

Egzotikus úticélok Kémiába

Molecular
Spectroscopy

Császár Attila

Quantum
Chemistry

Molekulaszerkezet és Dinamika Laboratórium
ELTE TTK, Kémiai Intézet



**MTA Kémiai Tudományok Osztálya
felolvasóülése
Budapest, 2012. március 20.**





“We are perhaps not far removed from the time when we shall be able to submit the bulk of chemical phenomena to calculation.”

“We are perhaps not far removed from the time when we shall be able to submit the bulk of chemical phenomena to calculation.”

L. J. Gay-Lussac (1809)

Pure Appl. Chem., Vol. 72, No. 8, pp. 1405–1423, 2000.

© 2000 IUPAC

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

QUANTUM CHEMISTRY IN THE 21st CENTURY

(Special Topic Article)

Prepared for publication by
CHRISTOPHER J. BARDEN AND HENRY F. SCHAEFER III

Center for Computational Quantum Chemistry, University of Georgia, Athens, Georgia 30602 USA

Abstract: Quantum chemistry is the field in which solutions to the Schrödinger equation are used to predict the properties of molecules and solve chemical problems. This paper considers possible future research directions in light of the discipline's past successes. After decades of incremental development—accompanied by a healthy dose of skepticism from the experimental community—the ready availability of fast computers has ushered in a “golden age” of quantum chemistry. In this new era of acceptance, theoretical predictions often precede experiment in small molecule chemistry, and quantum chemical methods play an ever greater role in biochemical and other larger systems. Quantum chemists increasingly divide their efforts along three fronts: high-level (spectroscopic) accuracy for small molecules, characterized by such techniques as Brueckner methods, r_{12} formalisms, and multireference calculations; parameterization- or extrapolation-based intermediate-level schemes (such as Gaussian-N theory) for medium molecules; and lower-level (chemical) accuracy for large molecules, characterized by density functional theory and linear scaling techniques. These tools, and quantum chemistry as a whole, are examined here from a historical perspective and with a view toward their future applications.

Abstract: Quantum chemistry is the field in which solutions to the Schrödinger equation are used to predict the properties of molecules and solve chemical problems. This paper considers possible future research directions in light of the discipline's past successes. After decades of incremental development—accompanied by a healthy dose of skepticism from the experimental community—the ready availability of fast computers has ushered in a “golden age” of quantum chemistry. In this new era of acceptance, theoretical predictions often precede experiment in small molecule chemistry, and quantum chemical methods play an ever greater role in biochemical and other larger systems. Quantum chemists increasingly divide their efforts along three fronts: high-level (spectroscopic) accuracy for small molecules, characterized by such techniques as Brueckner methods, r_{12} formalisms, and multireference calculations; parameterization- or extrapolation-based intermediate-level schemes (such as Gaussian-N theory) for medium molecules; and lower-level (chemical) accuracy for large molecules, characterized by density functional theory and linear scaling techniques. These tools, and quantum chemistry as a whole, are examined here from a historical perspective and with a view toward their future applications.

“Third age of quantum chemistry”

Címlapon a kvantumkémia

Az utóbbi 1-2 évtized során nem csupán a kísérletek, hanem a számítógépes kvantumkémia is jelentősen fejlődött, mind pontosságában, mind alkalmazhatóságban (a kvantumkémia „negyedik korszakában” élünk).

A. G. Császár et al.

PCCP 2012, 14, 1085

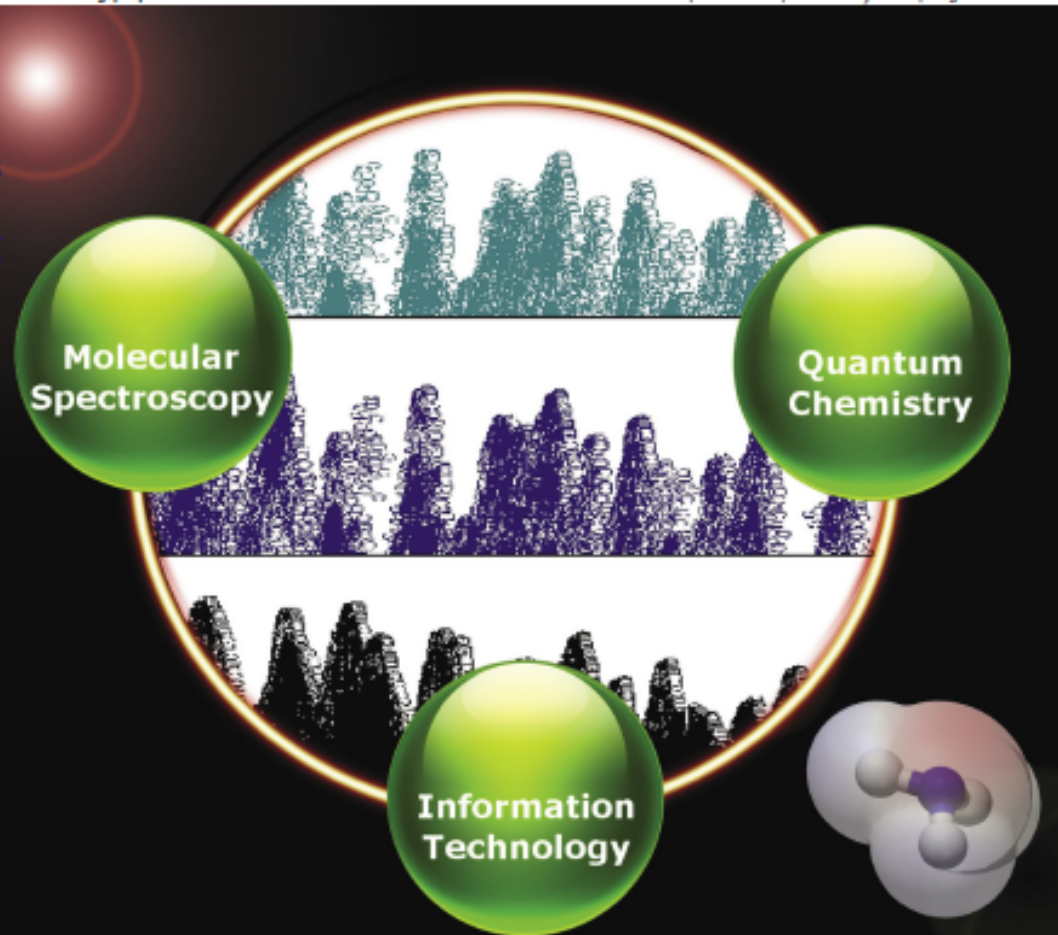
PCCP

Physical Chemistry Chemical Physics

www.rsc.org/pccp

Volume 14 | Number 3 | 21 January 2012 | Pages 1057–1316

Downloaded by University of Cambridge (Central Library) on 15/02/2012 11:11:11
Published on 15 October 2011 on http://dx.doi.org/10.1039/C1CP21085A



“A modern mathematical proof is not very different from a modern machine, or a modern test setup: the simple fundamental principles are hidden and almost invisible under a mass of technical details.”

Hermann Weyl:

Unterrichtsblätter für Mathematik und Naturwissenschaften

“A modern mathematical proof is not very different from a modern machine, or a modern test setup: the simple fundamental principles are hidden and almost invisible under a mass of technical details.”

Hermann Weyl:

Unterrichtsblätter für Mathematik und Naturwissenschaften,
38, 177-188 (1932).

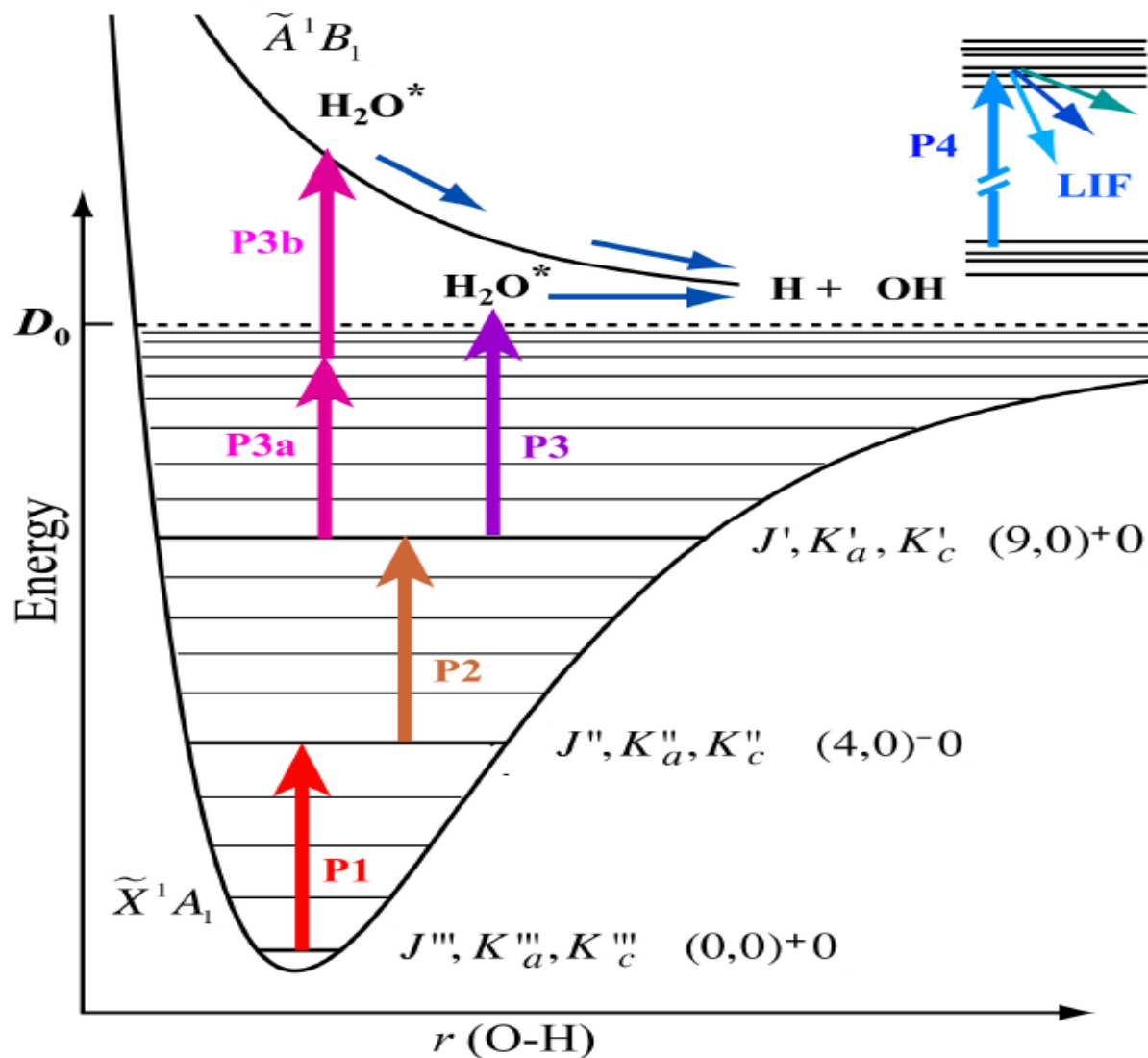
A magok mozgásának kezelése

- **A magmozgások kvalitatív megértése**
Merev rotátor – harmonikus oszcillátor
 - SQM erőterek, GF módszer, egyszerű modell problémák
- **Kísérleti eredmények értelmezése**
Perturbációs megközelítések, anharmonikus erőterek
 - Lokális vs normál rezgések, VPT2, magasabb rendű PT
- **Negyedik korszak: közel egzakt magmozgás számítás**
Variációs számítás
 - VBR**Grid-alapú (közel variációs) megközelítések**
 - FBR \leftrightarrow DVR

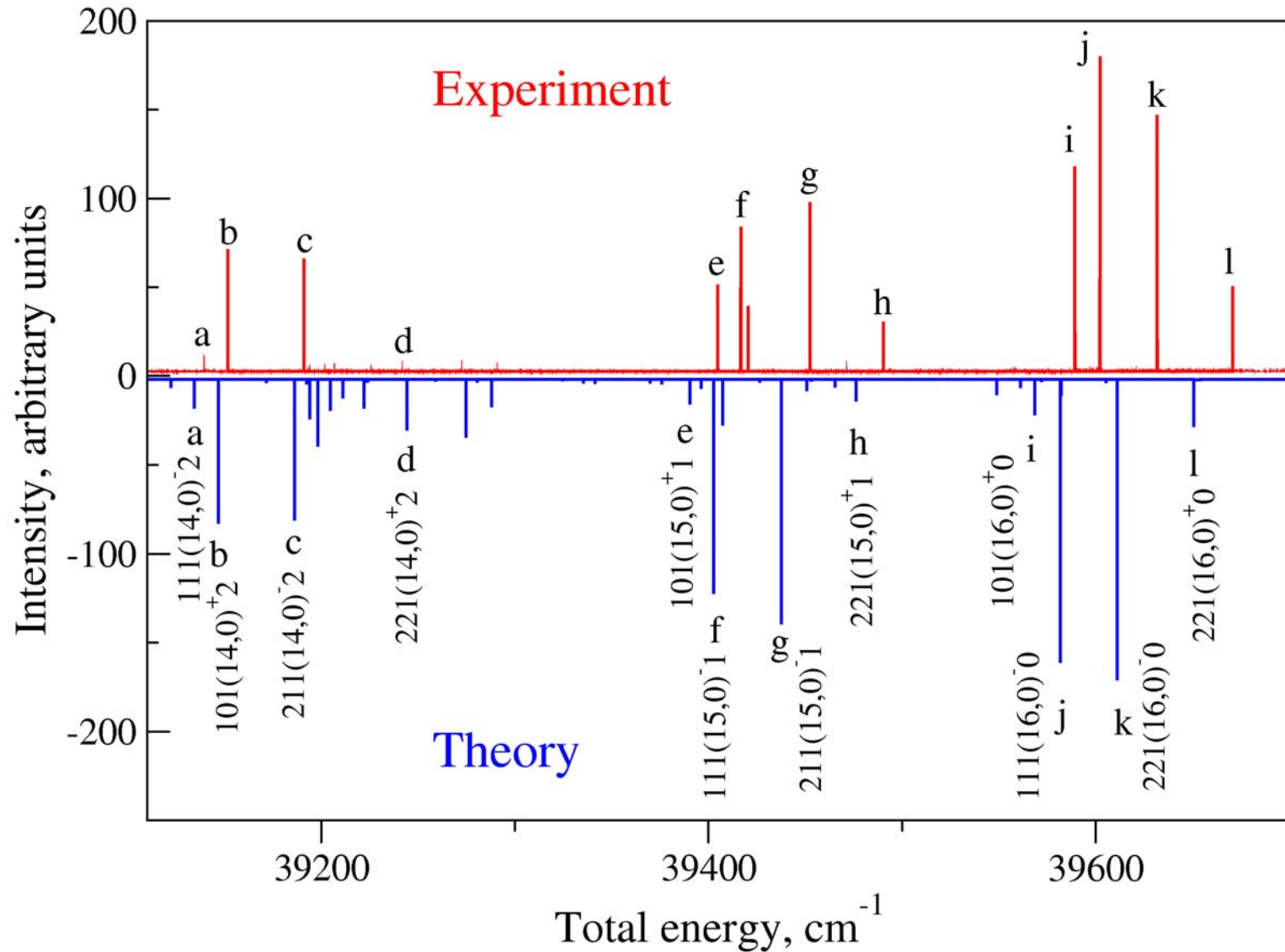
Kérdés:

**Létezik-e élet
a molekulák számára
a
disszociációs határon túl?**

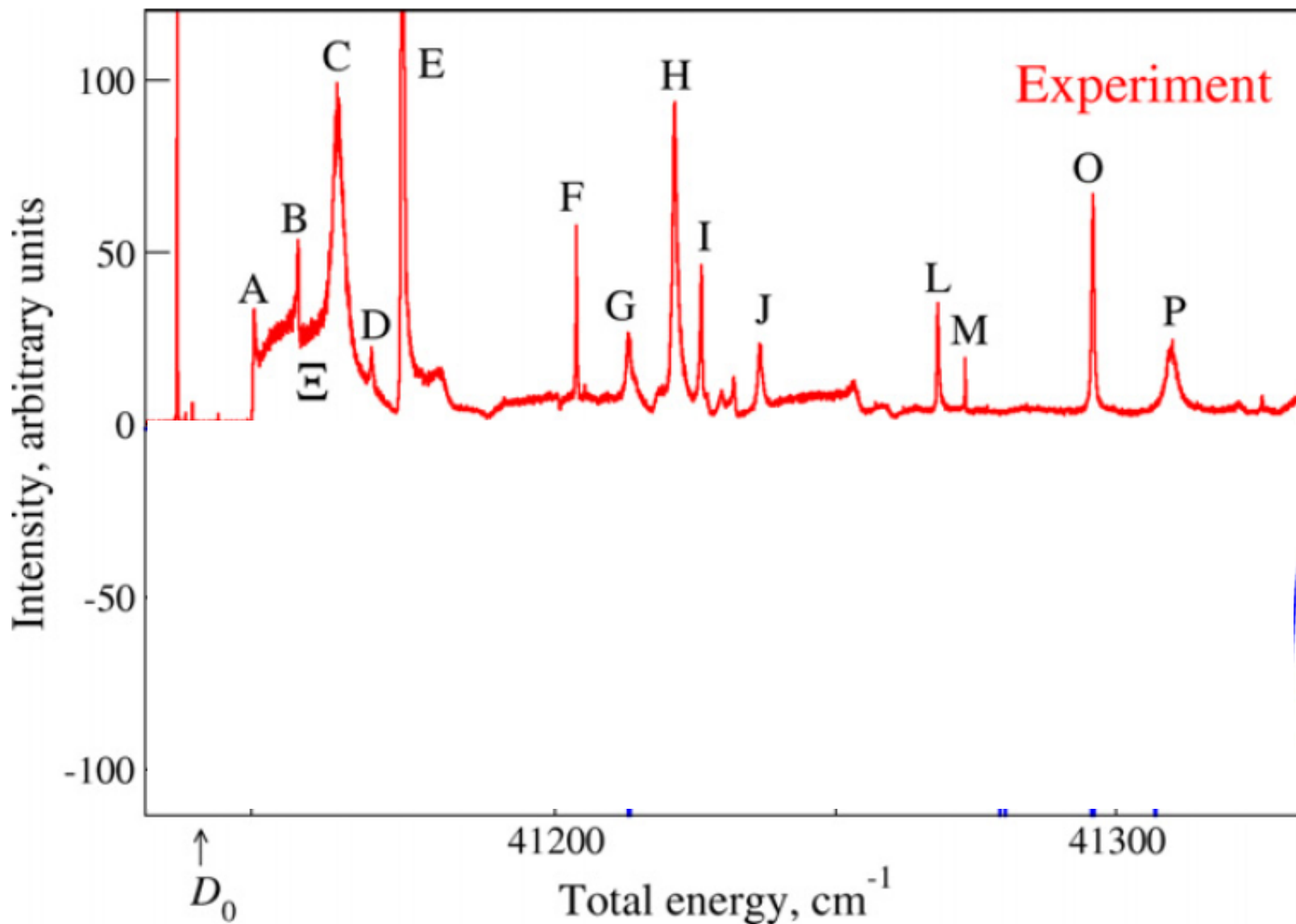
Több-fotonos kísérletek: állapotszelektív spektroszkópia



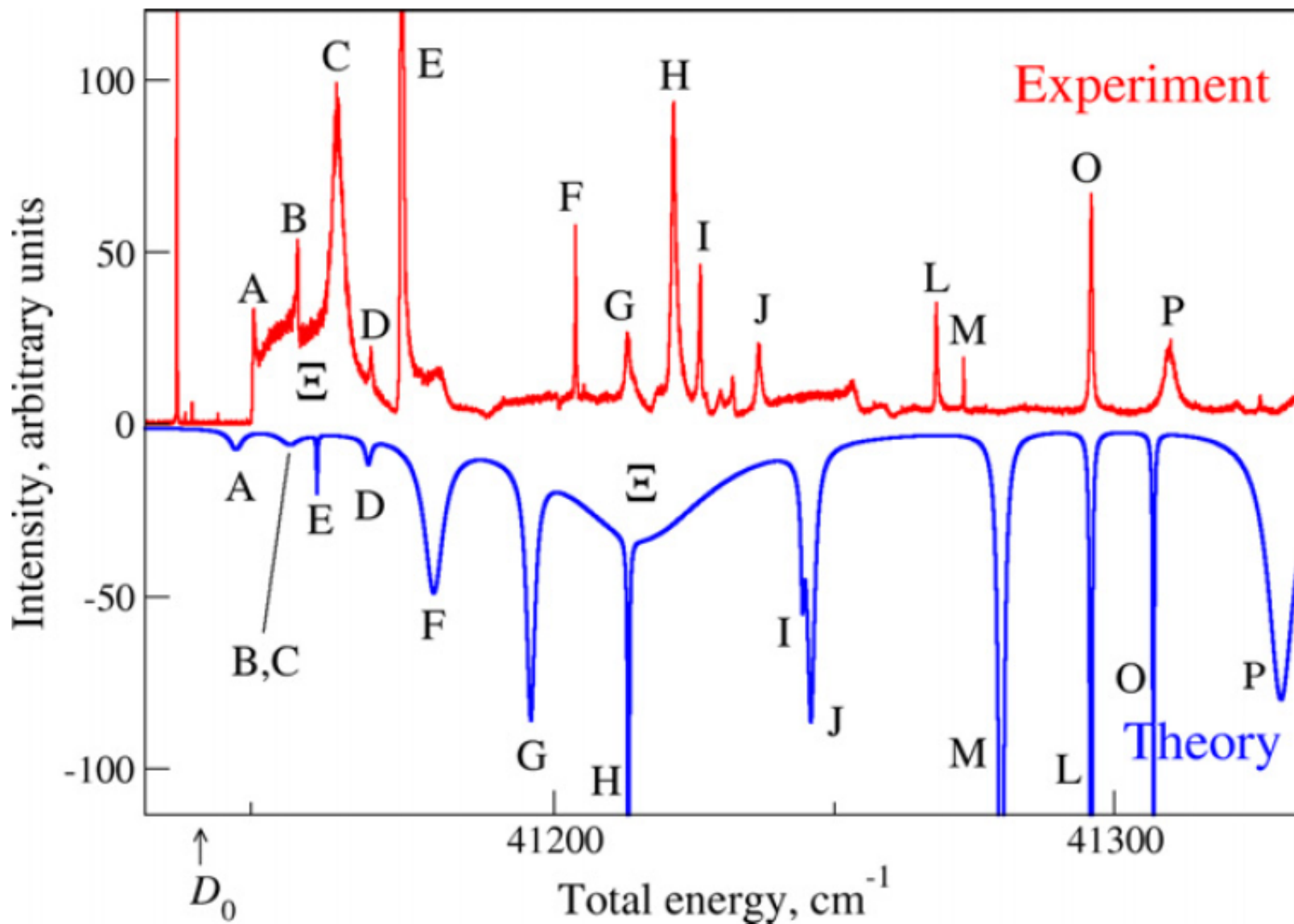
A víz molekula kötött állapotai a disszociációs határ alatt



A víz molekula kvázikötött állapotai a disszociációs határon túl



A víz molekula kvázikötött állapotai a disszociációs határon túl



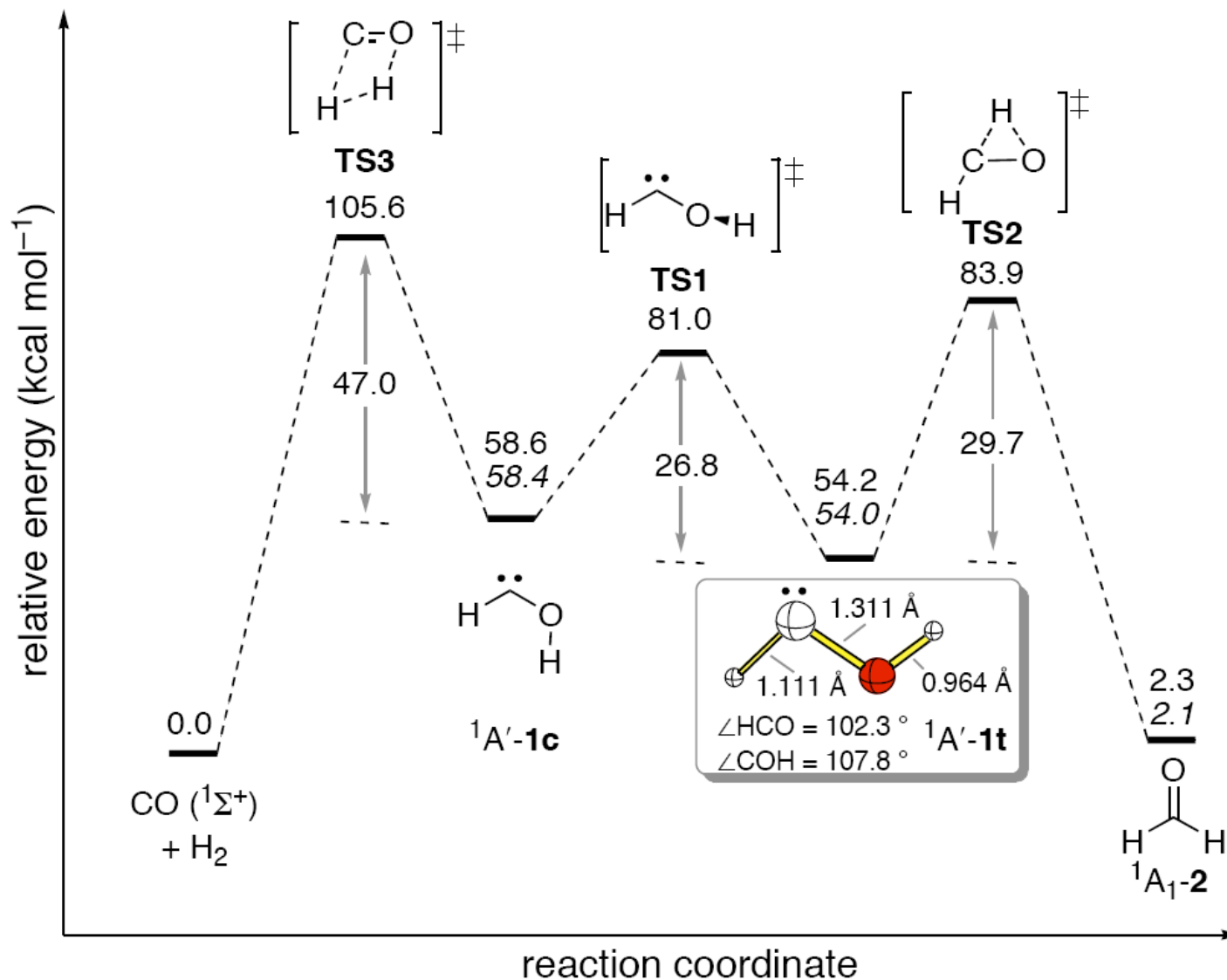
Jelentőség

- A spektroszkópia és a molekuladinamika összekapcsolása (pl. bimolekuláris kémiai reakciók pontosabb megértése)
- A kis molekulák spektroszkópiájának 30 éve megválaszolatlan kérdése az ún. Carrington-sávok értelmezése (H_3^+ molekulaion)

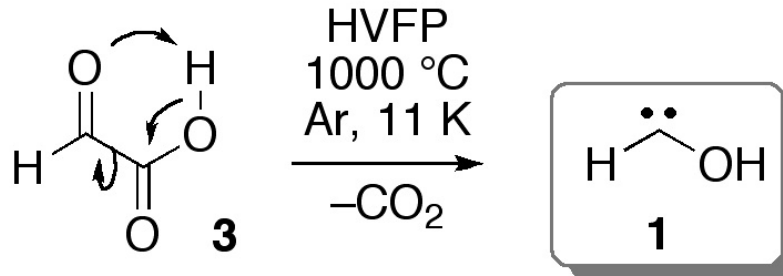
Kérdés:

Mekkora az a gát, ami mögül még ki tud bújni egy molekula az abszolút zérus hőmérséklet közelében?

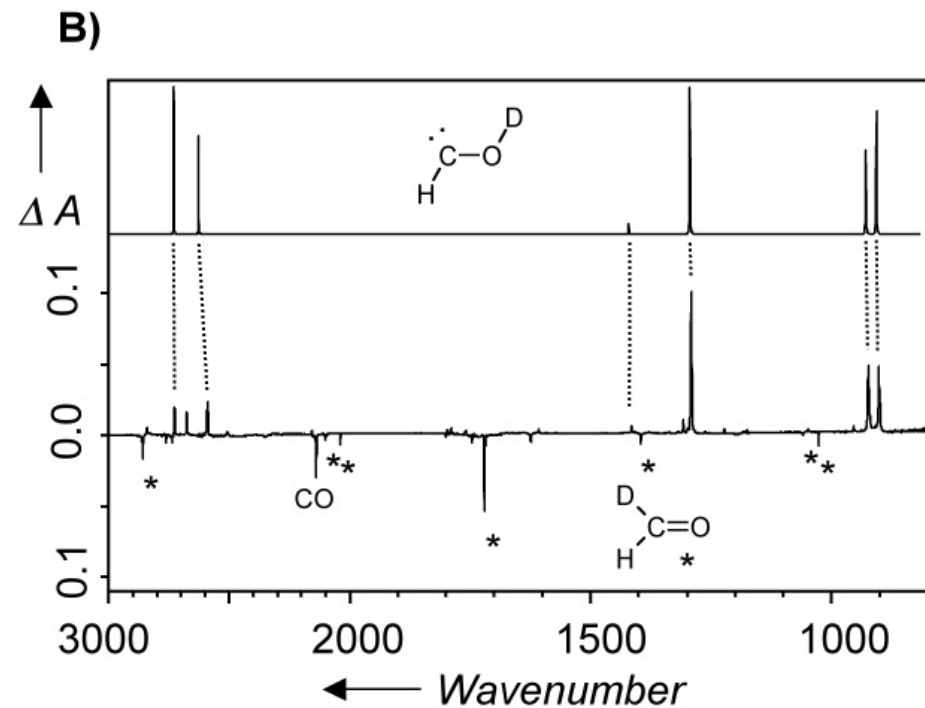
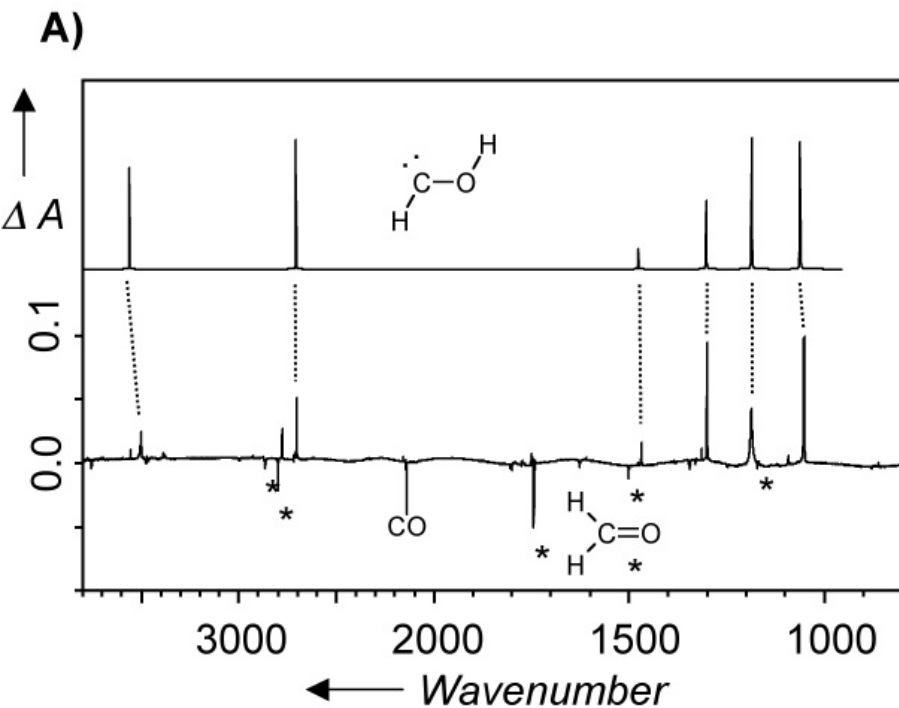
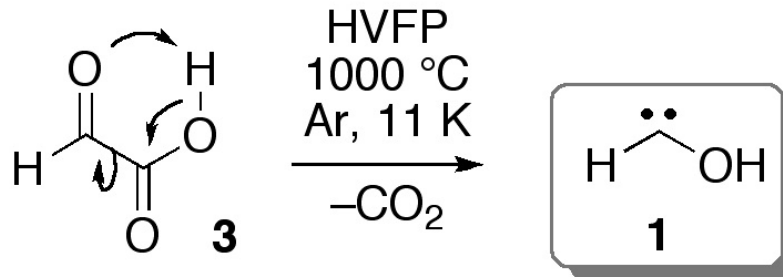
Főbb stacionárius pontok a [H,H,C,O] rendszer potenciális energia felületén



A *t*-HCOH csapdázása nemesgáz mátrixokban

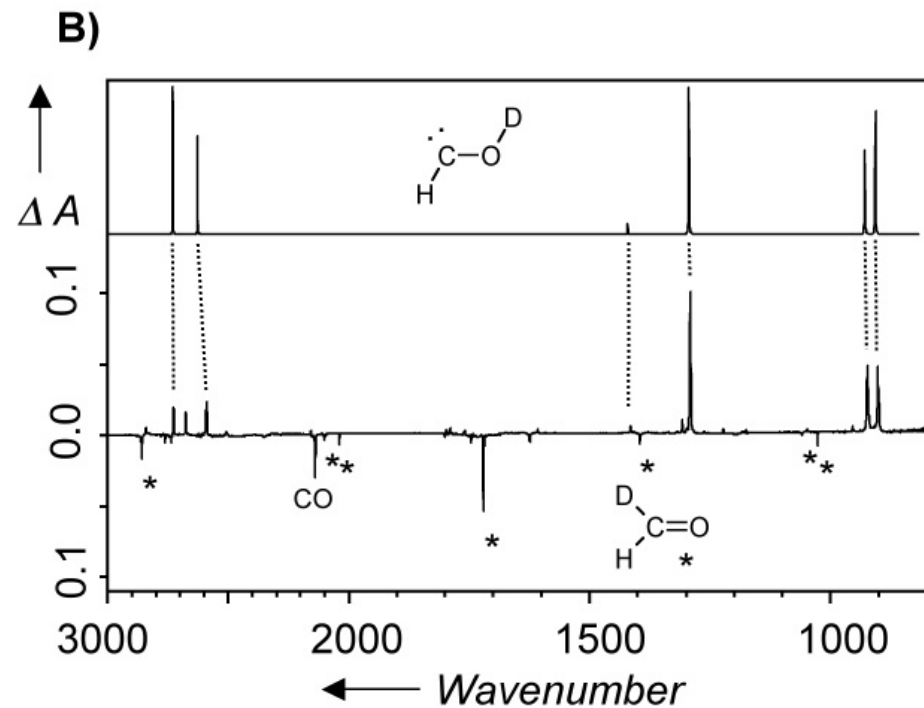
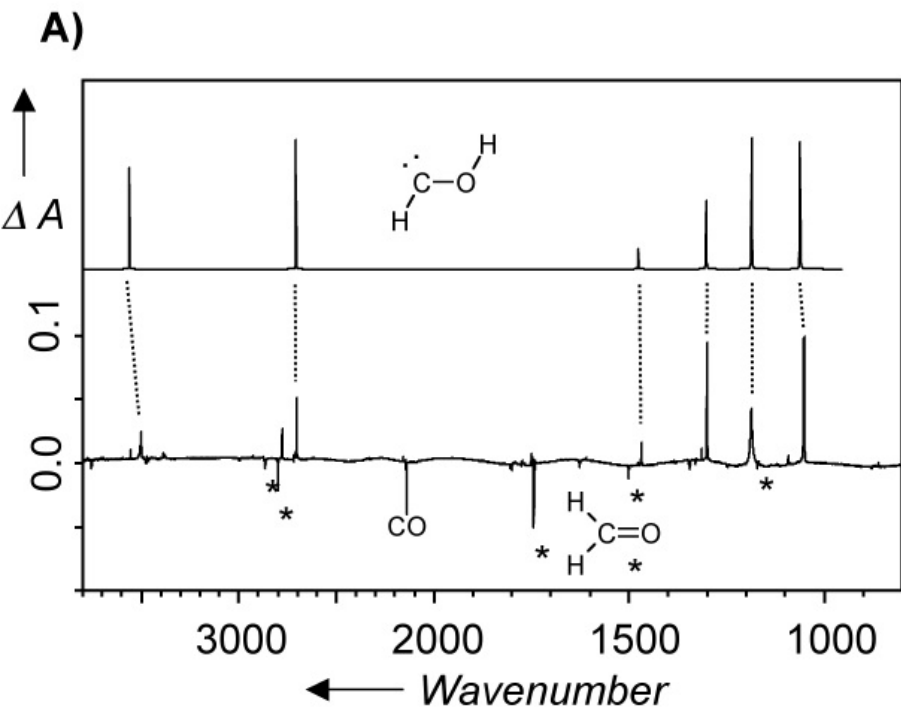
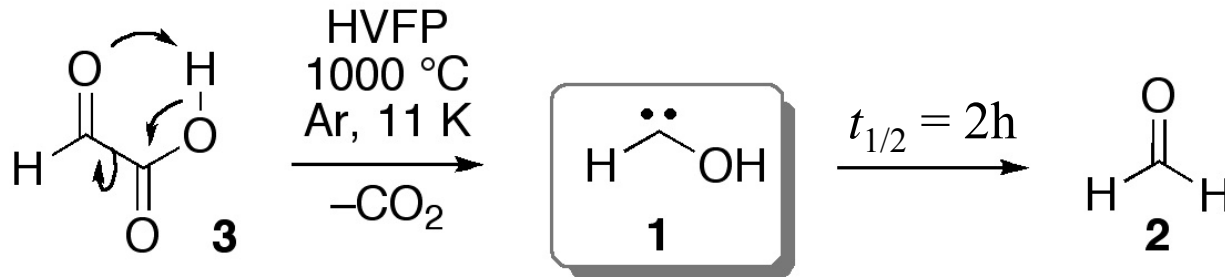


A *t*-HCOH csapdázása nemesgáz mátrixokban



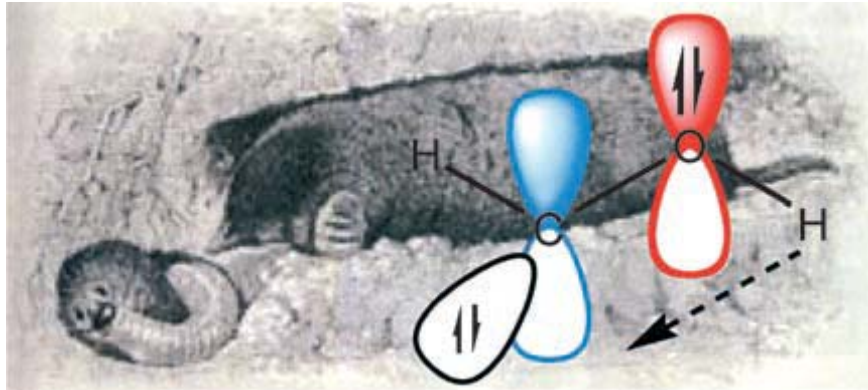
P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, F. Pickard, A. C. Simmonett, W. D. Allen, E. Mátyus, A. G. Császár,
Nature **453**, 906 (2008).

A *t*-HCOH csapdázása nemesgáz mátrixokban



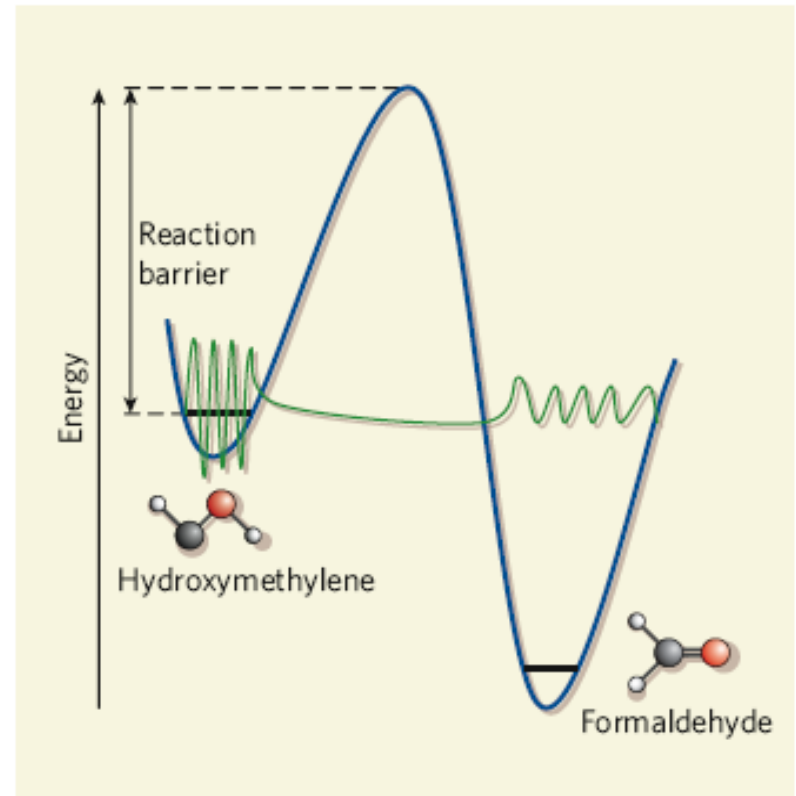
P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, F. Pickard, A. C. Simmonett, W. D. Allen, E. Mátyus, A. G. Császár, *Nature* **453**, 906 (2008).

Visszhang



NATURE|Vol 453|12 June 2008

Finding a pico-mole: like a mole, hydroxycarbene prefers to tunnel through barriers. Generated from glyoxylic acid by pyrolysis, $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ rearranges to formaldehyde within two hours even in solid argon at $T=10\text{ K}$. This behavior is best rationalized by quantum mechanical tunneling.



Chemistry World (2008. jún.): Houdini molecule escapes energy trap
FAZ (2008. aug.): Leben eines organischen Moleküls verlängert

Jelentőség

- Új szintetikus út „instabil” karbének előállítására
- Kémiai reakciók hagyományos termodinamikai és kinetikai kontrollja mellett létezik az „alagúthatás-kontroll”
- Cukrok képződése a világűrben

Kérdés:

**Hányféle vízmolekula
létezik?**

Kérdés:

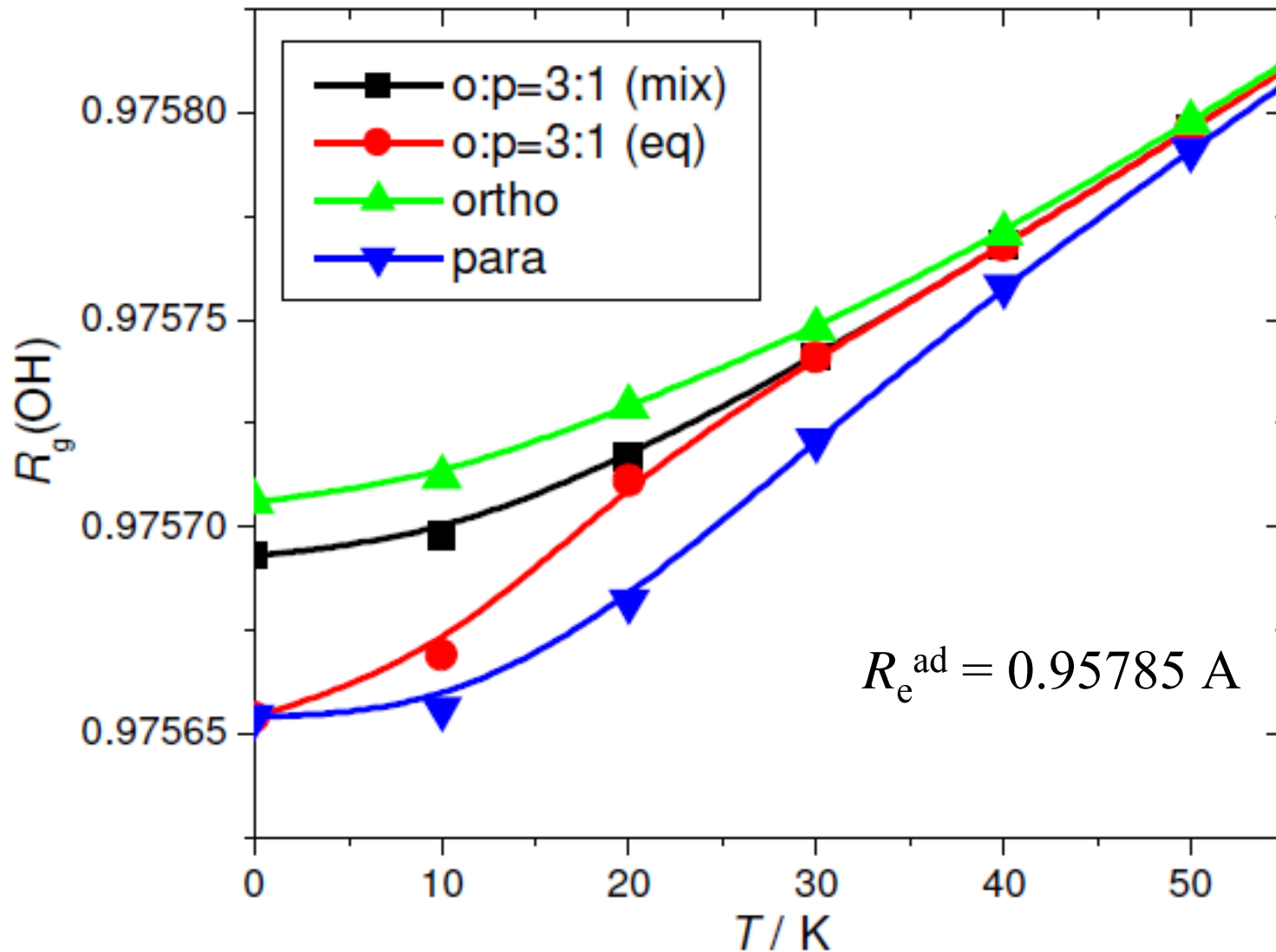
**Hányféle vízmolekula
(H_2^{16}O) létezik?**

$J = 1$ forgási term értékek a víz molekula rezgési alapállapotára az *ab initio* CVRQD PES alapján

	H_2^{16}O		H_2^{18}O	
	Elmélet	Kísérlet / MARVEL	Elmélet	Kísérlet / MARVEL
1_{01}	23.795	23.7944	23.756	23.7549
1_{11}	37.138	37.1371	36.749	36.7486
1_{10}	42.372	42.3717	42.024	42.0234
4_{22}	315.799	315.779		

O. L. Polyansky, A. G. Császár, *et al.*, *Science* **299**, 539 (2003).

Az orto- és para-víz effektív szerkezetei



Jelentőség

- Magspinek tágabb kémiai szerepe
- Különleges kémia alacsony hőmérsékleteken para-H₂O segítségével (ld. a para-H₂ segítségével végzett kísérleteket)
- Spin kiválasztási szabályok reaktív szórás kísérleteknél („spin memória” proton kicserélődési reakcióknál)

Kérdés:

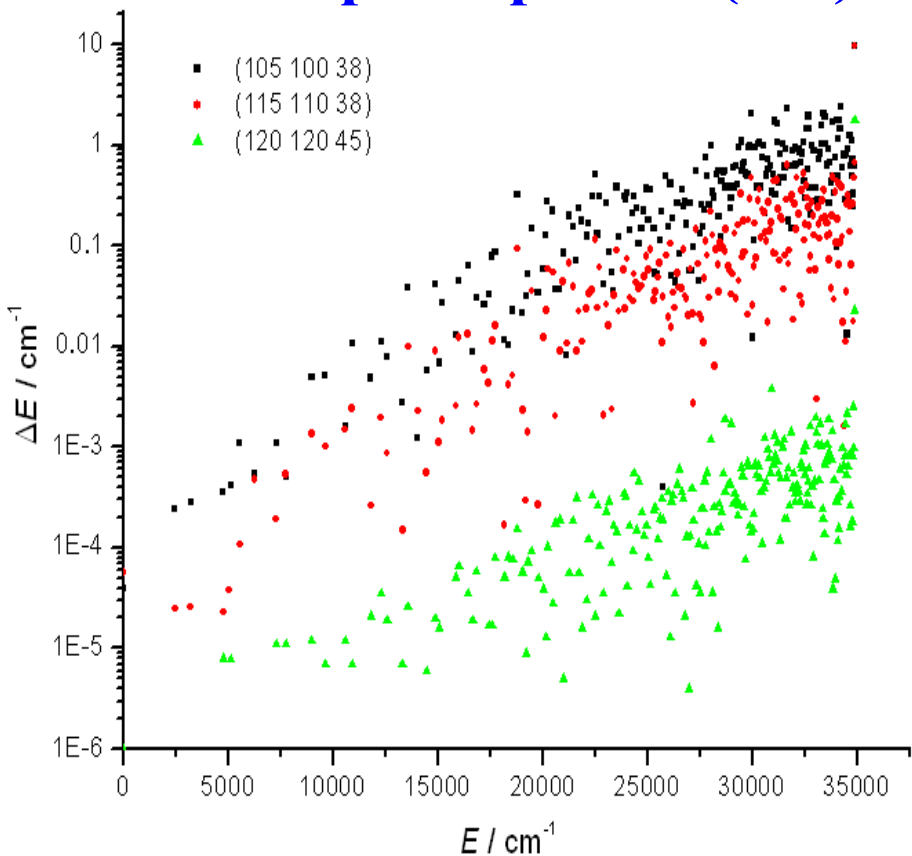
**Megismerhető-e
egy molekula
teljes színeképe?**

“[Variational calculations] will never displace the more traditional perturbation theory approach to calculating ... vibration-rotation spectra...”

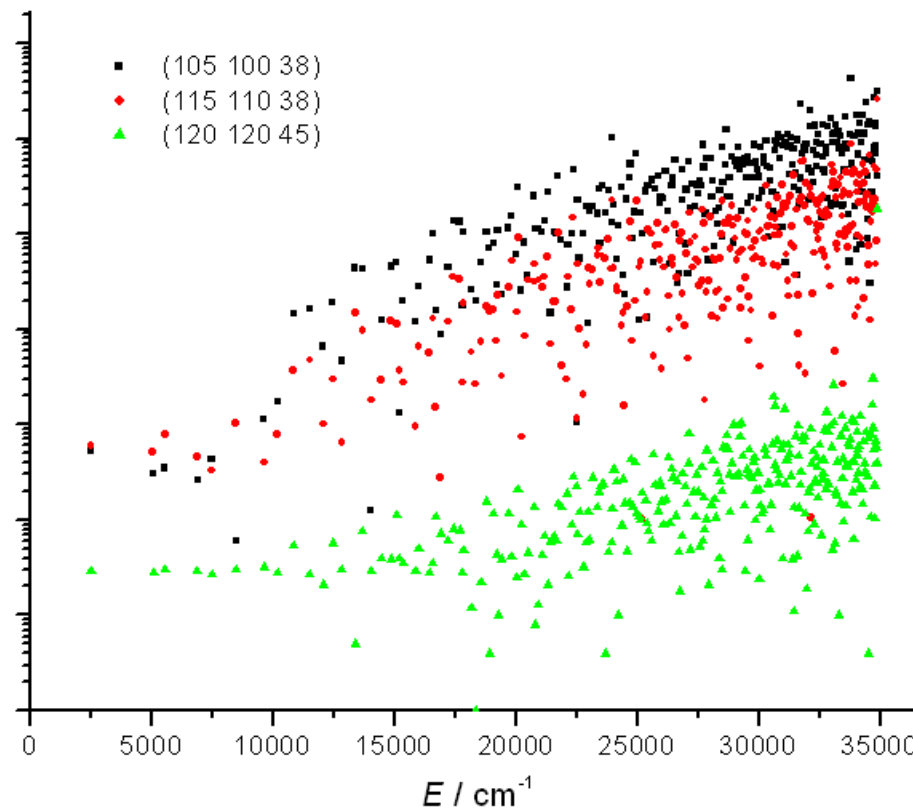
S. Carter, I. M. Mills, N. C. Handy, “Vibration-rotation variational calculations: Precise results on HCN up to 25 000 cm⁻¹”, *J. Chem. Phys.* **99**, 4379 (1993)

A H_3^+ teljes rezgési spektroszkópiája

páros paritás (688)

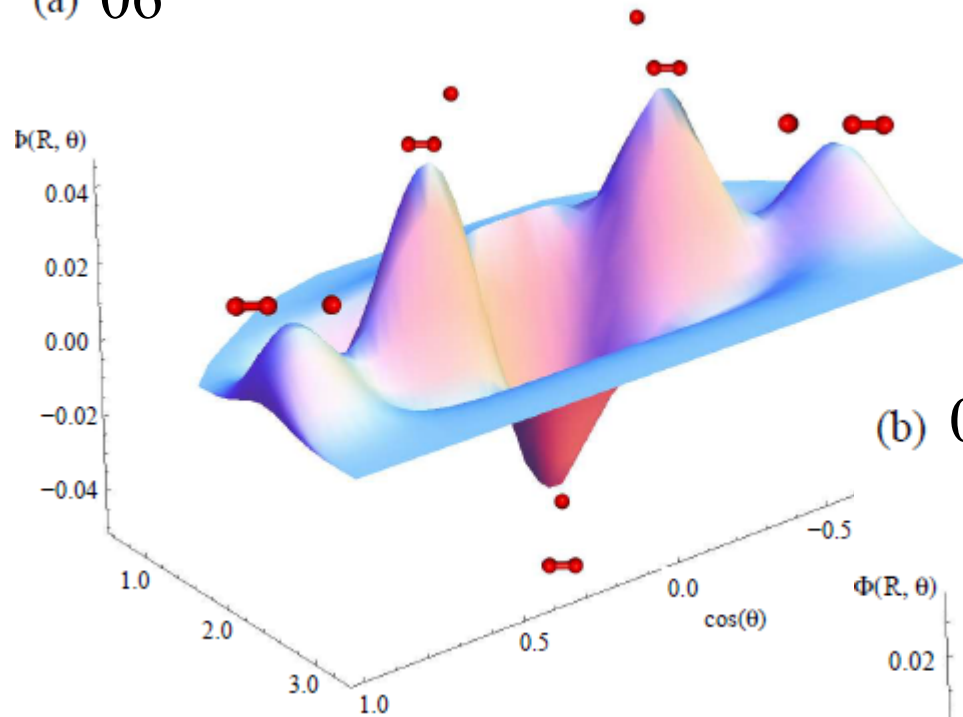


páratlan paritás (599)

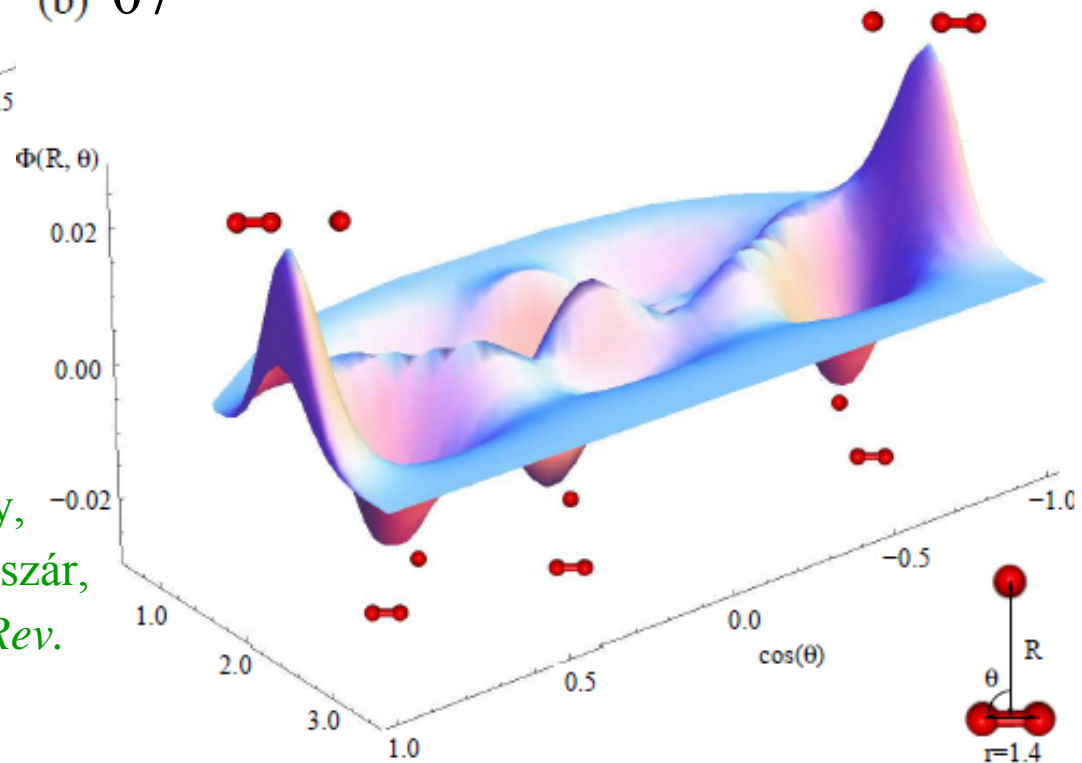


Rezgési hullámfüggvények, H_3^+

(a) 06^2



(b) 07^1



M. Pavanello, L. Adamowicz, A. Alijah,
N. F. Zobov, I. I. Mizus, O. L. Polyansky,
J. Tennyson, T. Szidarovszky, A. G. Császár,
M. Berg, A. Petrigani, A. Wolf, *Phys. Rev.
Lett.* **2012**, 108, 023002.

Jelentőség

- Nagyszámú tudományos és mérnöki alkalmazás (ld. kapcsolódó termokémiai és spektroszkópiai adatbázisokat)
- Üvegházhatás (H_2O)
- Hőmérsékletfüggő állapotfüggvények és egyéb termodinamikai tulajdonságok direkt meghatározása

Kérdés:

**Lehet-e szerepe a
kvantumelektrodinamikának
(QED) a kémiában?**

Korrekciók, cm^{-1} -ben, a H_2O és a H_2S rezgési állapotaihoz

Korrekciós felület	H_2^{16}O		H_2^{32}S	
	nyújtás	hajlítás	nyújtás	hajlítás
MVD1	$-2.8(n_1+n_3)$	$+1.4n_2$	$-4.2(n_1+n_3)$	$+0.7n_2$
D2	$-0.04(n_1+n_3)$	$+0.12n_2$	$-0.05(n_1+n_3)$	$+0.38n_2$
Gaunt	$-0.8(n_1+n_3)$	n.a.	$-0.52(n_1+n_3)$	$-0.12n_2$
Retard.	$+0.15(n_1+n_3)$	$-0.02n_2$	$+0.12(n_1+n_3)$	$+0.02n_2$
Lamb-elt.	$+0.18(n_1+n_3)$	$-0.11n_2$	$-0.40(n_1+n_3)$	$+0.00n_2$
Törzs el.	$+7.3(n_1+n_3)$	$-0.5n_2^2$	$+5.1(n_1+n_3)$	$+2.0n_2$
DBOC	$+0.4(n_1+n_3)$	$-0.45n_2$	$+0.4(n_1+n_3)$	$+0.6-0.2n_2$

O. L. Polyansky, A. G. Császár, *et al.*, *Science* **299**, 539 (2003).

Jelentőség

- A fizikából kémiába tartó vonat (egyelőre) utolsó kocsija
- Egyelőre csak atomi és két-atomos példák léteznek az irodalomban a QED kémiai jelentősége kapcsán

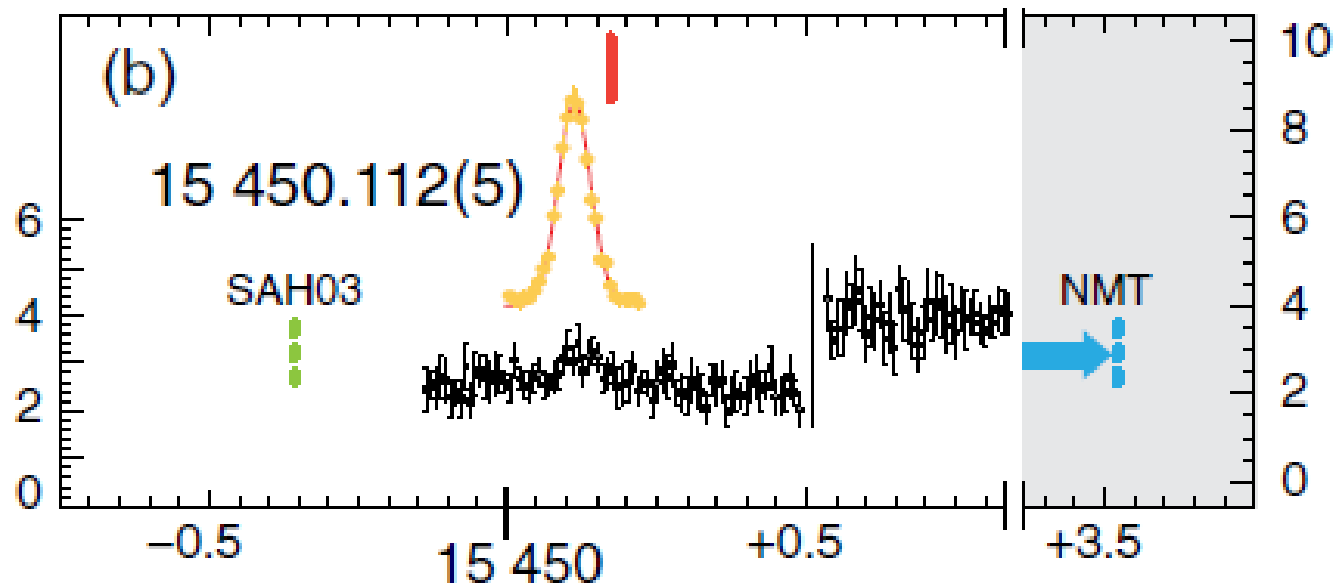
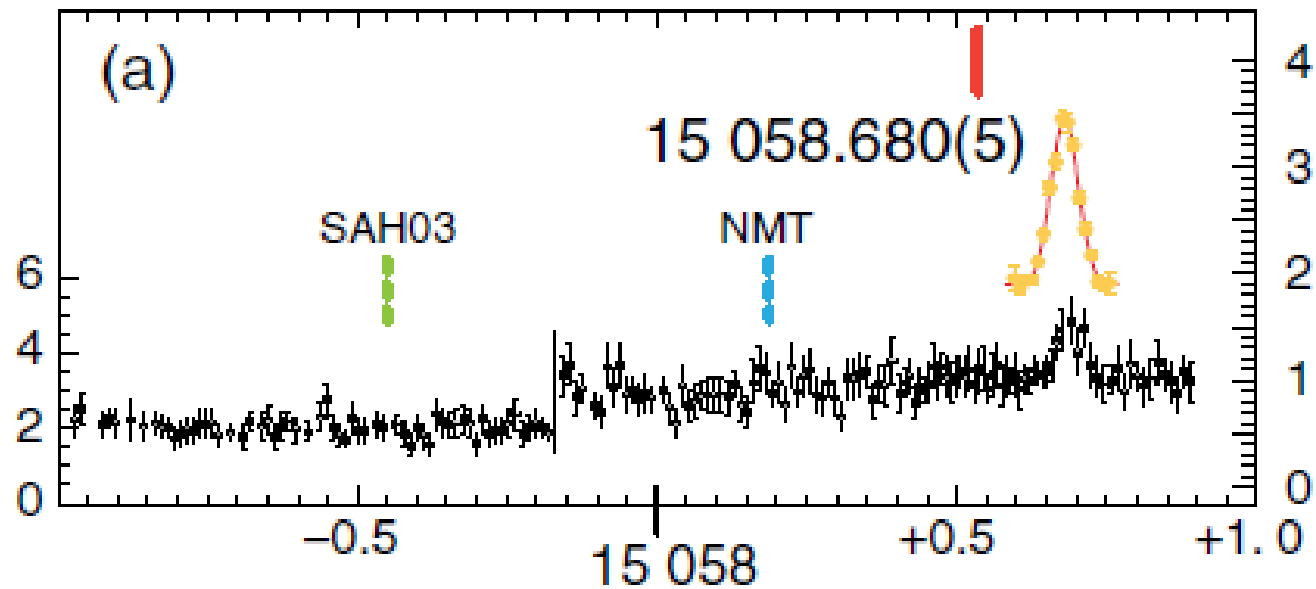
Kérdés:

**Mi vár a vegyészekre a
Born-Oppenheimer
(BO) közelítésen túl?**

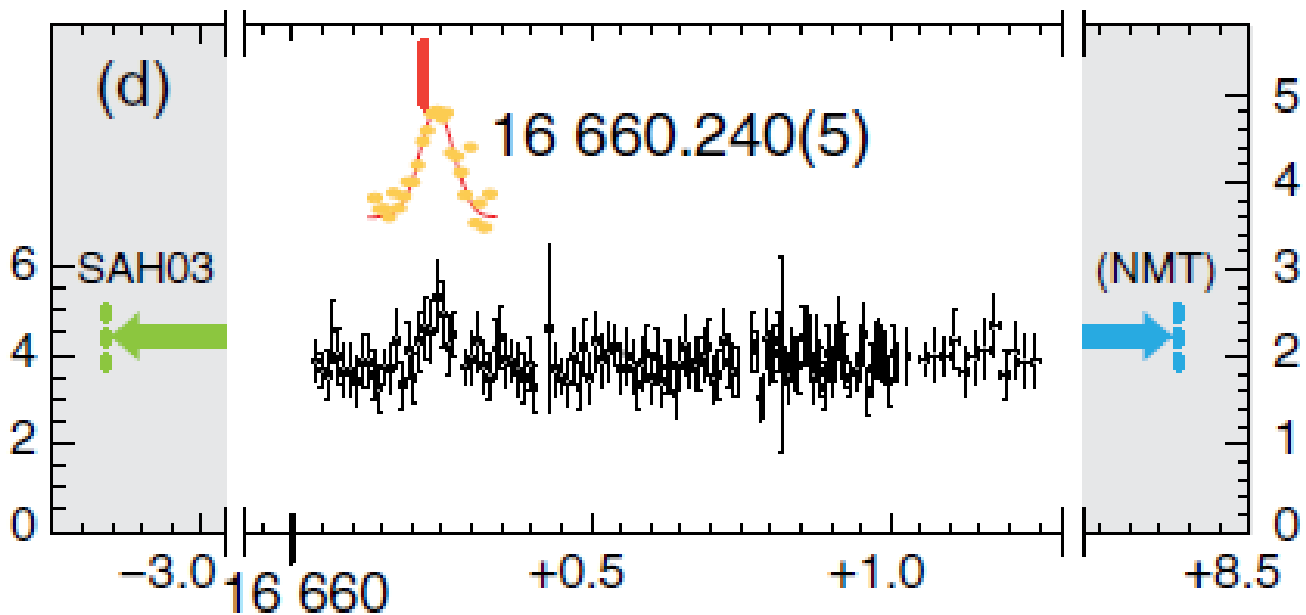
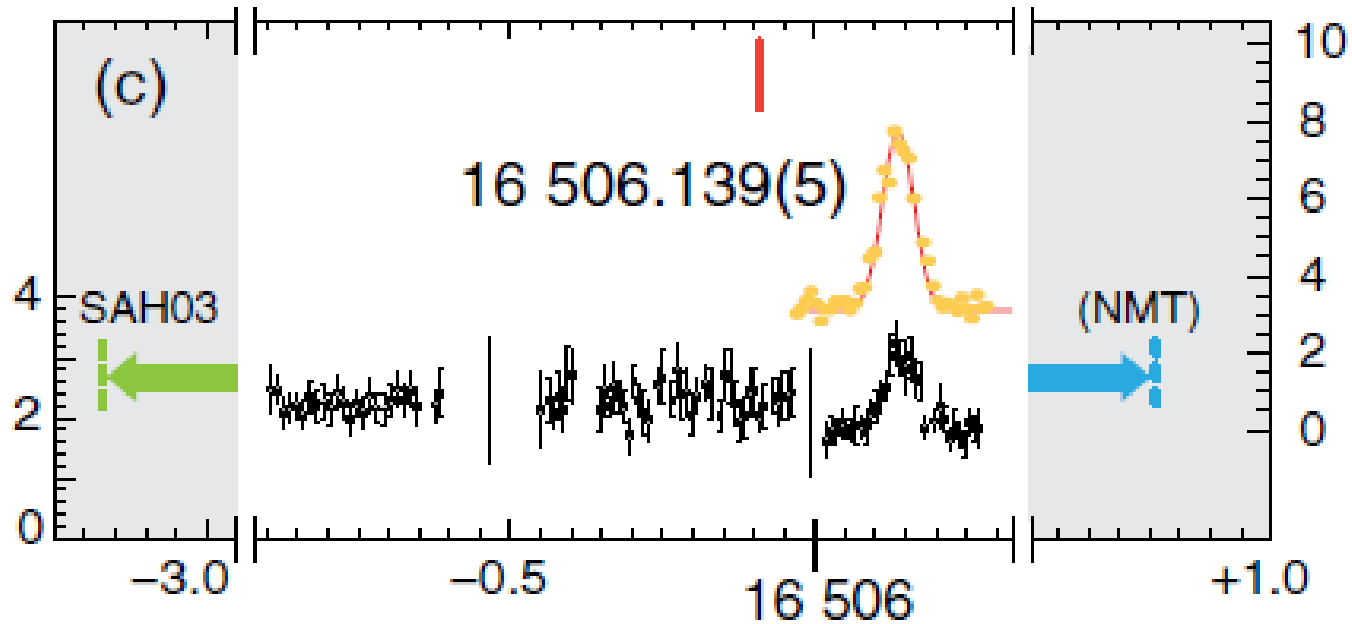
“Experiments (are) measured to tenths of wave numbers... but this level of accuracy in a calculation is meaningless ...”

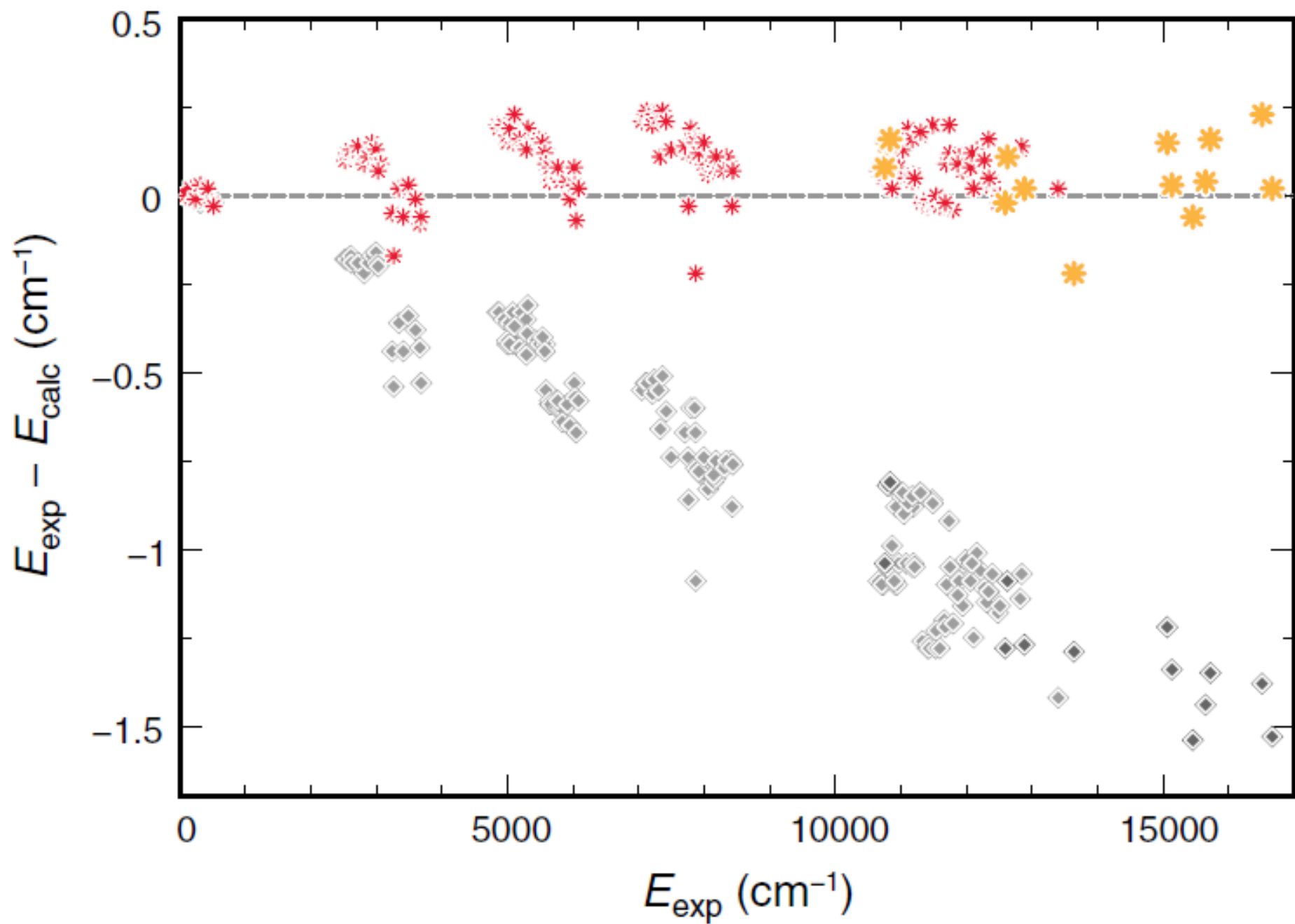
R. A. Friesner, J. A. Bentley, M. Menou, C. Leforestier, “Adiabatic pseudospectral methods for multidimensional vibrational potentials”, *J. Chem. Phys.* **99**, 324 (1993)

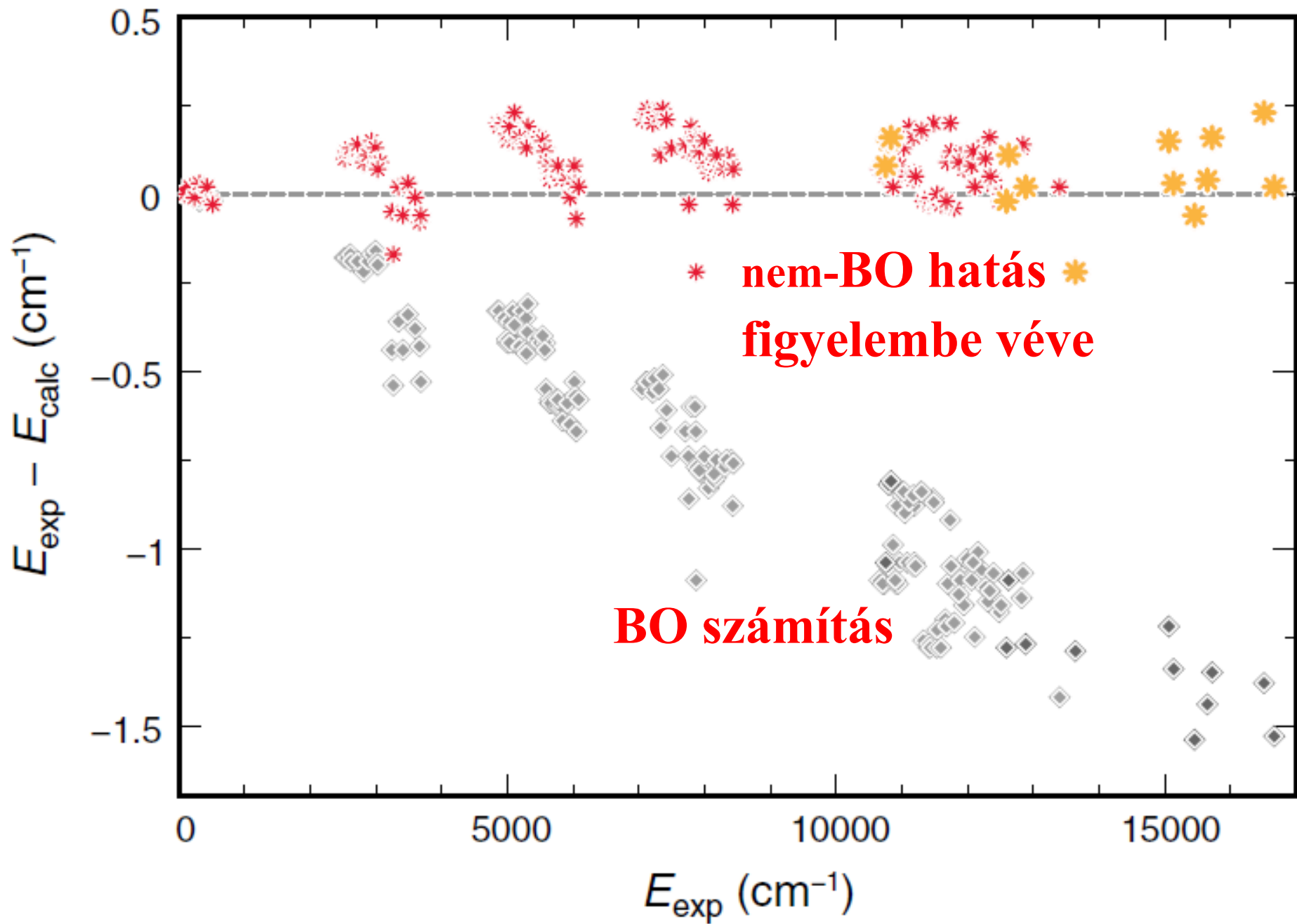
A H_3^+ „színe” (*PRL* 2012, 108, 023002)



A H_3^+ „színe” (*PRL* 2012, 108, 023002)







Túl a BO közelítésen (de még van PES)

- Nem a távolabbi elektronállapotok csatolása az igazán fontos (AJC a H_2^+ -ra)
- Legegyszerűbb közelítés: különböző magtömegek a rezgésekre és forgásokra
- Új tag(ok) a kinetikus energia operátorban
- Még pontosabb: belső koordináta-függő tömegek
- Két-atomos paradigmák (jelen esetben H_2 és H_2^+)

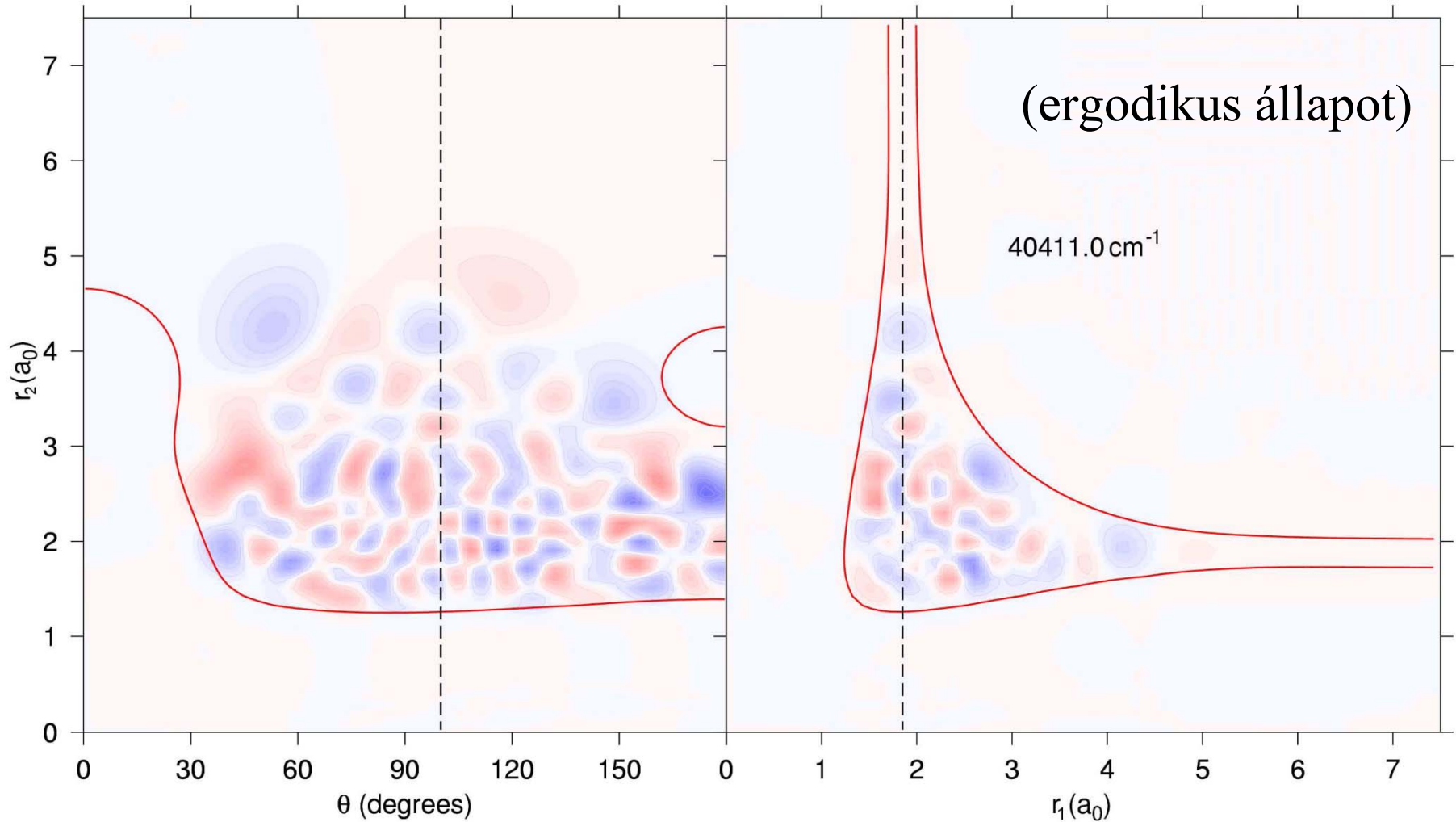
Jelentőség

- Az egyik legkevésbé körüljárt területe a kémiának
- Kísérlet és kvantumelmélet valódi összhangja
- Metrológia
- A kvantumkémia „ötödik korszaka”?

Kérdés:

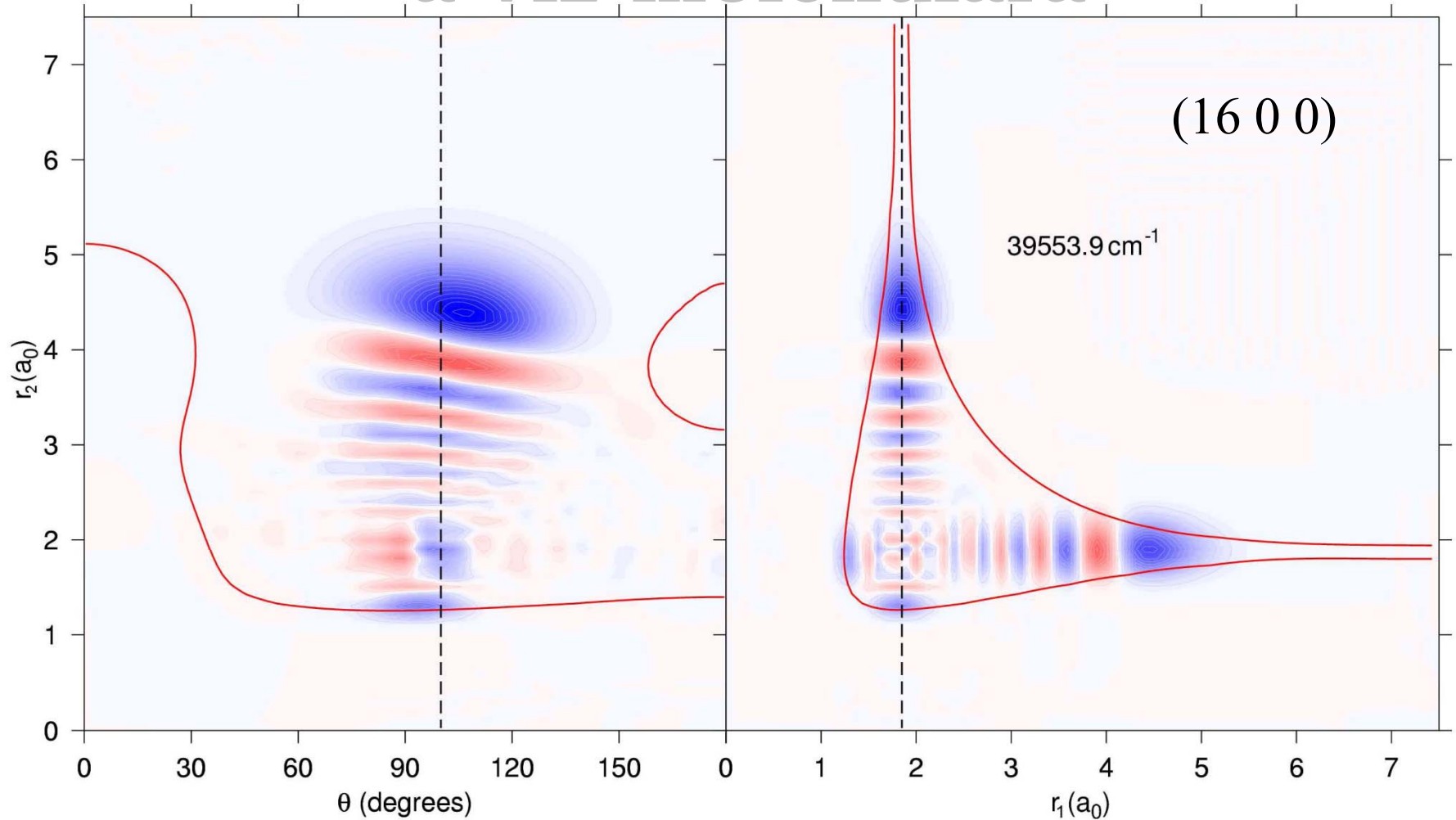
Káosz a kvantumkémiában?

Magasan gerjesztett rezgések a víz molekulára



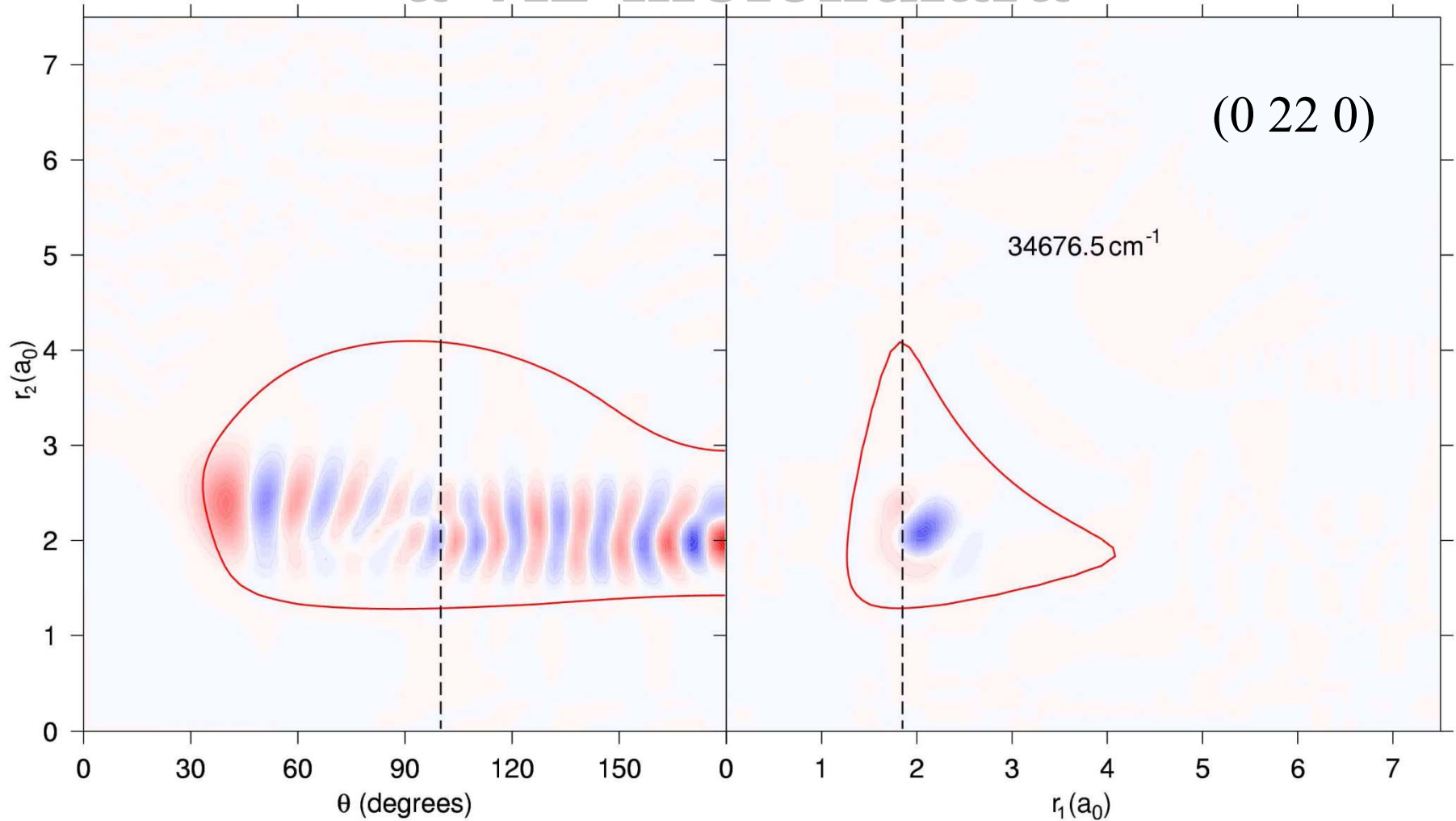
A. G. Császár et al., *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **111**, 1043 (2010).

Magasan gerjesztett rezgések a víz molekulára



A. G. Császár et al., *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **111**, 1043 (2010).

Magasan gerjesztett rezgések a víz molekulára



A. G. Császár et al., *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **111**, 1043 (2010).

Jelentőség

- Kapcsolat klasszikus mechanikával
- Állapotok élettartama
- Belső energiaáramlás a molekulákban
- Rezgéskiválasztott (mode-selective) kémia

Kérdés:

**Komplex rendszer-e egy molekula,
avagy
mennyire kiváló hálózatépítő
a kvantummechanika?**

MARVEL: Inverz, Hamilton operátor nélküli megközelítés nagy pontosságú rezgési-forgási energiaszintek meghatározására



Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels

T. Furtenbacher, A. G. Császár, J. Tennyson, *J. Mol. Spectrosc.* **245**, 115 (2007).

T. Furtenbacher, A. G. Császár, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* in press (2012).

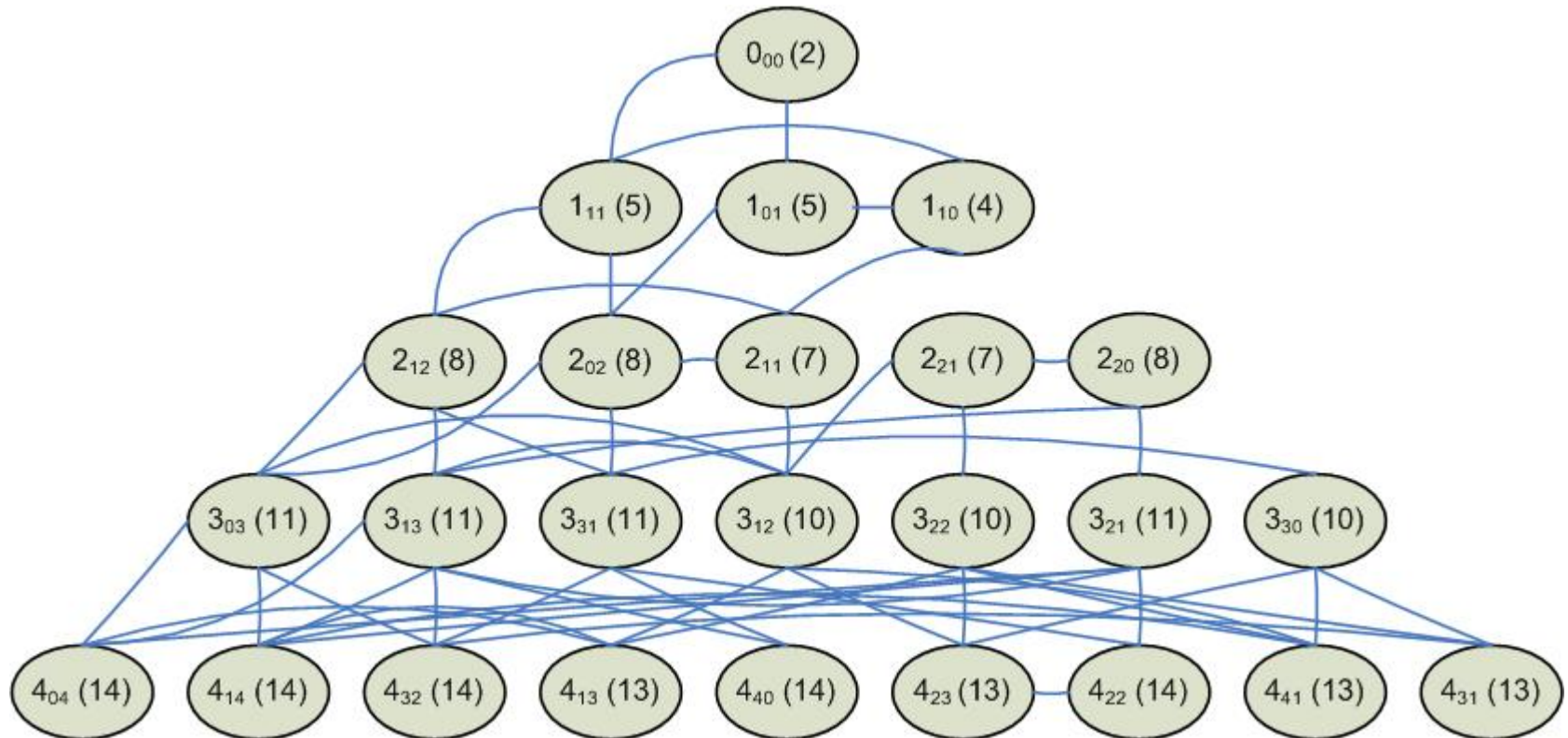
T. Furtenbacher, A. G. Császár, *J. Mol. Struct. (Boris Galabov Special Issue)* **1009**, 123 (2012).

Spektroszkópiai hálózatok (SN): súlyozott, irányítatlan gráfok

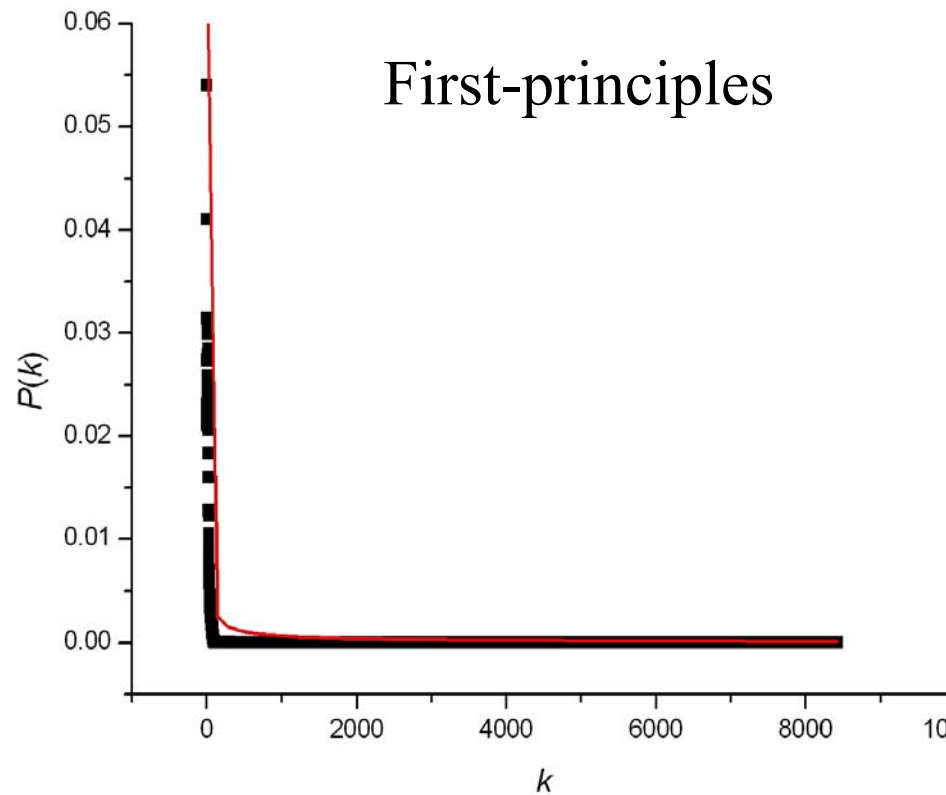
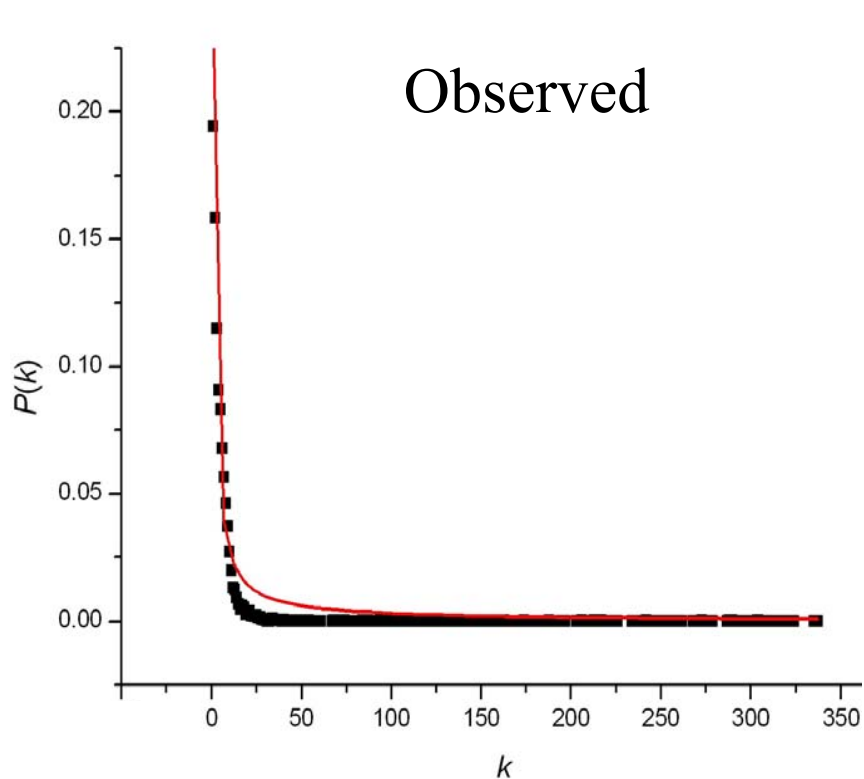
- energiaszintek: **csúcsok** (kísérleti vagy elméleti bizonytalanságokkal)
- megengedett átmenetek: **élek** (kapcsolatok, bizonytalanságokkal)
- átmeneti intenzitások: **súlyok**

A. G. Császár, T. Furtenbacher, *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, 266, 99-103.

Spektroszkópiai hálózat (SN) HD¹⁶O-ra



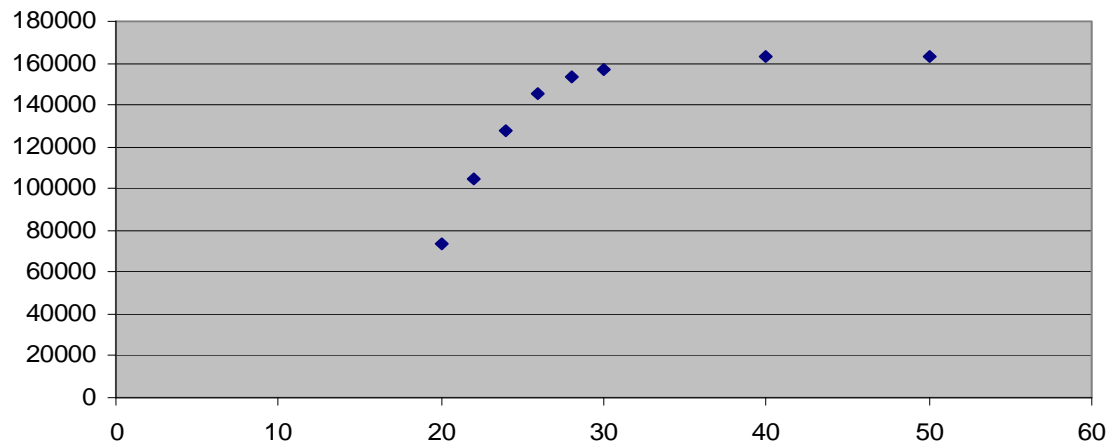
A spektroszkópiai hálózatok skálafüggetlenek



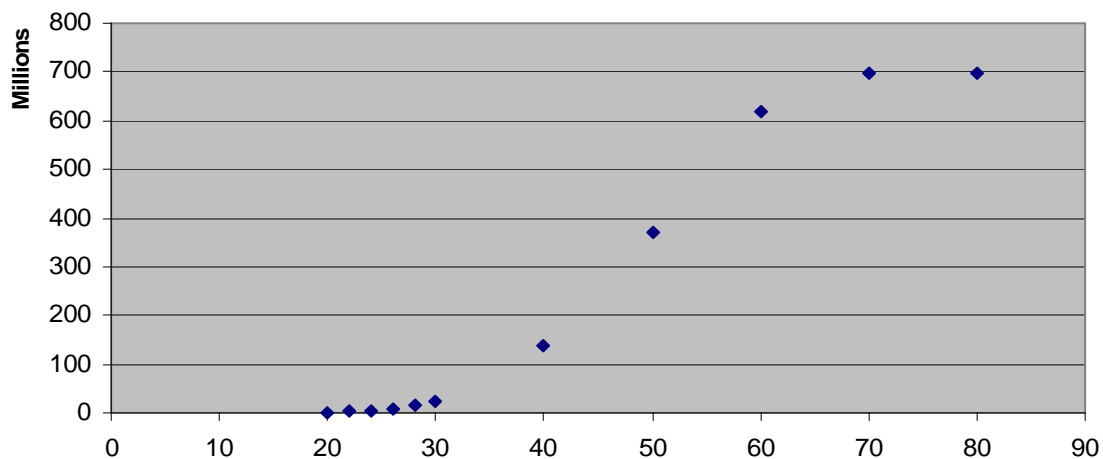
A. G. Császár, T. Furtenbacher, *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, 266, 99-103.

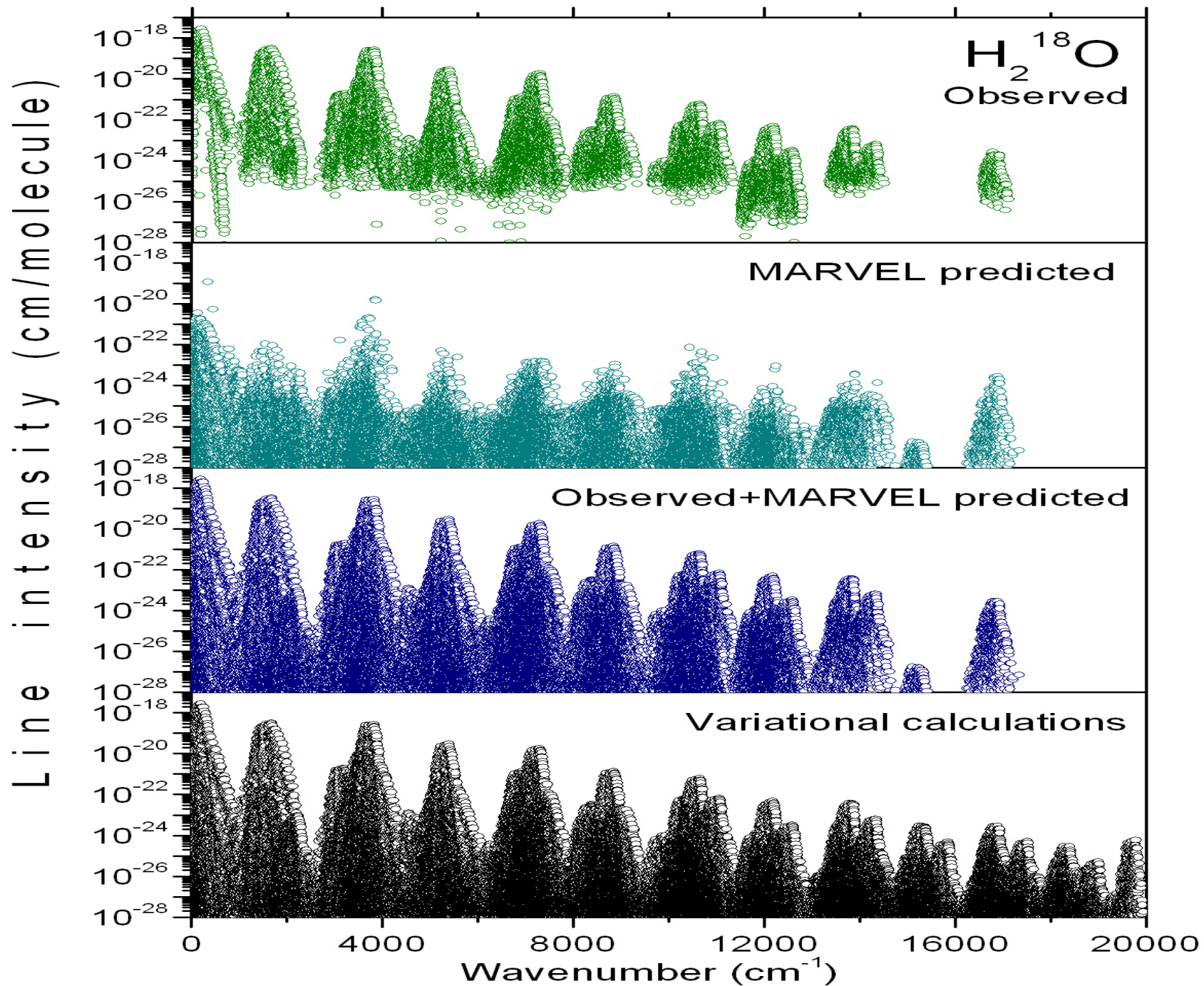
Csúcsok és élek száma az intenzitás függvényében

nodes



links





Jelentőség

- Új spektroszkópai paradigma
- Spektroszkópai adatbázisok kezelésének és javításának legcélszerűbb módja
- Kapcsolat determinisztikus és stochasztikus hálózatok között
- A molekulák is „kisvilágot” képeznek

Összefoglaló

A kvantumkémia felnőtt, negyedik korszakában járunk, ahol az elektron- és magmozgások számítása segítségével minden eddiginél részletesebb ismeretekkel rendelkezünk molekulák standard és „egzotikus” tulajdonságairól.

Lehetőség van hőmérsékletfüggő, effektív, mérhető molekuláris mennyiségek direkt, pontos és precíz számítására.

Néhány érdekesebb állítás „egzotikus” molekuláris tulajdonságok kapcsán:

- van élet (ha rövid is) a molekulák számára a disszociációs határon túl is
- az alagúthatás figyelembe vétele fontos, különösen alacsonyabb hőmérsékleten
- számítások segítségével megismerhető a molekulák teljes színeképe
- a kvantumelektrodinamika (QED) szerepe nőni fog a kémiában
- a magspinek szerepe döntő a molekulák nagyfelbontású színeképének megjelenése szempontjából
- igazán pontos számításokhoz túl kell lépni a kémia alapjául szolgáló Born-Oppenheimer közelítésen
- a molekulaszíneképek „spektroszkópiai hálózatok” realizációi
- a magasan gerjesztett molekulák érdekes dinamikai tulajdonságokat mutatnak

Köszönetnyilvánítás

✿ **Dr. Czakó Gábor, Dr. Mátyus Edit,
Dr. Furtenbacher Tibor (ELTE)**



✿ **Fábri Csaba, Szidarovszky Tamás
(ELTE)**



✿ **Dr. Szalay Viktor**

✿ **Prof. Wesley D. Allen (U.S.A.)**

✿ **Prof. Jonathan Tennyson, Dr. Oleg Polyansky (U.K.)**

✿ **Prof. Brian T. Sutcliffe (Belgium)**

✿ **Prof. Peter R. Schreiner (Németország)**

✿ **Prof. Jean Demaison (Franciaország)**

Kutatási támogatás

Hazai

OTKA, NKTH, TÁMOP

Nemzetközi

MC RTN „QUASAAR” (FP6)

NSF-MTA-OTKA

IUPAC

COST

ERA-Chemistry

