

FÁBRI CSABA

Adalékok molekulák rezgési-forgási
színképének számításához

Témavezető

Dr. Császár Attila
egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Kémiai Intézet
Molekulaspektroszkópai Laboratórium



2009.05.04.

Tartalomjegyzék

1. Köszönetnyilvánítás	4
2. Bevezetés	5
3. Adiabatikus Jacobi-korrekció (AJC)	7
3.1. Előzmények	7
3.2. Elméleti rész	8
3.2.1. A $J = 0$ Hamilton-operátor alakja	8
3.2.2. Bázisválasztás	13
3.2.3. A Hamilton-mátrix elemeinek számítása	14
3.2.4. A disszociáció problémája	14
3.2.5. Potenciális energia függvény és rezgési számítások	17
3.3. Eredmények	18
3.3.1. A potenciális energia függvények tulajdonságai	18
3.3.2. Az AJC és a DBOC összehasonlítása	21
3.3.3. A nemadiabatikus eredmények és az adiabatikus eredmények összehasonlítása	25
4. Molekulaforgások	33
4.1. Előzmények	33
4.1.1. Koordinátarendszerek	33
4.1.2. N -atomos molekulák rezgési-forgási Hamilton-operátora: az Eckart–Watson-féle Hamilton-operátor	35
4.1.3. A rezgési probléma variációs megoldása	37
4.2. Elméleti rész	39
4.2.1. A forgás megvalósítása	39
4.3. Eredmények	43
4.3.1. A H_2^{16}O rezgési-forgási energiaszintjei és rezgési-forgási állapotokra átlagolt O-H kötéshosszai	43
4.3.2. A ketén rezgési-forgási spektroszkópiája	45
5. Összefoglalás	49

6. Summary	51
A. Függelék	53
A.1. AJC mátrixelemek	53
A.2. Az impulzusmomentum algebra elemei	55

1. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni a téma ötletét, a tárgyalt módszerekkel való részletes megismertetést és a rengeteg szakértő segítséget témavezetőmnek, Dr. Császár Attilának. Kiemelt köszönet illeti Dr. Czakó Gábort az AJC-ben nyújtott segítségért és Mátyus Editet a DEWE kapcsán végzett munkánkért. Köszönet illeti Dr. Furtenbacher Tibort a MARVEL számításokért, továbbá Szidarovszky Tamást a sok hasznos diszkusszióért és a szakdolgozatom gondos átnézéséért. Végül, de nem utolsósorban szeretnék köszönetet mondani családomnak a dolgozat elkészülésében nyújtott támogatásért.

2. Bevezetés

Számos olyan, a gyakorlat szempontjából fontos probléma van (például rezgési-forgási spektrumok asszignációja, a légkörben lejátszódó folyamatok modellezése, a világűr kémiaja és fizikája), ahol az egyes molekulák teljes rezgési-forgási színképének számítása komoly jelentőséggel bír. Csoportunk már sok eredményt ért el a molekularezgések elméleti vizsgálatában [1–5], azonban eddig viszonylag kis figyelmet szentelt a molekulaforgásoknak. Ennek megfelelően szakdolgozati munkám egyik célja egy olyan általánosan alkalmazható és hatékony program fejlesztése volt, mely lehetővé teszi adott molekula nagyszámú rezgési-forgási energiaszintjének nagy pontosságú számítását. Munkám alapját a már meglévő, variációs rezgési számításokra alkalmas DEWE program [3] jelentette, mely az általános alakú Eckart–Watson-féle Hamilton-operátort [6, 7] alkalmazza. A DEWE program feltételezi a Born–Oppenheimer-közelítést [8]. A molekulaforgásokhoz szükséges háttérrel és az elért eredményeimet a dolgozat második felében mutatom be.

A kémiai rendszerek tárgyalásakor a legfontosabb egyszerűsítés a Born–Oppenheimer-közelítés. Ez alapvetően a mag- és elektronmozgások mesterséges szétválasztását jelenti és a potenciális energia felület (PES, *Potential Energy Surface*) fogalmához vezet. Nagyon kevés az olyan kémiai jelenség, melynek tárgyalásához ne használnánk fel a PES koncepcióját. Bár a BO közelítés keretében végzett kvantummechanika rendkívül sikeresnek bizonyult az utóbbi 80 évben, a kvantumkémiai számítások mind nagyobb pontossága megköveteli, hogy megvizsgáljuk, mekkora a közelítés hibája olyan rendszerek esetén, ahol a BO közelítés elvileg nem sérül. A BO közelítés keretén belül számolt teljes energia legegyszerűbbnek tekinthető korrekciója a diagonális Born–Oppenheimer-korrekció (DBOC) [9–11]:

$$E^{\text{DBOC}}(\mathbf{X}) = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^A \langle \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) | \frac{\nabla^2(\mathbf{X}_a)}{M_a} | \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \rangle_{\mathbf{x}}, \quad (1)$$

mely tömegfüggő PES-ek megjelenéséhez vezet. Az (1) egyenletben \mathbf{X} a magok, míg \mathbf{x} az elektronok koordinátáit jelöli, M_a az a -adik atommag tömege, $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{X})$ pedig az \mathbf{X} magkonfigurációhoz tartozó elektronikus hullámfüggvény. Amennyiben ezen az ún. adiabatikus közelítésen is túl kívánunk lépni, úgy a nemadiabatikus közelítésről beszélünk, ekkor egyszerre kezeljük a magok és az elektronok mozgását. Ebben az esetben elveszítjük a PES fogalmát. A nemadiabatikus közelítés keretén belül nagyon kevés számítás készült, hiszen az csak a legegyszerűbb, mindössze néhány részecskét jelentő rendszerekre alkalmazható (pl. H_2^+ , H_2 és izotopológjaik). Kémiai szempontból az a teljesen nemadiabatikus szá-

mításokból adódó eredmények értelmezésének legnagyobb nehézsége, hogy a PES nélkül elveszítjük a megszokott kémiai szemléletünkhöz kötődő legtöbb fogalmat (vagy legalábbis kénytelenek vagyunk azokat újraértelmezni), úgy mint egyensúlyi geometria, forgási illetve rezgési frekvenciák, disszociációs energia. Czakó Gábor és munkatársai [12] mutatták meg először, hogy végezhető olyan kvantunkémiai számítás, mely során véges magtömegeket használhatunk és a magok helyzete rögzíthető. A bevezetett adiabatikus Jacobi-korrekción (AJC, *adiabatic Jacobi correction*) a BO energia korrekciója, de mind definíciójában, mind nagyságában jelentősen eltér a DBOC-tól. Mivel az eredeti algoritmus nagy mag-mag távolságoknál nem adott konvergens eredményeket, kifejlesztettem egy új, az előbbinél hatékonyabb algoritmust, melyet dolgozatom első részében ismertetek. Az elért eredményeket a J. Chem. Phys. folyóiratban publikáltuk [13].

3. Adiabaticus Jacobi-korrekción (AJC)

3.1. Előzmények

Czakó Gábor és munkatársai végeztek először olyan kvantumkémiai számításokat [12], ahol a Schrödinger-egyenlet megoldása során véges magtömegeket használhatunk, s az egyetlen megszorítás a magok helyzeteinek rögzítése. Ez a megközelítés vezetett az adiabaticus Jacobi-korrekción (AJC, *adiabatic Jacobi correction*) fogalom bevezetéséhez, mely megegyezik a véges és végtelen magtömegekkel számított elektronenergiák különbségével. Mivel a magkonfiguráció rögzíthető, továbbra is értelmezhető a potenciális energia függvény fogalma, mely természetesen függ az atommagok tömegétől. A Jacobi elnevezés a [12] hivatkozásban alkalmazott ortogonális Jacobi-koordinátákra (szokásos a szórási koordináta elnevezés is) utal, melyeket Jacobi vezetett be az égitestek mozgásának tanulmányozására [14].

A Jacobi-koordináták értelmezéséhez vezessük be a \mathbf{t}_1 és \mathbf{t}_2 vektorokat, ahol \mathbf{t}_1 az első és a második részecskét köti össze, míg \mathbf{t}_2 az első két részecske tömegközéppontját és a harmadik részecskét köti össze. Ezek után már definiálhatóak az R_1 , R_2 és θ Jacobi-koordináták:

$$\begin{aligned} R_1 &= |\mathbf{t}_1| \\ R_2 &= |\mathbf{t}_2| \\ \mathbf{t}_1^T \cdot \mathbf{t}_2 &= R_1 R_2 \cos \theta. \end{aligned} \tag{2}$$

A koordináták ismeretében felírható a háromtest probléma Hamilton-operátora, melyben az R_1 mag-mag távolság rögzített paraméterként szerepel. A következő képletekben m_1 és m_2 az atommagok, míg m_3 az elektron tömegét jelöli. A kinetikus energiát a

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} + \left(\frac{1}{\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{\mu_2 R_2^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) \tag{3}$$

összefüggés adja meg, ahol

$$\frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{és} \quad \frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_1 + m_2}.$$

A Coulomb-potenciál a

$$\hat{V} = \frac{1}{R_1} - \frac{1}{\sqrt{m_-^2 R_1^2 + R_2^2 - 2m_- R_1 R_2 \cos \theta}} - \frac{1}{\sqrt{m_+^2 R_1^2 + R_2^2 + 2m_+ R_1 R_2 \cos \theta}} \tag{4}$$

képlettel fejezhető ki, ahol

$$m_- = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad \text{és} \quad m_+ = \frac{m_2}{m_1 + m_2}.$$

A $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ Hamilton-operátor sajátérték problémájának megoldásához szükséges algoritmust illetően a szakirodalomra utalok [12]. Jelen munka szempontjából fontos hangsúlyozni, hogy a Jacobi-koordinátákat alkalmazó megközelítés nem tette lehetővé a számított elektronenergiák, elektronikus hullámfüggvények és rezgési-forgási energiaszintek kimerítő vizsgálatát, ugyanis a számított AJC értékek konvergenciája jelentősen romlott a mag-mag távolság növekedtével. Ennek megfelelően a potenciális energia függvény és így a teljes rezgési színek számításához szükség volt egy új, a korábbinál hatékonyabb algoritmus kifejlesztésére. A soron következő fejezetben bemutatom az általam alkalmazott megoldás elméleti hátterét, majd értelmezem a számítások során nyert numerikus eredményeket. Már előre megjegyzem, hogy az elért eredményeket a Journal of Chemical Physics folyóiratban közzöltük [13].

3.2. Elméleti rész

Jelen szakaszban ismertetem az adiabatikus Jacobi-korrekción variációs módszerrel való számításához szükséges munkámat. Első lépésként kiválasztok egy megfelelő koordinátarendszert, ezután levezetem a háromtest probléma kvantummechanikai megoldásához szükséges Hamilton-operátort, majd pedig bemutatom a számítások során alkalmazott bázist és a Hamilton-mátrix elemeit. Külön alfejezetben diszkutálom a disszociáció problémáját, végül pedig ismertetem az összes rezgési energiaszint variációs alapú számításához szükséges potenciál illesztését és az alkalmazott rezgési Hamilton-operátort.

3.2.1. A $J = 0$ Hamilton-operátor alakja

A Hamilton-operátor felírásához ki kell választanunk egy, a probléma megoldásához jól illeszkedő koordinátarendszert. A vizsgált, három részecskét tartalmazó rendszer leírásához részecske-részecske távolságokat használtam, melyeket a továbbiakban rendre az r_{12} , r_{13} és r_{23} szimbólumok jelölnék. Ez a koordinátarendszer a Jacobi-koordinátákhoz hasonlóan lehetővé teszi az r_{12} mag-mag távolság rögzítését (1 és 2 jelöli a két atommagot, míg 3 az elektront). A három részecske által meghatározott síkhoz egy testcentrált vonatkoztatási rendszert rögzítettem, ahol a ϕ , θ és ψ Euler-szögek [15] írják le a testcentrált és tércentrált koordinátarendszerek egymáshoz viszonyított orientációját. A testcentrált rendszer

origójának az első és a második részecske tömegközéppontja felel meg, míg a részecskék által meghatározott síkot választottam a testcentrált rendszer $x'z'$ síkjának, ahol az első és a második tömegpont a z' tengelyen helyezkedik el. A továbbiakban a $J = 0$ forgási kvantumszám értékhez tartozó Hamilton-operátort fogom vizsgálni, ami a három részecske-részecske távolság segítségével adható meg. Az így számolt állapotok kivétel nélkül Σ szimmetriával rendelkeznek, azaz hengersizmetrikusak a mag-mag tengelyre.

Ezek után már felírható a háromtest probléma Hamilton-operátora. Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban az atomi egységrendszert alkalmazom. A rendszer teljes Hamilton-operátora az előző bekezdésben bevezetett részecske-részecske távolságokkal kifejezve a következő alakú [16] :

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{full}}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = \hat{T}^{\text{full}} + \hat{V} = & -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} \right) - \\ & -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_3} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{13}^2} + \frac{2}{r_{13}} \frac{\partial}{\partial r_{13}} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{23}^2} + \frac{2}{r_{23}} \frac{\partial}{\partial r_{23}} \right) - \\ & - \frac{1}{m_1} \frac{r_{12}^2 + r_{13}^2 - r_{23}^2}{2r_{12}r_{13}} \frac{\partial^2}{\partial r_{12}\partial r_{13}} - \frac{1}{m_2} \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 - r_{13}^2}{2r_{12}r_{23}} \frac{\partial^2}{\partial r_{12}\partial r_{23}} - \\ & - \frac{1}{m_3} \frac{r_{13}^2 + r_{23}^2 - r_{12}^2}{2r_{13}r_{23}} \frac{\partial^2}{\partial r_{13}\partial r_{23}} + \hat{V}(r_{12}, r_{13}, r_{23}). \end{aligned} \quad (5)$$

Az (5) egyenletben a $\hat{V}(r_{12}, r_{13}, r_{23})$ potenciált a

$$\hat{V}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{23}} \quad (6)$$

kifejezés adja meg. Mivel az r_{12} , r_{13} és r_{23} koordináták egymásra nem ortogonálisak, az (5) Hamilton-operátorban jól láthatóan megjelenik három csatolási tag. Az (5) egyenletben megadott Hamilton-operátorhoz az $r_{12}r_{13}r_{23}dr_{12}dr_{13}dr_{23}$ integrálási térfogatelem tartozik.

Ha az (5) Hamilton-operátorban m_1 és m_2 tart végtelenhez, valamint r_{12} rögzített paraméterként szerepel, a következő egyszerűbb operátort kapjuk eredményül:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{BO}}(r_{13}, r_{23}; r_{12}) = \hat{T}^{\text{BO}}(r_{13}, r_{23}; r_{12}) + \hat{V}(r_{13}, r_{23}; r_{12}) = \\ = -\frac{1}{2m_3} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{13}^2} + \frac{2}{r_{13}} \frac{\partial}{\partial r_{13}} \right) - \frac{1}{2m_3} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{23}^2} + \frac{2}{r_{23}} \frac{\partial}{\partial r_{23}} \right) - \\ - \frac{1}{m_3} \frac{r_{13}^2 + r_{23}^2 - r_{12}^2}{2r_{13}r_{23}} \frac{\partial^2}{\partial r_{13}\partial r_{23}} + \hat{V}(r_{13}, r_{23}; r_{12}). \end{aligned} \quad (7)$$

Ez a megközelítés felel meg a Born–Oppenheimer (BO) közelítésnek [8]. Ahogy az ismert, a (7) Hamilton-operátor sajátértékegyenletét r_{12} különböző rögzített értékeinél megoldva

megkapjuk a magok mozgását meghatározó Born–Oppenheimer potenciális energia felületeket (röviden BO PES), melyek függetlenek a magtömegektől.

Amint már említettem, céлом egy olyan kvantumkémiai közelítés tanulmányozása volt, mely során a mag-mag távolság (r_{12}) rögzíthető anélkül, hogy a magok tömege végtelenhez tartana. Mivel r_{12} rögzített paraméter, továbbra is értelmezhető a potenciális energia függvény fogalma. Azaz a számolás egy olyan magtömegektől függő adiabatikus potenciált szolgáltat, mely nyilvánvalóan eltérő lesz a H_2^+ egyes izotopológjai esetében, viszont benne az egyes Born–Oppenheimer potenciálok szeparáltsága megszűnik. A mag-mag távolság rögzítése természetesen azzal jár, hogy a probléma dimenziója háromról kettőre csökken.

A következő lépés a háromtest probléma Hamilton-operátorának felírása, ahol az r_{12} mag-mag távolság rögzített paraméter. A problémát a klasszikus mechanika irányából közelítettem meg. Azaz először a vizsgált rendszer Hamilton-függvényét írtam fel, majd a mag-mag távolság rögzítése után kvantáltam a redukált dimenziójú Hamilton-függvényt és így végül megkaptam a kívánt Hamilton-operátort. A levezetéshez szükséges elméleti háttér természetesen régóta ismert [17, 18]. Általános esetben egy N részecskéből álló rendszer Lagrange-függvénye [15] az

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} g_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j - V \quad (8)$$

összefüggéssel adható meg, ahol az első tag adja meg a rendszer kinetikus energiáját a q_i ($i = 1, \dots, 3N$) általános koordinátákkal kifejezve, míg a második tag a potenciális energiát jelöli. A (8) egyenletben szereplő \mathbf{g} mátrix elemei a

$$g_{ij} = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^3 m_k \frac{\partial x_{kl}}{\partial q_i} \frac{\partial x_{kl}}{\partial q_j} \quad (9)$$

képlettel adhatók meg, ahol m_k jelöli a k -adik részecske tömegét, x_{kl} jelenti a k -adik részecske l -edik Descartes-koordinátáját ($l = 1, 2, 3$), míg q_i az i -edik általános koordinátának felel meg. Ha a Lagrange-formalizmusról áttérünk a Hamilton-formalizmusra [15], az N részecskéből álló rendszer Hamilton-függvénye a következőképpen írható fel:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} G_{ij} p_i p_j + V, \quad (10)$$

ahol p_i jelöli a rendszer i -edik szabadsági fokához tartozó kanonikus impulzust. A (10) egyenletben látható G_{ij} mátrixelemeket a

$$G_{ij} = (\mathbf{g}^{-1})_{ij} \quad (11)$$

kifejezés adja meg. Ezek ismeretében elvégezhető a q_i általános koordináta rögzítése. A q_i koordináta többi aktív koordinátától való szeparációja (azaz a $\dot{q}_i = 0$ összefüggés alkalmazása) véghezvihető a \mathbf{g} mátrix i -edik sorának és i -edik oszlopának törlésével. Az így kapott redukált \mathbf{g} mátrixot invertálva megkapjuk a rendszer redukált \mathbf{G} mátrixát, így a (10) képlet segítségével kiszámítható a rendszer Hamilton-függvénye. A Hamilton-függvény kvantálására az ún. Podolsky-trükköt [19] alkalmaztam. Ennek segítségével a vizsgált rendszer Hamilton-operátora a következőképpen adható meg:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}s^{-\frac{1}{2}}G^{\frac{1}{4}} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i} G^{-\frac{1}{2}} G_{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} G^{\frac{1}{4}} s^{\frac{1}{2}} + \hat{V}, \quad (12)$$

ahol a G_{ij} mátrixelemeket a (11) kifejezés definiálja, G a \mathbf{G} mátrix determinánsa, míg s az integrálási térfogatelem. Érdeemes megjegyezni, hogy az i -edik sor és i -edik oszlop a \mathbf{G} mátrixból is törölhető, azonban ez az eljárás drasztikusan eltérő eredményre vezet. A \mathbf{G} mátrixon alapuló megközelítés a p_i kanonikus impulzus rögzítéséhez vezet, mely a fizikai jelentését tekintve egészen más, mint a q_i általános koordináta rögzítése. Végeztem számításokat \mathbf{G} -beli rögzítéssel levezetett Hamilton-operátorokkal is, mely számítások a \mathbf{G} -beli rögzítéssel kapott adiabatikus korrekció koordinátáfüggését támasztották alá.

Az általános eljárás ismertetése után vizsgáljuk meg részletesebben a háromtestproblémát a fejezet elején bevezetett részecske-részecske távolság koordinátákban. A \mathbf{g} mátrix előállításához ki kell fejeznünk a rendszert leíró kilenc Descartes-koordinátát a három tömegközépponti koordináta, a három Euler-szög és a három részecske-részecske távolság segítségével. Ezután a (9) összefüggés alkalmazásával megkaphatjuk az egyes g_{ij} mennyiségeket. Első lépésként felírom a három tömegponthoz tartozó helyvektort a fejezet elején bevezetett testcentrált rendszerben:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}'_1 &= \left(0, 0, -\frac{m_2}{m_1 + m_2} r_{12} \right), \\ \mathbf{r}'_2 &= \left(0, 0, \frac{m_1}{m_1 + m_2} r_{12} \right), \end{aligned} \quad (13)$$

és

$$\mathbf{r}'_3 = \left(\frac{\sqrt{-r_{12}^4 + 2(r_{13}^2 + r_{23}^2)r_{12}^2 - (r_{13}^2 - r_{23}^2)^2}}{2r_{12}}, 0, \frac{\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} r_{12}^2 + r_{13}^2 - r_{23}^2}{2r_{12}} \right),$$

ahol \mathbf{r}'_i jelöli az i -edik részecske helyvektorát a testcentrált rendszerben. Következő lépésként fejezzük ki a tércentrált rendszerben megadott helyvektorokat az új koordináták

segítségével:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{R} - \mathbf{C}^T \cdot \frac{m_1 \mathbf{r}'_1 + m_2 \mathbf{r}'_2 + m_3 \mathbf{r}'_3}{m_1 + m_2 + m_3} + \mathbf{C}^T \cdot \mathbf{r}'_i, \quad (14)$$

ahol \mathbf{r}_i jelenti az i -edik részecske tércentrált rendszerhez tartozó helyvektorát, \mathbf{R} a tömegközéppont vektora és \mathbf{C} adja meg a testcentrált és tércentrált rendszerek egymáshoz képesti orientációját. Az ortogonális \mathbf{C} mátrixot (az ún. iránykoszinusz mátrixot) a

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \psi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & \cos \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \sin \psi & \sin \theta \sin \psi \\ -\cos \theta \cos \psi \sin \phi - \cos \phi \sin \psi & \cos \theta \cos \phi \cos \psi - \sin \phi \sin \psi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\cos \phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (15)$$

összefüggés definiálja. Így a (14) képlet ismeretében felépíthető a \mathbf{g} mátrix, melynek megfelelő sorát és oszlopát törölve rögzíthetjük az r_{12} koordinátát, ezután pedig az így kapott mátrix inverziójával megadható a redukált dimenziójú \mathbf{G} mátrix. A levezetés során a rendszer tömegközéppontjának mozgását leválasztottam és eredményül a következő Hamilton-operátort kaptam:

$$\hat{H}^{\text{AJC}}(r_{13}, r_{23}; r_{12}) = \hat{T}^{\text{AJC}}(r_{13}, r_{23}; r_{12}) + \hat{V}(r_{13}, r_{23}; r_{12}), \quad (16)$$

ahol r_{12} rögzített paraméterként szerepel. A $\hat{V}(r_{13}, r_{23}; r_{12})$ potenciált a (6) egyenlet definiálja, míg a $\hat{T}^{\text{AJC}}(r_{13}, r_{23}; r_{12})$ kinetikus energia operátort az I. táblázat tartalmazza.

Végül szeretnék bemutatni egy másik redukált dimenziójú modellt, ahol az r_{12} koordináta mellett az atommagok forgását leíró ϕ és θ Euler-szögeket is leválasztottam. A Hamilton-operátor levezetése során az r_{12} mag-mag távolságot rögzített paraméterként kezeltem, míg a ϕ és θ koordináták értékét egyaránt zérusnak tekintettem. Ez a választás megfelel annak, hogy a testcentrált és a két atommag középpontjába helyezett origójú tércentrált koordinátarendszerek z -tengelyei egybeesnek. A fentebb ismertetett lépések után

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{NR}}(r_{13}, r_{23}; r_{12}) = & -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_1 + m_2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{13}^2} + \frac{2}{r_{13}} \frac{\partial}{\partial r_{13}} \right) - \\ & -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_1 + m_2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{23}^2} + \frac{2}{r_{23}} \frac{\partial}{\partial r_{23}} \right) - \\ & -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_1 + m_2} \right) \frac{r_{13}^2 + r_{23}^2 - r_{12}^2}{r_{13} r_{23}} \frac{\partial^2}{\partial r_{13} \partial r_{23}} + \hat{V}(r_{13}, r_{23}; r_{12}) \end{aligned} \quad (17)$$

Hamilton-operátort kaptam, ahol az NR index a két említett forgási koordináta szeparációjára utal. Érdeemes megjegyezni, hogy a (17) Hamilton-operátor mozgási energia tagja a (7) Born–Oppenheimer Hamilton-operátor megfelelő részétől csak egy tömegektől függő

I. táblázat A $J = 0$ (J a forgási kvantumszámot jelöli) kinetikus energia operátor részecske-részecske távolságokkal kifejezett alakja, ahol a mag-mag távolság (r_{12}) rögzített paraméterként szerepel. A baloldali oszlopban található differenciáloperátorok együtthatóit a jobboldali oszlop tartalmazza.

$\frac{\partial^2}{\partial r_{13}^2}$	$-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_1+m_2} \right) + \frac{m_2}{8m_1(m_1+m_2)} \frac{(r_{12}-r_{13}-r_{23})(r_{12}+r_{13}-r_{23})(r_{12}-r_{13}+r_{23})(r_{12}+r_{13}+r_{23})}{r_{12}^2 r_{13}^2}$
$\frac{\partial}{\partial r_{13}}$	$-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_1+m_2} \right) \frac{2}{r_{13}} + \frac{r_{12}^2+r_{13}^2-r_{23}^2}{2(m_1+m_2)r_{12}^2 r_{13}} - \frac{m_2(r_{12}^4-3r_{13}^4+2r_{13}^2 r_{23}^2+r_{23}^4+2r_{12}^2(r_{13}-r_{23})(r_{13}+r_{23}))}{8m_1(m_1+m_2)r_{12}^2 r_{13}^3}$
$\frac{\partial^2}{\partial r_{23}^2}$	$-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_1+m_2} \right) + \frac{m_1}{8m_2(m_1+m_2)} \frac{(r_{12}-r_{13}-r_{23})(r_{12}+r_{13}-r_{23})(r_{12}-r_{13}+r_{23})(r_{12}+r_{13}+r_{23})}{r_{12}^2 r_{23}^2}$
$\frac{\partial}{\partial r_{23}}$	$-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_1+m_2} \right) \frac{2}{r_{23}} - \frac{m_1(r_{12}^2-r_{13}^2)^2+2((m_1-2m_2)r_{12}^2+(m_1+2m_2)r_{13}^2)r_{23}^3-(3m_1+4m_2)r_{23}^4}{8m_2(m_1+m_2)r_{12}^2 r_{23}^3}$
$\frac{\partial^2}{\partial r_{13} \partial r_{23}}$	$-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_1+m_2} \right) \frac{r_{13}^2+r_{23}^2-r_{12}^2}{r_{13} r_{23}} - \frac{1}{4(m_1+m_2)} \frac{(r_{12}-r_{13}-r_{23})(r_{12}+r_{13}-r_{23})(r_{12}-r_{13}+r_{23})(r_{12}+r_{13}+r_{23})}{r_{12}^2 r_{13} r_{23}}$

konstans faktorban tér el, ennek megfelelően jelentős különbségek tapasztalhatóak a \hat{H}^{NR} és \hat{H}^{AJC} Hamilton-operátorok segítségével számítható adiabatikus korrekciókat és mag-elektron távolság várható értékeket tekintve.

3.2.2. Bázisválasztás

A \hat{H}^{BO} , \hat{H}^{AJC} és \hat{H}^{NR} Hamilton-operátorok sajátérték problémájának lineáris variációs eljárással való megoldásához választanunk kell egy megfelelő bázist, amivel felépíthetjük a Hamilton-operátor mátrixreprezentációját. Munkám során a

$$\phi_{ij}(r_{13}, r_{23}) = \exp(-a_i r_{13} - b_j r_{23}) \quad (18)$$

összefüggés segítségével definiált bázist használtam, ahol a_i és b_j pozitív valós paraméterek, melyeket az $a_i = \alpha \beta^i$, illetve $b_j = \alpha \beta^j$ alakban vettem fel, ahol $i, j = -N, \dots, N$, azaz adott N értékhez $(2N+1)^2$ darab bázisfüggvény tartozik. Az α és β paramétereket a számítások során r_{12} függvényében optimáltam. Mivel a (18) egyenlettel megadott bázis nem ortonormált, általánosított sajátértékegyenlethez jutunk, melyhez ismernünk kell a (18) bázis átfedési mátrixát. Az átfedési mátrixelemek megadhatók viszonylag egyszerű analitikus képletekkel, melyek a Függelék megfelelő fejezetében találhatóak meg. A (18) kétdimenziós bázisfüggvények egyváltozós függvények direktszorzataként állnak elő, ennek

ellenére a csatolt integrálási határok miatt a Hamilton-mátrix nem írható fel két mátrix direktszorzataként. A Hamilton-mátrix elemei az

$$\int_0^{+\infty} dr_{13} \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} dr_{23} r_{13} r_{23} \phi_{ij}(r_{13}, r_{23}) \hat{H} \phi_{kl}(r_{13}, r_{23}) \quad (19)$$

integrálok segítségével számíthatók ki, ahol a képletben megadott csatolt integrálási határokat kapjuk, ha a három részecske által alkotott háromszögre alkalmazzuk a háromszög-egyenlőtlenséget.

3.2.3. A Hamilton-mátrix elemeinek számítása

Mivel az előző szakaszban bevezetett bázis nem ortonormált, általánosított sajátértékegyenlethez jutunk, azaz az $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ mátrixot kell diagonalizálnunk. A Born–Oppenheimer közelítés esetében mind a kinetikus, mind a potenciális energia mátrixelemei analitikusan számíthatóak, a BO Hamilton-mátrix a következőképpen adható meg:

$$\mathbf{H}^{\text{BO}} = \mathbf{T}^{\text{BO}} + \mathbf{V}, \quad (20)$$

ahol \mathbf{H}^{BO} a \hat{T}^{BO} operátor ((7) egyenlet), míg \mathbf{V} a (6) egyenlettel definiált Coulomb-potenciál mátrixrepresentációja. Érdeemes megjegyezni, hogy a potenciálban r_{12} rögzített paraméterként szerepel. A \mathbf{V} ugyanazokkal az analitikus képletekkel adható meg mind a Born–Oppenheimer, mind pedig a véges magtömegű esetekben. Ha a véges magtömegeket tartalmazó Hamilton-operátorral végzünk számolásokat, akkor a

$$\mathbf{H}^{\text{AJC}} = \mathbf{T}^{\text{AJC}} + \mathbf{V} \quad (21)$$

Hamilton-mátrixot kapjuk, ahol \mathbf{T}^{AJC} az I. táblázatban megadott kinetikus energia operátort reprezentálja a (18) bázisban. A \hat{T}^{AJC} operátor mátrixelemei nem adhatóak meg teljes mértékben analitikus képletekkel, példának okáért a gammafüggvények is megjelennek a számítások során használt kifejezésekben. A numerikus integrálásokat a MATHEMATICA számítógépes algebrai programcsomaggal [20] végeztem.

3.2.4. A disszociáció problémája

Munkám során külön figyelmet fordítottam az AJC modell disszociációs sajátosságaira, hiszen egy adiabatikus közelítéstől elvárható, hogy a molekulaion disszociációjakor közelítőleg

egzakt atomi energiákat szolgáltatasson. Ennek megfelelően jelen fejezetben bevezetek egy, a disszociáció során érvényes aszimptotikus Hamilton-operátort, melynek segítségével konkrét numerikus eredmények hiányában is vizsgálható a H_2^+ -izotopológok disszociációja. Az általam számított numerikus eredményeket egy későbbi fejezetben mutatom be.

A H_2^+ -izotopológok disszociációjának vizsgálatához célszerű egy másik koordinátarendszert használni. A már megismert r_{12} és r_{13} koordinátákat továbbra is alkalmazom, míg r_{23} -t lecserélem a χ -vel jelölt szögére, mely az \mathbf{r}_{12} és \mathbf{r}_{13} atom-atom vektorok által bezárt szöget jelöli, ahol \mathbf{r}_{12} a második, míg \mathbf{r}_{13} a harmadik részecske felé irányul. A testcentrálts rendszer origójába az első részecskét helyeztem, míg a testcentrálts rendszer z' tengelye az első és a második részecskét összekötő szakasznak felel meg, ahol z' pozitív iránya a második tömegpont felé mutat. Mindeközben a testcentrálts rendszer x' tengelyét úgy irányítottam, hogy a három részecske által meghatározott sík feleljen meg az $x'z'$ síknak. A testcentrálts és a tércentrálts rendszerek egymáshoz képesti orientációját ismét a ϕ , θ és ψ Euler-szögekkel jellemeztem. Az új koordinátarendszer integrálási térfogatelemét az $r_{12}^2 r_{13}^2 \sin \chi \sin \theta dr_{12} dr_{13} d\chi d\phi d\theta d\psi$ összefüggés adja meg. Ha a mag-mag távolságot megadó r_{12} koordinátát rögzítjük, miközben az atommagok tömege véges marad, akkor a már ismertetett eljárással levezethetjük az I. táblázatban megadott kinetikus energia operátor jelen koordinátarendszerben érvényes alakját, melyben r_{12} ismét rögzített paraméterként szerepel. A disszociációnak az $r_{12} \rightarrow +\infty$ határátmenet felel meg. A redukált dimenziójú Hamilton-operátor a

$$\hat{H}^\infty = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' \quad (22)$$

alakban írható fel, ahol

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{1}{2m_3} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{13}^2} + \frac{2}{r_{13}} \frac{\partial}{\partial r_{13}} + \frac{1}{r_{13}^2} \left(\frac{1}{\sin^2 \chi} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} + \cot \chi \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right) - \frac{1}{r_{13}} \quad (23)$$

és

$$\begin{aligned} \hat{H}' = & -\frac{1}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{13}^2} + \frac{2}{r_{13}} \frac{\partial}{\partial r_{13}} + \frac{1}{r_{13}^2} \left(\frac{1}{\sin^2 \chi} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} + \cot \chi \frac{\partial}{\partial \chi} \right) \right) - \\ & -\frac{1}{2} \left(-\frac{m_2}{2m_1(m_1 + m_2)} (1 + \cos 2\chi) \frac{\partial^2}{\partial r_{13}^2} + \left(\frac{1}{m_1 + m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \frac{2}{r_{13}} \frac{\partial}{\partial r_{13}} \right) - \\ & -\frac{1}{2} \left(\frac{m_2}{2m_1(m_1 + m_2)r_{13}} (3 + \cos 2\chi) \frac{\partial}{\partial r_{13}} + \frac{m_2}{m_1(m_1 + m_2)} \frac{\sin 2\chi}{r_{13}} \frac{\partial^2}{\partial r_{13} \partial \chi} \right) - \\ & -\frac{1}{2} \left(\frac{m_2}{2m_1(m_1 + m_2)r_{13}^2} (\cos 2\chi - 1) \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} \right) - \end{aligned} \quad (24)$$

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1 + m_2} - \frac{1}{m_1} + \frac{m_2}{m_1(m_1 + m_2)} \cos 2\chi \right) \frac{\cot \chi}{r_{13}^2} \frac{\partial}{\partial \chi}.$$

Mivel jelen esetben m_1 és m_2 három nagyságrenddel nagyobb m_3 -nál, a \hat{H}' operátor $\hat{H}^{(0)}$ mellett kicsi perturbációként kezelhető. Azért is érdemes \hat{H}^∞ -t a megadott módon partícionálni, mert a $\hat{H}^{(0)}$ (ez tulajdonképpen a hidrogénatom Born–Oppenheimer Hamilton-operátora) Hamilton-operátorhoz tartozó Schrödinger-egyenletnek van analitikus megoldása. A $\hat{H}^{(0)}$ -nak megfelelő alapállapotú hullámfüggvény a

$$\Psi^{(0)}(r_{13}, \chi, \psi) = \sqrt{\frac{m_3^3}{\pi}} \exp(-m_3 r_{13}) \quad (25)$$

alakot ölti, míg a megfelelő alapállapotú energia megadható az $E^{(0)} = -\frac{m_3}{2} E_h$ képlettel, ahol ismét atomi egységeket alkalmazunk. A (25) hullámfüggvény ismeretében \hat{H}' hatását a Rayleigh–Schrödinger-féle perturbációszámítás első rendjében vettem figyelembe. Ennek megfelelően az alapállapotra vonatkozó aszimptotikus AJC elsőrendben az

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int_0^{+\infty} dr_{13} \int_0^\pi d\chi \int_0^{2\pi} d\psi r_{13}^2 \sin \chi \Psi^{(0)}(r_{13}, \chi, \psi) \hat{H}' \Psi^{(0)}(r_{13}, \chi, \psi) = \\ &= \frac{1}{6} \left(\frac{2}{m_1} + \frac{1}{m_1 + m_2} \right) \end{aligned} \quad (26)$$

egyenlettel adható meg. Fontos hangsúlyozni, hogy jelen modellben disszociációkor az elektron mindig az első atommagra húzódik, a koordinátarendszer felvételével összhangban. Érdemes azt is megjegyezni, hogy a meglepően egyszerű alakú (26) kifejezés segítségével számított aszimptotikus AJC értékek jól egyeznek a nagy mag-mag távolsághoz (pl. 30 bohr) tartozó numerikus eredményekkel. A (26) összefüggés igen érdekes sajátossága, hogy tartalmazza a végtelen távol levő mag m_2 tömegét.

A hidrogénszerű rendszerek kvantumelméletéből jól ismert, hogy az egzakt alapállapotú energia megadható az $E = -\frac{1}{2} \frac{m_1}{m_1+1} E_h$ képlettel, ahol m_1 az atommag tömegét jelöli atomi egységrendszerben kifejezve. Ennek megfelelően az alapállapotú Born–Oppenheimer energiát az $m_1 \rightarrow +\infty$ határátmenet szolgáltatja, melynek eredményeképpen $E^{\text{BO}} = -\frac{1}{2} E_h$. Ennek ismeretében az $E^{(0)} + E^{(1)}$ kifejezés segítségével belátható, hogy az AJC közelítést alkalmazva a szeparált részecskék energiája eltér az egzakt értéktől. Mivel a szimmetrikus izotopológok esetében fennáll, hogy $m_1 = m_2 = m$, az aszimptotikus AJC érték $E^{(1)} = 5/(12m)$, amely a megfelelő aszimptotikus DBOC $1/(2m)$ értékének $5/6$ része.

3.2.5. Potenciális energia függvény és rezgési számítások

Az előző fejezetekben bevezettem a \hat{H}^{BO} , \hat{H}^{AJC} és \hat{H}^{NR} Hamilton-operátorokat, majd definiáltam egy bázist, melynek segítségével felépíthető a megfelelő Hamilton-mátrix. Ezek után ha adott r_{12} mag-mag távolság értékeknél kiszámítjuk a Hamilton-mátrix adott elektronállapothoz tartozó sajátértékeit, r_{12} függvényében megkapjuk a molekulaion adott állapothoz tartozó potenciális energia függvényét. Mivel ez a függvény diszkrét pontokban adott, a rendelkezésre álló adatokra egy megfelelő görbét illesztettem. Így a már analitikus alakban rendelkezésre álló potenciált fel tudjuk használni a molekulaion rezgési-forgási energiaszintjeinek, egyensúlyi geometriájának és disszociációs energiájának számítására. Az illesztést két lépésben végeztem egy alapjaiban Czakó Gábor által MATHEMATICA nyelven [20] írt program segítségével. Először a 10 bohr feletti régiót illesztettem a

$$V_{\text{M}}(r_{12}) = V_0 + \sum_{i=0}^3 c_i r_{12}^i \cdot \{1 - \exp[-a(r_{12} - r_{12,\text{eq}})]\}^2 \quad (27)$$

Morse-szerű modellfüggvény segítségével, ahol a V_0 , c_i és a paraméterek értékei változnak a paraméterbecslés során. Az előző összefüggésben $r_{12,\text{eq}}$ az egyensúlyi mag-mag távolsághoz közeli paraméter. Második lépésben az egész tartományt illesztettem a

$$V(r_{12}) = V_{\text{M}}(r_{12}) + \left(1 - \tanh\left(\frac{r_{12}}{b}\right)\right) \cdot \left(\sum_{i=-1}^{12} d_i r_{12}^i + d_m \{1 - \exp[-c(r_{12} - r_{12,\text{eq}})]\}^2\right) \quad (28)$$

függvénnyel, ahol a b , c , d_i és d_m paramétereket optimáltam. Az előző képletben található $\left(1 - \tanh\left(\frac{r_{12}}{b}\right)\right)$ faktor r_{12} növekedtével „leskálázza” az utána álló kifejezést, így nagy r_{12} értékek esetén a $V_{\text{M}}(r_{12})$ tag lesz meghatározó.

A potenciális energia függvény ismeretében megoldható a rezgési-forgási Schrödinger-egyenlet, s így megkapjuk a molekulaion rezgési-forgási energiaszintjeit. A számításokat a

$$\hat{H}^{\text{1D}} = -\frac{1}{2\mu_{12}} \frac{d^2}{dr_{12}^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu_{12}r_{12}^2} + \hat{V}_{\text{BO}}(r_{12}) + \hat{V}_{\text{ad}}(r_{12}) \quad (29)$$

kétatomos rezgési-forgási Hamilton-operátorral végeztem, ahol μ_{12} megadja az $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ kifejezéssel értelmezett redukált tömeget, J pedig a forgási kvantumszámot jelöli. A (29) egyenletben $\hat{V}_{\text{BO}}(r_{12})$ a Born–Oppenheimer potenciált, míg $\hat{V}_{\text{ad}}(r_{12})$ a potenciál adiabatikus korrekcióját (AJC vagy DBOC) jelöli. A (29) Hamilton-operátor sajátértékproblémáját a Czakó Gábor által írt, kétatomos molekulák rezgési-forgási energiaszintjeinek variációs számítására alkalmas program segítségével oldottam meg, mely a Bessel-DVR-bázist [21] alkalmazza.

3.3. Eredmények

Az előző szakaszban levezetett \hat{H}^{AJC} Hamilton-operátor sajátértékproblémáját lineáris variációs eljárással oldottam meg, a számításokhoz szükséges programokat MATHEMATICA nyelven [20] írtam. Jelen fejezetben elemzem a munkám során nyert numerikus eredményeket, ennek megfelelően ismertetem az illesztett potenciálok tulajdonságait, összevetem az AJC értékeket a széles körben használt diagonális Born–Oppenheimer korrekcióval (DBOC), végül pedig összehasonlítom az általam számolt rezgési energiaszinteket, disszociációs energiákat és mag-elektron távolság várható értékeket az irodalomban fellelhető nemadiabatikus eredményekkel.

3.3.1. A potenciális energia függvények tulajdonságai

A Born–Oppenheimer (BO) energiákat és az adiabatikus korrekciókat az r_{12} mag-mag távolság 26 rögzített értékénél számítottam ki. A H_2^+ alap és első gerjesztett elektronállapotához tartozó disszociációs limit egyaránt $-1/2 E_h$ a BO közelítés keretein belül. Az alap elektronállapothoz ($1s\sigma_g$, vagy $X \ ^2\Sigma_g^+$) tartozó egyensúlyi mag-mag távolság körülbelül 2 bohr. Az egyensúlyi geometriához tartozó elektronenergia $-0.602\ 634\ 62 E_h$, ennek megfelelően a D_e egyensúlyi disszociációs energia $22\ 525.7 \text{ cm}^{-1}$. Az első gerjesztett elektronállapot ($2p\sigma_u$, vagy $A \ ^2\Sigma_u^+$) is rendelkezik minimummal körülbelül 12.5 bohr mag-mag távolságnál, azonban az ehhez tartozó D_e érték mindössze 13 cm^{-1} . Itt kell megjegyezni, hogy ha az I. táblázatban közölt \hat{H}^{AJC} Hamilton-operátort alkalmazzuk a HD^+ -ra, akkor az alacsonyabb szimmetria miatt megszűnik az elektronállapotok g/u besorolása. Ezt a továbbiakban nem fogom mindig megemlíteni.

A H_2^+ , D_2^+ és HD^+ $1s\sigma_g$ állapotához tartozó BO energiákat, DBOC és AJC értékeket, illetve a $2p\sigma_u$ állapotához tartozó BO energiákat és AJC értékeket a II. táblázatban adom meg. Az $1s\sigma_g$ állapothoz tartozó AJC és DBOC értékek mag-mag távolságtól való függése az 1. ábrán látható.

A BO energiák tetszőleges pontossággal számíthatóak a (7) Hamilton-operátor sajátértékproblémájának variációs módszerrel való megoldásával. Az $1s\sigma_g$ és a $2p\sigma_u$ állapotoknak a BO Hamilton-mátrix két legalsó sajátértéke felel meg. Az általam számolt BO energiák kiváló egyezést mutatnak a [22] hivatkozásban megadottakkal. A DBOC értékeket HF elméleti szinten számítottam aug-cc-pV6Z bázison [23] a PSI3 programcsomag [24] segítségével a [10] hivatkozásban közölt formalizmust alkalmazva. Az AJC értékeket az Elméleti részben írtak szerint számoltam, a megadott eredmények 0.01 cm^{-1} -re konvergensek.

A potenciált az Elméleti rész utolsó szakaszában megadott eljárás segítségével illeszttem, az illesztés legnagyobb hibája 0.07 cm^{-1} , míg az átlagos hiba 0.02 cm^{-1} volt. A V_{BO} , $V_{\text{BO}} + V_{\text{DBOC}}$ és $V_{\text{BO}} + V_{\text{AJC}}$ potenciálok segítségével egyrészt végezhetünk variációs rezgési számításokat ((29) egyenlet), másrészt meghatározhatjuk az egyes potenciálokat jellemző egyensúlyi mag-mag távolságokat és a D_e egyensúlyi disszociációs energiákat.

A BO egyensúlyi mag-mag távolság 1.99720 bohr. Ezt az értéket a DBOC a H_2^+ esetében 0.00054 , míg a D_2^+ esetében 0.00027 bohrrel növeli meg. A megfelelő AJC növekmények rendre 0.00042 , illetve 0.00022 bohr.

A H_2^+ esetében a BO, DBOC és AJC D_e értékek rendre 22525.7 , 22528.6 és 22530.9 cm^{-1} -nek felelnek meg, azaz a D_e értéket a DBOC 2.9 cm^{-1} -el, míg az AJC 5.2 cm^{-1} -el növeli meg. A D_2^+ esetében a két megfelelő érték rendre $+1.45 \text{ cm}^{-1}$, illetve $+2.6 \text{ cm}^{-1}$, míg HD^+ esetében a $+2.2 \text{ cm}^{-1}$ és a -6.1 cm^{-1} eredményeket kapjuk. A negatív -6.1 cm^{-1} érték annak köszönhető, hogy a HD^+ -nál a legalsó két elektronállapotnak megfelelő potenciálok közel kerülnek egymáshoz és így kölcsönhatnak a 10 bohr mag-mag távolság feletti régióban (ez az ún. *avoided crossing*).

II. táblázat A H_2^+ , D_2^+ és HD^+ alap- ($1s\sigma_g$) és első gerjesztett ($2p\sigma_u$) állapotaihoz tartozó Born–Oppenheimer (BO) energiák, diagonális Born–Oppenheimer korrekciók (DBOC) és adiabatikus Jacobi korrekciók (AJC) a mag-mag távolság^a (r_{12}) függvényében

r_{12}	$1s\sigma_g$								$2p\sigma_u$			
	BO ^c	H_2^+		D_2^+		HD^+		BO ^c	H_2^+	D_2^+	HD^+	
		DBOC ^d	AJC ^b	DBOC	AJC ^b	DBOC	AJC ^b		AJC ^b	AJC ^b	AJC ^b	
1.00	-0.451 786 31	79.87	63.92	39.96	31.98	59.92	46.63	0.435 186 37	281.09	140.62	208.91	
1.20	-0.528 974 52	73.00	57.97	36.52	29.00	54.76	42.36	0.244 730 65	211.86	105.99	156.88	
1.40	-0.569 983 53	67.51	53.32	33.77	26.68	50.64	39.02	0.102 205 74	171.03	85.56	126.20	
1.60	-0.590 937 23	63.12	49.67	31.58	24.85	47.35	36.40	-0.008 617 29	144.82	72.45	106.53	
1.80	-0.600 253 63	59.63	46.80	29.83	23.42	44.73	34.34	-0.0966 75 51	126.76	63.42	93.01	
2.00	-0.602 634 21	56.87	44.54	28.45	22.29	42.66	32.71	-0.167 534 39	113.57	56.82	83.18	
2.20	-0.600 839 63	54.71	42.78	27.37	21.40	41.04	31.44	-0.225 013 71	103.49	51.77	75.69	
2.40	-0.596 553 64	53.05	41.42	26.54	20.72	39.79	30.46	-0.271 909 11	95.50	47.78	69.78	
2.60	-0.590 833 20	51.80	40.40	25.91	20.21	38.86	29.73	-0.310 345 27	89.01	44.53	65.00	
2.80	-0.584 356 00	50.90	39.66	25.46	19.84	38.18	29.20	-0.341 971 65	83.63	41.84	61.05	
3.00	-0.577 562 86	50.30	39.17	25.16	19.60	37.73	28.84	-0.368 085 00	79.11	39.58	57.74	
4.00	-0.546 084 88	50.37	39.26	25.20	19.64	37.79	28.91	-0.445 550 64	64.50	32.27	47.12	
5.00	-0.524 420 30	52.96	41.67	26.49	20.85	39.72	30.65	-0.477 291 61	57.17	28.60	41.83	
6.00	-0.511 969 05	55.66	44.48	27.84	22.26	41.75	32.67	-0.490 643 89	53.35	26.69	39.09	
7.00	-0.505 594 00	57.55	46.68	28.79	23.36	43.17	34.23	-0.496 271 71	51.38	25.71	37.71	
8.00	-0.502 570 39	58.63	48.06	29.33	24.05	43.98	35.17	-0.498 606 02	50.41	25.22	37.07	
9.00	-0.501 195 45	59.20	48.84	29.61	24.44	44.41	35.57	-0.499 543 83	49.96	25.00	36.91	
10.00	-0.500 578 73	59.48	49.25	29.76	24.64	44.62	35.48	-0.499 901 07	49.76	24.90	37.16	
11.00	-0.500 299 23	59.62	49.47	29.83	24.75	44.72	34.71	-0.500 024 42	49.70	24.87	38.04	
12.00	-0.500 168 31	59.69	49.58	29.86	24.81	44.77	32.82	-0.500 057 89	49.68	24.86	39.99	
13.00	-0.500 103 50	59.72	49.65	29.88	24.84	44.80	30.20	-0.500 059 47	49.69	24.86	42.67	
14.00	-0.500 068 95	59.74	49.68	29.88	24.86	44.81	28.23	-0.500 051 50	49.70	24.87	44.68	
18.00	-0.500 021 96	59.76	49.75	29.89	24.89	44.83	26.59	-0.500 021 55	49.75	24.89	46.39	
22.00	-0.500 009 70	59.76	49.77	29.90	24.90	44.83	26.56	-0.500 009 69	49.77	24.90	46.45	
26.00	-0.500 004 95	59.76	49.78	29.90	24.91	44.83	26.57	-0.500 004 96	49.78	24.91	46.46	
30.00	-0.500 002 79	59.76	49.78	29.90	24.91	44.83	26.57	-0.500 002 79	49.79	24.91	46.47	

II. táblázat folytatása

^a A mag-mag távolságok (r_{12}) bohr, míg a teljes bázishoz tartozó BO energiák E_h egységben szerepelnek. A DBOC eredményeket a HF/aug-cc-pV6Z elméleti szinten számítottam. Az AJC eredmények cm^{-1} egységben szerepelnek. A számítások során az 1.00727647 u (H) és a 2.01355321 u (D) magtömegeket használtam.

^b Az AJC értékek megegyeznek a megfelelő véges és végtelen magtömegekkel számított eredmények különbségeivel. A megadott AJC eredmények 0.01 cm^{-1} -re konvergensek. A számításokat (9 9) bázissal végeztem, ahol az ($N_{23} N_{13}$) jelölést (N_{23} és N_{13} megadja az r_{23} -től és az r_{13} -től függő bázisfüggvények számát) alkalmaztam.

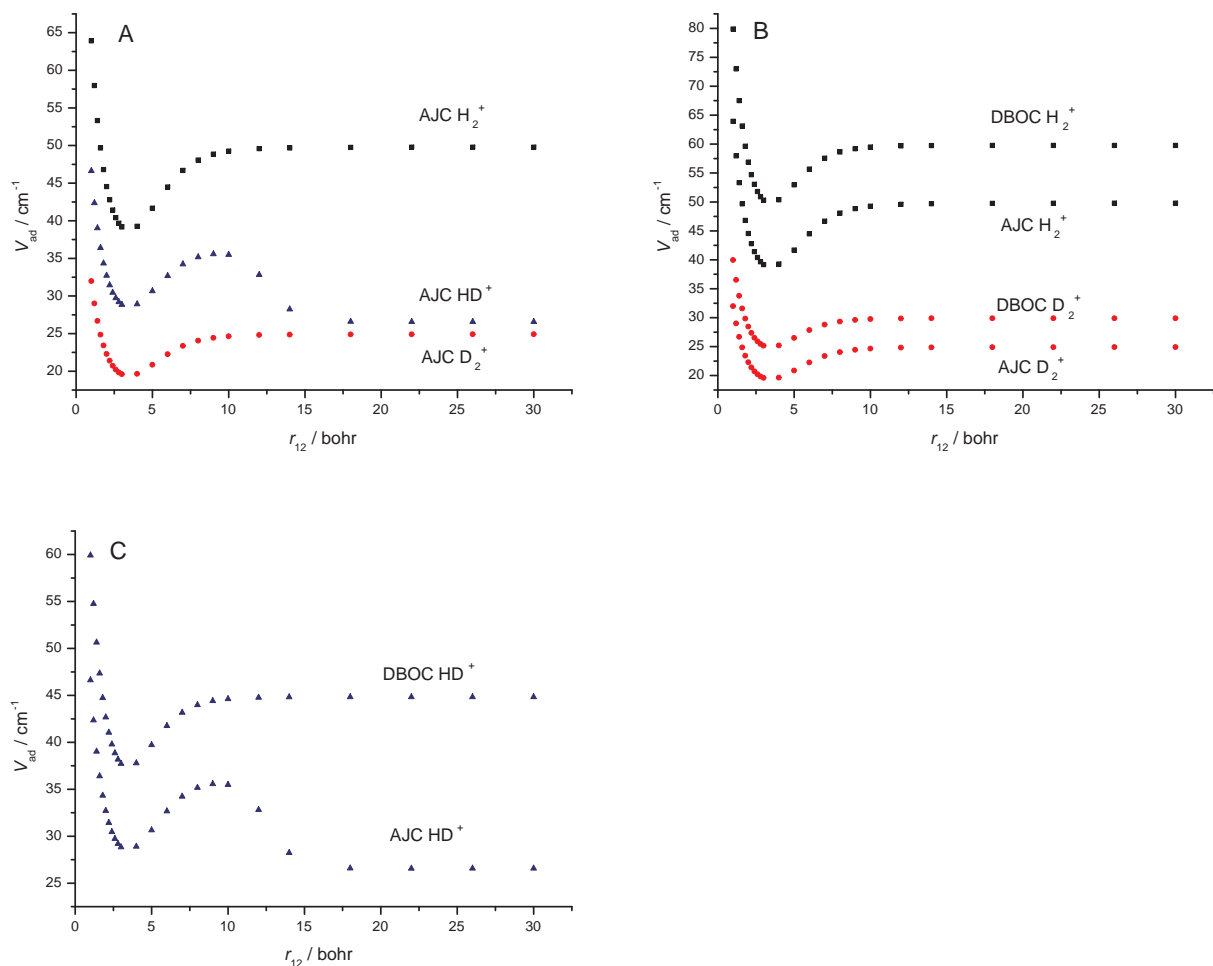
^c Az $1s\sigma_g$ és $2p\sigma_u$ állapotokhoz tartozó BO energiák kiváló egyezést mutatnak a [25] hivatkozás I. táblázatában, illetve a [26] hivatkozás 1. táblázatában található értékekkel.

^d A Bishop és Wetmore [26] által 10 bohr mag-mag távolságig meghatározott DBOC értékek megegyeznek a jelen táblázatban közölt értékekkel.

3.3.2. Az AJC és a DBOC összehasonlítása

A legtöbb mag-mag távolság esetén az AJC értékek kisebbek a megfelelő DBOC értékeknél, a DBOC és az AJC közti különbség függ a mag-mag távolságtól. Az $r_{12} \rightarrow 0$ határátmenetben az AJC megadja a „létrejövő” atom egzakt nemadiabatikus energiakorrekcióját ($1s\sigma_g$ állapotra H_2^+ : 119.50 cm^{-1} , D_2^+ : 59.79 cm^{-1} és HD^+ : 79.70 cm^{-1} ; $2p\sigma_u$ állapotra H_2^+ : 29.87 cm^{-1} , D_2^+ : 14.95 cm^{-1} és HD^+ : 19.92 cm^{-1}). Ekkor a (17) egyenletben megadott \hat{H}^{NR} Hamilton-operátor is az egzakt nemadiabatikus korrekciót adja, azonban ez a megközelítés az összes más mag-mag távolság esetén kisebb korrekciókat ad a II. táblázatban közölt AJC értékeknél. (A következőkben megadok néhány alapállapothoz tartozó, \hat{H}^{NR} segítségével számolt korrekciót cm^{-1} egységben a $\{\text{H}_2^+, \text{D}_2^+, \text{HD}^+\}$ sorrendnek megfelelően. 1, 4 és 10 bohr mag-mag távolságokra rendre a $\{58.13, 29.08, 38.77\}$, $\{26.18, 13.10, 17.46\}$ és $\{29.67, 14.84, 19.79\}$ értékeket kaptam.) Az $r_{12} \rightarrow 0$ határesetben a DBOC némileg különbözik az AJC-től. Amíg a disszociációnak megfelelő $r_{12} \rightarrow +\infty$ határátmenetben a DBOC közel az egzakt korrekciót adja a homonukleáris esetekben, az AJC jól láthatóan eltér az egzakt limittől. Az egzakt limit 59.73 cm^{-1} , ha H képződik és 29.89 cm^{-1} , ha D képződik.

A H_2^+ DBOC értékek segítségével a D_2^+ és HD^+ DBOC értékek az (1) egyenletben megadott definíció értelmében egyszerű skálázással kaphatóak meg az $m_p/m_d = 0.500\ 248$



1. ábra. A H_2^+ , D_2^+ és HD^+ alapállapotához ($1s\sigma_g$) tartozó DBOC és AJC értékek a mag-mag távolság függvényében. Az (A) ábrán a H_2^+ , D_2^+ és HD^+ alapállapotához tartozó AJC értékek, a (B) ábrán a H_2^+ és D_2^+ alapállapotához tartozó AJC és DBOC értékek, míg a (C) ábrán a HD^+ alapállapotához tartozó AJC és DBOC értékek láthatóak.

(D_2^+) és $(1 + m_p/m_d)/2 = 0.750\,124$ mag-mag távolságtól független skálafaktorokkal. Az előző két képletben m_p a H^+ , míg m_d a D^+ tömegét jelöli.

Mivel az AJC értékek esetében nem ilyen triviális az előbbieken alkalmazott skálafaktorok léte, ezért a továbbiakban röviden elemzem numerikus eredményeimet. A II. táblázatban megadott összes D_2^+ AJC érték 0.01 cm^{-1} -en belül megkapható a megfelelő H_2^+ eredmények skálázásával a 0.5003 skálafaktor segítségével. Ez a megállapítás mindkét vizsgált állapotra ($1s\sigma_g$ és $2p\sigma_u$) helytálló. A HD^+ -t vizsgálva megállapítható, hogy nem létezik egy, az előbbi esethez hasonló mag-mag távolságtól független skálafaktor. Ez különösen igaz a 10 és 18 bohr közötti régióra, ahol a legalsó két elektronállapot kölcsönhatása számottevő. 10 bohrnál kisebb mag-mag távolságok esetén mindig megkaphatjuk jó közelítéssel a HD^+ AJC-eket a megfelelő H_2^+ eredmények skálázásával, ahol a skálafaktor mindkét állapotnál 0.734 . Az $1s\sigma_g$ állapot esetén 10 és 18 bohr között a skálafaktor 0.72 -ről 0.53 -ra csökken. A $2p\sigma_u$ esetben ellentétes tendencia tapasztalható, a skálafaktor 0.74 -ről 0.93 -ra nő az előbb említett mag-mag távolság intervallumban.

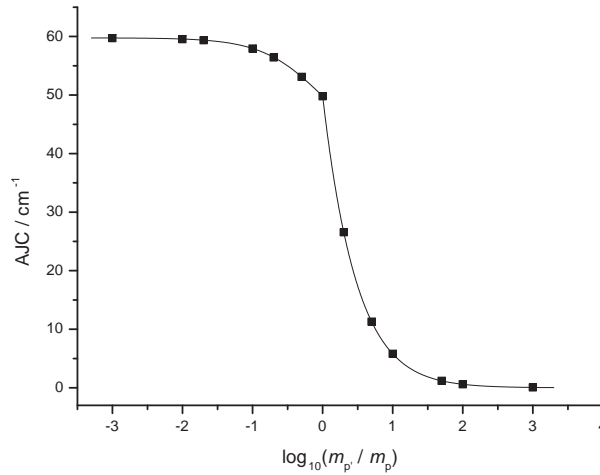
Az eddigiek mellett mindenképpen célszerű megvizsgálni az alkalmazott eljárások disszociációs sajátosságait. A homonukleáris H_2^+ és D_2^+ izotopológok esetében nyilvánvalóan rendre a H és D atomok energiáját kell kapnunk a molekulaion disszociációjakor. A BO limithez járuló egzakt nemadiabatikus korrekció $1/(2m + 1)$, ahol m a disszociáció során képződő atom magjának a tömege. Az aszimptotikus DBOC érték ehhez képest $1/(2m)$, ami igen jól egyezik az egzakt értékkel. Az aszimptotikus AJC eltér az a DBOC limittől, a (26) egyenlet segítségével elsőrendben a homonukleáris izotopológokra az $5/(12m)$ értéket kapjuk. A H_2^+ és D_2^+ esetében az $1s\sigma_g$ és a $2p\sigma_u$ állapotokhoz ugyanazok az aszimptotikus korrekciók tartoznak és természetesen a BO limit is megegyezik a két állapotban.

Más a helyzet, ha a heteronukleáris HD^+ disszociációját vizsgáljuk. A BO közelítés nyilvánvalóan nem tud különbséget tenni a HD^+ $1s\sigma_g$ és $2p\sigma_u$ elektronállapotaihoz tartozó disszociációs limitek között, mindkét esetben $-1/2 E_h$ -t kapunk eredményül. Azonban a HD^+ disszociációja eredményezhet D-t és H^+ -t (és ez az eset a kedvezőbb, ugyanis a D energiája alacsonyabb a H-énál) és eredményezhet H-t és D^+ -t is. Az első eset az $1s\sigma_g$, míg a második eset a $2p\sigma_u$ elektronállapotnak felel meg. Ezt a BO mellett a DBOC eljárás sem képes leírni, ugyanis a HD^+ -hoz tartozó aszimptotikus DBOC megegyezik a H_2^+ -nak és a D_2^+ -nak megfelelő aszimptotikus DBOC értékek átlagával. Az AJC módszer képes a disszociáció során tapasztalt aszimmetria leírására, azonban az $1s\sigma_g$ és $2p\sigma_u$ elektronállapotokhoz tartozó aszimptotikus AJC értékek nem adják meg a megfelelő egzakt atomi korrekciókat.

A két említett állapothoz tartozó limit jó közelítéssel számítható a (26) egyenlet segítségével, ahol az első esetben $m_1 = m_d$ és $m_2 = m_p$, míg a második esetben $m_1 = m_p$ és $m_2 = m_d$.

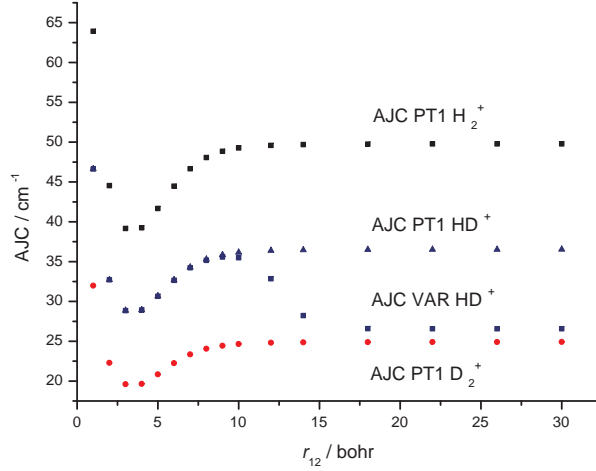
A (17) egyenletben megadott \hat{H}^{NR} Hamilton-operátort felhasználva 30 bohrnál a következő korrekciókat kaptam: $29.88 \text{ cm}^{-1}(\text{H}_2^+)$, $14,95 \text{ cm}^{-1}(\text{D}_2^+)$ és $19.93 \text{ cm}^{-1}(\text{HD}^+)$. Fontos megjegyezni, hogy az $1s\sigma_g$ és a $2p\sigma_u$ állapotokhoz tartozó aszimptotikus korrekciók itt a HD^+ esetében is megegyeznek. Ez azzal magyarázható, hogy \hat{H}^{NR} kinetikus energia tagja egy konstans faktorban különbözik a \hat{H}^{BO} operátorétól ((7) egyenlet), így \hat{H}^{NR} képtelen a HD^+ -nál tapasztalható aszimmetria leírására.

Emellett végeztem AJC számításokat 30 bohrnál (ez tapasztalataim szerint a gyakorlatban elég jó közelítéssel végtelennek tekinthető) a pp^*e hipotetikus rendszerekre is. A p^* részecske tömegét $0.001m_p$ és $1000m_p$ között változtattam. Az eredmények a 2. ábrán láthatóak. A variációs és a (26) egyenlet segítségével számított perturbációs AJC értékek igen jó egyezést mutatnak. A 2. ábrán jól látható, hogy a p^* tömegének növekedtével az AJC nullához tart.



2. ábra. A különböző p^*/p tömegarányal jellemezhető (pp^*e) rendszerekhez tartozó AJC értékek 30 bohr mag-mag távolságnál. Az ábrázolt görbe megfelel a (26) egyenletnek.

Ha p^* tömege zérushoz tart, akkor a variációs AJC a H-atom egzakt atomi korrekcióját



3. ábra. Elsőrendű perturbációs számítás segítségével számított, a H_2^+ , D_2^+ és HD^+ alapállapotához ($1\sigma_g$) tartozó AJC értékek a mag-mag távolság függvényében. Az ábrán a PT1 jelölés az elsőrendű perturbációs számításra vonatkozik, míg VAR a variációs számítás segítségével számított eredményeket jelöli.

adja, míg a (26) egyenlet által megadott perturbációs AJC a DBOC-hoz tart, ugyanis

$$\lim_{m_p^* \rightarrow 0} \frac{1}{6} \left(\frac{2}{m_p} + \frac{1}{m_p + m_p^*} \right) = \frac{1}{2m_p}. \quad (30)$$

Végül megjegyzem, hogy az AJC adott r_{12} mag-mag távolságnál elsőrendű perturbációs számítás segítségével is számítható, melynek során a BO hullámfüggvényekből indulunk ki. Az eredményeket a 3. ábra segítségével adom meg. A homonukleáris esetekben (H_2^+ és D_2^+) a perturbációs megközelítés igen pontosan (mintegy 0.1 cm^{-1} hibával) megadja a variációs eredményeket. A HD^+ esetében azonban teljesen más a helyzet. A 3. ábrán jól látható, hogy nagy mag-mag távolságok esetén elromlik a perturbációs közelítés, ami abban nyilvánul meg, hogy 10 bohr környékén elválnak az AJC PT1 HD^+ és AJC VAR HD^+ görbék.

3.3.3. A nemadiabatikus eredmények és az adiabatikus eredmények összehasonlítása

Jelen fejezetben háromféle eredményt hasonlítok össze az irodalomban fellelhető nemadiabatikus számításokkal, ezek rendre a proton-elektron és deutron-elektron távolságok

várhatóértékei, a rezgési energiaszintek, illetve a D_0 disszociációs energiák.

A HD^+ $1s\sigma_g$ és a $2p\sigma_u$ állapotaihoz tartozó hullámfüggvények egydimenziós metszetei a 4. és az 5. ábrán láthatóak. Az ábrákon megadott négy különböző hullámfüggvényt 2.055, 8.55, 12.95 és 28.62 bohr mag-mag távolságoknál számítottam ki. Ezek a mag-mag távolságok megfelelnek a $v = 0$, $v = 20$, $v = 21$ és $v = 22$ rezgési állapotokhoz tartozó p-d távolság várható értékeknek. Az ábrákon jól látszik, hogy az AJC megközelítés képes a HD^+ -nál fellépő aszimmetria leírására. Ugyanis nagy mag-mag távolságoknál az $1s\sigma_g$ állapothoz tartozó hullámfüggvény jóval nagyobb csúcsot tartalmaz a d-nél, mint a p közelében. Ez felel meg annak, hogy az $1s\sigma_g$ esetben a HD^+ disszociációjakor az elektron a d-re húzódik. Ezzel ellentétben a $2p\sigma_u$ állapotnál a p-nél kapunk nagyobb csúcsot, mely annak felel meg, hogy az elektron a p-re húzódik a HD^+ disszociációjakor.

A hullámfüggvények mellett kiszámítottam a p-e és d-e távolság várható értékeket is az AJC módszer segítségével, az eredményeket a III. táblázatban foglalom össze. Mivel a HD^+ -ra készültek nemadiabatikus számítások [27], a $J = 0$ esethez tartozó rezgési szintekhez találtam az irodalomban d-p, d-e és p-e távolság várható értékeket. Ennek megfelelően számításokat végeztem az AJC módszerrel a nemadiabatikus d-p távolság várható értékek megfelelő mag-mag távolságoknál, majd pedig az így kapott hullámfüggvények segítségével kiszámítottam az egyes d-e és p-e várható értékeket. Kicsi r_{12} mag-mag távolságoknál a BO, az AJC és a nemadiabatikus módszerek jól láthatóan azonos $\langle r_{p-e} \rangle$ és $\langle r_{d-e} \rangle$ értékeket szolgáltatnak. Nagy r_{12} értékeknél a BO eredmények kvalitatíve is használhatatlanná válnak, a BO módszer jól láthatóan nem képes leírni a HD^+ -nál jelentkező aszimmetriát. Ezzel szemben az AJC eljárás képes az aszimmetria leírására, azzal a megjegyzéssel, hogy a nagy r_{12} értékekhez tartozó AJC és nemadiabatikus $\langle r_{p-e} \rangle$ és $\langle r_{d-e} \rangle$ értékek nem egyeznek meg teljesen. A (17) egyenletben megadott \hat{H}^{NR} Hamilton-operátor segítségével is elvégeztem az előbb ismerttetett számításokat, azonban a HD^+ -ra számított $\langle r_{p-e} \rangle$ és $\langle r_{d-e} \rangle$ értékek a BO módszerhez hasonlóan egyenlőek maradnak nagy r_{12} értékek esetén is. Ez annak köszönhető, hogy a (17) Hamilton-operátor kinetikus energia tagja egyszerűen megkapható a (7) \hat{H}^{BO} operátor kinetikus energia tagjának skálázásával.

III. táblázat A proton-elektron távolság (r_{p-e}), illetve a deuteron-elektron távolság (r_{d-e}) várható értékei a HD^+ $1s\sigma_g$ és $2p\sigma_u$ állapotaiban. Az egyes értékeket bohr egységben adtam meg.

r_{12}	$1s\sigma_g$					$2p\sigma_u$				
	BO ^a		AJC ^b		Nemadiabatikus ^c		BO ^a		AJC ^b	
	$\langle r_{p-e} \rangle = \langle r_{d-e} \rangle$	$\langle r_{p-e} \rangle$	$\langle r_{d-e} \rangle$	$\langle r_{p-e} \rangle$	$\langle r_{d-e} \rangle$	$\langle r_{p-e} \rangle$	$\langle r_{d-e} \rangle$	$\langle r_{p-e} \rangle = \langle r_{d-e} \rangle$	$\langle r_{p-e} \rangle$	$\langle r_{d-e} \rangle$
1.000	1.138	1.138	1.138					2.218	2.219	2.219
2.000	1.659	1.659	1.659					2.134	2.134	2.134
2.055	1.688	1.688	1.688	1.688	1.688			2.143	2.144	2.144
4.000	2.717	2.719	2.716					2.850	2.851	2.219
6.227	3.875	3.887	3.863	3.910	3.821			3.909	3.897	3.921
7.099	4.319	4.349	4.290	4.421	4.198			4.338	4.309	4.367
8.550	5.051	5.181	4.922	5.516	4.569			5.057	4.928	5.187
10.00	5.777	6.341	5.215					5.779	5.217	6.343
12.95	7.251	12.38	2.123	12.19	2.306			7.251	2.123	12.38
28.62	15.07	28.65	1.500	28.55	1.600			15.07	1.500	28.65

^a A BO-hullámfüggvények segítségével számított, adott r_{12} mag-mag távolsághoz tartozó várható értékek.

^b Adott r_{12} mag-mag távolsághoz tartozó várható értékek, melyeket az I. táblázatban megadott redukált dimenziójú Hamilton-operátor sajátfüggvényeivel számítottam. A számítások során a 1.00727647 u (H) és 2.01355321 u (D) magtömegeket alkalmaztam. Az eredmények az összes megadott számjegyre konvergensek.

^c A nemadiabatikus eredmények a [27] referenciából származnak. Ebben az esetben r_{12} a proton-deuteron távolság várható értékét jelöli a HD^+ adott rezgési állapotában.

A H_2^+ , D_2^+ és HD^+ $1s\sigma_g$ elektronállapothoz tartozó összes rezgési energiaszintjeit a IV. táblázatban adom meg. A V_{BO} , $V_{\text{BO}} + V_{\text{DBOC}}$ és $V_{\text{BO}} + V_{\text{AJC}}$ potenciálokkal számított rezgési energiaszinteket a nemadiabatikus eredményekkel hasonlítom össze [28].

A szimmetrikus izotopológoknál láthatóan igen jól egyeznek a BO és a nemadiabatikus rezgési energiaszintek. Ez annak köszönhető, hogy az azonos disszociációs limittel rendelkező $1s\sigma_g$ és $2p\sigma_u$ elektronállapotok különböző szimmetriájúak, így nem hatnak kölcsön. Emellett a többi elektronállapotnak megfelelő potenciál kellően messze van, így ezeknek sem számottevő az $1s\sigma_g$ elektronállapottal való csatolása. A BO és a nemadiabatikus energiaszintek száma mindkét szimmetrikus izotopológ esetében egyenlő.

A szimmetrikus izotopológoknál a BO potenciál DBOC-vel történő korrekciója szinte minden energiaszintnél javít a BO eredményeken. Ennek megfelelően megállapíthatjuk, hogy a DBOC alkalmazása H_2^+ -nál és a D_2^+ -nál igen jó adiabatikus potenciálhoz vezet. Ha megvizsgáljuk a DBOC és a nemadiabatikus eredmények eltérését a v rezgési kvantumszám függvényében, maximumgörbét kapunk.

Ha a H_2^+ és a D_2^+ rezgési energiaszintjeit a $V_{\text{BO}} + V_{\text{AJC}}$ potenciál segítségével számoljuk, akkor az AJC és a nemadiabatikus eredmények közti eltérések monoton nőnek v függvényében. Ez a megfigyelés fontos kvalitatív különbséget jelent a DBOC esetén kapott eltérésekhez képest. A szimmetrikus izotopológoknál az AJC megközelítés az összes rezgési energiaszintnél nagyobb hibát ad, mint a DBOC.

Ismételten kijelenthető, hogy a szimmetrikus izotopológoknál levont következtetések nem helytállóak a HD^+ esetében. Itt a BO közelítés jó eredményeket ad a $v = 1 - 20$ intervallumban, azonban a két utolsó rezgési energiaszintnél ($v = 21$ és $v = 22$) a BO közelítés -5.9 , illetve -12.4 cm^{-1} hibát ad. Ez a leromlás ismételten az $1s\sigma_g$ és $2p\sigma_u$ elektronállapotok kölcsönhatásával magyarázható. A DBOC eredményeket megvizsgálva látható, hogy v -től függően hol a DBOC, hol a BO esetben kapunk kisebb hibát. A legfelső rezgési energiaszintnél a BO-közelítés -12.4 cm^{-1} -es hibája a DBOC-nál -14.6 cm^{-1} -re módosul. A DBOC hibáknak $v = 12$ -nél maximumuk, míg $v = 19$ -nél minimumuk van.

Ha a HD^+ -nál a $V_{\text{BO}} + V_{\text{AJC}}$ potenciált alkalmazzuk, akkor $v = 20$ -ig ismételten a DBOC teljesít jobban, azonban az utolsó két rezgési energiaszintnél az AJC alkalmazása mind a BO, mind a DBOC eredményeknél pontosabb értékeket ad. Azaz megállapíthatjuk, hogy az AJC a legjobb választás a HD^+ disszociációhoz közeli rezgési szintjeinél.

A rezgési számításokat elvégezve ki tudjuk számítani a D_0 alapállapotú disszociációs energiát a $D_0 = D_e - \text{ZPVE}$ egyenlet segítségével, ahol ZPVE a zérusponthoz tartozó rezgési energiát jelöli. A H_2^+ -nál a BO, DBOC és AJC D_0 értékek rendre $21\,376.2$, $21\,379.2$ és $21\,381.5 \text{ cm}^{-1}$. A D_2^+ -nál az előbbi sorrendnek megfelelően a $21\,710.0$, $21\,711.5$ és $21\,712.7 \text{ cm}^{-1}$, míg a HD^+ -nál a $21\,528.7$, $21\,530.9$ és $21\,522.5 \text{ cm}^{-1}$ eredményeket kapjuk. A megfelelő nemadiabatikus D_0 eredmények a H_2^+ , D_2^+ , HD^+ sorrendben a következők: $21\,379.3$, $21\,711.5$ és $21\,516.0 \text{ cm}^{-1}$ [28]. Itt is igaz, hogy a szimmetrikus izotopológok esetében a DBOC jobb eredményeket ad az AJC-nél. A HD^+ -nál a DBOC D_0 és a nemadiabatikus D_0 eltérése (14.9 cm^{-1}) több, mint duplája az AJC-nél tapasztalható eltérésnek (6.5 cm^{-1}), ráadásul a DBOC láthatóan rossz irányba korrigálja a D_0 értéket.

IV. táblázat A H_2^+ , D_2^+ , és HD^+ $1s\sigma_g$ elektronállapotához tartozó rezgési energiaszintek cm^{-1} egységben. A táblázatban a nemadiabatikus (Nemad.) és a megfelelő nemrelativisztikus BO, DBOC és AJC eredmények különbségeit adom meg.

v^α	H_2^+				D_2^+				HD^+			
	Nemad. ^b	BO ^c	DBOC ^d	AJC ^e	Nemad. ^b	BO ^c	DBOC ^d	AJC ^e	Nemad. ^b	BO ^c	DBOC ^d	AJC ^e
1	2191.10	-0.36	-0.20	-0.33	1577.07	-0.13	-0.08	-0.12	1912.97	-0.21	-0.15	-0.26
2	4254.99	-0.67	-0.39	-0.64	3089.45	-0.25	-0.15	-0.23	3729.81	-0.41	-0.29	-0.49
3	6195.89	-0.91	-0.55	-0.90	4538.78	-0.36	-0.21	-0.34	5453.38	-0.57	-0.42	-0.70
4	8017.37	-1.10	-0.70	-1.12	5926.51	-0.45	-0.27	-0.43	7086.16	-0.70	-0.54	-0.87
5	9722.36	-1.23	-0.83	-1.31	7253.96	-0.52	-0.32	-0.52	8630.28	-0.79	-0.64	-1.03
6	11313.13	-1.31	-0.94	-1.47	8522.26	-0.58	-0.36	-0.59	10087.50	-0.86	-0.73	-1.16
7	12791.35	-1.33	-1.05	-1.61	9732.39	-0.63	-0.40	-0.66	11459.22	-0.90	-0.82	-1.29
8	14158.02	-1.30	-1.14	-1.72	10885.17	-0.66	-0.45	-0.72	12746.50	-0.91	-0.90	-1.39
9	15413.47	-1.20	-1.20	-1.81	11981.26	-0.68	-0.49	-0.77	13950.02	-0.90	-0.97	-1.48
10	16557.32	-1.03	-1.23	-1.86	13021.17	-0.69	-0.54	-0.82	15070.08	-0.85	-1.02	-1.55
11	17588.41	-0.79	-1.22	-1.89	14005.23	-0.69	-0.58	-0.87	16106.60	-0.76	-1.05	-1.59
12	18504.75	-0.49	-1.19	-1.90	14933.62	-0.67	-0.61	-0.91	17059.07	-0.63	-1.06	-1.61
13	19303.41	-0.13	-1.12	-1.92	15806.33	-0.63	-0.63	-0.93	17926.53	-0.47	-1.05	-1.61
14	19980.40	0.29	-1.03	-1.94	16623.18	-0.57	-0.64	-0.95	18707.53	-0.27	-1.02	-1.61
15	20530.53	0.78	-0.88	-1.95	17383.78	-0.49	-0.64	-0.96	19400.09	-0.06	-0.98	-1.61
16	20947.38	1.38	-0.65	-1.96	18087.55	-0.40	-0.63	-0.97	20001.62	0.18	-0.93	-1.61
17	21223.64	2.04	-0.37	-1.99	18733.68	-0.28	-0.61	-0.97	20508.87	0.45	-0.86	-1.60
18	21355.24	2.65	-0.13	-2.14	19321.14	-0.16	-0.60	-0.97	20917.85	0.84	-0.76	-1.57
19	21378.55	2.84	-0.10	-2.35	19848.60	-0.03	-0.58	-0.99	21223.89	1.02	-0.69	-1.60
20					20314.49	0.12	-0.55	-1.00	21421.93	0.82	-1.10	-1.79
21					20716.90	0.28	-0.51	-1.01	21505.79	-5.85	-7.95	-4.34
22					21053.61	0.48	-0.43	-1.01	21515.58	-12.40	-14.58	-6.57
23					21322.11	0.71	-0.32	-1.01				
24					21519.74	0.95	-0.21	-1.02				
25					21644.48	1.13	-0.18	-1.09				
26					21699.38	1.35	-0.07	-1.13				
27					21710.51	1.43	-0.02	-1.16				

IV. táblázat folyt.

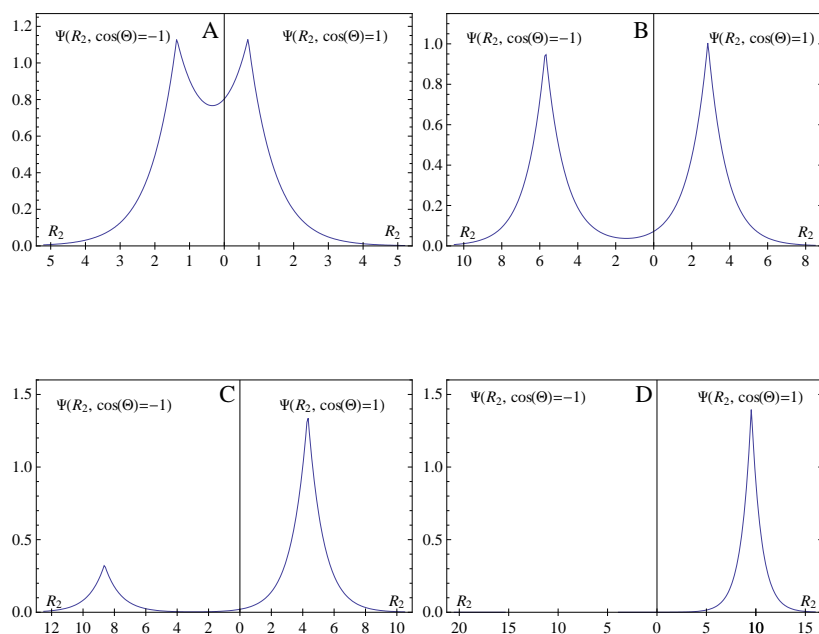
^a A H_2^+ esetében a $v = 0$ rezgési szinthez az 1149.46, 1149.36 és 1149.44 cm^{-1} értékek tartoznak a V_{BO} , $V_{\text{BO}} + V_{\text{DBOC}}$ és $V_{\text{BO}} + V_{\text{AJC}}$ potenciáloknak megfelelő sorrendben. A D_2^+ és a HD^+ esetén az előbbi sorrendnek a 815.67, 815.64, 815.67, illetve 997.03, 996.99, 997.04 cm^{-1} értékek felelnek meg. A fenti táblázatban megadott energiaszinteket a $v = 0$ rezgési szinthez viszonyítva adom meg.

^b A nemadiabatikus eredmények a [28] hivatkozásból származnak. A HD^+ néhány energiaszintjét a [29] referenciában határozták meg rendkívüli pontossággal.

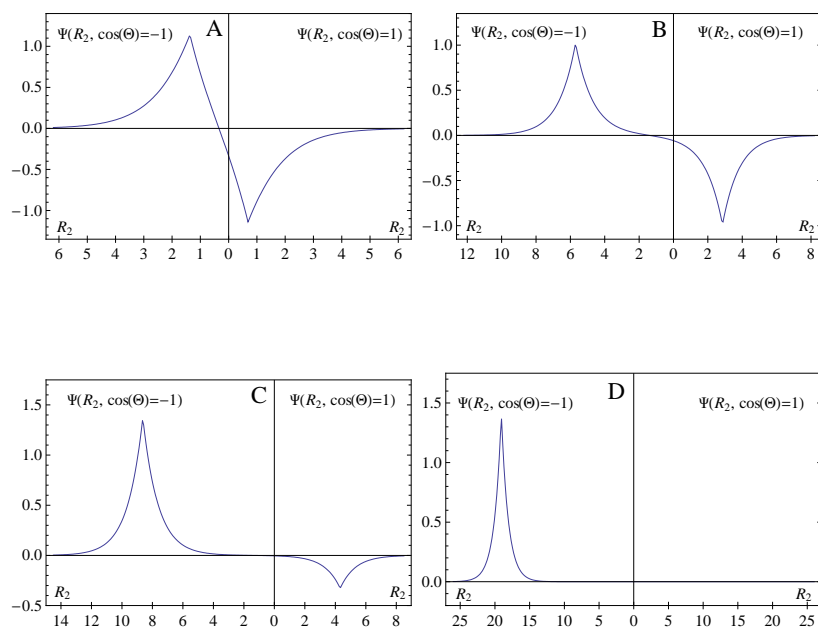
^c A nemadiabatikus és a V_{BO} potenciál segítségével számított eredmények különbségei. A rezgési számítás során az $m(\text{H})=1.00782504$ u és $m(\text{D})=2.01410178$ u atomi tömegeket használtam.

^d A nemadiabatikus és a $V_{\text{BO}} + V_{\text{DBOC}}$ potenciál segítségével számított eredmények különbségei. A rezgési számítások során az $m(\text{H})=1.00727647$ u és $m(\text{D})=2.01355321$ u magtömegeket használtam. Moss hasonló korrekciókat határozott meg a H_2^+ -ra, ezeket a [30] hivatkozás 4. táblázatának 2. sorában találjuk meg. Ezek az eredmények 0.1 cm^{-1} nagyságrendbeli eltérést mutatnak a jelen táblázatban közöltektől.

^e A nemadiabatikus és a $V_{\text{BO}} + V_{\text{AJC}}$ potenciál segítségével számított eredmények különbségei. A rezgési számítások során az $m(\text{H})=1.00727647$ u és $m(\text{D})=2.01355321$ u magtömegeket használtam.



4. ábra. A HD^+ $1s_g$ elektronállapotához tartozó $\Psi(R_2, \cos \theta = -1)$ és $\Psi(R_2, \cos \theta = 1)$ hullámfüggvények, ahol R_2 és θ az Előzmények szakaszban ismertetett Jacobi-koordináták. Az egyes ábrák 2.055 (A ábra), 8.55 (B ábra), 12.95 (C ábra) és 28.62 (D ábra) bohr mag-mag távolságoknak felelnek meg. A számítások során a megfelelő véges magtömegeket használtam.



5. ábra. A HD^+ $2p\sigma_u$ elektronállapotához tartozó $\Psi(R_2, \cos\theta = -1)$ és $\Psi(R_2, \cos\theta = 1)$ hullámfüggvények, ahol R_2 és θ az Előzmények szakaszban ismertetett Jacobi-koordináták. Az egyes ábrák 2.055 (A ábra), 8.55 (B ábra), 12.95 (C ábra) és 28.62 (D ábra) bohr mag-mag távolságoknak felelnek meg. A számítások során a megfelelő véges magtömegeket használtam.

4. Molekulaforgások

4.1. Előzmények

Munkám második részének célja a Mátyus Edit doktorandusz által írt DEWE program [3] továbbfejlesztése volt. Az eredetileg variációs rezgési számításokra használható programot alkalmassá tettem molekulák rezgési-forgási energiaszintjeinek variációs alapú számítására. A DEWE elnevezés a program következő fontos tulajdonságaira utal: (a) diszkrét változójú reprezentáció (*Discrete Variable Representation* – D) használata; (b) az Eckart–Watson-féle Hamilton-operátort (*Eckart–Watson Hamiltonian* – EW) alkalmazza; (c) tetszőleges potenciális energia függvény egzakt felhasználása (*exact inclusion of an arbitrary potential energy function* – E).

A molekulaforgások terén végzett munkásságom bemutatása előtt ismertetem a DEWE algoritmus megértéséhez szükséges elméleti hátteret. Tárgyalom a molekulamozgások leírására használt koordinátákat és a molekulamozgások vizsgálatára általánosan alkalmazható Eckart–Watson-féle Hamilton-operátort, végül pedig szót ejtek az általam kiindulópontként használt rezgési DEWE program működéséről.

4.1.1. Koordinátarendszerek

Munkám során nemlineáris molekulákat vizsgáltam, így dolgozatomban nem tárgyalom a lineáris molekulák speciális esetét, ehelyett a szakirodalomra [7] utalok. Jelölje az N -atomos nemlineáris molekula egyes atommagjainak megfelelő helyvektorokat \mathbf{x}_i ($i = 1, \dots, N$) a laboratóriumhoz rögzített koordinátarendszerben. A további vizsgálatok szempontjából célszerű leválasztani a translációs és a forgási koordinátákat. Ehhez az \mathbf{x}_i vektorok helyett használjuk a \mathbf{z}_i testcentrál helyvektorokat (összesen még mindig $3N$ koordinátánk van, így a testcentrál koordinátáink redundánsak), melyeket az

$$\mathbf{x}_i - \mathbf{X} = \mathbf{C}\mathbf{z}_i \quad (31)$$

összefüggés definiál. A (31) egyenletben \mathbf{X} a magok tömegközéppontját jelöli, míg \mathbf{C} a tércentrál és a testcentrál rendszerek egymáshoz viszonyított orientációját megadó ortogonális iránykoszinusz mátrix ((15) egyenlet).

A translációs mozgás szeparációjára vonatkozó első Eckart-feltétel [31] a következőkép-

pen fogalmazható meg:

$$\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{z}_i = \mathbf{0}, \quad (32)$$

ahol m_i az i -edik atommag tömegét jelöli.

Következő lépésként vezessük be a $\boldsymbol{\rho}_i$ elmozdulásvektorokat

$$\boldsymbol{\rho}_i = \mathbf{z}_i - \mathbf{c}_i, \quad (33)$$

melyeket a \mathbf{c}_i vektorok által a testcentrált rendszerben megadott referenciaszerkezethez viszonyítunk. A referenciaszerkezetet a gyakorlatban általában a potenciális energia felület minimumának szokás választani.

Ezek után már megfogalmazhatjuk a második Eckart-feltételt [31]:

$$\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{c}_i \times \boldsymbol{\rho}_i = \mathbf{0}. \quad (34)$$

A $\boldsymbol{\rho}_i$ elmozdulásvektorok lineáris kombinációjaként bevezethetjük a

$$Q_k = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} b_{\alpha ik} \rho_{\alpha i} = \sum_{i=1}^N \mathbf{b}_{ik}^T \boldsymbol{\rho}_i,$$

$$Q_k \in (-\infty, +\infty), \quad k = 1, 2, \dots, 3N - 6, \quad \alpha = x, y, z \quad (35)$$

belső koordinátákat, ahol $\mathbf{b} \in \Re^{3N \times (3N-6)}$ konstans elemű mátrix. Watson választásával élve [6] legyen

$$\mathbf{b}_{ik} = \sqrt{m_i} \mathbf{l}_{ik}, \quad (36)$$

ahol az \mathbf{l} mátrix sorai illetve oszlopai ortogonálisak:

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{l}_{ik}^T \mathbf{l}_{il} = \delta_{kl} \quad \text{és} \quad \sum_{k=1}^N \mathbf{l}_{ik}^T \mathbf{l}_{jk} = \delta_{ij}. \quad (37)$$

A (36) egyenlet értelmében a Q_k belső koordinátákat a következő egyenlettel adhatjuk meg:

$$Q_k = \sum_{i=1}^N \sqrt{m_i} \mathbf{l}_{ik}^T \boldsymbol{\rho}_i, \quad \text{ahol } k = 1, 2, \dots, 3N - 6. \quad (38)$$

Ekkor a Q_k belső koordináták segítségével kifejezhetjük a $\boldsymbol{\rho}_i$ elmozdulásvektorokat:

$$\boldsymbol{\rho}_i = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_{k=1}^{3N-6} \mathbf{l}_{ik} Q_k, \quad \text{ahol } i = 1, \dots, N. \quad (39)$$

Munkám során a vizsgált molekulák egyensúlyi geometriáját használtam referenciaszerkezetként, míg az \mathbf{I} mátrixot úgy választottam meg, hogy a (38) egyenlet által definiált Q_k belső koordináták megegyezzenek az adott nemlineáris molekula $3N - 6$ normálkoordinátájával. Érdeemes megjegyezni, hogy míg a (38) egyenlet semmi utalást nem tartalmaz a molekula potenciális energia felületét illetően, addig a normálkoordináták természetesen függenek a potenciáltól.

4.1.2. N -atomos molekulák rezgési-forgási Hamilton-operátora: az Eckart–Watson-féle Hamilton-operátor

Fontos hangsúlyozni, hogy a további tárgyalást a Born–Oppenheimer közelítés keretein belül folytatjuk, ennek megfelelően központi jelentőséggel bír a kémiai szemlélet szempontjából igen fontos potenciális energia felület, mely meghatározza az atommagok mozgását. Munkám során elsőként a vízmolekulához tartozó (szemi)globális ab initio CVRQD potenciális energia felületet [32, 33] használtam, mely potenciál egyben adiabatikus is, azaz túlmutat a Born–Oppenheimer közelítésen.

Az N -atomos, nemlineáris referenciaszerkezettel jellemezhető molekulák rezgési-forgási Hamilton-operátorát Watson alakította át 1968-ban [6], mely ezáltal az alábbi jelentősen leegyszerűsödött alakot ölti:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{P}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_\beta - \hat{\pi}_\beta) - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + \hat{V}, \quad (40)$$

ahol $\alpha, \beta \in (x, y, z)$. A (40) egyenletben \hat{P}_k jelöli a Q_k -hoz kanonikusan konjugált impulzust, a \hat{J}_x , \hat{J}_y , illetve \hat{J}_z operátorok jelentik az eredő impulzusmomentum három komponensét, míg \hat{V} adja meg a magok mozgását meghatározó potenciális energia felületet. A (40) egyenletben található $\hat{\pi}_\alpha$ rezgési impulzusnyomaték és a $\mu_{\alpha\beta}$ általánosított inverz tehetetlenségi nyomaték tenzor definícióját a következő egyenletek adják:

$$\hat{\pi}_\alpha = \sum_{k,l=1}^{3N-6} \zeta_{kl}^\alpha Q_k \hat{P}_l, \quad (41)$$

$$\mu_{\alpha\beta} = (\mathbf{I}^{-1})_{\alpha\beta}, \quad (42)$$

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{k,l,m=1}^{3N-6} \zeta_{km}^\alpha \zeta_{lm}^\beta Q_k Q_l, \quad (43)$$

és

$$\zeta_{kl}^{\alpha} = \sum_{\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{i=1}^N l_{\beta ik} l_{\gamma il}, \quad (44)$$

ahol $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ a Levi-Civita-szimbólumot jelöli és \mathbf{I} a tehetetlenségi nyomaték tenzora.

Belátható, hogy a $\boldsymbol{\mu}$ mátrix kifejezhető a következőképpen:

$$\mu_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} (\mathbf{I}''^{-1})_{\alpha\gamma} I_{\gamma\delta}^0 (\mathbf{I}''^{-1})_{\delta\beta}, \quad (45)$$

ahol

$$I''_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^0 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} a_k^{\alpha\beta} Q_k, \quad (46)$$

$$a_k^{\alpha\beta} = 2 \sum_{\gamma\delta\nu} \epsilon_{\alpha\gamma\nu} \epsilon_{\beta\delta\nu} \sum_{i=1}^N \sqrt{m_i} c_{\gamma i} l_{\delta ik}. \quad (47)$$

Az előbbi képletekben \mathbf{I}^0 a molekula referenciageometriához tartozó tehetetlenségi tenzora.

Az integrálási térfogatelemet a

$$dV = \sin\theta d\phi d\theta d\chi dQ_1 \cdots dQ_{3N-6} \quad (48)$$

képlet adja meg, ahol ϕ , θ és χ a jól ismert Euler-szögeket jelentik.

Érdemes még néhány szót ejteni a (40) Eckart–Watson-féle Hamilton-operátorban szereplő potenciális energia függvényről, hiszen az elektronszerkezet számításból származó potenciál meghatározó a számolt energiaszintek pontossága szempontjából. A potenciál egyrészt közelíthető a belső koordináták egyensúlyi konfiguráció körüli Taylor-sorával (ebben az esetben gyakran élünk az erőter megnevezéssel), másrészt ma már léteznek (szemi)globális potenciális energia felületek is. Munkám során egyaránt használtam (szemi)globális potenciális energia felületeket és erőtereket. A variációs rezgési-forgási számítások érdekében két problémával kell megbirkóznunk: (a) a potenciál általában görbevonalú belső koordinátákban adott, így át kell transzformálnunk a Q_k ((35) egyenlet) egyenesvonalú belső koordinátákba; (b) fel kell építeni a potenciál mátrixreprezentációját. Az (a) probléma megoldható, ha a (39) összefüggés segítségével kiszámítjuk az adott magkonfigurációhoz tartozó atom-atom vektorokat, melyek segítségével kiszámíthatóak a potenciál argumentumaiként szolgáló görbevonalú belső koordináták. A (b) pontban szereplő potenciális energia mátrix esetén a fő gondot az a tény jelenti, hogy egy általános potenciális energia függvény esetén a mátrixelemek számításához $3N - 6$ dimenziós numerikus integrálásokat kell végeznünk, ráadásul a potenciál mátrixa telemátrix lesz. Ehelyett a DEWE algoritmus a diszkrét

változójú reprezentációt (DVR) [35-40] alkalmazza, így a \hat{V} operátor mátrixreprezentációja diagonális, mely diagonális elemek igen hatékony számíthatóak. Érdeemes megemlíteni, hogy a (b) pontban jelzett probléma megoldására a MULTIMODE programban Carter, Bowman és Handy sikerrel alkalmazták az ún. n -módus reprezentációt [34].

4.1.3. A rezgési probléma variációs megoldása

A (40) egyenletben szereplő Eckart–Watson-féle Hamilton-operátor a $J = 0$ (J a forgási kvantumszámot jelöli) esetben a következőképpen írható fel:

$$\hat{H}^{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{P}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + \hat{V}. \quad (49)$$

A (49) Hamilton-operátor effektív rezgési operátornak tekinthető, segítségével az adott molekula $J = 0$ értékhez tartozó tiszta rezgési energiaszintjeit számíthatjuk ki.

Jelen fejezetben felvázolom a Mátyus Edit által Fortran 90 nyelven írt DEWE programot [3], mely a kiindulópontját jelentette a saját munkámnak. Az algoritmus fejlesztése jelen pillanatban is zajlik, az újabb változtatások megtalálhatóak a [4] hivatkozásban. Első lépésként ki kell választanunk egy, a jelen probléma leírására alkalmas bázist. Mivel molekularezgéseket vizsgálunk, célszerű az egydimenziós harmonikus oszcillátor kvantummechanikájából jól ismert Hermite-polinomokat ($H_i(Q)$) alkalmazni. A hatékonyság érdekében a DEWE diszkrét változójú reprezentációt (DVR) használ, mely nagyban leegyszerűsíti a potenciális energia operátor mátrixelemeinek számítását. A DVR rendkívül hasznos spektroszkópiai és molekuladinamikai problémák megoldására, 1965-ös bevezetése [35] óta számosan továbbfejlesztették és általánosították [36-40].

A Hermite-DVR-bázishoz minden egyes rezgési szabadsági fokra ($k = 1, \dots, D$) fel kell építeni a Q_k operátor $N_k \times N_k$ méretű mátrixát (azaz a k -adik szabadsági fokon N_k darab bázisfüggvényt használunk), melyet a

$$\begin{aligned} \langle H_i(Q_k) | Q_k | H_j(Q_k) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} H_i(Q_k) Q_k H_j(Q_k) e^{-Q_k^2} = \\ &= \sqrt{\frac{i}{2}}, \quad \text{ha } j = i + 1 \\ &= \sqrt{\frac{i-1}{2}}, \quad \text{ha } j = i - 1 \end{aligned} \quad (50)$$

$$= 0, \quad \text{egyébként}$$

analitikusan számítható integrálok adnak meg. A k -adik szabadsági fokhoz tartozó q_{k,n_k} kvadratúrapontokat a \mathbf{Q}_k koordinátamátrix sajátértékei adják, míg a Hermite-DVR-bázist az

$$F_{n_k}(Q_k) = \sum_{j=0}^{N_k-1} (\mathbf{T}_k)_{n_k,j} H_j(Q_k) \quad (51)$$

kifejezés definiálja, ahol a \mathbf{T}_k mátrix oszlopait \mathbf{Q}_k sajátvektorai adják. Ezekből a függvényekből a k változós Hermite-DVR direktszorzat bázis a

$$\left\{ \prod_{k=1}^D F_{n_k}(Q_k) \right\}_{n_1=1, n_2=1, \dots, n_D=1}^{N_1, N_2, \dots, N_D} \quad (52)$$

képletnek megfelelően épül fel.

A DVR-bázis eredményeképpen a \mathbf{Q}_k mátrixok diagonálisak. Továbbá megmutatható, hogy a DVR-bázisban diagonális mátrixszal közelíthető az összes olyan operátor mátrixrepresentációja, mely kizárólag a koordinátáktól függ. Ennek megfelelően a potenciál mátrixelemei a

$$\langle F_n | \hat{V}(\mathbf{Q}) | F_m \rangle = V(q_{1,n_1}, q_{2,n_2}, \dots, q_{D,n_D}) \cdot \delta_{n_1,m_1} \delta_{n_2,m_2} \cdots \delta_{n_D,m_D} \quad (53)$$

kifejezéssel adhatóak meg, ahol $F_n = F_{n_1}(Q_1) F_{n_2}(Q_2) \cdots F_{n_D}(Q_D)$, az n és m direktszorzat indexek pedig egyértelműen felépíthetőek az n_1, n_2, \dots, n_D indexek segítségével:

$$n = N_2 \dots N_D (n_1 - 1) + N_3 \dots N_D (n_2 - 1) + \cdots + N_D (n_{D-1} - 1) + n_D. \quad (54)$$

Az m index teljesen analóg módon származtatható az m_i indexek segítségével.

A $\mu_{\alpha\beta}$ operátor mátrixa analóg módon építhető fel:

$$\langle F_n | \mu_{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) | F_m \rangle = \mu_{\alpha\beta}(q_{1,n_1}, q_{2,n_2}, \dots, q_{D,n_D}) \cdot \delta_{n_1,m_1} \delta_{n_2,m_2} \cdots \delta_{n_D,m_D}, \quad (55)$$

ahol $\mu_{\alpha\beta}(q_{1,n_1}, q_{2,n_2}, \dots, q_{D,n_D})$ a (45) egyenlet segítségével számítható. Ennek ismeretében a $-\frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}$ extrapotenciális tag számolása is kivitelezhető.

A $\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{P}_k^2$ tag mátrixa egyszerű analitikus formulák segítségével adható meg, mely képletek megtalálhatóak a szakirodalomban [41].

Ezek után következnek a (49) effektív rezgési operátor utolsó, Coriolis-csatolást leíró tagja, melynek mátrixa a

$$\langle F_n | \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta | F_m \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{p=1}^N (\boldsymbol{\pi}_\alpha)_{np} (\boldsymbol{\mu}_{\alpha\beta})_{pp} (\boldsymbol{\pi}_\beta)_{pm} \quad (56)$$

közelítő képlet segítettével számolható, ahol felhasználtuk, hogy a $\boldsymbol{\mu}_{\alpha\beta}$ mátrix a DVR-bázisban diagonális. Az előző egyenletben $N = N_1 N_2 \cdots N_D$ a direktszorzat bázis méretét jelöli. Az (56) egyenlet bizonyításához be kell szűrni a közelítő egységfelbontást $\mu_{\alpha\beta}$ elé és mögé. A $\hat{\pi}_\alpha$ operátorhoz szükséges Q_k és $\partial/\partial Q_k$ mátrixelemek szintén analitikusan számíthatóak [41].

Ezek után nem maradt más dolgunk, mint a Hamilton-mátrix sajátértékproblémájának megoldása. Ez a hagyományos explicit diagonalizáló algoritmusokkal nem megy, ugyanis ha például tekintünk egy ötatomos nemlineáris molekulát és minden rezgési szabadsági fokra csupán öt bázisfüggvényt helyezünk, a Hamilton-mátrix mérete $5^{3 \cdot 5 - 6} = 1\,953\,125$ -nek adódik. Mivel az explicit algoritmusok módosítják a vizsgált mátrixot, ezt el kell tárolnunk, ami a mátrix méretének növekedtével egyre komolyabb problémát jelent. A másik gondot az explicit algoritmusok köbös skálázódása okozza. Mindkét probléma kiküszöbölhető a Lánczos-algoritmus [42] alkalmazásával, mely csupán azt követeli meg, hogy ismerjük a Hamilton-mátrix egy tetszőleges \mathbf{x} vektorral vett $\mathbf{H}\mathbf{x}$ szorzatát. Mivel a Hamilton-mátrix az alkalmazott bázisban rendkívül ritka (azaz az elemeinek nagy része zérus), a mátrixvektor szorzás igen effektíven végezhető a Hamilton-mátrix szerkezetének ismeretében.

4.2. Elméleti rész

4.2.1. A forgás megvalósítása

Jelen fejezetben összefoglalom, hogy miként tettem alkalmassá a rezgési DEWE programot [3] variációs rezgési-forgási számítások elvégzésére. Elsőként a (40) egyenlet által megadott Eckart–Watson-féle Hamilton-operátort írjuk át az alábbi alakba:

$$\hat{H} = \hat{T}_v + \hat{T}_r + \hat{T}_{rv} + \hat{V}, \quad (57)$$

ahol

$$\hat{T}_v = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{P}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \hat{\pi}_\alpha \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}, \quad (58)$$

$$\hat{T}_r = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} \hat{J}_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha < \beta} \mu_{\alpha\beta} [\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta]_+, \quad (59)$$

ahol

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta]_+ = \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta + \hat{J}_\beta \hat{J}_\alpha$$

és

$$\hat{T}_{rv} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta \hat{J}_\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\alpha \hat{J}_\beta = -\sum_{\alpha \leq \beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{\pi}_\beta \hat{J}_\alpha, \quad (60)$$

ahol felhasználtuk, hogy $\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\beta\alpha}$. Az (58), (59) és (60) egyenletekben \hat{T}_v a rezgési, \hat{T}_r pedig a forgási kinetikus energiát jelöli, míg \hat{T}_{rv} jelenti a rezgés és a forgás kölcsönhatását leíró tagot.

Jól látható, hogy az előző egyenletekben megjelennek a három Euler-szög függvényeként megadható \hat{J}_x , \hat{J}_y , illetve \hat{J}_z eredő impulzusmomentum operátorok, ennek megfelelően ki kell választani egy, a molekulaforgások leírására alkalmas bázist. Erre a célra a szimmetrikus merev pörgettyű kvantummechanikai modelljének megoldásából származó $|JKM\rangle$ sajátfüggvényeket használtam [43]. Adott J forgási kvantumszámhoz $2J+1$ darab $|JKM\rangle$ ortonormált függvény tartozik, ahol K jelöli az impulzusmomentum testcentrál z tengelyre, míg M a tércentrál z tengelyre való vetületét. A $|JKM\rangle$ függvények további tulajdonságairól az érdeklődő olvasó a Függelék megfelelő fejezetében olvashat.

A bázis megválasztása után fel kell írni a \hat{J}_α operátorok mátrixreprezentációját a $|JKM\rangle$ bázisban. A nem zérus mátrixelemek egyszerű analitikus formulákkal adhatóak meg [43]:

$$\begin{aligned} \langle JKM | \hat{J}_x | J(K+1)M \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} \\ \langle JKM | \hat{J}_x | J(K-1)M \rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} \\ \langle JKM | \hat{J}_y | J(K+1)M \rangle &= -\frac{i}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} \\ \langle JKM | \hat{J}_y | J(K-1)M \rangle &= \frac{i}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} \\ \langle JKM | \hat{J}_z | JKM \rangle &= K, \end{aligned} \quad (61)$$

ahol i a képzetes egységet jelöli. A (61) egyenletben megadott képletek a testcentrál rendszerben érvényesek, levezetésükről bővebben a Függelékben olvashatunk.

Az (58), (59) és (60) egyenletekben \hat{J}_α mellett megjelennek a \hat{J}_α^2 és a $[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta]_+$ operátorok is, melyek mátrixreprezentációját a DEWE programban a

$$\langle JKM | \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta | JK'M \rangle = \sum_{K''=-J}^J \langle JKM | \hat{J}_\alpha | JK''M \rangle \langle JK''M | \hat{J}_\beta | JK'M \rangle \quad (62)$$

mátrixszorzási összefüggés segítségével építem fel. Fontos hangsúlyozni, hogy a (62) egyenlet egzaktul előállítja a kívánt mátrixokat. A (62) összefüggés bizonyításához be kell szűrni az egységfelbontást a \hat{J}_α és \hat{J}_β operátorok közé.

A $|JKM\rangle$ bázisfüggvények helyett célszerű az alábbi, némileg komplikáltabb bázist használni:

1. $\frac{1}{\sqrt{2}}(|JKM\rangle + |J - KM\rangle)$, ahol K páros
2. $\frac{1}{\sqrt{2}}(|JKM\rangle - |J - KM\rangle)$, ahol K páratlan
3. $\frac{i}{\sqrt{2}}(|JKM\rangle - |J - KM\rangle)$, ahol K páros
4. $\frac{i}{\sqrt{2}}(|JKM\rangle + |J - KM\rangle)$, ahol K páratlan.

(63)

A (63) egyenletek által definiált ortonormált, ún. Wang-függvényeket [43] két okból alkalmaztam: (a) segítségükkel kiküszöbölhetőek a komplex mátrixelemek a rezgési-forgási Hamilton-mátrixból; (b) a Wang-függvények alkalmazása közelebb visz a szimmetriaadaptált rezgési-forgási számításokhoz. A fent megadott függvények a D_2 forgáscsoport irreducibilis ábrázolásai szerint transzformálódnak.

A forgási bázisfüggvények ismeretében felépíthető a rezgési-forgási számításokra használt bázis, mely az előbb bevezetett Wang-függvények és a rezgési programban alkalmazott (52) bázisfüggvények direktszorzataként áll elő. Így végül egy $N \cdot (2J + 1)$ dimenziós rezgési-forgási bázishoz jutunk, ahol N a rezgési bázis méretét adja meg. Ezáltal a rezgési-forgási Hamilton-mátrix a

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_v + \mathbf{T}_r + \mathbf{T}_{rv} + \mathbf{V} \quad (64)$$

képlettel adható meg. A \mathbf{T} kinetikus energia mátrix kifejezéséhez a

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_v &= \mathbf{E}_{2J+1} \otimes \left(\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \mathbf{P}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \boldsymbol{\pi}_\alpha \boldsymbol{\mu}_{\alpha\beta} \boldsymbol{\pi}_\beta - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \boldsymbol{\mu}_{\alpha\alpha} \right) \\ \mathbf{T}_r &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mathbf{J}_\alpha^2 \otimes \boldsymbol{\mu}_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha < \beta} [\mathbf{J}_\alpha, \mathbf{J}_\beta]_+ \otimes \boldsymbol{\mu}_{\alpha\beta} \\ \mathbf{T}_{rv} &= - \sum_{\alpha \leq \beta} \mathbf{J}_\alpha \otimes (\boldsymbol{\mu}_{\alpha\beta} \boldsymbol{\pi}_\beta) \end{aligned} \quad (65)$$

képletekre van szükség, ahol \mathbf{E}_{2J+1} a $2J + 1$ dimenziós egységmátrixot jelöli, a \otimes jel pedig mátrixok direktszorzatára vonatkozik. A \mathbf{V} potenciális energia mátrix a diszkrét változójú

reprezentáció alkalmazásának megfelelően diagonális. Mivel a potenciális energia függvény nem függ az Euler-szögektől, a potenciál mátrixelemek a

$$(\mathbf{V})_{N \cdot (K+J)+n, N \cdot (K'+J)+m} = V(q_{1,n_1}, q_{2,n_2}, \dots, q_{D,n_D}) \cdot \delta_{n_1, m_1} \delta_{n_2, m_2} \cdots \delta_{n_D, m_D} \delta_{K, K'} \quad (66)$$

egyenlettel fejezhető ki, ahol a q_{i, n_i} -k az i -edik rezgési szabadsági fokhoz tartozó kvadráturapontok és N a rezgési bázis mérete. Az n és m indexek egyértelműen megadhatók az n_i és m_i indexek segítségével ((54) egyenlet).

Mivel a π_α mátrixok jelen esetben tisztán képzetesek (ez a $\hat{\pi}_\alpha$ operátor és a rezgési bázis definíciója miatt van így), célszerű tiszta képzetes \mathbf{J}_α mátrixokat konstruálni. Ezáltal a \mathbf{J}_α^2 , $[\mathbf{J}_\alpha, \mathbf{J}_\beta]_+$ és $\mathbf{J}_\alpha \otimes (\boldsymbol{\mu}_{\alpha\beta} \boldsymbol{\pi}_\beta)$ mátrixok mindegyike valós lesz, azaz a rezgési-forgási Hamilton-mátrix is kizárólag valós mátrixelemekkel rendelkezik. Természetesen ez azzal jár, hogy a rezgési-forgási hullámfüggvényekben jelennek meg komplex számok a (63) bázis definíciójának megfelelően.

A \mathbf{J}_x mátrix tisztán képzetes volta belátható a (61) és a (63) egyenletek segítségével. Azt kell megmutatnunk, hogy lévén \hat{J}_x mátrixa valós a $|JKM\rangle$ bázisban, a \hat{J}_x operátornak eltűnnek a mátrixelemei az 1.-2. és 3.-4. alterekhez tartozó (63) bázisfüggvények között. Így a fennmaradó mátrixelemek mindegyike tisztán képzetes lesz, ugyanis a bra vagy ket függvények egyike az összes esetben tartalmazza az i képzetes egységet. Az 1.-2. esethez tartozó mátrixelemek zérus volta az alábbiak szerint bizonyítható:

$$\begin{aligned} & [\langle JKM| + \langle J - KM|] \hat{J}_x [|J(K+1)M\rangle - |J(-K-1)M\rangle] = \\ & = \langle JKM| \hat{J}_x |J(K+1)M\rangle - \langle JKM| \hat{J}_x |J(-K-1)M\rangle + \\ & + \langle J - KM| \hat{J}_x |J(K+1)M\rangle - \langle J - KM| \hat{J}_x |J(-K-1)M\rangle = \quad (67) \\ & = \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} - \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1)} \delta_{K0} + \\ & + \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1)} \delta_{K0} - \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - (-K)(-K-1)} = 0 \end{aligned}$$

és

$$\begin{aligned} & [\langle JKM| + \langle J - KM|] \hat{J}_x [|J(K-1)M\rangle - |J(-K+1)M\rangle] = \\ & = \langle JKM| \hat{J}_x |J(K-1)M\rangle - \langle JKM| \hat{J}_x |J(-K+1)M\rangle + \\ & + \langle J - KM| \hat{J}_x |J(K-1)M\rangle - \langle J - KM| \hat{J}_x |J(-K+1)M\rangle = \quad (68) \\ & = \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} - \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1)} \delta_{K0} + \end{aligned}$$

$$+\frac{1}{2}\sqrt{J(J+1)}\delta_{K0}-\frac{1}{2}\sqrt{J(J+1)-(-K)(-K+1)}=0,$$

ahol K páros. A 3.-4. eset teljesen hasonlóan vizsgálható, a bizonyításhoz ellentettjére kell változtatnunk néhány előjelet.

Ezzel analóg módon a \hat{J}_y operátornak, melynek mátrixa a $|JKM\rangle$ bázisban tisztán képzetes, nem lehetnek mátrixelemei az 1.-3., 1.-4., 2.-3. és 2.-4. alterekhez tartozó (63) bázisfüggvények között, ugyanis ezáltal kapunk tisztán képzetes \mathbf{J}_y mátrixot. A \hat{J}_z operátor mátrixa diagonális és valós a $|JKM\rangle$ bázisban, így ebben az esetben szintén zérus mátrixelemeket kapunk az 1.-2. és 3.-4. alterekhez tartozó (63) bázisfüggvények között. A bizonyításokat nem közlöm, ezek a \hat{J}_x eset ismeretében könnyen elvégezhetőek.

A fenti bizonyításhoz hasonló módon kifejezhetjük a \hat{J}_x , \hat{J}_y és \hat{J}_z mátrixelemeket a (63) Wang-bázisban. A képleteket jelen dolgozatban terjedelmi okok miatt nem közlöm. Az Eckart–Watson-féle Hamilton-operátorhoz szükséges \hat{J}_α , \hat{J}_α^2 és $[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta]_+$ mátrixokat egy Fortran 90 nyelven írt szubrutin segítségével számítottam ki, mely szubrutint sikeresen hozzáillesztettem a rezgési DEWE programhoz. Amint már a rezgési programot bemutató fejezetben említettem, a DEWE a Lánczos-algoritmust [42] alkalmazza a Hamilton-mátrix diagonalizálására, mely csupán azt követeli meg, hogy ismerjük a Hamilton-mátrix egy tetszőleges \mathbf{x} vektorral vett $\mathbf{H}\mathbf{x}$ szorzatát. Ennek megfelelően a rezgési-forgási Hamilton-mátrix számításához szükséges (65) és (66) egyenleteket felhasználva írtam egy effektív mátrix-vektor szorzó szubrutint, mely nem igényli a Hamilton-mátrix tárolását.

4.3. Eredmények

Jelen fejezetben bemutatom a rezgési-forgási DEWE program néhány alkalmazását, ennek megfelelően ismertetem a H_2^{16}O -ra és az ötatomos ketén molekulára (CH_2CCO) végzett számításaim eredményeit.

4.3.1. A H_2^{16}O rezgési-forgási energiaszintjei és rezgési-forgási állapotokra átlagolt O-H kötéhosszai

Első alkalmazásként a víz H_2^{16}O izotopológiájára végeztem variációs rezgési-forgási számításokat. Azért esett a választásom a H_2^{16}O -ra, mert egyrészt háromatomos molekulaként viszonylag olcsón végezhettem tesztszámításokat, másrészt rendelkezésemre álltak más programokkal számított eredmények [33, 44, 45, 46], melyekkel összehasonlíthattam az általam számított rezgési-forgási energiaszinteket és átlagolt O-H kötéhosszakokat.

A számításokhoz a H_2^{16}O alap elektronállapotához tartozó CVRQD potenciált [32, 33] használtam, a kapott rezgési-forgási energiaszinteket az V. táblázatban adom meg. A számítások során a H_2^{16}O mindhárom rezgési szabadsági fokára 15 bázisfüggvényt helyeztem, így adott J forgási kvantumszámnál a bázis mérete $(2J + 1) \cdot 3375$. Megjegyzem, hogy a rezgési-forgási DEWE programmal igen magas J -re ($J > 10$) is végeztem számításokat, azonban itt terjedelmi okok miatt csak a $J = 0 - 3$ intervallumba tartozó eredményeket közlöm. A V. táblázat alapján jól látható, hogy sikeresen reprodukáltam az irodalomban fellelhető rezgési-forgási energiaszinteket.

V. táblázat A H_2^{16}O rezgési-forgási energiaszintjei.

$J = 0$		$J = 1$		$J = 2$		$J = 3$	
DEWE	DOPI ^a	DEWE	DOPI ^a	DEWE	DOPI ^a	DEWE	DOPI ^a
4638.31	4638.31	4662.10	4662.10	4708.40	4708.40	4775.07	4775.07
6233.38	6233.38	4675.44	4675.44	4717.80	4717.80	4780.59	4780.59
7790.50	7790.50	4680.68	4680.68	4733.48	4733.48	4811.68	4811.68
8295.35	8295.35	6257.19	6257.19	4773.21	4773.21	4844.61	4844.61
8394.03	8394.03	6273.60	6273.60	4774.47	4774.47	4850.47	4850.47
9305.88	9305.87	6279.14	6279.14	6303.60	6303.60	4923.53	4923.53
9873.80	9873.80	7814.31	7814.31	6315.70	6315.70	4923.73	4923.73
9969.82	9969.82	7834.96	7834.97	6332.29	6332.29	6370.54	6370.54
10773.41	10773.38	7840.79	7840.79	6380.94	6380.94	6378.12	6378.12
11414.27	11414.27	8318.75	8318.76	6382.12	6382.12	6411.05	6411.05
11510.45	11510.45	8331.59	8331.60	7860.83	7860.84	6452.43	6452.43
11839.50	11839.50	8336.79	8336.79	7876.79	7876.79	6457.98	6457.98
11887.52	11887.53	8417.60	8417.60	7894.22	7894.22	6546.09	6546.09

^a A DOPI eredmények megtalálhatóak a [33, 46] hivatkozásokban.

Mivel az energiaszintek egyezése még nem jelenti a bővített DEWE program hibátlan működését, szükségesnek láttam az általam számított rezgési-forgási hullámfüggvények tesztjét is. Elsőként ellenőriztem a kapott sajátvektorok ortonormáltságát, majd pedig kiszámoltam az egyes rezgési-forgási állapotokhoz tartozó O-H kötэшossz várható értékeket.

A számítások során az előbbi $(2J + 1) \cdot 3375$ méretű bázist alkalmaztam. Eredményeimet a VI. táblázatban hasonlítom össze az irodalomban találtakkal [45]. Látható, hogy a rezgési-forgási energiaszintek mellett az átlagolt O-H kötэшosszakat is sikeresen reprodukálja a DEWE program, azaz a bővített DEWE program alkalmazható mind rezgési-forgási energiaszintek, mind hullámfüggvények számítására.

VI. táblázat A H_2^{16}O rezgési-forgási állapotokra átlagolt O-H kötэшosszai. A megadott értékek a rezgési alapállapothoz tartoznak.

J	E / cm^{-1}	$\langle R_{\text{O-H}} \rangle^a / \text{Å}$	$\langle R_{\text{O-H}} \rangle^b / \text{Å}$
0	4638.3	0.97565	0.97565
1	4662.1	0.97571	0.97571
1	4675.4	0.97579	0.97579
1	4680.7	0.97579	0.97579
2	4708.4	0.97581	0.97581
2	4717.8	0.97589	0.97589
2	4733.5	0.97590	0.97590
2	4773.2	0.97616	0.97616
2	4774.5	0.97615	0.97615
3	4775.1	0.97599	0.97599
3	4780.6	0.97605	0.97605
3	4811.7	0.97607	0.97607
3	4844.6	0.97631	0.97631
3	4850.5	0.97629	0.97629
3	4923.5	0.97673	0.97673
3	4923.7	0.97673	0.97673

^a Czakó Gábor és munkatársai által számított eredmények [45].

^b A rezgési-forgási DEWE program segítségével számított saját eredmények.

4.3.2. A ketén rezgési-forgási spektroszkópiája

A megbízhatóan működő DEWE program segítségével az ötatomos ketén molekula rezgési-forgási spektroszkópiáját vizsgáltam. Ekkora molekulára még elég kevesen végeztek vari-

ációs rezgési-forgási számításokat, példának okáért megemlítem a CH_4 molekulát [47]. A [47] cikkben közölt eredményeket sikeresen reprodukáltam.

Jelen dolgozatban csak a rezgési alapállapothoz tartozó forgási energiaszinteket mutatom be, a számításokat a [48] hivatkozásban közölt negyedrendű anharmonikus erőterrel végeztem. A számításokhoz a $4^5 \cdot 3^4 \cdot (2J + 1) = 82944 \cdot (2J + 1)$ méretű, meglehetősen kompakt bázist alkalmaztam. Ez azért tehető meg, mert a rezgési alapállapothoz tartozó forgási energiaszintekben a rezgési szintek hibája igen kis mértékben jelentkezik. A variációs számított energiaszinteket a MARVEL program [49, 50] segítségével kapott kísérleti energiaszintekkel vettem össze. A MARVEL az asszignált kísérleti átmenetekből kiszámítja az adott molekula azon energiaszintjeit, melyek részt vesznek az adatbázisban szereplő mért átmenetekben. Az általam számolt variációs és a MARVEL energiaszinteket a VII. táblázatban hasonlítom össze. A VII. táblázat szerint egy esetben (441) a MARVEL nem adott meg kísérletinek nevezhető energiaszintet.

Az eredményeket megvizsgálva látható, hogy a variációs számítással és a MARVEL segítségével kapott szintek eltérése szisztematikusan változik a J , K_a és K_c kvantumszámok függvényében. Máshogyan fogalmazva a DEWE-val számolt energiaszintek hibája szisztematikusan, mely felismerés lehetőséget ad arra, hogy a variációs energiaszinteket korrigáljuk. Ezáltal kísérleti pontosságot megközelítő szinteket számíthatunk és korrigálhatjuk az alkalmazott negyedrendű erőter által okozott hibát.

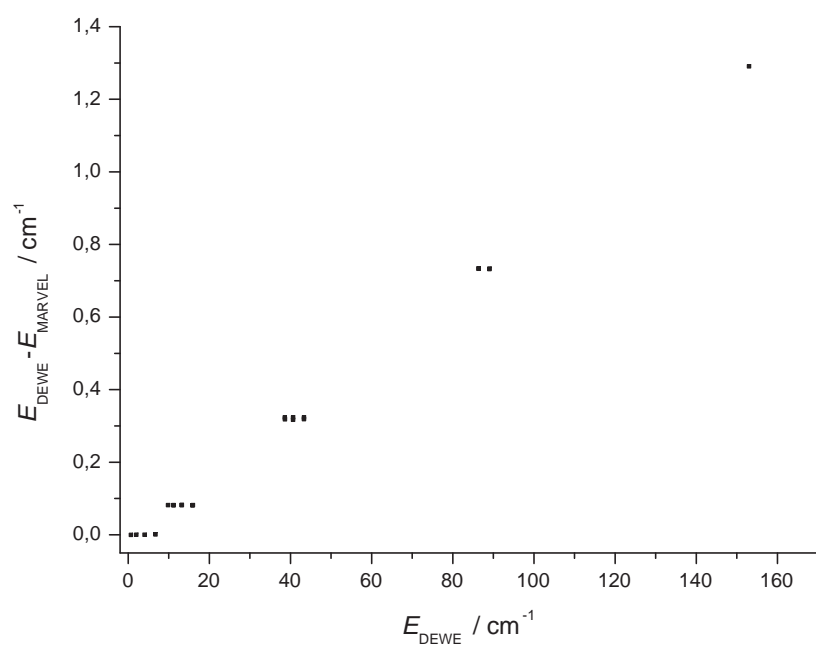
A konkrét numerikus eredmények szerint a VII. táblázat hatodik oszlopában megadott eltérések jó közelítéssel függetlennek tekinthetők a J és K_c kvantumszámoktól. A variációs és a kísérleti energiaszintek eltérését a variációs energiaszintek függvényében a 6. ábrán adom meg. A 6. ábrán az ötféle K_a értéknek megfelelő energiaszinteket láthatjuk az öt elkülönülő csoportban. Az ábra alapján látható, hogy a megadott eltérések jó közelítéssel lineárisan függenek a K_a kvantumszámtól. A magasabb J értékekhez és más rezgési állapotokhoz tartozó energiaszintek vizsgálata folyamatban van, reményeim szerint ott is sikerül az előbbiekhöz hasonló tendenciákat megfigyelni.

VII. táblázat A ketén rezgési alapállapotához tartozó forgási energiaszintek.

J	K_a	K_c	$E_{\text{DEWE}}^a / \text{cm}^{-1}$	$E_{\text{MARVEL}}^b / \text{cm}^{-1}$	$E_{\text{DEWE}} - E_{\text{MARVEL}} / \text{cm}^{-1}$
1	0	1	0.6739	0.6741	-0.0002
1	1	1	9.8216	9.7398	0.0818
1	1	0	9.8341	9.7525	0.0816
2	0	2	2.0221	2.0222	-0.0001
2	1	2	11.1568	11.0753	0.0815
2	1	1	11.1943	11.1129	0.0814
2	2	1	38.6273	38.3041	0.3232
2	2	0	38.6277	38.3098	0.3179
3	0	3	4.0437	4.0438	-0.0001
3	1	3	13.1604	13.0785	0.0819
3	1	2	13.2354	13.1539	0.0815
3	2	2	40.6486	40.3256	0.3230
3	2	1	40.6489	40.3322	0.3167
3	3	1	86.3695	85.6356	0.7339
3	3	0	86.3695	85.6366	0.7328
4	0	4	6.7399	6.7392	0.0007
4	1	4	15.8307	15.7498	0.0809
4	1	3	15.9558	15.8742	0.0816
4	2	3	43.3445	43.0214	0.3231
4	2	2	43.3451	43.0264	0.3187
4	3	2	89.0638	88.3306	0.7332
4	3	1	89.0638	88.3317	0.7321
4	4	1	153.0055		
4	4	0	153.0061	151.7155	1.2906

^a A ketén DEWE programmal számított energiaszintjei, melyeket a zérus ponti rezgési energiához képest adok meg.

^b A ketén MARVEL programmal számított kísérleti energiaszintjei.



6. ábra. A kétén molekula variációs és kísérleti rezgési-forgási energiaszintjeinek eltérése a variációs energiaszintek függvényében

5. Összefoglalás

Dolgozatom első részében a H_2^+ , D_2^+ és HD^+ példáján mutattam be az adiabatikus Jacobi-korrekcíót (AJC) és annak felhasználását az említett specieszek teljes rezgési színeképének számítására. Az AJC módszer lehetővé teszi a mag-mag távolság (r_{12}) rögzítését, még hozzá anélkül, hogy az atommagok tömegeit végtelennek tekintenénk. Adott mag-mag távolságnál az AJC-t a véges és végtelen magtömegekkel számított elektronenergiák különbsége adja. Munkám során levezettem a véges magtömegű elektronszerkezet számításokhoz szükséges redukált dimenziójú Hamilton-operátort, a levezetés során részecske-részecske távolság koordinátákat alkalmaztam. Ezután definiáltam egy exponenciális alakú nemortogonális bázist. A Hamilton-operátor és a bázis ismeretében írtam egy MATHEMATICA nyelvű programot, mellyel kiszámítottam a fent említett izotopológok magtömegektől függő adiabatikus potenciáljait a mag-mag távolság függvényében. A potenciálok nagy pontosságú illesztését Morse-szerű modellfüggvényekkel végeztem. A potenciálok illesztése után kiszámítottam a H_2^+ izotopológok egyensúlyi mag-mag távolságait, disszociációs energiáit, proton-elektron és deutron-elektron távolság várható értékeit és rezgési energiaszintjeit. Eredményeimet összevetettem mind a nemadiabatikus, mind a DBOC segítségével végzett adiabatikus számításokkal. Külön figyelmet fordítottam az AJC modell disszociációs sajátosságaira.

Megállapítottam, hogy az AJC értéke az $r_{12} \rightarrow 0$ határeset kivételével kisebb a DBOC értékénél. Az AJC/DBOC arány függ a mag-mag távolságtól. Az $r_{12} \rightarrow 0$ határesetben az AJC megadja a képződő atom egzakt nemadiabatikus korrekcióját, míg a DBOC kissé eltér az egzakt nemadiabatikus értéktől. Az $r_{12} \rightarrow +\infty$ határesetben az AJC egyik esetben sem adja meg a disszociáció során képződő atom egzakt nemadiabatikus korrekcióját, míg a DBOC közel az egzakt értékeket adja a homonukleáris esetekben. A HD^+ -nál más a helyzet, itt a DBOC helytelenül a H_2^+ -hoz és a D_2^+ -hoz tartozó disszociációs limit átlagát adja. A Born–Oppenheimer-közelítés nem képes különbséget tenni a HD^+ disszociációjának két lehetséges kimenete között ($D+H^+$, vagy $H+D^+$), az AJC azonban képes az előbb említett aszimmetria leírására. Ezt mind az elektronikus hullámfüggvények, mind a proton-elektron és deutron-elektron távolság várható értékek alátámasztják. Ha a rezgési energiaszinteket vizsgáljuk, a homonukleáris izotopológoknál igen jól egyeznek a BO és a nemadiabatikus eredmények. A DBOC alkalmazása szinte mindenhol csökkenti a BO rezgési szintek hibáját. Az AJC esetén nagyobb a rezgési szintek hibája, mint a DBOC-nál. A HD^+ esetében

a két legalsó, azonos diszociációs limittel rendelkező elektronállapot kölcsönhat, ezért a legutolsó néhány rezgési szintnél látványosan elromlik a BO közelítés. Az említett szinteknél a DBOC a BO közelítésnél is rosszabb eredményeket ad, az AJC azonban közelebb viszi a BO szinteket a nemadiabatikus eredményekhez. További céljaim közt szerepel a H_2 molekula és a H_3^+ molekulaion hasonló módon történő vizsgálata.

A dolgozat második részében bemutattam az általam kibővített DEWE programot, mely így általánosan alkalmazható molekulák rezgési-forgási energiaszintjeinek variációs alapú számítására. A DEWE program az Eckart–Watson-féle Hamilton-operátort használja a magmozgások leírására. A kiindulásként szolgáló rezgési kód a Hermite-DVR bázist alkalmazza. A rezgési programhoz sikeresen hozzáillesztettem az általam Fortran 90 nyelven írt forgási szubrutint, így a rezgési programot alkalmassá tettem variációs rezgési-forgási számítások elvégzésére. A Hamilton-mátrix diagonalizálására a Lánczos-algoritmust használtam, melyhez egy effektív mátrix-vektor szorzó szubrutint írtam.

Jelen dolgozatban bemutattam a vízre és a keténre készült számításaimat. A víz esetében a számított rezgési-forgási energiaszinteket és az egyes szintekre átlagolt r_{OH} kötéshosszakat összevettem az irodalomban talált értékekkel. Saját eredményeim kiváló egyezést mutattak a más programokkal számolt értékekkel. Emellett kiszámítottam az ötatomos ketén molekula rezgési alapállapotához tartozó forgási energiaszinteket. A variációs eredményeket összevettem a MARVEL program segítségével számolt kísérleti energiaszintekkel. A vizsgált energiaszintekre megállapítottam, hogy a variációs számítás hibája szisztematikus. Ez a felismerés lehetőséget ad a variációsan számított energiaszintek empirikus korrekciójára. További céljaim közt szerepel a rezgési-forgási intenzitások számítása, a molekulaszimmetria figyelembe vétele DVR bázisban és a jelenleg rezgési számításokra alkalmas GENIUSH program molekulaforgásokkal való kibővítése.

6. Summary

In the first part of my thesis the adiabatic Jacobi correction (AJC) for the H_2^+ , D_2^+ and HD^+ isotopologues has been outlined. The AJC method enables the separation of the internuclear distance (r_{12}) without assuming infinite nuclear masses. The AJCs are defined as the difference between electronic energies obtained from calculations using proper finite and infinite nuclear masses. I have expressed the reduced dimensional Hamiltonian necessary for the clamped nuclei calculations utilizing proper finite masses in interparticle coordinates. A nonorthogonal basis of specially designed exponential functions was applied to perform clamped nuclei calculations by means of a MATHEMATICA program. This approach results in mass-dependent adiabatic potential energy curves as a function of the internuclear separation. After the fitting of the potentials using modified Morse-functions the equilibrium internuclear distances, dissociation energies, the expectation values of proton-electron and deuteron-electron distances and vibrational levels were computed. The AJC results were compared to their nonadiabatic or DBOC counterparts.

I demonstrated that, except for the united atom limit, the AJCs are smaller than the corresponding DBOC values. The AJC/DBOC ratio depends on the internuclear distance. Considering the united atom limit the AJC gives the exact nonadiabatic correction of the atom, while the DBOC slightly deviates from the exact value. In the case of dissociation the AJC does not result in the exact dissociation limit for the H_2^+ isotopologues, while the DBOC gives almost the exact dissociation limits in the homonuclear cases. For HD^+ , the DBOC fails to characterize the dissociation as one gets the average value of the H_2^+ and D_2^+ asymptotic DBOC values at large internuclear separations. The Born–Oppenheimer approximation fails in distinguishing the two possible dissociation outcomes of HD^+ ($\text{D}+\text{H}^+$ or $\text{H}+\text{D}^+$), while the AJC is capable of handling the aforementioned asymmetry. This fact was demonstrated by computing either the electronic wavefunctions or the expectation values of the proton-electron and deuteron-electron distances. When analyzing the vibrational energy levels one can see that the BO approximation works well for the homonuclear isotopologues. The DBOC approximation helps in lowering the errors of the vibrational states almost everywhere. The DBOC method outperforms the AJC approximation in the homonuclear cases. In the case of the HD^+ the BO approximation fails for the highest vibrational levels due to the coupling of the lowest two electronic states. The DBOC approximation results in larger errors for the highest vibrational states than the BO approach, while the AJC method reduces the deviation between the BO and nonadiabatic vibrational

energies. Later on I would like to test the performance of the AJC method on the H_2 and H_3^+ molecules, which are 4- and 5-body systems, respectively.

In the second part the new and general DEWE algorithm was proposed to calculate the rovibrational states of molecules by means of the variational principle. As the original code was able to carry out only pure vibrational calculations, I extended the original program so that it can now handle rotations, as well. The DEWE name refers to the use of the Eckart–Watson Hamiltonian and the Hermite-DVR basis for the vibrational degrees of freedom. I have implemented and successfully linked a Fortran 90 subroutine to the original DEWE code in order to facilitate rovibrational calculations. As DEWE employs the Lanczos algorithm for the eigenproblem of the Hamiltonian, I developed an efficient subroutine for the evaluation of matrix-vector products.

I showed results of my calculations for the water and ketene molecules in the second part of my thesis. In the case of the water molecule the rovibrational energy levels and rovibrationally averaged r_{OH} bond lengths were calculated and compared to previous, independently computed values. My results show perfect agreement with other, independent values. As a second application rovibrational energy levels of the ketene molecule were computed and compared to experimental levels given by the MARVEL procedure. Examination of the differences between the variationally computed and the experimental levels suggests that the error of the variational calculations is systematic. Thus, the accuracy of variationally computed rovibrational levels can be improved empirically by at least an order of magnitude. My research goals can be summarized as follows: (a) calculation of rovibrational intensities and thus spectra of molecules; (b) implementation of symmetry in variational rovibrational calculations using DVR; (c) extending the vibrational GENIUSH code to be able to compute rovibrational energy levels and wavefunctions.

A. Függelék

A.1. AJC mátrixelemek

Tetszőleges \hat{O} operátor mátrixrepresentációját a (18) bázisban az

$$\int_0^{+\infty} dr_{13} \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} dr_{23} r_{13} r_{23} \phi_{ij}(r_{13}, r_{23}) \hat{O} \phi_{kl}(r_{13}, r_{23}) \quad (69)$$

integrál segítségével számíthatjuk ki, ahol r_{12} rögzített paraméter. Jelen fejezetben felsorolom a számítások során felhasznált analitikus képleteket. A következő egyenletekben i, j, k és l indexeli a (18) bázisfüggvényeket. Fontos megjegyezni, hogy a levezetések során külön kell kezelni a $\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l = 0$ speciális esetet, ugyanis ekkor az egyes mátrixelemekben megjelenő $\frac{1}{\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l}$ tényező szinguláris. Ennek megfelelően minden egyes operátornál közlöm a $\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l = 0$ esethez tartozó képletet is.

1. Átfedés, azaz \hat{O} megegyezik az egységoperátorral.

- $\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l = 0$

$$(\mathbf{S})_{ij,kl} = \frac{e^{-r_{12}\alpha(\beta^j+\beta^l)} r_{12} (r_{12}\alpha(\beta^j+\beta^l) (r_{12}\alpha(\beta^j+\beta^l) + 3) + 3)}{6\alpha^3 (\beta^j + \beta^l)^3}$$

- $\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l \neq 0$

$$(\mathbf{S})_{ij,kl} = \frac{4e^{-r_{12}\alpha(\beta^i+\beta^j+\beta^k+\beta^l)}}{\alpha^4 (\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l)^3 (\beta^i + \beta^j + \beta^k + \beta^l)^3} (e^{r_{12}\alpha(\beta^i+\beta^k)} (\beta^i + \beta^k) (r_{12}\alpha(\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l) (\beta^i + \beta^j + \beta^k + \beta^l) - 4(\beta^j + \beta^l)) - e^{r_{12}\alpha(\beta^j+\beta^l)} (\beta^j + \beta^l) (-4\beta^i - r_{12}\alpha\beta^{2i} + r_{12}\alpha\beta^{2j} - 4\beta^k - r_{12}\alpha\beta^{2k} - 2r_{12}\alpha\beta^{i+k} + r_{12}\alpha\beta^{2l} + 2r_{12}\alpha\beta^{j+l}))$$

2. $\hat{O} = \frac{1}{r_{13}}$

- $\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l = 0$

$$(\mathbf{O})_{ij,kl} = \frac{e^{-r_{12}\alpha(\beta^j+\beta^l)} r_{12} (r_{12}\alpha(\beta^j+\beta^l) + 1)}{2\alpha^2 (\beta^j + \beta^l)^2}$$

- $\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l \neq 0$

$$(\mathbf{O})_{ij,kl} = \frac{2e^{-r_{12}\alpha(\beta^i+\beta^j+\beta^k+\beta^l)}}{\alpha^3 (\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l)^2 (\beta^i + \beta^j + \beta^k + \beta^l)^2}$$

$$(2e^{r_{12}\alpha(\beta^j+\beta^l)} (\beta^j + \beta^l) + e^{r_{12}\alpha(\beta^i+\beta^k)} (r_{12}\alpha (\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l) (\beta^i + \beta^j + \beta^k + \beta^l) - 2 (\beta^j + \beta^l)))$$

3. $\hat{O} = \frac{1}{r_{23}}$

- $\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l = 0$

$$(\mathbf{O})_{ij,kl} = \frac{e^{-r_{12}\alpha(\beta^j+\beta^l)} r_{12} (r_{12}\alpha (\beta^j + \beta^l) + 1)}{2\alpha^2 (\beta^j + \beta^l)^2}$$

- $\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l \neq 0$

$$(\mathbf{O})_{ij,kl} = \frac{e^{-r_{12}\alpha(\beta^i+\beta^j+\beta^k+\beta^l)}}{\alpha^3 (\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l)^2 (\beta^i + \beta^j + \beta^k + \beta^l)^2}$$

$$(4e^{r_{12}\alpha(\beta^i+\beta^k)} (\beta^i + \beta^k) - 2e^{r_{12}\alpha(\beta^j+\beta^l)} (2\beta^i + r_{12}\alpha\beta^{2i} - r_{12}\alpha\beta^{2j} + 2\beta^k + r_{12}\alpha\beta^{2k} + 2r_{12}\alpha\beta^{i+k} - r_{12}\alpha\beta^{2l} - 2r_{12}\alpha\beta^{j+l}))$$

4. $\hat{O} = \frac{r_{13}^2+r_{23}^2-r_{12}^2}{2r_{13}r_{23}} \frac{\partial^2}{\partial r_{13}\partial r_{23}}$

- $\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l = 0$

$$(\mathbf{O})_{ij,kl} = -\frac{e^{-r_{12}\alpha(\beta^j+\beta^l)} r_{12} \beta^{-i+j+2l} (r_{12}\alpha (\beta^j + \beta^l) (r_{12}\alpha (\beta^j + \beta^l) - 3) - 3)}{3\alpha (\beta^j + \beta^l)^3}$$

- $\beta^i - \beta^j + \beta^k - \beta^l \neq 0$

$$(\mathbf{O})_{ij,kl} = \frac{8e^{-r_{12}\alpha(\beta^i+\beta^j+\beta^k+\beta^l)} \beta^{k+l}}{\alpha^2 (-\beta^i + \beta^j - \beta^k + \beta^l)^3 (\beta^i + \beta^j + \beta^k + \beta^l)^3}$$

$$(e^{r_{12}\alpha(\beta^j+\beta^l)} (2\beta^{2i} + r_{12}\alpha\beta^{3i} + 2\beta^{2j} - r_{12}\alpha\beta^{i+2j} + 2\beta^{2k} + r_{12}\alpha\beta^{3k} + 4\beta^{i+k} + 3r_{12}\alpha\beta^{2i+k} - r_{12}\alpha\beta^{2j+k} + 3r_{12}\alpha\beta^{i+2k} + (2 - r_{12}\alpha (\beta^i + \beta^k)) \beta^{2l} - 2 (r_{12}\alpha (\beta^i + \beta^k) - 2) \beta^{j+l}) + e^{r_{12}\alpha(\beta^i+\beta^k)} (-2\beta^{2i} - 2\beta^{2j} - r_{12}\alpha\beta^{3j} + r_{12}\alpha\beta^{2i+j} - 2\beta^{2k} - 4\beta^{i+k} + 2r_{12}\alpha\beta^{i+j+k} + r_{12}\alpha\beta^{j+2k} + (r_{12}\alpha (\beta^{2i} - 3\beta^{2j} + \beta^{2k} + 2\beta^{i+k}) - 4\beta^j) \beta^l - (3r_{12}\alpha\beta^j + 2) \beta^{2l} - r_{12}\alpha\beta^{3l}))$$

A $\frac{\partial^2}{\partial r_{13}^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial r_{23}^2}$, $\frac{1}{r_{13}} \frac{\partial}{\partial r_{13}}$ és $\frac{1}{r_{23}} \frac{\partial}{\partial r_{23}}$ operátorok mátrixelemeit nem közlöm, mert ezek egyszerűen kifejezhetők az előbbi képletek segítségével. Az első két operátor mátrixelemeihez az $(\mathbf{S})_{ij,kl}$ képleteket kell használni, míg a harmadik és a negyedik operátor mátrixelemei visszavezethetők az $\frac{1}{r_{13}}$ és $\frac{1}{r_{23}}$ operátorokéra. A potenciálhoz szükséges $\frac{1}{r_{12}}$ mátrixelemek szintén az $(\mathbf{S})_{ij,kl}$ kifejezések segítségével adhatóak meg.

A.2. Az impulzusmomentum algebra elemei

Mivel az impulzusmomentum algebra központi szereppel bír a molekulaforgások vizsgálatában, jelen fejezetben összefoglalom a molekulaforgások leírásához szükséges elméleti hátteret. Az itt nem tárgyalt összefüggések megtalálhatóak a szakirodalomban [43,51-55].

Tárgyalásunk kiindulópontja a \hat{J} impulzusmomentum, mely a jól ismert

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\alpha] = 0 \quad (70)$$

és

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta] = -i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{J}_\gamma \quad (71)$$

kommutációs összefüggésekkel bír. Az előző egyenletekben $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$ és $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ a Levi-Civita-szimbólumot jelöli. A (71) egyenlet jobb oldalán az Einstein-konvenciót alkalmaztam. Fontos megjegyezni, hogy mivel munkám során testcentráltnak vonatkoztatási rendszerben dolgoztam, a (71) egyenletben az egyenlőségjel után megjelenik egy $-$ előjel. Mivel $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$, \hat{J}^2 -nek és \hat{J}_z -nek létezik közös sajátfüggvény rendszere, melyet a továbbiakban a $|JKM\rangle$ függvények jelölnek:

$$\hat{J}^2|JKM\rangle = J(J+1)|JKM\rangle \quad (72)$$

és

$$\hat{J}_z|JKM\rangle = K|JKM\rangle. \quad (73)$$

A szimmetrikus merev pörgettyű kvantummechanikai modelljéből ismert $|JKM\rangle$ függvények a ϕ , θ és ψ Euler-szögek függvényeként adhatóak meg:

$$|JKM\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{MK}^{J*}(\phi, \theta, \psi), \quad (74)$$

ahol $D_{MK}^J(\phi, \theta, \psi)$ a Wigner-féle forgatási mátrixot jelöli. A $|JKM\rangle$ függvények kielégítik a

$$\langle JKM|J'K'M'\rangle = \delta_{JJ'}\delta_{KK'}\delta_{MM'} \quad (75)$$

ortogonalitási relációt.

A \hat{J}_x és \hat{J}_y operátorok helyett szokás az ún. léptető operátorokat használni. A \hat{J}_+ és \hat{J}_- léptető operátorokat a

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y \quad (76)$$

és

$$\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y \quad (77)$$

képletek definiálják. A léptető operátorok definíciója alapján könnyen látható, hogy

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0 \quad (78)$$

és

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \mp \hat{J}_\pm. \quad (79)$$

Az előző két egyenlet szerint

$$\hat{J}^2 \hat{J}_\pm |JKM\rangle = \hat{J}_\pm \hat{J}^2 |JKM\rangle = J(J+1) \hat{J}_\pm |JKM\rangle \quad (80)$$

és

$$\hat{J}_z \hat{J}_\pm |JKM\rangle = \hat{J}_\pm \hat{J}_z |JKM\rangle \mp \hat{J}_\pm |JKM\rangle = (K \mp 1) \hat{J}_\pm |JKM\rangle. \quad (81)$$

Az első egyenlet értelmében a $\hat{J}_\pm |JKM\rangle$ függvények is sajátfüggvényei a \hat{J}^2 operátornak a $J(J+1)$ sajátértékkal. A második egyenlet szerint a $\hat{J}_\pm |JKM\rangle$ függvények sajátfüggvényei a \hat{J}_z operátornak a $K \mp 1$ sajátértékkal. Ennek az összefüggésnek az ismeretében már érthető a léptető operátor elnevezés. A (81) egyenlet segítségével a léptető operátorok $|JKM\rangle$ -re kifejtett hatását a következőképpen írhatjuk fel:

$$\hat{J}_\pm |JKM\rangle = C_\pm |J(K \mp 1)M\rangle. \quad (82)$$

A C_\pm együttható abszolútérték négyzete a megfelelő algebrai átalakítások után a

$$\begin{aligned} |C_\pm|^2 &= \langle JKM | \hat{J}_\mp \hat{J}_\pm |JKM\rangle = \langle JKM | \hat{J}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z \mp 1) |JKM\rangle = \\ &= J(J+1) - K(K \mp 1) \end{aligned} \quad (83)$$

képlet segítségével adható meg, ahol kihasználtuk, hogy $\hat{J}_\pm^\dagger = \hat{J}_\mp$. Ha C_\pm fázisát zérusnak választjuk, akkor a léptető operátorok $|JKM\rangle$ -re kifejtett hatása a következő:

$$\hat{J}_\pm |JKM\rangle = \sqrt{J(J+1) - K(K \mp 1)} \cdot |J(K \mp 1)M\rangle. \quad (84)$$

Ennek birtokában már felírhatjuk a \hat{J}_x és \hat{J}_y operátorok mátrixrepresentációit a testcentrálts rendszerben. Mivel

$$\hat{J}_x = \frac{\hat{J}_+ + \hat{J}_-}{2} \quad (85)$$

és

$$\hat{J}_y = \frac{\hat{J}_+ - \hat{J}_-}{2i}, \quad (86)$$

a (84) egyenlet alkalmazásával felírhatjuk a \hat{J}_x és \hat{J}_y operátorok mátrixát. Megfelelő algebrai átalakítások után megkapjuk a (61) egyenletben közölt nemzérus mátrixelemeket:

$$\langle JKM | \hat{J}_x | J(K+1)M \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)}$$

$$\langle JKM | \hat{J}_x | J(K-1)M \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K-1)}$$

$$\langle JKM | \hat{J}_y | J(K+1)M \rangle = -\frac{i}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K+1)}$$

$$\langle JKM | \hat{J}_y | J(K-1)M \rangle = \frac{i}{2} \sqrt{J(J+1) - K(K-1)}$$

$$\langle JKM | \hat{J}_z | JKM \rangle = K.$$

Hivatkozások

- [1] G. Czakó, T. Furtenbacher, A. G. Császár, V. Szalay, *Mol. Phys* **102**, 2411 (2004).
- [2] T. Furtenbacher, G. Czakó, B. T. Sutcliffe, Attila G. Császár, V. Szalay, *J. Mol. Struct.* **780-781**, 283 (2006).
- [3] E. Mátyus, G. Czakó, B. T. Sutcliffe, A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **127**, 084102 (2007).
- [4] E. Mátyus, J. Šimunek, A. G. Császár, On Variational Computation of a Large Number of Vibrational Energy Levels and Wave Functions for Medium-Sized Molecules, *J. Chem. Phys.*, beküldve (2009).
- [5] E. Mátyus, G. Czakó, A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **130**, 134112 (2009).
- [6] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).
- [7] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **19**, 465 (1970).
- [8] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [9] N. C. Handy, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **84**, 4481 (1986).
- [10] E. F. Valeev and C. D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* **118**, 3921 (2003).
- [11] J. Gauss, A. Tajti, M. Kállay, J. F. Stanton, P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.* **125**, 144111 (2006).
- [12] G. Czakó, A. G. Császár, V. Szalay, B. T. Sutcliffe, *J. Chem. Phys* **126**, 024102 (2007).
- [13] Cs. Fábri, G. Czakó, Gy. Tasi, A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **130**, 134314 (2009).
- [14] C. G. Jacobi, *Cr. Hebd. Acad. Sci.* **15**, 236 (1842).
- [15] H. Goldstein, *Classical mechanics*, (Addison–Wesley, 1980).
- [16] A. M. Frolov, *Phys Rev. A.* **59**, 4270 (1999).
- [17] P. R. Bunker, P. Jensen, *Symmetry and Molecular Spectroscopy*, (NRC, Ottawa, 1998).

- [18] E. B. Wilson, Jr., J. D. Decious, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, (McGraw-Hill, New York, 1955).
- [19] B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32**, 812 (1928).
- [20] Wolfram Research, Inc., *Mathematica*, Version 2.2, Champaign, IL (1994).
- [21] R. G. Littlejohn, M. Cargo, *J. Chem. Phys.* **117**, 27 (2002).
- [22] G. Tasi, A. G. Császár, *Chem. Phys. Lett.* **438**, 139 (2007).
- [23] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [24] T. D. Crawford, C. D. Sherrill, E. F. Valeev, J. T. Fermann, R. A. King, M. L. Leininger, S. T. Brown, C. L. Janssen, E. T. Seidl, J. P. Kenny, W. D. Allen, *PSI* 3.2, 2003.
- [25] J. M. Peek, *J. Chem. Phys.* **50**, 4595 (1965).
- [26] D. M. Bishop, R. W. Wetmore, *Mol. Phys.* **26**, 145 (1973).
- [27] S. Bubin, E. Bednarz, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **122**, 041102 (2005).
- [28] J. P. Karr and L. Hilico, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39**, 2095 (2006).
- [29] S. Schiller and V. Korobov, *Phys. Rev. A* **71**, 032505 (2005).
- [30] R. E. Moss, *Mol. Phys.* **89**, 195 (1996).
- [31] C. Eckart, *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935).
- [32] O. L. Polyansky, A. G. Császár, S. V. Shirin, N. F. Zobov, P. Barletta, J. Tennyson, D. W. Schwenke, P. J. Knowles, *Science* **299**, 539 (2003).
- [33] P. Barletta, S. V. Shirin, N. F. Zobov, O. L. Polyanski, J. Tennyson, E. F. Valeev, A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **125**, 204307 (2006).
- [34] S. Carter, J. M. Bowman, N. C. Handy, *Theor. Chem. Acc.* **100**, 191 (1998).
- [35] D. O. Harris, G. G. Engerholm, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **43**, 1515 (1965).
- [36] V. Szalay, *J. Chem. Phys.* **105**, 6940 (1996).

- [37] A. S. Dickinson, P. R. Certain, J. Chem. Phys. **49**, 4209 (1968).
- [38] J. Echave, D. C. Clary, Chem. Phys. Lett. **190**, 225 (1992).
- [39] J. C. Light, I. P. Hamilton, J. V. Lill, J. Chem. Phys. **82**, 1400 (1985).
- [40] M. J. Bramley, T. Carrington Jr., J. Chem. Phys. **99**, 8519 (1993).
- [41] V. Szalay, J. Chem. Phys. **99**, 1978 (1993).
- [42] C. Lanczos, J. Res. Natl. Bur. Stand. **45**, 255 (1950).
- [43] R. N. Zare, *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, Wiley–Interscience, (New York, 1988).
- [44] O. L. Polyansky, A. G. Császár, S. V. Shirin, N. F. Zobov, P. Barletta, J. Tennyson, D. W. Schwenke, P. J. Knowles, Science **299**, 539 (2003).
- [45] G. Czakó, E. Mátyus, A. G. Császár, Bridging theory with experiment: thermally and rovibrationally averaged structural parameters of the water molecule, J. Phys. Chem., beküldve (2009).
- [46] A. G. Császár, T. Furtenbacher, G. Czakó, Magy. Kém. Foly. **112**, 123 (2006).
- [47] X. Wang, T. Carrington Jr., J. Chem. Phys. **121**, 2397 (2004).
- [48] A. L. L. East, W. D. Allen, J. Chem. Phys. **102**, 8506 (1995).
- [49] T. Furtenbacher, A. G. Császár, J. Tennyson, J. Mol. Spectr. **245**, 115 (2007).
- [50] T. Furtenbacher, A. G. Császár, J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer **109**, 1234 (2008).
- [51] J. Wigner, *Csoportelméleti módszer a kvantummechanikában*, Akadémiai Kiadó, (Budapest, 1979).
- [52] D. A. Varschalovich, A. N. Moskalev, V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, (Singapore, 1988).
- [53] D. M. Brink, G. R. Satchler, *Angular Momentum*, Oxford Science Publications, (Oxford, 1993).
- [54] K. A. Nasyrov, J. Phys. A: Math. Gen., **32**, 6663 (1999).

[55] E. P. Wigner, Am. J. Math., **63**, 57 (1941).