

Kváziszerkezetű molekulák dinamikája

CSÁSZÁR Attila Géza,^{a,b,*} FÁBRI Csaba^{a,b} és Jonathan I. RAWLINSON^{b,c}

^aELTE Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

^bMTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest, Magyarország

^cUniversity of Leeds, Institute of Mathematics, Leeds, Egyesült Királyság

1. Bevezetés

A kémia fejlődését – és részben mai fogalomrendszerét – lehetetlen megérteni anélkül, hogy ne tanulmányoznánk azokat a modelleket, melyeket a különböző korokban – az egyszerűség kedvéért legyen ez az utóbbi 150 év – a kémikusok a változó bonyolultságú, de idővel egyre komplexebb kísérleteik eredményeinek magyarázatára alkalmaztak. Jelen közlemény szempontjából a „molekulaszerkezet” az a fogalom, mely központi jelentőséggel bír és melyet részletesebben vizsgálni fogunk.

Az, hogy a molekulák (tér)szerkezettel rendelkeznek, egy olyan modell, melyet nemcsak a laikusok, de a gyakorló kémikusok többsége is gondolkodás nélkül igaznak fogad el. Ez nyilván azért (is) van, mert ez a modell nem csupán „természetes” (megfelel a makroszkópikus világban megszokott észleléseinknek), de bizonyos mértékű kísérleti visszazigazolást is nyert a molekuláris rendszerek mikrovilágában.

Meglehetősen hosszú fejlődési folyamatot követően a XIX. század végére, ami a klasszikus fizika fénykorának tekinthető, részben Butlerov,¹ részben van't Hoff és Le Bel² munkásságának hála, kialakult a két-, majd a háromdimenziós (3D) kémiai szerkezet fogalma. Tömören fogalmazva, a molekulák egymáshoz jól meghatározott módon kapcsolódó atomokból épülnek fel, a molekulaszerkezetet az atomok egymáshoz való kapcsolódási sorrendje és relatív térbeli elhelyezkedése határozza meg. A neves orosz kémikus, Aleksandr Mikhailovich Butlerov (1828-1886) volt talán az első, aki a „kémiai szerkezet” fogalmát ezen értelmezésnek megfelelően használta.¹ Itt megemlítendő további érdekesség, hogy a kémiai szerkezetek kétdimenziós ábrázolása idején terjedt el a kémiai szerkezetek grafikus ábrázolása („graphical representation”), majd a matematikus Sylvester³ nyomán került bevezetésre ennek a fogalomnak a rövidítése, a gráf („graph”) elnevezés a matematikába (bár a gráfelmélet alapjait Euler⁴ már mintegy másfél évszázaddal korábban kidolgozta, azt sokáig ő sem tekintette a standard matematika részének).

A XX. század elején a kémiai szerkezet fogalma beépült az új, paradigmaváltó tudomány, a kvantummechanika fogalomrendszerébe. A kvantummechanika keretében is si-

került kialakítani egy olyan formalizmust, amely lehetővé tette, hogy az atomokból felépülő kémiai entitásokra, a molekulákra továbbra is alapvetően klasszikus módon tekinthessünk. Ennek a formalizmusnak az alapja a Born–Oppenheimer (BO) közelítés,⁵ azaz a magok és az elektronok mozgásának (adiabatikus) szétválasztása. A BO közelítés keretén belül lehet definiálni a potenciális energia felületet (PEF), mely a magok relatív koordinátáinak függvényében definiálja molekulák energiáját. A PEF a modern kémia talán legfontosabb alapfogalma. Több mint két mag esetén a PEF egy sokdimenziós függvény, mely a részecskeszám növekedésével egyre jelentősebb számú stacionárius ponttal (SP) jellemezhető (azon magkonfigurációkhoz tartozó pontokat nevezzük a PEF-en stacionáriusnak, melyekre nem hat semmilyen eltérítő erő; pontosabban fogalmazva, az SP-kben az energiának a geometriai koordináták szerinti első deriváltja eltűnik). A bennünket érdeklő esetekben az SP-k között mindig van legalább egy minimum. A minimumokra az is jellemző, hogy belőlük ellépve az energia minden irányban nő. Egy PEF több minimummal is rendelkezhet. Ez következik be például a [H,C,N] rendszer esetében, ahol a kémiai elvárásainknak megfelelően a lineáris HCN és HNC elrendeződések adják a PEF két, különböző energiájú minimumát.⁶ A minimumoknak megfelelő magkonfigurációkat szokás „egyensúlyi molekulaszerkezetnek” nevezni.⁷ Minden molekula nagyszámú PEF-fel (azaz nagyszámú elektronállapottal) rendelkezik, ezeket szokás függetlennek (egymással kölcsön nem hatónak) tekinteni, ami az esetek döntő részében kiváló közelítés és a kísérleti spektroszkópiai módszerek, valamint az általuk felvett színeképek kvantummechanikai értelmezésének alapja. A BO közelítés esetében fontos annak hangsúlyozása, hogy a molekula semmiképpen nem tekinthető merev objektumnak, a molekula atomjai még a legalacsonyabb energiájú állapotukban is folytonos mozgást végeznek – „rezegnek” –. Ez a mozgás többnyire az egyensúlyi pozíció környezetére koncentrálódik.

Az elektronok mozgását szinte kizárólag a kvantumkémia szabályai szerint szokás modellezni és elemezni, ez az elektronszerkezet-számítás feladata. Ugyanakkor a magok mozgását gyakran a klasszikus mechanika mozgásegyenleteinek megfelelően kezelik, de természetesen a kvantumkémia negyedik korszakára⁸ kialakult a magok összetett mozgá-

* Tel.: +36 1 362 2929, e-mail: attila.csaszar@ttk.elte.hu.

sának kvantummechanikai alapú tárgyalása is. Az egyensúlyi molekulaszervezeteket az elektronszerkezet-számítás szolgáltatja, míg a magok relatív mozgása magmozgás-számítások segítségével vizsgálható és érthető meg. Ezek a kvantumkémiai számítások a megfelelő Hamilton-operátor (ez a teljes energia operátora, mely a klasszikus mechanikai analógia alapján a kinetikus és potenciális energia operátorok összege) segítségével felírt időtől független Schrödinger-egyenlet numerikus megoldását jelentik. A magok és az elektronok mozgására vonatkozó kvantumkémiai számítások energiákat és hullámfüggvényeket szolgáltatnak. A nagyszámú numerikus eredmény értelmezése különösen szép feladatot jelent az elméleti kémikusok, vagy az elmélet iránt fogékony kísérletezők számára.

A molekulákban a magok haladó (transzlációs), forgó (rotációs) és rezgő (vibrációs) mozgást végezhetnek, ahogy azt amúgy a klasszikus mechanikában megszokhattuk. Amennyiben nincs jelen külső (elektromágneses) tér, úgy a haladó mozgás egzaktul elválasztható a rezgő és a forgó mozgástól (utóbbi kettőt együttesen belső mozgásnak szokás nevezni). Ez a szeparáció lehetővé teszi, hogy a magmozgás kvantummechanikai kezelésekor csak a belső mozgással foglalkozunk. A rezgő és a forgó mozgás kvantummechanikai leírásából az adódik, hogy a magmozgás diszkrét energiaszintekkel jellemezhető, amit a kísérletek is igazolnak. Például a molekulaszínképek esetleg sávokká kiszélesedő vonalakból állnak, a vonalak helyzete pedig két állapot energiakülönbségének felel meg.

2. Félmerek molekulák

A kémikusok mindennapjaiban előforduló legtöbb kis és közepes méretű molekula esetében fennáll az, hogy szerkezetük jól definiálható, és az atomok molekulán belüli, relatív mozgása jól értelmezhető rezgésként és forgásként. Ezekre az ún. félmerek molekulákra igazak az alábbi állítások: (1) elektronállapotaik (PES-eik) egymástól kellően szeparáltak; (2) a vizsgált elektronállapot jól definiált egy széles konfigurációs térben és az egyensúlyi molekulaszervezet egy kellően mély (lokális) minimumban helyezkedik el; (3) megfelelő a szerkezeti (pontcsoport) szimmetria használata a molekularezgések és molekulaforgások szimmetriatulajdonságainak jellemzésére; (4) a rezgési és forgási mozgásra vonatkozó idő- és energiaskálák kellően különbözőek ahhoz, hogy értelmes legyen a szétválasztásuk; (5) a szomszédos rezgési energiaszintek különbsége jól értelmezhető a harmonikus oszcillátor (HO) modell segítségével, bár többnyire egyre csökken a rezgési gerjesztés növekedésével; (6) a kvantumkémia által szolgáltatott rezgési-forgási sajátállapotok valamely „rezgési szülőhöz” (rezgési sajátállapothoz) rendelhetők, vannak kísérletileg jól elkülönülő sávok az infravörös színképben; (7) a forgási színkép pontos információt szolgáltat a molekulák hőmérsékletfüggő effektív szerkezetéről; és (8) az egyszerű merev rotátor („rigid rotor”, RR) modell (és perturbatív kiterjesztése) megfelelő a mikro- és milliméterhullámú színképek magyarázatára.

Félmerek molekulák esetében az egyensúlyi (elméleti úton definiált, nem mérhető) és az effektív (rezgésileg és forgásilag átlagolt, hőmérsékletfüggő, kísérletileg mérhető) szerkezetek rendkívül hasonlóak.⁷ Alapvetően ez tette lehetővé, hogy a különböző spektroszkópiái és diffrakciós kísérleti technikák rendkívül nagyszámú, a XX. századi kémia fejlődését meghatározó szerkezeti adatot szolgáltatassanak az elmúlt 100 év során.

3. Kváziszerkezetű molekulák

Vannak azonban olyan molekulák is, melyek szerkezetének, spektroszkópiájának és dinamikájának jellemzésére az egyensúlyi szerkezet nem igazán alkalmas. Kicsit másképpen fogalmazva, az egyensúlyi és az effektív szerkezetek szignifikánsan (akár kvalitatíve is) eltérőek. Az eltérés mértékétől függően beszélhetünk nagy amplitúdójú mozgásokat végző rendszerekről,⁹ fluxionális,¹⁰ illetve kváziszerkezetű¹¹ molekulákról. A „legfurcsább”, kváziszerkezetű molekulákra a következő állításokat érdemes megfogalmazni:¹¹ (1) a statikus egyensúlyi szerkezet fogalma – ami egy-egy izomer esetén a PEF egy-egy egyedi minimumának felel meg – elveszíti pontos jelentését, nem elegendő a molekula dinamikai viselkedésének és a nagyfelbontású (a rezgési és forgási átmeneteket elkülönülten mutató) színképeinek értelmezésére; (2) a belső mozgások döntővé válnak, a ténylegesen megvalósuló (effektív) szerkezet már a rezgési állapotban is jelentősen eltér az egyensúlyi szerkezettől; (3) a rezgési és a forgási szabadsági fokok nem szétválaszthatóak, a forgási és a rezgési idő- és energiaskálák nagyjából azonosak; (4) rezgési-forgási színképek jellemzése megköveteli a molekula szimmetriacsoport (MS)¹² használatát; és (5) nem konvencionális (akár „negatív”) forgási energia hozzájárulásokat találunk az asszignált rezgési-forgási állapotok esetében.

Bár viszonylag nagy számban ismerünk fluxionálisnak¹⁰ nevezhető molekulákat, egyelőre még nem túl sok molekula esetében sikerült a kváziszerkezetűséget bizonyítani. Ennek egyik oka az, hogy a kváziszerkezetű molekulák nagyfelbontású színképe oly mértékben bonyolult, hogy azt a spektroszkópusok a hagyományos eszközeik segítségével nem tudják értelmezni, így azok közlésre is ritkán kerülnek. A másik fő ok, hogy a kváziszerkezetű molekulák magmozgásainak kezelését lehetővé tevő numerikus technikák csak a legutóbbi időkben kerültek kidolgozásra,⁸ így a kísérleti spektroszkópusokat eddig csak korlátozottan tudták segíteni az elméleti szakemberek.

Két molekulaion család, a H_3^+ és izotopológjai,¹³⁻¹⁵ valamint a CH_5^+ és izotopológjai¹⁶⁻¹⁹ esetében már sikerült a kváziszerkezetűség kimutatása. A továbbiakban – egyes dinamikai, illetve spektroszkópiái alapismeretek áttekintése után – ezen két molekulaion kapcsán fogunk megismerni a kváziszerkezetű molekulák dinamikájával és a komplex dinamika és spektroszkópia egyszerű, kvalitatív értelmezési lehetőségeivel.

4. Az RRHO közelítés

Molekulák rezgési és forgási mozgásainak megértésére szolgálnak a viszonylag egyszerűen és analitikusan megoldható merev rotátor (RR) és harmonikus oszcillátor (HO) modellek. Ezt a két alapvető fontosságú modellt a fizikusok fejlesztették ki a kvantummechanika hajnalán és a vegyészek azóta is előszeretettel és sikerrel alkalmazzák a legtöbb molekulaszpektruskópiái mérési eredmény, különösen a korlátozott (alacsony) felbontású színeképek magyarázatára.^{20,21}

A RR modell lényege, hogy a molekulát torzulást egyáltalán nem szenvedő, egyensúlyi szerkezettel bíró merev testnek, egy tömegpontok alkotta pörgettyűnek fogjuk fel. Ez a merev test három forgástengely körül végez(het) „klasszikus” forgó mozgást. Az RR Hamilton-operátorban nincs potenciális energia tag, így az időtől független Schrödinger-egyenlet analitikus megoldása²² jelentősen egyszerűsödik. Az RR modell még aszimmetrikus pörgettyűk (a legtöbb molekula ebbe a pörgettyű családba tartozik) és alacsony gerjesztések esetében is részben analitikusan megoldható.

A HO modell lényegét egy kétatomos molekula nyújtási mozgásán lehet bemutatni. Tételezzük fel, hogy a kémiai kötést egy rugó helyettesíti. Amennyiben ezt a rugót összenyomjuk, vagy megnyújtjuk, úgy a modell feltételezése szerint a kitéréssel arányos erő fogja a rugót visszatéríteni az egyensúlyi állapota felé. Ez a lineáris visszatérés a fizika törvényei szerint a mozgást meghatározó potenciálra kvadratikusan alakot ír elő. A kvadratikusan felvételével a HO-ra vonatkozó, időtől független Schrödinger-egyenlet analitikusan megoldható. A megoldás egyik sajátossága, hogy a szomszédos sajátenergiák egymástól azonos távolságra (ekvidisztánsan) helyezkednek el.

Az RRHO közelítés – és annak perturbációs alapú²³ korrekciói – kiválóan alkalmasnak bizonyultak félmerev molekulák alacsony gerjesztésű forgási és rezgési színeképeinek magyarázatára.

5. Variációs módszerek: messze túl az RRHO közelítésen

Egyes molekulák abszorpciós és emissziós rezgési-forgási színeképei is eltérnek a félmerev molekulák esetében megszokottól. Ezen molekulák dinamikájának és nagyfelbontású színeképeinek értelmezésére sem az RRHO közelítés, sem annak perturbatív korrekciókkal javított változatai nem alkalmasak. Ezekben az esetekben nem marad más, mint a magmozgás Schrödinger-egyenletének variációs alapú megoldása.

A variációs alapú magmozgásszámító módszerek lényege, hogy alkalmasan megválasztott bázisfüggvénykészlet segítségével felépítjük a rezgési-forgási Hamilton-operátor mátrix reprezentációját, majd kiszámítjuk a bennünket érdeklő, gyakran nagyon nagyszámú sajátenergiát és sajátfüggvényt⁸ [szélsőséges esetben (majdnem) az összes (kötött) állapotot]. A Hamilton-operátor tartalmazza

a forgásnak, a rezgésnek és ezek csatolásának (az ebben a formalizmusban különösen fontos ún. Coriolis-kölcsönhatásnak²⁴) megfelelő kinetikus energia tagokat. A forgó mozgás leválasztásával a molekula rezgéseit jellemző sajátállapotokat tudjuk egyszerűbben kiszámolni (ezek a rezgési sajátállapotok adják a rezgési-forgási állapotok számára a „rezgési szülőket”).²⁵

A kvantumkémia negyedik korszakában⁸ kidolgozott legfejlettebb numerikus eljárások alkalmasak nemcsak a félmerev, de a fluxionális és a kváziszerkezetű molekuláris rendszerek vizsgálatára is. Azt is jó tudni, hogy a variációs alapú módszerek nem csupán kötött, hanem kvázikötött (ún. rezonancia)^{26,27} rezgési-forgási sajátállapotok meghatározására is jól felhasználhatók. Röviden fogalmazva, a rezonancia állapotokat az jellemzi, hogy azok energiája magasabb, mint a molekula első disszociációs energiája. Rezonancia állapotok számítására gyakran van szükség gyengén kötött (másodlagos, ún. nem-kovalens kölcsönhatások által összetartott) molekuláris rendszerek vizsgálatakor.^{28,29}

6. A H₅⁺ esete

A H₅⁺ molekulaion (és deuterált izotopológjai) rezgési-forgási gerjesztett állapotai több szokatlan tulajdonságot is mutatnak.¹³⁻¹⁵ A H₂ részegység szinte szabad forgása azt jelenti, hogy a torziós energiaszintek nem sűrűsödnek, hanem nagyjából a gerjesztési kvantumszám négyzetével arányosan változnak (a megszokott összezáródás helyett „divergálnak”). Ami a protonkicserélődést illeti, az elektron-szerkezet-számítás alacsonyabb szimmetriájú szerkezetet jósol, mint ami az effektív (a magmozgásokat valójában meghatározó) PEF-et jellemzi. További furcsasága a variációs eredményeknek, hogy a szimmetria által ki nem kényszerített kétszeres és négyszeres degenerációkat mutatnak a rezgési-forgási energiaszintek, illetve hogy a H atomok részleges vagy teljes helyettesítése D atomokkal sok energiaszint egymástól való távolságában nem okoz változást. Ez utóbbi megfigyelés azt jelenti, hogy az alagúthatás nem meghatározó a molekulaion magmozgás dinamikája során.

A különleges dinamikai eredmények azt jelentik, hogy szokatlan modellek szükségesek a magmozgások kvalitatív megértéséhez. Egy ilyen lehetőséget rejt magában az Aharonov–Bohm effektus. Az erre alapozott modellünk³⁰ az effektus első alkalmazása a nagyfelbontású molekulaszpektruskópiában.

7. A rezgési-forgási Aharonov–Bohm effektus

1959-ben Aharonov és Bohm^{31,32} fogalmazta meg az elektromágneses (skalár és vektor) potenciálok kiemelkedően fontos szerepét a kvantumelméletben. Arra mutattak rá, hogy a potenciál alapvetőbb fizikai mennyiség, mint a tér, a potenciál idő- és térbeli megváltozása hozza létre az elektromos és mágneses tereket. Aharonov és Bohm eredetileg meglepő, de később kísérletileg is megerősített^{33,34} állításának egyik következménye, hogy a potenciáloknak

a töltött részecskékre fizikai és mérhető hatásuk van olyan régiókban is, ahol mágneses tér nincs jelen. Másképpen fogalmazva, a töltésekre direkt módon a potenciálok és nem a terek hatnak.

Az Aharonov–Bohm effektust számos fizikai és kémiai probléma megoldása során szükséges figyelembe venni. Tárgyalásunk szempontjából különösen fontos a Born–Oppenheimer közelítés⁵ keretein belül fellépő ún. molekuláris Aharonov–Bohm (MAB) effektus.^{35–37} A MAB effektus olyan esetekben nyilvánul meg, amikor két különböző elektronállapotnak megfelelő PEF keresztezi egymást. Az úgynevezett kónikus kereszteződés közvetlen környezetében a két PEF pontjai egy kettős kúp alakú (kónikus) felületen helyezkednek el. A MAB effektus lényege, hogy amikor körbejárjuk a kónikus kereszteződést, egy teljes kör megtétele után a valós értékű adiabatikus elektron-hullámfüggvény negatív előjelre tesz szert. Mivel biztosítanunk kell a teljes molekuláris hullámfüggvény egyértékűségét, a magmozgásra vonatkozó hullámfüggvénynek szintén előjelet kell váltania a kónikus kereszteződés körülműködésénél. Alternatívaként az ún. Mead–Truhlar–Berry-féle vektorpotenciál bevezetése kínálkozik.³⁵ Ezen rövid kitérő után térjünk vissza a magmozgások esetére.

Az idők folyamán a nagy amplitúdójú rezgési és a forgási mozgások csatolására több modellt is kidolgoztak. Ezek az egyszerű modellek általában egy rezgési (alapvetően torziós) és három forgási szabadsági fokot vizsgáltak [így áll elő egy négydimenziós (4D) modell]. Ezek az ismert modellek a Hamilton-operátort rezgési, forgási és rezgési-forgási (Coriolis) tagok összegeként írták fel. Sikeresen megmutatni,³⁰ hogy egy egyszerű algebrai átalakítás után a 4D modell Hamilton-operátora pontosan olyan alakra hozható, mintha a rezgési (torziós) mozgás egy mágneses térhez csatolódna. Másképpen fogalmazva, a 4D modell Hamilton-operátora megegyezik annak az Aharonov–Bohm effektust mutató modellnek a Hamilton-operátorával, melyben egy töltött részecske körmozgást végez egy mágneses fluxussal rendelkező mágnesestekercs (szolenoid) körül. Még másképpen fogalmazva, a 4D modell úgy viselkedik, mintha a forgási szabadsági fokok egy effektív mágneses teret hoznának létre, és ez csatolódna a torziós mozgással. Abban az esetben, amikor egy szimmetrikus pörgettyű mozgásáról van szó, a modell megoldása egyszerű és a megoldás fontos és egyedi szimmetriatulajdonságokat mutat. Az aszimmetrikus pörgettyűnek számító H_5^+ molekulaion egyensúlyi geometriája szerencsére közel van egy szimmetrikus pörgettyűéhez. Összességében ez az a közelítés, mely kiváló lehetőséget biztosít a H_5^+ molekulaion és deuterált analógjai esetében számított rezgési-forgási energiaszintek és azok szimmetriájának egyértelmű értelmezésére. Numerikusan még pontosabbá válik az értelmezés, ha túlmegyünk a szimmetrikus pörgettyű közelítésen, ekkor az összes alacsony energiájú rezgési-forgási kvantumállapot energiáját egyértelműen tudjuk értelmezni, beleértve azok degeneráltságát is.

8. A CH_5^+ esete

A kémiai Nobel-díjat 1994-ben részben a karbónium ionok vizsgálata kapcsán elnyerő Oláh György egyik kedvenc molekula a CH_5^+ , azaz a protonált metán volt. Őt nem annyira a „nem klasszikus” karbóniumionok alapvegyületének, a CH_5^+ molekulaionnak a nagyfelbontású spektroszkópiája, mint az ion szerkezete érdekelte, de természetesen világos volt számára, hogy a kettő nem választható el egymástól.³⁸

A CH_5^+ molekulaionban a naiv szemléletmód szerint a szén atom öt vegyértékű. Ez nyilván nem tükrözi a szén atom kötésmódjáról tanultakat (még zavaróbb lenne, ha pl. a CH_6^{2+} molekulaion esetében hat vegyértékűnek tekintenénk a C atomot). Itt nyilván érdemesebb koordinációs számról beszélni, ez is terjedt el a szakirodalomban, azaz ezen vegyületek esetében hiperkoordinált szénről³⁹ beszélünk.

A CH_5^+ egyensúlyi szerkezetét úgy lehet megérteni, ha feltételezzük, hogy a szén atom továbbra is négy vegyértékű, de ebben a molekulaionban 3c–2e kötések alakulnak ki (hasonlóan a korábban emlegetett H_3^+ molekulaion esetéhez), azaz a molekulaion egy hármas koordinációjú, „klasszikus” karbokatant, a „piramis” szerkezetű CH_3^+ -t és egy ahhoz kapcsolódó H_2 egységet tartalmaz. További fontos észrevétel, mely meghatározó a molekulaion dinamikája és spektroszkópiája szempontjából, hogy minden H egyenrangú, azaz az öt H közül bármely kettő alkothatja a kapcsolódó H_2 egységet. Egy adott egyensúlyi szerkezet a H_2 egység 60 fokos forgatásaival, illetve a CH_3^+ és H_2 egységek között egy H-párt kicserélő, ún. „billenő” mozgás segítségével átvihető a többi ekvivalens szerkezetbe. A H_2 egység elfordulását és a billenő mozgást mindössze rendkívül alacsony energiagátak akadályozzák, emiatt a rendszer számára hozzáférhető az öt H atom összes permutációjával kapható 120 szimmetria ekvivalens szerkezet. Ennek megfelelően a CH_5^+ molekulaion az öt ekvivalens H atom 120 lehetséges permutációját (tértükrözéssel, vagy anélkül) tartalmazó S_5^* molekulaszimmetria (MS) csoporttal¹² jellemezhető, mely sokkal komplikáltabb dinamikát és spektroszkópiát jelent, mint ami az egyensúlyi szerkezet C_5 pontcsoport szimmetriája alapján várható lenne.

A CH_5^+ molekulaion hét hajlítási rezgési szabadsági fokát aktívan kezelő variációs alapú magmozgásszámítások^{16,40,41} a következő főbb eredményeket adták. Kiderült, hogy a rezgési energiaszintek akár hatszorosan degeneráltak, ami az egyensúlyi szerkezet rendkívül alacsony szimmetriájával vetendő össze (minél magasabb a szimmetria, annál nagyobb lehet a degeneráció foka). A rezgési energiaszintek rendkívül sűrűn helyezkednek el, így megértésük semmiképpen sem lehetséges a hagyományosan alkalmazott HO modell segítségével. A rezgési számítások mellett elvégzett rezgési-forgási sajátállapot számítások alátámasztották azt a csoportelméleti úton levezetett állítást, miszerint a CH_5^+ molekulaionban nem lehetséges a rezgési és forgási szabadsági fokok közelítő szétválasztása. Fontos azt is hangsúlyoznunk, hogy a CH_5^+ esetében kizárólag pontos, az egzakt kinetikus energia operátort alkalmazó variációs alapú

magmozgásszámításoktól várhatunk kvalitatív és kvantitatív helyes eredményeket.

Ahogy arra már utaltunk, az alacsony energiáknál is rendkívül sűrűn elhelyezkedő rezgési-forgási energiaszintek kvalitatív megértéséhez a HO modellen túlmutató megközelítésre van szükség. Egy ilyen modell építhető fel a kvantumgráfok elmélete alapján.⁴² A magmozgások területén az első kvantumgráf modellt 2018-ban mutattuk be.¹⁷ Ez az egyszerű modell sikeresen értelmezi a CH_5^+ esetében tapasztalt furcsa mozgásokat és a nekik megfelelő rezgési-forgási energia sajátértékeket.

9. Kvantumgráfok

A gráfok és hálózatok használata manapság már elterjedt nemcsak a matematikában és a komplex rendszerek fizikájában, de a kémiában (és a molekuláris biológiában) is. A hálózatelmélet egyik különösen sikeres alkalmazása a nagyfelbontású és precíziós spektroszkópiát segíti a spektroszkópiái hálózatok⁴³ alkalmazásán keresztül. Ebben az esetben a gráf csúcsait a molekula kvantumállapotai, míg az éleket a közöttük megvalósuló átmenetek képezik.

A metrikus gráfok a gráfok egy különleges csoportját képviselik. Lényegük, hogy a gráf élei mentén értelmezzük a távolság fogalmát. A fizika egyes területein korábban már sikerrel alkalmazott kvantumgráf modellben⁴² a gráf csúcsait a CH_5^+ molekulaion 120 szimmetriakvivalens egyensúlyi szerkezetének feleltetjük meg. Két kiválasztott csúcsot akkor kötünk össze éllel, ha a két csúcsnak megfelelő szerkezet átvihető egymásba a H_2 egység 60 fokos (óramutató járásával megegyező, vagy ellentétes) elforgatásával, vagy a billenő mozgással. Egyszerűen belátható, hogy az így definiált, 120 csúcsú gráf minden egyes csúcsára két „forgatási” és egy „billenési” él illeszkedik, ezáltal a gráf összesen 120 „forgatási” és 60 „billenési” élt tartalmaz. Következő lépésként a CH_5^+ molekulaion összetett magmozgásait leképezzük a kvantumgráf élei mentén elmozduló tömegpont dinamikájára. Az említett két mozgás alacsony energiájai miatt a „kvantumgráfba zárt” részecskét esetünkben az egy-dimenziós szabad mozgás Schrödinger-egyenletével írjuk le (a választott szabadsági fokok menti mozgás jellemzőit a csúcsok és élek megválasztása tükrözi). A megfelelő határfeltételekkel megoldva a mozgásegyenletet megkapjuk a kvantumgráf modell energiaszintjeit, melyek kiváló egyezést mutatnak a pontos kvantumkémiai számítások¹⁶ eredményeivel. A modell külön kiemelendő érdekessége, hogy egy molekuláris rendszer nagyszámú rezgési energiaszintjét lehet értelmezni a potenciál teljes elhanyagolásával, míg a rezgési mozgások megértésére kidolgozott HO modellnek éppen a harmonikus potenciál megválasztása a lényege.

Tehát a kvantumgráf elnevezés azt takarja, hogy a metrikus gráfon definiálunk egy Hamilton-operátort, mely a „gráfba zárt” részecske mozgását írja le. A kapcsolódó sajátértékfeladat megoldásai pedig a belső mozgást jellemző energia sajátértékeket szolgáltatják. A kvantumgráfba zárt részecs-

ke modell megoldásának egyik érdekes eredménye,¹⁷ hogy a modell nem csupán a CH_5^+ molekulaion bonyolult mozgásainak egyszerű kvalitatív leírását adja vissza, hanem megfelelő élhossz paraméterek alkalmazásával a kvantumgráf modell meglepően pontosan szolgáltatja a variációs eljárásokkal számított rezgési energiaszinteket is. További furcsasága (és előnye) a modellnek, hogy az némileg meglepő módon tovább egyszerűsíthető. A kvantumgráf modell vizsgálata felfedte,¹⁹ hogy a „billenési” élek hosszával nullához tartva még az eredeti kvantumgráf modellnél is egyszerűbb, analitikusan megoldható, csak „forgatási” éleket tartalmazó modellhez jutunk, mely még mindig kiválóan magyarázza meg a CH_5^+ energiaszintjeit és azok szimmetriáit.¹⁹ Fontos megemlíteni, hogy ekkor a kvantumgráf csúcsai a billenő mozgás átmeneti állapotainak felelnek meg, mely választás némileg ellentétes a kémiai elvárásokkal, de a variációs számítások eredményeivel magyarázható. Itt jegyezzük meg, hogy a kvantumgráf modellt ki lehetett terjeszteni¹⁸ a CH_5^+ molekulaion rezgési-forgási dinamikájának leírására, melyre a rezgési esethez hasonlóan igen pontos eredményeket adott.

10. Végszó

A félmereknek tekintett molekulák szerkezete és magmozgásai egyértelműen értelmezhetőek, mind kvalitatív, mind kvantitatív értelemben, a Born–Oppenheimer közelítés keretében előálló potenciális energia felületek és elektronszerkezet-számítások segítségével. Ugyanakkor léteznek olyan molekuláris rendszerek is, melyek esetében sérül az egyensúlyi szerkezet fogalma, valamint a rezgési és forgási mozgások (közelítő) szétválasztása sem engedhető meg. Ezeket hívjuk kváziszerkezetű molekuláknak. A kváziszerkezetű molekulák esetében a variációs magmozgás számítások eredményeinek (ezek az energia sajátértékek és sajátfüggvények), azaz a magmozgások komplex dinamikájának értelmezése különleges modelleket igényel. Jelen dolgozat két ilyen modellt vázol fel: az egyik a rezgési-forgási Aharonov–Bohm effektuson, míg a másik a kvantumgráfokon alapul. A rezgési-forgási Aharonov–Bohm effektus kiválóan magyarázza a H_3^+ molekulaion rezgési-forgási energiaszintjeit és az állapotok szimmetriáját, míg a kvantumgráf modell képes a CH_5^+ molekulaion – a protonált metán – szokatlan rezgési-forgási dinamikájának akár analitikusan megoldható modell keretében történő értelmezésére.

Köszönetnyilvánítás

A magyar társszerzők köszönetüket fejezik ki az NKFIH-nak kutatásaik folytatálagos támogatásáért (a PD124699 és legújabbán a K138233 sz. projektek keretében).

Hivatkozások

- Butlerov, A. M. *Z. Chem. Pharm.* **1861**, 4, 549.
- (a) van't Hoff, J. H. *Arch. Neerland. Sci. Exact. Natur.* **1874**, 9, 445-454. (b) Le Bel, J. A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 22, 337-347.

3. Sylvester, J. J. *Nature* **1878**, *17*, 284.
<https://doi.org/10.1038/017284a0>
4. Euler, L. *Comm. acad. sci. Petropol.* **1741**, *8*, 128-140.
5. (a) Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys. (Berlin)* **1927**, *84*, 457-484.
<https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
(b) Born, M.; Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*; Clarendon Press: Oxford, **1954**. ISBN 978-0198503699
6. van Mourik, T.; Harris, G. J.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J.; Császár, A. G.; Knowles, P. J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3706-3718.
<https://doi.org/10.1063/1.1383586>
7. Demaison, J.; Boggs, J. E.; Császár, A. G. *Equilibrium Molecular Structures*; CRC Press: Boca Raton, **2011**. ISBN 978-1439811320
8. Császár, A. G.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Mátyus, E.; Furtenbacher, T.; Czakó, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1085-1106.
<https://doi.org/10.1039/C1CP21830A>
9. Hougen, J. T.; Bunker, P. R.; Johns, J. W. C. *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *34*, 136-172.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(70\)90080-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(70)90080-9)
10. McKee, M. L. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 943-951.
<https://doi.org/10.1002/wcms.47>
11. Császár, A. G.; Fábri, C.; Sarka, J. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2020**, *10*, e1432.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1432>
12. Bunker, P. R.; Jensen, P. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd ed.; NRC Research Press: Ottawa, **1998**. ISBN 978-0-660-19628-2
13. Fábri, C.; Sarka, J.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 051101.
<https://doi.org/10.1063/1.4864360>
14. Sarka, J.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Császár, A. G.; Lin, Z.; McCoy, A. B. *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 1873-1883.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1020074>
15. Sarka, J.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2016**, *114*, 154309.
<https://doi.org/10.1063/1.4946808>
16. Fábri, C.; Quack, M.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 134101.
<https://doi.org/10.1063/1.4990297>
17. Fábri, C.; Császár, A. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 16913-16917.
<https://doi.org/10.1039/C8CP03019G>
18. Rawlinson, J. I. *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 164303.
<https://doi.org/10.1063/1.5125986>
19. Rawlinson, J. I.; Fábri, C.; Császár, A. G. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 4827-4830.
<https://doi.org/10.1039/D1CC01214B>
20. (a) Volkenstein, M. V.; Eliashevich, M. A.; Stepanov, B. I. *Kolebanija Molekul*, Gostechizdat: Moscow, 1949. (b) Wilson Jr., E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill: New York, 1955. ISBN 978-0486639413
21. Krotó, H. W. *Molecular Rotation Spectra*, Dover: New York, 1992. ISBN 978-0486672595
22. Zare, R. N. *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, Wiley: New York, 1988. ISBN 978-0471858928
23. Allen, W. D.; Yamaguchi, Y.; Császár, A. G.; Clabo Jr., D. A.; Remington, R. B.; Schaefer III, H. F. *Chem. Phys.* **1990**, *145*, 427-466.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(90\)87051-C](https://doi.org/10.1016/0301-0104(90)87051-C)
24. (a) Sarka, J.; Poirier, B.; Szalay, V.; Császár, A. G. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 4872.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-60971-x>
(b) Sarka, J.; Poirier, B.; Szalay, V.; Császár, A. G. *Spectrochim. Acta Part A* **2021**, *250*, 119164.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119164>
25. Mátyus, E.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Czakó, G.; Allen, W. D.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034113.
<https://doi.org/10.1063/1.3451075>
26. Császár, A. G.; Simkó, I.; Szidarovszky, T.; Groenenboom, G. C.; Karman, T.; van der Avoird, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 15081-15104.
<https://doi.org/10.1039/D0CP00960A>
27. Moiseyev, N. *Non-Hermitian Quantum Mechanics*, Cambridge University Press: Cambridge, 2011. ISBN 978-0521889728
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511976186>
28. Sarka, J.; Császár, A. G.; Mátyus, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 15335-15345.
<https://doi.org/10.1039/C7CP02061A>
29. Metz, M. P.; Szalewicz, K.; Sarka, J.; Tóbiás, R.; Császár, A. G.; Mátyus, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 13504-13525.
<https://doi.org/10.1039/C9CP00993K>
30. Rawlinson, J. I.; Fábri, C.; Császár, A. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 24154-24164.
<https://doi.org/10.1039/D1CP03358A>
31. Aharonov, Y.; Bohm, D. *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 485-491.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.485>
32. Aharonov, Y.; Bohm, D. *Phys. Rev.* **1959**, *123*, 1511-1524.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.123.1511>
33. Tonomura, A.; Matsuda, T.; Suzuki, R.; Fukuhara, A.; Osakabe, N.; Umezaki, H.; Endo, J.; Shinagawa, K.; Sugita, Y.; Fujiwara, H. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 1443.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.48.1443>
34. Tonomura, A.; Osakabe, N.; Matsuda, T.; Kawasaki, T.; Endo, J.; Yano, S.; Yamada, H. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 792.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.792>
35. Mead, C. A.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2284-2296.
<https://doi.org/10.1063/1.437734>
36. Mead, C. A. *Chem. Phys.* **1980**, *49*, 23-32.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)85035-X](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)85035-X)
37. Mead, C. A. *Chem. Phys.* **1980**, *49*, 33-38.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)85036-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)85036-1)
38. Oláh, G. *Életem és a mágikus kémia*, Better Kiadó és Nemzeti Tankönyvkiadó: Budapest, 2002.
39. Olah, G. A.; Surya Prakash, G. K.; Williams, R. E.; Wade, K.; Molnár, Á. *Hypercarbon Chemistry*, 2nd ed., Wiley: New York, 2011. ISBN 978-0-470-93568-2
<https://doi.org/10.1002/9781118016466>
40. Wang, X.-G.; Carrington Jr., T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 234102.
<https://doi.org/10.1063/1.3027825>
41. Wang, X.-G.; Carrington Jr., T. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 204304.
<https://doi.org/10.1063/1.4948549>
42. Berkoleiko, G.; Kuchment, P. *Introduction to Quantum Graphs*, Am. Math. Soc.: Providence, RI. ISBN 978-0-8218-9211-4
43. Császár, A. G.; Furtenbacher, T. *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, *266*, 99-103.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.03.031>

Dynamics of quasistructural molecules

The classic concept that molecules and molecular systems have a well-defined structure has been part of “reality” for chemists for more than a century and a half, ever since the Russian chemist Butlerov, in 1861, defined the term “chemical structure” in a modern sense for perhaps the first time. About a century ago, the notion of a well-defined three-dimensional molecular shape survived the introduction of quantum mechanics. Nowadays, the definition of “molecular structure” is built upon the Born–Oppenheimer (BO) approximation, that is on the (adiabatic) separation of the motion of the “fast” electrons from that of the “slow” nuclei (to justify the BO approximation, it is usual to note that nuclei are three orders of magnitude heavier than electrons). Introduction of the BO approximation into quantum mechanics resulted in the inception of the concept of potential energy surfaces (PES). PESs provide the energy of a molecule as a function of its nuclear arrangement and they are perhaps the most important constructs of our modern chemical thinking. Most molecules have a number of PESs (electronic states), providing the potential for the motion of the nuclei. Most chemical concepts, including structures (constitutional isomers, stereoisomers, conformers, rotamers, etc.), chemical reactions (and reaction barriers hindering them, including tunneling), and spectroscopic observables (line positions, line intensities, and lineshapes) are all explained nowadays *via* features of PESs of molecular systems. Most of the chemical concepts hold extremely well for the class of semirigid molecules. For semirigid molecules the following hold: (a) they have distinct and well-separated electronic states, (b) at least on the ground-electronic-state PES there is a well-defined equilibrium structure, corresponding to a deep minimum surrounded by high walls, (c) point-group symmetry is sufficient to explain symmetry properties of the vibrations and the vibrational spectra, (d) the temporal and energy scales of the internal motions (vibrations and rotations of the nuclei) are very different, justifying their separation, (e) the harmonic oscillator (HO) model, with perhaps a perturbative expansion, is sufficient to describe vibrations and differences of vibrational energy levels, which usually decrease with increased vibrational excitation, (f) there are distinct bands in their infrared spectra and rotational-vibrational states can be assigned to “vibrational parent” states, (g) rotational spectra provide direct and accurate information about the effective, temperature-dependent structure, and (h) the simple rigid-rotor (RR) approximation is sufficient to explain their microwave and millimeterwave spectra. However, not all molecules are semirigid and the RRHO approximation is not meaningful for some molecules, those which exhibit large-amplitude and often complex nuclear motions. In particular, for the class of quasistructural molecules the well-established and time-proven concepts mentioned break down severely. Quasistructural molecules have the following unusual characteristics: (a) notion of a static (equilibrium) structure, usually a single minimum on the PES, even though there may be only one that the molecule possesses, loses its strict meaning, it is insufficient to interpret the structure, the dynamical behavior, and the high-resolution spectra of the molecule; (b) internal motions become dominant, already the vibrationally averaged ground-state structure is significantly (often even qualitatively) different from the equilibrium one; (c) the rotational and vibrational degrees of freedom cannot be separated, the rotational and vibrational timescales and spacings are of the same order of magnitude; (d) the spectroscopic characteristics and the spectroscopic signatures can only be understood *via* the use of nuclear permutation-inversion symmetry and the related groups

and not based on point-group symmetry of the equilibrium structure; and (e) unconventional (even “negative”) rotational energy contributions arise for the assigned rotational-vibrational states, the concept of a “vibrational parent” breaks down. As detailed quantum chemical studies have shown, the archetypes of quasistructural molecules are the molecular ions H_3^+ and CH_3^+ and their deuterated isotopologues. Determining the quantum structure, the rovibrational quantum states, and the complex nuclear quantum dynamics of these quasistructural molecules requires sophisticated, variational quantum-chemical approaches, available in the fourth era of quantum chemistry. Furthermore, understanding the numerical results necessitates the introduction of new models, way beyond the RRHO approximation. Two such models are introduced and discussed in some detail. The first model, applicable for H_3^+ , is based on the rovibrational Aharonov–Bohm effect. It was in 1959 that Aharonov and Bohm argued that scalar and vector potentials are more basic quantities in quantum physics than fields, fields arise as temporal and spatial variations of potentials. In other words, charges interact directly with potentials and not with fields and Aharonov and Bohm stated that the wave function of a charged particle is influenced by the electromagnetic vector potential. Perhaps the most famous application of the Aharonov–Bohm effect in chemistry is the molecular Aharonov–Bohm effect, related to conical intersections of PESs, whereby the nuclear wave function is influenced by what is called the Mead–Truhlar–Berry vector potential. The rovibrational Aharonov–Bohm effect introduced is related to the large-amplitude rotational-vibrational motion of molecules, most importantly the coupling of a single vibrational degree of freedom with the rotations of (symmetric-top) molecules. With a suitable rearrangement of a well-known four-dimensional Hamiltonian, in which one vibrational and three rotational degrees of freedom are coupled, one arrives at an equivalent Hamiltonian, whose form can be interpreted as if rotations lead to a magnetic field which then affects the vibration (torsion) of the molecule. The rovibrational Aharonov–Bohm effect explains all the exceptional features of the energy-level structure and the quantum dynamics of H_3^+ . Extension of this model to asymmetric tops is feasible and might bring further interesting insight into our understanding of the structure and dynamics of quasistructural molecules. The second model utilizes the concept of quantum graphs. Quantum graphs are metric graphs, that is a metric (a distance) is introduced for the edges of the graph. In the case of (ro) vibrational spectroscopy, in the simplest case the vertices of the metric graph correspond to feasible versions of the equilibrium structure. These versions arise due to nuclear permutation and inversion symmetry of the system studied. The edges of the metric graph correspond to feasible paths connecting the versions, with appropriately chosen lengths. After defining the metric graph, one can set up and solve the time-independent Schrödinger equation for a quantum particle confined to the edges of the graph, similar to the case of the particle-in-a-box model of quantum mechanics, though with considerably more complex boundary conditions. As it turns out, the quantum-graph model provides a simple, sometimes even analytically solvable framework for the understanding of the non-intuitive rotational-vibrational energy-level structure and the highly complex nuclear dynamics of the molecular ion CH_3^+ . The most unusual feature of the quantum graph model is that it explains a large number of vibrational energy levels without assuming a potential governing these motions.