

SZAKDOLGOZAT

FARKAS ÁDÁM LÁSZLÓ
fizika BSc. (fizikus szakirány)

Jahn-Teller felületek és vibronikus energiaszintek ab initio számítása

Témavezető: Dr. Tarczay György adjunktus,
Szervetlen Kémiai Tanszék



— Eötvös Loránd Tudományegyetem —
— Természettudományi Kar —

1. Bevezető

A természetben fontos szerepet játszik a molekulák potenciális energiafelületeinek (PES: „potential energy surfaces”) kónikus (kúpos) metszése. Ennek egyik ismert példája az adenzin molekula első néhány felületének metszése. UV gerjesztés után az adenzin molekula kónikus metszéseken keresztül kevesebb, mint 1 ps alatt visszaáll az elektron-alapállapotába¹. Kónikus metszések nélkül ez az érték nagyságrendekkel nagyobb lenne, ami további UV fotonok elnyelését, majd a molekula UV degradációját eredményezné. Elgondolások szerint ennek a folyamatnak elengedhetetlen szerepe volt abban, hogy ez a molekula fennmaradhatott és információt hordozhatott, hiszen a kémiai evolúció során még nem védte ózonzóréteg a Földet az UV sugárzástól.

A kónikus metszéseket mind kísérleti úton spektroszkópiával, mind elméleti számításokkal tanulmányozhatjuk. Az elméleti modellek pontosságának teszteléséhez azonban érdemes az adenzinnál kisebb molekulákat választani, melyeknél szintén fellép kónikus metszés. A kónikus metszések egy speciális esete a „Jahn–Teller felület”. Ilyenkor a metszés a molekula szimmetrikus geometriájánál található. Megemlítendő, hogy a Jahn–Teller aktív rezgések energiaszintjeinek számolása, (így a spektrum „jóslása” is) – még a szimmetria ellenére is – jelentősen bonyolultabb, mint a kónikus metszéssel nem rendelkező molekulák energiaszintjeinek (illetve spektrumának) számolása.

A dolgozatom célja az elektronszerkezeti számítások és a vibronikus csatolási modell pontosságának vizsgálata egyszerű, Jahn–Teller aktív rendszereken, a Li_3 és Na_3 trimeren. Jelen dolgozatban az elektronszerkezeti számítások szintjét (pontosságát) változtatom – a kapott molekulageometria és a nem Jahn–Teller aktív kation rezgési frekvenciáinak felhasználásával – egy egyszerű vibronikus csatolási modellel számítom a molekula Jahn–Teller-aktív vibronikus energiaszintjeit. A vibronikus számítás során több elhanyagolással élek, többek között elhanyagolom a rezgések anharmonicitását, a nem Jahn–Teller aktív rezgésekkel való csatolásokat, valamint a spin-pálya csatolást is. Szisztematikusan vizsgálom azt, hogy hogyan változnak a vibronikus energiaszintek az elektronkorrelációt különböző mértékben leíró módszerek (Hartree-Fock (HF), Many Body Perturbation Theory (konkrétan MP2), Coupled Cluster (konkrétan: CCSD, CCSD(T), CCSDT)), valamint az egyelektron bázis méretének (aug-cc-pVXZ, $X=D, T, Q$) függvényében. A számított eredményeket mérési eredményekkel is összevetem abból a célból, hogy megvizsgáljam a pontosabb számítási módszerek valóban jól közelítik-e a mért eredményeket.

A dolgozatom további részében az elméleti áttekintéssel foglalkozom, mely tartalmazza az alkalmazott elektronszerkezeti és Jahn–Teller vibronikus csatolási számítások rövid elméletét. Csak ezek után térek ki az irodalmi eredmények ismertetésére, mivel abban a fejezetben az elméleti részben bevezetett fogalmakra kívánok támaszkodni. Ezek után röviden ismertetem a használt programokat, majd bemutatom az eredményeimet. Az utolsó fejezetben összefoglalom eredményeimet, tapasztalataimat, és további célokat határozok meg a témával kapcsolatban.

2. Az elméleti háttér

2.1. Az elektronszerkezeti számítások áttekintése

2.1.1. Az elméleti (*ab initio*) számítások²

A műszerek egyre pontosabbá válásával a spektroszkópai színeképek egyre finomabb részletei váltak megfigyelhetővé. Ezen megfigyelések azonban csak akkor lesznek igazán hasznosak, ha azok értelmezhetőek, azaz az adott modelltől levezethetőek. Mindez úgy lehetséges, ha kísérleti paraméterek nélküli ún. *ab initio* számításokat végzünk.

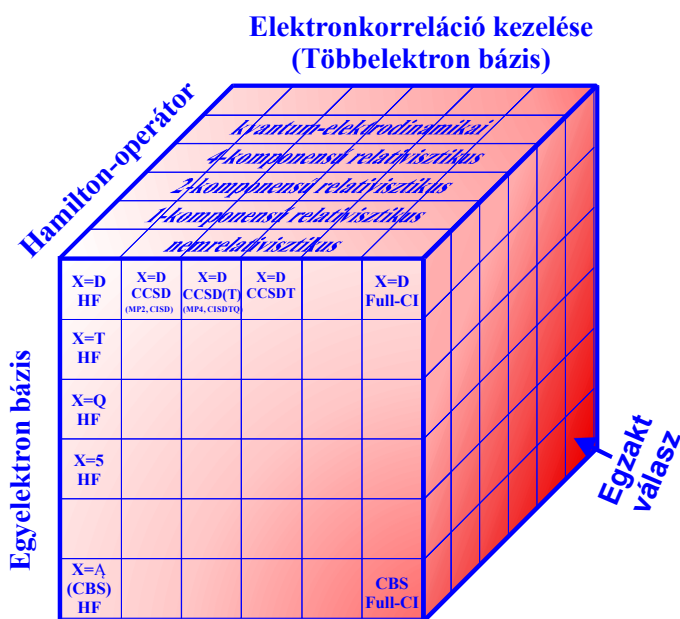
Az *ab initio* számítások előnye, hogy az eredményekre nincsenek hatással a pontatlan, esetleg félreértelmezett kísérleti eredmények. Hátrányuk viszont az, hogy az egzakt valóságot leíró egyenleteket nem ismerjük vagy azok túl bonyolultak, így elhanyagolásokat, közelítéseket vagyunk kénytelenek alkalmazni. Ezek az egyszerűsítések természetesen a számításunkat hibákkal terhelik. Eredményünk használhatóságánál döntő fontosságú lehet annak pontossága, illetve a kiszámításához szükséges idő.

2.1.2. A számítási módszerek³

A Li_3 vagy Na_3 trimerhez hasonló, nagy kvantummechanikai rendszerek egzakt leírása (amiket természetesen az időfüggő Schrödinger-egyenletből kapnánk) a számítások mennyisége miatt (jelenleg) elvégezhetetlen. Így kénytelenek vagyunk közelítéseket alkalmazni, hogy valamilyen eredményhez jussunk.

A számítások pontosságát egymástól függetlenül három komponens határozza meg (ezt az 1. ábra szemlélteti):

- A Hamilton-operátor egzaktsága
- Az elektronkorreláció figyelembevétele
- Az egyelektron bázis mérete



1. ábra: Az elektronszerkezeti számítások pontosságát befolyásoló tényezők szemléltetése

2.1.2.1. A Hamilton-operátor egzaktsága

Az elektronszerkezet-számító módszereknél gyakran alkalmazott közelítés a relativisztikus és a kvantumelektrodinamikai (QED) hatások elhanyagolása, azaz a potenciális energiát nem a bonyolult QED módszerekkel, vagy a relativisztikus Dirac-egyenlet alapján számoljuk, csupán a nemrelativisztikus, időfüggetlen Schrödinger-egyenletet oldjuk meg a lehető legpontosabban. A relativisztikus hatások elhanyagolása könnyű atomokra érhető, hiszen ekkor a legbelső elektronpályákon (a törzselektronok) sem mozognak a fénysebességgel összemérhető sebességgel.

Számításaim során a nemrelativisztikus, időfüggetlen Schrödinger-egyenletet használtam, így a további lehetőségekre itt nem térnék ki.

Az időfüggetlen Schrödinger-egyenletet az alábbi alakba írhatjuk:

$$\hat{H}_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{tot} \Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1)$$

ahol \mathbf{r} az elektronok, \mathbf{R} az atommagok koordinátái.

A Bohr–Oppenheimer közelítés:

Megtehetjük, hogy a magok mozgását függetlennek vesszük az elektronok mozgásától. (Ha mégis van közöttük csatolás, akkor azt kis perturbációnak tekintjük.) Ez a Born–Oppenheimer (BO) közelítés. A Hamilton operátort (\hat{H}_{tot}) felírhatjuk egy magmozgásokat leíró \hat{T}_{mag} , és egy, az elektronokat leíró \hat{H}_e részre. Azaz

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_{mag} + \hat{H}_e. \quad (2)$$

A BO közelítés azzal él, hogy a magok helyzetét (\mathbf{R}) egy adott, kezdeti paraméternek tekintti. Így a BO-közelítésben a magmozgások függetlenítéséből következik, hogy:

$$\Psi_{tot}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{mag}(\mathbf{R}) \quad (3)$$

A BO-közelítésben a molekula rezgési (forgási) energiaszintjeit a magok kinetikus energiája, valamint a molekula potenciális energiája határozza meg. A potenciális energia magában foglalja az elektronok kinetikus energiáját, az elektron-mag vonzást, és az elektron-elektron taszítást. A potenciális energia a molekula geometriájának (paraméter) függvénye. Ez a függvény az ún. potenciális energia(hiper)felület (PES= potential energy (hyper)surface).

Az (1)-ből (2)-t és (3)-at felhasználva az alábbi két független egyenlethez jutunk:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4)$$

$$[\hat{T}_{mag} + E(\mathbf{R})] \Psi_{mag}(\mathbf{R}) = E_{tot} \Psi_{mag}(\mathbf{R}) \quad (5)$$

A (4) és (5) egyenletekben \mathbf{R} egy fix paraméter, és $E(\mathbf{R})$ a fent említett PES.

A Slater determináns³:

Az időfüggetlen Schrödinger-egyenletet megoldó Ψ_e hullámfüggvény minden elektron-hullámfüggvényre antiszimmetrikus kell legyen. (Azaz bármely két elektront kicserélve az eredeti értékének -1 -szeresét kell felvennie Ψ_e értékének. Az antiszimmetrikusság egyik hozománya, hogy Ψ_e -re teljesül a Pauli-elv, azaz nem lehet két elektron, amelyek minden kvantumszámukban megegyeznének.) Az antiszimmetrikusságot legegyszerűbben a Slater-determinánssal vehetjük figyelembe, ami alatt a következőt értjük:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (6)$$

ahol Φ_{SD} a Slater-determináns, $\phi_i(j)$ a j -edik elektron az i -edik pályán van. Valamint teljesül, hogy $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ minden $i, j \in \{1, 2, 3, \dots, N\}$ -re. A továbbiakban Ψ_e -t a Slater-determinánssal azonosítom.

2.1.2.2. Az elektron korreláció kezelése

2.1.2.2.1. A Hartree-Fock-Roothaan (HFR) módszer

Egy adott geometriánál a potenciális energia meghatározására, azaz a (4) egyenlet megoldására a leggyakrabban alkalmazott, egyik legegyszerűbb eljárás a Hartree-Fock-Roothaan (HFR) módszer¹.

A HFR módszer megértéséhez vizsgáljuk meg először az \hat{H}_e operátor összetételét!

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{2|r_i - r_j|} \quad (7)$$

Ahol az i, j indexek az elektronokon, az α a magokon fut végig, valamint $\sum_{i=1}^n \nabla_i^2$ az elektronok mozgási energiaoperátorának összege, $\sum_{i=1}^n \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|}$ az elektron-mag vonzás potenciális energiaoperátorának összege, $\sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{2|r_i - r_j|}$ az elektron-elektron taszítás potenciális energiaoperátorának összege (V_{ee}).

Vegyük észre, hogy a (7) egyenletben az összeg első két tagja (mozgási és mag-elektron potenciál) csak egy elektron helyzetétől függ. Így az i -edik elektronra legyen

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|} \quad (8)$$

Ahol az α index ismét a magokon fut végig.

Ezt (7)-be helyettesítve:

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{h}_i + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{2|r_i - r_j|} = \sum_i \hat{h}_i + V_{ee} \quad (9)$$

A V_{ee} miatt a \hat{H}_e operátor többelektron operátor. Viszont a többelektron operátor megnehezíti a számolást, így \hat{H}_e -t egy olyan egyelektron-operátorral közelítjük, amely iteratívan, elektrononként veszi figyelembe az elektron-elektron potenciált. Ezt az elektrononként vett elektron-elektron potenciált az i -edik elektronra jelölje u_i ! Ezzel a közelítéssel a \hat{H}_e operátor a következő alakba írható:

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{h}_i + \sum_i u_i = \sum_i \hat{F}_i \quad (10)$$

¹ Az általam használt magasabb szintű, elektronkorrelációt is figyelembe vevő konvencionális módszerek (MP2, CCSD, CCSD(T)) módszerek is mind a HFR módszerre épülnek.

Ahol \hat{F}_i az i -edik elektron ún. Fock-operátora. (\hat{F}_i -t (10) definiálja)

Az elektrononkénti potenciált (mivel u_i az i -n kívüli elektronok eloszlásának is függvénye) felbonthatjuk két tag összegére: $u_i = \sum_{j \neq i} \hat{J}_j + \hat{K}_j$. Ahol \hat{J} a Coulomb-operátor, \hat{K} a kicserélődési operátor, amiken az alábbiértjük:

$$\hat{J}_i \psi_j(2) = \left\langle \psi_i(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i(1) \right\rangle \psi_j(2) \quad (11)$$

$$\hat{K}_i \psi_j(2) = \left\langle \psi_i(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(1) \right\rangle \psi_i(2) \quad (12)$$

Ahol $\psi_i(1)$ azt jelenti, hogy az 1-es elektron az i -edik molekulapályán van, valamint r_{12} az 1-es és 2-es elektron távolsága.

Az effektív egyelektron közelítésben: $\hat{F}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$, ahol ψ_i az i -edik molekulapálya, ε_i pedig az i -edik pályaenergia. Ez i darab független egyenlet, mely iterációs eljárással megoldható. Ezt SCF „self consistent field” eljárásnak is nevezik.

A HF számítás alapján a molekula összenergiája:

$$E_{\text{HF}} = \sum_i^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (13)$$

Az i és j indexek a (betöltött) molekulapályákon futnak.

Mivel a molekulapályák ismeretlenek, így a $\hat{F}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$ egyenletben a molekulapályákat atomi pályák (φ_α) (mint bázisok) lineárkombinációjaként közelítjük (LCAO: linear combination of atomic orbitals). Azaz:

$$\psi_i = \sum_\alpha^M C_{i\alpha} \varphi_\alpha \quad (14)$$

Ahol α az atompályákon fut.

Így:

$$\hat{F}_i \sum_\alpha^M C_{i\alpha} \varphi_\alpha = \varepsilon_i \sum_\alpha^M C_{i\alpha} \varphi_\alpha \quad (15)$$

Ami mátrix formalizmusban a következő alakot veszi fel:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (16)$$

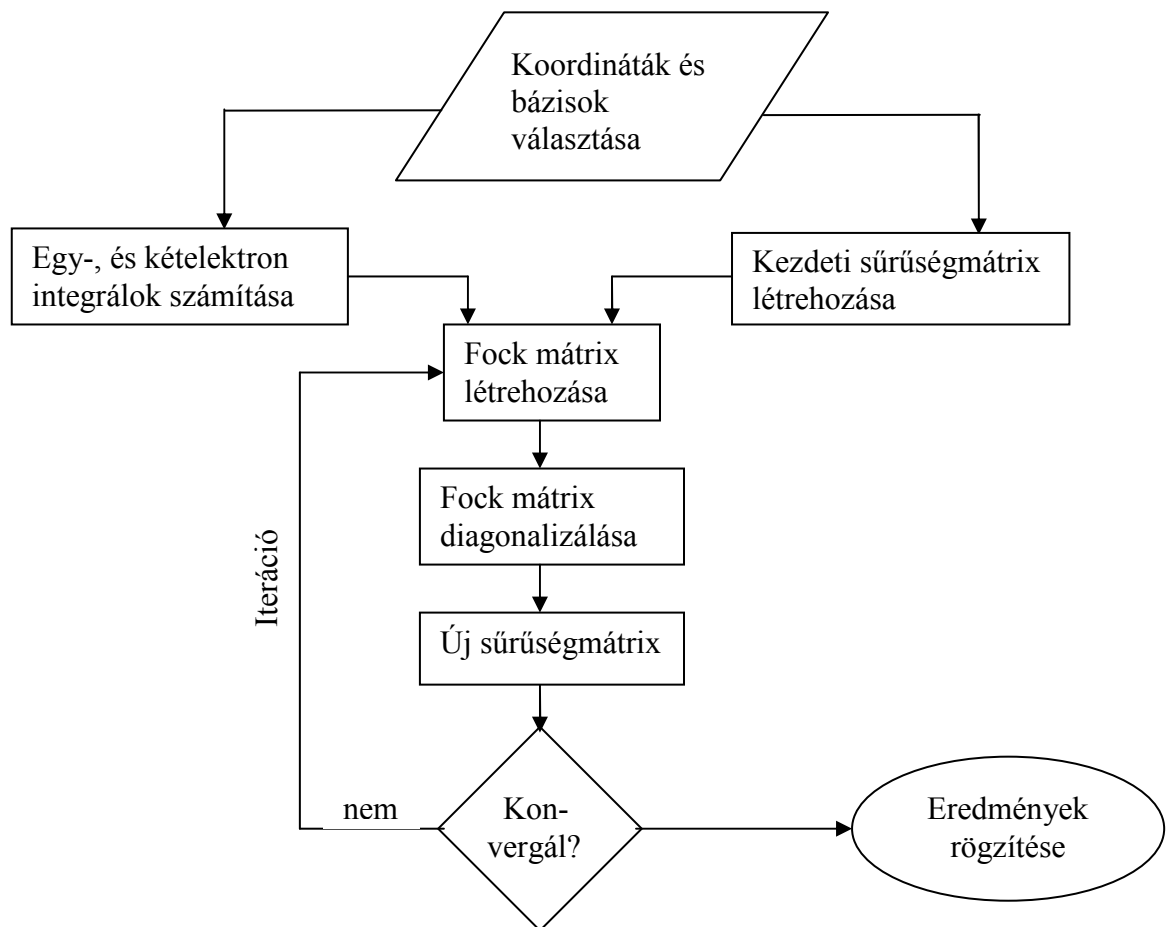
Ahol:

$$F_{\alpha\beta} = \langle \varphi_\alpha | \hat{F} | \varphi_\beta \rangle \quad (17)$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle \varphi_\alpha | \varphi_\beta \rangle \quad (18)$$

Így a problémát visszavezettük egy mátrix diagonalizációs problémára, ami számítógéppel megoldható.

A Hartree-Fock-Roothaan módszer vázlatos folyamatábráját a 2. ábra mutatja.



2. ábra: A Hartree-Fock-Roothaan módszer lépéseinek vázlatos folyamatábrája.

2.1.2.2.2. Elektronkorrelációs módszerek

A Schrödinger-egyenlet megoldására szolgáló, az elektronkorrelációt is figyelembe vevő főbb módszerek a következők: konfigurációs kölcsönhatás elmélet (CI „configuration interaction”), soktest perturbációs elmélet (MBPT „many-body perturbation theory”, és ennek egy adott partíciója a Møller-Plesset módszer, MP_n), valamint a csatolt klaszter elmélet (CC „coupled cluster”). Ezek a módszerek két fontos közelítéssel oldják meg a Schrödinger-egyenletet. Az egyik közelítés abból adódik, hogy ezek mind a Hartree-Fock (HF) módszerre épülnek. A másik közelítés, hogy (a FCI=„full-CI” kivételével) az elektronkorrelációs eljárások véges többelektron bázist használnak. (A többelektron bázis fogalmát később fejtem ki.)

2.1.2.2.3. A soktest perturbációs elmélet (MBPT=„Many-Body Perturbation Theory”)

A perturbáció számításban az elektron Hamilton-operátorát felbontjuk egy referencia (a \hat{H}_0 referencia operátornak ismertek a sajátértékei, és sajátfüggvényei (20)), és egy perturbációs tagra (\hat{H}'). Valamint feltételezzük, hogy \hat{H}' jóval kisebb, mint \hat{H}_0 .

Tekintsük perturbációnak az egzakt elektron-elektron potenciál és az effektív elektron-elektron potenciál kétszeresének különbségét! Azaz $\hat{H}' = \hat{V}_{ee} - 2\langle \hat{V}_{ee} \rangle$.

$$\hat{H}_e = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (19)$$

$$\hat{H}_0 \Phi_i = E_i \Phi_i, \quad i=0,1,2,\dots, \infty \quad (20)$$

Ahol Φ_i -k ortonormáltak, és λ egy valós paraméter.

A perturbált Schrödinger-egyenlet:

$$\hat{H}_e \psi = W \psi$$

Ha $\lambda=0$, akkor $\hat{H}_e = \hat{H}_0$, $\psi = \Phi_0$, és $W=E_0$. Fejtsük W -t, és ψ -t Taylor-sorba λ szerint!

$$W = \lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \dots \quad (21)$$

$$\psi = \lambda^0 \psi_0 + \lambda^1 \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \lambda^3 \psi_3 + \dots \quad (22)$$

Mivel $\lambda=0$ -ra vissza kell kapnunk a perturbátlan egyenletet, így $W_0=E_0$, és $\psi_0=\Phi_0$

Legyen $\langle \psi | \Phi_0 \rangle = 1$, így

$$\langle \psi_0 | \Phi_0 \rangle = 1 \quad (23)$$

$$\langle \psi_{\neq 0} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (24)$$

A (21) és (22) egyenletet (19) egyenletbe helyettesítve:

$$\begin{aligned} & (\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') (\lambda^0 \psi_0 + \lambda^1 \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \lambda^3 \psi_3 + \dots) = \\ & (\lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \dots) (\lambda^0 \psi_0 + \lambda^1 \psi_1 + \lambda^2 \psi_2 + \lambda^3 \psi_3 + \dots) \end{aligned} \quad (25)$$

Ezeket λ hatványai szerint kigyűjtve:

$$\lambda^0: \hat{H}_0 \psi_0 = W_0 \psi_0 \quad (26)$$

$$\lambda^1: \hat{H}_0 \psi_1 + \hat{H}' \psi_0 = W_0 \psi_1 + W_1 \psi_0 \quad (27)$$

$$\lambda^2: \hat{H}_0 \psi_2 + \hat{H}' \psi_1 = W_0 \psi_2 + W_1 \psi_1 + W_2 \psi_0 \quad (28)$$

$$\lambda^n: \hat{H}_0 \psi_n + \hat{H}' \psi_{n-1} = \sum_{i=0}^n (\psi_{n-i} W_i) \quad (29)$$

Így $W_n = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \psi_{n-1} \rangle$

Felhasználva, hogy $\psi_0 = \Phi_0$: $W_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$

Ekkor a hullámfüggvény perturbáció korrekciói (ψ_i -k) továbbra is ismeretlenek. Képezzük őket a perturbátlan Schrödinger-egyenlet megoldásainak lineárokombinációjából! Azaz:

$$\psi_j = \sum_i c_{ij} \Phi_i \quad (30)$$

Ezt a λ -ban elsőrendű egyenletbe helyettesítve (27), és balról Φ_j^* -tal szorozva, és integrálva:

$$\sum_i c_{i1} \langle \Phi_j | \hat{H}_0 | \Phi_i \rangle - W_0 \sum_i c_{i1} \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_j | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle - W_1 \langle \Phi_j | \Phi_0 \rangle = 0$$

Ha $j > 0$:

$$c_{j1} = \frac{\langle \Phi_j | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_j} \quad (31)$$

Ahol E_j a \hat{H}_0 operátor Φ_j -re vonatkozó sajátértéke.

A λ -ban másodrendű perturbációs tagokba (28) is behelyettesítve a (30) összefüggést, és balról Φ_0^* -tal szorozva és integrálva az energiakorrekcióra kapjuk, hogy:

$$W_2 = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i} \quad (32)$$

Az előző egyenletet Φ_0 helyett Φ_j -vel szorozva a hullámfüggvény másodrendű korrekciójának koefficienseit kapjuk, azaz:

$$c_{j2} = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_j | \hat{H}' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)(E_0 - E_i)} - \frac{\langle \Phi_j | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{(E_0 - E_j)^2} \quad (33)$$

Az MBPT eljárások az elektron korrelációt mint perturbációt veszik figyelembe. Ezen elméletek közül a Møller-Plesset (MP) módszert emelném ki, amellyel a számításaimat végeztem. A MP perturbáció módszernél az MP után írt szám azt fejezi ki, hogy λ -ban hányad rendű a perturbáció. Számításaimnál az MP2 módszert használtam, azaz a λ -ban másodrendű tagokat még figyelembe vettem, de a legalább harmadrendűeket már elhanyagoltam.

Az MP módszerben az egzakt elektron-elektron potenciál (\hat{V}_{ee}) és az effektív elektron-elektron potenciál kétszeresének ($2\langle \hat{V}_{ee} \rangle$) különbségét vesszük perturbációnak. Azaz:

$$\hat{H}' = \hat{V}_{ee} - 2\langle \hat{V}_{ee} \rangle \quad (34)$$

A referencia Hamilton-operátor (\hat{H}_0) a Fock-operátorok összege legyen, azaz:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}_i$$

Így az MP0 energia: $MP0 = E(MP0) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$

Az első energiakorrekció:

$$W_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \hat{V}_{ee} \rangle - 2\langle \hat{V}_{ee} \rangle = -\langle \hat{V}_{ee} \rangle \quad (35)$$

Vegyük észre (korábbi számításokkal összevetve), hogy az MP1 energia éppen a HF energia, azaz $MP1 = MP0 + E(MP1) = E(HF)$

A másodrendű energiakorrekció:

$$W_2 = \sum_{i < j}^{\text{betöltött}} \sum_{a < b}^{\text{virtuális}} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}} \quad (36)$$

ahol i, j indexek a betöltött, az a, b indexek a virtuális (betöltetlen) molekulapályákon futnak.

Az MP2 számítás az esetek nagy részében a korrelációs energia 80-90%-át tartalmazza, így ez inkább egy gyors, kevésbé pontos eljárás.

2.1.2.2.4. Csatolt Klaszter eljárások (CC: „coupled cluster”)

A csatolt klaszter eljárás nagy előnye, hogy az összes gerjesztett determinánst (első-, másod-, harmad-, stb. rendű tagokat) – a gerjesztések számának meghatározott összegéig – egyszerre adja hozzá a referencia hullámfüggvényhez. Ennek következtében a variációs konfigurációs kölcsönhatási (CI, lásd alább) módszerrel szemben a CC módszerek méretkonzisztensek. A CC módszer formálisan exponenciális alakú operátorral írható le:

$$\psi_{cc} = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (37)$$

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{6} \hat{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k \quad (38)$$

Ahol a klaszter operátorra (\hat{T}) teljesül (N db elektron esetén):

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (39)$$

Ahol a \hat{T}_i operátorok a referencia HF hullámfüggvényből az i -szeresen gerjesztett Slater-determinánsokat adják. Azaz:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_i^{\text{betöltött virtuális}} \sum_a t_i^a \Phi_i^a \quad (40)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{i < j}^{\text{betöltött virtuális}} \sum_{a < b} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (41)$$

Ahol t -k az egyes gerjesztések amplitúdói.

Így az $e^{\hat{T}}$ kifejezésben a tagokat gerjesztési szám szerint csoportosítva:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + (\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2) + (\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3) + \dots \quad (42)$$

A csatolt klaszterekre a Schrödinger-egyenlet ennek megfelelően a következő alakban adható meg:

$$\hat{H}_e e^{\hat{T}} \Phi_0 = E_{CC} e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (43)$$

Balról Φ_0^* -tal szorozva és kiintegrálva az alábbi egyenletet kapjuk:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}_e e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E_{CC} \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} \Phi_0 \rangle \quad (44)$$

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 | \hat{H}_e e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle \quad (45)$$

A teljes \hat{T} -re a számításokat elvégezni túlzottan nagy gépidő, így \hat{T} felbontását \hat{T}_i -nél le szokták vágni. Azaz:

CCSD eljárásnak hívjuk, ha $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$

CCSD(T) eljárásról akkor beszélünk, ha a CCSD energiához a háromszorosan gerjesztett determinánsokat perturbációsan adjuk hozzá.

CCSDT eljárás, ha: $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$

Számításaimhoz CCSD, CCSD(T), és CCSDT módszereket használtam.

Megemlítendő még a konfigurációs kölcsönhatási (CI=„configuration interaction”) elmélet.

Ezt az eljárást csak nagy vonalakban említem, hiszen munkám során nem használtam.

Az eljárás egy variációs eljárás. A hullámfüggvényünket az alap és a gerjesztett állapotok hullámfüggvényeinek lineárkombinációjával állítjuk elő. Az egyes állapotok koefficienseit (amplitúdóit) úgy optimaljuk, hogy minimális energiát kapjunk.

Ha az összes lehetséges gerjesztést megengedjük (FCI=„full-CI”), akkor – teljes egyelektron-bázison – az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet egzakt megoldását kapjuk. (Ugyanez mondható el a nem levágott CC (FCC) esetében is, hiszen vegyük észre, hogy ekkor a két eljárás ugyanaz!) Ez olyan sok számítást igényel, hogy ezt (nagyon kis atomoktól/molekuláktól eltekintve) lehetetlen elvégezni.

Így itt is élni szoktunk a „levágás” lehetőségével, azaz nem engedünk meg egy adott értéknél nagyobb számú gerjesztést. Ennek elnevezése hasonló a CC módszernél látotthoz. Azaz:

CIS: az alapállapotú hullámfüggvényhez csak az egyszeres gerjesztéseket vesszük.

CISD: az alapállapothoz az egy- és kétszeres gerjesztéseket is hozzávesszük.

CISDT: az alapállapothoz az egy-, két-, és háromszoros gerjesztéseket is hozzávesszük.

Megjegyzendő, hogy a CIS, CISD, CISDT módszerek a CCSD, CCSD(T), CCSDT módszerekkel ellentétben nem méretkonzisztensek és extenzívek. (Azaz pl. disszociációs energiagörbe számítására nem ajánlottak.)

Ezzel áttekintettük az 1. ábrán szereplő kockánk második élet is, így foglalkozunk az egyelektron-bázisokkal!

2.1.2.3. Egyelektron-bázisok

A Schrödinger-egyenlet egzakt hullámfüggvényéről valójában csak egy végtelen bázison beszélhetünk. Sajnos jelenlegi lehetőségeinkkel csak véges bázisokkal tudunk számolni, ez egy újabb pontatlanságot rejt magában.

A bázisainkat alapvetően két csoportba sorolhatjuk: Slater-féle (STO) és Gauss-féle (GTO) bázisokra. (STO=„Slater Type Orbitals” GTO=„Gaussian Type Orbitals” az „orbitals” szó az „atomic orbitals”-ból származik annak ellenére, hogy általában ezek a bázisok nem megoldásai az atom Schrödinger-egyenletének, így ezt a szóhasználatot igyekszem kerülni.)

A STO bázis olyan, ami az elméleti elektroneloszlás alakja:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \Theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\Theta, \varphi) r^{n-1} e^{-r\zeta} \quad (46)$$

Ahol r, Θ, φ a polár koordinátarendszer szokásos a változói, N a normálási faktor, n, l, m kvantumszámok, ζ állandó (1/hosszúság dimenziójú), $Y_{l,m}$ a gömbharmonikus függvény. A STO hátránya, hogy a magnál nem deriválható, és analitikusan nem integrálható.

A GTO bázis egy, a térben megforgatott Gauss-függvény:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \Theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\Theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-r^2\zeta} \quad (47)$$

ahol a paraméterek megfelelnek az STO bázisok paramétereinek.

A GTO előnye, hogy mindenütt differenciálható, valamint egyszerű analitikusan integrálni.

Hátránya, hogy nem adja vissza az elméleti elektroneloszlást, azaz értelmezett a mag közelében (nincs szakadása), illetve a távoli lecsengése sokkal gyorsabb, mint egy STO bázisnak.

A GTO előbb felsorolt hibái javíthatók, ha bázisként több (2-3-6 stb.) GTO összegét használjuk. (Az összegbe értelemszerűen érdemes „laposabb”, és „hegyesebb” Gauss-görbék is tenni.) Az így kapott függvény már jó közelítéssel visszaadja az STO bázis szerkezetét.

A bázisok mérete:

Minimális (single zeta) bázis:

Minden betöltött pályánként egy függvényt tartalmaz. Ez a bázis nagyon minimális, számításakor kevés virtuális pálya adódik, így a korreláció nem határozható meg jól.

Dupla zeta (DZ) bázis:

A minimál bázishoz képest kétszer annyi függvénnyel dolgozik.

Tripla zeta, kvadrupol zeta, ... (TZ, QZ, 5Z, ...):

Az előzőhöz hasonlóan a minimál bázis 3-, 4-, 5-szörösét tartalmazzák.

Ezen kívül léteznek polarizációs, kis exponensű ún. diffúz (vagy Rydberg) és nagy exponensű mag, és magpolarizációs függvények.

Léteznek bázisfüggvények, melyek a törzselektronokat, mint effektív potenciál veszik figyelembe, így csökkentve a számolási időt, illetve a gépigényt, hiszen ekkor számolásokat csak a vegyértékelektronokra kell végezni. Ugyanakkor a törzspotenciálba

be lehet építeni olyan effektusokat (pl. relativisztikus hatás), amelyeket a Schrödinger-egyenlet nem vesz figyelembe.

A Dunning-féle korreláció-konzisztens bázis:

[aug]-cc-p[C]VXZ

aug: Diffúz függvényekkel bővített

cc: korreláció konzisztens

pV: polarizált vegyérték függvények

C: polarizált törzselektron függvények

X=D,T,Q,5... → Bázis: DZ, TZ, QZ, 5Z,...

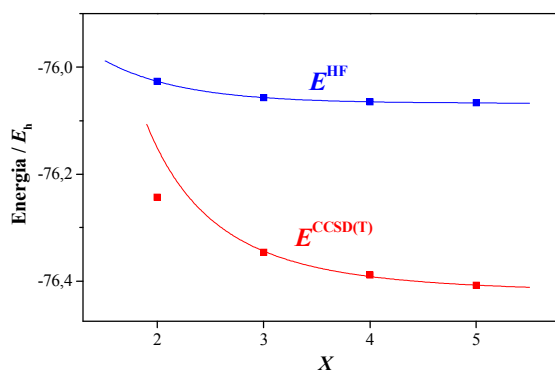
Ezzel a bázissal az alkotók szándéka az volt, hogy az egyes impulzusmomentumú atomi pályák (bázisok) betöltetlenségéből származó hiba nagyságrendileg azonos legyen azon hibával, amit a nagyobb impulzusmomentumú függvények elhanyagolása okoz. Ennek következtében az ezekkel a bázisokkal számított energiákat extrapolálni lehet teljes bázisra (CBS: „complete basis-set”), azaz végtelen X értékre.

Az általam használt bázisok:

aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ,

A fent említett extrapolálásnál szét szokás választani az összenergiát (E) egy HF-energiára (E^{HF} =az adott molekula geometria HF energiája), és (elektronkorrelációs módszereknél) egy korrelációs energiára (E^{corr}). E^{corr} -t, az alábbi egyenlet alapján értelmezzük: $E^{\text{corr}} = E - E^{\text{HF}}$

Megfigyelhető, hogy a E^{HF} a bázis növelésével exponenciálisan, E^{corr} viszont csak polinomiálisan konvergál. A bázisextrapolációs számításokhoz a Halkier és munkatársai által tesztelt^{4,5} képleteket használjuk, melyeket egyszerűségük miatt gyakran



alkalmazzanak.

3. ábra: A víz egyensúlyi geometriájára számított E^{HF} és $E^{\text{CCSD(T)}}$ extrapolációja a (47) és (48) egyenletek szerint

$$E^{\text{HF},X} = E^{\text{HF,CBS}} + a \exp(-bX) \quad (48)$$

$$E^{\text{corr},X} = E^{\text{corr,CBS}} + cX^{-3} \quad (49)$$

Ahol $E^{\text{HF,CBS}}$ és $E^{\text{corr,CBS}}$ a E^{HF} és E^{corr} energiák végtelen bázisra (CBS-re) extrapolált értéke, X a bázis mérete, $E^{\text{HF},X}$, és $E^{\text{corr},X}$ az X méretű bázishoz tartozó HF és korrelációs energiák.

A (48) és (49) képletek alkalmazhatóságát a 3. ábra mutatja be a víz egyensúlyi geometriájánál számított energiák esetében.

2.2. A Jahn–Teller torzulás

2.2.1. A Jahn–Teller torzulás szemléltetése, történelmi áttekintése⁶

A szimmetria körülvesz minket. Szimmetrikusak a növények, az állatok és az ember is. A művészet, az építészet is kedveli a szimmetriát. De a szimmetria szépségét mégis a kötöttségek kicsiny megszegése, a teljes szimmetriától való eltérés adja.

Ez (matematikailag pontosabban fogalmazva) igaz a molekulákra is. A molekulák jelentős része szimmetrikus. Gondoljunk a tetraédes metánra, a szabályos hatszög alakú benzolra, vagy akár az ikozaéder szerkezetű fullerénre. Egy elektronszint degenerációja azonban ahhoz vezethet, hogy a szabályos molekula kicsit eltorzul. Ez képezi a Jahn–Teller effektusnak (torzulásnak) a lényegét.

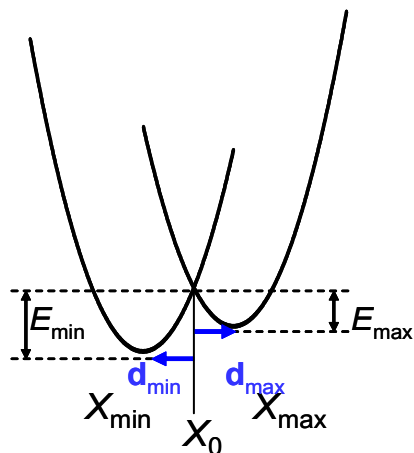
R. Renner (Teller Ede doktorandusza) 1934-ben publikált cikkében⁷ kiszámította, hogy a CO₂ molekulában az elektronok és a rezgések hatása milyen hatással van az elektronállapot degenerációra. Erről a cikről ugyanezen évben vitatkozott Teller és Landau, mégpedig: Landau szerint nem lineáris, degenerált elektronszinttel rendelkező molekuláknak a szimmetrikus szerkezete instabil kell, hogy legyen. Teller Renner cikkében ennek éppen a cáfolatát látta. Teller még ugyanezen évben találkozott H. A. Jahn-nal, aki jól értett a csoportelmélethez. Kettőjüknek sikerült bebizonyítani, hogy degenerált elektronállapot esetén a nem lineáris molekula szimmetrikus szerkezete instabil, így térszerkezete torzul, melynek hatására a degeneráció megszűnik és a molekula energiája csökken. Ez a Jahn–Teller tétel.

2.2.2. A Jahn–Teller tétel matematikai háttere⁸

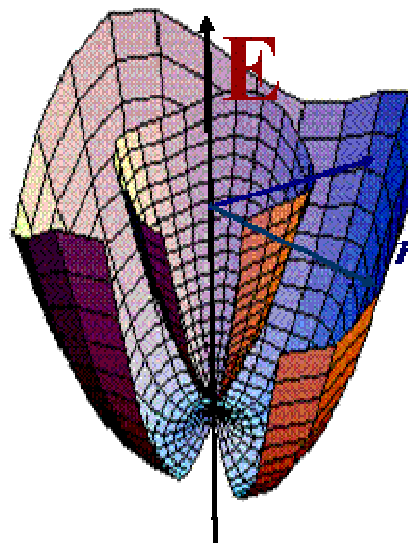
A számolások során bázisvektoroknak a normálkoordinátákat ($Q_{i,r}$: az r -hez rendelt szimmetriának i -edik bázisvektora) használjuk, amelyeket harmonikus közelítésben a Descartes-bázisok lineárkombinációjaként kapjuk. Ez a bázis többek között azért könnyíti meg a számolásokat, mert ez nem tartalmazza a forgáshoz, illetve a haladáshoz szükséges (számunkra információt nem hordozó) vektorokat. Így N db atomra a $3N$ bázisvektor helyett $3N-6$ bázisvektorral leírható a molekula torzulása.

JT torzulás akkor lép fel, ha egy, legalább három-fogású szimmetriatengellyel rendelkező nyílthéjú molekula degenerált elektronállapotban van. Molekulapálya modellt használva úgy is fogalmazhatunk, hogy a molekulában van nem teljesen betöltött, degenerált molekulapálya. Ekkor a degenerációt megszüntető normálkoordináták mentén a molekula eltorzul, a degeneráció megszűnik, és a molekula egy kisebb energiájú és kisebb szimmetriájú helyzetben stabilizálódik.

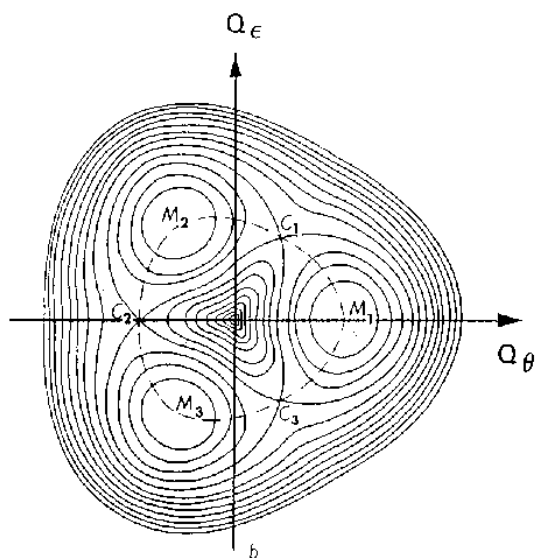
Az általam vizsgált Na₃, és a Li₃ trimer kétszeresen degenerált elektron-alapállapotú. A fent említett stabilizációk különböző torzulások mentén más és más nagyságúak lehetnek. A Na₃ és Li₃ trimerek esetében pl. a molekula D_{3h} szimmetriából kétféle C_{2v} szimmetriába torzulhat: nyújtott és lapított háromszögbe. Ezek energiája nem feltétlenül azonos, a kisebb energiát $E_{i,\min}$ -nel, a nagyobbat – amely szintén kisebb, mint a torzítatlan D_{3h} szimmetriájú trimer energiája – $E_{i,\max}$ -szal jelöljük (lásd. 5. ábra).



5. ábra: A Jahn–Teller aktív molekula potenciális energiafelületének egydimenziós metszete. A metszet tartalmazza a kónikus metszéspontot, valamint szemlélteti a két torzult állapot $E_{i,\min}$ és $E_{i,\max}$ stabilizációs energia értékét.



4. ábra: A Jahn–Teller aktív molekula potenciális energiafelületének háromdimenziós képe a kónikus pont közelében. (Polár-koordinátarendszerben)



6. ábra: Jahn–Teller aktív trimer PES-e szintvonalas ábrázoláson (két általános koordináta szerint). Látható, hogy M_1 , M_2 , és M_3 az $E_{i,\min}$ energiájú geometriák, C_1 , C_2 , és C_3 az $E_{i,\max}$ energiájú geometriák.

magok koordinátáinak függvénye, \hat{V} -vel a potenciális energiafelületet (PES) szoktuk definiálni nemrelativisztikus számításoknál. \hat{H}_{SO} az elektron impulzusmomentuma és a pályamomentum közötti kölcsönhatást leíró spin-pálya operátor. \hat{H}_{rot} a molekula forgási operátora. A spin-pálya csatolás is befolyásolja a molekula energiaszintjeit, megszüntetheti a degenerációt. Az ún. Ham-effektus szerint azonban nem lehet egyszerre a Jahn–Teller, és a spin-pálya csatolás is erős. Dolgozatomban azzal a feltételezéssel élek, hogy a Jahn–Teller csatolás olyan erős, hogy a spin-pálya csatolás elhanyagolható. Ezzel a feltételezéssel azért is lehet élni, mert a spin-pálya kölcsönhatás relativisztikus

A degenerált elektronállapotból a trimerek egy degenerált normálrezgés mentén juthatnak ki. Jelölje ezeket a normálkoordinátákat $Q_{i,1}$ és $Q_{i,2}$. Képezzük belőlük az alábbi komplex vektorokat: $Q_{i,+} = Q_{i,1} + iQ_{i,2}$, $Q_{i,-} = Q_{i,1} - iQ_{i,2}$. Ezek polárkoordinátákban (melyeket később használni fogok) $Q_{i,+} = \rho_i e^{+i\phi_i}$, $Q_{i,-} = \rho_i e^{-i\phi_i}$, azaz: $Q_{i,\pm} = \rho_i e^{\pm i\phi_i}$.

A Hamilton-operátor felbontható az alábbi összegre:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{rot} \quad (50)$$

Ahol \hat{T} a magok kinetikus energiája. Valamint \hat{V} a potenciális energia, ez a

effektus. A relativisztikus effektusok pedig a könnyű atomok, így pl. a Li és Na esetében is kicsik.

Jahn–Teller torzulás esetében a Born-Oppenheimer közelítés nem érvényes, így a \hat{V} -t egy mátrix írja le.

Definiáljuk a potenciál-operátor (\hat{V}) deriváltjainak alábbi integráljait:

$$\lambda_i = \left\langle E_{\pm} \left| \left(\frac{\partial^2 \hat{V}}{\partial Q_{i,+} \partial Q_{i,-}} \right) \right| E_{\pm} \right\rangle \quad (51)$$

$$k_i = \left\langle E_{\pm} \left| \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial Q_{i,\pm}} \right)_0 \right| E_{\mu} \right\rangle \quad (52)$$

$$g_{i,j} = \left\langle E_{\pm} \left| \left(\frac{\partial^2 \hat{V}}{\partial Q_{i,\pm} \partial Q_{j,\pm}} \right)_0 \right| E_{\mu} \right\rangle \quad (53)$$

Ahol E_{\pm} a degenerált állapotú, szimmetrikus ponthoz tartozó elektron-hullámfüggvény két komponense.

$$\text{Azaz } \hat{V} \text{ mátrix alakban: } \mathbf{V} = \begin{pmatrix} \frac{\lambda_i}{2} \rho_i^2 & \rho_i k_i e^{-i\phi_i} + \rho_i^2 g_{ij} e^{-2i\phi_i} \\ \rho_i k_i e^{-i\phi_i} + \rho_i^2 g_{ij} e^{-2i\phi_i} & \frac{\lambda_i}{2} \rho_i^2 \end{pmatrix}$$

Fejtsük Taylor-sorba másodrendig a potenciál-operátort (\hat{V} -t) a normálkoordináták szerint a szimmetrikus pontban:

$$\begin{aligned} \hat{V} = \langle \hat{H}_e^0 \rangle + \sum_{m=1}^{3N-6-2p} \frac{1}{2} \lambda_m |Q_m|^2 + \sum_{j=1}^p \sum_{r=+,-} \frac{1}{2} \lambda_j |Q_{j,r}|^2 + \sum_{j=1}^p \sum_{r=+,-} k_j Q_{j,r} + \\ + \sum_{j=1}^p \sum_{r=+,-} \frac{1}{2} g_{jj} (Q_{j,r})^2 + \sum_{j=1}^p \sum_{r=+,-} \sum_{j' < j} \frac{1}{2} g_{ij} Q_{i,r} Q_{j,r} \end{aligned} \quad (54)$$

Ahol $\langle \hat{H}_e^0 \rangle$ az elektronpotenciál a szimmetrikus esetben, valamint m index a nem-Jahn–Teller aktív módusokon, a i és j indexek a Jahn–Teller aktív módusokon futnak. Vizsgáljuk a JT PES i -edik normálkoordináta szerinti metszetét! (Használjuk Q_i -k polárkoordinátabeli alakját!) Ehhez a fenti \hat{V} mátrixot diagonalizálva kapjuk, hogy:

$$U_{i,\pm} = \frac{1}{2} \lambda_i \rho_i^2 \pm k_i \rho_i \left[1 + \frac{2g_{ii}\rho_i}{k_i} \cos(n\phi_i) + \frac{g_{ii}^2 \rho_i^2}{k_i^2} \right]^{1/2} \quad (55)$$

$$\approx \frac{1}{2} \lambda_i \rho_i^2 \pm \left(k_i \rho_i + g_{ii} \rho_i^2 \cos(n\phi_i) \right) \quad (56)$$

Ahol n azt jelenti, hogy a molekula hány fogású szimmetriával rendelkezik. (Az általam vizsgált trimerek esetében $n=3$)

Az (56) kifejezés az (55)-nek elsőrendű Taylor-sora, ahol a ρ_i^2 -nél magasabb rendű tagokat elhanyagoljuk!

Ekkor a minimális energia ($E_{i,\min}$) és a hozzá tartozó $\rho_{i,\min}$, és $\phi_{i,\min}$ értékek a következők:

$$\phi_{i,\min} = 0, \frac{2\pi}{n}, 2\frac{2\pi}{n}, \dots, (n-1)\frac{2\pi}{n} \quad (57)$$

$$\rho_{i,\min} = \frac{k_i}{\lambda_i - g_{ii}} = \frac{k_i}{\lambda_i \left(1 - \frac{g_{ii}}{\lambda_i}\right)} = \frac{k_i}{\lambda_i (1 - K_i)} \quad (58)$$

$$E_{i,\min} = -\frac{k_i^2}{2\lambda_i(1 - K_i)} = -\frac{D_i \omega_{e,i}}{(1 - K_i)} \approx -D_i \omega_{e,i} (1 + K_i) \quad (59)$$

Ahol $D_i = \frac{k_i^2}{2\eta} \left[\frac{M_i}{\lambda_i^3} \right]^{1/2}$ és lineáris csatolási állandónak nevezzük. Valamint $K_i = \frac{g_{ii}}{\lambda_i}$, a

négyzetes csatolási állandó. Továbbá $\omega_{e,i} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{\lambda_i}{M_i} \right)^{1/2}$, ahol M_i a rezgéshez tartozó

redukált tömeg.

Hasonlóan a maximális energia ($E_{i,\max}$) és a hozzá tartozó $\rho_{i,\max}$ és $\phi_{i,\max}$ értékekre (az előzőhöz hasonló módon) a következőket kapjuk:

$$\phi_{i,\max} = \frac{\pi}{n}, 3\frac{\pi}{n}, 5\frac{\pi}{n}, \dots, (2n-1)\frac{\pi}{n} \quad (60)$$

$$\rho_{i,\max} = \frac{k_i}{\lambda_i (1 + K_i)} \quad (61)$$

$$E_{i,\max} = -\frac{D_i \omega_{e,i}}{(1 + K_i)} \approx -D_i \omega_{e,i} (1 - K_i) \quad (62)$$

Látható, hogy D_i és K_i kifejezhető $\rho_{i,\min}$ és $\rho_{i,\max}$ segítségével a következőképpen:

$$D_i = \frac{4\pi\omega_{e,i}}{\eta} \left(\frac{\rho_{i,\min} \rho_{i,\max}}{\rho_{i,\min} + \rho_{i,\max}} \right)^2 \quad (63)$$

$$K_i = \frac{\rho_{i,\min} - \rho_{i,\max}}{\rho_{i,\min} + \rho_{i,\max}} \quad (64)$$

$\rho_{i,\min}$, illetve $\rho_{i,\max}$ értékét megkaphatjuk, ha ismert a minimális, illetve maximális energiához tartozó torzult állapot geometriai eltérése a szimmetrikus állapottól (\mathbf{d}_{\min} ; \mathbf{d}_{\max} : vektorok), valamint a két degenerált rezgéshez tartozó normálkoordináták ($\mathbf{q}_{i,a}$; $\mathbf{q}_{i,b}$: vektorok):

$$\rho_{i,\min} = \sqrt{(\mathbf{d}_{\min} \cdot \mathbf{q}_{i,a})^2 + (\mathbf{d}_{\min} \cdot \mathbf{q}_{i,b})^2} \quad (65)$$

$$\rho_{i,\max} = \sqrt{(\mathbf{d}_{\max} \cdot \mathbf{q}_{i,a})^2 + (\mathbf{d}_{\max} \cdot \mathbf{q}_{i,b})^2} \quad (66)$$

A gyakorlatban $\omega_{e,i}$ -t nem a deriváltakból számoljuk, hiszen ahhoz ismerni kellene a PES-t, amit keresünk. Ilyenkor általában az alábbi két közelítés valamelyikét használják:

a) A két egymást metsző energiafelületet valamilyen módon kiátlagolják, és így nyernek egy alap harmonikus frekvenciát.

b) A szabályos kation/anion esetében kiszámolják az optimális geometriához tartozó degenerált rezgések frekvenciáit és ezzel közelítik $\omega_{e,i}$ értékét. (A kation vagy anion esetében nem lép fel JT torzulás, mivel ezek közül valamelyik zárthéjú rendszer.)

Számolásaimnál ez utóbbi módszert alkalmazom.

2.2.2.1. A dinamikus és statikus Jahn–Teller torzulás

Megemlítendő, hogy statikus (időben állandó) JT torzulás csak akkor lép fel, ha az $E_{i,\min}$ és az $E_{i,\max}$ különbsége, azaz a pszedudorotációs gát magassága nagyobb a molekula zéruspont rezgési energiájánál. Azaz a kiszámolt legalsó vibronikus energiaszint értékét kell összevetni a pszedudorotációs gát magasságával.

Ha a fenti feltétel nem áll fenn, akkor dinamikus Jahn–Teller effektusról beszélünk. Ekkor a molekula szimmetriája időátlagban a torzítatlan, magasabb szimmetriához tartozik. A Jahn–Teller effektust ilyenkor csak spektroszkópai módszerekkel lehet megfigyelni a bonyolult vibronikus energiaszinteken keresztül.

2.2.2.2. A Jahn–Teller kvantumszámok

Mivel JT aktív esetben van betöltetlen degenerált elektronpálya, így ez is impulzusmomentumot hordoz, úgy, mint a degenerált rezgések. Vibronikus szintekre a teljes impulzusmomentumot ezen két impulzusmomentum összege adja, amit a Jahn–Teller kvantumszámmal (j) lehet kifejezni:

$$j = \frac{1}{k} l + \frac{1}{2} (-1)^k \Lambda \quad (68)$$

Ahol $k=1,2$; l a rezgési, Λ az elektronikus impulzusmomentumhoz tartozó kvantumszám.

Létezik egy másik Jahn–Teller kvantumszám is, n_j . Ez fizikai jelentést nem hordoz, csak az azonos j kvantumszámú JT aktív szinteket sorszámozza.

3. Irodalmi áttekintés a Li_3 és a Na_3 trimerekről⁹

Egy szabályos háromszögalakú trimer (X_3) a legegyszerűbb rendszer, amely háromfogású szimmetriával rendelkezik. Ilyen szimmetriájú nyílthéjú rendszerek rendelkezhetnek egy kétszeresen degenerált alap, vagy gerjesztett elektronállapottal. Ha ezen állapotok között csak lineáris Jahn–Teller csatolás lép fel ($g_{ii}=0$), akkor a PES „mexikói kalap” alakú lesz, a közepén (a szimmetrikus pontban) egy kónikus (kúpos) metszésponttal (lásd.: 4. ábra). Ha fellép négyzetes csatolás is ($g_{ii}\neq 0$), akkor a PES alján kialakul három egyforma „gödör”. Minden ilyen „gödör” alján a kezdetben szabályos háromszög egy egyenlő szárú háromszöggé torzul (lásd: 6. ábra).

Az alkáli fémek trimerjei (Li_3 , Na_3 , K_3) stabilak (nem disszociálnak szét egy dimerre és egy monomerre) az elektron-alapállapotban. Többet foglalkoztak ezekkel a trimerekkel. Az első számítás a PES meghatározására HF módszerrel történt, ami tartalmazott egy DFT közelítést, és pszeudopotenciálokat használt a törzselektronok figyelembevételére¹⁰. Azt az eredményt kapták, hogy a Li_3 két torzított állapota közötti különbség igen kicsiny, így a Li_3 esetén dinamikus Jahn–Teller torzulás lép fel, azaz a molekula dinamikusán változtatja a geometriáját a 6. ábrán szaggatott vonallal jelölt trajektória mentén. Ezt a mozgást pszedudorotációnak nevezzük.

A Na_3 esetében a két állapot közötti energiakülönbséget ~ 1 kcal/mol–nak találták, ami elég ahhoz, hogy stabilizálja a geometriát, azaz a Jahn–Teller torzulás statikus legyen.

Mérési módszerekkel is próbálták ezen elméleti számításokat igazolni, illetve cáfolni. Az első ilyen mérések egyikénél¹¹ a szerzők a spektrumból igazolni vélték, hogy a Na_3 molekula dinamikus Jahn–Teller torzulást szenved (a spektrumának 600–625 nm-es képe alapján). Későbbi precízebb elméleti számítások azt mutatták, hogy a Na_3 trimer

statikusan torzul, a korábbi hibás konklúzió a mért spektrum rossz értelmezéséből származott. Szintén megmutatták hogy a Na_3 600–625 nm-es spektrumának alakját a Na_3 -nek három – egymáshoz nagyon közeli – PES csatolása adja. További elméleti számítások^{12,13,14} a Coriolis-hatást (spin-pálya csatolást) is figyelembe vették, így a Na_3 spektrumának újabb részleteit tudták megmagyarázni. Ezekkel a számításokkal elmondható, hogy a Na_3 spektruma az elmélettel legjobban magyarázott spektrum a JT aktív trimerek közül.

Ezekon kívül kiemelnék még egy vizsgálatot¹⁵, amelyben a Na_3 alapállapotának energiaszintjeit mérték ki stimulált emissziós spektroszkópiával. A spektroszkópia lényege, hogy az anyagot lézertűnyel megvilágítva, egy adott energiaszintre gerjesztik, majd egy másik (változtatható hullámhosszú) lézerrel ezt besugározzák. Ha a második lézer energiája nem egyezik meg egy energia átmenethez szükséges energiával, akkor a minta gerjesztett állapotának időbeli lecsengése egy exponenciális, ha viszont a két energia megegyezik, akkor az energialecsengés egy sokkal meredekebb (ugrásszerű) exponenciális. Ez mérhető, és ezen ugrásoknál a két lézer hullámhosszának különbségéből megkapjuk az alapállapot energiaszintjeit.

A Li_3 és Na_3 trimerek Jahn–Teller torzulásával kapcsolatos számos egyéb, dolgozatom szempontjából kevésbé fontos mérést és számítást végeztek.^{16, 17, 18, 19, 20, 21}

Érdekességként megemlítendő, hogy mérésekkel és számolásokkal bizonyították, hogy az alkálifémekhez hasonlóan a Cu_3 ²², Ag_3 ^{23,24}, Au_3 ^{25,26} trimerek is stabilak (nem disszociálnak dimerre és monomerre) és Jahn–Teller aktívak.

4. Felhasznált programok

A munkám során két programot használtam fel. Ezek az ACES2 és a SOCJT.

Az ACES2 egy elektronszerkezet-számoló program, amely geometria optimalizálásra, és rezgési frekvenciák számolására is alkalmas. Ezzel a programmal optimalizáltam a geometriát a szabályos háromszög, és a két torzult geometria (az egyik kissé nyújtott, a másik kissé lapított) esetében. Ezekből az adatokból volt számítható a $\rho_{i,\min}$ és $\rho_{i,\max}$ értéke a (64) és (65) egyenlet alapján.

Ugyanezt a programot használtam a trimerek kationjának geometriai optimalizálására is, majd az optimalizált geometriában a rezgési frekvenciák (és azok normál koordinátáinak) meghatározására, ezt az adatot $\omega_{e,i}$ számításánál használtam fel.

Ezekből az adatokból meghatározható volt D_i , és K_i a Jahn–Teller torzulás két jellemző állandója.

Az elektronszerkezeti számításokat aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, és aug-cc-pVQZ bázisokon végeztem (továbbiakban DZ, TZ, és QZ bázis).

Az általam alkalmazott elektronszerkezeti számítások: HF (SCF), MP2, CCSD, CCSD(T), CCSDT.

A SOCJT („Spin-Orbit Coupling Jahn–Teller”) programmal a vibronikus energiaszinteket számoltam. A programnak a fenti módon kiszámolt D_i , K_i és $\omega_{e,i}$ értéket kell megadni bemenetként, majd a fent vázolt Jahn–Teller Hamilton-operátorból rezgési és elektron-próbafüggvényekkel mátrixot épít fel. A vibronikus energiaszintek a mátrix sajátértékeiként adódnak. A program általam használt verziója nem számítja a nem-Jahn–Teller aktív rezgések és a Jahn–Teller aktív rezgésekből létrejövő kombinációsrezgések energiaszintjeit.

5. Eredmények

5.1. A Li_3 számítási eredményei

5.1.1. Elektronszerkezeti számítások eredményei

A fent említett két torzult esetet betűkóddal láttam el. A kissé lapított (azaz 1 db 60° -nál nagyobb szöggel rendelkező) háromszög geometriát b-vel, a kissé nyújtott (azaz 2 db 60° -nál nagyobb szöggel rendelkező háromszög) geometriát c-vel jelölöm.

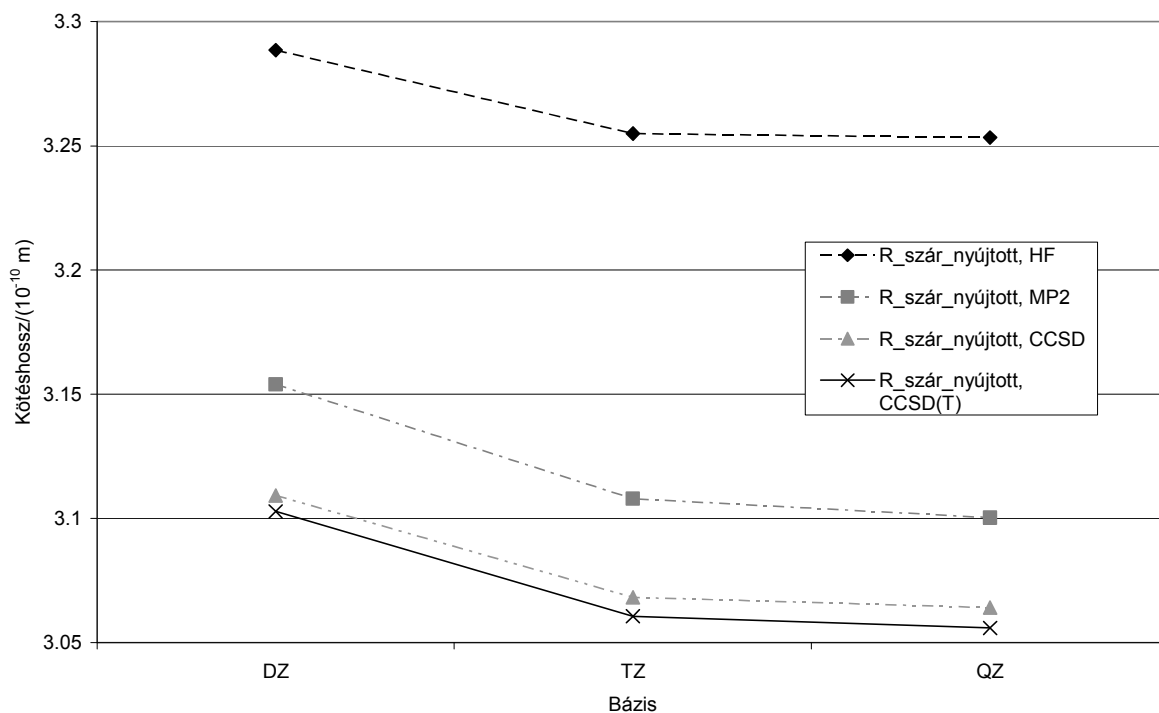
5.1.1.1. Az elektronszerkezeti számításokból adódó geometriai adatok és azok értékelése

Az elektronszerkezeti számítások alapján optimált geometriai adatokat az 1. Táblázat tartalmazzaⁱⁱ. Az 1. Táblázat néhány adatát a 7. ábra, és a 8. ábra szemlélteti. Így könnyen észrevehető, hogy mind a HF számítások, mind a DZ bázison végzett számítások optimált geometriája jelentősen eltér a TZ, és QZ bázisokon az MP2, illetve CC eljárásokkal kapott geometriáktól. Mivel a Jahn–Teller csatolási állandókat, (így ezeken keresztül az energiaszinteket) a geometriai adatok határozzák meg, így várható, hogy a HF számításokból, illetve a DZ bázisú számításokból kapott energiaszintek jelentősen eltérnek majd az MP2/TZ, MP2/QZ, CCSD/TZ, CCSD/QZ, CCSD(T)/TZ, CCSD(T)/QZ módszerekkel kapott energiaszintektől. (Ezt a későbbiekben látni is fogjuk.)

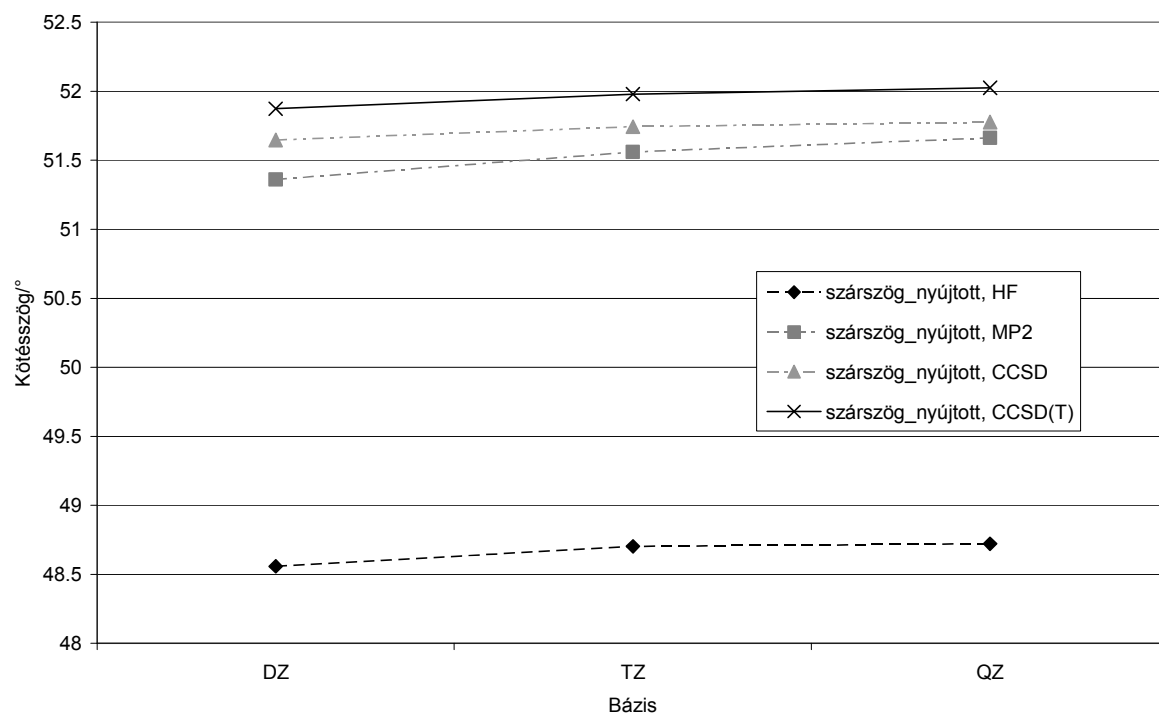
ⁱⁱ Természetesen egy szabályos háromszög, illetve egy egyenlő szárú háromszög geometriát egy illetve két adattal is jellemezhetünk, de a külső forrásokban sem egységes, hogy mely adatokkal jellemzik az állapotot, illetve a több adat megadása könnyebben teszi szemléletessé a geometriát.

1. Táblázat: A Li_3 optimált geometriai adatai a kónikus pontban, illetve a két torzult állapotban különböző bázisok, és számítási eljárások esetén. Ahol R a szabályos Li_3 kötéhossza, R_{sz} , R_a az egyenlőszárú háromszög alakba torzult trimer kötéhossza. R_{sz} a szárak, R_a a háromszög alapja mentén. φ a torzult állapotban a szárak által bezárt szög. R , R_{sz} , R_a Ångströmben, φ szögben értendők.

Geometria		eljárás	DZ	TZ	QZ
szabályos	R	HF	3.00452	2.97787	2.9769
		MP2	2.93608	2.93848	2.93431
		CCSD	2.82008	2.90374	2.90083
		CCSD(T)	2.89715	2.90261	2.89952
lapított	R_{sz}	HF	2.86601	2.84525	2.84463
		MP2	2.82317	2.79097	2.78739
		CCSD	2.82008	2.7885	2.78613
		CCSD(T)	2.8255	2.79274	2.79049
	R_a	HF	3.26636	3.25336	3.25147
		MP2	3.42812	3.39246	3.3936
		CCSD	3.33692	3.28804	3.28187
		CCSD(T)	3.3285	3.27525	3.26747
	φ	HF	69.4787	69.7401	69.7112
		MP2	74.7661	74.8551	74.9971
		CCSD	72.5465	72.2531	72.1673
		CCSD(T)	72.1736	71.8019	71.6718
nyújtott	R_{sz}	HF	3.28853	3.2549	3.25331
		MP2	3.15402	3.10797	3.10037
		CCSD	3.10924	3.06829	3.06412
		CCSD(T)	3.10282	3.06067	3.05595
	R_a	HF	2.70435	2.68421	2.68386
		MP2	2.7336	2.70347	2.70184
		CCSD	2.70877	2.67777	2.67573
		CCSD(T)	2.71422	2.68244	2.6805
	φ	HF	48.558	48.703	48.7217
		MP2	51.3609	51.5612	51.6635
		CCSD	51.6471	51.744	51.7772
		CCSD(T)	51.8736	51.9797	52.0253



7. ábra: A nyújtott Li_3 molekula szárákhoz (nagyobbik kötéshosszhoz) tartozó kötéshossz értékeinek bázis, illetve eljárás függése.

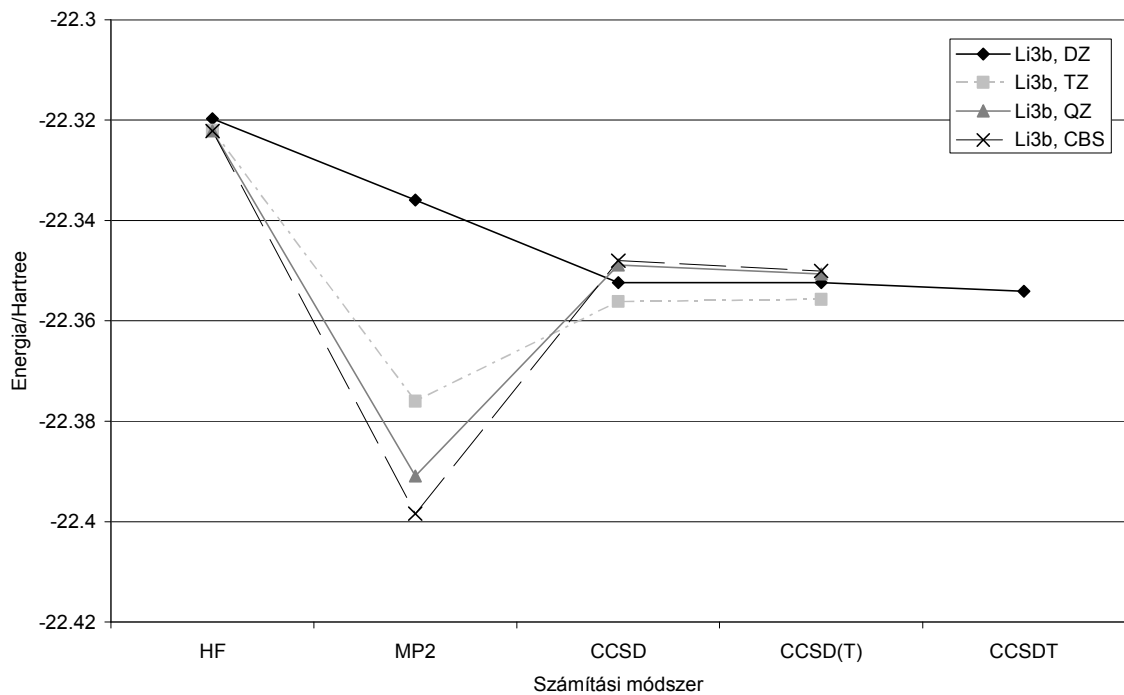


8. ábra: A nyújtott Li_3 molekula szárai által bezárt (kisebbik) kötésszög értékeinek bázis, illetve eljárás függése.

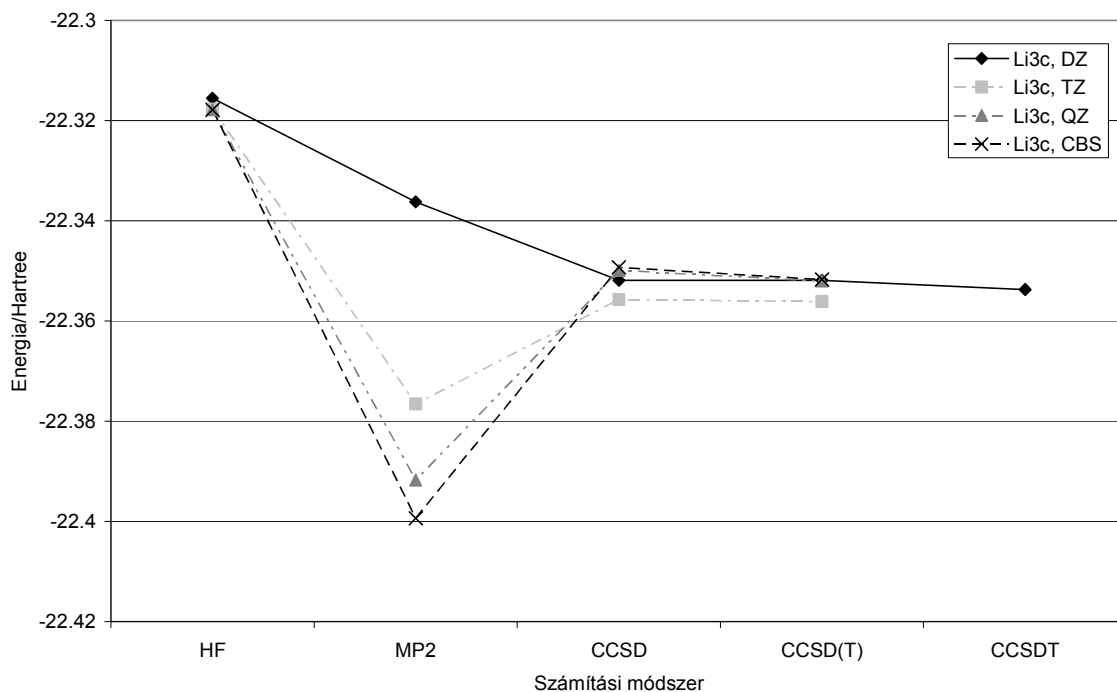
5.1.1.2. Az elektronszerkezeti eljárásokkal kapott energiák, és energiakülönbségek kiértékelése

Vizsgáljuk meg, hogy az elektronkorreláció figyelembevétele, illetve az egyelektron bázis mérete hogyan befolyásolja a szimmetrikus, illetve a torzult nyújtott illetve a torzult lapított szerkezetekhez tartozó elektron-összenergiát!

A 9. ábra és a 10. ábra a két torzult geometria energiájának változását mutatja a számítási eljárás változtatásának függvényében.



9. ábra: A Li_3 egyik torzult (lapított) geometriájának energiája (azonos (DZ, TZ, QZ, vagy CBS (extrapolált)) bázison) különböző számítási módszerek esetében.



10. ábra: A Li_3 egyik torzult (nyújtott) geometriájának energiája (azonos (DZ, TZ, QZ, CBS (extrapolált)) bázison) különböző számítási módszerek esetében.

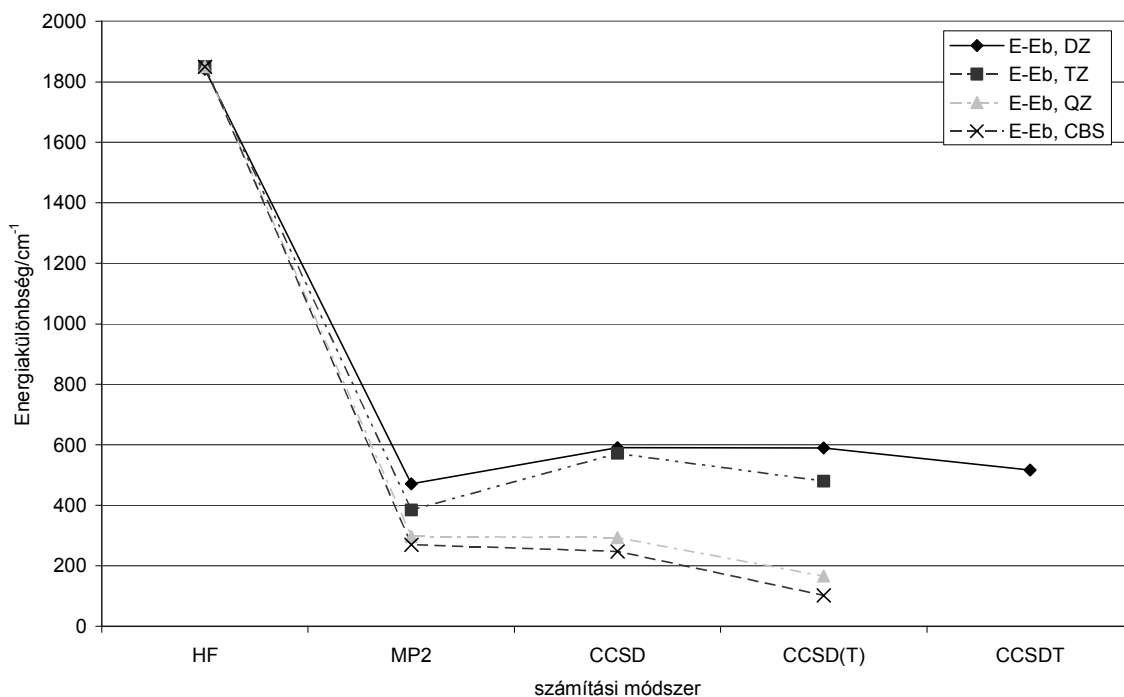
Vegyük észre, hogy a CCSD, CCSD(T), és CCSDT energiák (a DZ bázis kivételével) mind a HF és az MP2 energiák közé esnek! Ez megfelel várakozásainknak, hiszen tudjuk, hogy a HF módszer nem tartalmaz elektronkorrelációt, így az ezen az úton nyert energia nagyobb kell, hogy legyen, mint az egzakt energia, míg az MP2 módszer (mivel perturbációs módszer, és $\text{MP1}=\text{HF}$) az egzakt energiánál kisebb energiát ad a molekula energiájára. Mivel a CCSD, CCSD(T), CCSDT eljárások kezelik a legjobban az elektronkorrelációt, így ezeknek kell legjobban megközelíteniük az egzakt energiát.

Így a 9. ábra és 10. ábra érdekességét nem a „letörés”, hanem éppen annak hiánya (a DZ bázis egyenes menete) okozza. Feltételezésem szerint a DZ bázis túlzottan kicsi, így az MP2 számítás túl kevés virtuális pályával tud dolgozni, így az elektronkorrelációt sem tudja megfelelően kezelni.

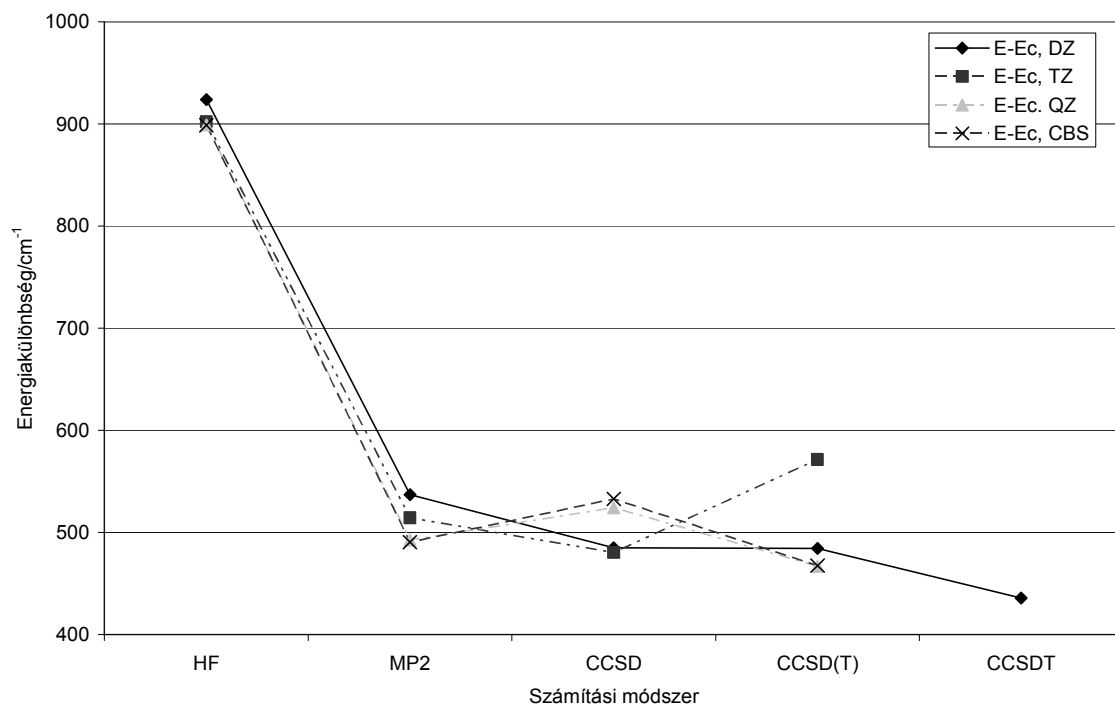
Ezen kívül megfigyelhető még a diagramon, hogy a CCSD, CCSD(T) számítások eredménye már alig függ a bázis méretétől. (Már a CCSD számítás esetén is az energiák 0,5%-on belül vannak.)

Ez a megállapítás viszont könnyen félrevezető lehet, hiszen a mérések alkalmával sosem tudjuk az energiaszinteket mérni, mindig csak energia különbségeket mérhetünk.

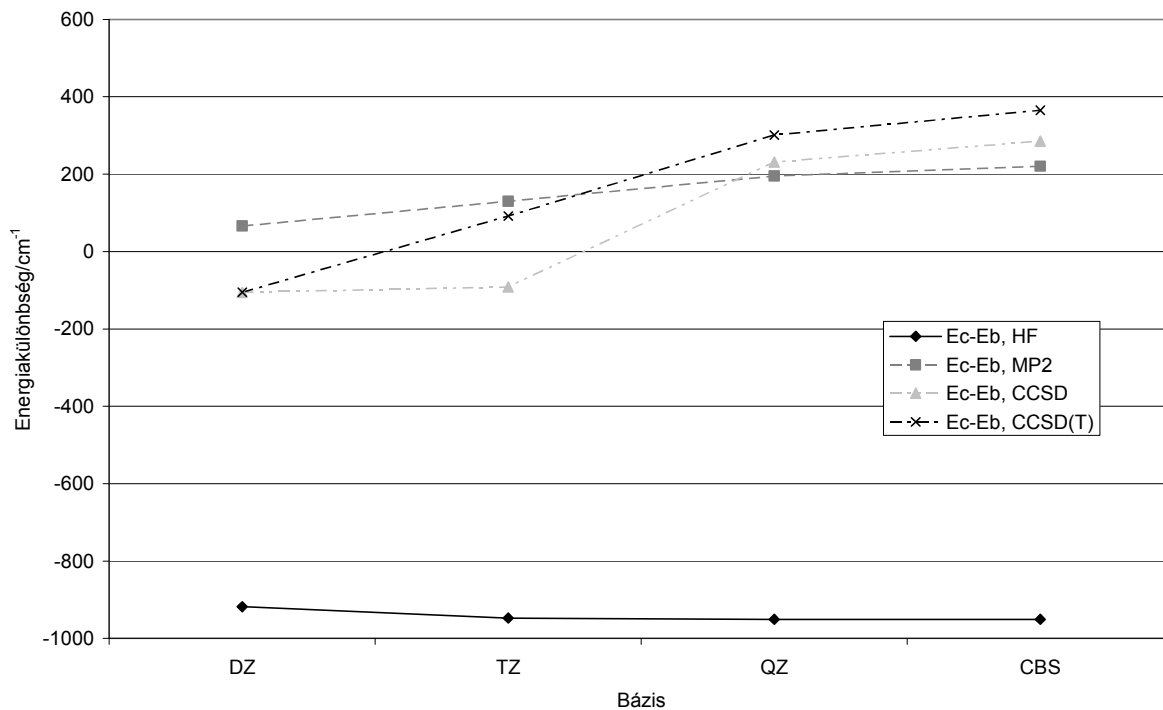
A szimmetrikus geometria és a torzult geometria energiájának különbségét a 11. ábra és a 12. ábra szemlélteti. A nyújtott és lapított geometria energiakülönbségét a 13. ábra szemlélteti.



11. ábra: A szimmetrikus állapot, és a lapítottan torzult állapot közötti energiakülönbség (hullámszámban kifejezve) a számítási mód, illetve a bázis függvényében.



12. ábra: A szimmetrikus állapot, és a nyújtott torzult állapot közötti energiakülönbség (hullámszámban kifejezve) a számítási mód, illetve a bázis függvényében.



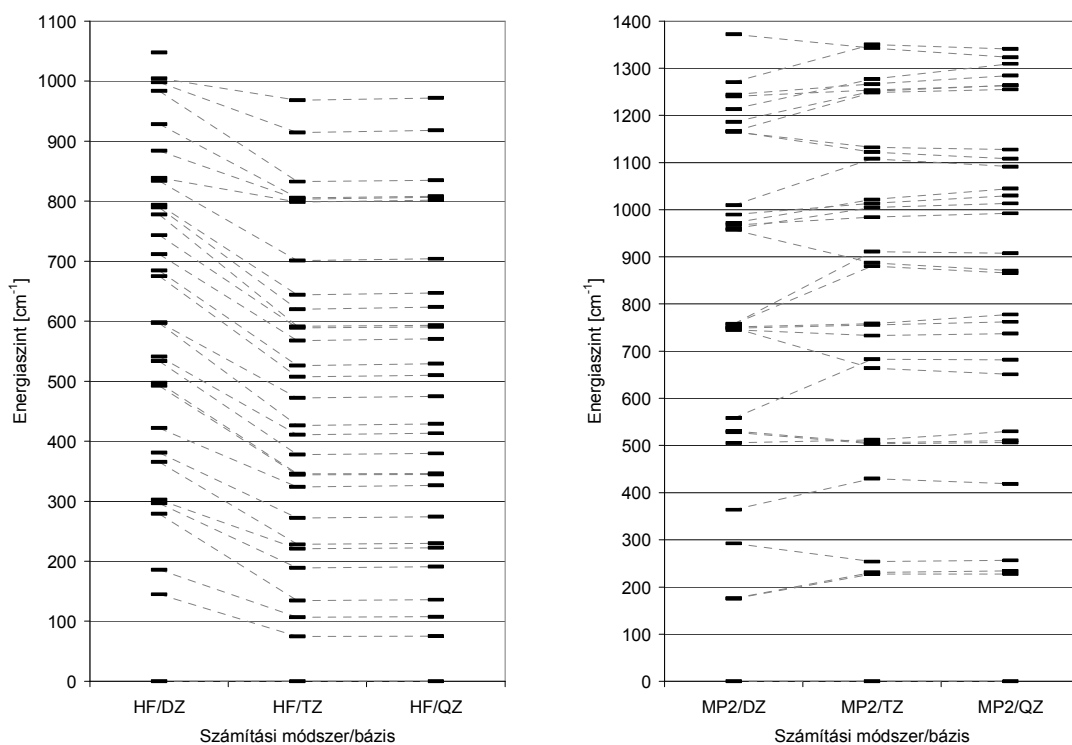
13. ábra: A nyújtott és a lapított geometria energiakülönbség bázisfüggése (DZ, TZ, QZ, CBS: extrapolált bázis) a különböző elektronszerkezeti számítások esetében.

5.1.2. Az energiaszintek számolása

A 2.2.2. fejezetben leírt módon a geometriai paraméterek és a kation rezgési frekvenciájának felhasználásával lefuttatható a SOCJT (energiaszint-számoló) program. Mint korábban már többször említettem, az általam számolt energiaszintek nem tartalmaznak anharmonicitást, kombinációs szinteket, illetve a spin-pálya csatolást is elhanyagoltam.

Az előző fejezethez hasonlóan itt is érdemes figyelni, hogy a bázis növelésével hogyan változik (konvergál) az energiaszint. (Itt sajnos nincs lehetőségünk extrapolált bázisra (CBS) eredményt adni, hiszen CBS-sel csak energiákat tudunk meghatározni, optimális geometriát nem.)

A kapott eredmények a Li_3 energiaszintjeire (az ábrákon az azonos Jahn–Teller kvantumszámú szinteket szaggatott vonallal kötöttem össze.):



14. ábra: A Li_3 alapállapotának energiaszintjei HF számítás esetén, különböző bázisokon.

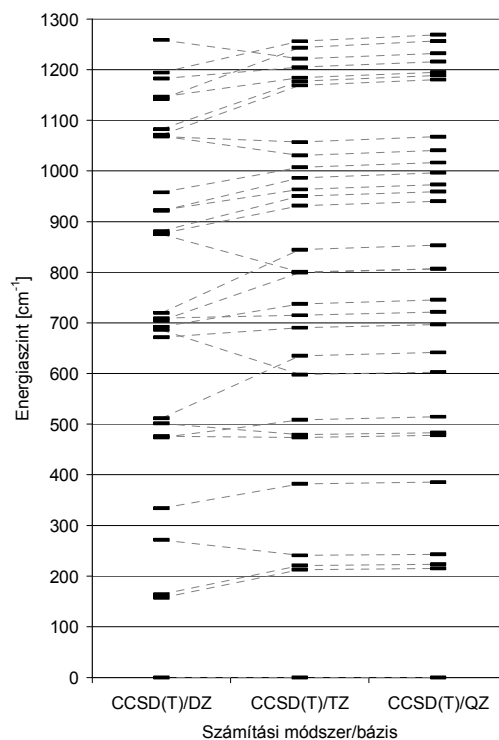
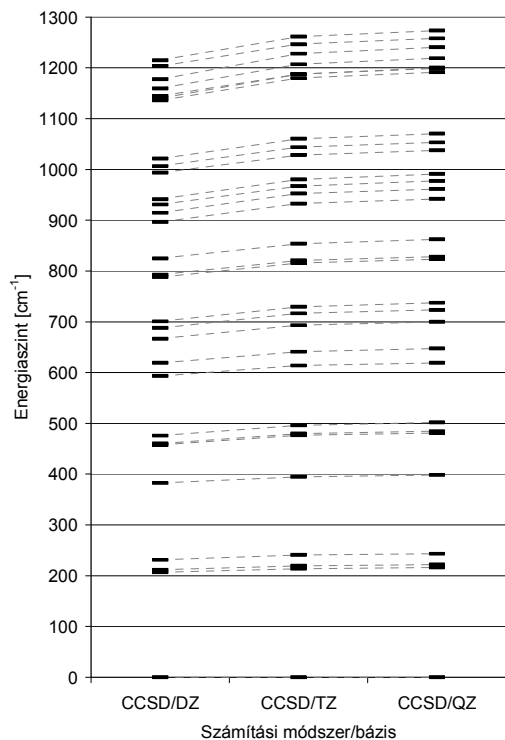
15. ábra: A Li_3 alapállapotának energiaszintjei MP2 számítás esetén, különböző bázisokon.

A 14. ábra, 15. ábra, 16. ábra, és 17. ábra jól mutatja, hogy a TZ és QZ bázisokon az energiaszint már alig változik, azaz közel kell, hogy legyen ahhoz az értékhez, amit végtelen bázison kapnánk.

Az energiaszintek értékeit is figyelembe véve szembetűnő, hogy a HF számítások eredményei kiugróan mások, mint a másik három számítás eredményei. Ami könnyen érthető, hiszen alapvetően az optimált geometriai adatokat használtunk fel az energiaszintek számolásához, és már korábban láttuk, hogy a geometriai optimálásban a HF eredmények igen kiugró, szélső értékek.

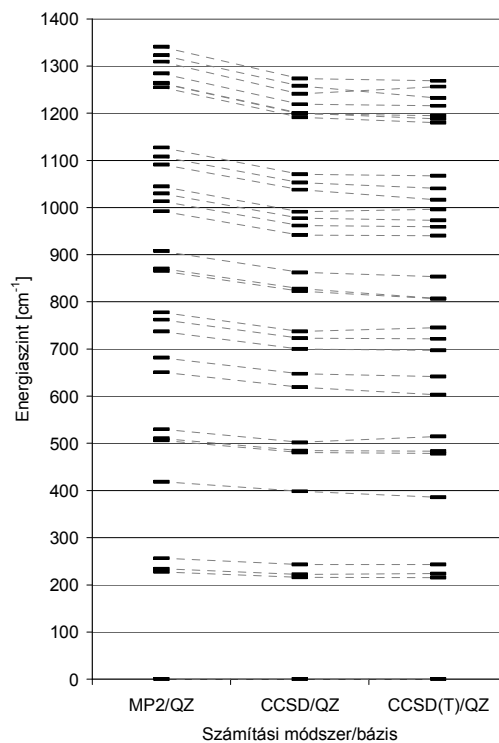
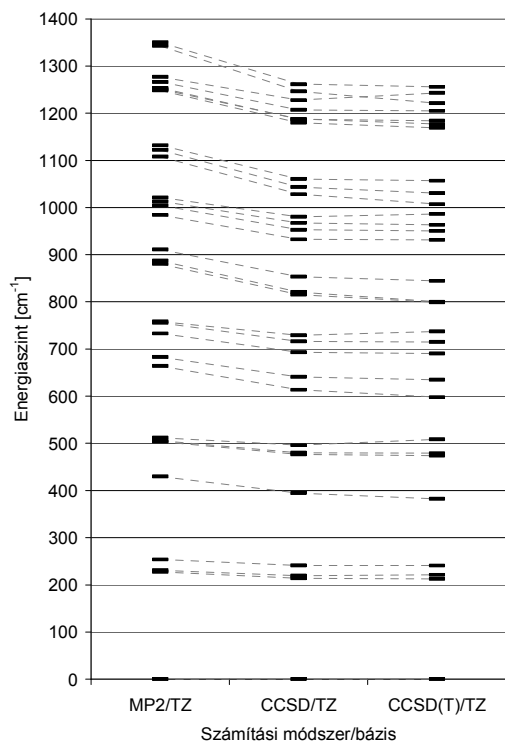
Viszont az MP2, CCSD, és CCSD(T) eljárások eredményeit érdemes egymással összehasonlítani, amit a 18. ábra, és a 19. ábra szemléltet. Bár az MP2 módszerrel kapott

energiák általában nagyobbak, mint a CC módszerrel kapottak, mindezek ellenére könnyen (akár szemmel is) egymásnak megfeleltethetők az energiaszintek.



16. ábra: A Li₃ alapállapotának energiaszintjei CCSD számítás esetén, különböző bázisokon.

17. ábra: A Li₃ alapállapotának energiaszintjei CCSD(T) számítás esetén, különböző bázisokon.



18. ábra: Az MP2, CCSD, CCSD(T) módszerekkel kapott energiaszintek összehasonlítása TZ bázison

19. ábra: Az MP2, CCSD, CCSD(T) módszerekkel kapott energiaszintek összehasonlítása QZ bázison

Vizsgáljuk meg, hogy a számolt eredmények alapján a Li_3 statikus, vagy dinamikus Jahn–Teller torzulást szenved-e. Az energiaszint ábrákon az energiaszintek egy relatív skálán értendők, ahol a legkisebb energiájú rezgést vesszük 0-nak. (Ez azért szükséges, mert mérési módszerekkel ez mérhető.) A SOCJT program viszont megadja a rezgés energiájának eltérését a szimmetrikus geometria energiájától. Az első energiaszint a szabályos geometria fölött van 217 cm^{-1} –gyel, így nyilvánvaló, hogy nem léphet fel statikus Jahn–Teller torzulás (ez megegyezik az irodalmi összefoglalóban látottakkal⁹), mivel a molekula nullponti energiája nem csak a két torzult állapot energiáját, hanem az ezeknél sokkal nagyobb, a szabályos geometriához tartozó energiát is meghaladja. Tehát a Li_3 dinamikus Jahn-Teller-aktív rendszer.

Mivel a lítium egy igen könnyű atom, így a Li_3 molekula forgási átmeneteinek energiái is igen kis értékűek, ez a mért spektrum értelmezését, a rezgési szintek kiválogatását jelentősen megnehezíti, sőt lehetetlenné teszik. Így a számolt eredményeimet nem tudtam mért értékekkel összehasonlítani.

5.2. A Na_3 számítási eredményei

5.2.1. Az elektronszerkezeti számítások eredményei

A Li_3 -hez hasonlóan a két torzult geometria jelölésére a b és c indexeket használom.

5.2.1.1. Az elektronszerkezeti számításokból adódó geometriai adatok, és azok értékelése

Az elektronszerkezeti számítások alapján kapott adatokat a 2. Táblázat tartalmazza. (A QZ bázison a nyújtott esetre CCSD, a lapított esetre MP2 számítást még nem sikerült lefuttatni, ezért hiányoznak ezek az adatok a táblázatból.) Megfigyelhető, hogy a HF eljárás adatai (minden bázison), valamint a DZ bázison kapott adatok (a CCSD-t kivéve minden számítási eljárás esetében) nagyon kilógnak a többi adat közül. Megfigyelhető, hogy ezekre a torzult geometria is igen extrém értékeket vesz fel $\sim 130\text{-}180^\circ$ -os, illetve $\sim 23^\circ$ -os kötésszög a két torzult esetre. Ezek a kiugró értékek a számítási eljárás pontatlanságának, illetve a bázis (túl kicsi) méretének tudható be. Így ezeket az értékeket a további számítások során nem használom.

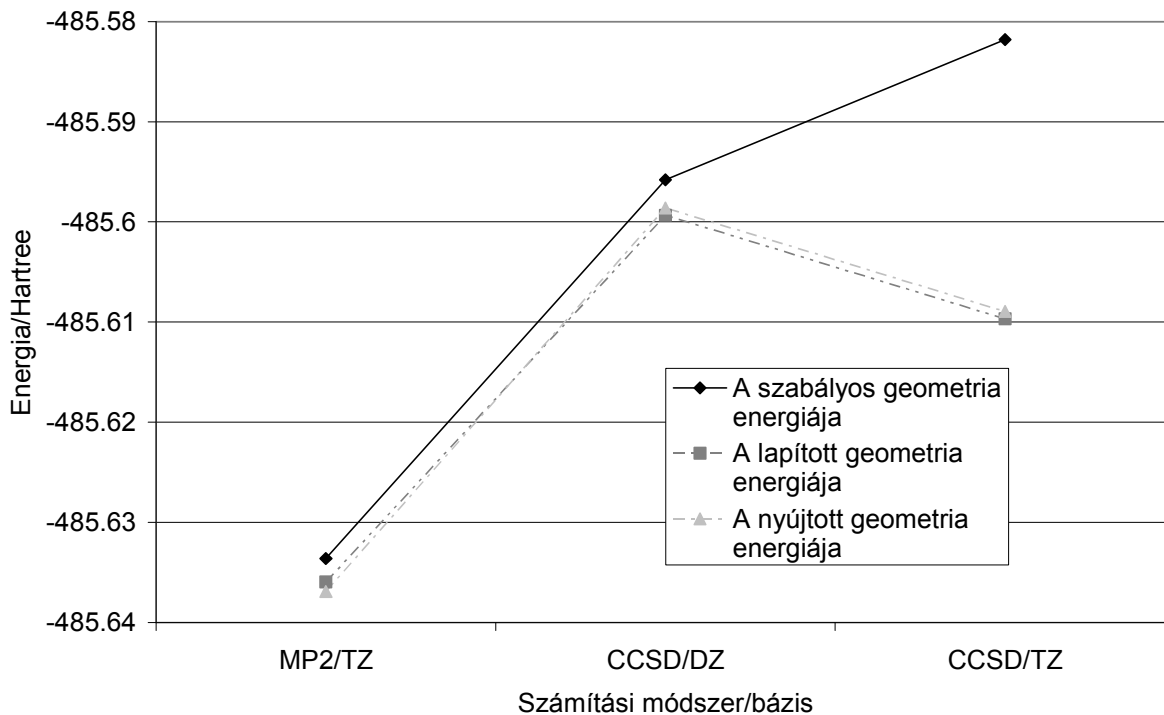
2. Táblázat: A Na_3 optimált geometriai adatai a kónikus pontban, illetve a két torzult állapotban különböző bázisok, és számítási eljárások esetén. Ahol R a szabályos Na_3 kötéhossza, R_{sz} , R_a az egyenlőszárú háromszög alakba torzult trimer kötéhossza. R_{sz} a szárak, R_a a háromszög alapja mentén. φ a torzult állapotban a szárak által bezárt szög. R , R_{sz} , R_a Ångströmben, φ szögben értendők.

Geometria		eljárás	DZ	TZ	QZ
szabályos	R	HF	3.54322	3.55331	3.55412
		MP2	3.45248	3.38739	2.87937
		CCSD	3.32443	3.30621	3.49896
lapított	Rsz	HF	3.72258	3.71027	3.71190
		MP2	3.35238	3.25367	
		CCSD	3.32443	3.31479	3.31093
	Ra	HF	6.75726	6.77498	6.80761
		MP2	6.70476	4.32319	
		CCSD	4.23176	4.25438	4.23885
	φ	HF	130.352	131.848	132.982
		MP2	179.887	83.2658	
		CCSD	79.0574	79.8415	79.6032
nyújtott	Rsz	HF	7.90901	7.90011	7.9
		MP2	5.57679	3.54617	2.82578
		CCSD	3.74724	3.78675	
	Ra	HF	3.19804	3.19384	3.19444
		MP2	3.31900	3.08799	1.9923
		CCSD	3.19926	3.19131	
	φ	HF	23.3286	23.3242	23.3289
		MP2	34.6238	51.6212	41.2834
		CCSD	50.5397	49.8433	

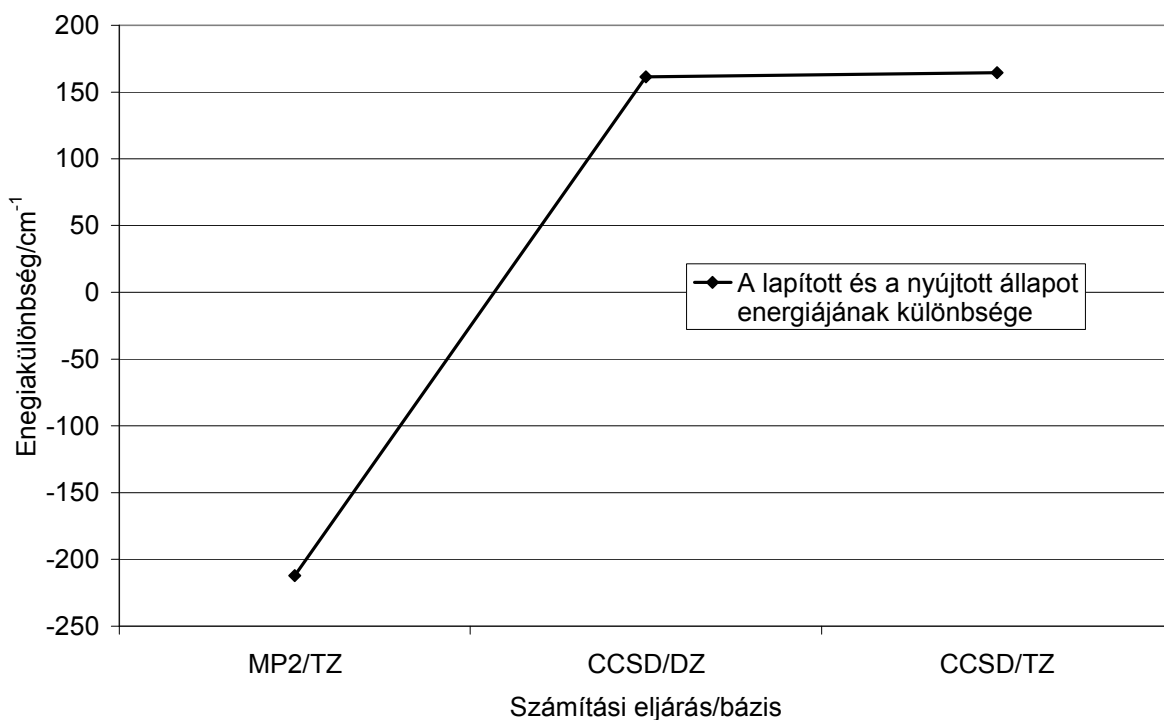
5.2.1.2. Az elektronszerkezeti eljárással kapott energiák, energiakülönbségek kiértékelése

Az előző fejezetben tárgyalt okok miatt csak az MP2/TZ CCSD/DZ, CCSD/TZ számítások eredményeivel foglalkozom. Az egyes geometriák energiáit a 20. ábra mutatja, a két torzult állapot energiájának különbségét a 21. ábra szemlélteti.

Ez utóbbin jól látszik, hogy a pontosabb (CCSD) számolás esetén a minimum energiához tartozó geometria a nyújtott állapot. Az energiakülönbség körülbelül 165 cm^{-1} .



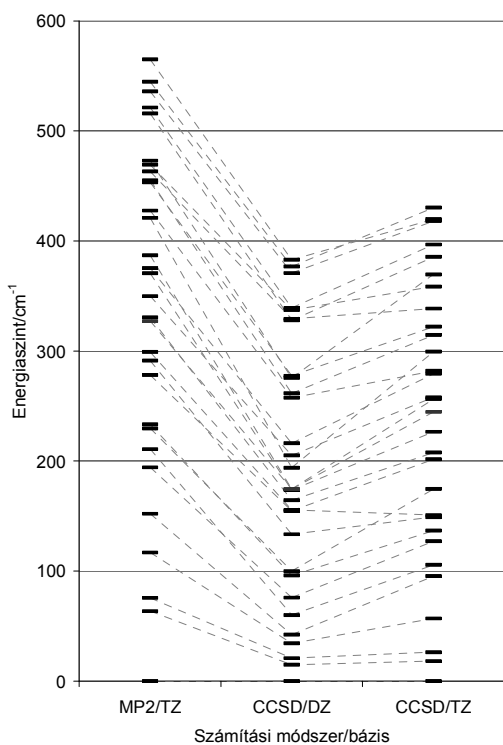
20. ábra: A szabályos, illetve a két torzult a geometria energiájának függése a bázistól, és a számítási eljárástól (Na_3).



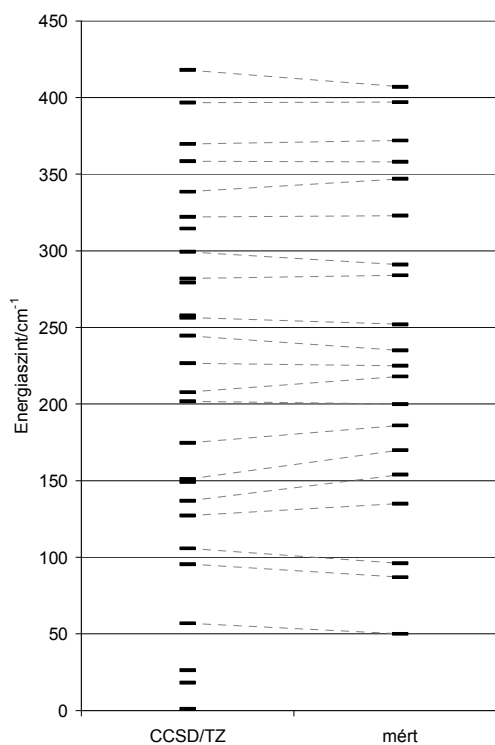
21. ábra: A két torzult állapot energiájának különbsége (Na_3).

5.2.2. Az energiaszintek számolása

Mivel csak a CCSD/DZ, MP2/TZ, CCSD/TZ számításokra volt meg mindhárom (szabályos, és a két torzított) geometria, így ezek energiaszintjeit számoltam. (A Li_3 esetében leírt módon, azaz $\omega_{e,i}$ értékére a kation degenerált rezgési frekvenciáját használtam, a többi értéket a 2.2.2.) fejezet alapján számoltam. Az energiaszintek számításakor az anharmonicitást, a kombinációs energiaszinteket, és a spin-pálya csatolást figyelmen kívül hagytam.) Az így kapott energiaszinteket a 22. ábra mutatja (szaggatott vonallal az azonos Jahn–Teller kvantumszámú energiaszintek vannak összekötve)



22. ábra: A Na_3 MP2/TZ, CCSD/DZ és CCSD/TZ számításokból kapott energiaszintjei



23. ábra: A Na_3 MP2/TZ, számításokból kapott energiaszintjei a mért energiaszintekkel összehasonlítva

A mért eredménnyel való összehasonlításhoz használjuk a legpontosabb (CCSD/TZ) számítás eredményét (23. ábra, az ábrán az egymásnak (általám) megfeleltetett energiaszintek vannak összekötve)! Az ábrán jól látható, hogy jó néhány számolt energiaszint hiányzik a mért energiaszintek közül. Ez azzal magyarázható, hogy a mérésben azok az átmenetek valószínűleg igen kis intenzitásúak voltak, így nem lehetett őket a zajtól megkülönböztetni. Észrevehetjük, hogy minden mért értéket be tudtam azonosítani egy számolt értékkel. Pedig a számolt energiaszintek közül hiányoznia kéne a JT-aktív és a nem-JT-aktív rezgések kombinációs szintjeinek, amik viszont mérhetőek. Egy szerencsés egybeesésnek köszönhető, hogy a Jahn–Teller rezgések egyik felharmonikusának energiaszintje éppen megegyezik a nem JT-aktív rezgés energiaszintjével. (A kation esetében a nem degenerált rezgés 135 cm^{-1} -nél van, a JT felharmonikus pedig 137 cm^{-1} -nél.) Így szerencsésen megkapjuk a kombinációs energiaszinteket is, mint JT-aktív rezgési szint.

Mindezek ellenére elmondhatjuk, hogy egy nem túl nagy számítás (CCSD/TZ) esetén is igen jól visszakaptuk a kísérleti energiaszinteket.

Vizsgáljuk meg, hogy a Jahn–Teller torzulás dinamikus, vagy statikus! Ekkor ismét figyeljünk a – Li_3 esetében már megemlített – relatív rezgési energiaszint értékekre! A legkisebb energiájú vibronikus szint, a szabályos geometria energiájához viszonyítva

-200 cm^{-1} -rel kisebb energiánál található. Mivel a szabályos geometria, és a nyújtott (minimumhoz tartozó) geometria energiái közötti különbség 610 cm^{-1} , így a zéruspont rezgési energia a minimum energiánál 410 cm^{-1} -rel magasabban van. Mivel a két torzult geometria közötti különbség 165 cm^{-1} , így az eredményeim alapján azt mondhatom, hogy a Na_3 dinamikus Jahn–Teller torzulást szenved. Ez nem egyezik az irodalmi összefoglalóban⁹ leírtakkal. Az eltérés oka a különböző számítási szintekre vezethető vissza. Az általam alkalmazott elektronszerkezeti számítások jóval pontosabbak voltak, mint a korábbi számítások. A vibronikus számításokban viszont több közelítéssel éltem.

Ilyen közelítés volt például az, hogy a $\omega_{e,i}$ értéke nem a Na_3 , hanem a Na_3^+ molekula paramétere. Ez a közelítés számított energiaszint értékeket várhatóan alacsonyabbra teszi a valódinál, hiszen eggyel kevesebb elektron hoz létre kémiai kötést. Az anharmonicitás elhanyagolás viszont nagyobb energiaszinteket ad számolásakor, mint az egzakt eset energiaszintjei. Így biztosat a Na_3 molekula stabil vagy dinamikus Jahn–Teller állapotáról csak még pontosabb számítások elvégzése után mondhatunk.

6. Összefoglalás

A bevezetőben említettem, hogy a természetben is megfigyelhető (egyes elméletek szerint a kémiai evolúcióban fontos szerepet játszó) jelenség a potenciális energiafelületek kúpos metszése. Ilyen kúpos metszéseket vizsgáltam egyszerű esetre az *ab initio* módszerekkel könnyen számítható alkálifém-trimerek elektron-alapállapotára. Ezen fémtrimereknél a potenciális energiafelületek kúpos metszése a szimmetrikus geometriánál jön létre, geometria torzulásával a degeneráció megszűnik, ez az ún. Jahn–Teller felület.

Miután röviden taglaltam az *ab initio* számításaim elméleti hátterét, az irodalmi összefoglalóban kitértem a dolgozatom szempontjából fontosabb, a Li_3 és a Na_3 –rel végzett korábbi kísérletek és számítások eredményeire. Ezek közül kiemelném a Na_3 elektron-alapállapotának vibronikus energiaszintjeit kimérő kísérletet, amellyel a számított eredményeimet összehasonlítottam.

A Li_3 esetében megvizsgáltam a számítások és a bázisok tipikus hibáit. Megállapítottam, hogy a számítások jól konvergálnak. Eddigi eredményeim alapján a Li_3 trimer Jahn–Teller torzulása dinamikus. Ez összhangban van az irodalomból ismert következtetésekkel.

A Na_3 esetében az alacsony szintű számítások nagyon különböző eredményt adtak a korábbi vizsgálatokhoz, illetve a magasabb szintű számításokhoz képest, így ezeket elvettem. A megmaradt számolt adatokat egymással, valamint ezek közül a legpontosabb módszer eredményét a mérés eredményével is összevettem. Igen jó egyezést találtam a mért energiaszintekkel. Azt is láttuk, hogy – korábbi megállapításoktól eltérően – a Na_3 molekula Jahn–Teller torzulása dinamikus. Ennek oka lehet az, hogy a korábbi következtetések helytelenek, de az is elképzelhető, hogy a munkám során használt modell nem elég pontos a jelenség leírására.

További céljaim közé tartozik ezen két alkálifém trimer vibronikus energiaszint számolásának pontosítása az anharmonicitás, illetve az $\omega_{e,i}$ pontosabb meghatározásával. Szintén tervezem a gerjesztett elektronállapotok, és ezekhez az állapotokhoz tartozó vibronikus energiaszintek számolását. Ezt az eredményt majd könnyen össze lehet vetni az irodalomból ismert kísérleti spektrumokkal.

A Na_3 és Li_3 -ek számításából szerzett tapasztalataimat fel szeretném használni egy bonyolultabb gyökmolekula (fenalén) energiaszintjeinek, majd vibronikus színképének számolására, melyre az ELTE Molekulaspektroszkópiai Laboratóriumában méréseket is kívánnak végezni. Ez a számítás segítené a felvett spektrumok asszignációját, illetve a számolási eredményekből egyfajta „jóslást” lehetne adni a mérendő spektrumra.

Köszönettel tartozom témavezetőmnek Dr. Tarczay Györgynek.

7. Tartalomjegyzék

1. Bevezető.....	3
2. Az elméleti háttér.....	4
2.1. Az elektronszerkezeti számítások áttekintése.....	4
2.1.1. Az elméleti (<i>ab initio</i>) számítások.....	4
2.1.2. A számítási módszerek.....	4
2.1.2.1. A Hamilton-operátor egzaktsága.....	5
A Bohr–Oppenheimer közelítés:.....	5
2.1.2.2. Az elektron korreláció kezelése.....	6
2.1.2.2.1. A Hartree-Fock-Roothaan (HFR) módszer.....	6
2.1.2.2.2. Elektronkorrelációs módszerek.....	8
2.1.2.2.3. A soktest perturbációs elmélet (MBPT=„Many-Body Perturbation Theory”).....	8
2.1.2.2.4. Csatolt Klaszter eljárások (CC: „coupled cluster”).....	10
2.1.2.3. Egyelektron-bázisok.....	12
2.2. A Jahn–Teller torzulás.....	14
2.2.1. A Jahn–Teller torzulás szemléltetése, történelmi áttekintése.....	14
2.2.2. A Jahn–Teller tétel matematikai háttere.....	14
2.2.2.1. A dinamikus és statikus Jahn–Teller torzulás.....	18
2.2.2.2. A Jahn–Teller kvantumszámok.....	18
3. Irodalmi áttekintés a Li_3 és a Na_3 trimerekről.....	18
4. Felhasznált programok.....	19
5. Eredmények.....	20
5.1. A Li_3 számítási eredményei.....	20
5.1.1. Elektronszerkezeti számítások eredményei.....	20
5.1.1.1. Az elektronszerkezeti számításokból adódó geometriai adatok és azok értékelése.....	20
5.1.1.2. Az elektronszerkezeti eljárásokkal kapott energiák, és energiakülönbségek kiértékelése.....	23
5.1.2. Az energiaszintek számolása.....	27
5.2. A Na_3 számítási eredményei.....	29
5.2.1. Az elektronszerkezeti számítások eredményei.....	29
5.2.1.1. Az elektronszerkezeti számításokból adódó geometriai adatok, és azok értékelése.....	29
5.2.1.2. Az elektronszerkezeti eljárással kapott energiák, energiakülönbségek kiértékelése.....	30
5.2.2. Az energiaszintek számolása.....	32
6. Összefoglalás.....	34
7. Tartalomjegyzék.....	35
8. Referenciák.....	36

8. Referenciák

-
- ¹ B. E. Applegate, T. A. Barckholz, T. A. Miller; *Chem. Soc. Rev.* 32, 38-49 (2003)
- ² Gy. Tarczay Doktori értekezése
- ³ F. Jensen: Introduction to computational chemistry *Jons Willey & Sons Ltd.* (1999)
- ⁴ A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* 286, 243. (1998)
- ⁵ A. Halkier, H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* 107, 849. (1998)
- ⁶ J. Kürti, K. Kamarás, P. Szalay, P. Surján; *Magy. Tud. III.* 301 (2008)
- ⁷ R. Renner; *Z. Phys.* 92, 172 (1934)
- ⁸ T. A. Barckholtz, T. A. Miller; *J. Phys. Chem. A*, 103, 14 (1999)
- ⁹ I. B. Bersuker; *Chem. Rev.*, 101, 4 (2001)
- ¹⁰ J. L. Martins, R. Carl, J. Buttet; *Chem. Phys.* 78, 5646. (1983)
- ¹¹ G. Delacrètz, E. R. Grant, R. L. Whetten, L. Wöste, J. W. Zwanziger; *Phys. Rev. Lett.* 56, 2598 (1986)
- ¹² W. E. Ernst, S. Rakowsky; *Phys. Rev. Lett.* 74, 58 (1995)
- ¹³ W. E. Ernst, S. Rakowsky; *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 99. 441. (1995)
- ¹⁴ W. E. Ernst, S. Rakowsky; *Can. J. Phys.* 72. 135. (1994)
- ¹⁵ M. Broyer, G. Delacrètz, G.-Q. Ni, R. L. Whetten, J.-P. Wolf, L. Wöste; *Phys. Rev. Lett.* 62, 18 (1989)
- ¹⁶ N. Ohashi, M. Tsuura, J. T. Hougén, W. E. Ernst, S. J. Rakowsky; *Mol. Spectrosc.* 184, 22 (1997)
- ¹⁷ D. T. Vituzzio, O. Golonka, W. E. Ernst; *Mol. Spectrosc.*, 184, 237 (1997)
- ¹⁸ von H. Bush, V. Dev, H.-A. Eckel, S. Kasahara, J. Wang, W. Demtroder, P. Sebald, W. Meyer; *Phys. Rev. Lett.* 81, 4584 (1998)
- ¹⁹ H.-G. Kramer, M. Keil, C. B. Suarez, W. Demtroder, W. Meyer; *Chem. Phys. Lett.* 299, 212 (1999)
- ²⁰ M. Keil, H.-G. Kramer, A. Kudel, M. A. Baig, J. Zhu, W. Demtroder, W. J. Meyer; *Chem. Phys.*, 113, 7414 (2000)
- ²¹ M. Broyer, G. Delacrètz, G.-Q. Ni, R. L. Whetten, J.-P. Wolf, L. Wöste; *Phys. Rev. Lett.* 62, 18, (1989)
- ²² S. R. Langhoff, Jr. C. W. Bauschlicher, S. P. Walch, B. C. Laskowski; *J. Chem. Phys.* 85, 7211 (1986)
- ²³ S. P. Walch, Jr. C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff; *J. Chem. Phys.*, 85, 5900 (1986)
- ²⁴ I. Sioutis, V. L. Stakhursky, R. M. Pitzer, T. A. Miller; *J. Chem. Phys.* 126, 124309 (2007)
- ²⁵ K. Balasubramanian, K. K. Das; *Chem. Phys. Lett.* 186, 577 (1991)
- ²⁶ R. Wesendrup, T. Hunt, P. Schwerdtfeger; *J. Chem. Phys.*, 112, 9356 (2000)