

———— Szakdolgozat ————

# Molekulák szemiklasszikus vizsgálata

írta:

**Szidarovszky Tamás**

Témavezető:

**Dr. Kaufmann Zoltán**

egyetemi docens, ELTE Fizikai Intézet



———— Eötvös Loránd Tudományegyetem ————

———— Természettudományi Kar ————

———— Fizika BSc. Szak ————

———— Budapest, 2013 ————

# Tartalomjegyzék

I. Bevezetés .....	3
II. Elméleti háttér .....	5
II.1. Klasszikus mechanikai kitekintés .....	5
II.1.1. Kanonikus transzformációk .....	5
II.1.2. Integrálható rendszerek .....	8
II.1.3. Egyszerű példák integrálható rendszerekre .....	8
II.1.4. Általános tételek, hatás- és szögváltozók .....	10
II.2. Szemiklasszikus kvantálás .....	12
II.3. Hatásváltozók számolása Fourier-technikával .....	13
II.4. Számítási eljárás: a Fourier-módszer implementálása.....	16
III. Alkalmazások .....	22
III.1. Az OH gyök szemiklasszikus vizsgálata ( 1D ).....	22
III.2. A Hénon-Heiles rendszer szemiklasszikus vizsgálata ( 2D ) .....	25
III.3. A H <sub>2</sub> O molekula szemiklasszikus vizsgálata ( 3D ).....	27
IV. Összefoglalás, kitekintés .....	28
V. Köszönetnyilvánítás .....	29
Hivatkozások.....	29

## I. Bevezetés

A különböző spektroszkópai módszerek régóta szerves részét képezik mind a kísérleti, mind az elméleti tudományos életnek, hiszen segítségükkel beleláthatunk akár a mikrovilág rejtelmeibe, vagy távoli objektumokról szerezhetünk információt. Szűkítve a kört az atom- és molekulaszpektroszkópiára, ezek alapvető szerepet játszottak a kvantummechanika megalapozásánál, a mikrovilág jelenségeinek feltérképezésénél. Tudománytörténeti vonatkozásukon túl, természetesen a mai napig fejlődő, és mind az alap kutatás, mind a gyakorlati élet szempontjából létfontosságú területek. Nem meglepő tehát, hogy a molekulák elméleti modellezése (ami szükséges a kísérleti spektroszkópia által nyújtott információk értelmezéséhez) is nagy népszerűségnek örvend.

A kvantummechanika megszületése után kézen fekvő volt az új elméletek alkalmazása atomi vagy molekuláris rendszerekre, ez jelentette a kvantumkémia születését. A huszadik század második felében, a számítógépek megjelenésével ez a tudományág egyre dinamikusabb fejlődésnek örvendhetett, a fejlesztések és alkalmazások első sorban az atomok és molekulák elektronszerkezetének számítására korlátozódtak. A kvantumkémia szinte teljes egészében az ún. Born-Oppenheimer (BO) közelítésre épít, miszerint az atommagok nagyobb tömegüknél fogva jóval lassabbak az elektronoknál, így az elektronszerkezetet mindig a pillanatnyi magkonfiguráció határozza meg. Ez definiál egy, az atommagok koordinátáitól függő elektronenergia felületet, amit kiegészítve a magok elektrosztatikus taszításával, kapunk egy ún. BO potenciális energia felületet, ami a magok mozgását meghatározza. Ez a közelítés teszi lehetővé olyan alapvető kémiai fogalmak definiálását, mint például reakcióutak, molekularezgések, potenciális energia felületek, stb..

Míg az elméleti kémia az elektronszerkezet tárgyalására kizárólagosan a kvantummechanika eszköztárára épít, az atommagok mozgása nagyobb tömegüknél fogva gyakran jól modellezhető a klasszikus mozgásegyenletek segítségével. Erre példák manapság az óriásmolekulák konformereinek keresésére alkalmazott molekulamechanika (MM) módszerek,<sup>1</sup> vagy a kémiai reakciók feltérképezésére használt kváziklasszikus trajektória (QCT) technikák,<sup>2</sup> ez utóbbi a magok mozgását a klasszikus mozgásegyenletek alapján írja le az elektronok által keltett, kvantumosan számolt potenciális energia felületen. Molekulák kötött állapotainak, azaz diszkrét energiaszintjeinek a meghatározása is történhet klasszikus módszerek segítségével, amennyiben a klasszikus trajektóriákra valamilyen kvantálási feltételt szabunk (szemiklasszikus kvantálás). Ezt a megközelítést nehezíti az a tény, hogy az elektronok által keltett potenciális energia felületen az atommagok mozgása tipikusan csatolt

nemlineáris oszcillátorokéhoz hasonlít, ami bonyolult dinamikához, gyakran kaotikus mozgáshoz vezethet. Számos szakirodalmi közlemény foglalkozik molekulák kötött rezgési állapotainak klasszikus illetve szemiklasszikus tárgyalásával,<sup>3</sup> azonban a '90-es évek elejére ezeket a megközelítéseket szinte teljesen kiszorították a molekularezgéseket kvantumosan leíró hatékony eljárások, melyek gyakran egyszerű, fekete-doboz jellegű implementációval tették lehetővé az elméleti molekulaszpektroszkópia alkalmazásait.<sup>4</sup>

Szakedolgozati munkám célkitűzése a molekularezgések szemiklasszikus leírásának megismerése és implementálása volt. Ezt korábbi, a molekularezgések kvantum, variációs alapú számításában szerzett tapasztalataim motiválták, miszerint a H<sub>2</sub>O molekulának disszociációs energiánál magasabb energiákon fekvő ún. kvázistacionárius, vagy rezonancia állapotai<sup>5,6</sup> gyakran az alacsony energiás állapotok egyszerű hullámfüggvényére hasonlító hullámfüggvénnyel rendelkeztek,<sup>7</sup> ami alapján az ember intuitíve azt várja, hogy a megfelelő szemiklasszikus trajektória is egyszerű, nem kaotikus mozgást követ. Molekularezgések rezonanciaállapotainak a számítása csak a közelmúltban vált lehetővé a disszociációt is helyesen leíró potenciális energia felületek<sup>8,9,10,11</sup> születése nyomán, és legjobb tudomásom szerint elméleti vizsgálatokra eddig csak kvantum megközelítés keretein belül került sor (lásd [7]-es forrás és ottani referenciák).

A dolgozat viszonylag általános elméleti összefoglalóval kezdődik, ezt a szemiklasszikus kvantáláshoz használt számítási eljárás ismertetése és implementációjának bemutatása követi, végül a több-kevesebb sikerrel járó alkalmazások és összefoglalás zárja a munkát.

## II. Elméleti háttér

Ebben a fejezetben röviden áttekintjük azokat az elméleti alapokat, melyekre szakdolgozati munkám épült. A fejezet elsősorban az ELTE Fizika BSc. képzés tananyagán túlmutató témakörökre helyezi a hangsúlyt. Először a klasszikus mechanika egy-két releváns fejezetét tekintjük át, ezután összefoglalásra kerül a szemiklasszikus kvantálás módszere, végül megismerkedünk részletesen a számítási eljárással, ami alapján a III. fejezetben bemutatott rendszereket vizsgáltam.

### II.1. Klasszikus mechanikai kitekintés

#### II.1.1. Kanonikus transzformációk

Tekintsünk egy  $N$  szabadsági fokú konzervatív mechanikai rendszert. A Hamilton-féle kanonikus formalizmus alapján,<sup>12,13,14</sup> ekkor a rendszer állapota egyértelműen megadható  $N$  darab  $q_i$ ,  $i \in \{1, \dots, N\}$  általános koordinátával és az ezekhez kanonikusan konjugált  $p_i$ ,  $i \in \{1, \dots, N\}$  általános impulzusokkal. Másképpen, a rendszer egy adott állapota megfelel egy pontnak az általános koordináták és az általános impulzusok által kifeszített  $2N$  dimenziós  $\Gamma$  fázistérben.

A rendszer időbeli fejlődése a Hamilton-féle

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_i}, \quad i \in \{1, \dots, N\} \quad (2.1)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q_i}, \quad i \in \{1, \dots, N\} \quad (2.2)$$

mozgásegyenleteknek tesz eleget, ahol  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  a rendszer Hamilton-függvénye az adott koordináta rendszerben, továbbá  $\mathbf{q} \in \mathbb{R}^N$  és  $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^N$  a tömör jelölés érdekében bevezetett általános koordinátákat illetve impulzusokat tartalmazó vektorok (a vektor kifejezés itt nem a transzformációs tulajdonságra utal). A fázistér adott pontjából indulva, a rendszer a mozgásegyenleteknek megfelelően egy fázistérbeli görbén, egy ún. trajektórián mozog.

Természetesen egy fizikai rendszer (modell) független kell legyen az őt leíró koordinátarendszer választásától, így jellemezhetjük más,  $\mathbf{Q} \in \mathbb{R}^N$  általános koordináták és a hozzájuk tartozó  $\mathbf{P} \in \mathbb{R}^N$  általános impulzusok segítségével is. Ekkor a mozgásegyenleteket az új koordinátákban felírt  $\tilde{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$  Hamilton-függvény alapján származtatjuk. Ezt megtehetjük a “hagyományos” módon, azaz az új  $\mathbf{Q}$  általános koordináták,  $\dot{\mathbf{Q}}$  általános sebességek és a  $t$  idő függvényében felírjuk a rendszer  $L(\mathbf{Q}, \dot{\mathbf{Q}}, t)$  Lagrange-függvényét,<sup>12,13,14</sup>

majd a jól ismert módon származtatjuk a  $\mathbf{P}$  általános impulzusokat és a  $\tilde{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$  Hamilton-függvényt. Egy másik lehetőség a  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leftrightarrow (\mathbf{Q}, \mathbf{P})$  koordináta transzformációra az ún. kanonikus transzformációk által kínált út.

A kanonikus transzformációk elméletének matematikailag megalapozott bevezetése elérhető a szakirodalomban,<sup>13</sup> azonban mi itt nem törekszünk erre, inkább a népszerű elméleti mechanika könyvekben,<sup>12,14</sup> található szemléletes utat követjük.

Mint ismeretes, a Hamilton-féle mozgásegyenletek a legkisebb hatás elvéből származtathatók, amely kimondja, hogy valamely  $t_1$  és  $t_2$  időpillanat között a  $\mathbf{q}(t) \in \mathbb{R}^N$  és  $\mathbf{p}(t) \in \mathbb{R}^N$  általános koordináták, illetve impulzusok időfejlődése olyan, hogy a

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, t) dt = \int_{t_1}^{t_2} \sum_{i=1}^N p_i \dot{q}_i - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) dt \quad (2.3)$$

ún. hatásfüggvényt extrémumba viszi rögzített  $\mathbf{q}(t_1)$  és  $\mathbf{q}(t_2)$  értékek mellett. A legkisebb hatás értelmében a  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leftrightarrow (\mathbf{Q}, \mathbf{P})$  koordináta transzformációtól elvárjuk, hogy az új koordinátákban és impulzusokban kifejezett hatásintegrál ugyancsak szélsőértéket vegyen fel. A variációszámításból ismeretes, hogy ez lehetséges amennyiben a régi és az új koordinátákban kifejezett integrandus valamely  $W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)$  függvény teljes időderiváltjában különbözik egymástól, hiszen ekkor a hatás variációja a  $W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)$  függvény végpontokon vett  $\Delta W_1 = W_1(\mathbf{q}(t_2), \mathbf{Q}(t_2), t_2) - W_1(\mathbf{q}(t_1), \mathbf{Q}(t_1), t_1)$  megváltozásának variációja, ami nulla a koordináták határon vett rögzítése miatt. Tehát a régi és új koordináták illetve impulzusok között fenáll a

$$\sum_{i=1}^N p_i \dot{q}_i - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \sum_{i=1}^N P_i \dot{Q}_i - \tilde{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t) + \frac{d}{dt} W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)$$

reláció. A teljes időderiváltat

$$\frac{d}{dt} W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t) = \frac{\partial W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_{i=1}^N \frac{\partial W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)}{\partial Q_i} \dot{Q}_i$$

rendezve az egyenletet a

$$\sum_{i=1}^N \left( p_i - \frac{\partial W_1}{\partial q_i} \right) \dot{q}_i - \sum_{i=1}^N \left( P_i + \frac{\partial W_1}{\partial Q_i} \right) \dot{Q}_i - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) + \tilde{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t) - \frac{\partial W_1}{\partial t} = 0$$

kifejezésre jutunk, melynek triviális

$$p_i = \frac{\partial W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)}{\partial q_i} \quad (2.4)$$

$$P_i = -\frac{\partial W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)}{\partial Q_i} \quad (2.5)$$

$$\tilde{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t) = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) + \frac{\partial W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)}{\partial t} \quad (2.6)$$

megoldása definiálja az adott  $W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)$ , ún. 1-es típusú generátor függvényhez tartozó kanonikus transzformáció egyenleteit. A transzformáció menete, hogy a (2.5) egyenletből kifejezzük  $q_i(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$ -kat, majd ezt (2.4)-be helyettesítve kapjuk  $p_i(\mathbf{Q}, \mathbf{P})$ -ket, és így (2.6)-ból előállíthatjuk az új koordinátákkal és impulzusokkal kifejezett  $\tilde{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t)$  Hamilton-függvényt. A megfelelő mozgásegyenletek pedig

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial \tilde{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{P})}{\partial P_i}, \quad i \in \{1, \dots, N\} \quad (2.7)$$

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial \tilde{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{P})}{\partial Q_i}, \quad i \in \{1, \dots, N\} \quad (2.8)$$

alakúak, mivel azok a legkisebb hatás elvéből származnak, aminek fennállását a levezetés során biztosítottuk. Mélyebb matematikai megfontolások útján belátható,<sup>13</sup> hogy az 1-es típusú  $W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t)$  generátor függvény helyett használható további három  $W_2(\mathbf{q}, \mathbf{P}, t)$ ,  $W_3(\mathbf{p}, \mathbf{Q}, t)$  és  $W_4(\mathbf{p}, \mathbf{P}, t)$  típusú generátor függvény is, melyekre a korábbiakhoz hasonló módon vezethetőek le a transzformációs egyenletek. Ezek részletesen megtekinthetők például a [14] forrásban.

A kanonikus transzformációk érdekessége rendkívüli általánosságuk, amit az biztosít, hogy a generátor függvények teljesen tetszőlegesek (persze némi matematikai kritériumokon belül, mint például a differenciálhatóság). Ennek szemléltetésére tekintsük azt a kanonikus transzformációt, amit az 1-es típusú  $W_1(\mathbf{q}, \mathbf{Q}, t) = \sum_{i=1}^N q_i Q_i$  generátor függvény ír le. Ekkor a

(2.4), (2.5) és (2.6) egyenletek alapján

$$p_i = Q_i, \quad i \in \{1, \dots, N\}$$

$$P_i = -q_i, \quad i \in \{1, \dots, N\}$$

$$\tilde{H}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = H(\mathbf{q}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}), \mathbf{p}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}))$$

azaz a koordináták és impulzusok egy előjelváltástól eltekintve szerepet cserélnek, a szemléletes koordináta mint “hely” és impulzus mint “sebesség” kép “elmosódik”. Időfüggő

generátor függvénnyel lehetőség van explicit módon időfüggő koordináta transzformációra is. Természetesen a kanonikus transzformációk magukba foglalnak minden “hagyományos”  $Q_i = f_i(\mathbf{q})$ ,  $i \in \{1, \dots, N\}$  alakú koordináta transzformációt is (mint például a Descartes-koordinátákról gömbi polár koordinátákra áttérés), ezeket általánosan például a 2-es típusú  $W_2(\mathbf{q}, \mathbf{P}) = \sum_{i=1}^N f_i(\mathbf{q}) P_i$  generátor függvénnyel írhatjuk le.<sup>14</sup>

### II.1.2. Integrálható rendszerek

Tekintsünk egy  $N$  szabadsági fokú,  $\mathbf{q} \in \mathbb{R}^N$  és  $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^N$  általános koordinátákkal és impulzusokkal, továbbá  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  Hamilton-függvénnyel jellemzett mechanikai rendszert. Azt mondjuk, hogy a rendszer integrálható, ha létezik olyan  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leftrightarrow (\boldsymbol{\varphi}, \mathbf{I})$  kanonikus transzformáció, hogy az új koordinátákban és impulzusokban felírt Hamilton-függvény  $\tilde{H}(\mathbf{I})$  alakú, azaz az összes  $\varphi_i$ ,  $i \in \{1, \dots, N\}$  koordináta ciklikus. Ekkor a (2.8) mozgásegyenlet alapján

$$\dot{I}_i = \frac{\partial \tilde{H}(\mathbf{I})}{\partial I_i} = 0, \quad i \in \{1, \dots, N\},$$

azaz minden  $I_i$ ,  $i \in \{1, \dots, N\}$  kanonikus impulzus mozgásállandó.

Emiatt pedig (2.7) alapján  $\dot{\varphi}_i = \frac{\partial \tilde{H}(\mathbf{I})}{\partial I_i} = \omega_i(\mathbf{I}) = \text{állandó}$ ,  $i \in \{1, \dots, N\}$ . A  $\varphi_i$ ,  $i \in \{1, \dots, N\}$  koordinátákra vonatkozó mozgásegyenletek közvetlenül integrálhatóak (innen ered az integrálható rendszer kifejezés),  $\varphi_i(t) = \omega_i(\mathbf{I}) \cdot t + \varphi_{i0}$ ,  $i \in \{1, \dots, N\}$ . Ezzel a mozgásegyenleteket megoldottuk, a  $\varphi_{i0}$  és  $I_i$ ,  $i \in \{1, \dots, N\}$  állandókat a kezdeti feltételek határozzák meg, ezután  $\mathbf{q}(t)$  és  $\mathbf{p}(t)$  kifejezhető  $\boldsymbol{\varphi}(t)$  és  $\mathbf{I}$  segítségével. Integrálható rendszerek esetében tehát a klasszikus mozgásegyenletek megoldását egy megfelelő koordinátatranszformáció megtalálására vezethetjük vissza.

### II.1.3. Egyszerű példák integrálható rendszerekre

Első példaként tekintsünk egy csillapítatlan harmonikus oszcillátort, melynek Hamilton-függvénye

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2, \quad (2.9)$$



ahol  $m$  a rezgő test tömege,  $\omega$  az oszcillátor sajátfrekvenciája. Hajtsunk végre kanonikus transzformációt, melyet az  $W_1(q, Q) = \frac{m}{2} \omega q^2 \operatorname{ctg}(Q)$ , 1-es típusú generátor függvény definiál.

A (2.4) és (2.5) egyenletek alapján

$$p = \frac{\partial W_1(q, Q)}{\partial q} = m\omega q \cdot \operatorname{ctg}(Q) \quad \text{és} \quad P = -\frac{\partial W_1(q, Q)}{\partial Q} = \frac{m}{2} \omega q^2 \frac{1}{\sin^2(Q)} \quad \text{adódik, melyekből}$$

kifejezve  $q$ -t és  $p$ -t, azt kapjuk, hogy

$$p = p(Q, P) = \sqrt{2Pm\omega} \cdot \cos(Q) \quad (2.10)$$

és

$$q = q(Q, P) = \sqrt{2P/(m\omega)} \cdot \sin(Q), \quad (2.11)$$

amiket felhasználva (2.6) segítségével az új koordinátákban kifejezett Hamilton-függvény

$$\begin{aligned} \tilde{H}(Q, P) &= H(q, p, t) + \frac{\partial W_1(q, Q, t)}{\partial t} = H(q(Q, P), p(Q, P)) = P\omega \cos^2(Q) + P\omega \sin^2(Q) = \\ &= P\omega = \tilde{H}(P) \end{aligned}$$

formát ölt.

Látszik, hogy a  $Q$  koordináta ciklikus, azaz a (2.8) mozgásegyenlet értelmében  $\dot{P} = -\frac{\partial \tilde{H}}{\partial Q} = 0$ , azaz  $P = \text{áll.} = \tilde{H} / \omega = E / \omega \equiv I$ , ahol  $E$  a rendszer teljes mechanikai energiája,  $I$  pedig hatás dimenziójú mozgásállandó, amit a kezdeti feltételek határoznak meg.

A (2.7) mozgásegyenlet szerint  $\dot{Q} = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial P} = \omega = \text{áll.}$ , azaz  $Q(t) = \omega \cdot t + \varphi_0 \equiv \varphi$ .

Visszahelyettesítve  $P$  és  $Q$  alakját (2.10)-be és (2.11)-be kapjuk a probléma jól ismert

$$q = \sqrt{2E/(m\omega^2)} \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi_0)$$

$$p = \sqrt{2Em} \cdot \cos(\omega \cdot t + \varphi_0)$$

megoldását az eredeti  $q$  és  $p$  koordináták időfüggésével kifejezve.

A II.1.2. fejezet értelmében a csillapítatlan harmonikus oszcillátor integrálható rendszer, hiszen létezik olyan kanonikus transzformáció, melynek segítségével bevezetett összes (itt egy) új általános koordináta ciklikus. Az érdekesség, amit érdemes észrevenni, és amire később visszatérünk, az az, hogy a rendszer mozgása a  $\varphi$  ciklikus koordinátában  $2\pi$  szerint periodikus, és az  $I$  általános impulzus hatás dimenziójú mozgásállandó.

Ha kettő csatolatlan harmonikus oszcillátort vizsgálunk, akkor Hamilton-függvényünk

$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{m_1\omega_1^2}{2}q_1^2 + \frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{m_2\omega_2^2}{2}q_2^2$  alakú. Ebben az esetben az 1-es típusú

$W_1(\mathbf{q}, \boldsymbol{\varphi}) = \frac{m_1}{2}\omega q_1^2 \text{ctg}(\varphi_1) + \frac{m_2}{2}\omega q_2^2 \text{ctg}(\varphi_2)$  generátorfüggvénnyel definiált kanonikus

transzformáció a korábbiakhoz teljesen analóg módon hajtható végre, az új koordinátákban kifejezett Hamilton-függvényre  $\tilde{H}(I_1, I_2) = I_1\omega_1 + I_2\omega_2$  adódik, továbbá a bevezetett új  $\varphi_1$  és  $\varphi_2$  általános koordináták ciklikusak, bennük a rendszer mozgása külön-külön  $2\pi$  szerint periodikus, és a ciklikus koordinátákhoz kanonikusan konjugált  $I_1$  és  $I_2$  impulzusok, mint megmaradó mennyiségek hatás dimenziójúak. Szemléletesen úgy képzelhetjük el a  $\boldsymbol{\varphi}$  koordináták és  $\mathbf{I}$  impulzusok által kifeszített fázistérbeli mozgást (lévén, hogy a mozgás mind  $\varphi_1$ -ben, mind  $\varphi_2$ -ben  $2\pi$  szerint periodikus, és az  $\mathbf{I}$ -k mozgásállandók), mintha a mozgás a fázistérben egy két dimenziós tóruszon történne, melyet éppen a  $\boldsymbol{\varphi}$  koordináták paramétereznek, és melynek “sugarait” az  $\mathbf{I}$  mozgásállandók értéke határozza meg.

Abból, hogy a  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leftrightarrow (\boldsymbol{\varphi}, \mathbf{I})$  kanonikus transzformáció egyértelmű, azaz az új koordináták és impulzusok függvényeiben a régi koordináták és impulzusok egyértelműen kifejezhetőek, következik, hogy az eredeti  $\mathbf{q}$  koordináták és  $\mathbf{p}$  impulzusok fázistérében is egy tórusz topológiájú felületen történik a mozgás.

Az előbbieket alapján könnyen megállapíthatjuk, hogy  $N$  darab csatolatlan harmonikus oszcillátor is integrálható rendszert képez, melynek létezik  $N$  darab, hatás dimenziójú, a kezdeti feltételek által meghatározott  $I_i, i \in \{1, \dots, N\}$  mozgásállandója, és a rendszer a fázistérbeli mozgása során egy  $N$  dimenziós tórusz topológiájú felületen marad, melyet a mozgásállandókhoz kanonikusan konjugált  $\varphi_i \in [0, 2\pi), i \in \{1, \dots, N\}$  változók paramétereznek.

#### II.1.4. Általános tételek, hatás- és szögváltozók

Az előző fejezetben látottak alapján most megfogalmazzunk általános állításokat, melyek igazolásához a szakirodalomra hivatkozok.

**1. állítás)** Minden egy szabadsági fokú korlátos mozgást végző rendszer integrálható azaz mindig létezik olyan  $(q, p) \leftrightarrow (\varphi, I)$  kanonikus transzformáció az ún.  $I$  hatás- és  $\varphi$  szögváltozókra, hogy  $I$  hatás dimenziójú mozgásállandó,  $\varphi$ -ben pedig a mozgás  $2\pi$  szerint periodikus (az új koordinátákban kifejezett Hamilton-függvény  $\tilde{H}(I)$  alakú, a mozgásegyenletek  $\dot{I} = \frac{\partial \tilde{H}(I)}{\partial \varphi} = 0$  és  $\dot{\varphi} = \frac{\partial \tilde{H}(I)}{\partial I} = \omega(I) = \text{áll.}$ ).<sup>13,14,15</sup>

**2. állítás)** Minden  $N$  szabadsági fokú, korlátos mozgást végző, szeparálható rendszer<sup>14</sup> (például csatolt lineáris rendszerek, melyek mozgásegyenletei alkalmas lineáris transzformációval – normál koordinátákra való áttéréssel – független egy dimenziós mozgásegyenletek rendszerévé alakíthatók) integrálható, azaz mindig létezik olyan  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leftrightarrow (\boldsymbol{\varphi}, \mathbf{I})$  kanonikus transzformáció ún.  $I_i, i \in \{1, \dots, N\}$  hatás- és  $\varphi_i \in [0, 2\pi), i \in \{1, \dots, N\}$  szögváltozókra, hogy az  $I_i$ -k hatás dimenziójú mozgásállandók, a  $\varphi_i$  koordinátákban pedig a mozgás  $2\pi$  szerint periodikus (az új koordinátákban kifejezett Hamilton-függvény  $\tilde{H}(\mathbf{I})$  alakú, a mozgásegyenletek és megoldásaik  $\dot{I}_i = \frac{\partial \tilde{H}(\mathbf{I})}{\partial \varphi_i} = 0, \Rightarrow I_i = \text{áll.}, \dot{\varphi}_i = \frac{\partial \tilde{H}(\mathbf{I})}{\partial I_i} = \omega_i(\mathbf{I}) = \text{áll.}, \Rightarrow \varphi_i(t) = \omega_i(\mathbf{I}) \cdot t + \varphi_{i0}$ ), azaz a mozgás a  $2N$  dimenziós fázistérben egy  $N$  dimenziós tórusz topológiájú felületre korlátozódik, melyet az  $N$  darab szögváltozó paraméterez, továbbá az  $I_i$  mozgásállandók értékeit a tóruszon vett

$$I_i = \frac{1}{2\pi} \oint_{C_i} \mathbf{p} d\mathbf{q}, \quad i \in \{1, \dots, N\} \quad (2.12)$$

vonaleintegrálok adják, ahol  $C_i$  egy topológiailag zárt görbét<sup>13</sup> jelöl a tóruszon, melyet például úgy kaphatunk, hogy minden  $\varphi_{j \neq i}$  szögváltozót rögzítünk,  $\varphi_i$ -t pedig változtatjuk 0 és  $2\pi$  között. Belátható, hogy a fent említett körintegrálokat csak a topológia határozza meg, azaz függetlenek a  $\varphi_{j \neq i}$  változók rögzítési értékétől.<sup>13,15</sup>

$N$  atomos molekulák rezgései, mint  $3N - 6$  (lineáris molekulákra  $3N - 5$ ) darab csatolt oszcillátor rendszere általában nem integrálható, azaz könnyen lehet, hogy a mozgás a fázistér egy  $N$ -nél magasabb dimenziós alterében történik. Szerencsére egyrészt 1) léteznek matematikai megfontolások arra vonatkozóan, hogy kis amplitúdójú, az atommagok potenciális energia felületének kvadratikus minimumától csak kis mértékben eltérő elmozdulások esetén a fázistér egy nem nullmértékű tartományában a mozgás még integrálható (ún. KAM tétel)<sup>13,15</sup>, továbbá 2) a tapasztalat azt mutatja, hogy háromatomos molekulák rezgése esetén a fázistér igen jelentős térfogatában az integrálható rendszerekhez hasonlóan tóruszon történik a mozgás.<sup>16,17</sup>

## II.2. Szemiklasszikus kvantálás

Először induljunk ki a jól ismert Bohr–Sommerfeld-féle kvantálási feltételből, ami egydimenziós periodikus mozgások esetére kimondja, hogy azon klasszikus trajektóriákból származó fizikai mennyiségek tekintendők a megfelelő kvantumos értékek szemiklasszikus becslésének, mely trajektóriákra teljesül az

$$\frac{1}{2\pi} \oint pdq = \hbar \left( n + \frac{\alpha}{4} \right) \quad (2.13)$$

összefüggés, ahol a körintegrál a mozgás egy periodusára vonatkozik,  $\hbar$  a  $h$  Planck-állandó osztva  $2\pi$ -vel,  $n$  pozitív egész,  $\alpha$  pedig az ún. Maslov index, ami a szemiklasszikus hullámfüggvény határfeltételi tulajdonságaiból következik.<sup>18,5</sup> Egy ugrásmentes potenciálvölgyben rezgő oszcillátor esetén  $\alpha = 2$ .<sup>18</sup> A (2.13) kvantálási feltétel szemléletesen azt jelenti, hogy a fázistér fogat  $h$  nagyságú elemi cellákból épül fel, amit kvalitatíve a Heisenberg-féle határozatlansági relációval indokolhatunk.

Röviden szemléltessük a fenti összefüggés alkalmazását a harmonikus oszcillátor példáján. Mint ismeretes (lásd. például a II.1.3. fejezetet), egy  $m$  tömegű,  $\omega$  körfrekvenciájú harmonikus oszcillátor  $q$  kitérésének és az ehhez kanonikusan konjugált  $p$  impulzusának időfüggése  $q(t) = \sqrt{2E/(m\omega^2)} \cdot \sin(\omega t + \varphi_0)$  és  $p(t) = \sqrt{2Em} \cdot \cos(\omega t + \varphi_0)$  alakú, ahol  $E$  az oszcillátor teljes mechanikai energiája,  $\varphi_0$  pedig a megfigyelés kezdőpontjától függő fázis. A (2.13) integrált a  $\varphi = \omega t + \varphi_0$  változóval paraméterezve az integrálási térfogatelem

$$dq = d\left(\sqrt{2E/(m\omega^2)} \sin(\varphi)\right) = \sqrt{2E/(m\omega^2)} \cos(\varphi) d\varphi$$
 alakú, így azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \oint pdq &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sqrt{2Em} \cdot \cos(\varphi) \sqrt{2E/(m\omega^2)} \cdot \cos(\varphi) d\varphi = \\ &= \frac{E}{\pi\omega} \int_0^{2\pi} \cos^2(\varphi) d\varphi = \frac{E}{\omega} = \hbar \left( n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

ami alapján a kvantumos harmonikus oszcillátor közismert

$$E = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

energiaképletét írhatjuk fel, melyből látszik, hogy a kvantálási feltételben szereplő  $n$  tölti be a kvantumszámok szerepét.

A Bohr–Sommerfeld-féle kvantálási feltétel kiterjesztését  $N$  szabadsági fokú integrálható mozgások esetére, a [18]-es forrás megalapozott módon tárgyalja. Itt ezt mi csak intuitíven tesszük az alapján, hogy  $N$  szabadsági fok esetén is megköveteljük, hogy a

fázistér fogat legyen Planck-állandó méretű cellákból felépíthető. Ezt a feltételt a II.1.4. fejezetben foglaltak alapján megfogalmazhatjuk a (2.12) egyenletben definiált hatásváltozókra kirótt feltételekként: azokhoz a klasszikus trajektóriákhoz tartozó fizikai mennyiségeket tekintjük a kvantumos értékek szemiklasszikus becslésének, melyeknél a trajektóriákhoz tartozó hatásváltozókra teljesül, hogy

$$I_i = \hbar \left( n_i + \frac{\alpha_i}{4} \right), i \in \{1, \dots, N\}, \quad (2.14)$$

ahol  $n_i$  az  $i$ -edik kvantumszám,  $\alpha_i$  pedig az  $i$ -edik szögváltozóhoz tartozó Maslov-index (a továbbiakban  $\alpha_i = 2$ ). A (2.14) kvantálási feltételt szokás Einstein, Brillouin és Keller nyomán EBK kvantálásnak nevezni.

A dolgozat célkitűzése szempontjából összefoglalva: azon molekularezgésekre, melyek során a mozgás az integrálható rendszerekhez hasonló módon, tóruszon történik, a szemiklasszikus kvantálás egy lehetséges menete, hogy megkeressük azokat a klasszikus trajektóriákat, melyekre (2.14) teljesül,  $\alpha_i = 2$  mellett. Ehhez szükséges az  $\mathbf{I}$  hatásváltozók értékének meghatározása egy adott trajektóriára (lásd. II.3. fejezet), és esetlegesen a trajektória módosítása a (2.14) kvantálási feltételek kielégítése érdekében (lásd II.4. fejezet).

### II.3. Hatásváltozók számolása Fourier-technikával

Tekintsük egy  $N$  szabadsági fokú integrálható rendszer véges tartományban történő mozgását, melyet valamilyen  $\mathbf{q} \in \mathbb{R}^N$  általános koordináták és a hozzájuk kanonikusan konjugált  $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^N$  általános impulzusok időfüggésével jellemezünk. A II.1.4. fejezetben megismertek alapján ekkor létezik egy kanonikus transzformáció új, kanonikusan konjugált  $\boldsymbol{\varphi} \in [0, 2\pi)^N$  szög- és  $\mathbf{I} \in (\mathbb{R}^+)^N$  hatás változókra, melyekben kifejezve a Hamilton-függvény  $\tilde{H}(\mathbf{I})$  alakú, azaz az összes  $\varphi_i, i \in \{1, \dots, N\}$  szögváltozó ciklikus, így az összes  $I_i, i \in \{1, \dots, N\}$  hatásváltozó mozgásállandó. Ennek megfelelően a szögváltozók időfüggése

$$\varphi_i(t) = \omega_i(\mathbf{I})t + \varphi_{i0} \text{ alakú, ahol } \omega_i(\mathbf{I}) = \frac{\partial \tilde{H}(\mathbf{I})}{\partial I_i} = \text{áll.}, \text{ továbbá } \mathbf{I} \text{ minden eleme hatás}$$

dimenziójú, és a rendszer mozgása minden szögváltozóban  $2\pi$  szerint periodikus. Tudjuk, hogy ekkor a rendszer mozgása a  $2N$  dimenziós fázistérben egy  $N$  dimenziós tóruszra korlátozódik, melyet éppen az  $N$  darab  $\varphi_i$  szögváltozó paraméterez. A továbbiakban tegyük

még fel, hogy a mozgás kváziperiodikus, azaz a mozgás  $\omega_i(\mathbf{I})$  alapfrekvenciái nem összemérhetőek, nem állnak racionális arányban egymással.

A gyakorlati alkalmazások számára talán legfontosabb kérdés, hogy a legegyszerűbb modelleken túlmutató, analitikusan nem kezelhető rendszerek esetében hogyan találjuk meg  $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \leftrightarrow (\boldsymbol{\varphi}, \mathbf{I})$  kapcsolatot, legalábbis  $\mathbf{I}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  meghatározásának erejéig. A következő pár bekezdésben megismerkedünk az egyik lehetséges módszerrel, melynek alapjait I. C. Percival<sup>18</sup> fektette le, első alkalmazói C. W. Eaker és munkatársai<sup>19</sup>, illetve C.C.Martens és G. S. Ezra<sup>20</sup> voltak.

Mivel elsődleges célünk a szemiklasszikus kvantálás (azaz a hatásváltozók kvantálási feltételeit kielégítő kezdeti feltételek megtalálása), a következőkben a hatás változók számításával foglalkozunk adott kezdeti feltételek mellett, valamilyen kényelmes  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  koordináták választásával (akár numerikusan) megoldott mozgásegyenletekből. Feltevésünk szerint léteznek a  $\mathbf{q}(\mathbf{I}, \boldsymbol{\varphi})$  és  $\mathbf{p}(\mathbf{I}, \boldsymbol{\varphi})$  függvénykapcsolatok, de mivel az  $\mathbf{I}$  hatásváltozók mozgásállandók, adott kezdeti feltételek esetén valójában csak  $\boldsymbol{\varphi}$  függés van. Mivel a mozgás a  $\varphi_i$  változóknál egyenként periodikus, a  $\mathbf{q}$  koordináták és  $\mathbf{p}$  impulzusok a  $\varphi_i$ -k szerint egyenként Fourier-sorba fejthetők,  $\mathbf{q}$ -ra kiírva:

$$\mathbf{q}(\boldsymbol{\varphi}) = \begin{pmatrix} q_1(\varphi_1, \dots, \varphi_N) \\ \vdots \\ q_N(\varphi_1, \dots, \varphi_N) \end{pmatrix} = \sum_{k_1=-\infty}^{\infty} \begin{pmatrix} q_{1,k_1}(\varphi_2, \dots, \varphi_N) \\ \vdots \\ q_{N,k_1}(\varphi_2, \dots, \varphi_N) \end{pmatrix} e^{ik_1\varphi_1} = \dots = \quad (2.15)$$

$$= \sum_{k_1=-\infty}^{\infty} \dots \sum_{k_N=-\infty}^{\infty} \begin{pmatrix} q_{1,k_1, \dots, k_N} \\ \vdots \\ q_{N,k_1, \dots, k_N} \end{pmatrix} e^{ik_1\varphi_1} \dots e^{ik_N\varphi_N} = \sum_{k_1=-\infty}^{\infty} \dots \sum_{k_N=-\infty}^{\infty} \mathbf{q}_{k_1, \dots, k_N} e^{i(k_1\varphi_1 + \dots + k_N\varphi_N)} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{q}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\varphi}}$$

ahol bevezettük a Fourier-komponensek indexeit tartalmazó tömör  $\mathbf{k} = (k_1, \dots, k_N)$  jelölést. A  $\mathbf{p}$  impulzusokra ugyanilyen megfontolások alapján

$$\mathbf{p}(\boldsymbol{\varphi}) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\varphi}} \quad (2.16)$$

adódik.

Nézzük meg, hogy  $\mathbf{q}$ -nak és  $\mathbf{p}$ -nek a fenti Fourier-sor kifejtését hogyan használhatjuk fel az  $\mathbf{I}$  hatásváltozók számításához. A (2.12) egyenlet szerint  $I_j = \frac{1}{2\pi} \oint_{C_j} \mathbf{p} d\mathbf{q}$ . A  $C_j$  kontúrokon vett vonalintegrálokat definíciójuk alapján könnyen paraméterezhetjük a

szögváltozókkal,  $I_j = \frac{1}{2\pi} \oint_{C_j} \mathbf{p} d\mathbf{q} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathbf{p}(\boldsymbol{\varphi}) \frac{\partial \mathbf{q}(\boldsymbol{\varphi})}{\partial \varphi_j} d\varphi_j$ , a többi  $\varphi_{l \neq j}$  valamilyen rögzítése

mellett. Mivel az integrálok értékei függetlenek a  $\varphi_{l \neq j}$  változók konkrét rögzítési pontjától, az azokra való integrálás egyenként egy  $2\pi$  szorzót ad, tehát

$$I_j = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \mathbf{p}(\boldsymbol{\varphi}) \frac{\partial \mathbf{q}(\boldsymbol{\varphi})}{\partial \varphi_j} d\varphi_j = \frac{1}{(2\pi)^N} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \mathbf{p}(\boldsymbol{\varphi}) \frac{\partial \mathbf{q}(\boldsymbol{\varphi})}{\partial \varphi_j} d\varphi_1 \dots d\varphi_N. \quad (2.17)$$

Behelyettesítve (2.17)-be  $\mathbf{q}(\boldsymbol{\varphi})$  és  $\mathbf{p}(\boldsymbol{\varphi})$  (2.15)-ben, illetve (2.16)-ban felírt Fourier-sorát,

$$I_j = \frac{1}{(2\pi)^N} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} (\mathbf{p}_{\mathbf{k}} \mathbf{q}_{\mathbf{k}}) i k_j e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\boldsymbol{\varphi}} d\varphi_1 \dots d\varphi_N \quad (2.18)$$

adódik. A Fourier-bázis  $\int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\boldsymbol{\varphi}} d\varphi_1 \dots d\varphi_N = (2\pi)^N \delta_{\mathbf{k},-\mathbf{k}'}$  ortogonalitása miatt (2.18)-

ból a

$$I_j = \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{p}_{-\mathbf{k}} \mathbf{q}_{\mathbf{k}}) i k_j \quad (2.19)$$

kifejezésre jutunk. Kihasználva, hogy  $\mathbf{p}(\boldsymbol{\varphi})$  valós mivoltja miatt  $\mathbf{p}_{-\mathbf{k}} = \mathbf{p}_{\mathbf{k}}^*$ , végeredményünk

$$\mathbf{I} = \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{p}_{\mathbf{k}}^* \mathbf{q}_{\mathbf{k}}) i \mathbf{k}. \quad (2.20)$$

(2.20) alapján a hatásváltozók értékeit kiszámíthatjuk a következő módon: tegyük fel, hogy adott kezdeti feltételek esetén, valamilyen  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  koordinátákat használva megoldjuk (akár numerikusan) a rendszer mozgásegyenleteit, azaz rendelkezésünkre állnak a  $\mathbf{q}(t)$  és  $\mathbf{p}(t)$  függvények valamilyen kellően nagy  $T$  időintervallumban. Ezeket a függvényeket (2.15) és (2.16) alapján, felhasználva a szögváltozók  $\varphi_i(t) = \omega_i(\mathbf{I})t + \varphi_{i0}$  időfüggését

$$\mathbf{q}(t) = \mathbf{q}(\boldsymbol{\varphi}(t)) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{q}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\varphi}(t)} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{q}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\omega}t + i\mathbf{k}\boldsymbol{\varphi}_0} \quad (2.21)$$

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(\boldsymbol{\varphi}(t)) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\varphi}(t)} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\omega}t + i\mathbf{k}\boldsymbol{\varphi}_0} \quad (2.22)$$

alakba írhatjuk, melyből kitűnik, hogy az ismert  $\mathbf{q}(t)$  és  $\mathbf{p}(t)$  függvények Fourier-transzformáltjaiban felfedezhetjük az  $N$  darab  $\omega_j$  alaphfrekvenciát, és ezek  $\mathbf{k}\boldsymbol{\omega} = k_1\omega_1 + \dots + k_N\omega_N$  kombinációiból képzett frekvenciákat, továbbá az  $\mathbf{I}$  hatásváltozók (2.20)-beli kiszámításához szükséges  $\mathbf{q}_{\mathbf{k}}$  és  $\mathbf{p}_{\mathbf{k}}$  együtthatók értékét egyszerűen leolvashatjuk a

$\mathbf{q}(t)$  és  $\mathbf{p}(t)$  függvények Fourier-transzformáltjainak a  $\mathbf{k}\omega$  frekvenciájú helyen felvett értékéből.

Gyakorlati szempontból további egyszerűsítést jelent, ha  $\mathbf{p}(t)$  és  $\mathbf{q}(t)$  között fenáll a  $\mathbf{p}(t) = \dot{\mathbf{q}}(t)$  összefüggés, ekkor ugyanis  $\mathbf{p}(t) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{p}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\omega}t} = \dot{\mathbf{q}}(t) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{q}_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}\omega) i e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\omega}t}$ , azaz a Fourier-együtthatókra  $\mathbf{p}_{\mathbf{k}}^* = -i\mathbf{q}_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{k}\omega)$  adódik, így (2.18) alapján a hatásváltozókat az

$$\mathbf{I} = \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{k}\omega) |\mathbf{q}_{\mathbf{k}}|^2 \mathbf{k} \quad (2.23)$$

egyenlet segítségével számíthatjuk, melynek előnye, hogy kiértékeléséhez elég csupán a  $\mathbf{q}(t)$  koordináták időfüggésének Fourier-transzformáltját vizsgálni.

#### II.4. Számítási eljárás: a Fourier-módszer implementálása

Szakedolgozati munkám egyik fő pillére a II.3. fejezetben ismertetett eljárás szemiklasszikus kvantálásra alkalmas változatának beprogramozása a *Mathematica*<sup>21</sup> programcsomagot használva, továbbá FORTRAN nyelven. Utóbbira a nagyobb hatékonyság és a csak FORTRAN nyelven rendelkezésre álló molekuláris potenciális energia felületek miatt volt szükség. A *Mathematica* programmal vizsgáltam a III. fejezetben tárgyalandó 1D, illetve 2D modelleket, a fortran kóddal pedig a 3D modellt.

A programok működése alapvetően a [20]-es forrásban leírtakra támaszkodik (a háromatomos rendszerekre lásd még [17]-at) és nagy vonalakban az alábbi lépésekkel foglalható össze:

- 1) Valamilyen megadott kezdeti feltételekből kiindulva a klasszikus mozgásegyenletek numerikus integrálása, azaz a  $\mathbf{q}(t)$  és  $\mathbf{p}(t)$  függvények numerikus előállítása, amiből a program csak  $\mathbf{q}(t)$ -t tárolja.
- 2) A  $\mathbf{q}(t)$  Fourier-transzformáltjának előállítása valamilyen numerikus diszkrét Fourier-transzformációval, melyben a (2.21) egyenlet szerint a megfelelő frekvenciáknál a  $\mathbf{q}_{\mathbf{k}}$  együtthatók jelennek meg.
- 3) Az  $\omega$  alapfrekvenciák azonosítása.
- 4) A  $\mathbf{q}_{\mathbf{k}}$  Fourier-együtthatók meghatározása.
- 5) A hatásváltozók értékeinek számolása (2.23) alapján.



- 6) Ellenőrzése annak, hogy a számolt hatások kielégítik-e az előre megadott kvantálási feltételeket; amennyiben nem, a kezdeti feltételek módosított értéke mellett újrafuttatás 1)-től.

A fent felsorolt lépések természetesen sok technikai részletet rejtenek, tekintsük most át ezeket:

### 1)-es lépés:

Kéttomos molekulák (III. fejezet 1D probléma) és a Hénon-Heiles rendszer (III. fejezet 2D probléma) esetén a Hamilton-függvények (így a használt koordináták) egyszerű alakúak, ezeket a III. fejezet megfelelő alfejezeteiben részletezem, a Hamilton-féle mozgásegyenleteket a *Mathematica* program szimbolikus algebrával származtatta, a numerikus integrálására a *Mathematica* beépített *NDSolve* függvényének segítségével használtam az Adams módszert.<sup>22</sup>

Többatomos, nemlineáris molekulák esetében (III. fejezet 3D probléma) a vizsgálni kívánt rezgési szabadsági fokok száma  $N$  atom esetén  $3N - 6$ , ezek leírására természetes választás az adott potenciális energia felület által definiált normálkoordináták<sup>12,13</sup> használata. Az egyszerűség kedvéért a mozgásegyenletek integrálása közben Descartes-koordinátákat használ a program, és az előállt trajektóriákat transzformálja át normálkoordinátákba, amikből alkotja  $\mathbf{q}(t)$  vektort. Ez két lépésben történik, először a program a molekula tömegközéppontjában rögzíti a koordinátatengelyeket oly módon, hogy az így kapott Descartes-koordináták és sebességek kielégítsék az Eckart-feltételeket<sup>23</sup> (ehhez a [24]-ös cikkben leírt algoritmust használja), majd ebben a koordinátarendszerben meghatározott Descartes-elmozdulásvektorok (egyensúlyi helyzettől való kitérés vektorok) megfelelő lineáris kombinációjával számolja a normálkoordinátákat. A normálkoordináták előállítására szolgáló transzformációs együtthatókat a program még a mozgásegyenletek integrálása előtt számolja, a megadott potenciális energia felület minimumában numerikusan kiértékelt második derivált mátrix segítségével, ugyancsak az Eckart-feltételeket kielégítő koordinátatengelyeket használva. Az Eckart-rendszer használatát döntően az motiválta, hogy a normálkoordináták meghatározása a trajektória mentén következetesen és lehetőleg minél kisebb Descartes-elmozdulásvektorok használatával történjen, hiszen az Eckart-rendszerbe való transzformáció alkalmas minimalizálni adott szerkezet esetén egy referenciaszerkezettől (ebben az esetben az egyensúlyi szerkezet) való eltérést, azaz esetünkben minimalizálni a Descartes-elmozdulásvektorok négyzetösszegét.<sup>2,24</sup>

### 2)-es lépés:

A numerikus Fourier-transzformáltak számítása *Mathematica*-ban a beépített *Fourier* függvény segítségével, míg fortranban a [ 25 ] forrásban ismertetett könyvtári csomag segítségével történt.

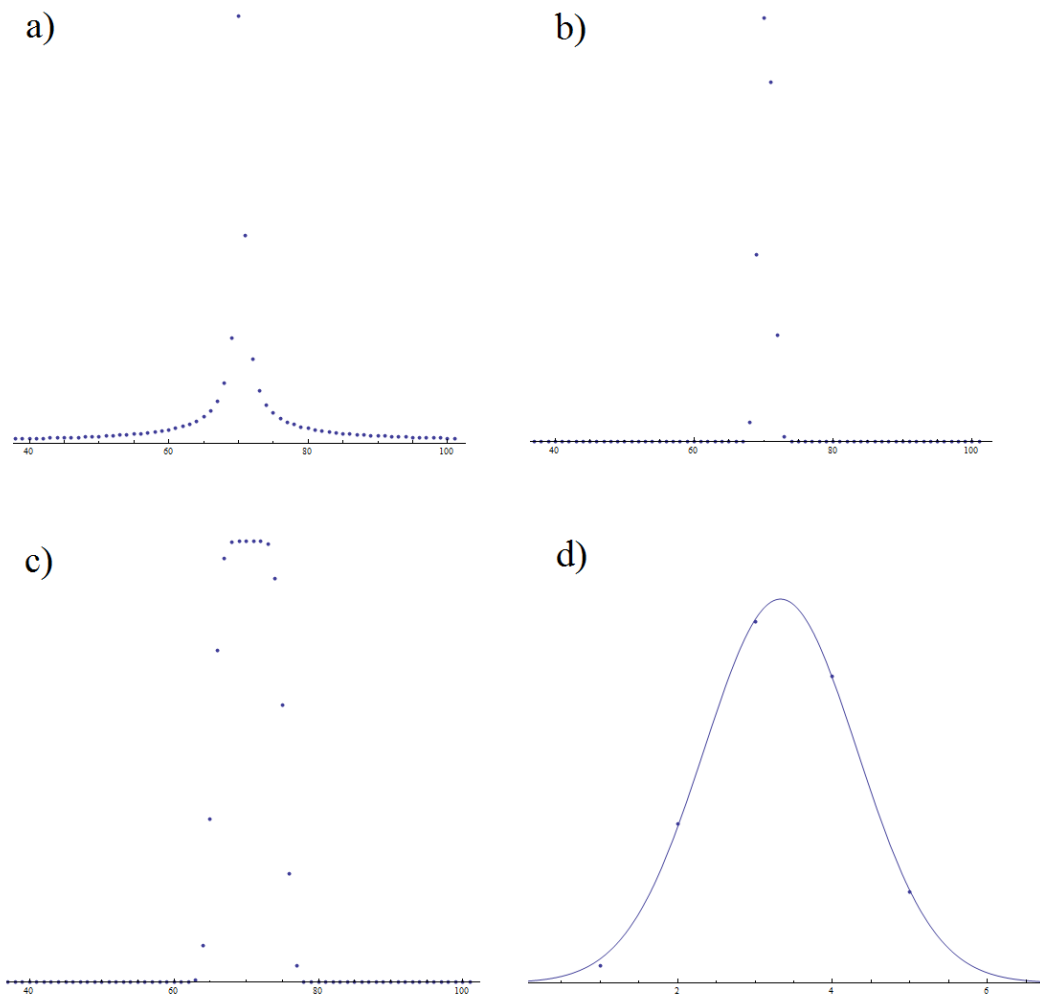
Itt fontos megemlíteni, hogy minden  $\mathbf{q}(t)$  trajektóriának a 3)-as és 4)-es pontok hatékony elvégzése érdekében kétszer célszerű előállítani a Fourier-transzformáltját, megfelelő ablakfüggvényekkel vett szorzást követően. Ennek oka, hogy a véges időtartamú, diszkrét lépésközű trajektóriák nyers Fourier-transzformáltjában a csúcsok alakja nem teszi lehetővé a pontos frekvencia, illetve amplitúdó meghatározást. A szakirodalom alapján<sup>20</sup> ezért először a  $\mathbf{q}(t)$ -t reprezentáló adatsort egy ún. Blackman–Harris ablakfüggvénnyel szorozzuk, amely

$$f_{\text{BH}}(t) = 0.40217 - 0.49703 \cdot \cos\left(\frac{2\pi t}{T_{\text{max}}}\right) + 0.09392 \cdot \cos\left(\frac{4\pi t}{T_{\text{max}}}\right) - 0.00183 \cdot \cos\left(\frac{6\pi t}{T_{\text{max}}}\right)$$
 alakú, ahol

$T_{\text{max}}$  a trajektória utolsó pontjához tartozó időpont, és a  $\mathbf{q}(t)f_{\text{BH}}(t)$  szorzat (Gauss-függvényekkel szépen illeszthető jelalakú) Fourier-transzformáltját használjuk fel az  $\omega$  alapfrekvenciák meghatározására. Ezután a  $\mathbf{q}(t)$  adatsorát egy további

$$f_{\text{sin}/t}(t) = 10 \cdot \sin\left(10\pi\left(\frac{t}{T_{\text{max}}} - \frac{1}{2}\right)\right)$$
 alakú ablakfüggvénnyel szorozva a  $\mathbf{q}(t)f_{\text{BH}}(t)f_{\text{sin}/t}(t)$

függvény Fourier-transzformáltjában a jelek csúcsai kb. 6 pont széles platót alkotnak (hiszen a  $\sin(t)/t$  függvény Fourier-transzformáltja egy négyszögjel, és a frekvenciatérben ezzel a négyszögjellel való konvolúciót látjuk), ezt használjuk fel a  $\mathbf{q}_k$  csúcsok amplitúdójának leolvasására. Az 1. ábra szemlélteti az ablakfüggvények hatására bekövetkező jelalak változásokat és a Gauss-függvény illesztést.



**1. ábra:** **a)** Tipikus jelalak a  $\mathbf{q}(t)$  trajektória egyik komponenséből képzett Fourier-transzformáltban; **b)** Tipikus jelalak a  $\mathbf{q}(t) f_{\text{BH}}(t)$  egyik komponenséből képzett Fourier-transzformáltban; **c)** Tipikus jelalak a  $\mathbf{q}(t) f_{\text{BH}}(t) f_{\sin t/t}(t)$  egyik komponenséből képzett Fourier-transzformáltban; **d)** A b) pontban mutatott csúcs, és a rá illesztett Gauss-függvény a pontos frekvenciaérték meghatározásához

### 3)-as lépés:

Amennyiben az alapfrekvenciák nem állnak racionális arányban egymással, azaz nem lép fel az ún. rezonancia jelensége és nem túl nagy a rezgések közti csatolás, akkor az alapfrekvenciák meghatározása igen egyszerű: azonosítani kell a  $\mathbf{q}(t)$  egyes komponenseinek Fourier-transzformáltjaiban külön-külön a legnagyobb amplitúdójú csúcsot, és ezek éppen az alapfrekvenciájú módusokhoz tartoznak. A megfelelő csúcsok azonosítását követően az alapfrekvenciák pontos meghatározásához a Blackma–Harris ablakfüggvény segítségével

előállított “szép” csúcsalakokra Gauss-függvényt illeszt a program, és ezek maximumát azonosítja az  $\omega$  alapprofrekvenciákkal.

#### 4)-es lépés:

Az alapprofrekvenciák ismeretében a  $\mathbf{q}_k$  együtthatók meghatározása úgy történik, hogy a program leolvassa a (már  $f_{\sin t/t}(t)$  ablakfüggvénnyel kiszélesített jelű) Fourier-transzformált adatsorok  $\mathbf{k}\omega = k_1\omega_1 + \dots + k_N\omega_N$  frekvenciáknál felvett értékeit, a  $\mathbf{k}$  vektorok azon halmazára, melyeknél a komponensek abszolút értéke nem halad meg egy rögzített  $k_{\max}$  értéket, azaz  $|k_1| + \dots + |k_N| \leq k_{\max} \cdot k_{\max}$  értékét a hatásváltozók meghatározásának kívánt pontossága szabja meg, ez problémáról problémára változik. Az  $f_{\sin t/t}(t)$  ablakfüggvénnyel való csúcsciszélesítés azért praktikus, mert így egy kis hiba az alapprofrekvenciákból kikevert  $\mathbf{k}\omega$  frekvenciaértékben nem okoz nagy hibát az amplitudó leolvasásakor.

#### 5)-ös lépés:

Ebben a lépésben nincsen említésre méltó technikai részlet.

#### 6)-os lépés:

Kritikus pontja az algoritmusnak, hogy miképpen változtatja meg a kezdeti feltételeket, amennyiben a belőlük számolt  $\mathbf{I}$  hatásváltozó értékek nem egyeznek meg az előre megadott  $\mathbf{I}^{\text{SC}}$  kvantáló értékekkel. 1D esetben az eljárás triviális, a kezdeti feltételek által meghatározott energiát az  $i+1$ -edik lépésben  $E^{(i+1)} = E^{(i)} + \omega(I^{\text{SC}} - I)$  alapján kell megváltoztatni. A vizsgált 2D probléma esetében még általában hozzá lehet jó közelítéssel rendelni az egyes koordinátákat a hatásváltozókhoz, így itt még hatékony megoldásnak bizonyult az előbbi iteratív módszer alkalmazása koordinátánként külön-külön, azaz  $E_j^{(i+1)} = E_j^{(i)} + \omega_j(I_j^{\text{SC}} - I_j)$ ,  $j=1,2$  módon.

A kettőnél több dimenziós rendszereknél azt várjuk,<sup>26</sup> hogy csak igen alacsony energiákon lehetséges a normálkoordináta-hatásváltozó megfeleltetés, így itt egy eltérő módszert alkalmaztunk a kvantáló kezdeti feltételek meghatározására. A szakirodalomban elterjedt módszer  $\sum_j (I_j^{\text{SC}} - I_j)^2$  alakú, a kezdeti értékektől  $I_j$ -n keresztül függő célfüggvény minimumának megkeresése Newton–Raphson<sup>22</sup> módszerrel. Én egy eltérő eljárást programoztam be, ami számomra modellfüggvényeken való tesztelés során hatékonyabbnak bizonyult. Az alapgondolat igen egyszerű: azt szeretnénk, hogy a  $\mathbf{v}$  kezdeti feltételektől (a  $\mathbf{v}$  jelölés onnan ered, hogy  $N$  szabadsági fok esetén az  $N$  dimenziós tóruszon történő mozgáshoz elég egy  $N$  dimenziós térben, az én választásom esetében az  $N$  normalsebesség terében keresni

a kvantáló kezdeti feltételeket) függő hatásváltozók megegyezzenek a kvantáló értékekkel, azaz legyen  $\mathbf{I}(\mathbf{v}) = \mathbf{I}^{\text{sc}}$ . Alacsony energiákon tudjuk, magasabb energiákon pedig feltesszük, hogy az  $\mathbf{I}$  hatásváltozók a sebességek négyzetének jó közelítéssel lineáris függvényei, azaz kis változásokra

$$\Delta \mathbf{I} \approx \mathbf{A} \mathbf{w}, \quad (2.24)$$

ahol  $\mathbf{w} = (\Delta v_1^2, \dots, \Delta v_N^2)$  az egyes sebességek négyzetének megváltozásából álló vektor, az

$\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{N \times N}$  mátrix pedig az  $\mathbf{I}$  hatásváltozókból álló vektornak, mint a sebességek négyzetétől függő függvénynek a derivált mátrixa, ami természetesen függ az egyes  $v_i^2$ ,  $i=1, \dots, N$  értékektől. A fentieket felhasználva az általam programozott eljárás a  $\mathbf{v}$  kezdeti értékeket a  $\mathbf{w} = \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{I} - \mathbf{I}_{\text{sc}})$  egyenletnek megfelelően módosítja, azaz az iteratív módszer egyenlete

$$v_j^{(i+1)} = \text{sgn}(v_j^{(i)}) \left( (v_j^{(i)})^2 + \mathbf{A}^{-1}(\mathbf{I}^{\text{sc}} - \mathbf{I}) \right)^{1/2}, \quad j=1, \dots, N, \text{ ahol } \mathbf{A}^{-1} \text{ és } \mathbf{I} \text{ is természetesen a } \mathbf{v}^{(i)}$$

helyen értékelendő ki,  $\text{sgn}(x)$  pedig az előjelfüggvény. Az  $\mathbf{A}$  mátrix adott  $\mathbf{v}^{(i)}$  érték esetén úgy határozható meg, hogy sorban véve  $j=1, \dots, N$ -t, kicsi  $\Delta v_j^2$  módosítások mellett az  $\mathbf{I}$  hatások újraszámolása során bekövetkező  $\Delta \mathbf{I}$  megváltozást elosztva  $\Delta v_j^2$  értékével éppen az  $\mathbf{A}$  mátrix  $j$ -edik oszlopát kapjuk, ami könnyen belátható (2.24) alapján. Az  $\mathbf{A}^{-1}$  inverz számolására Gauss-eliminációt használ a program.

### III. Alkalmazások

Ez a fejezet tartalmazza a korábbiakban ismertetett Fourier-technikán alapuló programok alkalmazását konkrét molekuláris rendszerek szemiklasszikus kvantálására.

#### III.1. Az OH gyök szemiklasszikus vizsgálata ( 1D )

Szakkolgozati munkám során a II. fejezetben tárgyalt elméleti alapokkal és számítási eljárásokkal való megismerkedést a módszerek egyszerű 1D problémákon való tesztelése követte. Itt ezek közül egyet mutatok be, a forgásilag magasan gerjesztett OH gyök példáját.

A klasszikus kéttest probléma (esetünkben egy  $m_{\text{H}} = 1.00727647$  u tömegű hidrogén és egy  $m_{\text{O}} = 15.990526$  u tömegű oxigén atomból álló molekula), amennyiben a testekre ható potenciál csak a két test távolságától függ, jól ismert módon<sup>12</sup> redukálható egy effektív egy dimenziós problémára, melynek Hamilton-függvénye

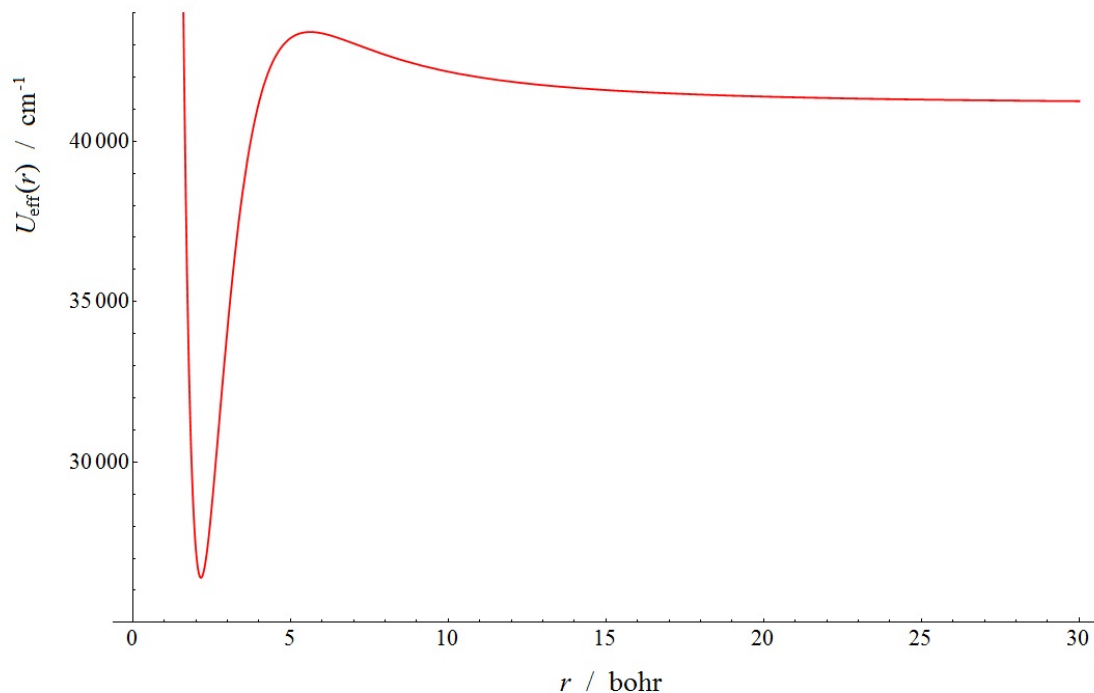
$$H(r, p) = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (3.1)$$

alakú, ahol  $r$  jelöli a két atom távolságát,  $\mu^{-1} = m_{\text{H}}^{-1} + m_{\text{O}}^{-1}$ ,  $p = \mu \dot{r}$  az  $r$ -hez kanonikusan konjugált impulzus,  $L$  pedig a rendszer tömegközéppontjára vonatkozó teljes impulzusmomentum abszolút értékét jelöli.

Kvantummechanikai ismereteink alapján végrehajtva egy  $L^2 = l(l+1)$ ,  $l \in \mathbb{N}$  helyettesítést (atomi egységeket használva) és  $V(r)$  helyébe egy megfelelően paraméterezett Morse-potenciált<sup>27</sup> írva a Hamilton-függvény

$$H(r, p) = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} + D_0 \left(1 - e^{-\beta(r-r_{\text{eq}})}\right)^2 = \frac{p^2}{2\mu} + U_{\text{eff}}(r) \quad (3.2)$$

formát ölt, ahol a potenciál paramétereit a [ 28 ] forrás alapján a következő módon választottam:  $D_0 = 1,87415$  au  $\leftrightarrow 41132,8$  cm<sup>-1</sup>;  $\beta = 1,15612$ ;  $r_{\text{eq}} = 1,83357$  au. Az  $U_{\text{eff}}(r)$  függvényt a vizsgált, forgásilag magasan gerjesztett  $l = 40$  esetre a 2. ábra szemlélteti. A szemiklasszikus kvantáláshoz használt paraméterek:  $k_{\text{max}} = 7$ , az  $l$  hatásváltozó pontosságára megkövetelt érték  $10^{-5}$ ,  $n = 50.000$  pontból álló trajektória, fejenként  $\Delta t = 5$  au időközzel felvéve, ami ugyancsak atomi egységben megadva  $\Delta\omega = 2,51327 \cdot 10^{-5}$  frekvenciafelbontást tesz lehetővé. A molekula rezgéseinek körfrekvenciája nagyjából  $\omega = 0,005-0,01$  atomi egység között változik.



**2. ábra:** A (3.2) egyenletben szereplő  $U_{\text{eff}}(r)$  effektív potenciális energia függvény  $l = 40$  esetén

Az I. táblázat tartalmazza a (3.2) Hamilton-függvényhez tartozó, a II.4. fejezetben bemutatott módszerek szerint számolt szemiklasszikus energiaszinteket, és összehasonlításképpen ugyanezzel a potenciállal és magtömegekkel számolt kvantumos eredményeket. Utóbbi technikai részleteire itt nem térek ki, csak annyit jegyzek meg, hogy a kvantumos eredmények variációs alapúak, a feltüntetett értékes jegyeken belül konvergensek, azaz referenciaként tekinthetők, továbbá a komplex koordináta skálázás<sup>6</sup> technikájával készültek, aminek révén a kötött állapotokon túl a centrifugális potenciálgát biztosította kvázistacionárius/rezonancia állapotok is kiszámolásra kerülhettek. Az érdeklődő olvasó a kvantumos számolás részleteivel megismerkedhet a [29]-es forrás III. fejezetének megfelelő alfejezeteiben.

I. Táblázat Az OH gyök szemiklasszikus kvantálása során megkövetelt hatásváltozó értékek ( $I$ ), a szemiklasszikus energiaszintek ( $E_{SC}$ ), a kvantumosan számolt energiasajátértékek ( $E_{QM}$ ), továbbá az energiák különbsége ( $\Delta E = E_{SC} - \text{Re}(E_{QM})$ ). Az  $I$  értékek  $\hbar$ , az energiák  $\text{cm}^{-1}$  egységben vannak feltüntetve.

$I$	$E_{SC}$	$\text{Re}(E_{QM})$	$\text{Im}(E_{QM})$	$\Delta E$
0,5	27706,7	27706,5	0,0	0,2
1,5	30188,7	30188,5	0,0	0,2
2,5	32482,0	32481,8	0,0	0,2
3,5	34584,7	34584,4	0,0	0,3
4,5	36494,1	36493,7	0,0	0,4
5,5	38206,6	38206,1	0,0	0,4
6,5	39717,2	39716,6	0,0	0,6
7,5	41018,6	41017,7	0,0	1,0
8,5	42098,7	42097,1	$-3,51 \cdot 10^{-9}$	1,5
9,5	42933,4	42930,4	$-1,06 \cdot 10^{-3}$	3,0

Az I. táblázatból jól látszik, hogy az OH gyök esetén a szemiklasszikus kvantálás gyönyörűen reprodukálja a kvantumos eredményeket, az eltérés sehol sem haladja meg a század százalékot. Külön kiemelendő, hogy a szemiklasszikus kvantálási feltétel képes reprodukálni a két nem kötött rezonanciaállapot energiáját is. Természetesen ezen állapotok élettartamáról (ez a kvantumos energiasajátértékek képzetes részével kapcsolatos) nem kapunk információt, hiszen azt az effektív potenciál centrifugális gátján alagút effektussal való átjutás valószínűsége határozza meg, amit a klasszikus mozgásegyenletek nem írnak le.

Az 1D problémák természetesen könnyedén kezelhetők kvantumosan is, így itt nincs sok haszna szemiklasszikusan vizsgálni a rezonancia állapotokat, azonban a többatomos rendszerek esetében, ahol akár több ezer kötött állapot is van (melyek számítása általában meg kell előznie a rezonancia állapotok meghatározását), nagyon nagy kihívás a rezonanciaállapotok kezelése<sup>29</sup>. Ugyanakkor, ahogy azt a bevezetőben már említettem, a  $\text{H}_2\text{O}$  molekula esetében a rezonancia hullámfüggvények vizsgálata azt mutatta, hogy szerkezetük gyakran az alacsonyenergiás kötött állapotokéhoz hasonlít<sup>7</sup>, aminek fényében intuitíve azt várjuk, hogy a rezonanciaállapotok leírására szolgáló klasszikus trajektóriák nem lesznek kaotikusak, azaz nagy reményt fűzök hozzá, hogy többatomos rendszerek rezonancia energiaszintjei előállíthatók lesznek a szakdolgozatban ismertetett szemiklasszikus módszerekkel. Erre tudomásom szerint a szakirodalomban még nem volt példa.



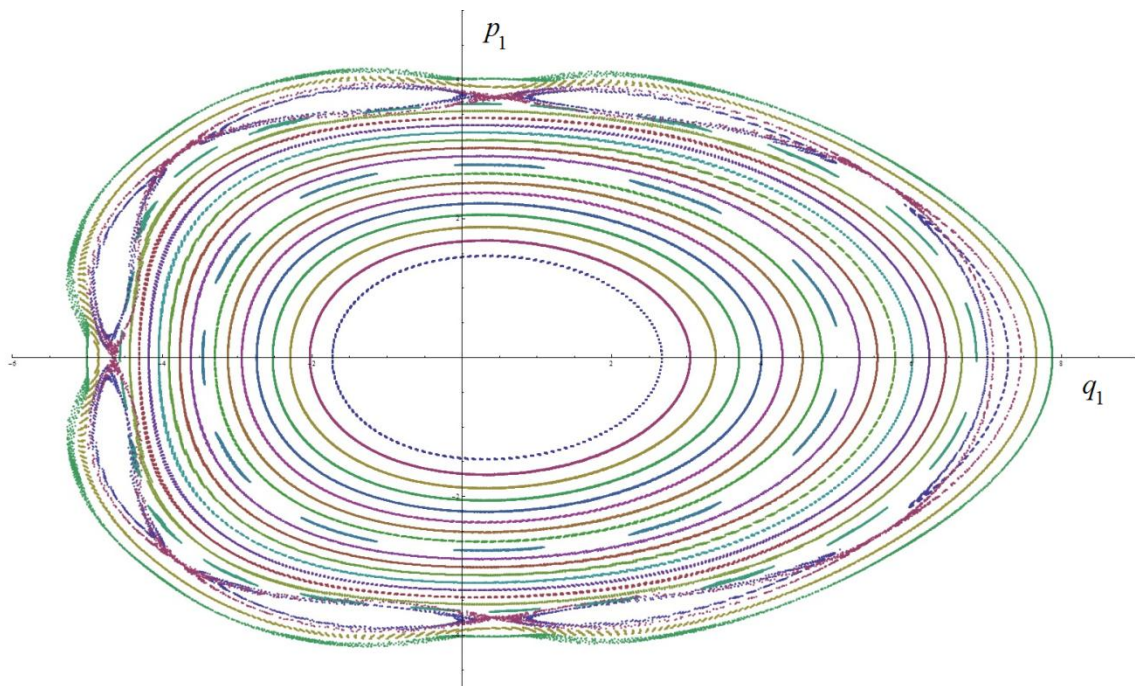
### III.2. A Hénon-Heiles rendszer szemiklasszikus vizsgálata ( 2D )

Szakedolgozati munkám szempontjából egy 2D modell rendszer vizsgálata elsősorban didaktikai célokat szolgált. Egyrészt ez a legegyszerűbb továbblépési lehetőség az 1D-hoz képest, továbbá két szabadsági fok esetén ha a mozgás integrálható, akkor a 4D fázistérben a rendszer trajektóriája egy 2D tórusz felületén mozog, amit könnyű elképzelni és ábrázolni.

A vizsgált Hénon-Heiles rendszer Hamilton-függvénye

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2}(p_1^2 + p_2^2) + \frac{1}{2}(aq_1^2 + bq_2^2) + \lambda(q_1^2q_2 + \eta q_2^3) \quad (3.3)$$

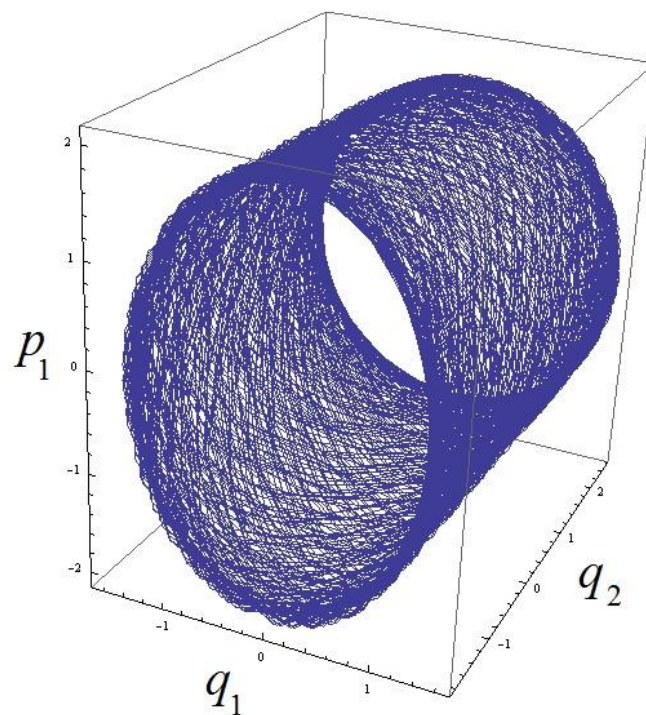
ahol  $a = 1,3$ ;  $b = 0,7$ ;  $\lambda = -0,1$ ;  $\eta = 0,1$ . Ez a rendszer igen népszerű a nemlineáris dinamika és szemiklasszikus kvantálás módszertanával foglalkozó szakirodalomban<sup>18</sup>, ennek oka, hogy a (3.3) egyenletben szereplő potenciál a kezdeti feltételek függvényében lehetőséget ad reguláris és kaotikus mozgás vizsgálatára is, sőt megfelelő kezdeti feltétel választás mellett a reguláris mozgás  $\omega$  alapprofrekvenciái összemérhetőek lesznek. Mindezt szépen szemlélteti a 3. ábra, ami a rendszer különböző kezdeti feltételek mellett felvett ún. Poincaré-metszeteit tartalmazza. Adott kezdeti feltétel esetén ezeket úgy készítettem, hogy a trajektória időbeli fejlődése során a fázistér  $(q_1, p_1)$  síkján bejelöltem azokat a pontokat, ahol a trajektória pozitív  $p_2$  impulzussal metszette a  $q_2 = 0$  felszínt.



**3. ábra:** A (3.3) Hamilton-függvénnyel jellemzett rendszer  $(q_1, p_1)$  síkra vett Poincaré-metszetei.

A 3. ábrán az összefüggő tojás alakú görbék külön-külön egy-egy trajektóriához tartoznak, és egy-egy tórusz metszetének felelnek meg. A “szigetektől álló görbék” vagy másképpen fogalmazva “hosszú szaggatott vonallal rajzolt tojások” olyan trajektóriákhoz tartoznak, ahol az alapfrekvenciák összemérhetőek. Az ábra széle felé elhelyezkedő rózsaszín pöttyökből álló tartomány ami a sötétkék szigeteket övezi, kaotikus mozgásnak felel meg.

Erre a rendszerre a számolási részletek ismertetését mellőzöm, csak megjegyzem, hogy mind a Mathematica mind a FORTRAN kóddal reprodukáltam a [20] forrásban feltüntetett eredményeket, továbbá bemutatom a 4. ábrát, ami egy kváziperiodikus trajektória esetére szemlélteti a rendszer 4D fázistér egy 3D metszetében a 2D tóruszt aminek a felszínén a rendszer mozog.



**4. ábra:** A (3.3) Hamilton-függvénnyel jellemzett Hénon-Heiles rendszer egy kváziperiodikus trajektóriája a 4D fázistér egy 3D metszetében ábrázolva. Szépen kirajzolódik az integrálható mozgásra jellemző 2D tórusz aminek a felületén a rendszer mozog.

### III.3. A H<sub>2</sub>O molekula szemiklasszikus vizsgálata ( 3D )

Bár szakdolgozati munkám távlati célja többatomos molekulák, első körben a H<sub>2</sub>O molekula rezonancia állapotainak számítása a II. fejezetben ismertetett szemiklasszikus kvantálás módszerével, először természetesen az implementált algoritmust validálni kell teszt esetekre. A vízmolekula esetében kézenfekvő a zérusponti rezgés és néhány alacsony energiás gerjesztett rezgés kiszámítása, ezekre van referencia is a szakirodalomban<sup>17</sup>.

A II.4. fejezetben foglaltak alapján a H<sub>2</sub>O molekulára a klasszikus mozgásegyenletek időfejlesztése Descartes-koordinátákban történt, mely során bizonyos időközönként az Eckart-feltételeket kielégítő koordinátatengelyek beállítása után kerültek kiszámolásra és eltárolásra a normálkoordináta értékek. A korábbi jelölések nyelvét használva, ezek alkották a  $\mathbf{q}(t)$  vektort, aminek komponenseiből képzett Fourier-transzformáltak segítségével számolta a program a hatásváltozókat. A mozgásegyenletek időbeli fejlesztéséhez használt potenciális energia felület egy globális, nagy pontosságú felület<sup>8</sup>, ami 2200 darab, all-electron aug-cc-pCV6Z IC-MRCI(8,2) szinten számolt elektronenergiára lett illesztve, továbbá tartalmaz ún. relativisztikus egy-elektron mass-velocity Darwin (MVD1) korrekciókat<sup>30</sup> is. A használt magtömegek  $m_{\text{H}} = 1837,15 \text{ au}$  és  $m_{\text{O}} = 29156,95 \text{ au}$ .

Számolási eredményeimet, az alkalmazott számolási paramétereket és referenciaként a kvantumosan számolt, konvergens energiasajátértékeket a II. táblázat tartalmazza. A kvantumos számítások a [29]-as forrás II.1. fejezetében foglaltak alapján történtek.

II. táblázat: A H<sub>2</sub>O molekula szemiklasszikusan (és még hibásan) számolt rezgési energiaszintjei ( $E_{\text{SC}}$ ), ezek konvergens kvantumos megfelelői ( $E_{\text{QM}}$ ), a klasszikus mozgásegyenletek integrálásához használt lépésköz ( $\tau$ ), a trajektóriából eltárolt normálkoordináta számhármassok száma ( $n_{\text{FT}}$ ), két normálkoordináta számhármass eltárolása közötti időpropagálások száma ( $n_{\text{Sprop}}$ ), alkalmazott  $k_{\text{max}}$  érték és beállított kvantáló hatásértékek ( $I_1$ ,  $I_2$  és  $I_3$ )<sup>a</sup>

$\tau / \text{au}$	$n_{\text{FT}}$	$n_{\text{Sprop}}$	$k_{\text{max}}$	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$E_{\text{SC}} / \text{cm}^{-1}$	$E_{\text{QM}} / \text{cm}^{-1}$
0,1	80000	96	6	0,5	0,5	0,5	4591	4639
0,1	80000	96	7	0,5	0,5	0,5	4589	
0,1	80000	96	6	1,5	0,5	0,5	6021	6234
0,05	160000	96	6	1,5	0,5	0,5	6022	
0,1	80000	96	7	1,5	0,5	0,5	6023	
0,1	160000	192	8	1,5	0,5	0,5	6023	
0,1	80000	96	6	2,5	0,5	0,5	7529	7790
0,1	80000	96	7	2,5	0,5	0,5	7529	

<sup>a</sup>A kvantáló kezdeti feltételekhez a hatásokra  $10^{-4}$  konvergenciát követeltem meg.

Amint az a II. táblázatból látszik, sajnos a számolt szemiklasszikus sajátértékek jelentősen eltrének a kvantumos értékektől. A szakirodalomban számoltak alapján,<sup>16,17,20</sup> adott potenciális energia felület mellett, a feltüntetett alacsony energiás rezgési állapotokra az alkalmazott szemiklasszikus eljárás maximum  $20 \text{ cm}^{-1}$  hibával, de inkább  $10 \text{ cm}^{-1}$ -nél kisebb hibával reprodukálja a kvantumos eredményeket. A táblázatból az is kitűnik, hogy nem a mozgásegyenletek teljes integrálási idejével, nem is az integrálási lépésközzel és nem is a  $k_{\max}$  paraméter értékével van a probléma. A hiba keresése folyamatban van.

#### IV. Összefoglalás, kitekintés

Szakedolgozati munkám során megismerkedtem az EBK szemiklasszikus kvantálás elméleti hátterével, a módszer Fourier-transzformációs megvalósítási technikájával, majd mindezt beprogramoztam a *Mathematica* programcsomagba és FORTRAN nyelven.

1D problémára példaként az OH gyökre végzett számításaimat mutattam be, melyek során forgásilag magasan gerjesztett energiaszinteket határoztam meg szemiklasszikusan és kvantumosan, ezek kitűnő egyezést mutatnak. Külön érdekes eredmény, hogy a szemiklasszikus módszer visszaadta az OH gyök két rezonancia állapotát is.

A 2D Hénon-Heiles modell rendszert főleg didaktikai okokból vizsgáltam, hiszen két szabadsági fok esetén szépen szemléltethető a rendszer tóruszon való mozgása, erről be is mutattam két ábrát. Ezen felül reprodukáltam a szakirodalom eredményeit, ezt a dolgozat nem részletezi.

A 3D problémaként vizsgált  $\text{H}_2\text{O}$  molekula rezgéseinek szemiklasszikus kvantálására is elvégeztem a szemiklasszikus számítást. Az eredmény jelenleg nem egyezik a várt pontosságon belül a kvantumossal.

Szakedolgozati munkám folytatásaként sok továbblépési lehetőség is adott. 1) Először természetesen megkeresni és korrigálni kell a 3D probléma esetében tapasztalt hibának az okát. 2) Ezen felül fontos feladat az összemérhető frekvenciák esetére is alkalmassá tenni a programot, ez számos külön megfontolást igényel<sup>31</sup>. 3) Az elsődleges távlati célt a módszer 3D rendszerek rezonanciaállapotainak kvantálására való felhasználása jelentené, erre a szakirodalomban legjobb tudomásom szerint még nem volt példa. 4) Érdekes kiegészítés lehetne a molekulaforgások figyelembe vétele.<sup>17</sup> 5) A bevezetőben említett QCT technikák során az ismertett módszer alkalmas lehetne kémiai reakciók termékanalízisére. Háromnál több atomos molekulák esetén ez tudományos újdonságot jelentene.

## V. Köszönetnyilvánítás

Mélységes köszönettel tartozom témavezetőmnek Dr. Kaufmann Zoltánnak az invariáns tóruszok rejtjelmeinek feltárásáért, figyelmetlenségeimen való rajtaütéseiért és az alapos és megfontolt hozzáállásáért, amivel közös munkánkhoz mindvégig viszonyult.

Köszönet illeti még Dr. Császár Attilát, a szakdolgozatom egyes fejezeteinek gondos átnézéséért.

## Hivatkozások

- 
- <sup>1</sup> U. Burkert és N. L. Allinger, *MolecularMechanics*, ACS, (1982).
- <sup>2</sup> G. Czakó, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 7467, (2012) és irodalomjegyzéke.
- <sup>3</sup> C. C. Matens és G. S. Ezra, *J. Chem. Phys.*, **86**, 279, (1986) és irodalomjegyzéke.
- <sup>4</sup> A. G. Császár, C. Fábri, T. Szidarovszky, E. Mátyus, T. Furtenbacher és G. Czakó, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 1085-1106, (2012) és irodalomjegyzéke.
- <sup>5</sup> L. D. Landau és E. M. Lifsic, Elméleti Fizika III. – Kvantummechanika, *Tankönyvkiadó*, Budapest, (1978).
- <sup>6</sup> N. Moiseyev, *Phys. Rep.*, **302**, 211, (1998).
- <sup>7</sup> T. Szidarovszky és A. G. Császár, *Mol. Phys.*, közlésre elfogadva
- <sup>8</sup> A.G. Császár, E. Mátyus, T. Szidarovszky, L. Lodi, N.F., Zobov, S.V. Shirin, O.L. Polyansky és J. Tennyson, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, **111**, 1043, (2010).
- <sup>9</sup> T. Szidarovszky, A.G. Császár és G. Czakó, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 8373, (2010).
- <sup>10</sup> O.L. Polyansky, R. Prosmít, W. Klopper és J. Tennyson, *Mol. Phys.*, **98**, 261, (2000).
- <sup>11</sup> S. Skokov, K.A. Peterson és J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.*, **109**, 2662, (1998).
- <sup>12</sup> L. D. Landau és E. M. Lifsic, Elméleti Fizika I. – Mechanika, *Tankönyvkiadó*, Budapest, (1984).
- <sup>13</sup> V. I. Arnold, A mechanika matematikai módszerei, Typotex kiadó, (2012).
- <sup>14</sup> Nagy Károly, Elméleti Mechanika
- <sup>15</sup> Szépfalusy P., A Káosz: Véletlenszerű jelenségek nemlineáris rendszerekben, *Akadémiai Kiadó*, Budapest, (1982).
- <sup>16</sup> C. W. Eaker és G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2394, (1984).
- <sup>17</sup> C. W. Eaker és D. W. Schwenke, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6984, (1995).
- <sup>18</sup> I. C. Percival, *Adv. Chem. Phys.*, **36**, 1, (1977).
- <sup>19</sup> C. W. Eaker, G. C. Schatz, N. De Leon és E. J. Heller, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5913, (1984).
- <sup>20</sup> C. C. Martens és G. S. Ezra, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2990, (1985).
- <sup>21</sup> Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 7.0, (2007).
- <sup>22</sup> S. Yakowitz és F. Szidarovszky, An Introduction to numerical computations, *Macmillan Publ. Comp.*, New York, (1989).
- <sup>23</sup> C. Eckart, *Phys. Rev.*, **47**, 552, (1935).
- <sup>24</sup> A. Y. Dymarsky és K. N. Kudin, *J. Chem. Phys.*, **112**, 124103, (2005).

- 
- <sup>25</sup> P. N. Swarztrauber, Vectorizing the FFTs, in *Parallel Computations* (G. Rodrigue, ed.), *Academic Press*, 51, (1982).
- <sup>26</sup> E. Mátyus, C. Fábri, T. Szidarovszky, G. Czakó, W. D. Allen és A. G. Császár, *J. Chem. Phys.*, **133**, 034113, (2010).
- <sup>27</sup> P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **34**, 57, (1929).
- <sup>28</sup> J. Luque és D. R. Crosley, *J. Chem. Phys.*, **109**, 439 (1998).
- <sup>29</sup> [http://chaos.chem.elte.hu/~tamas821/SZT\\_Disszertacio\\_final.pdf](http://chaos.chem.elte.hu/~tamas821/SZT_Disszertacio_final.pdf)
- <sup>30</sup> G. Tarczay, A.G. Császár, W. Klopper és H.M. Quiney, *Mol. Phys.*, **99**, 1769 (2001).
- <sup>31</sup> C. C. Martens és G. S Ezra, *J. Chem. Phys.*, **86**, 279, (1987).