

PAPP DÓRA

**Gyengén kötött komplexek  
rezonancia állapotainak variációs  
alapú meghatározása**

A doktori értekezés tézisei

**Témavezetők:**

Prof. Dr. Császár Attila, DSc  
egyetemi tanár, Eötvös Loránd Tudományegyetem

Dr. Szidarovszky Tamás, PhD  
tudományos munkatárs, Eötvös Loránd Tudományegyetem

**Kémia Doktori Iskola**

A Doktori Iskola vezetője: Prof. Dr. Császár Attila

**Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás**

A Doktori Program vezetője: Prof. Dr. Surján Péter

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Budapest, 2017

## Bevezetés és célkitűzések

Doktori munkám elsődleges célja egy olyan variációs alapú számítógépes program kifejlesztése volt, amely alkalmas többatomos, flexibilis molekulák és molekulakomplexek rezgési-forgási rezonancia állapotainak meghatározására. Egy molekuláris rendszer rezonancia állapotai olyan metastabil állapotok, amelyekben a rendszer csupán véges ideig tartózkodhat, ezután a rendszer alrendszeire esik szét. A rezonancia állapotok kulcsfontosságúak bizonyos spektroszkópai jelenségek és a szórási folyamatok leírásában, illetve komplex kémiai reakciók értelmezésében. Munkám egy másik fontos célja volt, hogy az újonnan fejlesztett programot alkalmazzam háromnál több atomot tartalmazó kémiai rendszerek esetén, mivel ilyen célú általános program korábban -legjobb tudomásom szerint- nem állt rendelkezésre.

A rezonancia állapotok elméleti meghatározására több lehetőség, több algoritmus is rendelkezésre áll. Az egyik ilyen lehetőség az ún. szórási módszerek alkalmazása. Segítségükkel ütközési hatáskeresztmetszetekben megjelenő csúcsokként lehet a rezonancia állapotokat azonosítani. A következő lehetőség a variációs alapú módszerek használata, melyek direkt módon számítják a rezonancia állapotok energiáját és élettartamát. A variációs eljárások között található konvencionális hermitikus Hamilton-operátort alkalmazó módszerek, mint amilyen az ún. stabilizációs módszer. Ennél a módszer családnál fontosabbak a nem-hermitikus Hamilton-operátort alkalmazó eljárások, melyek komplex Hamilton-operátorok komplex sajátértékeiként közelítik a rezonancia energiákat és élettartamokat. A módszer család tagjai az ún. komplex koordináta skálázás módszere (*complex coordinate scaling*, CCS), illetve a komplex elnyelő potenciál (*complex absorbing potential*, CAP) alkalmazásán alapuló eljárás. Mivel a CCS eljárás során a Hamilton-operátor minden disszociációs koordinátától függő tagjának módosítására szükség van, így ez a módszer csak igen korlátozottan használ-

ható olyan általános magmozgás-számító programok esetében, mint amilyen a GENIUSH, a csoportunkban fejlesztett variációs alapú rezgési-forgási kötött állapotok számítását lehetővé tevő program. Így az egyszerűbben általánosítható CAP módszert illesztettem hozzá a GENIUSH programhoz, kifejlesztettem a vonatkozó algoritmust és megírtam az ún. GENIUSH-CAP programot.

Az újonnan kifejlesztett számítógépes programot sikerrel alkalmaztam az  $\text{Ar}\cdot\text{NO}^+$ , a  $\text{H}_2\text{He}^+$  és a  $\text{H}_2\cdot\text{CO}$  gyengén kötött molekulakomplexek rezonancia állapotainak meghatározására.<sup>1,2,3</sup> Viszonylag alacsony disszociációs energiájuk és kötött állapotaik kis száma miatt ezek a rendszerek kiválóan alkalmasak a rezonancia-jelenségek tanulmányozására. Külön érdekessége a gyengén kötött (van der Waals) rendszereknek, hogy viszonylag gyenge bennük a csatolás az intra- és intermolekuláris mozgások között. A  $\text{H}_2\text{He}^+$  és  $\text{H}_2\cdot\text{CO}$  rendszerek széleskörű asztrofizikai érdeklődésre is számot tartanak, ezért is meglepő, hogy kvantumkémiai eredményeimet eddig csak korlátozottan tudtam kísérleti eredményekhez hasonlítani. Eredményeim hatására elkezdődött a  $\text{H}_2\text{He}^+$  rendszer kis- és nagyfelbontású kísérleti spektroszkópiai vizsgálata.

## Alkalmazott módszerek

Módszerfejlesztési munkám, illetve az eredményeim értelmezése során a C++, a Mathematica és a Fortran programnyelveket alkalmaztam, valamint a LAPACK++ és a BLAS lineáris algebra könyvtárakat is felhasználtam. Az alkalmazások során a rezgési-forgási kötött állapotokat a csoportunkban előzőleg fejlesztett GENIUSH program segítségével számítottam ki. A rezonancia állapotok számítására a saját fejlesztésű GENIUSH-CAP programot alkalmaztam.

# Az eredmények és értelmezésük

## Módszerfejlesztések

- 1** Doktori munkám során a variációs alapú, kötött rezgési-forgási állapotok számítására alkalmas GENIUSH programhoz illesztettem a CAP módszert. Egy új eljárást dolgoztam ki, mely elvezetett az ún. GENIUSH-CAP programhoz. A GENIUSH-CAP program amely lehetővé teszi elvileg tetszőleges számú atomot tartalmazó, félmerev és flexibilis molekulák rezgési-forgási rezonancia állapotainak számítását, tetszőleges belső koordináta-rendszer, valamint teljes és redukált dimenziós modellek alkalmazása esetén is.<sup>2</sup>
- 2** A GENIUSH-CAP által számított rezonancia állapotok kvalitatív értelmezésének elősegítésére olyan számítógépes kódokat fejlesztettem, amelyek lehetővé teszik a komplex rezonancia sajátvektorok automatikus ábrázolását tetszőlegesen választott két belső koordináta mentén.<sup>2</sup>
- 3** A GENIUSH-CAP program teszteléséhez a  $\text{H}_2\text{He}^+$  molekulaiont választottam, és összehasonlítottam a  $\text{H}_2\text{He}^+$  GENIUSH-CAP által számított rezonancia energiáit és élettartamait a komplex koordináta skálázással (a  $\text{D}^2\text{FOPI-CCS}$  programot alkalmazva) számított értékekkel, ugyanazon potenciális energia felület alkalmazása mellett. Az eredmények rendkívül jó egyezést mutattak; a rezonancia energiák néhány tized  $\text{cm}^{-1}$ -en belül egyeztek, és az élettartamok is ugyanabba a nagyságrendbe estek.<sup>2</sup>

## Alkalmazások

- 4** A  $\text{H}_2\text{He}^+$  rendszer esetében stabilizációs és GENIUSH-CAP számítások, a komplex koordináta skálázással kapott eredményekkel kiegészítve,

rávilágítottak a molekula érdekes rezonancia szerkezetére, amelyben új disszociációs csatornák nyílnak a  $\text{H}_2^+$  molekula forgási gerjesztései nyomán. Továbbá, találtam olyan hosszú élettartamú rezonanciákat is, amelyek az intramonomer nyújtás és az intermonomer hajlítási rezgés rendkívül erős csatolása miatt jönnek létre.<sup>3</sup>

- 5 Stabilizációs és GENIUSH-CAP számítások segítségével az  $\text{Ar}\cdot\text{NO}^+$  komplex hosszú élettartamú rezonancia állapotainak egy érdekes, magasan az első disszociációs határ felett is ismétlődő mintázatot találtam. Ezt a mintázatot Feshbach-rezonanciák alkotják: az  $\text{NO}^+$  molekula rezgési gerjesztett állapotai és a rájuk rakódó intermolekuláris gerjesztések. Ez a megfigyelés, redukált dimenziós GENIUSH eredményekkel kiegészítve, alátámasztja a nagy-amplitúdójú intermolekuláris és a kis-amplitúdójú intramonomer rezgések szinte adiabatikus szétválasztásának lehetőségét. Az érdekes számítási eredményeket a *Phys. Chem. Chem. Phys.* folyóirat a címlapján reklámozta.<sup>1</sup>
- 6 A GENIUSH-CAP program segítségével az  $\text{Ar}\cdot\text{NO}^+$  komplex több, rezonancia állapotát is azonosítottam, és az eredményeimet összevetettem szórási számításokból származó rezonancia energia és élettartam értékekkel. A két, alapvetően különböző módszer eredményei jó egyezést mutattak. Ez az összehasonlítás -legjobb tudomásom szerint- az első volt, amely során azonos potenciális energia felület esetén a két módszer előnyeinek és hátrányainak részletes vizsgálatára sor került.<sup>1</sup>
- 7 A GENIUSH-CAP program használatával a  $\text{H}_2\cdot\text{CO}$  komplex számos rezonanciaállapotát azonosítottam. A  $\text{H}_2\cdot\text{CO}$  komplex az első, háromnál több atomos rendszer, amire variációs alapú, nem-hermitikus Hamilton-operátort alkalmazó rezonancia-számítást végeztek. Azt találtam, hogy az *orto*- $\text{H}_2\cdot\text{CO}$  rendszer kötött állapotai rendkívül hosszú élettartamú rezonanciaként azonosíthatók a GENIUSH-CAP számításokban. Ezt a megfigyelést a  $\text{H}_2\cdot\text{CO}$  komplex kísérleti infravörös spektruma is

alátámasztja.<sup>2</sup>

**8** Mind a *para*-, mind az *orto*-H<sub>2</sub>·CO komplex számos további rezonancia állapotát azonosítottam és asszignáltam. Ezek az állapotok új disszociációs csatornák megnyílásához, illetve a monomerek egyidejű forgási gerjesztéséhez tartoznak.<sup>2</sup>

## Publikációk

### Tudományos közlemények a PhD dolgozat témájából

**1** Complex rovibrational dynamics of the Ar·NO<sup>+</sup> complex

**D. Papp**, J. Sarka, T. Szidarovszky, A. G. Császár, E. Mátyus, M. Hochlaf, T. Stoecklin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*(12), 8123–8622.

**2** A general variational approach for computing rovibrational resonances of polyatomic molecules. Application to the weakly bound H<sub>2</sub>He<sup>+</sup> and H<sub>2</sub>·CO systems

**D. Papp**, T. Szidarovszky, A. G. Császár, *J. Chem. Phys.*, **2017**, közlés alatt

**3** Intriguing resonance structure of the H<sub>2</sub>He<sup>+</sup> system

**D. Papp**, A. G. Császár, K. Yamanouchi, T. Szidarovszky, **2017**, beküldésre előkészítve

### Egyéb tudományos közlemények

**4** Four faces of the interaction between ions and aromatic rings

**D. Papp**, P. Rovó, I. Jákli, A. G. Császár, A. Perczel, *J. Comp. Chem.*, **2017**, DOI: 10.1002/jcc.24816

- 5 The role of entropy in initializing the aggregation of peptides: A first principle study on oligopeptide oligomerization  
G. Pohl, I. Jákli, I. G. Csizmadia, **D. Papp**, G. F. Matías, A. Perczel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*(4), 1507-1516.

### Előadások a PhD dolgozat témájából

- Van der Waals komplexek rezonancia állapotainak számítása  
**D. Papp**, T. Szidarovszky, T. Stoecklin, A. G. Császár, *AMMB meeting*, Mátrafüred, Magyarország, **2016**
- Computation of unbound states of van der Waals complexes  
**D. Papp**, T. Szidarovszky, T. Stoecklin, A. G. Császár, *Graduate Conference on Theoretical Chemistry*, Keszthely, Magyarország, **2016**
- Rovibrational states of Ar·NO<sup>+</sup> below and above dissociation  
**D. Papp**, T. Szidarovszky, J. Sarka, T. Stoecklin, M. Hochlaf, A. G. Császár, *The 14-th Central European Symposium on Theoretical Chemistry*, Besztercebánya, Szlovákia, **2015**

### Poszterek a PhD dolgozat témájából

- Bound and unbound rovibrational states of Ar·NO<sup>+</sup>  
**D. Papp**, T. Szidarovszky, J. Sarka, T. Stoecklin, M. Hochlaf, A. G. Császár, *AMOC: Anharmonicity in medium-sized molecules and clusters*, Madrid, Spanyolország, **2015**
- Computing resonance states of polyatomic molecules: Vibrational resonance states of the Ne trimer  
**D. Papp**, T. Szidarovszky, A. G. Császár, *The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Bologna, Olaszország, **2014**