

———— Szakdolgozat ————

Teljes molekulaszínképek variációs alapú számítása

írta:
Szidarovszky Tamás

Témavezetők:
Dr. Császár Attila
egyetemi tanár, ELTE Kémiai Intézet
Dr. Czakó Gábor
posztdoktori ösztöndíjas, Emory University



———— Eötvös Loránd Tudományegyetem ————
—— Természettudományi Kar ——
—— Vegyész Szak ——
—— Budapest, 2009 ——

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés	3
II. Elméleti háttér	6
II.1. Hamilton-operátor	6
II.2. Reprezentációk	7
II.2.1. D^3OPI	7
II.2.2. ED^3OPI	8
II.2.3. D^2FOPI	9
II.2.4. ED^2FOPI	9
II.3. Bázisfüggvények	11
II.3.1. Hajlítási bázisfüggvények	11
II.3.2. Radiális bázisfüggvények	11
II.3.3. Potenciál-optimált (PO) bázisfüggvények	14
III. 1D vizsgálatok	17
IV. Számítási eredmények	20
IV.1. A H_3^+ molekulaion teljes rezgési színeke	20
IV.1.1. A kvadratúra közelítés alkalmazhatósága, határfeltételi kérdések	20
IV.1.2. A PO-DVR vizsgálata	24
IV.1.3. A H_3^+ molekulaion disszociáció közeli rezgési energiaszintjei	25
IV.2. A He_3 kötött állapotai	26
V. Kilátások	27
VI. Összefoglalás	28
VII. Köszönetnyilvánítás	30
VIII. Függelék	31
VIII.1. Függelék. DVR reprezentáció	31
VIII.2. Függelék. Rezgési Hamilton-operátor	34
IX. English summary	37

I. Bevezetés

Napjainkban három, megközelítésében eltérő módszercsalád használatos magmozgások variációs alapú számítására adott potenciális energia felületen (PES, mint *'potential energy surface'*). Az első (bár nem a legkorábbi) módszer előre levezetett, egyedi, görbevonalú koordinátákban felírt Hamilton-operátort alkalmaz, emiatt külön programkód írását igényli a különböző méretű illetve kötésviszonyú rendszerekre^[1- 5]. Ez a megközelítés egyedisége miatt rendkívül effektív lehet, elsősorban három-, esetenként négyatomos molekulákra alkalmazzák, és már többször alapját szolgálta teljes (az első disszociációs határig terjedő) rezgési-forgási molekulaszínképek számításának^[6]. Csoportunkban ezt a módszert a DOPI^[4,7] programcsomag képviseli. A második, már általánosabb módszer^[8] nem igényli külön kód írását a különböző méretű vagy konstitúciójú rendszerekre, és alapját az Eckart–Watson Hamilton-operátor^[9] használata képezi. Nagy előnye, hogy normálkoordinátákban a kinetikus energia operátora minden rendszerre azonos alakú, ám éppen ez az általános alak vezethet numerikus problémákhoz a kinetikus energia operátorában fellépő, a magkoordinátákban szinguláris tagok miatt. Ez az eljárás laboratóriumunk keretein belül a DEWE^[8,10] programcsomaghoz kötött. A harmadik, és egyben legáltalánosabb numerikus eljárás^[11] a felhasználó által definiált belső koordinátákat használ, és egyaránt lehetőséget kínál teljes, illetve redukált dimenziójú számításokra, tetszőleges belső koordinátarendszer tetszőleges beágyazása mellett, egyazon program keretén belül. Ilyen a csoportunk által fejlesztett GENIUSH^[11] programcsomag, melynek rendkívüli előnye általános felhasználhatósága. Ugyanakkor megjegyzem, hogy a teljesen általános leírásmód kis mértékben korlátozza a számítások hatékonyságának növelését. A szingularitások okozta nehézségek megoldása, valamint az alkalmazott algoritmus robusztussága és effektivitása mindhárom eljárástípusban alapvető fontosságú. Az alábbiakban következő tárgyalásban korlátozzuk érdeklődésünket egy könnyen átláthatónak tűnő esetre, az első variációs módszer háromatomos molekulákra történő alkalmazására és fektessük a hangsúlyt a fellépő numerikus megoldási lehetőségek és a kapcsolódó nehézségek vizsgálatára.

A belső koordinátákban felírt Hamilton-operátorok mindig tartalmaznak a koordinátákban, vagy a koordináták függvényeiben szinguláris tagokat^[12]. Amennyiben a számítani kívánt rezgési-forgási spektrum tartománya olyan, hogy az adott PES-en

megenged olyan magkonfigurációkat, melyek a kinetikus energia operátorának valamely tagjában szingulárisak, számolni kell az ebből adódó lehetséges numerikus vagy határfeltételi problémákkal. Ezek például az X_3 jellegű rendszereknél jelentenek gondot, amennyiben a teljes rezgési(-forgási) spektrum iránt érdeklődünk. Ez a helyzet a H_3^+ molekulaion magmozgásainak vizsgálata során is fellép, és további komplikációt jelent az állapotok kiterjedt, diffúz jellege. Hasonló okból jelent kihívást a He_3 molekula ugyancsak rendkívül diffúz második kötött rezgési állapotának leírása (a He_3 molekulának csupán két kötött rezgési állapota van). Mindkét rendszert komoly érdeklődés övezi, a H_3^+ kiemelkedő asztrokémiai jelentőségű, míg a He_3 második kötött állapotának konvergencia számítása számos fizikai modellfejlesztéssel foglalkozó kutatócsoportnak okoz régóta fejtörést^[13]. A H_3^+ disszociáció közeli rezgési energiaszintjeinek kiszámítása többszáz processzoros szuperszámítógép alkalmazását igényelte eddig^[14,15]. Érdekes módon a szingularitás következtében fellépő numerikus problémák a mai napig nem teljesen tisztázottak, az irodalomban különböző álláspontokat és megoldási javaslatokat találhatunk ezek korlátozó hatásainak kiküszöbölésére.

Tekintsünk át néhány ide tartozó fejezetet a szingularitási problémák kezeléséről. Az első lehetséges javaslat a koordináta rendszer megváltoztatása. Ez történhet akár nemortogonális vegyértékkordinátákra is, ám ezek kevésbé illeszkednek a PES-hez, s az ortogonalitás hiánya további komplikációkat okoz. Watson^[16] hiperszférikus koordináták segítségével kerülte el a radiális szingularitás nehézségeit. Egy másik megközelítés ortogonális koordináták használata mellett kezeli a szingularitást. Ezen belül két út említendő. Az első út megfelelő határfeltételű direktszorzat bázis segítségével analitikusan számolja a mátrixelemeket, így kerül el a kvadratúra közelítés használatát. Ezzel élt Henderson, Tennyson és Sutcliffe (HTS), a gömbi oszcillátor függvénybázis, és többlépcsős báziskontrakciós diagonalizáló technika alkalmazásával^[17]. Hasonló megoldást követett Bramley és Carrington^[18] is a H_3^+ rezgési energiaszintjeinek számítása során, de ők iteratív Lánczos diagonalizálót használtak. A második út a probléma numerikus feltételeihez illeszkedő nemdirekt-szorzat bázis alkalmazásán alapul. Fontos megjegyezni, hogy a radiális szingularitás gyakran csatolt a hajlítási szingularitással, mert például háromatomos molekuláknál ha egy nyújtási koordináta nullával egyenlő, a hajlítási koordináta nem értelmezhető (lásd (1) egyenlet). Így az

optimális bázis egy nem-direkt szorzat bázis, amely a csatolt koordináták függvényeiből áll. Ennek ellenére, legjobb tudomásom szerint csak két nem-direkt szorzat bázist alkalmazó technika létezik. Az egyik Bramley^[19] nevéhez fűződik, aki a kétdimenziós gömbi oszcillátor sajátfüggvényeket használta fel. A másik témavezetőim és munkatársaik nevéhez kapcsolódik, akik a Littlejohn és Cargo által kifejlesztett Bessel-DVR függvényeket^[20](DVR, mint '*discrete variable representation*', lásd. **VIII.1. Függelék**) csatolták Legendre-polinomokkal, majd alkalmazták rezgési^[21,22] illetve rezgési-forgási^[23] energiaszintek számítására. A nem-direkt szorzat bázisok alkalmazásainak szűk palettája a direkt-szorzat bázisok kedvező tulajdonságaival magyarázható: bár a hullámfüggvényt nehezebb sorbafejteni rajtuk, a potenciális energia mátrixának elemei könnyebben számíthatóak, s a Hamilton mátrix szerkezete is egyszerűbb, megkönnyítve egy hatékony mátrix-vektor szorzás elvégzését, ami nélkülözhetetlen iteratív diagonalizálók alkalmazása során.

Végül tegyünk rövid kitérőt a H_3^+ egy máig kevésbé tisztázott fejezetébe. 1993-ban HTS^[17] felülvizsgálták a H_3^+ -ra Jacobi koordinátákban, DVR reprezentációban végzett három-dimenziós rezgési számításaikat, miután eredményeik nemvariációs viselkedésére Carter és Meyer^[24] (CM) felhívta a figyelmet (megjegyzendő, hogy a DVR formalizmus nem variációs, így részben meglepő a kritika, de kétségkívül HTS eredményei pontatlanok voltak). Az álkonvergens eredmények adott szimmetriájú rezgéshez tartoztak, CM szerint a hibaforrás a rossz határfeltételű báziskészlet használata volt. HTS a problémát a Hamilton-operátorban megjelenő radiális szinguláris tagok integráljainak kvadratura közelítéssel való számítására vezette vissza.

Szakdolgozati munkám célkitűzései köré tartozott a szingularitás következtében fellépő numerikus nehézségek alapos vizsgálata, ezen problémákat hatékonyan kezelő, továbbá diffúz rendszerek leírására is alkalmas számítási eljárás előállítás, s a módszer alkalmazása az említett, komoly kihívást jelentő rendszerek (H_3^+ és He_3) esetében. Munkám során a korábban alapvetően Czakó Gábor által Fortran nyelven írt^[25,26], háromatomos molekulák rezgési színeképek számítására használatos programot fejlesztettem tovább. További feladatomban volt a kifejlesztett módszer kiterjesztése rezgési-forgási színeképek, illetve rezonanciaállapotok számítására is.

II. Elméleti háttér

II.1. Hamilton-operátor

Számos eljárás létezik arra, hogy megszerkesszük háromatomos molekulák rezgési Hamilton-operátorának egy mátrixreprezentációját (lásd [16,17,19,21,24,27,28]). Az elmúlt két évtizedben döntően az ortogonális koordináta-rendszerek (O) használata terjedt el, mert ezek használatakor a kinetikus energia operátorában nincsenek vegyes derivált tagok, így azok egyszerűbb alakúak, könnyebben kezelhetők.

A Sutcliffe–Tennyson-féle háromatomos általános rezgési Hamilton-operátor^[1] ortogonális koordinátákban (pl. Jacobi vagy Radau koordináták), atomi egységben a következő alakot ölti

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} - \left(\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + \text{ctg}(\Theta) \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \hat{V}(R_1, R_2, \Theta), \quad (1)$$

ahol $\{R_1, R_2, \Theta\}$ a három belső koordináta, \hat{V} a potenciális energia operátora, μ_1 és μ_2 megfelelő redukált tömegek^[1]. R_1 és R_2 két nyújtási, Θ pedig hajlítási koordináta, az integrálási térfogatelem $\sin \Theta dR_1 dR_2 d\Theta$. Megjegyzendő, hogy míg a vizsgált rendszer energia sajátértékei az (1) operátor sajátértékei, addig energia sajátfüggvényei $\Psi_n(R_1, R_2, \theta) \cdot R_1^{-1} \cdot R_2^{-1}$, $n \in \{1, 2, \dots\}$ alakúak, ahol $\Psi_n(R_1, R_2, \theta)$ az (1) operátor sajátfüggvényeit jelöli (lásd. **VIII.2.** Függelék). Ez figyelembe veendő az alkalmazott bázisfüggvények határfeltételi tulajdonságainak vizsgálatánál. Variációs megközelítésben az (1) operátor mátrixreprezentációjának előállításához a legkézenfekvőbb módszer direktszorzat típusú báziskészlet (P, mint 'product') használata. Vegyünk a háromdimenziós rezgési probléma kezeléséhez egy általános háromdimenziós ortonormált direktszorzat bázist $\{\chi_{n_1}(R_1) \chi_{n_2}(R_2) \Phi_\ell(\cos \Theta)\}_{n_1=0, n_2=0, \ell=0}^{N_1-1, N_2-1, L-1}$ alakban, ahol az R_1 -, R_2 - és Θ -függő bázisfüggvények száma N_1 , N_2 és L . Ennek segítségével előállíthatjuk az $N_1 N_2 L \times N_1 N_2 L$ elemű

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \mathbf{K}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}_2^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{I}_\theta^{L \times L} + \mathbf{I}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{K}_2^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{I}_\theta^{L \times L} + \\ & \mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}_2^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{K}_\theta^{L \times L} + \mathbf{I}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{R}_2^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{K}_\theta^{L \times L} + \mathbf{V} \end{aligned} \quad (2)$$

Hamilton-mátrixot, ahol

$$\left(\mathbf{K}_j^{N_j \times N_j}\right)_{n_j, n'_j} = \left\langle \chi_{n_j}(R_j) \left| -\frac{1}{2\mu_j} \frac{\partial^2}{\partial R_j^2} \right| \chi_{n'_j}(R_j) \right\rangle \quad j = 1 \text{ vagy } 2, \quad (3)$$

$$\left(\mathbf{R}_j^{N_j \times N_j}\right)_{n_j, n'_j} = \left\langle \chi_{n_j}(R_j) \left| \frac{1}{2\mu_j R_j^2} \right| \chi_{n'_j}(R_j) \right\rangle \quad j = 1 \text{ vagy } 2, \quad (4)$$

$$\left(\mathbf{K}_\theta^{L \times L}\right)_{\ell, \ell'} = \left\langle \Phi_\ell(\cos \Theta) \left| -\left(\frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + \text{ctg}(\Theta) \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) \right| \Phi_{\ell'}(\cos \Theta) \right\rangle, \quad (5)$$

az $\mathbf{I}_1^{N_1 \times N_1}$, $\mathbf{I}_2^{N_2 \times N_2}$ és $\mathbf{I}_\theta^{L \times L}$ mátrixok $N_1 \times N_1$ -, $N_2 \times N_2$ - és $L \times L$ -dimenziós egység mátrixok, míg az $N_1 N_2 L \times N_1 N_2 L$ -dimenziós potenciális energia mátrix elemei megadhatók, mint

$$\left(\mathbf{V}\right)_{n_1 n_2 \ell, n'_1 n'_2 \ell'} = \left\langle \chi_{n_1}(R_1) \chi_{n_2}(R_2) \Phi_\ell(\cos \Theta) \left| V(R_1, R_2, \cos \Theta) \right| \chi_{n'_1}(R_1) \chi_{n'_2}(R_2) \Phi_{\ell'}(\cos \Theta) \right\rangle. \quad (6)$$

A kinetikus energia operátorának direkt szorzatok összegeként előálló mátrixában megjelenő egység mátrixok miatt (továbbá egy ritka, szimmetriával rendelkező potenciális energia mátrixot feltételezve) egy speciális struktúrájú, ritka Hamilton-mátrixhoz jutunk, amely a sajátértékek meghatározásánál lehetőséget kínál hatékony, iteratív (I) diagonalizálók alkalmazására. Az eddig ismertetett eljárást, amelyet először talán a [30] referencia szerzői alkalmaztak, a bevezetett rövidítések segítségével OPI-val jelölhetjük. Az OPI technikák döntő többségében a Hamilton-mátrix előállításának költsége elhanyagolhatóan kicsi a teljes számítási igényhez képest, az időmeghatározó tényező a sajátpárok keresése, amely számos mátrix-vektor szorzáson keresztül történik. Az iteratív diagonalizálók hatékonysága a diagonalizálandó mátrix ritkaságától és szerkezetétől függ, míg a \mathbf{H} Hamilton-mátrix struktúrája a felhasznált bázisfüggvényektől. Tekintsünk át néhány lehetőséget a szorzat bázis megválasztására.

II.2. Reprezentációk

II.2.1. D³OPI

Mindhárom koordinátára a DVR reprezentációnak megfelelő bázisfüggvényeket alkalmazva, a [4] referencia által DOPI-nak elnevezett eljáráshoz jutunk, melyben a D betű utal a DVR technika alkalmazására. A későbbiek kedvéért jelöljük ezt most D³OPI-val, ahol a 3-as arra utal, hogy mindhárom dimenzióban DVR technikával élünk. A D³OPI eljárás során a $\mathbf{K}_1^{N_1 \times N_1}$, $\mathbf{K}_2^{N_2 \times N_2}$ és $\mathbf{K}_\theta^{L \times L}$ mátrixok elemei (megfelelő bázis esetén)

analitikus formulákkal számíthatók^[31], míg az $\mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1}$ és $\mathbf{R}_2^{N_2 \times N_2}$ mátrixok elemeire a kvadratúra közelítéssel élünk, diagonális mátrixokat kapva eredményül. A D³OPI kihasználja a DVR technikák elsődleges előnyét, hogy \mathbf{V} , a potenciális energia mátrixa, diagonális. Ugyanakkor \mathbf{H} diagonálison kívüli elemi között van nem-nulla elem, így ez a nagymértékű egyszerűsödés nem használható ki teljes mértékben. A végleges D³OPI Hamilton-mátrix rendkívül ritka mátrix, csupán $(N_1 + N_2 + L - 2)N_1N_2L$ nem-nulla elemmel, melyek helye előre meghatározható (lásd. 1. ábra első sorát). Míg az \hat{R}_1^{-2} és \hat{R}_2^{-2} operátorok diagonális mátrixreprezentációja garantálja a nem-nulla elemek csekély számát, a kvadratúra közelítés használata radiális szingularitás fellépése során korlátozhatja a módszer alkalmazási lehetőségeit. Ahogy erről a bevezetőben már szó esett, általánosan elfogadottá vált, hogy a kvadratúra közelítés nem használható a (4) egyenletben szereplő integrálok számítására, ha a szingularitás lényegi.

II.2.2. ED³OPI

Most változtassuk meg a D³OPI eljárást annyiban, hogy megfelelő határfeltételű (az (1) operátor használtakor $\chi_{n_1}(R_1=0)=0$ és $\chi_{n_2}(R_2=0)=0$) bázis választásával a (4) egyenlettel definiált mátrixelemeket analitikusan számoljuk, és a DVR reprezentációt a transzformációs technikával nyerjük (lásd. VIII.1. Függelék). Ennek jelölésére szolgáljon ED³OPI, ahol E jelöli az egzakt-DVR alkalmazását a szinguláris operátorok mátrixainak előállításakor. Tekintve, hogy ilyenkor $\mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1}$ és $\mathbf{R}_2^{N_2 \times N_2}$ teli mátrix lesz, \mathbf{H} jóval kevésbé lesz ritka, nem-nulla elemeinek a száma $(N_1L + N_2L - L)N_1N_2L$ (lásd. 1. ábra második sorát). HTS^[17] ezt a technikát alkalmazta gömbi oszcillátor bázis felhasználása mellett, ugyanakkor a sajátpárokat iteratív diagonalizáló helyett többlépcsős báziskontrakciós diagonalizációval nyerték. Ez az eljárás természetesen jóval nagyobb számításigényű, mint a diagonális $\mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1}$ és $\mathbf{R}_2^{N_2 \times N_2}$ mátrixokra épülő eljárások. Felmerül tehát a kérdés, hogy lehet-e a nem-nulla mátrixelemek számának növelése nélkül kezelni a szingularitást. Ehhez a D³OPI eljárás olyan módosításait kell megfontolni, amelyek nincsenek hatással \mathbf{H} ritkaságára.

II.2.3. D²FOPI

Egy hasznosnak tűnő lehetőség, hogy DVR reprezentációval csak a két radiális koordináta esetén élünk, míg a hajlítási koordinátánál megmaradunk FBR (*finite basis representation*) reprezentációban. Jelöljük ezt D²FOPI-val, ahol F utal az egydimenzióban használt FBR reprezentációra.

Ha a hajlítási mozgás leírására $P_\ell(\cos\Theta)$ normalizált Legendre-polinom bázist alkalmazunk, nagy előnyt jelent, hogy a Legendre-függvények a kinetikus energia operátor Θ -függő részének sajátfüggvényei. Így $\mathbf{K}_\theta^{L \times L}$ és ebből következően $\mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}_2^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{K}_\theta^{L \times L}$ és $\mathbf{I}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{R}_2^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{K}_\theta^{L \times L}$ is diagonális mátrix. Természetesen a vegyes DVR-FBR reprezentáció esetén a potenciális energia mátrixa nem lesz diagonális. Ugyanakkor a kétdimenzióban használt DVR miatt az blokkdiagonális alakú. E blokkok mérete $L \times L$ (lásd. 1. ábra harmadik sorát). \mathbf{V} elemeit Gauss–Legendre kvadrátúrával számolhatjuk

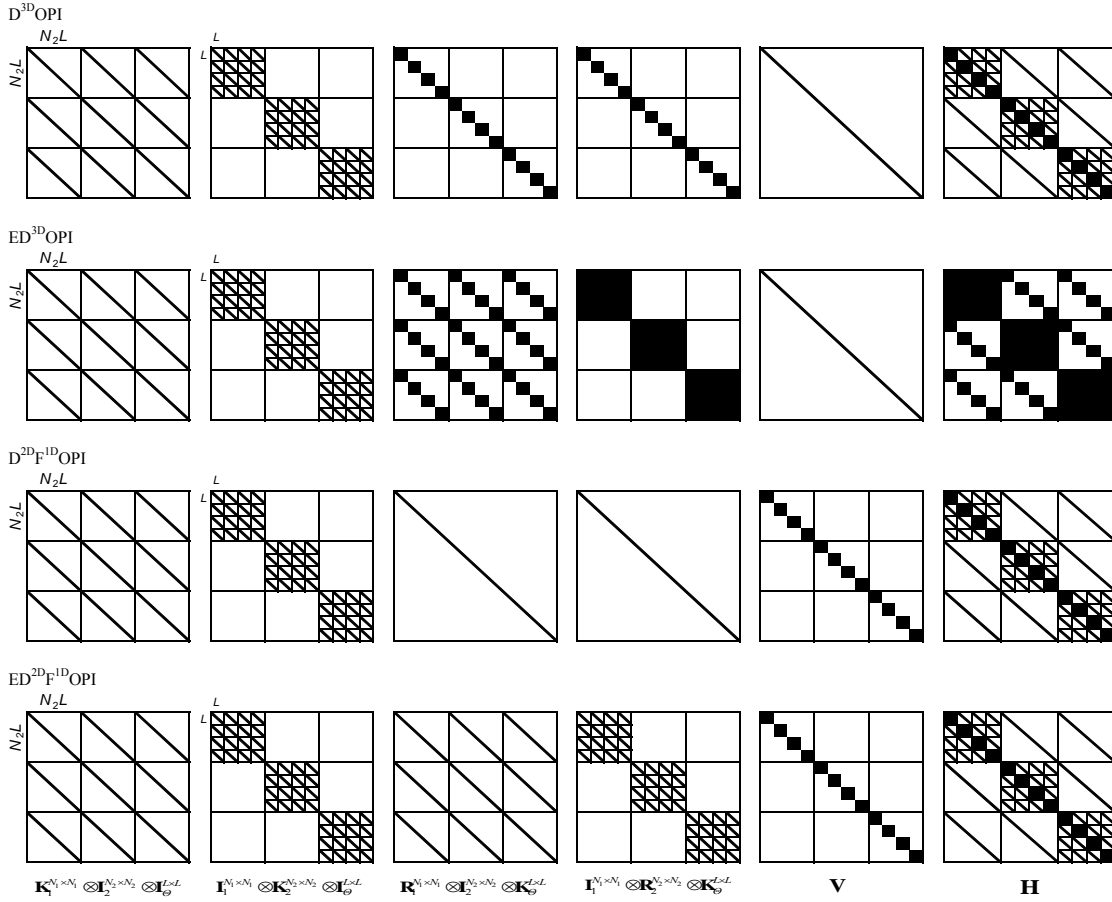
$$(\mathbf{V})_{n_1 n_2 \ell, n_1' n_2' \ell'} \cong \sum_{k=1}^L w_k P_\ell(q_k) V(r_{n_1}, r_{n_2}, q_k) P_{\ell'}(q_k) \delta_{n_1, n_1'} \delta_{n_2, n_2'}, \quad (7)$$

ahol w_k az adott q_k kvadrátúra ponthoz tartozó Gauss–Legendre kvadrátúra súly. Az r_{n_1} és r_{n_2} pontok az R_1 - és R_2 -függő DVR bázishoz tartozó kvadrátúra pontok. Ahogy az 1. ábrából látható, nem vezettünk be új nem-nulla elemeket, a D³OPI és D²FOPI algoritmusokban \mathbf{H} szerkezete azonos.

II.2.4. ED²FOPI

Végezetül gondoljuk meg, hogy mi történik, ha nem használunk kvadrátúra közelítést $\mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1}$ és $\mathbf{R}_2^{N_2 \times N_2}$ elemeinek számítására a D²FOPI algoritmuson belül. Ekkor jutunk az ED²FOPI-vel jelölt módszerhez, melynek keretei között a (4) egyenletben definiált mátrixelemeket egzakt-DVR-rel állítjuk elő és FBR-t használunk a hajlítási koordinátára. Itt a Legendre-polinomok tulajdonságai biztosítják, hogy a $\mathbf{K}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}_2^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{I}_\theta^{L \times L}$ és $\mathbf{I}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{K}_2^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{I}_\theta^{L \times L}$ mátrixok szerkezete megegyezik a $\mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}_2^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{K}_\theta^{L \times L}$ és $\mathbf{I}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{R}_2^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{K}_\theta^{L \times L}$ mátrixok szerkezetével. Ennek következményeképpen az ED²FOPI-n belül sem lépnek fel új, nem-nulla elemek \mathbf{H} -ban.

Összefoglalva, a szingularitás kezelése mellett is ugyanolyan szerkezetű, $(N_1 + N_2 + L - 2)N_1N_2L$ nem-nulla elemű Hamilton-mátrixot kapunk, mint a $D^3\text{OPI}$ és $D^2\text{FOPI}$ algoritmusok során (lásd 1. ábra negyedik sorát).



1. ábra A (2) egyenletben szereplő mátrixok szerkezete különböző ($D^3\text{OPI}$, $ED^3\text{OPI}$, $D^2\text{FOPI}$ és $ED^2\text{FOPI}$) reprezentációkban, a nem nulla elemek feltüntetésével (az átláthatóság kedvéért $N_1 = 3$ és $N_2 = 4$).

II.3. Bázisfüggvények

II.3.1. Hajlítási bázisfüggvények

Az előző fejezetben elhangzott előnyök miatt számításaim során a hajlítási koordinátára normalizált Legendre-polinomokat használtam bázisként, azaz a $\{\chi_{n_1}(R_1)\chi_{n_2}(R_2)\Phi_\ell(\cos\Theta)\}_{n_1=0, n_2=0, \ell=0}^{N_1-1, N_2-1, L-1} = \{\chi_{n_1}(R_1)\chi_{n_2}(R_2)P_\ell(\cos\Theta)\}_{n_1=0, n_2=0, \ell=0}^{N_1-1, N_2-1, L-1}$ megoldással éltem. Itt említendő, hogy AX₂ típusú rendszerek esetén (természetesen az általam vizsgált X₃ típusú rendszerek is ide tartoznak) a D²FOPI és az ED²FOPI reprezentációkban e választás lehetővé teszi a számítások két blokkra osztását. Ennek oka, hogy nulla minden olyan mátrixelem, melynek előállításában páros és páratlan Legendre-polinom egyaránt részt vesz. Ez könnyen belátható, hiszen a (2) egyenletben csupán a **V** mátrix nem diagonális a Legendre-bázis szerint, ennek elemeit viszont a (6) integrál adja, ahol a potenciál $\cos(\Theta)$ -nak páros függvénye, melyet szorozva egy páratlan és egy páros Legendre-polinommal, páratlan szorzatfüggvényt kapunk, melynek integrálja a szimmetrikus [-1,1] intervallumban nulla. A továbbiakban a két blokkot páros illetve páratlan blokknak nevezzük, a résztvevő Legendre-polinomok paritásának megfelelően.

II.3.2. Primitív radiális bázisfüggvények

A II.1. fejezetben a mátrixelemeket tetszőleges ortonormált $\chi_{n_j}(R_j)$ bázissal írtuk fel. Az alábbiakban az általam használt három radiális báziskészletet mutatom be (a továbbiakban a VBR jelölés utal a spektrális bázisfüggvényekre, illetve az azokkal analitikusan számolt mátrixreprezentációkra).

Az első a Hermite-DVR bázis^[31], amihez tartozó spektrális függvények

$$\chi_{n_j}^{\text{VBR}}(R_j) = N_{n_j} H_{n_j}(K_j(R_j - R_{j,0})) e^{-K_j^2(R_j - R_{j,0})^2/2}, \quad (10)$$

alakúak, ahol $N_{n_j} = \sqrt{\frac{K_j}{2^{n_j} n_j! \sqrt{\pi}}}$ normálási faktor, H_{n_j} az n_j -edik Hermite polinom, $K_j = 2q_{n_j}^{K_j=1} / (R_{\max} - R_{\min})$ és $R_{j,0} = (R_{\max} + R_{\min})/2$, ahol $q_{n_j}^{K_j=1}$ a \mathbf{Q}_j koordináta mátrix (lásd alább) $K_j = 1$ -hez tartozó legnagyobb sajátértéke (legnagyobb

megfelelő Gauss kvadratura pont), R_{\max} és R_{\min} szabad paraméterek. A Hermite-DVR-t a függelékben ismertetett transzformációs módszerrel nyerhetjük. A koordináta mátrix definíciója

$$\left(\mathbf{Q}_j\right)_{n_j, n'_j} = \left\langle \chi_{n_j}^{\text{VBR}}(R_j) \middle| R_j \middle| \chi_{n'_j}^{\text{VBR}}(R_j) \right\rangle, \quad j = 1 \text{ vagy } 2. \quad (11)$$

\mathbf{Q}_j sajátértékei adják a radiális kvadratura pontokat, míg a sajátvektorait tartalmazó \mathbf{T}_j mátrix lesz a transzformációs mátrix, amit felhasználunk a különböző operátorok FBR reprezentációjának DVR-be való transzformálására. K_j és $R_{j,0}$ definíciója garantálja, hogy az összes kvadraturapont az $[R_{\min}, R_{\max}]$ intervallumban helyezkedik el. Ez a bázis nem teljesíti a $\chi_{n_j}(R_j = 0) = 0$ határfeltételt, a (4) egyenlet integráljai divergensnek, így a megfelelő mátrixelemek nem számíthatóak analitikusan.

A második bázis alapját a gömbi oszcillátor függvények képezik,

$$\chi_{n_j}^{\text{VBR}}(R_j) = N_{n_j, 1/2} 2^{1/2} K_j^{1/4} (K_j R_j^2)^{1/2} e^{-K_j R_j^2/2} L_{n_j}^{1/2}(K_j R_j^2), \quad (12)$$

ahol $L_{n_j}^{1/2}$ egy asszociált Laguerre-polinom, $N_{n_j, 1/2}$ az $L_{n_j}^{1/2}$ normája és $K_j = \mathbf{Q}_{n_j}^{(2), K_j=1} / R_{\max}^2$ ahol $\mathbf{Q}_{n_j}^{(2), K_j=1}$ a $\mathbf{Q}_j^{(2)}$ (lásd alább) $K_j = 1$ -hez tartozó legnagyobb sajátértéke (közelítően a legnagyobb megfelelő Gauss kvadratura pont négyzete), végül R_{\max} szabad paraméter. A DVR-t a Hermite-DVR-hez hasonlóan állítjuk elő, csak ekkor a koordináta négyzetének a mátrixát használjuk (ehhez vannak analitikus formuláink),

$$\left(\mathbf{Q}_j^{(2)}\right)_{n_j, n'_j} = \left\langle \chi_{n_j}^{\text{VBR}}(R_j) \middle| R_j^2 \middle| \chi_{n'_j}^{\text{VBR}}(R_j) \right\rangle, \quad j = 1 \text{ vagy } 2, \quad (13)$$

így a kvadratura pontok $\mathbf{Q}_j^{(2)}$ sajátértékeinek négyzetgyökei. K_j definíciója garantálja, hogy a kvadraturapontok a $[0, R_{\max}]$ intervallumban helyezkednek el. Ez a bázis kielégíti a megkívánt határfeltételt, így a szinguláris operátor mátrixa egzakt-DVR-rel is előállítható. A (3) és (4) egyenlettel definiált mátrixelemek analitikusan számolhatóak [32],[17].

$$\left(\mathbf{K}_j^{\text{VBR}}\right)_{n_j, n'_j} = \frac{K_j}{2} N_{n_j, 1/2} N_{n'_j, 1/2} \left[(2n_j + 3/2) \frac{\Gamma(n_j + 3/2)}{n_j!} \delta_{n_j, n'_j} + \frac{\Gamma(n_j + 3/2)}{n'_j!} \delta_{n_j - 1, n'_j} + \frac{\Gamma(n'_j + 3/2)}{n_j!} \delta_{n_j, n'_j - 1} \right] \quad (14)$$

$$\left(\mathbf{R}_j^{\text{VBR}}\right)_{n_j, n'_j} = K_j \sqrt{\frac{n_j! \Gamma(n'_j + 3/2)}{n'_j! \Gamma(n_j + 3/2)}} \quad , n_j \geq n'_j \quad (15)$$

A (13) egyenlet elemeire az általam levezetett formula segítségével:

$$\left(\mathbf{Q}_j^{(2)}\right)_{n_j, n'_j} = N_{n_j, 1/2} N_{n'_j, 1/2} K_j^{-1} \left[\left(\frac{\Gamma(n_j + 5/2)}{n_j!} + \frac{\Gamma(n_j + 3/2)}{(n_j - 1)!} \right) \delta_{n_j, n'_j} - \frac{\Gamma(n_j + 5/2)}{n_j!} \delta_{n_j, n'_j - 1} - \frac{\Gamma(n_j + 3/2)}{(n_j - 1)!} \delta_{n_j - 1, n'_j} \right] \quad (16)$$

A (3) és (4) egyenletek egzakt-DVR reprezentációiban $\mathbf{K}_j^{N_j \times N_j} = (\mathbf{T}_j^{(2)})^T \mathbf{K}_j^{\text{VBR}} \mathbf{T}_j^{(2)}$ és $\mathbf{R}_j^{N_j \times N_j} = (\mathbf{T}_j^{(2)})^T \mathbf{R}_j^{\text{VBR}} \mathbf{T}_j^{(2)}$ alakúak, ahol a $\mathbf{T}_j^{(2)}$ transzformációs mátrix oszlopai $\mathbf{Q}_j^{(2)}$ sajátvektorai.

A harmadik bázis Bessel-DVR^[20] függvényekből áll, melyek alakja

$$\chi_{n_j}(R_j) = (-1)^{n_j+1} \frac{K_j (n_j + 1) \pi \sqrt{2R_j}}{(K_j R_j)^2 - (n_j + 1)^2 \pi^2} J_{1/2}(K_j R_j), \quad (14)$$

ahol $J_{1/2}(K_j R_j)$ Bessel függvények és $K_j = N_j \pi / R_j^{\max}$. A Bessel kvadraturapontok helye $r_{n_j} = (n_j + 1) \pi / K_j$, így az összes kvadratura pont a $0 < r_{n_j} \leq R_j^{\max}$ intervallumban van, ahol R_j^{\max} szabad paraméter, ami meghatározza az R_j koordináta tartományát.

Bessel-DVR bázisban a (3) és (4) egyenletekben definiált mátrixelemek analitikus formulái (fontos felhívni a figyelmet, hogy az alábbiak már DVR formulák, ellentétben a korábbi VBR formulákkal):

$$\left(\mathbf{K}_j^{N_j \times N_j}\right)_{n_j, n'_j} = \delta_{n_j, n'_j} \frac{1}{2\mu_j} \frac{K_j^2}{3} \left(1 - \frac{3}{2(n_j + 1)^2 \pi^2} \right) + \left(1 - \delta_{n_j, n'_j} \right) \frac{(-1)^{n_j - n'_j}}{2\mu_j} \frac{8K_j^2}{\pi^2} \frac{(n_j + 1)(n'_j + 1)}{[(n_j + 1)^2 - (n'_j + 1)^2]^2}, \quad (15)$$

$$\left(\mathbf{R}_j^{N_j \times N_j}\right)_{n_j, n'_j} = \frac{(-1)^{n_j + n'_j}}{2\mu_j} \frac{K_j^2}{\pi^2} \left(\frac{1}{(n_j + 1)^2} \delta_{n_j, n'_j} + \frac{2}{(n_j + 1)(n'_j + 1)} \right). \quad (16)$$

Megjegyzendő, hogy kvadratura közelítés használatakor az $\left(\mathbf{R}_j^{N_j \times N_j}\right)_{n_j, n'_j} \cong 1/(2\mu_j) K_j^2 / [(n_j + 1)^2 \pi^2] \delta_{n_j, n'_j}$ kifejezést kapnánk, míg a fent írt

összefüggés nemdiagonális mátrixhoz vezet. A Bessel-DVR függvénybázis, a gömbi-oszcillátor-DVR függvényekhez hasonlóan megfelelő határfeltétellel rendelkezik, a szinguláris operátor mátrixrepresentációját analitikus formulákkal nyerhetjük.

II.3.3. Potenciál-optimált bázisfüggvények

Létrehozhatunk igen kompakt, ám \mathbf{H} szerkezetét nem módosító reprezentációt, ha az ún. potenciál-optimált (PO) DVR^[33-35] reprezentációt állítjuk elő. Ennek lényege, hogy egydimenziós bázisfüggvényeinknek egy egydimenziós modell rendszer sajátfüggvényeit választjuk, melyeket az „eredeti”, ún. primitív bázisunkon fejtünk sorba. A radiális koordinátákra alkalmazott PO-DVR röviden az alábbiak szerint foglalható össze.

Oldjuk meg a következő egydimenziós Hamilton-operátor sajátértékegyenletét nagyszámú bázisfüggvény felhasználásával;

$$\hat{H}_j^{1D} = -\frac{1}{2\mu_j} \frac{d^2}{dR_j^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu_j R_j^2} + \hat{V}(R_j; R_{j'}, \Theta), \quad j, j' = 1, 2 \text{ vagy } 2, 1 \quad (17)$$

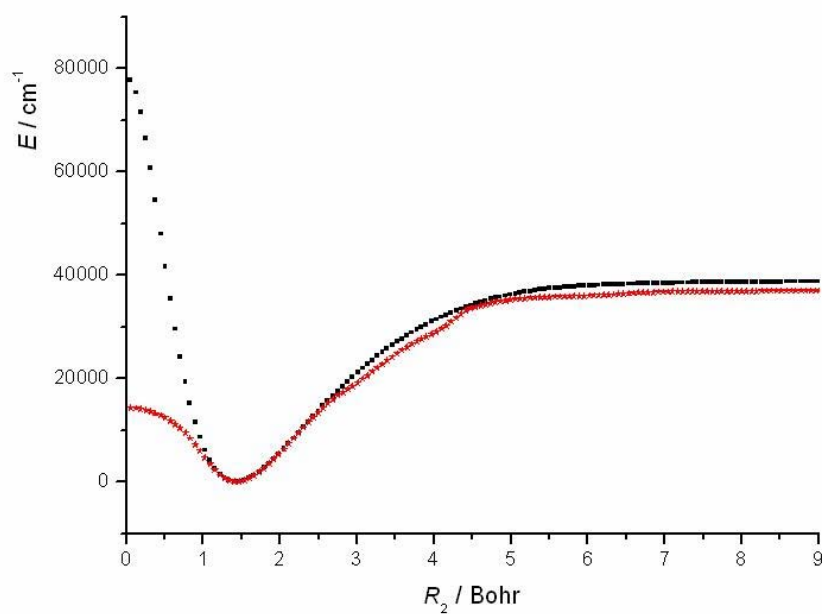
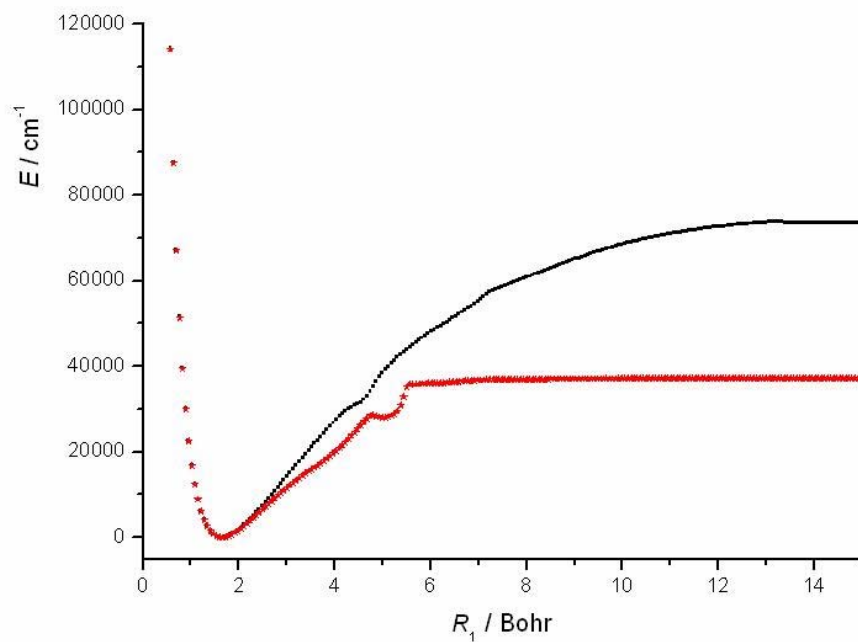
ahol $l = 0$ a páros paritású és $l = 1$ páratlan paritású esetben. Vizsgálataim során kétfajta effektív $\hat{V}(R_j; R_{j'}, \Theta)$ potenciális energia függvényt használtam. Egyik esetben $R_{j'}$ és Θ fix paraméterek (az egyensúlyi geometriának megfelelő értékek), míg a második esetben relaxált potenciált számoltam, azaz az adott R_j kvadratura pontokban (az 1D problémát DVR reprezentációban oldottam meg) $\hat{V}(R_j; R_{j'}, \Theta)$ -nek $R_{j'}$ és Θ szerinti minimumát vettem. A kétféle effektív potenciált a H_3^+ esetében a 2. ábra mutatja.

A PO-DVR spektrális bázisfüggvényeket tehát a \hat{H}_j^{1D} operátor első néhány sajátfüggvénye képezi. Nézzük meg, hogyan áll elő a PO-DVR reprezentáció a transzformációs módszerrel:

- (1) Gömbi-oszcillátor-DVR és Bessel-DVR primitív bázis esetén R_j^2 mátrixát, $\mathbf{Q}_j^{(2)}$ -t állítjuk elő \hat{H}_j^{1D} első néhány sajátfüggvényén (mivel \hat{H}_j^{1D} sajátfüggvényei a primitív $\chi_{n_j}(R_j)$ bázisfüggvények lineáris kombinációja, a mátrixelemek egyszerű analitikus képletekkel számolhatóak). A PO kvadraturapontok a $\mathbf{Q}_j^{(2)}$ mátrix sajátértékeinek négyzetgyökei, a transzformációs mátrix $\mathbf{T}_j^{(2)}$, amely $\mathbf{Q}_j^{(2)}$ sajátvektorait tartalmazza.

Hermite-DVR esetén R_j mátrixát, \mathbf{Q}_j -t állítjuk elő, a kvadratúrapontok \mathbf{Q}_j sajátértékei, a \mathbf{T}_j transzformációs mátrix \mathbf{Q}_j sajátvektoraiból áll.

- (2) A koordináta mátrixokhoz hasonlóan a kinetikus energia operátorának mátrixelemei \hat{H}_j^{1D} sajátfüggvényeinek bázisán egyszerű analitikus képletekkel számolhatóak.
- (3) A kinetikus energia operátor tagjainak mátrixait DVR-be transzformáljuk a korábban nyert \mathbf{T}_j vagy $\mathbf{T}_j^{(2)}$ mátrixok segítségével.
- (4) Végül a potenciális energia mátrixának elemeit a PO-DVR kvadratúrapontokban számoljuk.



2. Ábra Egydimenziós effektív potenciálok fix paraméteres (fekete négyzetek) és relaxált (piros csillagok) esetben a H_3^+ molekulaionra

III. 1D vizsgálatok

Annak érdekében, hogy jobban megértsük a kvadratúra közelítés illetve az egzakt-DVR alkalmazhatóságának feltételeit, valamint az alkalmazott bázisfüggvények határfeltételi tulajdonságainak következményeit, célszerű megvizsgálni ezeket egy egyszerű, egydimenziós modell problémán.

Tekintsük a következő egydimenziós, időfüggetlen Schrödinger-egyenletet,

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dR^2} - \frac{1}{R} \frac{d}{dR} + \frac{\ell(\ell+1)}{2R^2} + \frac{1}{2} R^2 \right) \psi_n(R) = E_n \psi_n(R), \quad (18)$$

ahol $R \in [0, \infty)$ és az integrálási térfogatelem $R^2 dR$. A szingularitás az R^{-2} taghoz kötődik. A (18) egyenletnek létezik analitikus megoldása minden $\ell \in \{0, 1, 2, 3, \dots\}$ -ra, az n -edik sajátérték $E_n = 2n + \ell + 3/2$, $n \in \{0, 1, 2, 3, \dots\}$. A $\psi_n(R)$ sajátfüggvények amplitúdója $R=0$ -ban nulla, kivéve az $\ell=0$ esetet (ekkor nem lép fel az R^{-2} szinguláris tag). Könnyen belátható, hogy a

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2R^2} + \frac{1}{2} R^2 \right) \phi_n(R) = E_n \phi_n(R), \quad (19)$$

Schrödinger-egyenletnek $1 dR$ integrálási térfogatelem mellett megegyeznek a sajátértékei a (18) egyenlet sajátértékeivel, ugyanakkor sajátfüggvényei az (18) egyenlet sajátfüggvényei szorozva az R változóval, azaz $\phi_n(R)/R = \psi_n(R)$. Így, a (19) egyenletben szereplő Hamilton-operátor adott bázissal előállított mátrixrepresentációja ekvivalens a (18) egyenlet Hamilton-operátorának mátrixrepresentációjával, azonos, de az R koordinátával elosztott bázison.

A vizsgálatok során a (19) egyenlet mátrixrepresentációját állítottam elő a három **II.3.2.**-ben ismertetett bázis segítségével, mind kvadratúra közelítés, mind (ahol létezik ilyen) egzakt-DVR-t használva az R^{-2} tagra.

Megjegyzendő, hogy bár a Hermite-DVR bázisfüggvények az $R \in (-\infty, \infty)$ koordinátatérben értelmezettek (és ortonormáltak), megfelelő R_{\max} és R_{\min} választással numerikusan nullák $R \leq 0$ -ban, így a rájuk vonatkozó $(-\infty, \infty)$ integrálási tartományok helyettesíthetők a $[0, \infty)$ tartománnyal, azaz alkalmazhatóak ezen modellprobléma megoldásakor.

A korábbiaknak megfelelően, a **II.3.2.**-ban definiált bázisfüggvényeket elosztva az R koordinátával, megkapjuk a (18) egyenlet ekvivalens mátrixreprezentációját képező bázisfüggvényeit. Az elosztott gömbi-oszcillátor és a Bessel-DVR függvények értéke véges $R = 0$ -ban, míg az elosztott Hermite-DVR függvénykészlet szinguláris $R = 0$ -ban, azaz nem teljesíti a megfelelő határfeltételeket. Természetesen a közelítő sajátfüggvények, melyek a bázisfüggvények lineáris kombinációjaként állnak elő, öröklik a bázis határfeltételi tulajdonságait.

A számolt eredményeket az I. táblázat foglalja össze. Ebből jól látszik, hogy megfelelő határfeltételű bázis alkalmazásakor a sajátértékek konvergálnak az összes $\ell = 0, 1, 2, \dots$ esetben, akár kvadrátúra közelítést, akár egzakt-DVR-t használunk az R^{-2} tag reprezentálására. Ugyanakkor nem megfelelő határfeltételű bázis esetén csak az $\ell \geq 1$ sajátértékek konvergálnak, ekkor a szinguláris tag DVR mátrixelemeit csak a kvadrátúra közelítéssel számolhatjuk, mert az FBR mátrixelemei divergálnak.

Összefoglalva, bár a szinguláris tag mátrixelemeit előállíthatjuk mind a két (egzakt és kvadrátúra közelítést alkalmazó) DVR reprezentációban, rossz határfeltételű bázisfüggvények alkalmazásakor nem kapunk konvergens eredményeket, ha a sajátfüggvény megtalálási valószínűsége nem nulla a határon ($\ell = 0$). A kvadrátúra közelítés használhatósága ellentmondásban van azzal az általánosan elterjedt nézettel^[17], miszerint a közelítés nem működik R^{-2} tartalmú tagok esetén. Érdekes és általános eredmény, hogy még rossz határfeltételű bázisok használata esetén is (amelyekkel lehetetlen a sajátfüggvényt helyesen közelíteni) konvergens sajátértékekhez juthatunk, ha a sajátfüggvény amplitúdója nulla a határon ($\ell \geq 1$ eset). Ez azt mutatja, hogy a bázisfüggvényeknek nem kell feltétlen az egész koordinátatérben leírniuk helyesen a sajátfüggvényt, elég csak a fizikailag releváns régiókban.

I. táblázat A (19) egydimenziós Schrödinger-egyenlet sajátértékei különböző bázisok [Hermite-DVR, gömbi-oszcillátor-DVR, és Bessel-DVR], és DVR reprezentációk [kvadratúra közelítés (Kv.Köz.) vagy egzakt-DVR-t (E-DVR)] esetén

	N = 15					N = 40					Egzakt	
	Hermite		Gömbi		Bessel	Hermite		Gömbi		Bessel		
	Kv.Köz.	E-DVR	Kv.Köz.	E-DVR	Kv.Köz.	Kv.Köz.	E-DVR	Kv.Köz.	E-DVR	Kv.Köz.		E-DVR
$\ell = 0$												
0	0,647		1,500		1,500		1,013		1,500		1,500	1,5
1	2,132		3,500		3,500		2,741		3,500		3,500	3,5
2	3,940		5,500		5,501		4,553		5,500		5,500	5,5
3	6,018		7,500		7,515		6,413		7,500		7,500	7,5
4	8,343		9,501		9,628		8,305		9,500		9,500	9,5
5	10,910		11,512		12,021		10,222		11,500		11,500	11,5
$\ell = 1$												
0	2,428	2,480	2,511	2,464	2,520		2,496	2,499	2,500	2,499	2,501	2,5
1	4,295	4,439	4,530	4,382	4,565		4,489	4,498	4,501	4,496	4,502	4,5
2	6,256	6,368	6,562	6,222	6,665		6,479	6,496	6,502	6,493	6,503	6,5
3	8,482	8,253	8,616	7,977	8,886		8,466	8,494	8,503	8,489	8,505	8,5
4	10,995	10,081	10,721	9,842	11,295		10,450	10,492	10,504	10,485	10,507	10,5
5	13,780	11,873	12,939	12,118	13,811		12,432	12,489	12,505	12,479	12,510	12,5

IV. Számítási eredmények

IV.1. A H_3^+ molekulaion teljes rezgési színe

Tennyson és munkatársai^[13,14] 2006-ban kiszámolták a H_3^+ molekulaion összes, az elektron alapállapothoz tartozó rezgési energiaszintjét. Ez volt az első olyan eredmény, melyben az alkalmazott PES megfelelően írta le az ion első disszociációját is. A $H_3^+ \rightarrow H_2 + H^+$ bomlásnak megfelelő első disszociációs energia (D_0), $34911,6 \text{ cm}^{-1}$ -gyel helyezkedik el a rezgési zérusponti energia fölött^[14]. A megadott PES alkalmazása esetén az első disszociációs határig összesen 687 páros és 599 páratlan paritású rezgési szint található, melyeket Tennyson és munkatársai néhány kivétellel 1 cm^{-1} -es konvergenciával kiszámítottak. Ehhez azonban az alkalmazott algoritmus miatt egy szuperszámítógépre volt szükség. Ennek tükrében a H_3^+ molekulaion rezgési szintjeinek első disszociációs határig történő számítása egy asztali számítógépen különösen alkalmas tesztnek tűnt a korábban ismertetett algoritmusaink vizsgálatára.

Továbbá érdekes és nem tisztázott kérdés a bevezetőben említett, a H_3^+ kapcsán felmerülő számítási problémák köre: a kvadratúra közelítés alkalmazhatósága, a választott bázis határfeltételi tulajdonságai. Számításaimat Jacobi-koordinátarendszerben végeztem, és természetesen a [14] referenciából vett PES-t és tömegeket alkalmaztam, lehetővé téve az eredmények direkt összehasonlítását.

IV.1.1 A kvadratúra közelítés alkalmazhatósága, határfeltételi kérdések

A különböző bázisokkal illetve DVR reprezentációkkal végzett számítások eredményeit a II. táblázat foglalja össze. A legjobbnak tűnő eljárás az egzakt-DVR és a relaxált PO használata gömbi-oszcillátor-DVR vagy Bessel-DVR primitív bázis mellett (azonos határfeltételek és a PO 1D problémák konvergencia leírása esetén a primitív bázis formája elméletileg irreleváns) egy asztali számítógépen körülbelül 2×5 napos futás után az általunk alkalmazott legnagyobb bázison az összesen 687 (páros) + 599 (páratlan) = 1286 rezgési szintre 1 cm^{-1} -re konvergencia sajáértékeket produkált. Ez alól kivétel lehet 16 szint, amelyekre az 1 cm^{-1} -en belüli konvergencia nem állítható biztosan, azonban a degenerált szintek felhasadásából az valószínűsíthető (a degenerált szintek két komponense a két különböző paritású blokkban található). Megjegyzendő, hogy bár HTS eredményei is körülbelül 1 cm^{-1} -re konvergensek a disszociáció közelében, a degenerált

szintek átlagos felhasadásából látszik (lásd. 3. ábra), hogy HTS eredményei egy árnyalattal pontosabbak. Ugyanakkor megjegyzendő, hogy azok előállítása több száz processzor igénybevételét kívánta meg, így az optimálisnak talált eljárásunk rendkívül ígéretes.

A számítási eredményekből az is látható, hogy HTS^[17] azon megállapítása, miszerint a kvadratúra közelítés nem alkalmazható szinguláris tagokra nem teljesen helytálló, hiszen a páros paritású szintekre a közelítés eredményei szinte tökéletesen megegyeznek az egzakt-DVR eredményeivel. Ugyanakkor a páratlan paritású szintek esetén komoly hibát eredményez a kvadratúra közelítés, erre magyarázatot egyelőre nem tudok adni.

CM^[24] azon megállapítása, miszerint a páratlan szimmetriájú szintek számítására az ismertett gömbi-oszcillátor bázis (amit HTS is használt) tulajdonságai nem megfelelőek a határon (itt nem a korábbi $\chi_{n_2}(R_2 = 0) = 0$ határfeltételről van szó), benne az asszociált Laguerre-polinomok asszociációfokát magasabbra kellene venni, önmagában ugyancsak nem helytálló, hiszen sikerült a gömbi-oszcillátor bázison is 1 cm^{-1} -re konvergens sajátértékeket számítani.

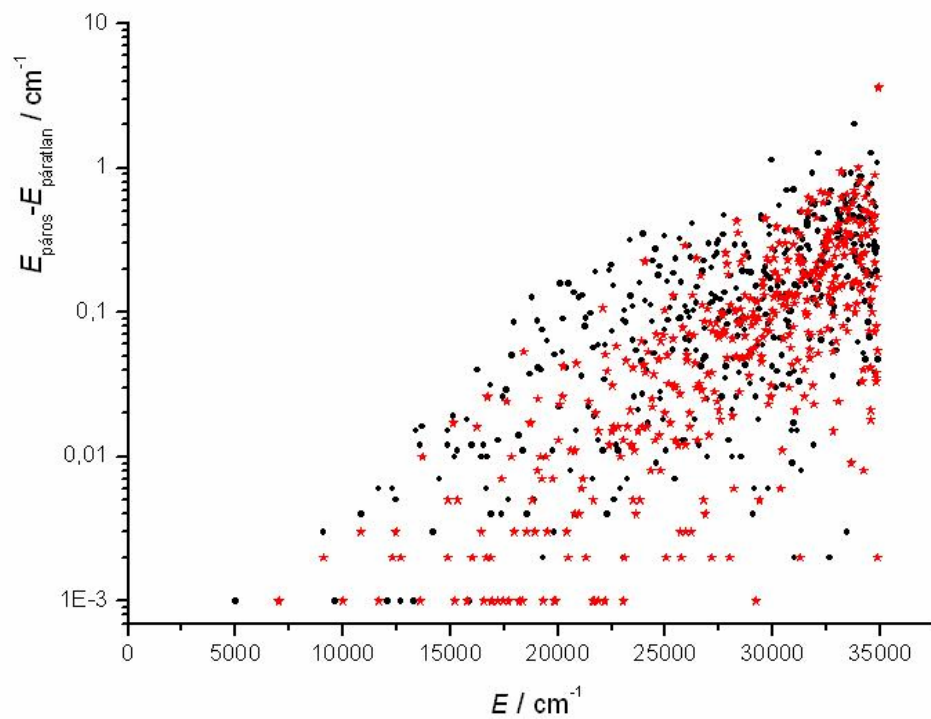
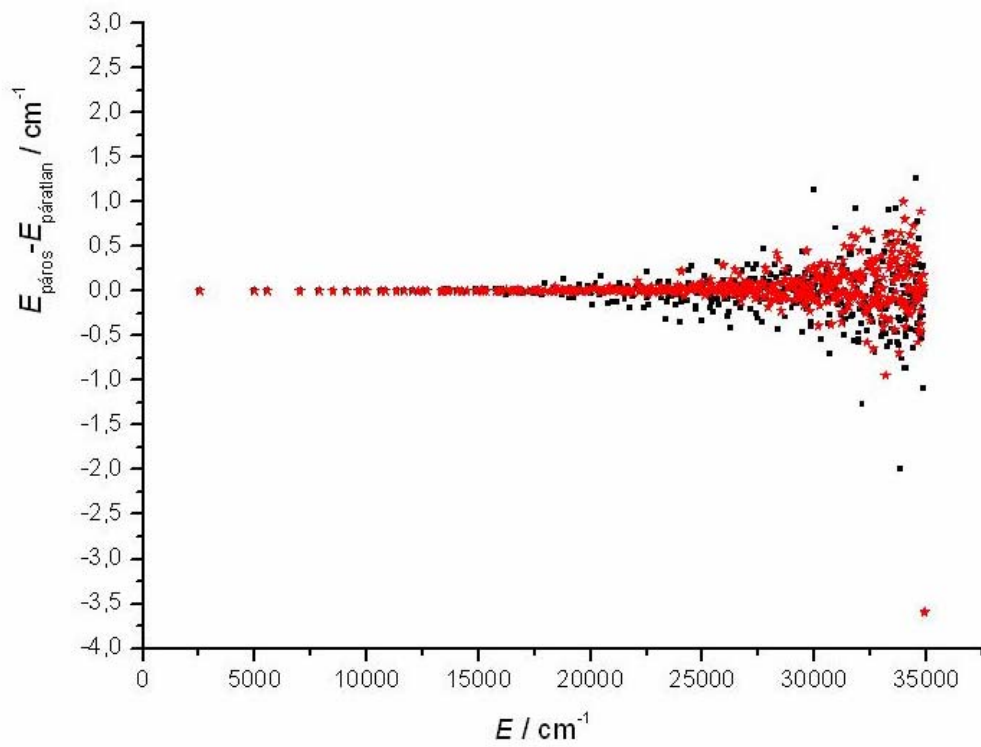
Két további érdekes eredmény fűződik a Hermite-DVR bázishoz. Az egyik várható és korábban is tapasztalt^[21] jelenség, azaz a páros rezgési szinteknél látható ugrásszerű hibanövekedés a lineáris molekulaszervezetnek megfelelő gátmagasság fölött. Ez érthető, hiszen az adott energiatartományban a hullámfüggvény nem tűnik el $R_2 = 0$ -ban, így az ott divergens Hermite-polinomokból képzett bázis rossz eredményt ad. A másik érdekesség a páratlan rezgési szinteknél tapasztalható: a határfeltételi problémák itt nem látszanak érvényesülni. Meglepő az is, hogy a várt, kvadratúra közelítés okozta gond jóval kisebb mértékűnek látszik, mint a két egyéb bázis esetén, ugyanakkor a bázis méretének növelésével egyre nagyobb hibával terheltek az eredmények.

II. táblázat A H_3^+ molekulaion különböző rezgési energiatartományaira számolt, a [14] referenciára vonatkoztatott relatív hibák abszolút értékének átlagai cm^{-1} -ben, különböző bázisok, illetve DVR reprezentációk [egzakt-DVR (ED) és kvadratura közelítés (KK)] használatakor^a

Tartomány	P ^b	(85 80 30)					(95 90 35)					(105 100 38)				
		Herm.		Gömbi		Bessel	Herm.		Gömbi		Bessel	Herm.		Gömbi		Bessel
		KK	KK	ED	KK	ED	KK	KK	ED	KK	ED	KK	KK	ED	KK	ED
0-	pl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10000	ps	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
10000-	pl	0,29	2,81	0,03	3,04	0,03	0,30	2,53	0,02	2,49	0,02	1,07	2,14	0,02	2,14	0,02
20000	ps	49,90	0,03	0,03	0,03	0,03	49,85	0,01	0,01	0,01	0,01	49,85	0,01	0,01	0,01	0,01
20000-	pl	1,03	10,39	0,14	10,40	0,13	1,05	8,73	0,06	8,60	0,06	3,50	7,44	0,07	7,45	0,07
25000	ps	75,89	0,16	0,16	0,15	0,15	75,73	0,05	0,05	0,05	0,05	75,73	0,05	0,05	0,05	0,05
25000-	pl	1,46	16,36	0,39	14,80	0,38	1,92	12,63	0,13	12,44	0,12	4,87	10,97	0,15	11,00	0,14
30000	ps	74,96	0,49	0,45	0,48	0,45	74,56	0,17	0,17	0,17	0,16	74,55	0,15	0,14	0,15	0,15
30000-	pl	1,77	20,10	1,10	16,73	1,06	1,51	14,50	0,46	14,29	0,43	5,69	12,96	0,43	13,02	0,42
35000	ps	70,79	1,44	1,27	1,34	1,19	69,90	0,54	0,50	0,50	0,47	69,93	0,48	0,47	0,50	0,50

^aAz összes számítás $R^{\max}_j = 17,65$ bohr ($j = 1; 2$) és $m(H) = 1,007825 u$ mellett készült. A PO során 500 primitív bázisfüggvényt használtam fel mindkét nyújtási koordinátára.

^bP a rezgési szintek paritására utal, páros (ps) és páratlan (pl).



3. árba A H_3^+ degenerált rezgési energiaszintjeinek felhasadása lineáris és logaritmus skálán, az általam használt legnagyobb PO-Bessel-DVR bázis (fekete körök) és a [14] referencia (piros csillagok) eredményeinek felhasználásával

IV.1.2 A PO-DVR vizsgálata

Egy optimális számítási eljárás kidolgozásának nélkülözhetetlen részét képezi az optimális bázisfüggvények keresése. E célból összehasonlító vizsgálatot tettem a primitív, fix paraméteres PO és a relaxált PO bázisok között. Ahogy azt a III. táblázat tükrözi, a relaxált PO bázissal nyert eredmények bizonyulnak a legmegfelelőbbnek. Megjegyzendő, hogy a PO báziskészletek R_j^{\max} ($j = 1;2$) paraméterei a relaxált PO használata mellett lettek optimálva, így a paraméterek újraoptimalása fix paraméteres PO esetre valószínűleg javítja annak hibáját. Ez a közeljövőben kerül elvégzésre, mindenesetre eddig erre a rendszerre optimálisnak a relaxált PO báziskészlet mutatkozik.

III. táblázat A H_3^+ molekulaion különböző rezgési energiatartományaira számolt, a [14] referenciára vonatkoztatott relatív hibák abszolútértékeinek átlagai cm^{-1} -ben, primitív Bessel-DVR és PO-Bessel-DVR (mind relaxált, mind rögzített paraméteres) bázisok használatakor, egzakt-DVR-t alkalmazva^a

Tartomány	Paritás	(85 80 30)			(95 90 35)		
		Primitív	PO(fix)	PO(relax)	Primitív	PO(fix)	PO(relax)
0-10000	ptlan	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	páros	0,00	0,44	0,00	0,00	0,24	0,00
10000-20000	ptlan	0,13	43,01	0,03	0,10	36,94	0,02
	páros	0,01	152,73	0,03	0,01	133,32	0,01
20000-25000	ptlan	0,47	156,27	0,13	0,34	131,64	0,06
	páros	0,07	302,35	0,15	0,05	260,28	0,05
25000-30000	ptlan	0,63	213,19	0,38	0,41	176,45	0,12
	páros	0,34	354,29	0,45	0,14	302,24	0,16
30000-35000	ptlan	0,80	242,92	1,06	0,43	201,60	0,43
	páros	1,08	363,72	1,19	0,81	310,72	0,47

^aA PO számítások $R_j^{\max} = 17,65$ bohr ($j = 1; 2$), a primitív bázissal végzett számítások $R_1^{\max} = 14,00$ bohr $R_2^{\max} = 8,00$ bohr mellett készültek. Minden esetben $m(H) = 1,007825 u$. A PO során 500 primitív bázisfüggvényt használtam fel mindkét nyújtási koordinátára. A rögzített paraméteres PO számítások alatt a fix értékek: $R_1 = 1,649990$ bohr, $R_2 = 1,428930$ bohr és $\cos(\theta) = 0$.

IV.1.3 A H_3^+ molekulaion disszociáció közeli rezgési energiaszintjei

A IV. táblázat tartalmazza az általam optimálisnak talált eljárással számolva a H_3^+ utolsó néhány kötött, páros paritású rezgési energiaszintjét és ezek eltérését a referenciától.

IV. táblázat A H_3^+ molekulaion néhány (28) disszociációközeli, páros paritású rezgési energiaszintje és a [14] referenciára vonatkoztatott hibájuk cm^{-1} -ben, relaxált PO-Bessel-DVR használatával számolva^{a,b,c}

Szám	(85 80 30)	ΔE	(95 90 35)	ΔE	(105 100 38)	ΔE	Ref. [14]
660	34605,39	(-1,40)	34606,22	(-0,57)	34606,92	(0,14)	34606,79
661	34618,13	(-1,02)	34618,03	(-1,12)	34617,91	(-1,24)	34619,15
662	34632,86	(-0,83)	34633,43	(-0,26)	34632,86	(-0,83)	34633,69
663	34646,44	(-0,10)	34645,74	(-0,80)	34645,46	(-1,08)	34646,54
664	34665,30	(-2,68)	34667,41	(-0,58)	34667,22	(-0,76)	34667,98
665	34667,49	(-0,66)	34667,78	(-0,38)	34668,09	(-0,07)	34668,16
666	34675,47	(-1,75)	34677,21	(0,00)	34677,68	(0,47)	34677,21
667	34685,06	(-0,01)	34684,64	(-0,44)	34684,46	(-0,62)	34685,08
668	34717,00	(0,15)	34716,38	(-0,47)	34716,39	(-0,46)	34716,85
669	34727,14	(0,18)	34726,24	(-0,71)	34726,13	(-0,83)	34726,96
670	34743,45	(-0,68)	34743,98	(-0,16)	34743,86	(-0,28)	34744,14
671	34744,66	(-1,16)	34745,17	(-0,65)	34745,26	(-0,55)	34745,82
672	34749,37	(-1,38)	34750,31	(-0,43)	34749,92	(-0,82)	34750,74
673	34761,19	(-2,25)	34761,99	(-1,45)	34762,32	(-1,12)	34763,43
674	34767,76	(-1,90)	34769,55	(-0,11)	34769,14	(-0,51)	34769,66
675	34789,90	(-0,96)	34790,27	(-0,59)	34790,40	(-0,46)	34790,86
676	34794,23	(-1,22)	34794,50	(-0,95)	34794,33	(-1,13)	34795,46
677	34810,46	(-1,25)	34811,36	(-0,35)	34811,31	(-0,40)	34811,71
678	34823,45	(-0,51)	34823,21	(-0,75)	34823,47	(-0,49)	34823,96
679	34824,22	(-1,00)	34824,70	(-0,53)	34824,51	(-0,71)	34825,22
680	34835,88	(-0,65)	34836,00	(-0,53)	34835,71	(-0,82)	34836,53
681	34851,18	(-0,82)	34851,92	(-0,09)	34851,62	(-0,39)	34852,01
682	34857,70	(-0,41)	34857,56	(-0,54)	34857,15	(-0,96)	34858,11
683	34865,18	(-0,25)	34864,93	(-0,50)	34864,97	(-0,45)	34865,42
684	34880,63	(-2,35)	34882,52	(-0,45)	34882,58	(-0,40)	34882,98
685	34885,58	(-5,77)	34889,64	(-1,71)	34890,06	(-1,28)	34891,35
686	34895,86	(-2,14)	34897,54	(-0,46)	34897,22	(-0,78)	34898,00
687	34897,62	(-3,41)	34901,02	(0,00)	34900,10	(-0,92)	34901,02

^aMind a PES, mind az $m(\text{H}) = 1,007825 u$ atomtömeg megegyezik a [14] által használtakéval.

^bAz összes számítás $R^{\text{max}}_j = 17,65$ bohr ($j = 1; 2$) mellett készült. A PO során 500 primitív bázisfüggvényt használtam fel mindkét nyújtási koordinátára.

^cAz összes rezgési szint 1 cm^{-1} -re konvergens az alkalmazott legnagyobb bázison.

IV.2. A He₃ molekula kötött állapotai

A He₃ régóta jelent kihívást a módszerfejlesztéssel foglalkozó szakemberek számára. Rendkívül diffúz rendszer, melynek csupán két kötött $J = 0$ forgási kvantumszámhoz tartozó rezgési állapota létezik. Ennek oka a rendszer sekély, csupán 22,875 cm⁻¹ mélységű potenciális energia felülete. A második kötött állapot energiája csak 0,001 cm⁻¹-gyel alacsonyabb a disszociációs határnál. Nemesgáz trimerekre végzett számítások esetén a potenciált párpotenciálok egyszerű összegével szokták közelíteni^[36,37], magam is így jártam el. Ehhez az LM2M2^[37] potenciált használtam.

Eddigi eredményeimet az V. táblázat tartalmazza. Jól látható, hogy a H₃⁺ esetén optimálisnak tapasztalt, relaxált PO technika jelen esetben nem remekel. Ennek okait valószínűleg a rendkívül sekély 1D PO effektív potenciálok képezik, amelyek miatt az 1D problémákban is csak néhány kötött állapot jelenik meg, így a PO bázisban csupán ez a néhány kötött állapothoz tartozó függvény van, míg a többi PO bázisfüggvény nem kötött állapotok közelítése.

A He₃ második kötött állapotának pontos, konvergens leírásában eddig nem értem el hasznos előrelépéseket következtetések levonásához.

V. táblázat A He₃ első kötött állapotának energiája és annak hibája cm⁻¹-ben, a [37] referenciához viszonyítva, gömbi-oszcillátor-DVR bázissal számítva, primitív bázis és relaxált PO bázis esetén^a

Bázisméret	Paritás	Primitív	ΔE	relaxált PO	ΔE	Ref.[37]
(95 90 35)	páros	22,787	(0,000)	22,770	(-0,017)	
(85 80 32)	páros	22,784	(-0,003)	22,757	(-0,030)	22,787
(75 70 30)	páros	22,792	(0,005)	22,729	(-0,058)	
(65 60 25)	páros	22,774	(-0,013)	22,683	(-0,104)	

^aAz összes számítás $R^{\max}_{j=1,2} = 100,00$ bohr és $m(\text{He}) = 4,00234755 u$ mellett készült. A PO során 1500 primitív bázisfüggvényt használtam fel mindkét nyújtási koordinátára.

V. Kilátások

A korábbiakban bemutatott rezgési színek számítási eljárások kapcsán két fő irány kínálkozik a továbblépésre.

Az első, a módszer kiterjesztése rezgési-forgási energiaszintek és hullámfüggvények számítására. Erre már sor is került, de ennek részleteibe itt nem bocsátkozom, munkámban alapvetően a [7] és [23] referenciákra támaszkodtam. A kiterjesztést két gyakorlati alkalmazás is motiválta. Az egyik a rezgési-forgási energiaszintek asszignációja, amit az adott rezgési-forgási energiaszinthez tartozó hullámfüggvény különböző rezgési hullámfüggvényekkel való itt nem részletezett technikával számított átfedéseinek meghatározásával tehetünk meg. Ez kiemelkedő fontosságú (kísérletileg pedig nagyon nehezen megoldható) probléma az elméleti molekulaszpektroszkópia számára, különösképp az üvegházhatású gázok kapcsán. A másik alkalmazás a H_3^+ disszociáció közeli rezgési-forgási energiaszintjeinek, és azon túl pedig rezonanciaállapotainak számítása. Ez nagy kihívást jelentő feladat több okból, például a rengeteg (több ezer) rezgési-forgási energiaszint (számítási korlátok miatt) olyan program felhasználását kívánja meg, mely képes a felhasználó által megadott spektrumtartománybeli sávjátpárok kiszámítására. Az eredmények pontosságának növelése érdekében mindenképpen szükséges egy új, pontos és globális PES kifejlesztése, megfontolandó alkalmasabb koordinátarendszer beágyazás^[38] választása, illetve a különböző rezgési-, forgási tömegek hatásának figyelembe vétele^[39].

Természetesen alapfeltétel a disszociációközeli rezgési szintek pontos leírása is, amivel elérkeztünk második továbblépési lehetőségünkre, a tiszta rezgési számítások eljárásainak továbbfinomítására. Ennek érdekében tettem is kísérleteket, például Radau-koordináta rendszerre való áttéréssel, vagy az 1D PO potenciál módosításával, ám ezek eddig nem szolgáltak az eddigieknél jobb eredményekkel.

VI. Összefoglalás

Bár a molekulák rezgési-forgási színekének variációs számítása során felmerülő szingularitási és határfeltételi problémák kérdése a mai napig nem tisztázott teljes mértékben a szakirodalomban, számos eljárási javaslat létezik ezek kiküszöbölésére. Dolgozatomban a Sutcliffe–Tennyson-féle háromatomos általános rezgési Hamilton-operátor felhasználásával ismertettem a $D^3\text{FOPI}$, $ED^3\text{FOPI}$, $D^2\text{FOPI}$ és $ED^2\text{FOPI}$ reprezentációkat, és mutattam be az utóbbi kettő alkalmazását a H_3^+ és He_3 rendszereken. Három báziskészlettel (Hermite-DVR, gömbi-oszcillátor-DVR és Bessel-DVR) végeztem számításokat, mind primitív, mind potenciál-optimalt bázisfüggvényeket felhasználva. A szingularitási és határfeltételi problémák jobb megértése végett egydimenziós vizsgálatokat is végeztem.

Számításaim igazolják a kvadratúra közelítés alkalmatlanságát szinguláris operátorok mátrixelemeinek előállítására, de csak bizonyos szimmetriájú rezgések esetén. Az eredmények alapján úgy tűnik, hogy használhatunk a határfeltételeket nem teljesítő bázist is, amennyiben a számítani kívánt spektrum tartományában nem fordul elő olyan állapot, melyben a hullámfüggvény nem tűnik el az adott, „problémás” határon.

Az ismertetett $ED^2\text{FOPI}$ reprezentáció, analitikusan számolt mátrixelemekkel (ehhez megfelelő határfeltételű bázis választása szükséges) hatékonyan kezeli a szingularitási problémát, továbbá rendkívül ritka és ismert szerkezetű \mathbf{H} mátrixot eredményez. Ez lehetővé teszi iteratív diagonalizálók alkalmazását, így egy hatékony kód kidolgozását, ami lehetőséget kínál akár teljes spektrumok relatíve olcsó számítására. Ezt támasztják alá a H_3^+ molekulaion első disszociációs határáig végzett számításaim, melyekben az összesen 1286 rezgési energiaszintet sikerült, a [14] referencia több száz processzoros szuperszámítógépet igénylő eredményeivel közel azonos pontosságra konvergáltatni egy asztali számítógépen. A vizsgált eljárások közül legalkalmasabbnak az egzakt-DVR ($ED^2\text{FOPI}$) használata bizonyult, relaxált PO-Bessel-DVR vagy relaxált PO-gömbi-oszcillátor-DVR bázis alkalmazásával. Ugyanakkor, ahogy azt a He_3 esetén láttuk, a nagyon ígéretesnek bizonyuló PO bázis alkalmazása elővigyázatosságot igényel, használhatóságának korlátot szabhatnak a vizsgált rendszer PES-ének tulajdonságai,

például igen sekély mivolta. A He_3 rendkívül extrém rendszer, konvergens eredményeket csak az első kötött állapotára sikerült eddig számítanom.

Végül ismertetem munkám további lehetséges irányvonalait: a rezgési probléma kezelésének további finomítását, illetve a módszer rezgési-forgási problémákra való kiterjesztését. Mindkét területen aktívan dolgozom. A rezgési eredmények javítása érdekében számoltam más (Radau) koordinátarendszerben, vizsgálom az 1D PO potenciál módosításának hatásait, továbbá bázisparaméter optimálásokat végzek. A program rezgési-forgási kiterjesztését elvégeztem, elsősorban a [7] és [23] referenciák alapján. A disszociációközeleli rezgési-forgási állapotok illetve rezonancia állapotok számítása még számos további kihívást jelent, mint például alkalmasabb koordinátarendszer beágyazás választása^[38], hatékonyabb, a felhasználó által megadott spektrumtartományt számító iteratív diagonalizáló használata^[10], vagy az optimális rezgési-forgási tömegek kezelésének kérdése^[39].

VII. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni a téma ötletét, a tárgyalt módszerekkel való részletes megismertetést, a rengeteg szakértő segítséget és a kitartó támogatásukkal nyújtott motivációt témavezetőimnek, Dr. Császár Attilának és Dr. Czakó Gábornak. Köszönet illeti Mátyus Editet segítőkészségéért és eredményes tanácsaiért, továbbá Fábri Csabát a számos hasznos diszkusszióért és szakdolgozatom gondos átnézéséért. Végül, de nem utolsósorban köszönetet mondok édesanyámnak, Szép Gabriellának, családomnak, kedvesemnek, Urbán Alexandrának, zenekaromnak és barátaimnak a dolgozat elkészülésében nyújtott támogatásért.

VIII. Függelék

VIII.1. Függelék. Diszkrét változójú reprezentáció (DVR)

Egy adott Hamilton-operátor DVR reprezentációja olyan mátrixreprezentációt jelent, melyben a koordinátafüggvények (koordináta operátorának függvényei) mátrixa diagonálisnak közelíthető. Az egyszerűség kedvéért ismerkedjünk meg a DVR-rel egydimenziós esetben, majd kiterjesztését többdimenziós esetre ezután tegyük meg. Az alábbiakban a transzformációs DVR technikáról lesz szó, erről részletesebb, és egyéb DVR technikákba való betekintést nyújt a [35] referencia.

Vegyük a következő egyszerű Hamilton operátort

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} \quad (\text{F.1})$$

ahol \hat{K} a kinetikus energia operátora, \hat{V} a potenciális energia operátora, továbbá feltesszük, hogy a potenciál $\hat{V} = \sum_{i=1}^{\infty} C_i x^i$ alakban írható. Vegyük az egyenlet egy adott véges $\{\phi_k(x)\}_{k=1}^N$ ortonormált bázissal képzett mátrixreprezentációját (elvben $N \rightarrow \infty$, azaz a bázis teljessé tehető az állapottéren). Ekkor

$$H = K + V = K + \sum_{i=1}^{\infty} C_i (x^i). \quad (\text{F.2})$$

Ha bázisunk közel teljes, akkor $\hat{I} \approx \sum_{k=1}^N |\phi_k(x)\rangle \langle \phi_k(x)|$, ahol \hat{I} az egységfelbontás. Ezt kihasználva

$$\begin{aligned}
(\mathbf{H})_{n,m} &= (\mathbf{K})_{n,m} + (\mathbf{V})_{n,m} = (\mathbf{K})_{n,m} + \left(\sum_{i=1}^{\infty} C_i (\mathbf{x}^i) \right)_{n,m} = \\
&= \langle n | \hat{K} | m \rangle + C_1 \langle n | x | m \rangle + C_2 \langle n | x \cdot x | m \rangle + \dots = \\
&= \langle n | \hat{K} | m \rangle + C_1 \langle n | x | m \rangle + C_2 \langle n | x \cdot \hat{I} \cdot x | m \rangle + \dots \approx \\
&\approx \langle n | \hat{K} | m \rangle + C_1 \langle n | x | m \rangle + C_2 \sum_{k=1}^N \langle n | x | k \rangle \langle k | x | m \rangle + \dots = \tag{F.3} \\
&= (\mathbf{K})_{n,m} + C_1 (\mathbf{x})_{n,m} + C_2 \sum_{k=1}^N (\mathbf{x})_{n,k} (\mathbf{x})_{k,m} + \dots = \\
&= (\mathbf{K})_{n,m} + C_1 (\mathbf{x})_{n,m} + C_2 (\mathbf{x} \cdot \mathbf{x})_{n,m} + \dots = \\
&= (\mathbf{K})_{n,m} + \left(\sum_{i=1}^{\infty} C_i (\mathbf{x})^i \right)_{n,m}
\end{aligned}$$

A közelítés a bázis méretének növelésével egyre inkább helytálló. Oldjuk meg az adott bázisrepresentációban a koordináta mátrix sajátértékegyenletét

$$\mathbf{xT} = \mathbf{TL} \Rightarrow \mathbf{x} = \mathbf{TLT}^{-1} \Rightarrow \mathbf{x} = \mathbf{TLT}^* \tag{F.4}$$

ahol T^* a T matrix adjungáltját jelöli (\mathbf{x} önadjungált, így a sajátvektorait oszlopokként tároló T mátrix unitér), $(\mathbf{L})_{n,m} = q_n \cdot \delta_{n,m}$. A q_n sajátértékeket kvadratúra pontoknak hívjuk. A terminológia utal a DVR reprezentáció és a Gauss-kvadratúra szoros kapcsolatára, melyet Dickinson és Certain mutatott meg^[40]. Valós bázisfüggvényekre szorítkozva $T^* = T^T$, azaz $\mathbf{x} = \mathbf{TLT}^T$. Helyettesítsük ezt (F.3)-ba, majd szorozzuk az egyenletet balról T^T -tal, jobbról T -vel. Ekkor

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}^{DVR} &= T^T \mathbf{HT} = T^T \mathbf{KT} + T^T \mathbf{VT} = T^T \mathbf{KT} + \sum_{i=1}^{\infty} C_i T^T (\mathbf{x})^i T = \\
T^T \mathbf{KT} + \sum_{i=1}^{\infty} C_i T^T (\mathbf{TLT}^T)^i T &= T^T \mathbf{KT} + \sum_{i=1}^{\infty} C_i (\mathbf{L})^i \tag{F.5}
\end{aligned}$$

Tehát

$$\begin{aligned}
(\mathbf{H}^{DVR})_{n,m} &= (T^T \mathbf{KT})_{n,m} + \sum_{i=1}^{\infty} C_i ((\mathbf{L})^i)_{n,m} = (T^T \mathbf{KT})_{n,m} + \sum_{i=1}^{\infty} C_i q_n^i \cdot \delta_{n,m} = \\
&= (T^T \mathbf{KT})_{n,m} + \mathbf{V}(q_n) \cdot \delta_{n,m} \tag{F.6}
\end{aligned}$$

Így eljutottunk a DVR reprezentáció végleges formájához, melynek nagy előnye, hogy a potenciális energia mátrixa diagonális, elemei a potenciál értékei a megfelelő kvadratúrapontokban. Látható, hogy a DVR reprezentáció az alkalmazott közelítéseken

túl nem más, mint egy bázistranszformáció. A bázist, melyből a transzformáció segítségével az adott DVR reprezentációt nyerjük, az adott DVR bázishoz tartozó spektrális bázisnak nevezzük.

Összefoglalva, a koordináta függvényeinek mátrixait kvadratura közelítésben megkaphatjuk mint diagonális mátrixokat (nem-egzakt-DVR), vagy előállíthatjuk a transzformációs módszerrel, azaz az FBR ('*finite basis representation*') reprezentációt transzformáljuk a fent bevezetett \mathbf{T} mátrixszal. Ha az FBR reprezentációban a mátrixelemeket analitikusan számoljuk (VBR, mint '*variational basis representation*'), akkor egzakt-DVR-ről beszélünk. A potenciális energia mátrixát rendszerint kvadratura közelítésben számoljuk, míg egyéb koordináta függvények mátrixaira (a bevezetőben elhangzottak miatt különösképp a koordináta negatív hatványainak mátrixaira) az egzakt-DVR-t is érdemes fontolóra venni.

A többdimenziós esetben korlátozódjunk direktszorzat bázis használatára. Ekkor az egydimenziós esettel analóg módon vezethetőek be a DVR formulák. Egy r koordinátától függő $f(x_1, x_2, \dots, x_r)$ operátor DVR mátrixreprezentációjának elemeit $\{\phi_{i_1}(x_1)\phi_{i_2}(x_2)\dots\phi_{i_r}(x_r)\}_{i_1=1, i_2=1, \dots, i_r=1}^{N_1, N_2, \dots, N_r}$ alakú spektrális direktszorzat bázison a

$$(f(x_1, x_2, \dots, x_r))_{j_1, j_2, \dots, j_r, j'_1, j'_2, \dots, j'_r} = f(q_{j_1}, q_{j_2}, \dots, q_{j_r}) \delta_{j_1, j'_1} \delta_{j_2, j'_2} \dots \delta_{j_r, j'_r} \quad (\text{F.7})$$

alakban írhatjuk fel, ahol $q_{j_1}, q_{j_2}, \dots, q_{j_r}$ az adott egydimenziós bázisfüggvényekhez tartozó megfelelő DVR kvadratura pontok. Megtehetjük, hogy valamely koordináták esetén nem alkalmazunk DVR bázisfüggvényeket, ekkor az előállított mátrix „azokban a koordinátákban nem lesz diagonális”. A megértést könnyíti a II.2. fejezetben bemutatott reprezentációk konkrét mátrixalakja, amiket az 1. ábrán lehet megtekinteni.

VIII.2.Függelék. Rezgési Hamilton-operátor

Az ortogonális R_1 , R_2 nyújtási és θ hajlítási belső koordinátákban felírt Hamilton-operátor

$$\hat{H}^{(1)} = -\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} \frac{\partial}{\partial R_1} \left(R_1^2 \frac{\partial}{\partial R_1} \right) - \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \frac{\partial}{\partial R_2} \left(R_2^2 \frac{\partial}{\partial R_2} \right) - \left(\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \hat{V}(R_1, R_2, \theta) \quad (\text{F.8})$$

alakú^[41], az integrálási térfogatelem $R_1^2 R_2^2 \sin(\theta) dR_1 dR_2 d\theta$. Lássuk be, hogy $\sin(\theta) dR_1 dR_2 d\theta$ integrálási térfogat elem mellett a

$$\hat{H}^{(2)} = -\frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} - \left(\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \hat{V}(R_1, R_2, \theta) \quad (\text{F.9})$$

operátor sajátértékei megegyeznek $\hat{H}^{(1)}$ sajátértékeivel, és hogy $\hat{H}^{(1)}$ sajátfüggvényei $\Psi_n(R_1, R_2, \theta) \cdot R_1^{-1} \cdot R_2^{-1}$, $n \in \{1, 2, \dots\}$ alakúak, ha $\Psi_n(R_1, R_2, \theta)$ $\hat{H}^{(2)}$ sajátfüggvényeit jelöli. Ehhez igazoljuk a két operátor alkalmasan választott ortonormált direktszorzat bázisokkal képzett mátrixelemeinek egyenlőségét, pontosabban a

$$\langle \chi_n(R_1) \chi_m(R_2) \phi_l(\theta) \cdot R_1^{-1} \cdot R_2^{-1} | \hat{H}^{(1)} | \chi_{n'}(R_1) \chi_{m'}(R_2) \phi_{l'}(\theta) \cdot R_1^{-1} \cdot R_2^{-1} \rangle = \langle \chi_n(R_1) \chi_m(R_2) \phi_l(\theta) | \hat{H}^{(2)} | \chi_{n'}(R_1) \chi_{m'}(R_2) \phi_{l'}(\theta) \rangle \Rightarrow \quad (\text{F.10})$$

$$\Rightarrow \langle \chi_n(R_1) \chi_m(R_2) \phi_l(\theta) | \hat{H}^{(1)} | \chi_{n'}(R_1) \chi_{m'}(R_2) \phi_{l'}(\theta) \rangle = \langle \chi_n(R_1) \chi_m(R_2) \phi_l(\theta) \cdot R_1 \cdot R_2 | \hat{H}^{(2)} | \chi_{n'}(R_1) \chi_{m'}(R_2) \phi_{l'}(\theta) \cdot R_1 \cdot R_2 \rangle \quad (\text{F.11})$$

relációt (fontos felhívni a figyelmet, hogy a két skaláris szorzatban más az integrálási térfogatelem). Ekkor az operátorok mátrixai a két, $R_1 R_2$ szorzóban eltérő bázison azonosak, azaz sajátértékeik, és sajátvektoraik (a direktszorzat bázisfüggvények koefficiensei a sajátfüggvényekben) megegyeznek. Mivel a sajátfüggvények a direktszorzat bázisok lineáris kombinációi, a direktszorzat bázisok közötti $R_1 R_2$ szorzóbeli különbség a sajátfüggvényekre is teljesül, azaz állításainkat igazoltuk. Mielőtt (F.11)-et belátjuk, nézzük az alábbi hasznos összefüggést:

$$\begin{aligned}
& \int_{R=0}^{\infty} f(R) \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \varphi(R) \cdot R^2 dR = \int_{R=0}^{\infty} f(R) \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} (R^2 \varphi'(R)) \cdot R^2 dR = \\
& = \int_{R=0}^{\infty} f(R) \left(\frac{2}{R} \varphi'(R) + \varphi''(R) \right) \cdot R^2 dR = \int_{R=0}^{\infty} 2R \cdot f(R) \varphi'(R) + R^2 f(R) \varphi''(R) \cdot dR = \\
& = \int_{R=0}^{\infty} (R \cdot f(R)) (2\varphi'(R) + R \cdot \varphi''(R)) \cdot dR = \int_{R=0}^{\infty} (R \cdot f(R)) \frac{\partial}{\partial R} (\varphi(R) + R \cdot \varphi'(R)) \cdot dR = \\
& = \int_{R=0}^{\infty} (R \cdot f(R)) \frac{\partial^2}{\partial R^2} (R \cdot \varphi(R)) \cdot dR
\end{aligned} \tag{F.12}$$

Most fejtsük ki (F.11)-et:

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_n(R_1) \chi_m(R_2) \phi_l(\theta) | \hat{H}^{(1)} | \chi_{n'}(R_1) \chi_{m'}(R_2) \phi_{l'}(\theta) \rangle = \\
& = \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{R_2=0}^{\infty} \int_{R_1=0}^{\infty} \chi_n(R_1) \chi_m(R_2) \phi_l(\theta) \hat{H}^{(1)} \chi_{n'}(R_1) \chi_{m'}(R_2) \phi_{l'}(\theta) \cdot R_1^2 R_2^2 \sin(\theta) dR_1 dR_2 d\theta = \\
& = \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{R_2=0}^{\infty} \int_{R_1=0}^{\infty} \chi_n(R_1) \chi_m(R_2) \phi_l(\theta) \left\{ -\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} \frac{\partial}{\partial R_1} \left(R_1^2 \frac{\partial}{\partial R_1} \right) - \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \frac{\partial}{\partial R_2} \left(R_2^2 \frac{\partial}{\partial R_2} \right) \right. \\
& \quad \left. - \left(\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \hat{V}(R_1, R_2, \theta) \right\} \chi_{n'}(R_1) \chi_{m'}(R_2) \phi_{l'}(\theta) \cdot R_1^2 R_2^2 \sin(\theta) dR_1 dR_2 d\theta = \\
& = - \int_{R_1=0}^{\infty} \chi_n(R_1) \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} \frac{\partial}{\partial R_1} \left(R_1^2 \frac{\partial}{\partial R_1} \right) \chi_{n'}(R_1) \cdot R_1^2 dR_1 \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{R_2=0}^{\infty} \chi_m(R_2) \phi_l(\theta) \chi_{m'}(R_2) \phi_{l'}(\theta) \cdot R_2^2 \sin(\theta) dR_2 d\theta \\
& \quad - \int_{R_2=0}^{\infty} \chi_m(R_2) \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \frac{\partial}{\partial R_2} \left(R_2^2 \frac{\partial}{\partial R_2} \right) \chi_{m'}(R_2) \cdot R_2^2 dR_2 \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{R_1=0}^{\infty} \chi_n(R_1) \phi_l(\theta) \chi_{n'}(R_1) \phi_{l'}(\theta) \cdot R_1^2 \sin(\theta) dR_1 d\theta \\
& \quad - \int_{R_1=0}^{\infty} \chi_n(R_1) \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} \chi_{n'}(R_1) \cdot R_1^2 dR_1 \int_{\Theta=0}^{\pi} \phi_l(\theta) \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \phi_{l'}(\theta) \sin(\theta) d\theta \int_{R_2=0}^{\infty} \chi_m(R_2) \chi_{m'}(R_2) \cdot R_2^2 dR_2 \\
& \quad - \int_{R_2=0}^{\infty} \chi_m(R_2) \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \chi_{m'}(R_2) \cdot R_2^2 dR_2 \int_{\Theta=0}^{\pi} \phi_l(\theta) \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \phi_{l'}(\theta) \sin(\theta) d\theta \int_{R_1=0}^{\infty} \chi_n(R_1) \chi_{n'}(R_1) \cdot R_1^2 dR_1 \\
& \quad + \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{R_2=0}^{\infty} \int_{R_1=0}^{\infty} \chi_n(R_1) \chi_m(R_2) \phi_l(\theta) \hat{V}(R_1, R_2, \theta) \chi_{n'}(R_1) \chi_{m'}(R_2) \phi_{l'}(\theta) \cdot R_1^2 R_2^2 \sin(\theta) dR_1 dR_2 d\theta
\end{aligned}$$

majd felhasználva (F.12)-t írhatjuk, hogy

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_n(R_1) \chi_m(R_2) \phi_l(\theta) | \hat{H}^{(1)} | \chi_{n'}(R_1) \chi_{m'}(R_2) \phi_{l'}(\theta) \rangle = \\
& = - \int_{R_1=0}^{\infty} (R_1 \cdot \chi_n(R_1)) \frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} (R_1 \cdot \chi_{n'}(R_1)) dR_1 \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{R_2=0}^{\infty} (R_2 \cdot \chi_m(R_2)) \phi_l(\theta) (R_2 \cdot \chi_{m'}(R_2)) \phi_{l'}(\theta) \sin(\theta) dR_2 d\theta \\
& - \int_{R_2=0}^{\infty} (R_2 \cdot \chi_m(R_2)) \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} (R_2 \cdot \chi_{m'}(R_2)) dR_2 \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{R_1=0}^{\infty} (R_1 \cdot \chi_n(R_1)) \phi_l(\theta) (R_1 \cdot \chi_{n'}(R_1)) \phi_{l'}(\theta) \sin(\theta) dR_1 d\theta \\
& - \int_{R_1=0}^{\infty} (R_1 \cdot \chi_n(R_1)) \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} (R_1 \cdot \chi_{n'}(R_1)) dR_1 \int_{\Theta=0}^{\pi} \phi_l(\theta) \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \phi_{l'}(\theta) \sin(\theta) d\theta \int_{R_2=0}^{\infty} \chi_m(R_2) \chi_{m'}(R_2) \cdot R_2^2 dR_2 \\
& - \int_{R_2=0}^{\infty} (R_2 \cdot \chi_m(R_2)) \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} (R_2 \cdot \chi_{m'}(R_2)) dR_2 \int_{\Theta=0}^{\pi} \phi_l(\theta) \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \phi_{l'}(\theta) \sin(\theta) d\theta \int_{R_1=0}^{\infty} \chi_n(R_1) \chi_{n'}(R_1) \cdot R_1^2 dR_1 \\
& + \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{R_2=0}^{\infty} \int_{R_1=0}^{\infty} (R_1 \cdot \chi_n(R_1)) (R_2 \cdot \chi_m(R_2)) \phi_l(\theta) \hat{V}(R_1, R_2, \theta) (R_1 \cdot \chi_{n'}(R_1)) (R_2 \cdot \chi_{m'}(R_2)) \phi_{l'}(\theta) \sin(\theta) dR_1 dR_2 d\theta = \\
& = \langle \chi_n(R_1) \chi_m(R_2) \phi_l(\theta) \cdot R_1 \cdot R_2 | \hat{H}^{(2)} | \chi_{n'}(R_1) \chi_{m'}(R_2) \phi_{l'}(\theta) \cdot R_1 \cdot R_2 \rangle.
\end{aligned}$$

Ezzel állításainkat igazoltuk.

IX. English summary

After a brief introduction, the thesis provides a historical overview of the computational difficulties arising from singularities necessarily present in molecular (ro)vibrational Hamiltonians which is followed by a short summary of the solution strategies found in the literature.

Based on the Sutcliffe–Tennyson three-dimensional vibrational Hamiltonians, I introduce the $D^3\text{OPI}$, $ED^3\text{OPI}$, $D^2\text{FOPI}$ and $ED^2\text{FOPI}$ representations and give computational results with the latter two representations for the H_3^+ and He_3 molecules. Three radial basis sets, Hermite-DVR, spherical-oscillator-DVR, and Bessel-DVR, are employed, using either primitive or potential optimized (PO) basis functions. The effect of basis set boundary conditions and the utility of the quadrature approximation were investigated in detail. For a better understanding, one-dimensional tests were also carried out.

The results obtained suggest that for vibrations with specific symmetry the quadrature approximation for constructing matrix representation of singular operators fails. The results also show that one can use basis functions with improper boundary conditions if one wishes to describe vibrational states with a wavefunction having zero amplitude at the boundary.

The $ED^2\text{FOPI}$ representation, with analytic matrix elements and with basis functions with proper boundary conditions, treats effectively the singularities present in the Sutcliffe–Tennyson vibrational Hamiltonian and results in a very sparse \mathbf{H} matrix, giving the opportunity to use an iterative eigensolver for finding the required eigenpairs of \mathbf{H} . It was found that using $ED^2\text{FOPI}$ with relaxed PO basis is a very effective and robust algorithm, with which one can efficiently compute full spectra of three atomic molecules, as shown in the case of H_3^+ . The converged calculation of the 1286 vibrational states of H_3^+ below the first dissociation limit was carried out on a single PC, which so far required a supercomputer with a few hundred processors.

Calculations on He_3 show, however, that using PO basis sets requires certain caution. The attributes of the applied potential energy surfaces (PES), such as the extreme shallowness of the He_3 PES, may result in a PO basis that is ineffective.

Finally, I describe opportunities for further improvement of the algorithms discussed: the development of even more efficient algorithms for vibrational calculations, and the extension of the procedure for rovibrational motions. Both proposals are currently under investigation. For the vibrational calculations, change in the coordinate system (from Jacobi to Radau), the modification of the one-dimensional PO potential, and further basis parameter optimizations are being carried out. The code has been extended for rovibrational calculations, based on references [7] and [23]; however, for near-dissociation limit rovibrational calculations, a few challenges remain. Such are the usage of an optimal coordinate embedding,^[38] the choice of proper rovibrational masses,^[39] and the employment of a special eigensolver which enables one to calculate chosen regions of rovibrational spectra^[10].

Referenciák

- ¹ Sutcliffe B. T. és Tennyson J., *Int. J. Quant. Chem.* **39**, 183 (1991).
- ² (a) Schwenke D. W., *Comp. Phys. Comm.* **70**, 1 (1992). (b) Klepeis N. E., East A. L. L., Császár A. G., Allen W. D., Lee T. J. és Schwenke D. W., *J. Chem. Phys.* **99**, 3865 (1993).
- ³ (a) Henderson J. R. és Tennyson J., *Comp. Phys. Comm.* **75**, 365 (1993). (b) Tennyson J., Henderson J. R. és Fulton N. G., *Comp. Phys. Comm.* **86**, 175 (1995).
- ⁴ Czakó G., Furtenbacher T., Császár A. G. és Szalay V., *Mol. Phys.* **102**, 2411 (2004).
- ⁵ Mladenovic, M. *Spectrochim. Acta* **58A**, 795 (2002).
- ⁶ Polyansky O. L. és Tennyson J., *J. Chem. Phys.* **110**, 5056 (1999).
- ⁷ Furtenbacher T., Czakó G., Sutcliffe B. T., Császár A. G. és Szalay V., *J. Mol. Struct.* **780–781**, 283 (2006).
- ⁸ Mátyus E., Czakó G., Sutcliffe B. T. és Császár A. G., *J. Chem. Phys.* **127**, 084102 (2007).
- ⁹ Watson J. K. G., *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).
- ¹⁰ Mátyus E., Šimunek J. és Császár A. G., *J. Chem. Phys.*, beküldve (2009).
- ¹¹ Mátyus E., Czakó G. és Császár A. G., *J. Chem. Phys.* **130**, 134112 (2009).
- ¹² Sutcliffe B. T., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 2321 (1993).
- ¹³ Motovilov A. K., Sandhas W., Sofianos S. A. és Kolganova E. A., *Eur. Phys. J. D* **13**, 33 (2001).
- ¹⁴ Tennyson J., Barletta P., Munro J. J., és Silva B. C., *Phil. Trans. R. Soc. A* **364**, 2903 (2006).
- ¹⁵ Munro J. J., Ramanlal J., Tennyson J. és Mussa H. Y., *Mol. Phys.* **104**, 115 (2006).
- ¹⁶ Watson J. K. G., *Chem. Phys.* **190**, 291 (1995).
- ¹⁷ Henderson J. R., Tennyson J. és Sutcliffe B. T., *J. Chem. Phys.* **98**, 7191 (1993).
- ¹⁸ Bramley M. J. és Carrington T., *J. Chem. Phys.* **99**, 8519 (1993).
- ¹⁹ Bramley M. J., Tromp J. W., Carrington T. és Corey G. C., *J. Chem. Phys.* **100**, 6175 (1994).
- ²⁰ Littlejohn R. G. és Cargo M., *J. Chem. Phys.* **117**, 27 (2002).

-
- ²¹ Czakó G., Szalay V., Császár A. G. és Furtenbacher T., *J. Chem. Phys.* **122**, 024101 (2005).
- ²² Czakó G., Szalay V. és Császár A. G., *J. Chem. Phys.* **124**, 014110 (2006).
- ²³ Czakó G., Furtenbacher T., Barletta P., Császár A. G., Szalay V. és Sutcliffe, B. T., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3407 (2007).
- ²⁴ Carter S. és Meyer W., *J. Chem. Phys.* **96**, 2424 (1992).
- ²⁵ Czakó G., PHD dolgozat (2007).
- ²⁶ Czakó G., Szidarovszky T. és Császár A. G., előkészületben (2009).
- ²⁷ Carter S. és Handy N. C., *Comp. Phys. Rep.* **5**, 115 (1986).
- ²⁸ Johnson B. R., *J. Chem. Phys.* **73**, 5051 (1980).
- ²⁹ Carney G. D. és Porter R. N., *J. Chem. Phys.* **65**, 3547 (1976).
- ³⁰ Bramley M. J. és Carrington T., *J. Chem. Phys.* **99**, 8519 (1993).
- ³¹ Szalay V., *J. Chem. Phys.* **99**, 1978 (1993).
- ³² Tennyson J. és Sutcliffe B. T., *J. Mol. Spec.* **101**, 71 (1983).
- ³³ Echave J. és Clary D. C., *Chem. Phys. Lett.* **190**, 225 (1992).
- ³⁴ Wei H. és Carrington T., *J. Chem. Phys.* **97**, 3029 (1992).
- ³⁵ Szalay V., Czakó G., Nagy Á., Furtenbacher T. és Császár A. G., *J. Chem. Phys.* **119**, 10512 (2003).
- ³⁶ Salci M., Levin S. B., Elander N. és Yarevsky E., *J. Chem. Phys.* **129**, 134304 (2008).
- ³⁷ Barletta P. és Kievsky A., *Phys. Review A* **64**, 042514 (2001).
- ³⁸ Kostin M. A., Polyansky O. L. és Tennyson J., *J. Chem. Phys.*, **116**, 7564 (2002).
- ³⁹ Polyansky O. L. és Tennyson J., *J. Chem. Phys.*, **110**, 5056 (1999).
- ⁴⁰ Dickinson A. S. és Certain P. R., *J. Chem. Phys.* **49**, 4209 (1968).
- ⁴¹ Tennyson J. és Sutcliffe B. T., *J. Chem. Phys.*, **77**, 4061 (1982).