továbbiakban csak az így meghatározott felület egy-egy pontjáról beszélhetünk.) A nem adiabatikus csatolási tagokat *ab initio* módszerrel határoztuk meg, és aztán a vonalintegrál eljárást használtuk a konfigurációs tér degenerált pontjának meghatározásához. A számításaink alátámasztották az elméletből jósolható eredményt, nevezetesen, amikor a görbe körülveszi az (1,2)CI-t de nem tartalmazza a (2,3)CI-t, akkor a vonalintegrál eljárás az  $\alpha_{12}$  topológiai fázisra a várt  $\pi$  értéket adja. (Ezt az eredményt (0 vagy  $\pi$  - attól függően, hogy van-e (1,2)CI a tartományban) jósolja az ú.n. kétállapot közelítés, amely azon a feltételezésen nyugszik, hogy a görbe által körülvelt tartományban a vizsgált két elektronállapot egymáshoz való csatolásának erőssége lényegesen nagyobb, mint bármelyikük csatolása a többi állapothoz.) Ezt követően behatároltuk a (2,3)CI helyét és ismét alkalmaztuk a vonalintegrál eljárást. Most olyan görbét választottunk, amely a (2,3)CI-t tartalmazta. Ismét  $\pi$  értéket kaptunk az  $\alpha_{23}$ -ra, amely eredmény bizonyosságát adta annak, hogy valóban megtaláltuk a (2,3)CI-t, és ez a CI okozta, hogy a túl nagy tartományokra vett vonalintegrálok esetén nem használható a kétállapot közelítés, azaz  $\alpha_{12}$  jelentősen eltér a várt  $\pi$  értéktől.

A  $C_2H$  molekula szerkezetét is vizsgáltuk a topologikus térben. Ismét a vonalintegrál eljárást alkalmazva a  $2^2A'$ , a  $3^2A'$  és a  $4^2A'$  elektronállapotok közötti szoros csatolást vizsgáltuk a nemadiabatikus csatolási tagok számításának segítségével. Ezeket a csatolási tagokat most is *ab initio* eljárással határoztuk meg. Munkánk során igazolást nyert, hogy mivel a három elektronállapot szorosan csatolt, a kétállapot közelítés nem használható eredményesen. Igazoltuk továbbá, hogy ahol a két állapot kvantálási eljárás nem alkalmazható, a háromállapot közelítés vezet helyes eredményre (amennyiben nincs még egy negyedik állapot is, amely erősen lenne csatolva ezek valamelyikéhez). A háromállapot kvantálás során a  $3 \times 3$ -as nem adiabatikus csatolási mátrixot számítottuk, amely megadja a három releváns csatolási tagot. A számítások során különböző görbéket vizsgáltunk (ezek helyzete vagy mérete volt különböző), de minden esetben körbefogták a releváns CI-eket. A különböző görbékhez tartozó eredmények a számítási pontosság keretein belül azonosak voltak a háromállapot közelítés által jósolt értékekkel - figyelembe véve, hogy milyen és mennyi CI-t tartalmazott az adott görbe.

Az  $\text{NaH}_2$  molekula esetén az  $1^2A'$ ,  $2^2A'$ ,  $3^2A'$  és a  $4^2A'$  elektronállapotok közötti szoros csatolást vizsgáltuk a nem adiabatikus csatolási tagok számításának segítségével. Ezeket a csatolási tagokat most is *ab initio* eljárással határoztuk meg. Munkánk során rögzített értéken tartottuk az  $R_{HH}=2.18$  a.u. távolságot és az Na atom mozgatásával kerestük a rendszer elfajult elektronállapotú helyeit, ill. vizsgáltuk az ezen CI-khez tartozó nem adiabatikus csatolási tagoknak a konfigurációs térbeli szerkezetét. Összesen hét különböző CI-t találtunk. Egyet az alapállapot és az első gerjesztett állapot között (1,2)CI, a H-H tengelyre merőleges szimmetriatengelyen elhelyezkedve  $C_{2v}$  szimmetriával; kettőt az első és második gerjesztett állapotok között (2,3)CI a H-H tengelyen szimmetrikus pozíciókban  $D_{\infty h}$  szimmetriával; míg a maradék négy (3,4)CI a második és harmadik gerjesztett elektronállapotok közötti elfajult pontokat adja meg. Ezen utóbbiak közül kettő a szimmetriatengelyen helyezkedik el  $C_{2v}$  szimmetriával, míg a másik kettő a tengely két oldalán, mintegy iker CI-t alkotva,  $C_s$  szimmetriával található. Szintén igazolást nyert, hogy mind a hét conical intersection elliptikus szerkezetű. Vizsgáltuk a megfelelő CI-khez tartozó nem-adiabatikus csatolási tagokat is. Azt találtuk, hogy ezek minden esetben egyenes mentén „koncentrálódnak”, nevezetesen, öt alkalommal párhuzamosan a H-H tengellyel, a maradék két esetben pedig merőlegesen arra, a szimmetriatengely mentén. Igazoltuk továbbá, hogy ahol a két állapot kvantálási eljárás nem alkalmazható, a négyállapot közelítés vezet helyes eredményre (ezen a tartományon legalább az első négy állapot szorosan csatolt). A négyállapot kvantálás során a  $4 \times 4$ -es nem adiabatikus csatolási mátrixot számítottuk, amely megadja a négy releváns csatolási tagot. A számítások során különböző görbéket vizsgáltunk (ezek helyzete vagy mérete volt különböző), de minden esetben körbefogták a releváns CI-ket. A különböző görbékhez tartozó eredmények a számítási pontosság keretein belül azonosak voltak a négyállapot közelítés által jósolt értékekkel - figyelembe véve, hogy milyen és mennyi CI-t tartalmazott az adott görbe.

Vizsgálatokat végeztünk a víz molekula topológikus tulajdonságait illetően is. Nevezetesen az atommagok relatív helyzetét leíró konfigurációs térben kerestük azokat a vonalakat, amelyek mentén az  $1^2A'$  és a  $2^2A'$  ((1,2)CI - Conical Intersection) ill. a  $2^2A'$  és a  $3^2A'$  ((2,3)CI) elektronállapotok degeneráltak. A nem adiabatikus csatolási tagokat ismét *ab initio* módszerrel határoztuk meg, és újra a vonalintegrál eljárást használtuk a konfigurációs tér degenerált pontjainak meghatározásához. A



1. **ábra** A víz molekula  $2^2A'$  és a  $3^2A'$  állapotai közötti nem-adiabatikus csatolási tagok ( $\tau_{23}$ ) és az ADT szögek ( $\gamma_{23}$ ) a körüljárási út mentén, három különböző geometriai elrendezés esetére.

számítások során csatolást az  $1^2A'$  és a  $2^2A'$  elektronállapotok között csak a rendszer lineáris (O–H–H ill. H–O–H) elrendezése esetén találtunk. Míg a  $2^2A'$  és a  $3^2A'$  elektronállapotokat vizsgálva azt kaptuk, hogy ezek csak a molekula  $C_{2v}$  szimmetriájú elrendezése esetén válhatnak degenerálttá, nevezetesen az ilyen típusú CI-eket a H-H tengelyre merőleges szimmetriatengelyen lokalizáltuk.

Ezt követően egy bonyolultabb, már a biológiai rendszerek tanulmányozásához is fontos molekulát a  $C_2H_2$  rendszert vizsgáltuk. Itt sikerült azonosítanunk egy nagyon fontos CI-t az alap és az első gerjesztett állapot között, valamint megmutattuk, hogy a közelben újabb CI-k vannak az első három gerjesztett állapot között (ezek lokalizálása most van folyamatban).

Sikerült kimutatni, hogy az ADT (adiabatic-to-diabatic transformation) mátrix dimenziója lényegesen redukálható és egyértelmű kapcsolatban áll a CI-k konfigurációs

térbeli elhelyezkedésével. Ezt felhasználva, modellt dolgoztunk ki a nem adiabatikus csatolási tagok (NACT) *ab initio* kvantumkémiai számításától eltérő módon való meghatározására. A modellfeltevés azon alapult, hogy a CI-k, mint pólussal rendelkező szingularitások generálják a NACT vektorteret, hasonlóan az elektrodinamika forrásegyenleteihez. Összehasonlítást végeztünk az  $Na + H_2$  rendszer *ab initio* és a modellel megkapható NACT komponensei között, s azt találtuk, hogy a CI-k, mint a NACT vektorteret keltő források jól modellezik a valós esetet  $N=2$  állapot esetén. Megmutattuk, hogy a NACT-ok egyes komponensei közötti kapcsolatot leíró ún. rotáció-divergencia egyenletek  $N=3$  állapot esetén három csatolt Poisson-egyenletre vezetnek.

Amikor egy rendszer viszonylag nagyméretű konfigurációs tartományában található CI-k azonos elektronállapotokat csatolnak össze, a rendszer elektronállapotai jó közelítéssel  $N=2$  dimenziós Hilbert-teret alkotnak. Ezt felhasználva, két-állapot rendszerek diabotikus potenciálját vizsgáltuk, azért, hogy mélyebb információt kaphassunk a CI-k eloszlására vonatkozóan. Konkrét kapcsolatot találtunk egy adott konfigurációs térbeli zárt görbe diabotikus potenciáljának viselkedése, és a zárt görbe belsejében található CI-k száma és elhelyezkedése között. Ez a módszer a Longuet-Higgins-féle topológiai teszt általánosításának tekinthető a diabotikus reprezentációban.

A közelmúltban vizsgálatainkat kiterjesztettük Renner-Teller típusú CI-vel rendelkező molekuláris rendszerekre is, illetve egy új eljárást fejlesztettünk ki és alkalmaztunk a Jahn-Teller és a Renner-Teller típusú CI-k kölcsönhatásainak vizsgálatára. Ez utóbbi nagyon fontos, mivel számtalan molekuláris rendszer rendelkezik mindkét típusú CI-vel, amik aztán együttesen határozzák meg a rendszer nem adiabatikus tulajdonságait és viselkedését. Konkrétan az  $NH_2$  molekula Jahn-Teller ill. Renner-Teller típusú CI-jei kölcsönhatásának vizsgálatát végeztük el.

Debrecen, 2006. augusztus 18.

Vibók Ágnes