Szakdolgozat

Vegyész MSc.

Sarka János

A H5⁺ molekulaion és izotopológjai nagyfelbontású spektroszkópiájának kvantumkémiai vizsgálata

Témavezetők:

Prof. Dr. Császár Attila

Dr. Fábri Csaba tudományos munkatárs

egyetemi tanár

Molekulaszerkezet és Dinamika Laboratórium



Eötvös Loránd Tudományegyetem Természtettudományi Kar Kémiai Intézet Fizikai Kémiai Tanszék Budapest, 2013

Tartalom

Köszönetnyilvánítás	4
1. Előszó	5
1.1. Az elektronszerkezet számítás és a magmozgás számítás összehasonlítása	6
2. Irodalmi előzmények	11
2.1. A H _n ⁺ klaszterek jelentősége	11
2.3. A H ₅ ⁺ rendszer energetikája	12
2.3.1. Elektronszerkezet számítások és potenciális energia hiperfelületek	12
2.3.2. A stacionárius pontok jellemzése	15
2.4. A H _n ⁺ klaszterek spektroszkópiája	17
2.4.1. Kísérleti eredmények	17
2.4.2. Elméleti eredmények – magmozgás számítások	22
3. A saját eredmények bemutatása	29
3.1. Elektronszerkezet számítások	29
3.1.1. Harmonikus közelítés	29
3.1.2. Rezgési perturbáció elmélet	30
3.2. Variációs magmozgás számítások	31
3.2.1. Számítási részletek	31
3.2.2. Poliszférikus koordinátarendszer	33
3.2.3. Az Aguado-féle koordinátarendszer	39
3.2.4. Redukált dimenziós számítások az Aguado és mtsai által leírt koordinátákkal	40
3.2.4.1. A torziót leíró modellek	40
3.2.4.2. H2 nyújtási modellek	43
3.2.4.3. A protonugrást leíró modellek	44
3.2.5. Teljes dimenziós számolások és azok hétdimenziós közelítése	45
3.2.6. A Valdes és mtsai által javasolt koordinátarendszer	47
3.2.7. Redukált dimenziós számítások a Valdes és mtsai által leírt koordinátákkal	48

3.2.7.2. Két- és háromdimenziós számítások. 53 3.2.8. Teljes dimenziós számítások a Valdes-féle koordinátarendszerben. 56 3.2.9. Rezgési-forgási számítások a H5 ⁺ molekulaionra. 57 3.2.10. Rezgési és rezgési-forgási számítások a H5 ⁺ izotopológjaira. 62 Összefoglalás és kitekintés. 64 Hivatkozások. 66	3.2.7.1. Egydimenziós számítások	
 3.2.8. Teljes dimenziós számítások a Valdes-féle koordinátarendszerben	3.2.7.2. Két- és háromdimenziós számítások	
 3.2.9. Rezgési-forgási számítások a H5⁺ molekulaionra	3.2.8. Teljes dimenziós számítások a Valdes-féle koordinátarendszerben	56
3.2.10. Rezgési és rezgési-forgási számítások a H5 ⁺ izotopológjaira	3.2.9. Rezgési-forgási számítások a H5 ⁺ molekulaionra	57
Összefoglalás és kitekintés	3.2.10. Rezgési és rezgési-forgási számítások a H5 ⁺ izotopológjaira	
Hivatkozások	Összefoglalás és kitekintés	64
	Hivatkozások	

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőimnek, Prof. Dr. Császár Attilának és Dr. Fábri Csabának a téma ötletét, a tárgyalt módszerekkel való részletes megismertetést, a rengeteg szakértő segítséget, a kitartó támogatásukkal nyújtott motivációt és a szakdolgozatom alapos átnézését.

Szeretném megköszönni Rita Prosmiti-nek a hasznos diszkussziót a koordinátaválasztást és a PES-ek alkalmazását illetően.

Szeretném megköszönni szüleimnek, testvéremnek, barátnőmnek és barátaimnak a tanulmányaim során nyújtott támogatást és szeretetet, nélkülük ez a dolgozat nem készülhetett volna el.

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 azonosító számú "Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program" című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Szakdolgozati munkámat a Császár Attila által elnyert Országos Tudományos Kutatási Alapprogram (OTKA NK83583) is segítette.

1. Előszó

Napjainkban a számítási módszerek fejlődése, valamint a számítógépek kapacitásának rohamos növekedése egyre inkább lehetővé teszi, hogy a kísérleti méréseket elméleti számolásokkal támasszuk alá, elméleti számolásokkal egyes kísérletek eredményeit előre megjósoljuk vagy akár ki is váltsuk, illetve segítsük a kísérletek megtervezését. A kvantumkémia alkalmazásai során a számítógépes kapacitás növekedése nemcsak azt eredményezte, hogy egyre nagyobb rendszereket vagyunk képesek vizsgálni, hanem azt is, hogy a pontos elektronszerkezet számítások mellett variációs alapú, így elvben egzakt magmozgás számításokat is el tudunk végezni egyre növekvő méretű és/vagy komplexitású rendszerekre. A kvantumkémia eszköz-tárának fejlődése az elmúlt évtizedekben jelentős előrelépéseket eredményezett például a nagy-felbontású molekulaspektroszkópiában.¹

A kis molekulákra végzett nagyon pontos kvantumkémiai számítások nagy segítséget nyújtanak a világűr kutatásában, ahol az elméleti úton kapott nagy pontosságú színképek alapján lehet asszignálni a sok esetben nehezen értelmezhető mért színképeket. A világűr kémiájának megértésében kiemelkedő jelentőséggel bír az egzotikus H_n^+ klaszterek ($n \ge 2$) vizsgálata. Léteznek páros számú hidrogént tartalmazó H_{2k}^+ ionok (k = 2, 3, ...) is, de ezek kevésbé stabilak, így kevésbé fontosak. Igazán fontos szerepet a sokkal stabilabb H_{2n+1}^+ ionok (n = 1, 2, 3, ...) töltenek be. Ezen ionok közül is jelentőségben kiemelkedő stabilitással. Kutatócsoportunkban korábban már részletesen foglalkoztak a H_2^+ és a H_3^+ ²⁻⁵ ionok elméleti spektroszkópiájával, az én feladatom a H_5^+ és izotopológjai elméleti, nagyfelbontású spektroszkópiájának megalapozása volt.

A molekulákspektroszkópiai tárgyalás során a molekulák három típusát szokás megkülönböztetni, léteznek félmerev, flexibilis és "kvázi" molekulák. A félmerev molekulák (pl. CH4) egy jól definiált egyensúlyi szerkezettel rendelkeznek, elméleti tárgyalásuk során bizonyos korrekciókat figyelembe kell venni a harmonikus oszcillátor (HO) és a merev rotátor (RR) közelítésen túl, de rájuk ezek a modellek alapvetően jól működnek. A flexibilis molekulák (pl. NH3) akár több jól definiált egyensúlyi szerkezettel (vagy stacionárius ponttal) jellemezhetők, egyes atomjaik közepes amplitúdójú mozgásokat végeznek, a teljes rendszert vizsgálva a félmerev molekulákra kifejlesztett algoritmusokkal nehezen vizsgálhatók. A kvázimolekulák (pl. van der Waals komplexek) esetében a hagyományos, spektroszkópiai állandókon alapuló kép nem működik, sok atom is nagy amplitúdójú mozgást végez egymáshoz képest, ami variációs alapú magmozgás számítások elvégzését teszi szükségessé már alacsonyan gerjesztett állapotok esetén is. Szakdolgozati munkám során megállapítottam, hogy a H5⁺ molekulaion is a kvázimolekulák közé tartozik.

Szakdolgozati munkám célja a H_5^+ molekulaion és izotopológjai nagyfelbontású spektroszkópiájának kvantumkémiai módszerekkel történő vizsgálata volt. Ez a téma jelenleg a molekulaspektroszkópia egy nagy érdeklődést kiváltó területe, aktualitását alátámasztja, hogy ezen molekulákat az utóbbi mintegy 5 évben kezdték el különösen alaposan tanulmányozni, a legfontosabb elméleti számításokat pedig az elmúlt egy-két évben végezték, jópár releváns közlemény szakdolgozati munkám megkezdésekor még nem volt az irodalomban elérhető. Variációs alapú rezgési-forgási számításokat azonban eddig nem végeztek ezen molekulákra, csak a J = 0 tisztán rezgési állapotokat vizsgálták, ahol *J* a molekula forgását jellemző kvantumszám.

A H₅⁺ molekulaion és izotopológjai potenciális energiafelülete két minimummal és több közeli, kis relatív energiájú stacionárius ponttal rendelkezik. A molekulaionok első disszociációs energiája (H₅⁺ = H₃⁺ + H₂) is rendkívül kicsi. Ezen rendszerek vizsgálata komoly kihívást jelent már a forgó mozgás figyelembe vétele nélkül és redukált dimenziókban is. Célom a rezgési-forgási állapotok konvergens, teljes dimenziós leírása. A számítások eredményei direkt összehasonlíthatóak lennének a kísérleti mérésekkel, amennyiben azok rendelkezésünkre állnának. Munkámmal tehát szeretnék támpontot nyújtani azon kísérleti csoportoknak, akik a H₅⁺ és izotopológjai spektroszkópiájával foglalkoznak. Módszerfejlesztési munkámnak fontos szerepe lehet továbbá a CH₅⁺ molekulára végzett kísérletek⁶ értelmezésében is.

Mivel a H5⁺ molekulaion és izotopológjai magmozgásának a leírása jelentős kihívás, így a kvantumkémia és a molekulaspektroszkópia tradicionális technikái (pl. harmonikus közelítés, rezgési perturbációs elmélet, stb.) nem alkalmazhatók, ezért ehhez a kvantummechanika negyedik korszakának eszköztárát¹ kell igénybe venni.

Én a csoportunkban kifejlesztett GENIUSH programcsomagot^{7, 8} használtam fel vizsgálataimban. A program eddigi alkalmazásai között ez volt a leginkább kihívásokkal teli feladat, mely az algoritmus és a számítógépes implementáció határait feszegette.

1.1. Az elektronszerkezet számítás és a magmozgás számítás összehasonlítása

A kvantumkémia egyik legfőbb feladata a Schrödinger-egyenletek lehető legpontosabb megoldása. Sok esetben elegendő az időfüggetlen Schrödinger-egyenletet megoldani, de bizonyos esetben az időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldása elkerülhetetlen. A továbbiakban csak az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet megoldásáról fogok beszélni. Mivel a Schrödingeregyenlet csak nagyon kis, a kémiai kísérletek szempontjából elhanyagolható méretű rendszerekre oldható meg analitikusan, nagyobb részecskeszámú rendszerek esetén jelentős közelítésekkel kell élnünk a megoldás elősegítéséhez. Közelíthetjük a Hamilton-operátort és a hullámfüggvényt.

A kvantumkémia alapvető, meghatározó közelítése a Born–Oppenheimer (BO)⁹ közelítés, mely tulajdonképpen elválasztja a kvantumkémiát a kvantummechanikától. A BO közelítés megtétele után akár nagyon sok elektront tartalmazó rendszerekre is meg tudjuk oldani az elektronmozgásra vonatkozó Schrödinger-egyenlet. Ezen túlmenően a BO közelítés a magok és az elektronok mozgásának szétválasztásával meghatározza a kvantumkémia két fő területét, az *elektronszerkezet számítást* és a *magmozgás számítást*. Ezen két terület sok közös tulajdonsággal rendelkezik, de nagyon sok különbség is van közöttük. A BO közelítés definiálja a kvantumkémia egyik legfontosabb fogalmát, a potenciális energiafelületet (PES) is, mely a magkoordináták függvényében adja meg az adott rendszer teljes energiáját.

Az elektronszerkezet számítás a Schrödinger-egyenlet megoldásához egy univerzális, Descartes koordinátákban analitikusan felírható Hamilton-operátort alkalmaz. A kinetikus és a potenciális energia operátora is analitikusan ismert, egyszerű alakban írható fel. Az időfüggetlen, az elektronok mozgására vonatkozó Schrödinger-egyenlet megoldása során többnyire az elektron alapállapothoz tartozó, legkisebb sajátértéket határoztuk meg. Néha az első néhány gerjesztett elektronállapotot is szeretnénk tanulmányozni, de többet nagyon ritkán. A Hamilton-operátor (a Hartree–Fock módszernél a Fock operátor) mátrixreprezentációjának felépítéséhez többnyire standard báziskönyvtárakat használunk, amelyek szabványos, fix exponensű és fix pozíciójú (atomcentrált) Gauss típusú báziskészleteket tartalmaznak. A különböző megoldási módszerek alapvetően abban különböznek egymástól, hogy az elektronkorrelációt mennyire veszik figyelembe. Összességében megállapíthatjuk, hogy manapság az elektronikus Schrödinger-egyenlet megoldásához a vizsgálni kívánt rendszer méretétől és a rendszert alkotó atomok típusától függetlenül egyszerűen lehet általánosan használható (ún. "*black-box*") algoritmust megadni.

Az időfüggetlen, a magok mozgását leíró Schrödinger-egyenletnek a megoldására alkalmazott algoritmusok több tekintetben is speciálisak. A legfontosabb különbség a kvantumkémia két területe között az, hogy a magmozgás számítás során – az elektronszerkezet számítással ellentétben – a potenciális energia operátor nem ismert egzakt alakban, ezért azt a magmozgás számítások során a molekula PES-ével közelítik. A PES elektronszerkezet számítással történő meghatározása esetenként akár több százezer elektronikus energia számítást igényelhet, amit optimálisan már a magmozgás számítás előtt elvégeznek, mivel még a legmodernebb algoritmusokkal is rengeteg időt igényel. Léteznek olyan algoritmusok is, amelyek a magmozgás számítás során ("*on the fly*") számítják ki a PES adott pontját, de ez kevéssé tűnik célszerűnek.

A magmozgás számítások célja rezgési-forgási energiaszintek, hullámfüggvények és az ezekkel kapcsolatban lévő tulajdonságok számítása, de sok esetben hasznos a tisztán rezgési (J = 0) szintek számítása is. A variációs magmozgás számítás során – az elektronszerkezet számítással ellentétben – többnyire a Hamilton-operátor sok száz (akár néhány ezer) sajátállapotát szeretnénk meghatározni, hiszen ez szükséges a nagyfelbontású molekulaspektroszkópiai kísérletek értelmezéséhez, mert ebből tudjuk a spektrumot előállítani.

Az időfüggetlen, a magok mozgására vonatkozó Hamilton-operátor felírásához többféle utat választhatunk. Az első megközelítés a *"tailor-made*", analitikus kinetikus energia operátor alkalmazása, mellyel egyenlőre három, négy és ötatomos specieszek kezelhetők. Ez a megközelítés azonban csak háromatomos molekulákra épül általánosan definiálható hamilton-operátorra,¹⁰ ennél nagyobb rendszerekre (az általános poliszférikus koordinátákban történő felíráson kívül) minden különböző szerkezetű molekulára külön operátor levezetése szükséges.

A második, az előzőnél univerzálisabb, tradicionális megközelítés az Eckart-rendszerben ("*Eckart-frame*"), egyenesvonalú koordináták használatával (melyek lehetnek normálkoordináták is) felírt Eckart–Watson (EW)^{11, 12} Hamilton-operátor alkalmazása. Az EW operátort alkalmazó algoritmusok előnye univerzálisságuk, tehát egy egységes kóddal kezelhetők a különböző szerkezetű molekulák. Hátránya az egyenesvonalú koordináták és az Eckart-beágyazás használata, melyből következően csak félmerev, jól definiált minimummal rendelkező molekulák leírására alkalmazható, míg hajlékony, több minimummal rendelkező, komplex rendszerek leírására nem (vagy csak korlátozottan). Ez a megközelítés, az elektronszerkezet számításban alkalmazott kódokhoz hasonlóan félmerev molekulákra egy "*black-box*" algoritmus létrehozásának ígéretét vetíti elő, melyhez azonban még a PES például "*on the fly*" számolása szükséges.

A harmadik megközelítés tetszőlegesen választott testcentrált rögzítést (beágyazást) és görbevonalú belső koordinátákat alkalmaz. Ez az eddigi egyetlen olyan megközelítés, mely hajlékony, több minimummal rendelkező rendszerek, továbbá kvázimolekulák esetében is lehetőséget biztosít egy "*black-box*" algoritmus létrehozására. Ez a Hamilton-operátor választás

akkor lesz különösen előnyös, ha numerikusan reprezentáljuk mind a kinetikus, mind a potenciális energia operátorokat. Előnyös továbbá a diszkrét változójú reprezentációjú (DVR)¹³ használata, mert így a csak rezgési koordinátáktól függő operátorok diagonális alakban írhatók fel. Ezt a megközelítést alkalmazza a laboratóriumunkban kifejlesztett GENIUSH programcsomag^{7, 8} (general (GE) (ro)vibrational code with numerical (N), internal-coordinate (I), userspecified (US) Hamiltonians (H)), mellyel szakdolgozati munkám során a számításaimat végeztem.

A GENIUSH programcsomaggal lehetőségünk van tetszőleges belső koordinátákat használni, s akár több koordinátaválasztást is összehasonlítani egymással. Az adott belső koordináta választás mellett általunk kiválasztott koordináták a számítások során végig az egyensúlyi értéken történő tartásával ("befagyasztásával") vagy esetleges optimálásával redukált dimenziós modelleket hozhatunk létre. Ezen modellek használatával a teljes dimenziós számítások jelentősebb számítási igénye nélkül optimálhatjuk az egyes koordinátákon alkalmazott DVR bázisfüggvények típusát, számát és intervallumát, valamint a különböző választások esetén a kapott sajátértékek konvergenciáját. A redukált dimenzióban végzett számításokkal vizsgálhatjuk továbbá az egyes rezgési szabadsági fokok csatolódását. Felépíthetjük a teljes dimenziós modellt egy vagy néhány dimenzióból kiindulva az egyes koordináták lépésenként történő figyelembe vételével, miközben megvizsgáljuk, hogy az adott egy vagy néhány dimenziós modellben kapott sajátértékek hogyan változnak az aktív koordináták számának növelése során. Előfordulhat, hogy a rendszer méretéből kifolyólag nem, vagy csak nagyon hosszú idő alatt tudnánk teljes dimenziós számításokat végezni. Ez esetben egy helyesen megválasztott redukált dimenziós modellel sokkal rövidebb idő alatt kaphatunk választ az általunk felvetett kérdésekre.14

A GENIUSH programcsomagban lehetőség van az ún. általános alakú és Podolsky alakban felírt tisztán rezgési Hamilton-operátor használatára is. Én számításaim során utóbbit használtam, melynek alakja tisztán rezgési számítások esetén:

$$\hat{H}^{\vee} = \hat{T}^{\vee} + \hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{D} \sum_{l=1}^{D} \tilde{g}^{-1/4} \hat{p}_{k}^{\dagger} G_{kl} \tilde{g}^{1/2} \hat{p}_{l} \tilde{g}^{-1/4} + \hat{V}$$

ahol *D* az aktív dimenziók száma, p_k a kvázi-momentum, $\tilde{g} = \det(g)$, ahol g és G az elméleti molekulaspektoszkópiában általánosan alkalmazott jelölésmódot követi.

A GENIUSH programcsomaggal a rezgési bázis optimális megválasztása után rezgésiforgási számításokat is végezhetünk. A forgási bázis véges, minden *J*-re külön blokkban végezzük a számítást. A rezgési-forgási számítások során a kinetikus energia operátorban a tisztán rezgési tagon túl megjelenik egy tisztán forgási tag és a rezgési-forgási kölcsönhatás is. A rezgési-forgási Hamilton-operátor alakja tehát:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}^{\mathbf{v}} + \hat{T}^{\mathbf{r}} + \hat{T}^{\mathbf{rv}} + \hat{V}$$

ahol a kinetikus energia operátor egyes tagjai:

$$\hat{T}^{\mathbf{v}} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{D} \sum_{l=1}^{D} \tilde{g}^{-1/4} \hat{p}_{k}^{\dagger} G_{kl} \tilde{g}^{1/2} \hat{p}_{l} \tilde{g}^{-1/4}$$
$$\hat{T}^{\mathbf{r}} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3} G_{k+D,k+D} \hat{J}_{k}^{2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3} \sum_{l>k}^{3} G_{k+D,l+D} [\hat{J}_{k}, \hat{J}_{l}]_{+}$$
$$\hat{T}^{\mathbf{rv}} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3} \sum_{k=1}^{D} \left(\tilde{g}^{-1/4} \hat{p}_{k}^{\dagger} G_{k,l+D} \tilde{g}^{1/4} + \tilde{g}^{1/4} G_{k,l+D} \hat{p}_{k} \tilde{g}^{-1/4} \right) \hat{J}_{l}$$

 \hat{J}_k a \hat{J} operátor *k*-adik testcentrált komponense, a $[\hat{J}_k, \hat{J}_l]$ + pedig a \hat{J}_k és \hat{J}_l operátorok antikommutátora.

A GENIUSH programcsomag különlegessége, hogy a numerikusan, DVR griden reprezentált kinetikus és potenciális energia operátor diagonális alakja miatt a jelenlegi, a *g* mátrix és a potenciál memóriában való eltárolásán alapuló algoritmus miatt elegendő ezen operátorok mátrixelemeit az egyes gridpontokban egyszer, a számítás elején kiszámolni. Ezek tárolása a memóriában a rendszer növekedésével ugyan erősen erőforrás igényes, de rengeteg számítási idő takarítható meg ezzel a módszerrel, mely néhány atomos rendszerekre kis memóriahasználat mellett rendkívül előnyös.

A mátrixelemek számítása során olyan algoritmust alkalmazunk, mellyel a Hamiltonmátrix elemeinek pontatlanul történő számítása ellenére a mátrix sajátértékeit és sajátfüggvényeit paradox módon mégis pontosan megkapjuk.¹⁵ A Hamilton-mátrix diagonalizálását (sajátértékeinek és sajátvektorainak kiszámítását) Lánczos-féle iteratív diagonalizációs eljárással, párhuzamos processzor kihasználást lehetővé tevő algoritmussal végezzük.

2. Irodalmi előzmények

2.1. A H_n⁺ klaszterek jelentősége

A H_3^+ molekulaion, melynek egyensúlyi szerkezete egyenlő oldalú háromszög (D_{3h} pontcsoport szimmetria), az egyik legfontosabb stabil molekulaion az univerzumban. Ez az ion a hajtóereje a legtöbb, a csillagközi térben lejátszódó gázreakciónak, mivel aktiválási gát nélkül képes molekulákkal reakcióba lépni, azokat protonálni. Ezen reakciók eredményeként sokféle, a világűrben kísérletileg is megfigyelhető, komplex molekula keletkezik. A H_3^+ ion reakciója a H_2 molekulával különösen fontos, hiszen ez a leggyakoribb ütközési partnere.

Egyes H_n^+ molekulaionokat és ezek deuterált izotopológjait részletesen tanulmányozták kísérletileg és kvantumkémiai számítások segítségével is, hogy a kapott spektrumok alapján kimutathassák jelenlétüket és mennyiségüket a világűr különböző térrészeiben. A H_n^+ specieszek stabilitásának vizsgálata során folyamatos átmenetet tapasztalunk a jól kötött H_5^+ molekulától (aminek kötési energiája nagyjából 30 kJ mol⁻¹) a folyékony hidrogén párolgáshője felé (kb. 1 kJ mol⁻¹), azaz az erősen kötött molekulaionoktól (H_3^+) a van der Waals erők által összetartott klaszterek felé. A H_9^+ ion helyzete speciális a sorban, mert itt három H_2 egység kötődik a molekulaion H_3^+ magjához. A kutatási terület további különlegessége a különböző magspinállapotok szerepe a klaszterionok növekedésében és fragmentációjában. Mivel a H_n^+ molekulaionok képezik a protonált molekulaklaszterek legegyszerűbb esetét, így ezen rendszerekben a H_5^+ molekulától kezdődően a protonátvitel dinamikája is tanulmányozható. Ezek a H_n^+ klaszterek a gyengén kötött, heterogén ion-molekula aggregátumok legegyszerűbb, különösen érdekes példái, ezáltal alkalmasak a nukleáció dinamikájának sztratoszférikus és/vagy csillagközi körülmények között történő modellezéséhez és a folyadékokban történő szolvatációs mechanizmusok megértéséhez is.

A legkisebb H_n^+ ionok (n = 2, 3 és 4) és izotopológjaik különösen fontosak, mivel ezek ideális molekulák az elméleti módszerfejlesztések nyújtotta új lehetőségek tesztelésére is. A legkisebb ilyen ion, a három elemi részecskét tartalmazó H_2^+ a leggyakrabban alkalmazott tesztrendszer a legpontosabb elméleti módszerek, pl. a Born–Oppenheimer közelítést nem alkalmazó, ún. nem-adiabatikus kvantumkémia számára.¹⁶ A mindössze 5 részecskét tartalmazó H_3^+ még mindig elég kis molekulaion ahhoz, hogy elektronállapotait és a magok mozgását nagyon pontosan tanulmányozhassuk. Erre a rendszerre joggal várható el, hogy a kísérlet és az elmélet jó egyezését tapasztaljuk a forgási és a rezgési szintekre a disszociációs energia alatt és felett. Annak ellenére, hogy a páratlan atomszámú H_n^+ ionok jóval stabilabbak a páros számúaknál, a H_4^+ és a D_4^+ szerkezetét, rezgési színképét és magmozgásának dinamikáját szintén tanulmányozták korábban.¹⁷

2.3. A H₅⁺ rendszer energetikája

2.3.1. Elektronszerkezet számítások és potenciális energia hiperfelületek

A [H, H, H, H]⁺ rendszer alapállapotának megfelelő PES kiszámítására először 25 éve tettek kísérletet. Schaefer és mtsai¹⁸ a Hs⁺ rendszer alapállapotú PES-én 10 stacionárius pontot határozták meg több különböző *ab initio* (SCF, CISD és FCI) elméleti szinteken. Ezek a számítások egybehangzóan azt mutatták, hogy a molekulaion egyetlen, $C_{2\nu}$ pontcsoport szimmetriájú minimummal ($1C_{2\nu}$) rendelkezik (lásd 1. ábra). Három átmeneti állapot ($2D_{2d}$, $3C_{3\nu}$ és $4D_{2h}$) relatív energiája a minimumhoz képest 1 kcal mol⁻¹-nál kisebb. További hat stacionárius pont rendelkezik 8 kcal mol⁻¹-nál kisebb relatív energiával. A disszociációs energiát Schaefer és mtsai¹⁸ 5.5 kcal mol⁻¹-ra becsülték. Ezen kívül harmonikus rezgési frekvenciákat, dipólus momentumokat és IR intenzitásokat is számoltak erre a 10 stacionárius pontra különböző elméleti szinteken. Azt jósolták, hogy a kvantumkémikusok szemszögéből a rendszer kiválóan alkalmas lesz gyengén kötött rendszerek rezgési dinamikájának tanulmányozására. A Hs⁺ rendszer stacionárius pontjaira később többen is végeztek számításokat magasabb elméleti szinten (ezeket később ismertetem).

Prosmiti és mtsai¹⁹ tettek először kísérletet a H₅⁺ globális PES-ének analitikusan történő megadására a "diatom a molekulában" (*diatomics-in-molecule*, DIM) perturbációs megközelítéssel. A korábban megtalált tíz stacionárius pont létét ők is megerősítették QCISD(T)/ccpVQZ elméleti szinten, de azok relatív energiáit jelentősen alacsonyabbra becsülték. Ez főleg az $1C_{2\nu} - 2D_{2d}$, és a $3C_{3\nu} - 4D_{2h}$ szerkezetek közötti energiakülönbségek csökkenését jelenti, melyek a középső proton két minimum között történő mozgásának a gátjai a nem sík, illetve a sík szerkezetekben. Ez a PES csak a stacionárius pontok *ab initio* számításait használja, ezért nem elég pontos.



1. ábra A H_5^+ molekulaion alap elektronállapotának megfelelő potenciális energiafelület stacionárius pontjai.²⁰

Prosmiti és mtsai²¹ a H₅⁺ molekulaion és más hidrogén klaszterek (H_n⁺, ahol n = 5, 7, 9, 11) globális minimumait és stacionárius pontjait vizsgálták CCSD(T)/aug-cc-pVXZ (X = D, T és Q) szinten, majd az energiakülönbségek vizsgálatával végtelen bázisra (*complete basis set*, CBS) extrapolálták az eredményeket. Ezek a klaszterek egy H₃⁺ magból és a köré kötődő H₂ egységekből épülnek fel. A kötések megértéséhez tanulmányozták az elektronhéjak szerkezetét, kötésdisszociációs energiákat, entalpiákat és entrópiákat számoltak és összehasonlították őket az elérhető kísérleti eredményekkel.

Moyano és Collins²² 728 pontban MP2/6-311G(d,p) szinten számoltak PES-t, majd az adott pontokban CCSD(T) számításokkal javítottak a felületen (az energia mellett minden pontban első és második deriváltak számítását is elvégezték). A PES illesztését módosított Shepard interpoláció segítségével végezték. Klasszikus dinamikai számításokkal hatáskeresztmetszetet és sebességi együtthatókat számoltak a H₃⁺-nak a D₂-vel, illetve HD-vel történő reakciójára. Ez a PES a magok permutációjára invariáns.

Xie, Braams és Bowman²³ több mint 100.000 CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szintű energia kiszámításával készítettek a protonok kicserélődésére és a H_3^+ -ra, illetve H_2 -re való disszociáció tekintetében permutációra teljesen invariáns PES-t a H_5^+ molekulára. A korábban kapott tíz stacionárius pont létét megerősítették és azokat harmonikus rezgési analízis segítségével jelle-

mezték. Az illesztett PES 15.000 cm⁻¹-ig pontos, átlagos eltérése az elvégzett *ab initio* számításoktól 58 cm⁻¹ (maximális eltérése 165.3 cm⁻¹, minimális eltérése kevesebb, mint 1 cm⁻¹). Az erre a PES-re kapott $H_5^+ = H_3^+ + H_2$ disszociációs energia (D_e) 8.30 kcal mol⁻¹ (2903 cm⁻¹). A harmonikus zéruspont energiával (ZPVE) korrigált disszociációs energia, $D_0 = 5.57$ kcal mol⁻¹ (1948 cm⁻¹), nem mutat jó egyezést a kísérlettel (6.6 ± 0.3 kcal mol⁻¹ és 7.0 ± 0.1 kcal mol⁻¹ a két legpontosabb kísérleti érték^{24, 25}). A H_5^+ ZPVE értékének pontosabb számítása érdekében diffúziós Monte Carlo (DMC) számításokat is végeztek. A DMC-ből kapott zéruspont energia ezzel a PES-sel 7210 cm⁻¹, amiből $D_0 = 6.33$ kcal mol⁻¹-nak (2214 cm⁻¹) adódik, ami már megfelelő egyezést mutat a korábbi kísérleti eredményekkel.

Szórási számolások elvégzéséhez – különösen alacsony hőmérsékleten, asztrofizikai alkalmazások esetén – a hosszú távú kölcsönhatási tagok figyelembe vétele különösen fontos a PES tervezésekor, ezért Xie és mtsai²³ az ion-indukált dipól és a töltés-kvadrupól kölcsönhatást is hozzáadták az illesztett potenciálhoz a pontosabb leírás érdekében. A PES tesztelése céljából közelítő klasszikus dinamikai számításokat végeztek a H₄D⁺ unimolekuláris disszociációjára (H₃⁺ + HD = [H₄D]⁺ = H₂D⁺ + H₂), és eltérő elágazási arányt tapasztaltak annak függvényében, hogy kezdetben hova tették a deutérium atomot a molekulán belül. Ennek a PES-nek létezik egy némileg eltérő parametrizálása is, melyben néhány apró hibát kijavítottak.²⁶

Spanyol kutatók a közelmúltban körülbelül egy időben két új PES-t is kifejlesztettek. Barragan és mtsai²⁷ különböző sűrűségfunkcionálokkal (DFT) számított felületeket hasonlítottak össze a korábbi CCSD(T) eredményekkel és megállapították, hogy a csak hidrogén atomokra tervezett B3(H) hibrid funkcionál figyelemre méltó pontossággal visszaadja a H₅⁺ PESét. Az eredményeket a magasabb elméleti szintű CCSD(T) számításokkal²⁰ összehasonlítva azt is megállapították, hogy ez a legköltséghatékonyabb módszer a PES leírására és mind a tíz stacionárius állapot, mind a hosszútávú, aszimptotikus elektrosztatikus kölcsönhatások leírása alapvetően helyes.

Aguado és mtsai²⁰ (a szerzők az előző cikk szerzőivel megegyezők) egy teljes permutációs szimmetriájú, megbízható, teljes dimenziós PES-t fejlesztettek ki. A PES illesztése során továbbléptek a DIM modell alkalmazásán és a "triatom a molekulában" (triatomics-inmolecule, TRIM) modellt alkalmazták. Ehhez két "öt-test" tagot adtak, amit több, mint 110.000 CCSD(T)/cc-pVQZ szinten számított pontra illesztettek. A kapott PES pontos leírást ad az aszimptotikus régióban és leírja az ion-indukált dipólus és a töltés-kvadrupólus kölcsönhatást. Az illesztett PES átlagos hibája 0.079 kcal mol⁻¹ egészen 27 kcal mol⁻¹ relatív energia értékekig.

2.3.2. A stacionárius pontok jellemzése

A 2.3.1. alfejezetben említett hivatkozásokban egybehangzóan megállapították, hogy a $[H, H, H, H]^+$ rendszer 10 stacionárius ponttal rendelkezik az alap elektronállapotában (lásd 1. ábra és 1. táblázat). A globális minimum C_{2v} szimmetriájú ($1C_{2v}$), ahol a proton a két egymáshoz képest 90°-kal elcsavart H₂ egység között aszimmetrikusan helyezkedik el. A globális minimumban az öt atom így két jól elkülönülő részre bontható. Az első három atom által alkotott rész egy H₃⁺-szerű, míg a maradék két atom által alkotott rész egy H₂-szerű részletre osztja a molekulát.

A H₂ egységnek a tömegközéppontja körüli, a H₃⁺-szerű részletre merőleges "forgásával" létrejövő torziós elsőrendű átmeneti állapot ($3C_{2\nu}$) energiája 95 cm⁻¹, így megállapítható, hogy a H₂ egység majdnem szabadon tud forogni a molekulán belül.

Az $\mathbf{1}C_{2\nu}$ globális minimum aszimmetrikus jellege miatt a potenciál W alakú dupla potenciál, mely két ekvivalens minimummal rendelkezik. Ez azt jelenti, hogy a középső proton az ún. protonugrással ("*proton-hopping*") tud mozogni a két minimum között, mely mozgás során a molekulaion H₃⁺-szerű és a H₂-szerű részlete "felcserélődik". Ezen mozgáshoz tartozó átmeneti állapotok az $\mathbf{1}C_{2\nu}$ és a $\mathbf{3}C_{2\nu}$ szerkezethez kapcsolódóan a nem síkbeli ($\mathbf{2}D_{2d}$) és a síkbeli ($\mathbf{4}D_{2h}$) elrendeződésben is csak 64 cm⁻¹ és 182 cm⁻¹ relatív energiával rendelkeznek. Ezek közül az előbbi elsőrendű, míg az utóbbi már másodrendű átmeneti állapot.

Az $1C_{2\nu}$ és a $3C_{2\nu}$ szerkezethez képest a H₃⁺ egység síkban történő 60°-os elfordulásával jön létre az $5C_{2\nu}$ elsőrendű és a $7C_{2\nu}$ másodrendű átmeneti állapot, melyek relatív energiája az előzőeknél jóval magasabb, 1543 cm⁻¹ és 1672 cm⁻¹. A felcserélődési (*"scrambling*") mechanizmus tehát – mely a H₃⁺ molekulaion forgása a H₅⁺ egységen belül – kb. 1700 cm⁻¹-es gáttal rendelkezik, ami kb. 1200 cm⁻¹-gyel kevesebb, mint ami a disszociációhoz szükséges. Megállapítható, hogy a teljes felcserélődés gátolt, de lehetséges.

A $6C_{2\nu}$ és a $8C_{2\nu}$ szerkezetek az $1C_{2\nu}$ és az $5C_{2\nu}$ szerkezetből kiindulva a H₂ egységnek az $1C_{2\nu}$ - $3C_{2\nu}$ torzióra merőleges elforgatásával jönnek létre. Ezek relatív energiája magas, 2299 cm⁻¹ és 2663 cm⁻¹. Mindkét szerkezet másodfajú átmeneti állapot, azaz két imaginárius frekvenciával rendelkező stacionárius pont a PES-en.

A maradék két stacionárius pont, a 9 és 10 szimmetriája C_s és $C_{3\nu}$, relatív energiájuk 2171 cm⁻¹ és 2834 cm⁻¹. Mindkét esetben a H₂ egység a H₃⁺ egység síkja fölött helyezkedik el,

azzal párhuzamosan, illetve arra merőlegesen. Míg előbbi másodrendű átmeneti állapot, utóbbi már négy imaginárius sajátértékkel rendelkezik.

A $2D_{2d}$, $3C_{2v}$ és $4D_{2h}$ átmeneti állapotok alacsony energiái és a felcserélődési mechanizmus végbemenetelének lehetősége miatt a H₅⁺ egy rendkívül flexibilis kation, mely rendkívül nagy amplitúdójú mozgásokra képes már alacsony gerjesztések esetén is. Ezáltal a molekulaion megsérteni látszik a jól definiált egyensúllyal rendelkező molekulákról kialakult képet. Emiatt különösen fontos számunkra, hogy meghatározzuk a H₅⁺ molekulaion és deuterált izotopológjai szerkezetét és dinamikáját. Fontos annak vizsgálata is, hogy a deuterálás során kapott szerkezetek ekvivalensek-e, azaz mindegy-e, hogy hova kerül a deutérium, a molekulaion "szélére", avagy a "közepére".

	Relatív energia /		
	kcal ⁻¹	cm^{-1}	
$1C_{2\nu}$	0.00	0	
$2D_{2d}$	0.18	64	
$3C_{2\nu}$	0.27	95	
$4D_{2h}$	0.52	182	
$5C_{2v}$	4.41	1543	
$6C_{2\nu}$	6.57	2299	
$7C_{2\nu}$	4.78	1672	
$8C_{2\nu}$	7.62	2663	
9 <i>C</i> s	6.21	2171	
$10C_{3v}$	8.10	2834	

1. táblázat Az H₅⁺ alapállapotú PES-ének stacionárius pontjainak relatív energiái.²⁰

2.4. A H_n⁺ klaszterek spektroszkópiája

2.4.1. Kísérleti eredmények

A H₃⁺ molekulát 1911-ben fedezte fel J. J. Thompson, az elektron felfedezője,²⁸ egy hidrogén gázkisülési csőben végzett kísérlet során. A kisülésben keletkezett ionokat tömegspektrométerbe vezetve 1, 2 és 3 m/z értéknél is kapott csúcsot. A H⁺ és a H₂⁺ ionok mellett az m/z = 3 csúcsot a H₃⁺ molekulaionhoz rendelte.

A H₅⁺ molekulát több mint 50 évvel később, 1962-ben észlelte először Dawson és Tickner²⁹ az előzőhöz hasonló gázkisülési kísérletben. A korábban már észlelt 1, 2 és 3 m/zértékű ionok mellett 4-nél és 5-nél is kapott a H⁺ és a H₂⁺ ionokkal összemérhető csúcsot. Előbbit a H₂D⁺-nak, utóbbit pedig, mivel a D₂-vel megismételt kísérlet esetén a csúcs 10-nél jelent meg, H₅⁺-nak asszignálta.

Protonált hidrogén klaszterek (H_n^+ , ahol n = 5, 7 és 9) gázfázisú predisszociációs infravörös (IR) spektrumát Okumura, Yeh, és Lee³⁰ vette fel először 1985-ben. Tandem tömegspektrométerrel történő válogatás után hangolható lézerrel besugározták a csapdázott ionokat és a klaszterek fotodisszociációjával keletkezett fragmens ionokat válogatták és detektálták. A kapott alacsony felbontású spektrumban 3800 és 4200 cm⁻¹ közötti tartományban 3910, 3980 és 4020 cm⁻¹-nél azonosították a H₅⁺, a H₇⁺ és a H₉⁺ jeleit, valamint a H₅⁺ 3532 cm⁻¹-nél lévő jelét is azonosították.

A kísérlet folytatásaként³¹ H₃⁺·(H₂)_n (ahol n = 1 - 6) klaszterek spektrumaiban vizsgálták a H₂ nyújtási rezgését a 4000 cm⁻¹ körüli tartományban. A klaszterekben a monomer H₂ egységhez képest fellépő vöröseltolódás alátámasztotta azt a modellt, hogy a H₉⁺ molekulaion a H₃⁺ szolvatációs magból és a H₃⁺ mag köré a három csúcsához belső szolvatációs héjként koordinálódó három H₂ egységből épül fel. A korábbi méréshez képest még egy jelet azonosítottak a H₅⁺ molekulaion spektrumában 4230 cm⁻¹-nél. A H₉⁺-nál nagyobb klaszterekben H₉⁺-hoz közeli értéket kaptak a H₁₁⁺ (4028 cm⁻¹), a H₁₃⁺ (4035 cm⁻¹) és a H₁₅⁺ (4048 cm⁻¹) esetében a H₂ egység nyújtási frekvenciájára. A H₅⁺, a H₇⁺ és a H₉⁺ molekulákra végzett közepes felbontású mérésekkel megállapították, hogy a vizsgált rezgési átmeneteknek nincs rotációs szerkezete, amit vagy spektrális torlódással, vagy a klaszter gyors disszociációjával lehet magyarázni. A mért frekvenciák a H₇⁺ és a H₉⁺ molekulákra a H₅⁺-szal ellentétben jó egyezést mutattak a számolt *ab initio* értéketkel. 2002-ben Gerlich és mtsai³² alacsony hőmérsékletű, saját kezűleg kifejlesztett ioncsapdában 10 K-en előbb megmérték a

$$H_3^+ + HD = H_2D^+ + H_2$$

reakció sebességi együtthatóját, majd a fordított reakciót is tanulmányozták. Ez volt az első olyan mérés, amit ilyen alacsony hőmérsékleten végeztek, ugyanis csak néhány olyan technika van, mellyel a mérési tartomány ilyen alacsony hőmérsékletig kiterjeszthető. Megállapították, hogy a fenti reakció lényegesen lassabb, mint általában az exoterm molekula-ion reakciók, míg a fordított reakció (még tisztán *para*-H₂ használata esetén is) sokkal gyorsabb, mint azt előzetes termodinamikai meggondolások alapján feltételezték. Előbbi reakció lassúságát többnyire sztérikus és impulzusmomentumbeli megkötéseknek tulajdonítják, míg utóbbi gyorsaságát az *orto*-H₂-nek és az *orto*-H₂D⁺-nak a termikus eloszlás által jósoltnál nagyobb mennyiségének tulajdonították. A pontosabb megértés végett állapotszelektív (*"state-to-state"*) sebességi együtthatókat is mértek és számoltak. A kapott javított sebességi együtthatók következménye, hogy a csillagközi felhőkben kevesebb H₂D⁺ kell legyen jelen, mint azt korábban feltételezték. Ez azt eredményezi, hogy más deuterált specieszek, amik a H₂D⁺ molekulaion reakcióból keletkeznek, ugyancsak kisebb mennyiségben vannak jelen. Ez az elmélet nem egyezik a nagy frakcionáltságú csillagokról alkotott képpel, ahol kétszeresen deuterált molekulák (például NHD₂ és D₂CO) is kimutathatók.

Schlemmer és mtsai³³ a közelmúltban további állapotszelektív sebességi együtthatókat számoltak 5 és 50 K között a H_3^+ és a H_2 reakciójának minden lehetséges izotópváltozatára mikrokanonikus megközelítéssel, Langevin modell, tömeg-, energia-, impulzusmomentum- és magspinmegmaradási törvények felhasználásával. Az ütközés során mind az öt mag teljes felcserélődését feltételezték és ezen kívül alternatív módon további részleges dinamikai megkötésekkel éltek, az ergodikus hipotézis két határesetét (gyenge és erős ergodikus limit) alkalmazták. Az így kapott sebességi együttható készleteket összehasonlították a megfelelő kanonikus megközelítéssel és megállapították, hogy ez a mikrokanonikus modell más, könnyen kicserélődő rendszerekre is – mint például a $CH_3^+ + H_2$ reakciója – közvetlenül alkalmazható.

A sebességi együtthatókat – különös tekintettel a H_3^+ + HD deuterálási láncra – egy változtatható hőmérsékletű 22 pólusú ioncsapdában meg is mérték. A kapott kísérleti eredmények jó egyezést mutatnak a mikrokanonikus modellel számított eredményekkel, ezért ezek az elméleti jóslatok felhasználhatók asztrofizikai rendszerek modellezéséhez. A kísérletek hőmér-

sékletfüggése szintén megegyezett korábbi, magasabb hőmérsékletű eredményekkel, de a legalacsonyabb hőmérsékletű deuterálási reakció sebességi állandója az előzőekben említett, Gerlich és mtsai³² által mért eredményeknél nagyobb. Az elméleti és a kísérleti eredmények jó egyezése igazolja az öt mag teljes kicserélődése feltételezésének helyességét, különösen a D₂H⁺ és a HD alábbi reakciója esetén, magasabb hőmérsékleten azonban a felcserélődés csak részlegesen valósul meg a végbemenő kicserélődési reakciók miatt:

$$D_2H^+ + HD = D_3^+ + H_2$$

Duncan és mtsai²⁶ 2010-ben impulzus üzemű, kisülési szuperszonikus fúvóka (*pulsed discharge supersonic nozzle*) ionforrással előállították a H_5^+ és a D_5^+ molekulaiont, majd nagy felbontású, tömegszelektált fotodisszociációs spektroszkópiával felvették a molekulák IR spektrumát a 2000 – 4500 cm⁻¹ régióban. A gyors predisszociáció miatt a detektált rezgési sávok mindkét izotopológra kiszélesednek. Az elméleti spektrumot, aminek kiszámításához a korábban már ismertetett Bowman féle *ab initio* PES-t²³ és egy új, B3LYP/aug-cc-pVTZ szinten számolt dipólusmomentum felületet használtak, fix-csomópontú diffúziós Monte Carlo (*fixed-node diffusion Monte Carlo*) módszerrel és a Multimode programcsomag³⁴ reakcióút (*"reaction-path*") verziójával számolták. Zéruspont-energiára DMC-vel 7210 cm⁻¹-et (5152 cm⁻¹), Multimode-dal 7244 cm⁻¹-et (5174 cm⁻¹), míg a protonugrás frekvenciára DMC-vel 334 cm⁻¹-et (222 cm⁻¹), Multimode-dal 382 cm⁻¹-et (257 cm⁻¹) kaptak a Hs⁺ (Ds⁺) molekulára.

A H₅⁺ kísérleti, tisztán rezgési spektruma négy jelet tartalmaz 2603, 3520, 3904 és 4232 cm⁻¹-nél (2. ábra), amiből az utolsó három megfelelő egyezést mutat korábbi elméleti eredményekkel,³¹ bár asszignációjuk teljesen eltérő. A D₅⁺ kísérleti, tisztán rezgési spektruma, amit korábban még nem vizsgáltak, három jelet tartalmaz 2546, 2815 és 3044 cm⁻¹-nél (2. ábra). Már a legalacsonyabb energiájú sávok is rezonancia állapotoknak felelnek meg, mivel az első disszociációs határérték fölött helyezkednek el. A számított közelítő spektrumok megfelelő egyezést mutatnak a kísérlettel, a 3520 cm⁻¹-es H₅⁺ jel 3560 cm⁻¹-nél, a 2546 cm⁻¹-es D₅⁺ jel 2572 cm⁻¹-nél jelenik meg az elméleti spektrumban. Az elméleti számítások alapján a H₅⁺ három magasabb energiájú kísérleti jele a D₅⁺ megfelelő kísérleti jeleinek feleltethető meg, amit a csúcsok vörös eltolódása igazol.



2. ábra A H₅⁺ (bal) és a D₅⁺ (jobb) elméleti (fent) és kísérleti (lent) IR spektruma. Egyes csúcsokat többféleképpen is, míg másokat egyáltalán nem asszignáltak. A nyilak a disszociációs határt jelentik.²⁶ A folyóirat engedélyével közölve (T. C. Cheng, B. Bandyopadyay, Y. M. Wang, S. Carter, B. J. Braams, J. M. Bowman and M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (4), 758-762 (2010)). Copyright (2013) American Chemical Society.

2012-ben a H₅⁺-ra és a D₅⁺-ra a méréseket kiterjesztették a közép- és távoli-IR tartományba is,³⁵ ahol a protonugrást és annak a többi alacsonyfrekvenciás rezgéssel való kombinációját remélték megfigyelni. A tömegszelektált ionokat a szuperszonikus molekulasugárban többfotonos disszociációs spektroszkópiával tanulmányozták a FELIX szabad elektron lézer segítségével (lásd 3. ábra). A 379 cm⁻¹-es átmenetet a protonugrás alaprezgéshez rendelték, majd a többi rezgést a 300 – 2200 cm⁻¹-es régióban ennek a rezgésnek más hajlítási és torziós rezgésekkel vett kombinációs rezgéseiként asszignálták, majd a korábban már említett DMC és Multimode számításokkal igazolták az eredményeket. A H₅⁺ spektrum egészét vizsgálva megállapították, hogy a protonugrás dominálja a spektrumot (nagyon nagy az oszcillátorerőssége), de a torziós rezgések leírásában. A protonugrás – nagy intenzitása miatt – a H₅⁺ molekulaion észlelésének a kulcsa lehet csillagközi körülmények között.



3. ábra A $H_5^+ \rightarrow H_3^+ + H_2$ (fent) és a $D_5^+ \rightarrow D_3^+ + D_2$ (lent) reakció kísérleti IR-MPD (fekete) és a jósolt elméleti (piros) spektruma az a 300–2200 cm⁻¹ és az 500–2100 cm⁻¹ tartományban.³⁵ Az elméleti intenzitásokat egyfotonos IR abszorpcióból számolták, míg a kísérleti spektrum többfoton-abszorpcióból származik, aminek a mértéke változik az egész spektrumtartományon keresztül. A folyóirat engedélyével közölve (T. C. Cheng, L. Jiang, K. R. Asmis, Y. M. Wang, J. M. Bowman, A. M. Ricks and M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (21), 3160-3166 (2012)). Copyright (2013) American Chemical Society.

$$\begin{split} \hat{H}_3^+ + H_2 &\rightarrow \hat{H}_3^+ + H_2, \\ \hat{H}_3^+ + H_2 &\rightarrow H_2 \hat{H}^+ + \hat{H}_2, \\ \hat{H}_3^+ + H_2 &\rightarrow H \hat{H}_2^+ + H \hat{H}. \end{split}$$

4. ábra A H₃⁺ + H₂ reakció lehetséges kimenetelei.³⁶

A H₃⁺ + H₂ reakció magspin függőségét Crabtree és mtsai vizsgálták több különböző kinetikai modell³⁷ segítségével és kísérleti mérésekkel.³⁶ A reakció három lehetséges kimenetele az azonosság (*"identity*"), a protonugrás és a hidrogének kicserélődése (4. ábra), melyek statisztikai súlyainak aránya 1:3:6.

Az egyik modell tisztán magspinstatisztikán alapul és olyan hőmérsékletek esetén megfelelő, melyek elég magasak ahhoz, hogy nagy számú H₃⁺ kerüljön forgásilag gerjesztett állapotba. A másik modell mikrokanonikus közelítéssel számított sebességi együtthatókon alapul és alacsony hőmérsékletű plazmák leírására megfelelő. Ezek a modellek elméleti keretet nyújtanak a laboratóriumi mérések eredményeinek a megértéséhez. A modellek felhasználásával megállapították, hogy a H₃⁺ + H₂ reakciót nagyban befolyásolják a magspin kiválasztási szabályok, amik a kicserélődési szimmetria következményei. A H₃⁺ + H₂ reakciót kísérletileg egy üregkatódos plazma cellában vizsgálták és léptető IR abszorpciós spektroszkópia segítségével követték az *orto-* és *para*-H₃⁺ plazma néhány alacsony energiájú rezgési szintjének populációját különböző *para*-H₂ dúsítás mellett. A protonugrás (k^H) és a hidrogén kicserélődés (k^E) aránya ($\alpha \equiv k^H/k^E$) megállapítása céljából magas (350 K) és alacsony hőmérsékletű, folyékony nitrogénnel hűtött (135 K) plazmákban (ilyen alacsony hőmérséklet csökkentésével. Az eredményeket a kísérlettel összehasonlítva hasonló tendenciát figyeltek meg.

2.4.2. Elméleti eredmények – magmozgás számítások

Špirko és mtsai³⁸ 1997-ben végeztek először rezgési dinamika számításokat a H₅⁺ komplexre és izotopomerjeire egy olyan Hamilton-operátor modellt használva, ami a molekulaion belső forgó mozgásaihoz végtelenül nagy gátakat rendel a potenciális energiafelületen a propeller szerű forgás kivételével, ami gyakorlatilag szabadon végbemehet (feltételezték, hogy a torzió nem csatolódik a többi rezgéssel, ezért ezen rezgés leírását kihagyták a tárgyalásból). Az adiabatikus közelítésen belül a teljes, kilenc dimenziós problémát szétcsatolták két kisebb dimenziós részproblémára, amit numerikusan oldottak meg. A számolások során egy új potenciális energia függvényt használtak, ami a degenerált nyújtási mozgások és a többi hajlítás közötti kölcsönhatásokat megfelelően írja le. A kapott eredmények a kísérlettel jó egyezést mutatnak még az alacsony frekvenciás módusokra is a fontos kölcsönhatások megfelelő leírásának következtében. A deuterált izotopomerekre kapott eredmények hasonlóan pontosak. A kapott zéruspont-energiákból az egyes izotopomerek kötési energiái kvalitatíve meghatározhatók.

Acioli és mtsai³⁹ 2008-ban DMC szimulációt végeztek (súlyozott mintavételezéssel és anélkül) a H₅⁺ és izotopológjai zéruspont tulajdonságainak meghatározására a Xie és mtsai által fejlesztett PES felhasználásával.²³ A PES globális minimumának $C_{2\nu}$ szimmetriája ellenére a DMC számolások D_{2d} zéruspont-átlagolt szerkezetet jósolnak a H₅⁺ molekulára, ahol a középső H atom azonos távolságra helyezkedik el a két, egymáshoz képest 90°-kal elforgatott H₂ egység között. A deuterált formákra jósolt zéruspont-átlagolt szerkezetekben középen preferáltan H helyezkedik el, míg a deutériumok aszimmetrikus elrendeződése esetén az a preferált, ha a H₃⁺ egységben helyezkedik el több deutérium atom. Ezen megfigyeléseknek a H₂ + H₃⁺ és izotopológjaik szóródásában lehet szerepe alacsony hőmérsékleten, különösen a csillagközi térben.

A közelmúltban a H₅⁺ és izotopológjai szerkezeti, spektroszkópiai és kinetikai vizsgálatai kapcsán felgyorsultak az események, és 2011 óta számos cikk jelent meg ebben a témában. Ez többek között a két nagypontosságú, globális PES^{20, 23} kifejlesztésének köszönhető, melyek felhasználásával pontos magmozgás számítások végezhetők.

McGuire és mtsai⁴⁰ 2011-ben zéruspontátlagolt szerkezeteket, forgási állandókat, dipólus momentumokat és forgási spektrumokat számoltak a H₅⁺ molekulára és izotopológjaira az eddigi legpontosabb elméleti modellel. Míg a nagypontosságú *ab initio* számítások $C_{2\nu}$ egyensúlyi geometriát és számottevő állandó egyensúlyi dipólusmomentumot jósolnak a H₅⁺, a HD₄⁺ és a D₅⁺ izotopológokra, addig az elvégzett DMC számítások alapján ezen molekulák D_{2d} zéruspont-átlagolt szerkezettel és ennek megfelelően nulla állandó dipólusmomentummal rendelkeznek. Ez a drámai eltérés a konvencionálisan kialakult molekulaion szerkezet képtől a kationok extrém hajlékonyságával magyarázható, megerősítve az ion kvázimolekula jellegét. A H₂D₃⁺, a H₃D₂⁺ és a H₄D⁺ izotopológokra nem-nulla állandó dipólusmomentumot jósolnak a rezgési alapállapotban, és 3 THz-ig közlik ezen három izotopológ forgási színképét. Mivel a belső mozgás gátja kb. 160 cm⁻¹, a tisztán forgási vonalak multipletekké hasadnak fel az egyes belső rotor állapotoknak megfelelően. A kapott eredmények elősegíthetik a H₂D₃⁺, a H₃D₂⁺ és a H₄D⁺ molekulák észlelését a laboratóriumban és a világűrben. Az elméleti számítások alapján megállapították továbbá, hogy a deuterált izotopológokra mindig a legszimmetrikusabb a legminimálisabb energiájú szerkezet, ahol középen mindig H helyezkedik el.

de Tudela és mtsai⁴¹ klasszikus és útintegrál (*"path-integral"*) Monte Carlo (CMC és PIMC) számításokat végeztek a H₅⁺ molekulaion termikus egyensúlyi szerkezetét befolyásoló kvantummechanikai effektusok tanulmányozására. A kölcsönhatási energiákat a hidrogén atomokra tervezett B3(H) hibrid funkcionállal számolták és a korábban megismert négy legalacsonyabb energiájú stacionárius pont létezését megerősítették. A kilenc dimenziós, konvergens PIMC számítások alapján megállapították, hogy a molekulaion zéruspont energiája 7205 cm⁻¹ (20.60 kcal mol⁻¹), 10 K-en a protonugrás szabadon végbemehet, valamint a H₂ egységek majdnem szabadon foroghatnak a molekulaion *C*² tengelye körül. Ezek alapján megállapították, hogy a H₅⁺ termikus egyensúlyi állapota a PES ezen négy legalacsonyabb energiájú stacionárius pontjához ($1C_{2\nu}$, $2D_{2d}$, $3C_{2\nu}$ és $4D_{2h}$) tartozik, és a korábbi állításokkal³⁹ ellentétben nincs *D*_{2d} szimmetriája.

Barragan és mtsai⁴² az előbbi munka folytatásaként (a cikk szerzői az előző cikkel megegyezők) a H_5^+ molekulára végeztek olyan CMC és PIMC számításokat, melyek harmonikus normálmód analízisre támaszkodnak és a nagy anharmonicitású rendszerek termokémiai és alapállapoti tulajdonságainak számítására hatékonyak. Vizsgálataikat kiterjesztették a D_5^+ molekulára is szerkezete anharmonikus kvantumeffektusok miatti hajlékony természetének tanulmányozása céljából. A számolásaik során korábban alkalmazott B3(H) hibrid funkcionál használata mellett az Xie és mtsai által kifejlesztett PES-t is használták. Megállapították, hogy mind a H_5^+ , mind a D_5^+ molekulaion leírható, mint egy megosztott proton két majdnem szabadon forgó H_2/D_2 molekula között. A két módszerrel kapott eredmények nagyfokú egyezése alapján megállapították, hogy az alkalmazott B3(H) hibrid funkcionál "*on the fly*" módszerrel jó alternatívát nyújthat olyan H_n^+ molekulák tanulmányozására, ahol analitikus PES nem elérhető az irodalomban.

Sanz-Sanz és mtsai⁴³ a H_5^+ IR spektrumának tanulmányozásához a protonugrást vizsgálták egy relaxált kétdimenziós, kollineáris, adiabatikus modell segítségével, mely magába foglalta a hőmérséklet hatását is. A rezgési alapállapottal együtt az elektromos dipólus átmenetekben részt vevő, disszociáció alatti, rezgésileg gerjesztett állapotokat is jellemezték. A spektrumot a korábbiaktól eltérően nem a H_3^+ és a H_2 egységek különálló rezgéseivel, hanem a proton-megosztási (*"shared-proton"*, SP) modell segítségével magyarázták. Bár a H_5^+ IR spektrumának egyes elemei alacsony hőmérsékleten globális vöröseltolódással magyarázhatók, a szobahőmérsékletű szimulációk sokkal jobban visszaadják a kísérleti eredményeket. A modell a D_5^+ IR spektrumának leírására a deutérium kétszeres tömege miatt kevésbé megfelelő, 300 K hőmérsékleten csak részleges egyezés figyelhető meg a kísérlettel. Jelen modell alapján ezen két speciesztre – hőmérséklettől függetlenül – néhány olyan intenzív, magasabb frekvenciájú sáv jelenléte jósolható, amiket korábban már meg is mértek.²⁶

Valdes és mtsai⁴⁴ 2012-ben először végeztek konvergens, teljes dimenziós kvantumdinamikai számolásokat a H₅⁺ molekulára a Xie és mtsai²³ által kifejlesztett analitikus PES felhasználásával, sok-konfigurációs időfüggő Hartree (*"multi configuration time-dependent Hartree*", MCTDH) módszer segítségével. A kinetikus energia operátort egzaktul vezették le belső koordinátákban, míg a potenciális energia operátort az öt módusú rendszerre alkalmazott, harmadrendű tagokat figyelembe vevő *n*-módus (*"n*-mode") reprezentáció használatával írták le. A rezgési alapállapotot és néhány alacsony frekvenciájú rezgésileg gerjesztett állapotot vizsgáltak. A zéruspont energiára a korábbi DMC számolásokkal megegyező, 7210 cm⁻¹-es értéket kaptak és kb. 1000 cm⁻¹-ig az első 19 rezgésileg gerjesztett állapotot is kiszámolták (lásd a 4. összefoglaló táblázatot az eddigi irodalmi eredményekről).

Aguado és mtsai⁴⁵ a H₅⁺ molekulaion kötött állapotait és predisszociációs spektrumát tanulmányozták az Aguado-féle globális, analitikus PES²⁰ felhasználásával. Ehhez 100.000 pontban CCSD(T) elméleti szinten dipólusmomentumot számoltak, majd DIM/TRIM módszerrel kilencdimenziós analitikus függvényt illesztettek. A H₅⁺ molekulaion kötött állapotait iteratív Lánczos módszerrel számolták kettőtől hét dimenzióig terjedő, redukált modellekben, a 7Dban kapott ZPVE (7167 cm⁻¹) és D_0 (2415 cm⁻¹) értékek jó egyezést mutatnak a korábbi elméleti és kísérleti eredményekkel. A H₃⁺ + H₂ disszociációs reakció leírására a korábbi kötött állapotok közötti átmenet ("*bound-bound transition*") modellel ellentétben hullámcsomag számítást alkalmaztak. A számolásokat két- és háromdimenziós redukált SP modell segítségével végezték, mely szerint az elektromos dipólus változásáért főként a protontranszfer, azaz a "középső" atom mozgása felel, melynek mozgását három (nem Jacobi típusú) koordinátával (*R*₁, *R*₂, *γ*, lásd 7. ábra) írták le. Mivel az elektromos dipólus a többi szabadsági foktól csak kevéssé függ, azok nem gerjesztődnek az abszorpció során. Ezek a modellek a kísérletekhez képest csak közelítőek, de félkvantitatív asszignációra jól használhatóak, a spektrum fizikailag megfelelő értelmezését adják. A 3D modellel szimulált spektrum fő csúcsai megfelelő egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel.

Valdes és mtsai⁴⁶ a H_5^+ és a D_5^+ IR predisszociációs spektrumát szimulálták a spektrumok PES függőségének vizsgálata érdekében a protonugrás leírására korábban megalkotott, kétdimenziós, kollineáris, adiabatikus SP modell segítségével. A két PES (a DFT/B3(H) PES²⁷ és a TRIM/CCSD(T) illesztett PES²⁰) összehasonlításából megállapították, hogy mindkettővel nagyon hasonló spektrum kapható a H_5^+ és a D_5^+ klaszterekre, melyek főbb jellemzői (a csúcsok helye, intenzitása és vonalszélessége) kvantitatívan összehasonlíthatóak. A csúcsok a DFT PES esetén kb. 150 cm⁻¹-gyel el vannak tolódva a magasabb frekvenciák felé, ami ezen PES magasabb disszociációs energiájának tulajdonítható. A két PES-sel 300 K-en kapott spektrum jó egyezést mutat a kísérlettel 3000 és 6000 cm⁻¹ között. A D5⁺ klaszter esetén a H5⁺-nál sokkal zsúfoltabb a spektrum, ami megkérdőjelezi az SP modell használhatóságát a D5⁺ esetén.

Valdes és mtsai⁴⁷ a H₅⁺ molekulára és minden izotopológjára teljes dimenziós (9D) rezgési dinamika számítást végeztek MCTDH módszerrel a Xie-féle²³ és az Aguado-féle²⁰ globális, analitikus PES-ek felhasználásával. A potenciális energia operátort az előző cikkükkel ellentétben⁴⁴ a négy kombinált módusú rendszerre alkalmazott *n*-mode reprezentáció használatával építették fel, mely számításilag tömör és kezelhető reprezentációt alkot. Az alkalmazott *n*mode reprezentáció pontosságának analízisét harmadrendű tagokig végezték el.

A zéruspont energiát minden izotopológra továbbfejlesztett relaxációs számításokkal határozták meg és a korábbi DMC eredményekkel néhány cm⁻¹-en belül megegyező értékeket kaptak (7203 cm⁻¹ a H₅⁺ molekulára, lásd 2. és 3. táblázat). Megállapították, hogy a ZPVE a deutérium atomok számának növekedésével csökken, melyek preferáltan a H₅⁺ (azon belül is a H₃⁺ egység) külső pozícióiban foglalnak helyet. A H₅⁺ és a D₅⁺ molekulára végzett számításokból a belső hidrogén forgáshoz, a protonugráshoz, a szimmetrikus és az antiszimmetrikus hajlításhoz, valamint ezek kombinációjához tartozó első húsz rezgésileg gerjesztett állapotot számították ki kb. 1000 cm⁻¹-ig (lásd 4. táblázat). A torziós felhasadás és a protonugrás energi-áját rögzített csomópontú (,*fixed-node*") DMC számításokkal összehasonlítva jó egyezést tapasztaltak. A rezgési állapotok frekvenciája a deutérium szubsztitúció hatására lényegesen lecsökken. Megállapították, hogy ezek a rendszerek nagymértékben delokalizáltak, a két ekvivalens minimum egymásba alakulása forgással és belső proton vándorlással már alacsony hőmérsékleten is megtörténik. Az alkalmazott PES-ek nagyon hasonló eredményeket adnak a két izotopológra (lásd 4. táblázat).

2. táblázat A H_5^+ -ra és a D_5^+ -ra számolt irodalmi zéruspont energiák összehasonlítása. Az értékek cm⁻¹-ben vannak megadva. Az alábbi számítások többségét Xie és mtsai által kifejlesztett PES-sel, a *-gal jelölt számításokat az Aguado és mtsai által kifejlesztett PES-sel végezték.

	Módszer	H_{5}^{+}	$D5^+$
Xie és mtsai ²³	DMC	7210 ± 11	-
Acioli és mtsai ³⁹	DMC/IS	7208 ± 4	5151 ± 1
	DMC/NIS	7213 ± 9	5154 ± 7
Cheng és mtsai ²⁶	DMC	7210	5152
	MM-RPH	7244	5174
Tudela és mtsai ⁴¹	PIMC	7205 ± 50	5306 ± 94
Barragan és mtsai ⁴²	PIMC	7154 ± 88	5082 ± 77
Valdes és mtsai ⁴⁴	MCTDH	7210.3	-
Valdes és mtsai ⁴⁶	MCDTH	7202.6	5151.0
Valdes és mtsai ⁴⁶ *	MCDTH	7237.5	5177.9
Lin és mtsai ⁴⁸	DMC	7205 ± 5	5149 ± 5
Song és mtsai ⁴⁹	VAR	7214.6	5152.3
Lin és mtsai ⁵⁰	DMC	7205.2 ± 1.1	5149.0 ± 0.5
Lin és mtsai ⁵⁰ *	DMC	7234.1 ± 0.6	5171.7 ± 0.9

A IS a súlyozott mintavételezéssel, az NIS az anélkül elvégzett DMC számolásra utal.

Lin és mtsai⁴⁸ a H₅⁺ molekulára DMC számításokat végeztek, a zérusponti rezgés mellett néhány alaprezgést határoztak meg. A számolások alapján egy alternatív asszignációt adtak a legfrissebb kísérleti színképre.³⁵

Song és mtsai⁴⁹ 2013-ban a H₅⁺ molekulaion rezgési szintjeire teljes dimenziós (9D) kvantumkémiai számítást végeztek a Xie-féle²³ globális, analitikus PES felhasználásával. A H₅⁺, a H₄D⁺, a D₄H⁺ és a D₅⁺ molekulákra zéruspont energiát számoltak és ezeket összehasonlítva a korábbi DMC és MCTDH eredményekkel jó egyezést tapasztaltak (a H₅⁺-ra 7214 cm⁻¹, lásd 2. és 3. táblázat). A H₅⁺ molekulaion első tíz rezgésileg gerjesztett állapotát kiszámolták kb. 800 cm⁻¹-ig és a H₂ – H₃⁺ nyújtáshoz, a protonugráshoz, a torziós rezgéshez, valamint ezek kombinációjához asszignálták ezen szinteket. Az első négy módusra, a szimmetrikus és antiszimmetrikus torziós rezgésre, a protonugrásra és a torziók felhangjaira rendre 87 cm⁻¹, 139 cm⁻¹, 354 cm⁻¹, 444 cm⁻¹ és 447 cm⁻¹-et kaptak, melyek jó egyezést mutatnak a korábbi DMC és MCDTH eredményekkel.

Lin és mtsai⁵⁰ a H_5^+ molekulára és deuterált izotopológjaira DMC számításokat végeztek, melyekben összehasonlították a két rendelkezésre álló potenciális energiafelületet, valamint néhány rezgésileg gerjesztett állapotot is kiszámoltak. A kapott ZPVE 20 – 30 cm⁻¹-gyel különbözik a két PES esetén.

3. táblázat A H_5^+ izotopológjaira (H_4D^+ , $H_3D_2^+$, $H_2D_3^+$ és HD_4^+) számolt zéruspont energiák összehasonlítása. Az értékek cm⁻¹-ben kerültek megadásra. Az alábbi számítások többségét Xie és mtsai, a *-gal jelölt számítást az Aguado és mtsai által kifejlesztett PES-sel végezték.

		DMC/IS ³⁹	DMC/NIS ³⁹	MCDTH ⁴⁶	Lin et. al. ²⁵⁰	Lin et. al. ⁵⁰ *
H_4D^+	$[DH-H-H_2]^+$	6816 ± 2	6816 ± 7	6811.4	6812.0 ± 1.3	6840.2 ± 0.8
	$[H_2-D-H_2]^+$	6860 ± 1	6868 ± 11	6854.1	6857.9 ± 0.7	6887.9 ± 1.1
$H_3D_2^+$	$[D_2-H-H_2]^+$	6374 ± 1	6372 ± 5	6369.2	6371.1 ± 1.0	6396.4 ± 0.8
	$[DH-H-DH]^+$	6420 ± 3	6422 ± 8	6421.8	6418.6 ± 1.0	6445.0 ± 0.7
	$[DH-D-H_2]^+$	6457 ± 1	6455 ± 5	6449.9	6452.6 ± 0.6	6480.7 ± 1.0
$H_2D_3^+$	$[D_2-H-DH]^+$	5980 ± 1	5979 ± 6	5979.0	5976.3 ± 0.8	6001.1 ± 0.4
	$[D_2 - D - H_2]^+$	6000 ± 4	5998 ± 8	5992.0	5995.3 ± 1.1	6022.4 ± 1.1
	$[DH-D-DH]^+$	6055 ± 1	6055 ± 7	6051.6	6051.1 ± 0.4	6079.1 ± 0.2
HD_4^+	$[D_2 - H - D_2]^+$	5533 ± 2	5535 ± 7	5535.6	5533.0 ± 0.9	5555.5 ± 0.7
	$[D_2-D-DH]^+$	5603 ± 7	5602 ± 8	5598.5	5598.6 ± 0.8	5624.1 ± 0.4

Song és mtsai a H_4D^+ és HD_4^+ molekulákra szimmetrikus elrendezés mellett (ahol a D és a H középen található) 6868.8 cm⁻¹-et és 5536.4 cm⁻¹-et számítottak.

4. táblázat A H₅⁺ molekulaionra számolt rezgési energiaszintek összehasonlítása. Az értékek cm⁻¹-ben kerültek megadásra. Az MCTDH/1 és MCTDH/2 számítások a kinetikus energia operátorban különböznek, míg a MCTDH/2a és a MCTDH/2b számítások között a számítások során használt PES a különbség, előbbi esetben az Aguado és mtsai,²⁰ míg utóbbi esetben a Xie és mtsai²³ által kifejlesztett PES-t használták.

п	Asszignáció	MCTDH/144	MCTDH/2a ⁴⁶	MCTDH/2b46	Song ⁴⁹
ZPVE		7210.3	7237.5	7202.6	7214.6
1	$v_{\alpha}=1$ (páros)	96.3	90.9	92.6	87.3
2	v _α =1 (páratlan)	135.7	136.2	133.3	138.7
3	$v_z=1$	358.7	353.5	365.4	354.4
4	v _α =2 (páros)	452.9	449.4	447.1	444.0
5	v _α =2 (páratlan)	453.6	452.1	452.3	446.8
6	$v_z, v_\alpha = 1$ (páros)	464.4	449.7	462.8	447.3
7	$v_z, v_\alpha = 1$ (páratlan)	495.1	486.7	495.9	486.3
8	$v_z, v_R=1$	673.6	695.7	679.5	642.6
9	$v_z, v_R, v_\alpha = 1$ (páros)	784.3	792.2	779.5	736.9
10	$v_z, v_R, v_\alpha = 1$ (páratlan)	809.4	830.0	808.2	
11	$v_z=1$, $v_{\alpha}=2$ (páros)	822.0	814.7	819.8	
12	$v_z=1$, $v_{\alpha}=2$ (páratlan)	825.3	818.3	826.9	
13	$v_{\theta 1-\theta 2} \ (\alpha=0)$	825.4	835.9	831.1	
14	$v_{\theta 1+\theta 2} \ (\alpha = \pi)$	846.0	834.5	834.7	
15	$v_{\theta 2}, v_{\alpha} = 1$ (páros)	930.3	919.3	920.2	
16	$v_{\theta 1}, v_{\alpha} = 1$ (páros)	940.1	921.2	922.1	
17	$v_{\theta 1-\theta 2} (\alpha = 0)/v_{\alpha} = 3 \text{ (páros)}$	1017.2	1032.8	1012.6	
18	$v_z = v_R = 1/v_\alpha = 3$ (páratlan)	1025.9	1072.8	1019.1	
19	$v_{\theta_1+\theta_2} (\alpha = 0)$	1029.4	1032.4	1029.1	

3. A saját eredmények bemutatása

3.1. Elektronszerkezet számítások

3.1.1. Harmonikus közelítés

A harmonikus normálrezgések megismeréséhez optimáltam a legalacsonyabb négy stacionárius pontnak, a $1C_{2v}$ minimumnak és a $2D_{2d}$, $3C_{3v}$ és $4D_{2h}$ átmeneti állapotoknak megfelelő szerkezeteket CCSD(T)/aug-cc-pVQZ szinten és harmonikus rezgési analízist végeztem a CFOUR programcsomag⁵¹ segítségével. Számításaimmal igazoltam a korábbi elméleti számítások helyességét, miszerint ezek közül egy minimum ($1C_{2v}$), kettő elsőrendű ($2D_{2d}$ és $3C_{2v}$), míg egy másodrendű ($4D_{2h}$) átmeneti állapot (lásd 5. táblázat). A globális minimumban kapott harmonikus frekvenciákat és intenzitásokat a 6. és 7. táblázatban foglaltam össze.

5. táblázat Az H₅⁺ alapállapotú PES-ének négy legalacsonyabb energiájú stacionárius pontjának energiájára végzett saját számításaim (CCSD(T)/aug-cc-pVQZ) összehasonlítása az irodalmi értékekkel. Az energiaértékek a globális minimumhoz képest, cm⁻¹-ben vannak megadva.

	Sarka és mtsai	Aguado és mtsai
$1C_{2v}$	0	0
$2D_{2d}$	65	64
$3C_{3v}$	97	95
$4D_{2h}$	185	182

3.1.2. Rezgési perturbáció elmélet

A harmonikus normálrezgések kiszámítása után a rendszer anharmonicitását is figyelembe vevő másodrendű rezgési perturbációszámítást (VPT2) végeztem a globális minimum esetében, melyből anharmonikus frekvenciákat és intenzitásokat kaptam (lásd 6. és 7. táblázat). A kapott zéruspont energiákat az irodalmi (7210 cm⁻¹ körüli) értékekkel összehasonlítva megállapítható, hogy a harmonikus leírás erre a molekulára egyáltalán nem alkalmazható, míg a VPT2 érdekes módon közel jó eredményt ad. A kapott hullámszám értékek azonban azt mutatják, hogy a VPT2 rendkívül rossz leírást ad egyes normálrezgésekre, különösen azokra, melyek a protonugrással kapcsolatosak (2-es és 6-os normálrezgés), míg másokat (pl. a 8-as és 9-es H-H nyújtást, a 3, 4 és 5 hajlításokat) kvantitatíve jól ír le. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a H₅⁺ rendszer nem nyújtási rezgéseire a harmonikus kép egyáltalán nem, a VPT2 pedig csak korlátozottan alkalmazható, alátámasztva ezzel a variációs alapú magmozgás számítások elvégzésének szükségességét a H₅⁺ molekulaion és izotopológjai leírása esetén.

6. táblázat Az H₅⁺ alapállapotú PES-ének globális minimumára harmonikus és VPT2 szinten kapott zéruspont energia értékek összehasonlítása.

	ZPVE kcal mol ⁻¹	$ZPVE / cm^{-1}$
Harmonikus	21.89	7653.0
VPT2	20.56	7192.5

7. táblázat Az H₅⁺ alapállapotú PES-ének globális minimumára végzett harmonikus és VPT2 számítások eredményének összehasonlítása. A frekvencia értékek cm⁻¹-ben, az intenzitás értékek km/mol-ban vannak megadva.

	Harmonikus	VPT2	VPT2 hoz-	Harmonikus	Anharmonikus	VPT2 hoz-
	frekvencia	frekvencia	zájárulás	intenzitás	intenzitás	zájárulás
1	206.0	100.2	-105.8	0	0	0
2	497.5	-65.1	-562.6	305	-203	-508
3	812.0	867.8	55.8	329	320	-9
4	865.9	870.7	4.8	163	513	349
5	1170.7	1162.1	-8.6	637	216	-421
6	1839.2	443.5	-1395.7	197	36	-161
7	2133.1	1175.5	-957.7	729	406	-323
8	3667.2	3555.5	-111.7	157	66	-91
9	4114.3	3706.9	-407.4	142	926	785

3.2. Variációs magmozgás számítások

3.2.1. Számítási részletek

A variációs alapú magmozgás számításaink célja teljes dimenziós, konvergens rezgési, majd rezgési-forgási számítások elvégzése volt a H5⁺ molekulára és izotopológjai. Ez a GENIUSH programcsomaggal^{7, 8} megvalósítható, kihasználva a numerikusan reprezentált kinetikus és potenciális energia operátorok használatának előnyeit.

A pontos magmozgás számításokhoz elengedhetetlen egy pontos PES használata. Számításaim során két különböző PES állt rendelkezésemre, a Xie és mtsai²³ által kifejlesztett PES (PES a), melynek számításaim során az újraillesztett, javított változatát²⁶ használtam, illetve az Aguado és mtsai²⁰ által kifejlesztett PES (PES b), mellyel számításaim többségét végeztem.

A GENIUSH programcsomag tetszőleges belső koordináták használatát teszi lehetővé, ezért a számítások során bármilyen koordináta rendszer alkalmazható és ezek közül a legoptimálisabb kiválasztható. Számításaim során több különböző koordinátarendszert használtam, melyek közül kiemelhető a poliszférikus koordinátarendszer, az Aguado és mtsai⁴⁵ által használt koordinátarendszer, valamint a Valdes és mtsai⁴⁷ által használt koordinátarendszer.

A belső koordináták megválasztása után fontos eldönteni, hogy az egyes koordináták mentén történő mozgások leírására milyen bázisfüggvényeket alkalmazzunk. Számításaim során DVR bázisfüggvényeket^{13, 52} használtam. A nyújtási koordinátákra Laguerre-típusú DVR-t, a hajlítási koordinátákra Legendre-típusú DVR-t (a számításaim során a hajlítási koordináták esetén a koordináták koszinusza volt az adott koordináta), míg a torziós és a φ koordinátákra exponenciális DVR-t használtam. Előfordult esetenként a Hermite-típusú DVR bázisfüggvények használata is, melyeket a Hermite-polinomok tulajdonságaiból fakadóan elsősorban olyan esetekben alkalmaztam, ahol egy távolság jellegű koordináta negatív értéket is felvehetett.

A kiválasztott bázisfüggvények esetében fontos volt beállítani, hogy az egyensúlyi értékhez képest milyen koordináta intervallumban vegyünk fel gridpontokat, bázisfüggvényeket. Ezek optimális megválasztása azért különösen fontos, mert túl széles intervallum esetén kevés bázisfüggvényt alkalmazva nem ad a bázis elég pontos leírást a minket jobban érdeklő állapotokról, míg túl kis intervallum használatakor már eleve kizárhatunk a mozgások során fontos geometriákat. Emellett a PES is hibás lehet bizonyos (kevésbé vizsgált) régiókban. Az intervallumok megfelelő választását nagyban segíti az egyes koordináták mentén a DVR bázisfüggvények potenciáloptimálása (PO).⁵³⁻⁵⁵ A H₅⁺ molekulaionra végzett számításaim során a PO-DVR bázis kevés bázisfüggvény esetén tágabb intervallumválasztás mellett is azon a leírás szempontjából leginkább fontos, szűkebb tartományban ad gridpontokat, ahol a potenciál értéke alacsonyabb, ezért a PO-DVR esetén is gondosan kell ügyelni megfelelő bázis (bázisfüggvények típusa, száma, és alkalmazásuk intervalluma) megválasztására.

Az optimális koordináta, bázisfüggvény és intervallum megválasztásához szükséges tesztszámítások elvégzése teljes dimenzióban konvergensen nagyon költséges lenne, ezért ezen számolásokat redukált dimenziókban valósítottam meg. Ezen számítások során a kilenc szabadsági fok közül néhányat a PES globális minimumának az értékére befagyasztottam, míg a többi koordinátát aktívan kezeltem. A redukált dimenziós számítások alkalmazása lényegesen kisebb számítási időket eredményez. A számítások további előnye, hogy redukált dimenzióban a néhány szabadsági fokra nagyon sok (akár 200) bázisfüggvényt használhatunk, és a bázis növelésével és a változások nagyságának követésével a számítások konvergenciája tökéletesen ellenőrizhető.

A J = 0 választás esetén végzett konvergens számítások elvégzése mellett célom volt rezgési-forgási számítások elvégzése, megoldva a 12 dimenziós rezgési-forgási problémát a H₅⁺ molekulára és összes izotopológjára.

A következőkben előbb röviden ismertetem az általam alkalmazott koordinátarendszereket, majd bemutatom az ezekkel elvégzett számítások eredményeit.

3.2.2. Poliszférikus koordinátarendszer

Számításaim során először a poliszférikus koordinátarendszerrel (lásd 5. ábra) dolgoztam, ez ugyanis lehetőséget biztosít arra, hogy a koordinátarendszer programozását egy másik molekulán, a CH₄-on ellenőrizzem az irodalmi adatokkal való összehasonlítás alapján.

Ebben a koordinátarendszerben az első atomot (a középső H-t) az origóba tesszük, majd az egyik H₂ egység egyik atomját a *z*-tengelyen az r_1 nyújtási koordinátával, míg másik atomját az *xz*-síkban az r_2 nyújtási koordinátával és egy, az előző két vektor által bezárt Θ_1 szögkoordinátával írjuk le. A másik H₂ egység két atomjának 3-3 polárkoordinátája (r_3 , Θ_3 , φ_3 és r_4 , Θ_4 , φ_4) adja a hiányzó hat rezgési koordinátát. A kilenc rezgési koordináta tehát az { r_1 , r_2 , r_3 , r_4 , Θ_1 , Θ_2 , Θ_3 , φ_3 , φ_4 } koordinátakészlet, melyek között 4 nyújtási, 3 hajlítási és 2 polárkoordináta található. Ezen modell egyszerű lehetőséget biztosít egy nyújtási négydimenziós és egy hajlítási ötdimenziós redukált modell létrehozására.

A koordinátarendszer helyes megadásának tesztelése érdekében a metánra végeztem számításokat. Ekkor a nyújtási koordinátákra Laguerre, a hajlítási koordinátákra Legendre, míg a $\{\varphi_3, \varphi_4\}$ polárkoordinátákra Hermite PO-DVR bázisfüggvényeket alkalmaztam. A koordináták egyensúlyi értékeit és az alkalmazott intervallumokat az 8. táblázatban foglalom össze. PO használata nélkül a $\{\varphi_3, \varphi_4\}$ koordináták esetén a gridpontok 0° és 360° között egyenletesen kerülnek kiosztásra. Ha mindkét polárkoordináta intervallumát 0° és 360° között rögzítem és nem használok PO-t, akkor a két koordináta mentén lévő azonos potenciál miatt (ld. 6. ábra) a két polárszög koordinátára a gridpontok egybeesnek, ami a számítás konvergenciáját jelentősen lecsökkenti. Ennek elkerülése végett a $\{\varphi_3, \varphi_4\}$ koordináták intervallumát 0° és 180°, illetve 180° és 360° között rögzítetem, hogy PO-val és anélkül is elvégezhessem a számításokat.

Koordináta	Bázis típusa	Fovensúlvi érték	Intervallum
Koorumata	Dazis tipusa	Egychisuryr crick	mervanum
r 1	Laguerre PO-DVR	1.0890	0.5 - 2.5
r_2	Laguerre PO-DVR	1.0890	0.5 - 2.5
<i>r</i> 3	Laguerre PO-DVR	1.0890	0.5 - 2.5
<i>r</i> 4	Laguerre PO-DVR	1.0890	0.5 - 2.5
Θ_1	Legendre PO-DVR	109.47	1.0 - 179.0
\varTheta_2	Legendre PO-DVR	109.47	1.0 - 179.0
Θ_3	Legendre PO-DVR	109.47	1.0 - 179.0
φ_3	Hermite PO-DVR	120.00	$1.0 - \overline{179.0}$
$arphi_4$	Hermite PO-DVR	240.00	181.0 - 359.0

8. táblázat A poliszférikus koordinátarendszer CH₄ molekulára történő alkalmazásának paraméterei. A távolságok Å-ben, míg a szögek °-ban vannak megadva.



5. ábra Poliszférikus koordináták a H₅⁺ molekulaion mozgásainak leírására.

A poliszférikus modellel a metánra kapott eredményeket a 9. táblázat foglalja össze, az eredményeket az ún. T8 PES⁵⁶ alkalmazásával számítottam. A 4- és 5-dimenziós számítások már koordinátánként 15 bázisfüggvény használata esetén konvergensek voltak, a 9 dimenziós számítások esetén 7 bázisfüggvényt alkalmazva minden koordinátára az eredmények még nem teljesen konvergensek. Látható, hogy a redukált és a teljes dimenziós számítások egymással kvalitatíve jól egyeznek. A bázis növelésével végezhettünk volna teljes dimenzióban ennél pontosabb számításokat is, de ez nem volt szükséges, hiszem a feladat a felvett koordinátarendszer programozása helyességének az ellenőrzése volt.

9. táblázat A poliszférikus koordinátarendszer és a T8 PES⁵⁶ alkalmazásával a CH₄ molekulára számított rezgési energiaszintek. A redukált dimenziós modellekben 15, míg a teljes dimenziós (9D) modellben 7 bázisfüggvényt alkalmaztam minden koordinátára. A kapott értékek cm⁻¹-ben vannak megadva, a rezgési alapállapot kivételével az értékek ZPVE-re korrigáltak.

	9D	5D (hajlítás)	4D (nyújtás)
ZPVE	9689	3557	6197
	1309	1349	
	1310	1349	
	1311	1349	
	1532	1576	
	1533	1576	
	2577	2676	
	2600	2697	
	2611	2697	
	2614	2697	
	2624	2704	
	2625	2704	
	2824	2922	
	2828	2922	
	2829	2922	
	2842	2930	
	2844	2930	
	2845	2930	
	2913		2931
	3013		3030
	3013		3030
	3013		3030

10. táblázat A poliszférikus koordinátarendszernek a H_5^+ molekulára történő alkalmazásakor használt paraméterek. A távolságok bohr-ban, míg a szögek °-ban kerültek megadásra.

Koordináta	Bázis típusa	Egyensúly érték	Intervallum
r_1	Laguerre PO-DVR	2.5118	0.05 - 16.0
r 2	Laguerre PO-DVR	2.5118	0.05 - 16.0
<i>r</i> 3	Laguerre PO-DVR	1.8604	0.05 - 16.0
<i>r</i> 4	Laguerre PO-DVR	1.8604	0.05 - 16.0
Θ_1	Legendre PO-DVR	33.539	1.0 - 179.0
Θ_2	Legendre PO-DVR	150.59	1.0 - 179.0
Θ_3	Legendre PO-DVR	150.59	1.0 - 179.0
φ3	Hermite PO-DVR	122.32	1.0 - 179.0
$arphi_4$	Hermite PO-DVR	237.68	181.0 - 359.0



6. ábra A CH₄ (fent) és H₅⁺ (lent) esetén a 2D-s, forgási redukált dimenziós modellek potenciális energiafelülete. A (φ_1 , φ_2) és a (τ_1 , τ_2) szögek radiánban, a potenciál hartree-ban van megadva.

A poliszférikus modellnek a H_5^+ molekulára történő alkalmazásakor először az egyes koordinátákra az előzőhöz hasonlóan vettem fel a bázisfüggvényeket (lásd 10. táblázat). A potenciális energiafelület tanulmányozása után úgy döntöttem, hogy a nyújtási koordinátákra széles intervallumot alkalmazok, hogy a molekulaion disszociációját is jól leírjuk. Kevés bázisfüggvény esetén (9 dimenzióban) a PO miatt azonban csak egy szűk, kb. 0.5 – 5.0 bohr tartományon belülre kerülnek gridpontok, így a grid választása olyan, mintha ezt a szűkebb intervallumot használnám a számolásaim során. A { φ_3 , φ_4 } koordinátákra első közelítésben a CH4hez hasonlóan Hermite PO-DVR-t alkalmaztam, ahol a két proton intervallumát egymástól szeparáltam.

A kapott eredményeket (11. táblázat) megvizsgálva látható, hogy a 4D nyújtási modellben már koordinátánként 13 bázisfüggvény esetén is konvergens eredményt kapható, a proton ugrásnak megfelelő hullámszám értéket azonban ebből a redukált modellből nem kapjuk meg. Az 5D hajlítási modellben a CH4 esetében alkalmazott koordinátánkénti 15 bázisfüggvénynél sokkal több, koordinátánként 23-26 bázisfüggvényt alkalmazva sem kapunk konvergens eredményeket. Fontos megjegyezni, hogy a páros és páratlan bázisfüggvény alkalmazásával kapott eredményeket összehasonlítva különbségeket fedezhetünk fel az eredményekben. A torziós rezgésre vonatkozó alaprezgéseket és gerjesztett rezgéseket sem kapjuk meg. Mivel öt dimenzióban ilyen sok bázisfüggvénnyel sem kapunk konvergens eredményeket, ezért ezen modellel kilenc dimenzióban ennél sokkal kevesebb, koordinátánkénti 7-8 bázisfüggvényel nem lehetséges konvergens számolást végezni. Páros és páratlan bázisfüggvény esetén – az 5D számolásból megjósolhatóan – teljes dimenzióban is eltérő eredményt kapunk. A kapott sajátértékeket megvizsgálva az is megállapítható, hogy a ZPVE nagyon magas, illetve a torziós rezgést és felhangjait a teljes dimenziós számolás során sem kapom meg.

A { φ_3 , φ_4 } koordinátákra a 10. táblázattól eltérően PO nélküli, teljes intervallumú Fourier DVR-t alkalmazva öt dimenzióban az előző esettől eltérően már megfigyelhető (ld. 12. táblázat) a torziós alap- és gerjesztett rezgéseknek a megjelenése. A metán esetén alkalmazott koordinátánként 15 bázisfüggvénnyel az eredmény csak kvalitatíven értelmezhető, nagyobb bázissal azonban – bár még nem konvergensen – egyre pontosabb eredményt kapunk. Kilenc dimenzióban azonban ilyen kis báziskészlet alkalmazása mellett sem a ZPVE-re, sem a szimmetrikus és antisszimmetrikus torziós alaprezgésre nem kapunk közelítőleg pontos értékeket ezzel a modellel.

11. táblázat A poliszférikus koordinátarendszer és a Aguado és mtsai²⁰ által fejlesztett PES alkalmazásával a H_5^+ molekulára számított rezgési energiaszintek. A koordinátánként alkalmazott bázisfüggvények számát (bf.) a táblázatban feltüntettem. A kapott értékek cm⁻¹-ben vannak megadva. A { φ_3 , φ_4 } koordinátákra Hermite PO-DVR bázisfüggvényeket alkalmaztam.

	4D (nyújtás)		5D (ha	9	9D		
bf.	13	23	24	25	26	7	8
ZPVE	3867	5018	5036	5025	5039	7828	8072
1	1232	445	481	451	484	551	369
2	1612	501	971	503	972	616	644
3	1902	541	1265	534	1268	745	742
4		549	1396	554	1405	953	1027
5		981	1710	979	1710	1139	1109
6		1254	2075	1258	2083	1145	1124
7		1291	2179	1279	2181	1160	1203
8		1345	2242	1358	2255	1164	1336
9		1550	2545	1555	2552	1189	1395
10		1606	2683	1597	2693	1340	1416

A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy amennyiben csak kevés bázisfüggvényt alkalmazhatunk az egyes koordinátákra, úgy a poliszférikus koordináták nem jelentenek előnyös választást. Mivel több bázisfüggvény alkalmazása teljes dimenzióban a számítási idő drasztikus növekedését eredményezi, a redukált dimenziók rendkívüli jelentőséggel bírnak az egyes modellek alkalmazhatósága szempontjából. A poliszférikus modell esetén a redukált dimenziók használatának korlátoltsága miatt ezzel az előnnyel nem élhetünk. Összességében megállapítható, hogy ezen koordinátaválasztás nem ad megfelelő leírást a H5⁺ molekulára.

12. táblázat A poliszférikus koordinátarendszer és a Aguado és mtsai²⁰ által fejlesztett PES alkalmazásával a H₅⁺ molekulára számított rezgési energiaszintek. A koordinátánként alkalmazott bázisfüggvények számát (bf.) a táblázatban feltüntettem. A kapott értékek cm⁻¹-ben vannak megadva. A { φ_3 , φ_4 } koordinátákra Fourier DVR bázisfüggvényeket alkalmaztam. (*A számítás során a { φ_3 , φ_4 } koordinátákra 7-7 bázisfüggvényt használtam.)

	5D (ha	jlítás)	9D		
bf.	15	25	5	6 (7)*	
ZPVE	4623	4572	8009	7966	
1	51	73	580	579	
2	156	148	867	907	
3	432	427	931	919	
4	447	434	1014	1164	
5	921	930	1136	1206	
6	964	952	1299	1305	
7	973	953	1348	1429	
8	977	991	1412	1470	
9	1009	994	1462	1512	
10	1049	1062	1486	1536	

3.2.3. Az Aguado-féle koordinátarendszer

A poliszférikus koordinátarendszer után az Aguado és mtsai⁴⁵ által javasolt koordináta rendszert (7. ábra, 13. táblázat) illesztettem a GENIUSH programhoz. Ebben a koordinátarendszerben az első atomot (a középső H-t) az origóba tesszük, majd az egyik H₂ egység tömegközéppontját a z-tengelyen egy R_1 nyújtási koordinátával, ezen két hidrogén távolságát egy r_1 nyújtási koordinátával, valamint ezen két vektor által az xz-síkban bezárt szöget a Θ_1 szögkoordinátával írjuk le. A másik H₂ egység tömegközéppontját egy R₂ nyújtási koordinátával és az R_1 és R_2 vektorok által bezárt xz-síkban lévő y szögkoordinátával írjuk le. Ezen két hidrogén távolságát egy r_2 távolságkoordinátával, valamint az r_1 és R_2 vektor által bezárt Θ_2 szögkoordinátával írjuk le. Ezen hét koordinátán felül mind a két H₂ egységhez egy-egy φ koordinátát (φ_1 és φ_2) rendelünk. A kapott kilenc rezgési koordináta tehát az $\{R_1, R_2, r_1, r_2, \gamma, \Theta_1, \Theta_2, \varphi_1, \varphi_2\}$ koordinátakészlet, melyek között ismételten 4 nyújtási, 3 hajlítási és 2 φ koordináta található. Ezen modell – a poliszférikus modellel ellentétben – lehetőséget biztosít rengeteg redukált dimenziós modell létrehozására (ilyenek pl. az (r_1, r_2) vagy (φ_1, φ_2) leválasztásával a teljes dimenziót közelítő 7D-s modellek, vagy a csak néhány aktív koordinátát alkalmazó alacsony dimenziós tesztmodellek), melyekben az egyes mozgások és azok csatoltsága minimális számítási kapacitás felhasználásával tanulmányozható.

Számításaim során a nyújtási koordinátákra Laguerre, a hajlítási koordinátákra Legendre PO-DVR, míg a φ koordinátákra Hermite PO-DVR és Fourier DVR bázisfüggvényeket alkalmaztam. A koordináták egyensúlyi értékeit, a redukált dimenziós számolásokból kapott ideális bázis és bázisintervallum választást a 13. táblázatban foglaltam össze.

Koordináta	Bázis típusa	Egyensúly érték	Intervallum
R_1	Laguerre PO-DVR	2.405	0.05 - 5.0
R_2	Laguerre PO-DVR	1.693	0.05 - 5.0
r_1	Laguerre PO-DVR	1.450	0.5 - 2.5
<i>r</i> 2	Laguerre PO-DVR	1.544	0.5 - 2.5
γ	Legendre PO-DVR	180.0	1.0 - 179.0
Θ_1	Legendre PO-DVR	90.0	1.0 - 179.0
Θ_2	Legendre PO-DVR	90.0	1.0 - 179.0
φ_1	Fourier DVR	0.0	0.0 - 360.0
φ_2	Fourier DVR	90.0	0.0 - 360.0

13. táblázat Az Aguado-féle koordinátarendszer H_5^+ molekulára történő alkalmazásának ideális paraméterei. A távolságok bohr-ban, míg a szögek °-ban vannak megadva.



7. ábra Az Aguado és mtsai⁴⁵ által javasolt belső koordináták a H⁵⁺ molekulaion rezgő mozgásának leírására.

3.2.4. Redukált dimenziós számítások az Aguado és mtsai által leírt koordinátákkal

3.2.4.1. A torziót leíró modellek

A torziós szabadsági fok tanulmányozására egy 2D-s $\{\varphi_1, \varphi_2\}$, illetve egy 1D-s φ_1 és egy 1D-s φ_2 redukált modellt definiáltam. A φ koordinátákra történő optimális bázisválasztás érdekében teszteltem a Hermite és a Fourier DVR-eket PO, illetve PO nélküli esetekben. A különböző bázisokkal kapott eredmények egymással egyáltalán nem egyeztek, egyes esetekben nem várt degeneráció volt tapasztalható a rezgési szintekben. A helyes bázisválasztás meghatározásának érdekében egy 1D-s φ modellt hoztam létre, melyben egy π szerint periodikus modellpotenciállal és konstans közelítő *G*-mátrixszal számoltam. A *Mathematica* programot igénybe vevő számolás során – Fourier-sort használva bázisként – a kapott eredmények megegyeztek a PO nélküli Fourier DVR-rel kapott eredményekkel (lásd 14. táblázat). Ezen összehasonlítás alapján a továbbiakban a φ és a későbbi modellekben a torziós koordinátákra csak ilyen típusú bázisfüggvényeket alkalmaztam. Megjegyzendő továbbá, hogy a Fourier DVR-t csak páratlan számú bázisfüggvény használatával szabad alkalmazni.

A GENIUSH-sal kapott redukált dimenziós eredmények (ld. 14 táblázat) alapján megállapítható, hogy egy dimenzióban a két φ koordináta terjesen ekvivalens egymással. Két dimenzióban ezen két koordináta együttes használatával az egydimenziós modellen felül tulajdonképpen a molekulaion forgását írjuk le, így ez a redukált dimenziós modell nem lesz hasznos számunkra. Ezt a { φ_1 , φ_2 } 2D-s modell potenciál (lásd. 8. ábra) alakja is alátámasztja, melyben { φ_2 } 1D-s potenciál eltoltan figyelhető meg.

A teljes dimenziós leírás során azonban mindkét koordináta használata szükséges, mert az egyensúlyi geometriából történő elsősorban hajítási kitérítések esetén a két koordináta már nem lesz egymással megegyező, más mozgásokat fognak leírni. A torziós mozgásra jellemző alap és gerjesztett rezgések az ötdimenziós tisztán hajlítási modellben is jól megfigyelhetőek és a torzió hajlításokkal való csatolódásának figyelembe vétele miatt pontosabban számíthatók.

	1D modell	1D (<i>φ</i> 1)	1D (<i>\varphi</i> _2)	$2D(\varphi_1,\varphi_2)$	5D (hajlítás)
ZPVE	46	46	46	49	2443
1	86	86	86	85	91
2	132	132	132	132	140
3	430	431	431	431	457
4	431	432	432	432	458
5	965	966	966	966	854
6	965	966	966	966	878
7	1713	1714	1714	1714	929
8	1713	1714	1714	1714	974

14. táblázat Az Aguado és mtsai által javasolt koordinátarendszerben lévő φ redukált dimenziós eredmények összehasonlítása az 1D-s modell eredménnyel. A hullámszám értékek cm⁻¹-ben vannak megadva. A számítások során koordinátánként 15 bázisfüggvényt alkalmaztam.



8. ábra Az Aguado és mtsai által javasolt koordinátarendszer esetén az 1D-s { φ_2 } (fent) és a 2D-s { φ_1, φ_2 } (lent) redukált dimenziós modelleknek megfelelő potenciális energiafelületek. A φ_1 és a φ_2 szög radiánban, a potenciál hartree-ban van megadva.

3.2.4.2. H₂ nyújtási modellek

A H₂ nyújtások tanulmányozására egy 2D-s $\{r_1, r_2\}$ redukált modellt definiáltam. Ezen modellel kapott rezgési sajátértékek ugyan a disszociáció fölött vannak, de mivel jelentősen hozzájárulnak a zéruspont energiához, elengedhetetlen a pontos leírásuk. Számításaim során ezen koordinátákra Laguerre PO-DVR bázisfüggvényeket alkalmaztam és különböző intervallumválasztás mellett próbáltam konvergens eredményeket számítani.

A kapott eredmények (lásd 15. táblázat) alapján megállapítható, hogy koordinátánként 20 bázisfüggvényt alkalmazva a legtöbb esetben közel konvergens eredményt kaptam. A 0.5 - 2.5 bohr intervallum választásnál minden energiaszint könnyen asszignálható volt a harmonikus kép szerint; két alaprezgést, ezek felhangjait és kombinációját is asszignáltam a 8000 cm⁻¹ alatti tartományban. Ennél nagyobb intervallumválasztásnál plusz szintek jelentek meg, melyek asszignációját nem tudtam megtenni, míg ennél szűkebb intervallum esetén más energiaszinteket kaptam, melyek sok bázisfüggvény esetén sem voltak konvergensek. A 0.5 - 2.5 bohr intervallum választással kevesebb (8) és több (20) bázisfüggvénnyel kapott eredményeket összehasonlítva megállapítható, hogy az alaprezgések már ilyen kevés bázisfüggvénnyel is teljesen konvergensek, míg ezek felhangjai és kombinációi is nagyon jó egyezést mutatnak a két különböző bázis esetén, így egy teljes dimenziós számítás során ezen koordinátákra megfelelő intervallumválasztással már igen kevés számú bázisfüggvény is megfelelően konvergens eredményt szolgáltathat.

15. táblázat Az Aguado és mtsai által javasolt koordinátarendszer használatával kapott H₂ nyújtásokat leíró redukált dimenziós eredmények és asszignációjuk. A hullámszám értékek cm⁻¹-ben, a távolságok bohr-ban vannak megadva. A koordinátákra használt grid intervallumokat a táblázatban feltüntettem. A számítások során a legtöbb esetben koordinátánként 20, míg egy esetben 8 bázisfüggvényt alkalmaztam, ezt külön feltüntettem.

	0.05 - 16.0	0.5 - 5.0	0.5 - 2.5	0.5 – 2.5 (8)	0.9 - 2.2	Asszignáció
ZPVE	3848	3848	3847	3848	3863	
1	3441	3441	3439	3438	3261	$\mathcal{V}8$
2	3901	3901	3901	3901	3733	V 9
3	5895	5811				
4	6697	6697	6670	6618	6901	$2v_{8}$
5	7280	7301	7299	7293	7287	$v_8 + v_9$
6	7301	7312				
7	7650	7653	7648	7649		2v9
8	7862	7732			8025	

3.2.4.3. A protonugrást leíró modellek

A protonugrás tanulmányozására egy 2D-s { R_1 , R_2 } redukált modellt definiáltam. A γ koordináta ezen modellhez történő hozzáadásával egy 3D-s { R_1 , R_2 , γ } redukált modellt, míg a 2D-s { r_1 , r_2 } modell hozzávételével előbbihez egy 4D-s { R_1 , R_2 , r_1 , r_2 }, utóbbihoz egy 5D-s { R_1 , R_2 , r_1 , r_2 , γ } redukált modellt kaptam. Számításaim során a nyújtási koordinátákra Laguerre, míg a γ hajlítási koordinátára Legendre PO-DVR bázisfüggvényeket alkalmaztam. Az r_1 és r_2 koordinátákra az előző modellben helyesnek megállapított 0.5 - 2.5 bohr intervallumot és 10-10 bázisfüggvényt alkalmaztam. Az R_1 és R_2 nyújtási koordinátára a 2D-s PES alakja alapján (ld. 9. ábra) 0.05 - 5.0 bohr intervallumot, a γ hajlítási koordinátára $1.0^\circ - 179.0^\circ$ intervallumot valamint mindhárom koordinátára 40 bázisfüggvényt alkalmazva az egyes modellekben többnyire konvergens eredményeket kaptam. Az 2D-s { R_1 , R_2 } modellben az általam ideálisnak ítélt koordináta intervallumoknál szűkebb és bővebb intervallumot választva az adott választás mellett elegendően nagyszámú bázisfüggvény használatával is konvergens, az előző-vel megegyező eredményt kaptam, így ez a választás még finomítható (lásd később). A két koordináta szimmetriaadaptálása ($Q_1 = R_1 + R_2$ és $Q_2 = R_1 - R_2$) sem változtatott a 2D-ban kapott sajátértékeken.

A kapott eredményeket vizsgálva megállapítható, hogy a protonugrás nem írható le jól a 2D-s modell használatával, ugyanis az irodalmi kb. 350 cm⁻¹ hullámszám értéknél 2D-ben sokkal magasabb értéket kapunk. További koordináták aktívvá tételével ezen érték csökken, a leírás pontosabbá válik (ld. 16. táblázat). Az eltérés azonban az általam vizsgált legnagyobb, 5D modellben is jelentős, mely alapján arra következtethetünk, hogy ezen rezgés leírására legalább 7D-s, de akár 9D-s számolás elvégzése lehet szükséges.

16. táblázat Az Aguado és mtsai által javasolt koordinátarendszer használatával kapott proton ugrást leíró redukált dimenziós eredmények. A hullámszám értékek cm⁻¹-ben vannak megadva. A számítások során a R_1 , R_2 , γ koordinátákra 40 – 40, az r_1 , r_2 koordinátákra 10 – 10 bázisfüggvényt alkalmaztam.

	2D	3D	4D	5D
ZPVE	1174	1680	4864	5346
1	673	594	494	417
2	1095	1004	836	748
3	1450	1338	1210	1079
4	1885	1706	1451	1220
5	1979	1758	1783	1300
6		1900	1833	1332



9. ábra Az Aguado és mtsai által javasolt koordinátarendszerben a 2D-s $\{R_1, R_2\}$ redukált dimenziós modell potenciális energiafelülete. Az R_1 és R_2 koordináta menti távolság bohr-ban, a potenciál hartree-ban van megadva.

3.2.5. Teljes dimenziós számolások és azok hétdimenziós közelítése

A protonugrás pontosabb leírására az { R_1 , R_2 , r_1 , r_2 , γ , Θ_1 , Θ_2 } és az { R_1 , R_2 , γ , Θ_1 , Θ_2 , φ_1 , φ_2 } koordinátákat tartalmazó 7D-s és a teljes dimenziós modellel is számításokat végeztem, az optimális bázisválasztást korábban a 17. táblázatban foglaltam össze. Az előbbi 7D-s modellel R_1 , R_2 és γ koordinátákra 24-24, a r_1 , r_2 és Θ_1 , Θ_2 koordinátákra 10-10 bázisfüggvényt alkalmazva bár az eddigi eredményeknél pontosabb egyezést kapok az irodalmi értékekkel (ld. 17. táblázat), a kapott eredmények azonban még mindig messze vannak tőlük.

A másik 7D-s és a 9D-s modellekben a torziók figyelembe vétele miatt látszik a korábban már 1D-ban is megkapott első négy rezgési energiaszint, melyek a bázisfüggvények számának növelésével az irodalmi értékekkel jó egyezést adnak. Az Aguado és mtsai és a Xie és mtsai által megalkotott PES-ekre végzett teljes dimenziós számítások segítségével megállapítható, hogy a két PES közel azonos eredményt szolgáltat. A protonugrást azonban az irodalmi értéktől meglehetősen távol kapjuk csak meg, ebből arra következtethetünk, hogy nemcsak teljes dimenziós leírás, hanem a jelenleginél nagyobb bázisfüggvény készlettel történő számítás szükséges a protonugrás ezen modell keretein belül történő megfelelő leírásához. A teljes dimenziós modellben kapott ZPVE irodalomhoz képesti eltérését is a protonugrás nem megfelelő leírása okozza.

Az { r_1 , r_2 } koordináták leválasztásával kapott 7D-s modell nagyobb bázisok alkalmazását teszi lehetővé. Habár ebből a modellből ZPVE becslés nem kapható, az 5D-hez képest a (φ_1 , φ_2) koordináták figyelembe vétele miatt ez a modell pontosabb eredményt ad a 800 cm⁻¹ alatti, alacsony hullámszámú régióban. Mivel azonban az R_1 és R_2 koordinátákra alkalmazott bázis megnövelésével sem kerültem közelebb a protonugrás pontos leírásához (ld. 17. táblázat), ezért az előző két modelltől eltérő új modell használata mellett döntöttem.

17. táblázat Az Aguado és mtsai által javasolt koordinátarendszer használatával kapott 7D-s redukált dimenziós és 9D-s eredmények. A hullámszám értékek cm⁻¹-ben vannak megadva. A *-gal végzett számolást a Xie és mtsai által kidolgozott PES-sel végeztem. A számítások során alkalmazott bázist az egyes koordinátákra a { R_1 , R_2 , r_1 , r_2 , γ , Θ_1 , Θ_2 , φ_1 , φ_2 } sorrendben adtam meg.

	7D	7D	7D	9D	9D	9D*
rögz.	φ_1, φ_2	r_1, r_2	<i>r</i> 1, <i>r</i> 2	-	-	-
bázia	24, 24, 10, 10,	11, 11, 11, 11,	15, 15, 9, 9,	6, 6, 6, 6, 6,	6, 6, 6, 6, 7,	6, 6, 6, 6, 6,
Uazis	24, 10, 10	11, 11, 11	9, 9, 9	6, 6, 7, 7	7, 7, 9, 9	6, 6, 7, 7
ZPVE	6699	3583	3571	7405	7404	7377
1	406	95	95	95	92	92
2	729	136	137	137	135	140
3	948	459	462	476	451	473
4	969	460	462	477	451	475
5	1042	604	574	580	579	557
6	1276	704	674	681	678	655
7		738	708	706	710	691
8		759	766	713	710	720
9		780	784	732	732	741

3.2.6. A Valdes és mtsai által javasolt koordinátarendszer

Az Aguado-féle koordinátarendszer után egy jobb leírás reményében a Valdes és mtsai által közölt⁴⁶ koordinátarendszert (lásd 10. ábra) is illesztettem a GENISUH programhoz. Ebben a koordinátarendszerben az előző esettől eltérően a két H₂ egység tömegközéppontjának távolságát írjuk le egy nyújtás koordinátával (*R*), ami tulajdonképpen a korábbi *R*₁ és *R*₂ koordináták összege. A két H₂ egységet az előzőhöz hasonlóan *r*₁ illetve *r*₂ nyújtási koordinátával, valamint ezen vektorok és az *R* vektor által bezárt Θ_1 illetve Θ_2 szögkoordinátával írjuk le. A két H₂ egység egymástól vett elfordulását egy φ torziós koordináta jellemzi. A maradék három koordinátával a középső atom mozgását írjuk le. Ezt az első négy mag tömegközéppontjához viszonyítva megtehetjük három Descartes koordinátával (Valdes és mtsai⁴⁶ választása), vagy három polárkoordinátával is. A kapott kilenc koordináta tehát az előbbi esetben az {*R*, *r*₁, *r*₂, Θ_1 , Θ_2 , φ , *x*, *y*, *z*} koordinátakészlet, míg utóbbi esetben az {*R*, *r*₁, *r*₂, *r*₃ Θ_1 , Θ_2 , Θ_3 , φ , φ_3 } koordinátakészlet. Ezen koordinátaválasztások szintén lehetőséget biztosítanak használhatónak tűnő redukált dimenziós modellek létrehozására és különösen alkalmasnak tűnnek (különösen az előbbi) a protonugrás (a középső proton mozgása a *z*-tengely mentén) leírására.



10. ábra A Valdes és mtsai által javasolt koordináták a H_5^+ molekulaion rezgéseinek leírására.

18. táblázat A Valdes és mtsai⁴⁶ által a H_5^+ molekulára alkalmazott DVR bázisfüggvények. A HO Hermite DVR, a sin szinusz DVR, míg az exp exponenciális DVR bázisfüggvényeket jelent. A távolságok bohr-ban, a szögek radiánban vannak megadva.

	R	r_1	r_2	$\cos(\Theta_1)$	$\cos(\Theta_2)$	arphi	x	У	Z
п	20	11	11	9	9	17	11	11	15
típus	sin	НО	НО	sin	sin	exp	НО	НО	НО
min	3.25	0.9	0.9	-0.6	-0.6	0	-0.8	-0.8	-1.2
max	5.25	2.2	2.2	0.6	0.6	2π	0.8	0.8	1.2

3.2.7. Redukált dimenziós számítások a Valdes és mtsai által leírt koordinátákkal

Mivel az első tíz rezgési szintet csupán három mozgás – a protonugrás, a torzió és a két H2 tömegközéppontjának a nyújtása ("disszociációs" rezgés) – alaprezgéseinek, felhangjainak és kombinációinak segítségével asszignálták az irodalomban (lásd 4. táblázat), ezért ezen három koordináta (R, z, φ) kezelése kiemelten fontos. Az $\{R, r_1, r_2, \Theta_1, \Theta_2, \varphi, x, y, z\}$ koordinátakészlet erre különösen alkalmas. Számításaim során 1D ($\{r\}, \{R\}$ és $\{\varphi\}$ aktív), 2D ($\{r, \varphi\}, \{R, \varphi\}$ és $\{r, R\}$) és 3D $\{r, R, \varphi\}$ számítások mellett ötdimenziós redukált számításokat is végeztem, melyben a két hidrogén nyújtást is aktiváltam. Ezen 5D modell előnye, hogy nem kell külön foglalkozni a r1 és r2 koordináták relaxáltatásával és szimmetrikus vagy aszimmetrikus rögzítésével sem. A modellt tovább bővítettem az x és az y, valamint a két Θ hajlítási koordinátának figyelembevételével, és így teljes dimenziós számításokat is végeztem. A bázisfüggvények számának és típusának megválasztásában támpontot nyújtott a Valdes és mtsai által alkalmazott bázisválasztás (18. táblázat). Fontos kiemelni, hogy a PES esetleges hibáinak elkerülése végett egyes koordinátákra nagyon szűk intervallumokat alkalmaztak. Számításaim során az irodalomhoz hasonló típusú és számú bázisfüggvényt használtam (19. táblázat), az r1 és r2 koordinátákra azonban az általam korábban az Aguado-féle koordinátarendszerben optimált bázist használtam.

Voordináto	Dária tímuca		Intornallum
Koordinata	Bazis upusa	Egyensulyreitek	Intervallum
R	Laguerre PO-DVR	4.098	3.25 - 5.25
r_1	Laguerre PO-DVR	1.450	0.5 - 2.5
<i>r</i> 2	Laguerre PO-DVR	1.544	0.5 - 2.5
Θ_1	Legendre PO-DVR	90.0	53.0 - 127.0
Θ_2	Legendre PO-DVR	90.0	53.0 - 127.0
φ	Fourier DVR	90.0	0.0 - 360.0
x	Hermite PO-DVR	0.0	-0.8 - 0.8
У	Hermite PO-DVR	0.0	-0.8 - 0.8
Z	Hermite PO-DVR	0.356	-1.2 - 1.2

19. táblázat A Valdes és mtsai által javasolt koordinátarendszer H₅⁺ molekulára történő alkalmazásának ideális paraméterei. A távolságok bohr-ban, míg a szögek °-ban vannak megadva.

3.2.7.1. Egydimenziós számítások

Az $\{R\}$ és $\{z\}$ két 1D nyújtási modellt különböző bázisfüggvényekkel és bázisfüggvény intervallumokkal konvergensen vizsgálva megállapíthatjuk, hogy ezekben a modellekben a kapott alaprezgések és felhangok (ld. 20. táblázat) jelentősen eltérnek a teljes dimenziós irodalmi értékektől. (A torziós egydimenziós modellre kapott eredményeket külön nem részletezem, ezek megegyeznek a korábbi koordinátaválasztásnál alkalmazott torziós modellel számított eredményekkel.)

A számítások során kapott hullámfüggvényeket csomópontleszámolással ("*node counting*") vizsgálva megállapítható, hogy az 1D-ben kapott rezgések az irodalmi asszignációnak megfeleltethetőek (ld. 11. ábra).

A csomópontleszámolás során kirajzoljuk a hullámfüggvény egy- vagy kétdimenziós metszetét az aktív koordináták függvényében. Egy dimenzió esetén ezt a metszetet vizsgáljuk, míg két dimenzió esetén a 2D-s metszet 1D-s metszeteit hasonlítjuk össze az egydimenziós modellekből kapott eredményekkel. Ez egyminimumú zérusponti rezgésre (ZPVE) vonatkozó hullámfüggvény esetén (pl. 1D-s $\{z\}$ modell) azt jelenti, hogy megszámoljuk az adott koordináta mentén a hullámfüggvény zérushelyeinek számát, míg kétminimumú zérusponti rezgésre vonatkozó hullámfüggvény esetén (pl. 1D-s $\{\varphi\}$ modell) a hullámfüggvény magasabb rendű szimmetriája miatt a zérushelyek száma nem minden esetben ad helyes eredményt (ld. 11. ábra). A helyes eljárás ezen típusú koordináta esetén az adott 1D-s metszet közelítő, modell hullámfüggvényel történő összehasonlítása, amihez én az 1D-s $\{\varphi\}$ modell esetén a korábban leírt 1D-s *Mathematica* modellt használtam.

Mivel az 1D-s $\{z\}$ modell (csomópont nélküli) zérusponti rezgésre vonatkozó hullámfüggvénye egyminimumú, az 1D-s $\{\varphi\}$ modell alaprezgésre pedig kétminimumú, az 1D-s $\{z\}$ modell első és a második rezgési szintje (egy és két csomóponttal) egy- és kétkvantumos gerjesztésnek, addig az 1D-s $\{\varphi\}$ modell első és a második rezgési szintje (szintén egy és két csomóponttal) egykvantumos szimmetrikus és egykvantumos antiszimmetrikus gerjesztésnek felel meg.

Ez az analízis egy és két-dimenzióban a fent leír módon egyszerűen használható, de több dimenzióban is alkalmazható. Ekkor a rezgés asszignációjához a magasabb dimenziós hullámfüggvényből több, alacsonyabb dimenziós (1D-s vagy 2D-s) hullámfüggvény metszet létrehozása szükséges (lásd később).



11. ábra A Valdes és mtsai által javasolt koordinátarendszerben az 1D-s { φ } (bal oldalt) és {z} (jobb oldalt) redukált modellekben csomópontszámolás analízissel (*"node counting*") kapott hullámfüggvények az alaprezgésre és az első két rezgési szintre. Míg az 1D-s {z} modell alaprezgésre a hullámfüggvény egyminimumú, az 1D-s { φ } modell alaprezgésre kétminimumú. Ebből kifolyólag míg az 1D-s {z} modell első és a második rezgési szintje egy- és kétkvantumos gerjesztésnek, addig az 1D-s { φ } modell első és a második rezgési szintje egykvantumos szimmetrikus és antiszimmetrikus gerjesztésnek felel meg. A *z* koordináta menti távolság bohr-ban, a φ szög radiánban van megadva.

20. táblázat Az Aguado és mtsai által javasolt koordinátarendszer használatával kapott eredmények $\{z\}$ és $\{R\}$ egydimenzióban. A hullámszám értékek cm⁻¹-ben vannak megadva. A számítások során 30–30 Hermite bázisfüggvényt alkalmaztam –10.0 – +10.0 bohr intervallummal. A PO használatával és annak használata nélkül kapott eredmények megegyeznek.

	1D – z	1D-R	asszignáció
ZPVE	452	798	
1	867	1394	alaprezgés
2	2184	2756	felhang

A csomópontleszámolás alapján az 1D-s redukált modellekben a protonugrás alaprezgése kb. 870 cm⁻¹, míg a két H₂ tömegközéppontjának a nyújtásának ("disszociációs" rezgés) alaprezgése kb. 1400 cm⁻¹, mely rezgések felhangjai is asszignálhatók a 2000 és 3000 cm⁻¹ közötti régióban (ld. 20. táblázat).

A protonugrás PES-e (lásd 12. ábra) tulajdonképpen a 9D-s PES 1D-s metszete a *z* koordináta mentén. Ezt a metszetet a többi koordináta egyensúlyi értékre állítása mellett a potenciál értékének a *z* koordináta mentén -10 - +10 bohr intervallumban történő kiíratásával készítettem el. A PES kiíratását a két H₂ távolság egyensúlyi értékre történő állításán túl (kék görbe) mindkét H₂ távolság az egyensúly értékeiknek átlagára történő állítása mellett (piros görbe) is megtettem, mely tulajdonképpen egy primitív relaxáltatást eredményezett és szimmetrikussá tette a potenciált a -0.5 - 0.5 bohr régióban és ± 2 bohr környékén.

Az 1D-s PES-t vizsgálva megállapítható, hogy az négy minimummal rendelkezik. A két középső minimum (ahol –2 bohr < z < +2 bohr) az aszimmetrikus W potenciál két minimumának felel meg, a H₂ távolságokat szimmetrikusnak választva azonban ezen két minimum ekvivalens lesz egymással. A $z = \pm 2$ bohr körül található maximum a lineáris H – H – H szerkezeteknek felel meg, ahol a középső H atom bemozog a H₂ egység két H-je közé. A $z = \pm 4$ bohr körül lévő két minimum a külső H₃⁺ szerkezetnek felel meg, ahol a középső H atom a lineáris H – H – H szerkezeten áthaladva "kívülről" hozza létre a H₃⁺ szerkezetet. Ez után a molekulaion disszociál. A potenciál alakjának vizsgálatával megállapítható, hogy a redukált számítások során vagy az r_1 , r_2 távolságok relaxációja, vagy ezek aktívvá tétele szükséges a potenciálnak a lineáris H – H – H szerkezeteknél lévő nagy értéke miatt, ezért a későbbiekben a három lényeges koordinátán túl az r_1 és r_2 koordinátákat is magába foglaló 5D-s számolásokat is végeztem.



12. ábra Az Valdes és mtsai által javasolt koordinátarendszerben a $\{z\}$ redukált egydimenziós modell potenciális energiafelülete és annak a protonugrás szempontjából lényeges kinagyított részlete. A *z* koordináta menti távolság bohr-ban, a potenciál hartree-ban van megadva.

3.2.7.2. Két- és háromdimenziós számítások

Az 1D-ben külön-külön vizsgált három koordináta (R, z és φ) felhasználásával kétdimenziós modelleket hoztam létre, melyekben konvergens számolásokat végeztem. A számítási eredmények értelmezését 2D-s csomópontleszámolással végeztem el. A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy az {R, z} 2D-ben kapott 693 cm⁻¹-es sajátérték a protonugrás, míg az 1036 cm⁻¹-es sajátérték a protonugrás felhangja (ld. 13. ábra). A 2D { φ , z} és {R, φ } modellekben a korábbi eredményekhez hasonlóan látszik az 1D { φ } modell szerkezete. Megállapítható továbbá, hogy előbbiben a protonugrás 990 cm⁻¹-es, utóbbiban a H₅⁺ = H₂ + H₃⁺ ,,disszociációs rezgés" 1404 cm⁻¹-es hullámszám értéke.

Az { R, φ, z } 3D modellben a csomópontleszámolást a 2D-s { φ, z } és a 2D-s {R, z} hullámfüggvény metszetek használatával végeztem, a harmadik koordináta esetén az egyensúlyi értékéhez legközelebbi gridpontokat használtam. Mindkét metszet alapján három, v_z -ben egyszeresen gerjesztett rezgést kaptam (ld. 14. ábra). Ezek a rezgések a 2D-s {R, z} hullámfüggvény metszetek alapján v_R -ben nem gerjesztett rezgéseknek, míg a 2D-s { φ, z } hullámfüggvény metszetek alapján v_{φ} -ben rendre nem gerjesztett és egyszeres gerjesztett szimmetrikus és antiszimmetrikus rezgéseknek felelnek meg. Az 555 cm⁻¹-es rezgést a protonugrásnak, a 639 cm⁻¹-es és a 688 cm⁻¹-es rezgést pedig a protonugrásnak a szimmetrikus és antiszimmetrikus torziós alaprezgésével vett kombinációjának asszignáltam. Ez a három rezgés az { R, φ, z } 3D modellhez az { r_1, r_2 } a { Θ_1, Θ_2 } és az {x, y} koordináták hozzáadásával kapott három ötdimenziós modellben is egyértelműen asszignálható (ld. 21. táblázat).

21. táblázat Az Aguado és mtsai által javasolt koordinátarendszer használatával kapott eredmények két- és három-dimenzióban. A hullámszám értékek cm⁻¹-ben vannak megadva. A számítások során két-dimenzióban az egyes koordinátákra 15-15, három dimenzióban a 18. táblázatban feltüntetett módon 20, 17, 15 bázisfüggvényt alkalmaztam.

	$\{R, z\}$	$\{\varphi, z\}$	$\{R, \varphi\}$	$\{R, \varphi, z\}$	$\{R, \varphi, z, r_1, r_2\}$	$\{R, \varphi, z, \Theta_1, \Theta_2\}$	$\{R, \varphi, z, x, y\}$
ZPVE	1099	789	851	987	4882	2385	2342
1	693	86	82	82	82	89	93
2	1036	131	136	137	133	127	137
3	1547	431	431	432	423	429	456
4	1687	431	432	433	424	430	456
5		966	964	555	482	513	678
6		966	964	639	567	604	775
7		990	1404	688	608	637	811
8		1074	1484	966	815	798	981
9		1124	1543	967	898	896	981
10		1421	1710	986	899	916	1012
11		1422	1710	987	899	938	1020



13. ábra A Valdes és mtsai által javasolt koordinátarendszerben a 2D-s $\{\varphi, z\}$ (fent) és a 2D-s $\{R, z\}$ redukált modell (lent) hullámfüggvényei az rezgési alapállapotra és az utána jövő rezgési szintre. A *z* koordináta menti távolság bohr-ban, a φ szög radiánban van megadva.



14. ábra A Valdes és mtsai által javasolt koordinátarendszerben a 3D-s { R, φ, z } redukált modell hullámfüggvényei a rezgési alapállapotra és az utána jövő két rezgési szintre a 2D-s { φ, z } (bal oldalt) és a 2D-s {R, z} (jobb oldalt) hullámfüggvény metszetekben. A 2D-s metszetek készítése során a harmadik koordináta egyensúlyi értékéhez legközelebbi gridpontokat használtam. A *z* koordináta menti távolság bohr-ban, a φ szög radiánban van megadva.

A protonugrás alaprezgésével kapcsolatban ezen redukált dimenziós számítások alapján megállapítható, hogy az alaprezgés redukált dimenziós modellekben máshol jelenik meg, mint tejes dimenziós számítások esetén. Ezért kijelenthető, hogy redukált dimenzióban a torzióval ellentétben ezen rezgés szerkezete kvantitatívan nem tanulmányozható, a megfelelő leíráshoz mindenképpen teljes dimenziós számításokat szükséges végezni.

3.2.8. Teljes dimenziós számítások a Valdes-féle koordinátarendszerben

Mivel a redukált dimenziós számítások során a protonugrást ezzel a koordinátaválasztással sem tudtam megfelelően leírni, ezért megállapítható, hogy ezen rezgés leírásához mindenképpen teljes dimenziós számítások elvégzése szükséges. A Valdes és mtsai által javasolt $\{R, r_1, r_2, \Theta_1, \Theta_2, \varphi, x, y, z\}$ koordinátakészlet és az $\{R, r_1, r_2, r_3, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \varphi, \varphi_3\}$ koordinátakészlet a redukált dimenzióktól eltérően teljes dimenzióban elegendően nagy bázis használata esetén ugyanolyan jól működhet, kevés bázisfüggvény esetén azonban az előbbi megfelelőbbnek bizonyult, így ezt használtam nagyobb számítások elvégzéséhez. Számításaimhoz az Aguado és mtsai által megalkotott PES-t használtam.

Az optimális bázisválasztást korábban a 19. táblázatban foglaltam össze. Számításaim során előbb egy kisebb bázissal összehasonlítottam az r_1 , r_2 és z koordináták mentén alkalmazott szimmetrikus és asszimmetrikus grid választást (ld. 22. táblázat, *-gal jelölve), és mivel az eltérő zérusponti potenciál ellenére azonos eredményt kaptam, a szimmetrikus választással dolgoztam tovább. Már ezen kisebb bázissal megkaptam 400 cm⁻¹ körül a protonugrás alaprezgését, melyet csomópontleszámolással azonosítottam.

A bázis méretét ezután többféleképpen növeltem, az első tíz rezgés szempontjából releváns *R*, *z* és φ koordinátákra alkalmaztam az előző számításhoz képest több bázisfüggvényt. Ennek eredményeképp mindegyik bázisválasztással megjelent 350 cm⁻¹ körül a protonugrás alaprezgése, és az első hét szintre nagyon pontos egyezést kaptam az irodalmi értékekkel (22. táblázat). A jelenleginél nagyobb bázis használatával ennél több rezgési energiaszint is konvergensen számítható az így definiált modellel. A ZPVE-nek az irodalomhoz képest meglévő eltérését is ezen magasabban fekvő rezgési energiaszintek konvergenciájának hiánya okozhatja.

22. táblázat A Valdes és mtsai által javasolt koordinátarendszer használatával kapott 9D-s eredmények. A számítások során az Aguado és mtsai által kifejlesztett PES-t²⁰ alkalmaztam. A hullámszám értékek cm⁻¹-ben vannak megadva. A számítások során alkalmazott bázist az egyes koordinátákra a {R, r_1 , r_2 , Θ_1 , Θ_2 , φ , x, y, z} sorrendben adtam meg (*: asszimmetrikus grid).

bázia	8, 5,* 5,* 5, 5,	8, 5, 5, 5, 5, 5,	8, 5, 5, 5, 5, 5,	10, 5, 5, 5, 5,	12, 5, 5, 5, 5,	Valdes
Uazis	9, 6, 6, 9*	9, 6, 6, 9	13, 6, 6, 11	11, 6, 6, 11	9, 6, 6, 11	és mtsai
ZPVE	7144	7143	7159	7160	7160	7238
1	91	91	90	90	90	91
2	137	137	137	137	137	136
3	402	404	354	356	356	354
4	447	446	448	449	449	449
5	448	448	449	449	450	452
6	460	459	449	450	450	450
7	496	497	466	480	486	487

3.2.9. Rezgési-forgási számítások a H5⁺ molekulaionra

Szakdolgozati munkám egyik célja a H_5^+ molekulaionra és izotopológjaira variációs alapú rezgési-forgási számítások elvégzése volt. Ilyen számításokat korábban még nem végeztek, ilyen eredmények az irodalomban nem ismertek. Ezen számítások elvégzése elméleti szempontból azért különösen fontos, hogy megvizsgálhassuk, hogy a H_5^+ kvázimolekula forgási szerkezete mennyire felel meg a merev rotátor ("*rigid rotor*", RR) közelítés által jósolt képnek.

A variációs energiaszintekkel történő összehasonlításhoz az elektronszerkezet számítások során optimált D_{2d} geometria forgási állandóit használtam, az analízist tehát szimmetrikus pörgettyű határesetben végeztem el. A merev rotátor képlet által jósolt forgási szerkezetet a 23. táblázatban foglaltam össze, a forgási energiákat az alábbi képlet segítségével számoltam:

$$E_{\rm RR} = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$
(1)

A H₅⁺ molekulaionra a GENIUSH programcsomaggal rezgési-forgási számításokat végeztem a J = 1, 2, 3 és 4 esetekre. A J = 0 számításoknál tapasztaltaknak megfelelően első megközelítésben a Valdes és mtsai⁴⁶ által definiált koordináta rendszerben az 1D { φ }, és a 2D {R, z} redukált modellt használtam. Az az egyszerű kép, hogy a rezgési-forgási energiaszintek rezgésenként blokkosítva jelennek meg más, egyszerűbb esetekhez hasonlóan⁵⁷ a H₅⁺-nál sem érvényesül.

A 2D modellből kapott forgási energiaszinteket (ld. 24. táblázat) a merev rotátor eredményekkel (ld. 23. táblázat) összehasonlítva megállapítható, hogy a 2D $\{R, z\}$ modellben J = 1, 2-re a variációs eredményeket tökéletesen meg tudjuk magyarázni a merev rotátor modellel.

23. táblázat Az H⁵⁺ molekulaion forgási sajátértékei a merev rotátor közelítésben cm⁻¹ egységben. Az RR modellhez a D_{2d} szerkezet (szimmetrikus pörgettyű) alábbi forgási állandóit használtam fel: A = 26.67 cm⁻¹, B = C = 3.33 cm⁻¹.

J = 1	J = 2	J = 3	J = 4
6.7	20.0	40.0	66.7
30.0	43.3	63.4	90.0
30.0	43.3	63.4	90.0
	113.3	133.4	160.0
	113.3	133.4	160.0
		250.0	276.7
		250.0	276.7
			440.0
			440.0

Az 1D { φ } modellből kapott értékeket (lásd 25., 26. és 27. táblázat a ZPVE-re és az első két alaprezgésre) összehasonlítva a merev rotátor képpel megállapítható, hogy a { φ } modellben a J = 1, 2, 3 és 4-re |K| = 0 és 2 esetén mind a zérusponti rezgésre, mind az első és a második alaprezgésre rakódó forgási energiaszinteket van lehetőségünk besorolni a merev rotátor modellnek megfelelően. Ebben az esetben azonban a K = 1 és 3 esetén a merev rotátor képtől teljesen eltérő eredményeket kapunk. Az eltérés egy minden egyes rezgésre különböző, additív tagban jelenik meg, mely az adott rezgésre különböző J értékek esetén nem változik. Ezen eltérések a zérusponti-, az első és a második alaprezgésre rendre +26 cm⁻¹, -62 cm⁻¹ és +115 cm⁻¹. Erre a konstans eltérésre egy additív taggal kereshető lenne magyarázat, én azonban munkám során ezzel nem foglalkoztam. Ennek az oka az alábbiakban derül ki.

J = 0	J = 1	VBO levonva	J = 2	VBO levonva
1099	7	7	20	20
692	30	30	43	43
1039	30	30	43	43
1510	699	6	113	113
1744	722	30	113	113
	722	30	711	18
	1045	6	734	42
	1069	30	734	42
	1069	30	805	113
	1516	5	805	113
	1540	29	1057	18
	1540	29	1081	42
	1750	6	1081	42
	1774	30	1152	113
	1774	30	1152	113
			1527	16
			1551	40
			1551	40
			1622	112
			1622	112

24. táblázat Az H⁵⁺ molekulaion kétdimenziós {R, z} modellel számított rezgési-forgási sajátértékei cm⁻¹ egységben J = 0, 1 és 2 kvantumszámok esetén.

A rezgési-forgási szintek rezgésekhez történő besorolása érdelekében RRD analízist⁵⁷ végeztem, mely hasonló jellegű feladatok megoldására került kifejlesztésre csoportunkban. Az elvégzett számítások legfontosabb eredménye, hogy óriási keveredés figyelhető meg a különböző rezgési szintek között, nem a velük értékben azonos merev rotátor szintek adják a helyes besorolást. A kapott eredményeket a 25., 26. és 27. táblázatban foglaltam össze a ZPVE-re és az első két alaprezgésre.

Az RRD analízis során kapott energiasorrendet a H_5^+ kvázimolekulára tehát a merev rotátor képpel nem értelmezhetjük. Ha túlmegyünk a merev rotátor képen és figyelembe veszszük a centrifugális torzulást vagy a rezgési-forgási kölcsönhatásokat, akkor megpróbálkozhatunk a RRD analízis során kapott asszignációk megmagyarázásával. A kvartikus centrifugális torzulásokat az alábbi képlet segítségével vehetjük figyelembe:

$$E = E_{RR} - D_J J^2 (J + 1)^2 - D_{JK} (J + 1) J K^2 - D_K K^4$$
(2)

A centrifugális torzulást a D_J , D_{JK} és D_K állandókkal figyelembe véve megállapítható, hogy pl. J = 4 esetén megpróbálkozhatunk egyfajta asszignációval. A variációs rezgési szintek RR modelltől való eltérését csak a $D_{JK}(J + 1)JK^2$ taggal leírva a D_{JK} körülbelül –1.3 lenne. Mind a három korrekciós tag figyelembe vételével a kapott egyenletrendszerből $D_J = 0$ cm⁻¹, $D_{JK} = -1.37$ cm⁻¹ és $D_K = 0.05$ cm⁻¹. A leírás hibája ugyanakkor, hogy a kapott spektroszkópiai állandóknak nincs köze más *J*-kre kapott értékekhez. Ennek alapján feltételezem, hogy az egyszerű perturbatív javítása az RR modellnek nem működik a H₅⁺ esetére. Mivel a rezgési-forgási kölcsönhatások figyelembe vétele sem javít a helyzeten, megállapítható, hogy a merev rotátor képen ilyen módon túllépve sem tudjuk magyarázni a variációs eredményeket.

25. táblázat Az H₅⁺ molekulaion egydimenziós { φ } modellel számított rezgési-forgási sajátértékei cm⁻¹ egységben a v_0 alaprezgésre J = 1, 2, 3 és 4 kvantumszámok esetén. Δ a variációs (VAR) és a merev rotor (RR) energiaszintek különbsége. A keveredés adatok a rezgési-forgási hullámfüggvény RRD analíziséből adódik.

J	K	RR	VAR	Δ	VAR	Δ	Keveredés
1	0	6.7	6.7	0	6.7	0	$1.00v_0$
1	1	30.0	56.0	+26	56.1	+26	$0.50v_0 + 0.30v_1 + 0.20v_2$
	0	20.0	20.0	0	20.0	0	$1.00v_0$
2	1	43.3	69.2	+26	69.2	+26	$0.50v_0 + 0.30v_1 + 0.20v_2$
	2	113.3	113.3	0	201.3	+88	$0.55v_0 + 0.24v_3 + 0.22v_4$
3	0	40.0	40.1	0	40.1	0	$1.00v_0$
	1	63.4	89.0	+26	89.0	+26	$0.50v_0 + 0.30v_1 + 0.20v_2$
	2	133.4	133.4	0	221.3	+88	$0.55v_0 + 0.24v_3 + 0.22v_4$
	3	250.0	276.1	+26	493.5	+244	$0.49v_0 + 0.25v_5 + 0.25v_6$
	0	66.7	66.8	0	66.8	0	$1.00v_0$
	1	90.0	115.3	+26	115.3	+26	$0.50v_0 + 0.30v_1 + 0.20v_2$
4	2	160.0	160.0	0	248.0	+88	$0.55v_0 + 0.24v_3 + 0.22v_4$
	3	276.7	302.8	+26	520.2	+244	$0.49v_0 + 0.25v_5 + 0.25v_6$
	4	440.0	440.1	0	869.2	+429	$0.50v_0 + 0.25v_7 + 0.25v_8$

26. táblázat Az H₅⁺ molekulaion egydimenziós { ϕ } modellel számított rezgési-forgási sajátértékei cm⁻¹ egységben a v_1 rezgésre J = 1, 2, 3 és 4 kvantumszámok esetén. Δ a variációs (VAR) és a merev rotor (RR) energiaszintek különbsége. A keveredés adatok a rezgési-forgási hullámfüggvény RRD analíziséből adódik.

J	K	RR	VAR	Δ	VAR	Δ	Keveredés
1	0	94.6	94.6	0	94.6	0	$1.00v_1$
	1	117.9	56.1	-62	56.1	-62	$0.50v_0 + 0.30v_1 + 0.20v_2$
	0	107.9	108.0	0	108.0	0	$1.00v_1$
2	1	131.2	69.7	-62	69.7	-62	$0.50v_0 + 0.30v_1 + 0.20v_2$
	2	201.2	201.3	0	113.3	-88	$0.55v_1 + 0.45v_2$
	0	127.9	128.0	0	128.0	0	1.00v1
2	1	151.3	90.0	-61	90.0	-61	$0.50v_0 + 0.30v_1 + 0.20v_2$
3	2	221.3	221.3	0	133.4	-88	$0.55v_1 + 0.45v_2$
	3	337.9	276.1	-62	276.1	-62	$0.26v_1 + 0.23v_2 + 0.25v_3 + 0.24v_4$
	0	154.6	154.7	0	154.7	0	1.00v1
	1	177.9	117.0	-62	117.0	-62	$0.50v_0 + 0.30v_1 + 0.20v_2$
4	2	247.9	248.0	0	160.0	-88	$0.55v_1 + 0.45v_2$
	3	364.6	302.8	-62	302.8	-62	$0.26v_1 + 0.23v_2 + 0.25v_3 + 0.24v_4$
	4	527.9	528.0	0	548.1	+20	$0.27v_1 + 0.25v_2 + 0.24v_5 + 0.24v_6$

27. táblázat Az H₅⁺ molekulaion egydimenziós { ϕ } modellel számított rezgési-forgási sajátértékei cm⁻¹ egységben a v_2 rezgésre J = 1, 2, 3 és 4 kvantumszámok esetén. Δ a variációs (VAR) és a merev rotor (RR) energiaszintek különbsége. A keveredés adatok a rezgési-forgási hullámfüggvény RRD analíziséből adódik.

J	K	RR	VAR	Δ	VAR	Δ	Keveredés
1	0	135.0	134.9	0	134.9	0	$1.00v_2$
	1	158.3	273.4	+115	273.4	+115	$0.20v_1 + 0.30v_2 + 0.25v_3 + 0.25v_4$
0	0	148.3	148.3	0	148.3	0	$1.00v_2$
2	1	171.6	286.7	+115	286.7	+115	$0.20v_1 + 0.30v_2 + 0.25v_3 + 0.25v_4$
	2	241.6	241.6	0	542.5	+301	$0.24v_1 + 0.26v_2 + 0.25v_5 + 0.25v_6$
	0	168.3	168.4	0	168.4	0	$1.00v_2$
2	1	191.7	306.7	+115	306.7	+115	$0.20v_1 + 0.30v_2 + 0.25v_3 + 0.25v_4$
3	2	261.7	261.7	0	562.5	+301	$0.24v_1 + 0.26v_2 + 0.25v_5 + 0.25v_6$
	3	378.3	493.5	+115	919.0	+541	$0.23v_1 + 0.27v_2 + 0.25v_7 + 0.25v_8$
	0	195.0	195.2	0	195.2	0	1.00v2
	1	218.3	333.4	+115	333.4	+115	$0.20v_1 + 0.30v_2 + 0.25v_3 + 0.25v_4$
4	2	288.3	288.3	0	589.2	+301	$0.24v_1 + 0.26v_2 + 0.25v_5 + 0.25v_6$
	3	405.0	520.2	+115	945.7	+541	$0.23v_1 + 0.27v_2 + 0.25v_7 + 0.25v_8$
	4	568.3	568.3	0	548.1	-20	$0.27v_1 + 0.25v_2 + 0.24v_5 + 0.24v_6$

Az 1D rezgési-forgási számítások után 5D rezgési-forgási számításokat végeztem. Az $\{R, \Theta_1, \Theta_2, \varphi, z\}$ modellben a torziós mozgásra kapott eredmények kvalitatívan az 1D-s $\{\varphi\}$ eredményekkel megegyezőek, kvantitatívan főként a J = 0 esetben, a szimmetrikus és antiszimmetrikus alaprezgésekben és azok felhangjaiban tértek el. Ez az eltérés a mozgások nagyfokú csatoltsága miatt van, a Θ_1 és Θ_2 koordináták figyelembe vételével sokkal pontosabb leírást kapunk a torziós rezgésekről is. Ugyan J = 1, 2, 3 és 4 kvantumszámokra $K \neq 0$ esetén is volt kvantitatív eltérés tapasztalható a rezgési-forgási szintekben, ez az 1D-ben korábban megalkotott képet lényegében nem változtatta meg. K = 0 esetén a rezgési-forgási szintek 1D-ben és 5D-ben megegyeztek. Az 5D-s modellben, csakúgy mint J = 0 esetén, a torziós rezgéseken kívül egyéb hajlítási rezgések is megjelentek, melyek rezgési-forgási energiaszintjei a torziós rezgéseknek megfelelő szerkezetet mutatnak. A jövőben a rezgési-forgási energiaszintek pontos leírásához kilencdimenziós számítások elvégzését tervezzük, ezek egy része már jelenleg is folyamatban van.

A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a kvázimolekulának számító H_{5}^{+} molekulaion esetén egy nagyon érdekes jelenséget figyelhetünk meg a rezgési-forgási energiaszintek szerkezetét illetően. A különböző rezgési szintek keveredése miatt a hagyományos, spektroszkópiai állandókon alapuló képet nem tudjuk használni már a rezgési állapotokra sem, a H_{5}^{+} molekulaion rezgési-forgási spektrumának leírásához variációs alapú számítások elvégzése szükséges.

3.2.10. Rezgési és rezgési-forgási számítások a H5⁺ izotopológjaira

A H_5^+ kvázimolekula izotopológjaira rezgési energiaszintek számítását eddig csak a D_5^+ esetében végeztek (Valdes és mtsai), más izotopológokra számítási eredményeket az irodalomban korábban még nem közöltek. Ezen számítások egyik legfőbb célja lehet a deutérium helyének megállapítása a molekulán, ehhez belül az esetleges kicserélődések megfelelő leírása szükséges.

A különböző számú deutérium atom a molekulán belül a szélső és középső deutérium különbözősége miatt többféleképpen helyezhető el, a H_nD_{5-n} esetén a D számának növelésével rendre egy-, két-, három-, három-, két- és egyféleképpen. Mivel az általam vizsgált redukált dimenziós modellekben a szélső és középső deutérium megkülönböztetett volt és nem tudott felcserélődni egymással, ezért a pontosabb leírás érdekében a 19. táblázatnak és a 22. táblázat harmadik oszlopának megfelelő bázisválasztással teljes dimenziós számításokat végeztem.

28. táblázat A Valdes és mtsai által javasolt koordinátarendszer használatával kapott 9D-s eredmények összehasonlítása a H_5^+ , H_4D^+ , $H_3D_2^+$, $H_2D_3^+$, HD_4^+ és a D_5^+ , izotopológokra. A hullámszám értékek cm⁻¹-ben vannak megadva.

	H_5^+	H_4D^+			$H_3D_2^+$	
	$[H_2-H-H_2]^+$	$[H_2-D-H_2]^+$	$[DH-H-H_2]^+$	$[D_2-H-H_2]^+$	$[DH-H-DH]^+$	$[DH-D-H_2]^+$
ZPVE	7159	6789	6783	6352	6409	6400
1	90	90	76	64	61	76
2	137	137	123	110	108	122
3	354	253	356	340	330	253
4	448	346	390	342	333	331
5	449	387	392	366	350	372
6	449	391	435	431	415	381
7	466	449	452	469	425	390

		$H_2D_3^+$		Н	D_4^+	D_5^+
	$[D_2 - D - H_2]^+$	$[DH-D-DH]^+$	$[D_2-H-DH]^+$	$[D_2-H-D_2]^+$	$[D_2-D-DH]^+$	$[D_2 - D - D_2]^+$
ZPVE	5954	6022	5979	5550	5583	5149
1	65	61	49	36	49	36
2	110	108	95	82	95	82
3	272	234	278	225	239	225
4	336	298	282	229	278	229
5	342	329	355	357	281	229
6	344	331	406	395	289	267
7	378	338	429	425	330	308

A számítások alapján (ld. 28. táblázat) megállapítható, hogy a D_5^+ -ra végzett számítás jó egyezést mutat az irodalmi eredményekkel, míg a többi izotopológra ezek az első teljes dimenziós rezgési eredmények, így összehasonlításra nincs lehetőség. Jól látszik, hogy a különböző D elhelyezések jelentősen különböző rezgési energiaszinteket eredményeznek. Csak jóval nagyobb bázisú variációs számítások fogják eldönteni, hogy ezekben a molekulákban a kicserélődés valóban gátolt, így különböző izotopomerek léteznek, vagy a kicserélődés végbemegy és meghatározható egy preferált szerkezet.

A tiszta rezgési számítások után rezgési-forgási számításokat végeztem a J = 1, 2, 3 és 4 esetekre. Ilyen számítások eredményeit az irodalomban korábban még nem közölték. Az egy 1D { φ } és a 2D {R, z} redukált modellt használva a H5⁺ izotopológjaira a H5⁺ kvázimolekulával megegyező tendenciát kaptam. A 2D {R, z} modell a merev rotátor modellnek megfelelően pontosan asszignálható volt, míg az 1D { φ } modell szintén az előzővel megegyező, furcsa rezgési-forgási szerkezetet eredményezett. A { φ } 1D modellben a deutérium különböző helyzete esetén a J = 0 eredményeken túl a rezgési-forgási szintekben is kismértékben különböző számértékek voltak megfigyelhetők, de a tendencia azonos maradt.

Az összes izotopológra (és izotopomerre) tervezem a jövőben teljes dimenziós konvergens rezgési-forgási számítások elvégzését.

Összefoglalás és kitekintés

Szakdolgozati munkám során a H5⁺ kvázimolekula és izotopológjai rezgési-forgási energiaszintjeinek kvantumkémiai vizsgálatával foglalkoztam. Ez a téma jelenleg a molekulaspektroszkópia egy nagy érdeklődést kiváltó területe, aktualitását alátámasztja, hogy a legfontosabb elméleti számításokat az elmúlt egy-két évben végezték. A fontosabb eredmények jó része szakdolgozati munkám megkezdésekor még nem voltak elérhető az irodalomban. Ezen kvázimolekula szerkezetének és dinamikájának vizsgálata komoly kihívás a kvantumkémia számára, ugyanis ezek hagyományos spektroszkópiai megközelítésekkel nem tanulmányozhatók, vizsgálatukhoz a kvantumkémia negyedik korszakának kifinomult eszköztárát kell igénybe venni.

Munkám során a klasszikus módszerek (harmonikus közelítés, VPT2) ezen kvázimolekula tanulmányozására való alkalmatlanságának észrevétele után ezeknél sokkal pontosabb, variációs magmozgás számításokat végeztem a molekulaion rezgési és rezgési-forgási energiaszintjeinek meghatározására a csoportunkban kifejlesztett GENIUSH programcsomag segítségével.

A kvantumkémiai számítások elvégzése céljából a GENIUSH programot tovább kellett fejlesztettem. Ennek során a három koordinátaválasztás (a poliszférikus, az Aguado- és a Valdes-féle koordinátaválasztás) beprogramozása mellett tesztelés céljából egyéb koordinátarendszereket is beprogramoztam. Ezen modellek az előzőek kis mértékben módosított változatai, és a kapott eredmények nem tértek el lényegesen a fenti három modellel számított eredményektől. A modellek beprogramozásán túl azokhoz 1–8 dimenzióig terjedően redukált dimenziós modelleket készítettem. A poliszférikus modellel végzett számítások során a PO-DVR-ek alkalmazása kapcsán megoldottam bizonyos polárszög koordináták relaxáltatását, valamint az ezekre történő szimmetrikus grid kiosztás esetén a potenciál levágását a gridpontok ütközésekor. A tesztelések gyorsításának érdekében változtattam a fordítási algoritmuson, valamint bizonyos változók tulajdonságainak a megváltoztatásával lehetővé tettem 2³¹-nél nagyobb direktszorzat bázis alkalmazását is a számítások során.

A számítási paraméterek redukált dimenziós modelleken történő optimálása után a Valdes és mtsai által javasolt koordinátarendszerben, teljes dimenziós modellben konvergensen kiszámítottam a H_5^+ kvázimolekula legalsó rezgési energiaszintjeit. Ezen felül a rendelkezésre

álló koordinátaválasztásokat is összehasonlítottam. A számítások során több probléma is felmerült, mind a koordinátaválasztás, mind az egyes bázisfüggvények típusának, számának és intervallumának pontos meghatározását illetően.

A J = 0 számításokon túlmenően redukált dimenziós modellekben rezgési-forgási számításokat végeztem. Az energiaszintek címkézését RRD analízissel segítettem. Az egyes rezgési-forgási szintekben a különböző rezgések rendkívüli mértékű keveredését figyeltem meg. Az eredmények nagyon érdekesek, a hagyományos, spektroszkópiai állandókon alapuló képpel nem magyarázhatók.

A H₅⁺ kvázimolekulára végzett számítások után izotopológjait és izotopomereit, a H₄D⁺, a H₃D₂⁺, a H₂D₃⁺, a HD₄⁺ és a D₅⁺ molekulaionokat is vizsgáltam. A D₅⁺ esetén ellenőrzés céljából reprodukáltam az irodalmi eredményeket, a H₄D⁺, a H₃D₂⁺, a H₂D₃⁺ és a HD₄⁺ esetén először adtam meg teljes dimenziós számítási eredményeket.

A H₅⁺ kvázimolekula és izotopológjai vizsgálatát a jövőben is szeretném folytatni, J = 0 esetén szeretnék nagyobb bázisú számításokat végezni, így az eddig meglévőnél sokkal több rezgési szint konvergens számítása lenne lehetséges. Az izotopológokra végzett teljes dimenziós, kicserélődést biztosító számítások segítségével szeretném megválaszolni azt a fontos és érdekes kérdést, hogy hova kerül a deutérium a molekulán belül, hány izotopomerrel van dolgunk a H_nD_{5-n} molekulák esetén.

A 9D számítások során a g mátrix eltárolása miatt a GENIUSH hatalmas memóriaigényt mutat. A program memóriakezelésének felülvizsgálata után meg kívánom teremteni annak lehetőségét, hogy egy, az előzőtől eltérő algoritmussal a g mátrix "on the fly" számolásával a tvektorokon keresztül jelentősen csökkenteni lehessen a program memóriaigényét.

Hivatkozások

1. A. G. Császár, C. Fábri, T. Szidarovszky, E. Mátyus, T. Furtenbacher and G. Czakó, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 1085 (2012).

2. T. Szidarovszky, A. G. Császár and G. Czakó, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 8373 (2010).

3. M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, O. L. Polyansky, J. Tennyson, T. Szidarovszky, A. G. Császár, M. Berg, A. Petrignani and A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 023002 (2012).

4. M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, O. L. Polyansky, J. Tennyson, T. Szidarovszky and A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **136**, 184303 (2012).

5. O. L. Polyansky, A. Alijah, N. F. Zobov, I. I. Mizus, R. I. Ovsyannikov, J. Tennyson, L. Lodi, T. Szidarovszky and A. G. Császár, *Phil. Trans. A* **370**, 5014 (2012).

6. O. Asvany, S. Schlemmer and D. Gerlich, Astrophys. J. 617, 685 (2004).

7. E. Mátyus, G. Czakó and A. G. Császár, J. Chem. Phys. 130, 134112 (2009).

8. C. Fábri, E. Mátyus and A. G. Császár, J. Chem. Phys. 134, 074105 (2011).

9. M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 389, 457 (1927).

10. B. T. Sutcliffe and J. Tennyson, Int. J. Quant. Chem. 39, 183 (1991).

11. J. K. G. Watson, Mol. Phys. 15, 479 (1968).

12. J. K. G. Watson, Mol. Phys. 19, 465 (1970).

13. V. Szalay, J. Chem. Phys. 125, 154115 (2006).

14. C. Fábri, A. G. Császár and G. Czakó, *J. Phys. Chem. A*, in press, DOI: 10.1021/jp312160n (2013).

15. V. Szalay, T. Szidarovszky, G. Czakó and A. G. Császár, J. Math. Chem. 50, 636 (2012).

16. A. M. Frolov, *Phys. Rev. A* 67, 064501 (2003).

17. J. R. Álvarez-Collado, A. Aguado and M. Paniagua, J. Chem. Phys. 102, 5725 (1995).

Y. Yamaguchi, J. F. Gaw, R. B. Remington and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* 86, 5072 (1987).

19. R. Prosmiti, A. A. Buchachenko, P. Villarreal and G. Delgado-Barrio, *Theor. Chem. Acc.* **106**, 426 (2001).

20. A. Aguado, P. Barragan, R. Prosmiti, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal and O. Roncero, *J. Chem. Phys.* **133**, 024306 (2010).

21. R. Prosmiti, P. Villarreal and G. Delgado-Barrio, J. Phys. Chem. A 107, 4768 (2003).

22. G. E. Moyano and M. A. Collins, J. Chem. Phys. 119, 5510 (2003).

- 23. Z. Xie, B. J. Braams and J. M. Bowman, J. Chem. Phys. 122, 224307 (2005).
- 24. R. J. Beuhler, S. Ehrenson and L. Friedman, J. Chem. Phys. 79, 5982 (1983).
- 25. K. Hiraoka and T. Mori, J. Chem. Phys. 91, 4821 (1989).
- 26. T. C. Cheng, B. Bandyopadyay, Y. M. Wang, S. Carter, B. J. Braams, J. M. Bowman and M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 758 (2010).
- 27. P. Barragan, R. Prosmiti, O. Roncero, A. Aguado, P. Villarreal and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **133**, 054303 (2010).
- 28. J. J. Thomson, *Phil. Mag.* 44, 293 (1987).
- 29. P. H. Dawson and A. W. Tickner, J. Chem. Phys. 37, 672 (1962).
- 30. M. Okumura, L. I. Yeh and Y. T. Lee, J. Chem. Phys. 83, 3705 (1985).
- 31. M. Okumura, L. I. Yeh and Y. T. Lee, J. Chem. Phys. 88, 79 (1988).
- 32. D. Gerlich, E. Herbst and E. Roueff, *Planet. Space Sci.* 50, 1275 (2002).
- 33. E. Hugo, O. Asvany and S. Schlemmer, J. Chem. Phys. 130, 164302 (2009).
- 34. S. Carter, J. M. Bowman and N. C. Handy, *Theor. Chem. Acc.* 100, 191 (1998).
- 35. T. C. Cheng, L. Jiang, K. R. Asmis, Y. M. Wang, J. M. Bowman, A. M. Ricks and M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3160 (2012).
- 36. K. N. Crabtree, C. A. Kauffman, B. A. Tom, E. Becka, B. A. McGuire and B. J. McCall, *J. Chem. Phys.* **134**, 194311 (2011).
- 37. K. N. Crabtree, B. A. Tom and B. J. McCall, J. Chem. Phys. 134, 194310 (2011).
- 38. V. Spirko, W. P. Kraemer and P. Soldan, J. Mol. Spectr. 183, 218 (1997).
- 39. P. H. Acioli, Z. Xie, B. J. Braams and J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **128**, 104318 (2008).
- 40. B. A. McGuire, Y. M. Wang, J. M. Bowman and S. L. W. Weaver, *J. Phys. Chem. Lett.*2, 1405 (2011).
- 41. R. P. de Tudela, P. Barragan, R. Prosmiti, P. Villarreal and G. Delgado-Barrio, *J. Phys. Chem. A* **115**, 2483 (2011).
- 42. P. Barragan, R. P. de Tudela, R. Prosmiti, P. Villarreal and G. Delgado-Barrio, *Phys. Scri.* **84**, 028109 (2011).
- 43. C. Sanz-Sanz, O. Roncero, A. Valdes, R. Prosmiti, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, P. Barragan and A. Aguado, *Phys. Rev. A* **84**, 060502 (2011).
- 44. A. Valdes, R. Prosmiti and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. 136, 104302 (2012).
- 45. A. Aguado, C. Sanz-Sanz, P. Villarreal and O. Roncero, *Phys. Rev. A* 85, 032514 (2012).
- 46. A. Valdes, P. Barragan, C. Sanz-Sanz, R. Prosmiti, P. Villarreal and G. Delgado-Barrio, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1210 (2012).

- 47. A. Valdes, R. Prosmiti and G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. 137, 214308 (2012).
- 48. Z. Lin and A. B. McCoy, J. Phys. Chem. Lett. 3, 3690 (2012).
- 49. H. Song, S. Y. Lee, M. Yang and Y. Lu, J. Chem. Phys. 138, 124309 (2013).
- 50. Z. Lin and A. B. McCoy, J. Phys. Chem. A, in press, DOI: 10.1021/jp4014652 (2013).
- 51. J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding and P. G. Szalay, CFOUR, Coupled-Cluster

techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program, http://www.cfour.de.

- 52. M. H. Beck, A. Jackle, G. A. Worth and H. D. Meyer, *Phys. Rep.* **324**, 1 (2000).
- 53. J. Echave and D. C. Clary, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 225 (1992).
- 54. H. Wei and T. Carrington, J. Chem. Phys. 97, 3029 (1992).
- 55. V. Szalay, G. Czakó, A. Nagy, T. Furtenbacher and A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **119**, 10512 (2003).
- 56. D. W. Schwenke and H. Partridge, *Spectrochim. Acta A* 57, 887 (2001).
- 57. E. Mátyus, C. Fábri, T. Szidarovszky, G. Czakó, W. D. Allen and A. G. Császár, J. Chem. Phys. 133, 034113 (2010).

Szakdolgozat összefoglaló

A H₅⁺ molekulaion és izotopológjai nagyfelbontású spektroszkópiájának kvantumkémiai vizsgálata

Sarka János, II. évf. Vegyész MSc.

ELTE TTK Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

<u>Témavezetők</u>: **Prof. Dr. Császár Attila** egyetemi tanár **Dr. Fábri Csaba** tudományos munkatárs ELTE TTK Molekulaszerkezet és Dinamika Laboratórium

Szakdolgozati munkám során a H_5^+ kvázimolekula és izotopológjai rezgési-forgási energiaszintjeinek kvantumkémiai vizsgálatával foglalkoztam. A molekulaion szerkezetének és dinamikájának vizsgálata komoly kihívás a kvantumkémia számára, ugyanis ezek hagyományos spektroszkópiai megközelítésekkel nem tanulmányozhatók, vizsgálatukhoz a kvantumkémia negyedik korszakának kifinomult eszköztárát kell igénybe venni. Variációs magmozgás számításokat végeztem a molekulaion rezgési és rezgési-forgási energiaszintjeinek meghatározására a csoportunkban kifejlesztett GENIUSH programcsomag segítségével.

A kvantumkémiai számítások elvégzése céljából a GENIUSH programot tovább kellett fejlesztettem. Ennek során a három koordinátaválasztás (a poliszférikus, az Aguado- és a Valdes-féle koordinátaválasztás) beprogramozása mellett tesztelés céljából egyéb koordinátarendszereket is beprogramoztam. Ezen modellek az előzőek kis mértékben módosított változatai, a kapott eredmények nem tértek el lényegesen a fenti három modellel számított eredményektől. A modellek beprogramozásán túl azokhoz 1–8 dimenzióig terjedően redukált dimenziós modelleket készítettem. A poliszférikus modellel végzett számítások során a PO-DVR-ek alkalmazása kapcsán megoldottam bizonyos polárszög koordináták relaxáltatását, valamint az ezekre történő szimmetrikus grid kiosztás esetén a potenciál levágását a gridpontok ütközésekor. A tesztelések gyorsításának érdekében változtattam a fordítási algoritmuson, valamint bizonyos változók tulajdonságainak a megváltoztatásával lehetővé tettem 2³¹-nél nagyobb direktszorzat bázis alkalmazását is a számítások során.

Teljes dimenziós modellben konvergensen kiszámítottam a H_5^+ kvázimolekula legalsó rezgési energiaszintjeit. Ezen felül a rendelkezésre álló koordinátaválasztásokat is összehasonlítottam. A számítások során több probléma is felmerült, mind a koordinátaválasztás, mind az egyes bázisfüggvények típusának, számának és intervallumának pontos meghatározását illetően.

A J = 0 számításokon túlmenően redukált dimenziós modellekben rezgési-forgási számításokat végeztem. Az energiaszintek címkézését RRD analízissel segítettem. Az egyes rezgési-forgási szintekben a különböző rezgések rendkívüli mértékű keveredését figyeltem meg. Az eredmények nagyon érdekesek, a hagyományos spektroszkópiai állandókon alapuló képpel nem magyarázhatók.

A H_5^+ kvázimolekulára végzett számítások után izotopológjait és izotopomerjeit, a H_4D^+ , a $H_3D_2^+$, a $H_2D_3^+$, a $H_2D_3^+$, a $H_2D_3^+$ és a D_5^+ molekulaionokat is vizsgáltam. A H_4D^+ , a $H_3D_2^+$, a $H_2D_3^+$ és a HD_4^+ esetén először adtam meg teljes dimenziós számítási eredményeket.

Summary

Quantum chemical study of high resolution spectroscopy of the H₅⁺ its isotopologues

Mr. János Sarka, MSc. student in Chemistry

Department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Budapest

Place of defence: Department of Physical Chemistry

<u>Supervisors</u>: **Prof. Dr. Császár Attila** professor **Dr. Fábri Csaba** research fellow Laboratory of Molecular Structure and Dynamics

In the course of my thesis work I have studied the high resolution ro-vibrational spectroscopy of H_5^+ its isotopologues by using quantum chemical computations. The study of the structure and the dynamics of the molecular ion is a serious challenge for quantum chemistry as traditional techniques of quantum chemistry and molecular spectroscopy are not applicable, one needs to resort to fourth-age techniques of quantum chemistry. To study the rotational and the ro-vibrational spectroscopy of the H_5^+ molecular ion I performed variational nuclear motion computations using the fourth-age quantum chemical GENIUSH approach developed in our group.

In the aim of performing quantum chemical computations I needed to update the GENIUSH code. During this process I programmed the three different internal coordinate choice (the polyspherical, the Aguado-type and the Valdes-type coordinate systems) and for testing purposes I also tried some other coordinate choices. These were quite similar to the above mentioned so we did not get any new result from them. Beyond programming the different coordinate choices I created to them reduced dimensional models from 1 up to 8 degrees of freedom. During the computations using polyspherical choice of coordinates with PO-DVR basis functions I developed the relaxation method of the φ polar angle coordinates and I also developed the cut of the potential occurring at the overlap of the grid points by using symmetric grid ranges. In the aim of increasing the speed of testing computations I rearranged the compiling algorithm of the GENIUSH code and by with changing the type of some variables I allowed the use of direct product basis bigger than 2^{31} during computations.

In a full dimensional, fully converged model I computed the lowest lying energy levels of H_5^+ . Furthermore, I compared the available choice of coordinates. A lot of problems came up during the computations concerning the specification of the choice of coordinates and the type, the number and the intervals of basis functions.

In addition to the J = 0 case I performed ro-vibrational computations using reduced dimensional models. To assign the computed energy levels I used RRD analysis. In the ro-vibrational energy levels I observed an extreme mixing of the different rotations. The results cannot be explained by the traditional techniques based on the spectroscopic constants thus are of great interest.

After the computations performed for the H_5^+ molecular ion I studied its isotopologues and isotopomers, namely the H_4D^+ , the $H_3D_2^+$, the $H_2D_3^+$, the HD_4^+ and the D_5^+ molecular ions. In the case of H_4D^+ , $H_3D_2^+$, $H_2D_3^+$ and HD_4^+ I published the first full dimensional computational results.

NYILATKOZAT

Név: Sarka János

ELTE Természettudományi Kar, szak: Vegyész MSc.

NEPTUN azonosító: QID2KR

Szakdolgozat címe:

A H5+ molekulaion és izotopológjai nagyfelbontású spektroszkópiájának kvantumkémiai vizsgálata

A **szakdolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest, 2013. május 14.

a hallgató aláírása