

Doktori értekezés tézisei

FÁBRI CSABA

Félmerev és flexibilis molekulák
rezgési-forgási állapotainak
kvantumkémiai számítása és jellemzése

Témavezető

Prof. Dr. Császár Attila

Molekulaszerkezet és Dinamika Laboratórium, Kémiai Intézet

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Kémia Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: Prof. Dr. Inzelt György

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás doktori program

Doktori program vezetője: Prof. Dr. Surján Péter

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Budapest, 2012

1 Bevezetés

Doktori munkám során olyan általános módszereket fejlesztettem ki, melyek lehetővé teszik N -atomos molekulák rezgési-forgási energiaszintjeinek és hullámfüggvényeinek variációs alapú számítását és értelmezését.

Az első megközelítés, mely a DEWE nevet kapta, az N -atomos molekulákra általánosan alkalmazható Eckart–Watson Hamilton kinetikus energia operátoron alapul. Ennek köszönhetően félmerev molekulák vizsgálatára alkalmazható, melyek potenciális energia felülete egy jól definiált minimummal rendelkezik. A második eljárás a GENIUSH, mely általánosan alkalmazható N -atomos molekulák rezgési-forgási energiaszintjeinek és hullámfüggvényeinek variációs alapú számítására tetszőleges rezgési koordinátákban.

A rezgési-forgási állapotok pontos és hatékony számítása mellett nagy hangsúlyt fektettem az eredmények értelmezését segítő eljárások fejlesztésére.

2 Alkalmazott módszerek

Doktori munkám fő célja N -atomos molekulák rezgési-forgási energiaszintjeinek és hullámfüggvényeinek számítására és értelmezésére alkalmas eljárások fejlesztése volt. A programozási munkámhoz a Fortran 90, C++ és Python nyelveket, illetve a BLAS, LAPACK és MKL könyvtárakat használtam.

3 Eredmények

Módszerfejlesztés

1. Továbbfejlesztettem a Dr. Mátyus Edit által a csoportunkban kifejlesztett DEWE (Discrete variable representation of the Eckart–Watson Hamiltonian with a numerically Exact inclusion of arbitrary potential energy surfaces) programot. Munkám eredményeképpen a DEWE programmal variációs rezgési-forgási számításokat végezhetünk [1]. Mivel a DEWE az N -atomos molekulákra általánosan alkalmazható Eckart–Watson Hamilton kinetikus energia operátoron alapul, úgynevezett félmerev molekulák vizsgálatára alkalmazható, melyek potenciális energia felülete egy jól definiált minimummal rendelkezik.

2. Továbbfejlesztettem a Dr. Mátyus Edit által a csoportunkban kifejlesztett GENIUSH (General rovibrational code with Numerical, Internal coordinate, User-Specified Hamiltonians) programot. Munkám eredményeképpen a GENIUSH programmal variációs rezgési-forgási számításokat végezhetünk [2]. A DEWE fő hiányosságát sikeresen orvosolja a GENIUSH eljárás, ugyanis a GENIUSH segítségével olyan nagy amplitúdójú mozgásokkal rendelkező flexibilis molekulákra is sikerrel végezhetünk variációs rezgési-forgási számításokat, melyek potenciális energia felületén több hozzáférhető minimumot találunk. A GENIUSH programban tetszőleges belső koordinátákat és molekulacentrálts koordináta-rendszereket használhatunk a számítások során. A GENIUSH lehetővé teszi redukált dimenziójú modellek használatát is.
3. A számított rezgési-forgási energiaszintek és hullámfüggvények szimmetriatulajdonosságait a SAL (szimmetriaadaptált Lánczos) módszer segítségével állapítottam meg. A jelenlegi saját implementációt a DEWE program tartalmazza, mely jelenleg a $D_{2h}(M)$ csoportot és annak részcsoportjait kezeli.
4. Munkám során elérhetővé tettem a rezgések és forgások közti csatolást minimalizáló Eckart-redszert a GENIUSH programban. A megoldás általánosan alkalmazható N -atomos molekulákra.
5. Az RRD (rigid rotor decomposition, *merev pörgettyű felbontás*) eljárást [3] programoztam be és használtam a számított rezgési-forgási energiaszintek és hullámfüggvények asszignációjára.
6. Kifejlesztettem és beprogramoztam a VS (vibrational subspace, *rezgési altér*) módszert, mely lehetővé teszi a magas J forgási kvantumszám értékekhez tartozó rezgési-forgási állapotok pontos és hatékony számítását és asszignációját. A VS eljárás a vizsgált molekula rezgési állapotait alkalmazza rezgési bázisként a rezgési-forgási számítások során. Mind a DEWE, mind pedig a GENIUSH program alkalmas VS számítások elvégzésére.

Numerikus eredmények

1. Rezgési-forgási számításokat végeztem a flexibilis NH_3 molekulára a GENIUSH programmal. A teljes dimenziójú számítások mellett különféle redukált dimenziójú modellekre is számoltam rezgési-forgási energiaszinteket és hullámfüggvényeket.

2. Rezgési-forgási számításokat végeztem a ketén (C_2H_2O) molekulára a DEWE programmal. A számított rezgési-forgási energiaszintekhez és hullámfüggvényekhez hulladrendű rezgési-forgási kvantumszámokat és szimmetriacímkeket rendeltem az RRD és SAL módszerek segítségével. A DEWE-VS programmal kiszámítottam a ketén magas J forgási kvantumszámokhoz tartozó rezgési-forgási állapotait. A kísérleti átmenetek MARVEL analízise után a DEWE programmal számított elméleti és a MARVEL programmal számított kísérleti energiaszinteket felhasználva színképvonalakat asszignáltam a ketén kísérleti rezgési-forgási színképében.
3. A GENIUSH-VS program segítségével validáltam a $H_2^{16}O$ MARVEL energiaszintjeit. A validálás során $J = 25$ -ig számítottam ki számos rezgési-forgási energiaszintet és hullámfüggvényt. A számított állapotokat az RRD eljárás segítségével J , K_a , K_c merev pörgettyű kvantumszámokkal és $C_{2v}(M)$ szimmetriacímkekkel láttam el. Az így kapott energiaszinteket és kvantumszámokat összehasonlítottam a MARVEL energiaszintekkel a validálás során.

4 Publikációk

Cikkek

- 1 [C. Fábri](#), E. Mátyus, T. Furtenbacher, B. Mihály, T. Zoltáni, L. Nemes, A. G. Császár, J. Chem. Phys. **135**, 094307 (2011).
- 2 [C. Fábri](#), E. Mátyus, A. G. Császár, J. Chem. Phys. **134**, 074105 (2011).
- 3 E. Mátyus, [C. Fábri](#), T. Szidarovszky, G. Czakó, W. D. Allen, A. G. Császár, J. Chem. Phys. **133**, 034113 (2010).
- 4 A. G. Császár, [C. Fábri](#), T. Szidarovszky, E. Mátyus, T. Furtenbacher, G. Czakó, The fourth age of quantum chemistry: molecules in motion, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 1085 (2012).

Posztterek

- 1 [C. Fábri](#), A. G. Császár, Efficient rovibrational computations: the vibrational subspace method and the Eckart embedding using internal coordinates, Anharmonicity

in medium-sized molecules and clusters, Marne la Vallée, Franciaország, 2012

P2 C. Fábri, A. G. Császár, Toward the line list of methane, WATOC, Santiago de Compostela, Spanyolország, 2011

P3 C. Fábri, T. Szidarovszky, G. Magyarfalvi, G. Tarczay: Transferable scaling factors for the analysis of gas-phase and matrix isolation vibrational spectra, 20th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prága, Csehország, 2008

P4 G. Czakó, C. Fábri, A. G. Császár, V. Szalay, B. T. Sutcliffe, G. Tasi, Adiabatic Jacobi Corrections in H_2^+ -Like Systems, Molecular Quantum Mechanics: Analytic Gradients and Beyond, A Conference in Honor of Peter Pulay, Budapest, Magyarország, 2007

Előadások

E1 Fábri Csaba, Mátyus Edit, Császár Attila: Sokatomos molekulák rezgési-forgási állapotai, XVI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia, 2010.

E2 Csaba Fábri: Variational rotational-vibrational computations for medium-sized molecules, Center for Computational Chemistry, University of Georgia, Athens, GA, USA, 2010

E3 A. Császár, E. Mátyus, G. Czakó, C. Fábri, T. Furtenbacher, T. Szidarovszky: Quantum Spectroscopy, 23rd Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics, Austin, TX, USA, 2010

E4 Fábri Csaba, Czakó Gábor, Császár Attila: Túl a Born-Oppenheimer közelítésen: A H_2^+ izotopológjainak rezgései, XII. Anyagszerkezet-kutatási Konferencia, Mátrafüred, Magyarország, 2009

E5 Császár Attila, Furtenbacher Tibor, Mátyus Edit, Czakó Gábor, Fábri Csaba, Szidarovszky Tamás: Spectropedia, Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry, Kolozsvár, Románia, 2009