

A metán-klatrátok nagy mennyiségű metánt csapdáznak a tengeri üledékes rétegekben, és ezen komplexeket tartják felelősnek a nemzetközi gázszállítást biztosító csövek eltömődéséért is. Gyakorlati jelentőségük ellenére meglehetősen keveset tudunk ezen anyagok fizikai-kémiai tulajdonságairól. A metán-klatrátok termodinamikai tulajdonságainak és stabilitásának megértésében alapvető fontosságú, hogy az alkotó molekulák kölcsönhatásairól pontos modellekkel rendelkezünk. Két vízmolekula kölcsönhatását meglehetősen jól ismerjük, egy metán és egy vízmolekula kölcsönhatásáról viszont nagyon keveset tudunk. Egy ilyen kölcsönhatás-modell (potenciális energia felület, PES) validálása és esetleges finomítása nagyfelbontású spektroszkópiai úton történik a mérések és a kvantummechanikai úton kiszámolt rezgési-forgási átmenetek kvantitatív összehasonlításával.

A metán-víz dimer nagyfelbontású infravörös spektrumáról egy 1994-ben, a *The Journal of Chemical Physics* hasábjain megjelent cikk alapján vannak ismereteink. A közlemény közel 950 pontosan megmért átmenetet említ, majd csupán 329 átmenet frekvenciáját közli, azt is csak részleges asszignációval (az alsó és felső állapotok nem ismertek). A mérési eredmények közel kétharmadát egyáltalán nem tartalmazza a közlemény. Az első, kvalitatíve helyesnek vélt intermolekuláris potenciális energia felületet egy 2004-es cikk közölte, de rezgési-forgási számításokban soha nem használták.

A metán-víz dimer problémájáról 2014 májusában, cambridge-i kutatásaim kezdetén hallottam. Kidolgoztam a viszonylag magas permutációs-inverziós szimmetriával rendelkező rendszer szimmetriatulajdonságait, a vonatkozó kiválasztási szabályokat, valamint implementáltam egy 6-dimenziós intermolekuláris modellt a GENIUSH programba [1]. A cambridge-i elméleti kémia részlegemmel rendelkező álló számítási kapacitás segítségével ki tudtam számítani az alsó kb. 20–30 rezgési állapotot. A rezgési számítások alapján a szokásos képet használva (a forgás “rárakodik” a rezgésre) azonban reménytelen próbálkozásnak tűnt a kísérleti eredmények értelmezése.

Egy évvel később találkoztam Császár Attilával egy párizsi konferencián, és megemlítettem neki a számomra biztató, de a kísérletek értelmezésétől elmaradó munkámat a metán-víz dimer precíz kvantumos leírásával kapcsolatban. Ő biztató, hogy szerinte Budapesten lenne számítási kapacitás a  $J > 0$  rezgési-forgási szintek meghatározására (az elmúlt években néhány nagymemóriás géppel bővült a kutatócsoportjának az eszközparkja), és Sarka János ügyis éppen extrém delokalizált rendszerekkel foglalkozik. Jani fantasztikusan gyorsan beoptimalta a rezgési bázist, és hamar küldte a tisztán rezgési ( $J=0$ ), valamint  $J=1$  és  $2$  forgási kvantumszám értékekhez tartozó rezgési-forgási szintek energiáját. A hullámfüggvények két dimenziós metszeteinek nézegetésével próbáltuk beazonosítani az állapotok szimmetriáját. Lassan, de elkészült az első számított, asszignált energialiszt. Továbbra sem sikerült azonban értelmezni a kísérleti adatsort, ezért tovább dolgoztunk a számítások jobb megértésén.

A szimmetriaanalízis alapján lehetett tudni, hogy a zérusponti energia 24 szintre (ZPV splitting) hasad fel (megj.: az ammónia energiaszintjei az alagút-inverzió miatt két szintre hasadnak fel). Ebben a rendszerben is jelentkezett az a furcsaság (amelyet más rendszerek esetén már megfigyeltek), hogy bizonyos  $J+1 < -J$  forgási gerjesztésekhez látszólag negatív gerjesztési energia tartozik, azaz a nagyobb forgási kvantumszámú (“gyorsabban” forgó) állapot energiája alacsonyabb. Azt gondoltam: ez

bizonyára azzal kapcsolatos, hogy a rendszer két csatolt alrendszerből áll, és ha az egyik monomer forgása “legerjesztődik”, és emiatt csökken a rendszer összenergiája, akkor is össze lehet csatolni az alrendszerek impulzuszóráját úgy, hogy az eredő  $J$  mégis nő. Ez csupán sejtés volt, a kvantitatív számításokhoz sokkal jobban meg kellett érteni a problémát.

Ekkor jutott eszembe, hogy a kísérletileg észlelt átmenetek esetleg nem is “igazi” rezgési gerjesztések, hanem csak a ZPV splittingen belüli átmenetek. Elkezdtem átszámolni a MHz-ben megadott kísérleti adatsort  $\text{cm}^{-1}$  egységbe, amelyben mi dolgoztunk. Egyszer csak sikerült az első mérési adatsort a számításokkal párosítani. Majd a másodikat is. Majd a ZPV splitting összes kiszámított állapotához megtaláltam a mérési adatokat. Minden mért adatot láttunk a számításban ( $J=2$ -ig), és fordítva: a ZPV splitting minden állapotát látták a mérésben (most már tudjuk!). A számolási eredményeink szinte tökéletesen illeszkedtek a méréshez, 1-2  $\text{cm}^{-1}$  csúszás volt, de a szórás alig 0.005  $\text{cm}^{-1}$ . Jobb, mint vártuk! De a számításból még több mindent is tudunk: tudjuk, hogy van egy másodrendű minimum is, amelyben a proton donor-akceptor szerepek megcserélődnek, és a metán a donor a gyenge hidrogénkötésben. Számításaink szerint ezen donor-akceptor cseréhez tartozó átmenetek is láthatóak a mért spektrumtartományban – erre viszont már nem találtunk mérési adatot a ‘94-es cikkben (lehetséges, hogy ezek a nem közölt 621 átmenet között vannak?).

Tovább dolgoztunk, hogy jobban megértsük az eredményeket. Kidolgoztuk a csatolt pörgettyű asszignációs sémát, amely lehetővé teszi bármely két kölcsönható rendszer jellemzését a korábban megsejtett pörgettyű-kép segítségével. Ez megmagyarázta a negatív forgási átmeneteket, és lehetővé tette egy automatizált szimmetriaaszignáló módszer kidolgozását. Időközben újabb, pontosabb PES-ek is készültek (más kutatócsoportokban), amelyekkel szintén elvégeztük a rezgési-forgási átmenetek kiszámítását. A kísérletileg dokumentált tartományban a kiváló egyezés nem változott, ezen kívül viszont már vannak eltérések, azaz van még teendő a kölcsönhatás-modell finomítását illetően.

A metán-víz dimer nemcsak gyakorlati szempontból fontos komplex, a rendszer kötött és nem kötő állapotainak maradéktalan megértése kihívást jelent az elméleti és számításos és vélhetően a kísérleti spektroszkópia számára is. Az eredmények várhatóan szemléletformálóak lesznek (már az eddigiekből is sokat tanultunk) molekulák, komplexek szerkezetéről, rezgéseiről és forgásairól alkotott képünket illetően, továbbá a gyenge hidrogénkötésekkel, alagúteffektussal és a belső forgással kapcsolatban. Bonyolult kísérleti spektrumok értelmezéséhez a direkt variációs eljárás, amelyet alkalmaztunk egy újfajta, direkt asszignációs utat biztosít, szemben a kísérleti adathalmaz korábbi, effektív Hamilton-operátorok alapján történő illesztésével, amely csak egyszerűbb rendszerekre volt (könnyen) alkalmazható.

***A pályázat alapjául szolgáló közlemények: [J. Sarka, A. G. Császár, S. C. Althorpe, D. J. Wales, E. Mátyus\\*](#), PCCP 18, 22816 (2016); [J. Sarka, A. G. Császár, E. Mátyus\\*](#), PCCP 2, 15335 (2017).***

---

[1] GENIUSH protokoll: E. Mátyus, G. Czakó, A. G. Császár, JCP 130, 134112 (2009); ennek kiterjesztése a forgással: C. Fábri, E. Mátyus, A. G. Császár, JCP. 134, 074105 (2011); és azóta sok fejlesztő és fejlesztve használó hozzájárulása Császár Attila csoportjában: Sarka János, Papp Dóra, Szidarovszky Tamás, Fábri Csaba, Jan Smydke, építve Czakó Gábor, Furtenbacher Tibor, és Szalay Viktor korábbi munkájára.