

Szemelvények az ELTE Elméleti Kémiai Laboratórium újabb eredményeiből

SZALAY Péter*, SZABADOS Ágnes, SURJÁN Péter, JESZENSZKI Péter és FOGARASI Géza

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Elméleti Kémiai Laboratórium, Pázmány Péter sétány 1/A, 1117 Budapest

1. Bevezetés

A kvantumkémia az atomok és molekulák (elektron-) szerkezetének elméleti leírására szolgáló tudomány: a Schrödinger-egyenletet (közelítőleg) megoldva próbálunk a tulajdonságaikról mind többet megtudni. Véleményünk szerint a kvantumkémianak jelenleg a következő szerepe van a kémiában:

- az atomok és molekulák tulajdonságainak megértéséhez kvantummechanikai megfontolások szükségesek;
- módszerek kidolgozása a Schrödinger-egyenlet (közelítő) megoldására;
- modellek felállítása, melyek komolyabb számítások nélkül képesek a molekulák tulajdonságait megmagyarázni.

A kvantumkémia aktualitását mi sem mutatja jobban, minthogy a *Chemical Reviews* 2012. évi első számát a kvantumkémianak szentelték (*Chem. Rev.* **2012**, 123).

Hazánkban jelentős hagyománya van a kvantumkémiai módszerfejlesztésnek. A teljesség igénye nélkül, szubjektíven a következő munkákat említenénk: a DFT előhírnökének is tekinthető X_α módszer kidolgozásában Gáspár Rezső szerepe kiemelendő¹; Kapuy Ede szerteágazó munkássága a korrelációs és a lokalizáció témakörét érintette, elsősorban a kémiai kötés leírásában^{2a} és a perturbációszámításban^{2b} alkotott maradandót és szerzett méltán nemzetközi hírnevet. Kapuy és Török kvantumkémia könyve³ tekinthető a legfontosabb kézikönyvnek, amelyet elméleti kérdések megválaszolására máig gyakran forgatunk.

Az ELTE-n a kvantumkémiai kutatások a rezgési spektroszkópiából nőttek ki. A 60-as évek elején/közepén Török Ferenc ismerte fel először, hogy a rezgési spektrumok értelmezéséhez a kvantumkémiai számítások nagy segítséget jelentenek. Pulay Péter munkásságával vált a csoport nemzetközileg is jelentőssé: Pulay erőmódszere⁴ forradalmian megváltoztatta a kvantumkémiai azáltal, hogy az energián kívül az atomokra ható erők is számíthatóvá váltak. A módszer két legfontosabb alkalmazási területe a molekulászerkezetek meghatározása, valamint a molekuláris erőállandók, ezen keresztül a rezgési spektrumok számítása. Az akkor még az Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék munkatársai, Pulay Péter és Fogarasi Géza 1979-ben javasoltak egy szisztematikus eljárást ezekre a számításokra,⁵ mely rendkívüli visszhangot váltott ki, mára több mint 1500 hivatkozást gyűjtött. A 80-as évek közepén alakult meg az Elméleti Kémiai Laboratórium (Pulay Péter távozása után) Fogarasi Géza vezetésével. A kutatás fő iránya ebben az időben a rezgési spektrumok számítása lett, a „Skálázott Kvantummechanikai Erőtér”, angol rövidítéssel SQM módszer⁶ szintén az egész világon elterjedt.

A 90-es évektől az akkor már Elméleti Kémiai Tanszéken, Fogarasi Géza keze alatt nemzetközileg is jelentős csapat nőtt fel. Volt tanítványai közül ketten jelenleg az ELTE Kémiai Intézetének professzorai: Császár Attila a spektroszkópia-magmozgás, Szalay Péter a nagyon pontos módszerek fejlesztése és a spektroszkópiai alkalmazások területén végez nemzetközi szintű kutatásokat. Surján Péter 1990-ben kapott meghívást a Tanszékre, kutatásai az elméleti módszerek fejlesztése mellett az anyagszerkezet területére is kiterjednek. A Kémiai Intézet megalakulásával két önálló laboratórium jött létre az Elméleti Kémiai Tanszékből, ezek közül jelen cikk szerzői az Elméleti Kémiai Laboratóriumban végzik kutatásukat. Az alábbiakban néhány újabb eredményt mutatunk be, melyek jól reprezentálják a Laboratóriumban folyó kutatásokat.

2. A citozin és citidin molekulászerkezete, kölcsönhatás vízzel

A nukleotid bázisok, mint a DNS építőkövei, a modern molekuláris biológia megszületése óta az érdeklődés középpontjában állnak. Különösen érdekes kérdés a bázisok tautomerizációra való hajlama – nem kívánt tautomerizáció a pontmutáció egyik formája lehet. Az elmúlt években Laboratóriumunkban elsősorban a citozinmolekulával foglalkoztunk. A különböző tautomerek relatív stabilitása mellett, nagy számú molekuladinamikai számítást is végeztünk, ab initio Born-Oppenheimer szinten. E számításokból részletes képet kaptunk arról, hogyan alakulhat át egyik tautomer a másikba. A tautomerizáció (az elektron-alapállapotra szorítkozva) csakis víz közvetítésével képzelhető el, de még így is magas, 18-20 kcal/mol az átmeneti állapot energiagátja⁷.

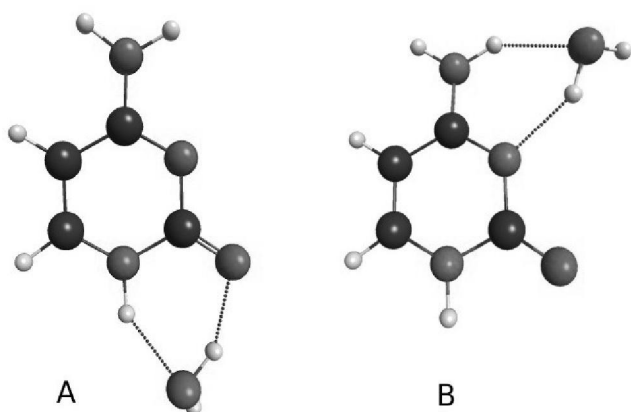
A tautomerizáció a természetben talán elsősorban fotokémiai reakcióban jöhet létre. Ilyen folyamatok elemzéséhez természetesen a molekula elektrongerjesztett állapotainak ismerete szükséges. A gerjesztett állapotok vizsgálata az alapállapothoz képest sokkal nagyobb kihívást jelent a kvantumkémia (QC) számára, s „értelmes” eredményeket csak a legmagasabb szintű módszerektől lehet várni. Kis molekulákra e téren jelentős tapasztalataink vannak, s elméleti fejlesztéseink, illetve a számítógépek fejlődésének eredményeképp a legutóbbi években elkezdhattuk olyan – a QC számára „nagy” – molekulák vizsgálatát, mint a nukleotid bázisok, sőt ezek glikozidjai is. Az utóbbi hónapokban a citozin és a citidin vizsgálata folyik, a jelen dolgozatban e munka előkészületeként kapott eredményekbe adunk betekintést. E helyen a citozin legfontosabb, aminos-kezo tautomerjére szorítkozunk.

* Tel.: +36-1-372-2931; fax: +36-1-372-2931; e-mail: szalay@chem.elte.hu

A QC-számítások alapvetően a szabad, izolált molekulákra vonatkoznak. Az itt vizsgált kérdésekben közelebb jutunk a biológiai környezethez, ha a víz szerepét is modellezzük. Ezen felül, első lépésként a nukleotid irányában, a megfelelő nukleozidot, esetünkben a citidint is vizsgáljuk.

2.1. A citozin-víz kölcsönhatás

A vizes környezetet kétféle módon szokás figyelembe venni: a) a vizsgált molekula körül egy folytonos dielektrikumot építünk; b) konkrétan vízmolekulákat rakva a molekula köré, szupermolekulákra végzünk számítást. Jelen esetben ez utóbbi módszert használtuk. A citozin körül fokozatosan, egytől hatig növeltük a vízmolekulák számát. A számításoktól két kérdésre remélhetünk választ. Egyrészt, melyek a víz számára kedvező kötődési pontok. Másrészt, mekkora a kötődési energia a különböző helyeken, és egy oligohidrátban az egyedi vizekre nézve additív-e a teljes energia. Megjegyzendő, hogy a monohidrátokat már vizsgáltuk,⁸ most mind ezekre, mind a nagyobb hidrátokra egységes, MP2(fc)/aug-cc-pVDZ szinten közlünk új, átfogó eredményeket.

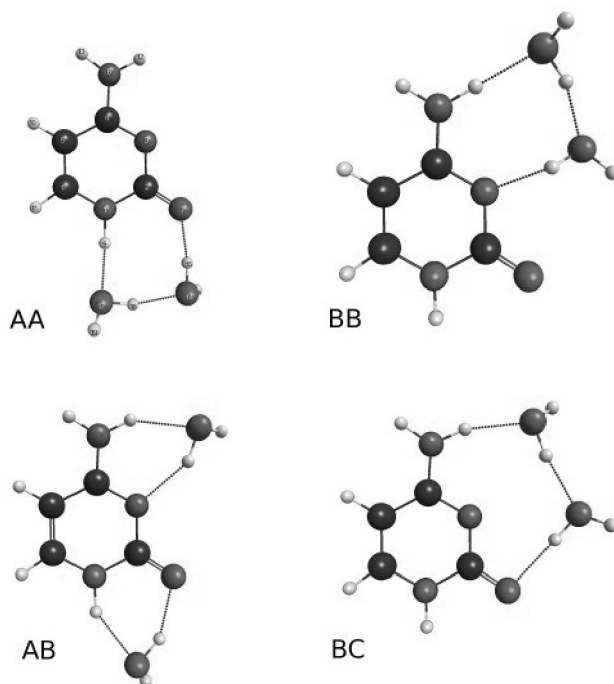


1. Ábra. A citozin monohidrátjainak egyensúlyi szerkezete. Az ezekhez tartozó energiák az 1. táblázatban találhatóak.

Az 1-4. ábrák a teljesség igénye nélkül mutatnak be energiára optimált szerkezeteket, a koordinátákat a szerzők igény esetén rendelkezésre bocsátják. (Ezek az elméleti értelemben vett egyensúlyi szerkezetek, melyekben az energia a sokdimenziós potenciálfelületen minimumot mutat – utóbbi lehet lokális vagy globális minimum.) A megfelelő energiákat az 1. Táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban megadtuk az egyes vízmolekulák konzekutív kötési energiáit is, illetve adott számú víz esetén a legstabilabb komplexhez mért energiakülönbségeket is. *BSSSE* korrekciót nem alkalmaztunk, ez a kötési energiákat 2 – 2.5 kcal/mol értékkel csökkentenél,⁸ de a relatív értékeken alapuló megállapításainkat csak kevésbé befolyásolhatná. A következőkben tárgyalásunk ezekre az energiákra szorítkozik, rezgési frekvenciákat, illetve ezekből zéruspont-energiákat és szabadentalpiát a jelenlegi stádiumban nem számítottunk.

A monohidrátokra vonatkozóan megállapíthatjuk, hogy az *A* pozíció (N1–H donor, C2=O akceptor) előnyösebb, mint a *B* pozíció (N3 akceptor, NH2 donor), az itt alkalmazott számítási szinten az energiakülönbség: $\Delta(B-A) = 0.7$ kcal/mol. Az itteninél pontosabb, *coupled cluster* számításokban

a különbség 0.5 kcal/mol. Azt is hozzátesszük, hogy a *C* környezetben is elképzelhető egy – eltérő jellegű – kapcsolás, melyben a vízmolekula mindkét partnere akceptor (C2=O és N3). Itt azonban nem találtunk minimumot. (Több víz esetén más a helyzet, l. alább.)

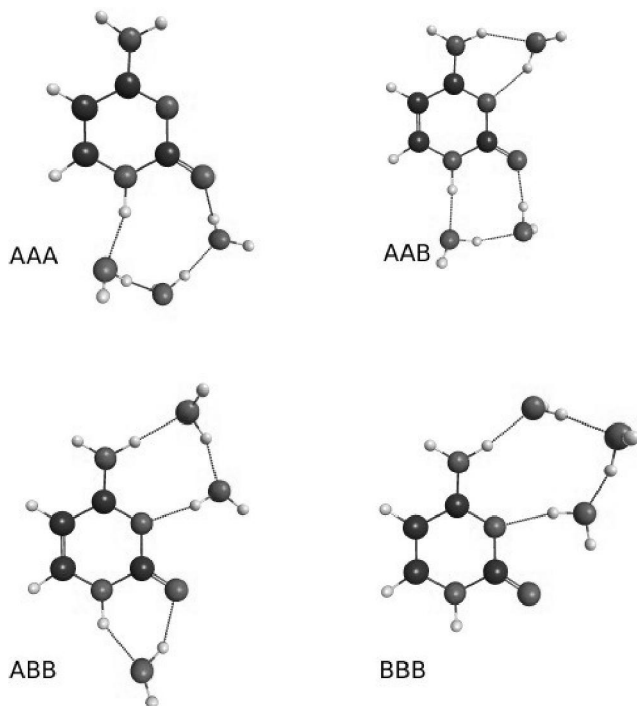


2. Ábra. A citozin dihidrátjainak egyensúlyi szerkezete. Az ezekhez tartozó energiák az 1. táblázatban találhatóak.

Érdekes megvizsgálni, hogy az *A* pozíció favorizált helyzete mennyire vihető át az oligohidrátokra. A számítások a 2. ábrán bemutatott négy dihidrátot azonosították, energiájukat az 1. Táblázat tartalmazza. Láthatólag az *AA* szerkezet energiája a legalacsonyabb, ehhez képest az *AB* 0.5 kcal/mol-lal feljebb van. Az *AB* kötési energia jó közelítésben additív, az *A* és a *B* kötésekéből: $12.77 + 12.05 = 24.82$, a direkt érték 24.70 kcal/mol. Nem ennyire egyszerű az *AA* és a *BB* összehasonlítása. Jelölésünk nem fejezi ki, hogy *AA* (*BB*) tulajdonképp nem két *A* (*B*)-típusú kapcsolódást jelent, hanem egy *A* (*B*)-t és a gyűrűben egy víz-víz hidrogénhidat (továbbiakban legyen ez *W*). Legegyszerűbb esetben tehát (*A* + *W*) hasonlítandó össze (*B* + *W*)-vel, s ekkor a különbség a monohidrátok fenti $\Delta(B-A) = 0.7$ kcal/mol értéke lehetne. Valójában a számított érték nagyobb, $\Delta(BB-AA) = 1.2$ kcal/mol. Valószínűleg a *W* típusú H-kötés az *AA* gyűrűben erősebb, mint *BB*-ban. Valóban, az 1. Táblázat adataiból látható, hogy a 2. víz bekötése az *A* → *AA* esetben 12.38 kcal/mol, a *B* → *BB* esetben csak 11.94 kcal/mol. (A 2. tizedesnek természetesen csak a belső pontosság miatt van értelme.) Összhangban vannak az energiákkal a kötéshosszak: az érintett $O \cdots H$ távolság az *AA*-ban észrevehetően rövidebb (1.737 Å), mint *BB*-ben (1.769 Å).

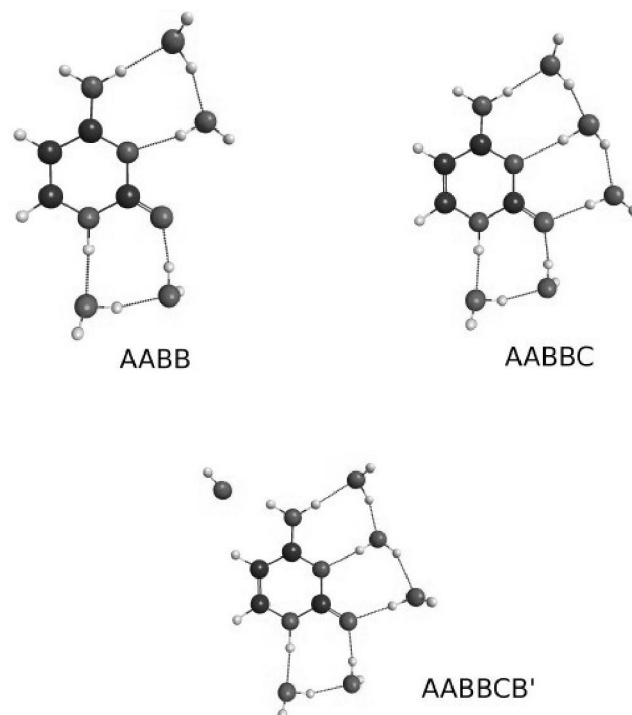
A trihidrátokban (3. Ábra) az *AAA* szerkezet – melyben három víz van a H-hidas gyűrűben – már nem előnyös, ennél mintegy 2.5 kcal/mol energiával kedvezőbb az *AAB*. A geometria részletes vizsgálata nem utal erre, a gyűrűbeli kötéshosszak szabályos H-hidakat mutatnak. Ennek ellenére, energetikailag jól értelmezhető a helyzet. *AAA*-ban a 3. víz kötődési energiája határozottan kisebb, mint a

két első: csak 9.49 kcal/mol, szemben a két első víz 12.77, ill. 12.38 kcal/mol értékével (1. Táblázat). Ugyanakkor, a B pozícióban a kötődési energia 11.99 kcal/mol.

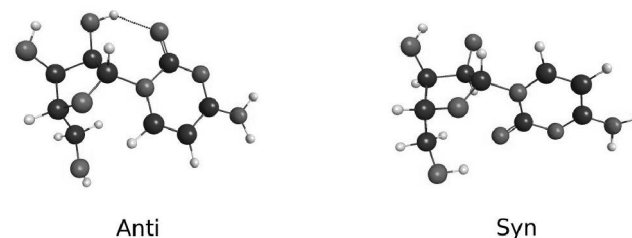


3. Ábra. A citozin trihidrátjainak egyensúlyi szerkezete. Az ezekhez tartozó energiák az 1. táblázatban találhatóak.

A több, 4, 5, 6 vizet tartalmazó hidrátoknál (4. Ábra) már csak egy-egy szerkezetet határoztunk meg, amelyek a fenti tapasztalatok alapján valószínűleg a legelőnyösebb elrendezést jelentik. Érdekes összehasonlítani az *AAB* és *AABB* szerkezetet: az 1. Táblázatból adódóan, a 4. víz kötődési energiája még itt is közel van a fent említettekhez, 11.84 kcal/mol. Kvalitatíve új helyzet adódik a négyvizes *AABB* szerkezet után: az ötödik víz már egy új pozícióba kerül, ezt C-vel jelöltük (*AABBC*-komplex). A kötődés itt eltérő az eddigiektől, mert a víz mindkét kötődésben *protondonor*. Azt várhatnánk, hogy ez a kapcsolat gyengébb, mert mindkét kötődés (a C=O oxigénhez, illetve a szomszédos vízhez) olyan partnert használ, mely már H-hídban van. Az energiaadatok azonban nem ezt mutatják. Az *AABB* komplexszel összevetve, az 5., C helyzetű víz kötési energiája 11.27 kcal/mol, nem sokkal kisebb az A, ill. B-re jellemző ≈ 12.6 , ill. ≈ 12.0 kcal/mol-nál. Nem evidens, hogy a hatodik víz még be tud-e épülni, vagy már csak a második szférában lenne helye. Számításunk szerint ez a víz még fel tudja használni az amino-csoport második hidrogénjét, ezt a pozíciót B'-vel jelöltük. Bár itt csak egy H-híd tud kialakulni és az is viszonylag hosszú ($O \cdots H = 2.01 \text{ \AA}$), a 6. víz kötési energiája 7.11, ami egy határozott, közepesen erős H-kötést jelent. Összefoglalva a fentiekből megállapítható, hogy egy-egy víz kötődési energiája (Δ) adott helyen meglehetősen stabil (vagyis a teljes kötődési energia közelítőleg additív): az összes értéket áttekintve, az A helyzetben $\Delta_A = 12.4 - 12.8$, B-ben $\Delta_B = 11.8 - 12.1$, C-ben $\Delta_C = 11.2 - 11.4$ kcal/mol. További vízmolekulák beépítése már valószínűleg csak a második koordinációs szférába lehetséges, ez további vizsgálatok tárgya lehet.



4. Ábra. A citozin további oligohidrátjainak egyensúlyi szerkezete. Az ezekhez tartozó energiák az 1. táblázatban találhatóak.



5. Ábra. A citidin *anti* és *syn* konformációja. Az ezekhez tartozó energiák az 1. táblázatban találhatóak.

2.2. A citidin molekulaszervezete

Valamennyi nukleozidban a bázis, ill. a cukor gyűrűjének relatív helyzete alapján *syn* és *anti* konformációt szokás megkülönböztetni. A két forma a χ „glikozidos szög”-gel jellemezhető. Az *anti* formában $-120^\circ > \chi > 180^\circ$ (világosabb az első szöveget 240° -ként felfogni), a *syn*-ben $0^\circ < \chi < 90^\circ$.⁹ A természetes polinukleotidokban általában az *anti* forma a gyakoribb, de kérdés, hogy a szabad molekula – amire a számítások vonatkoznak – milyen inherens stabilitást mutat. A citidin e két konformerjét optimaltunk, itt is az MP2(fc)/aug-cc-pVDZ szinten. A kapott szerkezeteket az 5. ábra mutatja, a koordinátákat a szerzők igény esetén rendelkezésre bocsátják. Az *anti* konformerben $\chi = -177^\circ$ (az előjel itt gyakorlatilag közömbös, a konformáció a 180° -kal jellemzett *anti* forma). A *syn*-ben a számított geometriában $\chi = 61^\circ$. Az energiákat összevetve, az *anti* forma energiája alacsonyabb, a különbség 4.4 kcal/mol. Ez nagyjából egy H-kötés energiája, ami azt jelenti, hogy természetes környezetben is csak erős intermolekuláris hatás esetén várható eltérés ettől a konformációtól.

1. Táblázat. Citozin-hidrátok energiája (E_h). Zárójelben a víz konsekutív kötődési energiája és szögletes zárójelben energiakülönbség a megfelelő legstabilabb komplexhez képest (kcal/mol)^a. MP2(fc)/aug-cc-pVDZ szinten számított értékek^b

H ₂ O	-76.26091						
Cytosine	-393.91102						
Cyt.H ₂ O	A: -470.19228 (12.77) [0]		B: -470.19114 (12.05) [0.72]	A: -470.19228	B: -470.19114		B: -470.19114
Cyt.(H ₂ O) ₂	AA: -546.47293 (12.38) [0]	AA: -546.47293	AB: -546.47221 (12.65) [0.45]	AB: -546.47221 (11.94)	BB: -546.47108 (11.94) [1.16]	BB: -546.47108	BC: -546.47023 (11.41) [1.69]
Cyt.(H ₂ O) ₃	AAA: -622.74897 (9.49) [2.49]	AAB: -622.75294 (11.99) [0]	AAB: -622.75294 (12.44)	ABB: -622.75198 (11.83)	ABB: -622.75198 (12.54)	BBB: -622.74871 (10.49) [2.65]	
Cyt.(H ₂ O) ₄		AABB: -699.03272 (11.84)		AABB: -699.03272 (12.44)			
Cyt.(H ₂ O) ₅		AABBC: -775.31160 (11.27)					
Cyt.(H ₂ O) ₆		AABBCB [†] : -851.58384 (7.11)					

^a Zárójelben az energiacsökkenés a (felette levő kockabeli komplex + 1 szabad víz) rendszerhez képest. A követhetőség kedvéért egyes értékeket megismételtünk a táblázatban. Szögletes zárójelben az adott sorban legalacsonyabb energiájú formához mért energiátöbblet.

^b E_h (hartree)/molekula = 627.5 kcal/mol

Miként bevezetesként említettük, a bemutatott eredmények egy nagyobb volumenű munka első részletei csak, a gerjesztett elektronállapotok vizsgálatát készítették elő.

3. Ultrahideg atomi gázok pontos leírása a Bose-Hubbard modellben

A millikelvin vagy akár nanokelvin hőmérsékletűre hűtött, ultrahideg atomokból álló gázok vizsgálata az utóbbi években egyre népszerűbb. A rendkívüli érdeklődés egyik oka, hogy az ilyen rendszerekben makroszkopikusan jelennek meg olyan tulajdonságok, amelyek a mikroszkopikus méretű részecskékre jellemző, kvantumviselkedésből erednek. A kvantumkémikus számára a csapdázott hideg atomok témaköre azért is érdekes, mert az elméleti modellezés szintjén számos párhuzam vonható a molekulák elektronállapotainak leírásával, a számítási eljárást tekintve pedig rendkívül hasonló feladatról van szó.

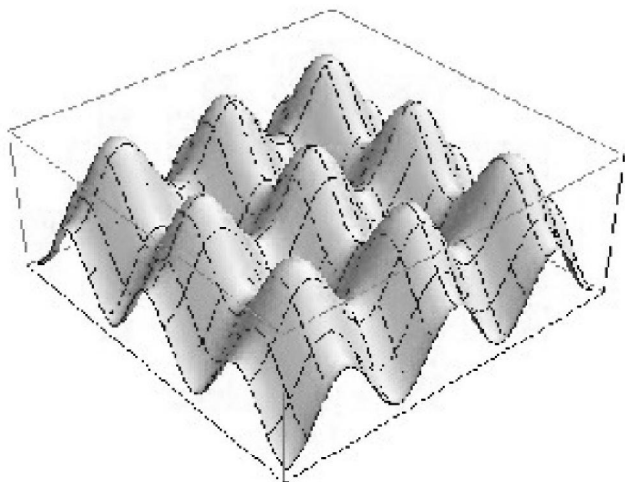
Az itt bemutatott munka motivációját éppen az adta, hogy az elektronszerkezeti közelítő módszerek területén évtizedek alatt összegyűlt tapasztalatokat kamatoztassuk a hideg atomok új, kísérletileg is rendkívül érdekes területén.

Az elméleti munka bemutatása előtt ismerkedjünk meg röviden a kísérlettel! Az ultrahideg gáz kísérleti előállításának

egyik kulcslépése az atomok lézertérrel történő hűtése. Az 1997. évi fizikai Nobel-díjat épp a lézeres hűtés technikájának a kidolgozásáért ítélték oda.¹⁰⁻¹² A hűtés során a tér egy adott irányába nagy sebességgel mozgó atommal szemben lézertérrel lövünk. A foton energiájának megfelelő hangolással, vagy – ügyesebben – az atomi energiaszintek mágneses tér segítségével történő hangolásával az atomok kinetikus energiájából eredő hőmérséklet ezzel a módszerrel millikelvines nagyságrendűre csökkenthető. A ritka-alkálifém-gőzök kondenzációjához ennél is kisebb, nanokelvin tartományba eső hőmérséklet szükséges, ami a párolgatásos hűtés¹³ technikájával valósítható meg. Ennek során az atomokat mágneses térrel csapdazzák és rádiófrekvenciás sugárforrással világítják meg. A hűtés elve leginkább ahhoz hasonlítható, amikor elfújuk a meleg gőzt egy bögre kakaó fölött. A rádióhullám frekvenciáját u.i. úgy állítják be, hogy azok az atomok abszorbeálják, amelyek kinetikus energiája nagy. Az abszorpció nyomán a nagy kinetikus energiájú atomok kirepülnek a csapdából.

A nanokelvin hőmérsékletre hűtött, kondenzált atomi gőzök körül egy következő lépésben egymással szembeállított lézertérrel párral vagy párokkal elektromágneses állóhullámot keltenek.¹⁴ Két lézertérrel kialakított, kétdimenziós állóhullámot mutat a 6. Ábra. Az elektromágneses állóhullámot optikai rácshoz hívjuk, de a szemléletes tojástartó-potenciál elnevezés is

használatos. Az optikai rács olyan csapdaként működik, amely a tér egymástól egyforma távolságra elhelyezkedő pontjaiba (rácspontokba) gyűjti a részecskéket. Ennek oka a polarizált atom és az elektromágneses tér kölcsönhatása, melynek hatására az atomok az állóhullám maximumai és minimumai felé vándorolnak.¹³ A rácspontok távolsága az atomi mérettartományt nagyságrendekkel meghaladó, mikrométeres nagyságrendű.



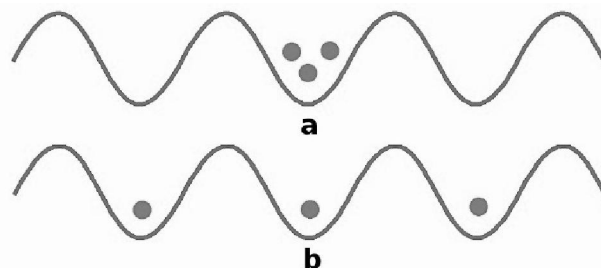
6. **Ábra.** Tojástartó-potenciál: kétdimenziós elektromágneses állóhullám elektromos terejének abszolút értéke.

Az optikai rácsban csapdázott atomok elméleti modellezéséhez azt kell meggondolnunk, hogy milyen kölcsönhatások határozzák meg a kondenzátum viselkedését a fent vázolt kísérleti elrendezésben. Az atomok közötti elsődleges kölcsönhatás az egy rácsponton elhelyezkedő atomok ütközése. Bár vegyész szemmel atompárok vagy klaszterek képződését várnánk, ez a folyamat nem jellemző. Ennek oka egyrészt a csapda nagy mérete, másrészt az atomok spin-polarizált állapota. Számottevő viszont az atomok vándorlása a szomszédos rácspontok között. Ez a folyamat, tekintve az atomok energiájához képest nagy gátat, a kvantummechanikai alagúthatás révén megy végbe. Számolni lehetne további effektusokkal is, mi azonban a legegyszerűbb elmélettel, az említett két jelenségen alapuló ún. Bose-Hubbard modellel foglalkozunk.

Bár a Hubbard modell rendkívül egyszerű, ennek segítségével pi-elektronrendszerek, pl. fullerének, nanocsövek elektronszerkezetének jellegzetességei megragadhatók. Megfelelő parametrizációval a kiterjesztett (extended) Hubbard modell akár kvantitatív következtetésekre is lehetőséget ad. Korábban az extended Hubbard modellel végeztünk számításokat fullerének gerjesztett állapotainak várható Jahn-Teller torzulására, illetve jellemeztük szén-nanocsövek kölcsönhatását.¹⁵

A Bose-Hubbard modell alapján a csapdázott hideg atomi gázokkal kapcsolatos egyik legérdekesebb kérdés is tárgyalható: vajon könnyedén elmozdulnak az atomok a rácsban vagy sem. A két szélsőség megvalósítása a kísérleti berendezésben a rácsot kialakító lézer intenzitásának változtatásával történik. Az intenzitás csökkentésével áll elő a szuperfolyékonynak nevezett fázis. Az elnevezés

oka, hogy ebben fázisban az atomok egymástól függetlenül (viszkózitás nélkül) mozognak az optikai rácsban. A lézer intenzitásának növelésével az ún. Mott-szigetelő fázishoz jutunk, ahol az atomok gyakorlatilag nem mozdulnak el a rácsban. A két esetet a 7. Ábra érzékelteti: szuperfolyékony rendszernél olyan rácsot kell elképzelnünk, melyben sok atom összegyűlhet egy rácspontban, míg a Mott-szigetelő állapotban az atomok a lehető legegyszerűbben oszlanak el a rácspontok között.



7. **Ábra.** Optikai rács betöltésének érzékeltetése szuperfolyékony (a) és Mott-szigetelő (b) esetben.

A szuperfolyékony ill. Mott-szigetelő fázis jellemzését elméleti úton a hullámfüggvényből számított mennyiségekkel tudjuk megtenni. Az itt bemutatott példákban az egyes rácspontokon elhelyezkedő atomok számának várható értékét vizsgáljuk. Ehhez első lépésként a Bose-Hubbard Hamilton-operátor sajátfüggvényét kell megkeresni. A feladat papíron, ceruzával nem oldható meg, ezért számítógépes eljárásokat szokás alkalmazni. A problémát sokszor nem is oldják meg pontosan, mivel praktikus közelítések bevezetésével sokat lehet faragni a számítási időből és a szükséges számítógépes erőforrásból. Közelítő módszerek alkalmazásakor előfordul, hogy egy-egy egyszerűsítés bevezetésekor inkább a szuperfolyékony vagy inkább a Mott-szigetelő rendszert tartjuk szem előtt. Ha vizsgálatunk célja a szuperfolyékony és a Mott-szigetelő közötti *fázisátmenet*, olyan eljárásra van szükségünk, ami mindkettőt egyformán jól leírja. Ilyenkor, magas költsége ellenére, szükségünk lehet a modell egzakt megoldására.

Ezen a ponton érdemes meggondolni, mennyire drága az egzakt megoldás. Induljunk ki egy *ab initio* kvantumkémiai számításból! Ha N elektront és M bázisfüggvényt tekintünk (N legyen páros), a rendszer állapotainak száma:

$$D_f = \binom{M}{N/2}^2$$

Az egzakt számítás memória- és számítási-idő-igénye a D_f mennyiséggel arányos, tipikusan $M \gg N/2$. Mivel M és N növelésével a D_f függvény igen gyorsan, határesetben exponenciálisan nő, a molekuláris elektronszerkezeti probléma csak kevés elektron és bázisfüggvény esetén oldható meg egzakt módon. Mi a helyzet a hideg atomok Bose-Hubbard modellje esetén? Első megközelítésben csupa költséghatékony tényezőt látunk:

- elemi részecskék (protonok, elektronok) kölcsönhatása helyett összetett részecskék (atomok) kölcsönhatásával dolgozunk;

- minden rácsponton egyetlen bázisfüggvényt tekintünk.

Az első pont drasztikus csökkenést jelent a részecskék számában, hasonlóan ahhoz, amikor egy kvantumkémiai számításban a törzselektronokat befagyaszttjuk. A hideg atomok Bose-Hubbard modelljében ennél is tovább megyünk: az atommagot és az összes körülötte keringő elektront kezeljük együtt, mint egyetlen részecskét. Az egzakt számítás költségének becslésekor figyelembe kell venni a részecskék spinjét is, amit esetünkben a magspin és az elektronspin eredőjeként kapunk. A kísérletekben tipikusan olyan alkálifém-atomokat vizsgálnak, melyek eredő spinje egész szám. Az egész értékű spin egzotikus újdonság az elektronokhoz szokott kvantumkémikusnak: feles spinű fermionok helyett kvázi-bozonokkal van dolgunk. A fermionokkal ellentétben két bozon elfoglalhatja ugyanazt az egyrészecske-állapotot, ebből fakad, hogy az M rácsponton csapdázott N atomos rendszer lehetséges állapotainak száma

$$D_b = \binom{N + M - 1}{M - 1}$$

még az előbbinél is gyorsabban tart végtelenhez. A hideg atomok optikai csapdázásokor tipikusan $N \gg M$, de vizsgáljuk most az $N=M$ esetet. Ekkor például $D_f=63504$ míg $D_b=92378$, ha $N=M=10$.

Az egzakt hullámfüggvény keresését mind a csapdázott atomok, mind a molekuláris elektronszerkezet esetében mátrix-sajátérték-probléma megoldására vezetjük vissza. Ehhez atomokon centráltrt egyelektron-függvényeket vezetünk be az egyik esetben, míg rácspontokon centráltrt egyatomos függvényeket használunk bázisként a másokban. A sok részecske koordinátájától függő bázisfüggvényeket az egyelektron-függvények antiszimmetrizált szorzataként kapjuk a kvantumkémiaiában, ezek a sokat emlegetett Slater-determinánsok. Bozonok esetén szimmetrizált szorzatot kell képeznünk az egyatomos függvényekből, az ilyen függvényt permanánsnak hívjuk. A determinánsok ill. permanánsok számát a fenti D_f ill. D_b függvény adja meg, és ez szabja meg a Hamilton-mátrix dimenzióját. Mivel a részecskék és bázisfüggvények növelésével a dimenzió csillagászatiira nő, a Hamilton-mátrix tárolása a számítógép operatív memóriájában (RAM) nem lehetséges. Számpéldával élve, a bozonikus $N=M=10$ esetben 64 GByte memóriára volna szükségünk, míg $N=M=20$ -ra 10^{10} TByte-tal arányos a RAM foglalás. Az utóbbi évek számítógépes fejlődésének köszönhetően 64 GByte RAM mára elérhetővé vált, de 10^{10} TByte futurisztikusnak tűnik.

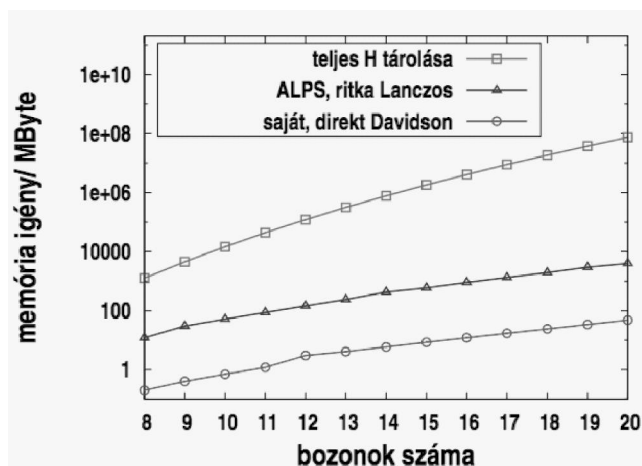
A memória és a számítási idő exponenciális növekedése a részecskék és bázisfüggvények számával mindig is a legkisebb rendszerekre fogja korlátozni a teljes konfigurációs kölcsönhatás (full configuration interaction, FCI) néven ismert egzakt megoldás számíthatóságát. Mégis, hogy mekkora a még éppen kezelhető rendszer, az nagyban múlik a számítási algoritmus részletein. A kvantumkémikus közösség az 1970-es években a direkt iteratív diagonalizáció kidolgozásával kulcsfontosságú lépést tett ezen a téren. A fejlesztés egyik fontos eleme egy hatékony iteratív eljárás kidolgozása, a másik kiemelendő momentum az iterációs lépés számításának technikája, ami a „direkt” jelzőt kapta.

Iteratív diagonalizációnak azokat az eljárásokat hívjuk, amelyek mátrix-vektor szorzás számítására szorítkozva keresnek meg néhány sajátvektort. A kvantumkémiaiában a Lanczos¹⁶ és a Davidson¹⁷ módszer terjedt el széles körben. Az iteratív eljárás a számítás időigényéből farag le jelentős módon: míg az összes sajátvektor megkeresése hagyományos diagonalizálási technikákkal (pl. Jacobi, Givens) a mátrix méretének köbével arányos időt igényel, egy sajátvektor iteratív előállítása csak a mátrix méretének négyzetével arányos időbe telik. Az iterációs lépés direkt számításával, ami Roos és Siegbahn¹⁸ nevéhez fűződik, a memóriaigényt sikerült drasztikusan csökkenteni. Ezzel a technikával ugyanis egyáltalán nincs szükség a Hamilton-mátrix RAM-beli tárolására. A számítás memóriaigényét meghatározó elem ebben az esetben két hullámfüggvény tárolása, ami a fenti példákban mindössze 1,5 MByte $N=M=10$ esetén és $N=M=20$ -ra is „csak” 1 Tbyte. A csapdázott hideg atomok Bose-Hubbard modelljének egzakt megoldásokor korábban már éltek az iteratív diagonalizálás eljárásával, ám nem volt közismert a direkt eljárásból származó előny. Az elméleti modellezésre fejlesztett, nyílt forráskódú Algorithms and Libraries for Physics Simulations (ALPS)¹⁹ program például a Lanczos algoritmus szerint végzi az iteratív diagonalizációt, de a Hamilton-mátrix elemeit RAM-ban tárolja. A mátrixelemek memóriába írásakor csak a nullától különböző elemekre szorítkozik (ezt hívják ritkamátrixos technikának), nagyságrendi csökkenést érve el a nominális memóriaigényhez képest.

A memóriaigény további csökkentése a direkt iterációs eljárással lehetséges, ám a korábban közismert algoritmus csak fermionokból álló rendszerre volt érvényes. A bozonikus hideg atomok tárgyalását a Laboratóriumunkban végzett programfejlesztéssel oldottuk meg. Ehhez a hullámfüggvény komponenseinek címzését és a Hamilton-operátor hatásának számítását kellett újragondolnunk. A munka első lépése egy leszámítási algoritmus kidolgozása, amely jól meghatározott rend szerint számba veszi a sokatomos bázisfüggvényeket, a permanánsokat. Egy következő lépésben az iterációs lépés direkt megoldását fogalmazzuk meg, a permanánsok segítségével kifejezett hullámfüggvényből kiindulva. Az algoritmus kidolgozása során számos probléma és érdekesség merült fel, melyek ismertetése túlmenne a jelen beszámoló keretein. Az érdeklődő olvasót a témában írt dolgozatok tanulmányozására biztatjuk.^{20,21}

A programfejlesztés eredményét a 8. Ábra segítségével illusztráljuk. Mindkét grafikonon a saját fejlesztésű direkt Davidson programot hasonlítjuk az ALPS¹⁹ ritka Lanczos iteratív diagonalizációs eljárásához. A 8a. Ábrán jól látható, hogy a direkt iteráció memóriaigényt tekintve előnyösebb a ritka mátrixos iterációnál. A 8b. azt mutatja, hogy a direkt Davidson program számítási ideje is rövidebb az ALPS ritka Lanczos eljárásánál, ami a Davidson algoritmus hatékonyságának és a ritkamátrix technika többlet számításigényének köszönhető. A számításához szükséges idő akár tovább is csökkenthető a Laboratóriumunkban kidolgozott ritka vektor alapú FCI eljárással.²²

Végül az egyes rácspontokon elhelyezkedő atomok várhatóértékére kapott eredményeket mutatjuk be a 9. Ábrán. A három görbe a 3x3, kétdimenziós rácson található háromféle rácspontot tartozik: a négyzet közepén, egy oldal közepén, illetve sarkon elhelyezkedő rácspontot



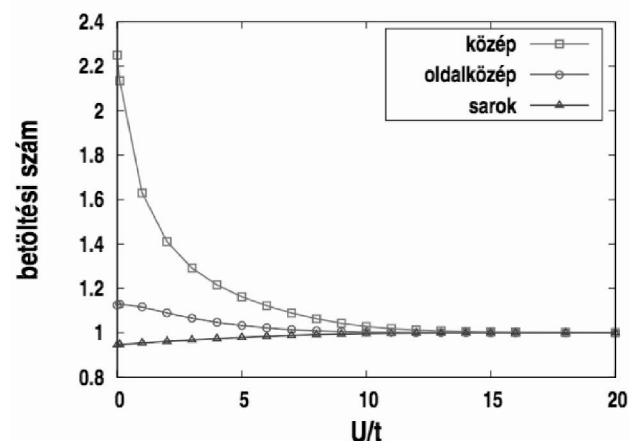
8. Ábra. A ritka Lanczos és a saját fejlesztésű direkt Davidson eljárás memóriáigénye és számítási ideje az atomok számának függvényében (N). Összehasonlításképp szerepel a teljes Hamilton-mátrix tárolásának igénye az (a) ábrán. Az optikai rács kétdimenziós, 3×3 rácspontot tartalmaz ($M=9$).

tudunk megkülönböztetni. Az ábra vízszintes tengelyén az U/t hányadosot mérjük. Az U és a t két, energia dimenziójú paraméter. Az U az egy rácsponton levő atomok tasztítását jellemzi, a t -t az alagúthatáshoz rendeljük. Ha az U/t értéke kicsi, a rácsponton levő atomok tasztításának hatása elhanyagolható az alagúthatáshoz képest. Ezt az esetet érzékelteti a 7a. Ábra, ilyenkor mozdulnak el könnyen az atomok a rácspan. Ennek megfelelően a 9. Ábrán az $U/t=0$ esetben kapjuk a legnagyobb számot az egy rácsponton elhelyezkedő atomok számára.

Érdekes megfigyelni, hogy a rácspontot elfoglaló atomok számának várhatóértéke tipikusan nem egész szám. Azt is jelenti ez, hogy a 7a. szerint rajzolt ábra (esetünkben 9 golyó volna a középső gödörben) nem teljesen korrekt a szuperfolyékony eset jellemzésére. Nem azért, mintha hibás volna az ábra, hanem azért, mert a rendszert nem lehet egyetlen rajzzal jellemezni. Ez a helyzet nem a szuperfolyékonyságból fakad, az $U/t \rightarrow \infty$ határesetből eltekintve bármely U/t hányadossal jellemezhető rendszer esetén több ábrát kell rajzolnunk. Az, hogy a rendszer csak több rajz seregével jellemezhető, a kvantumos viselkedés egyik érdekes következménye. Szakmai

nyelven úgy mondjuk, hogy a rendszer a rácspont betöltése szempontjából kevert állapotban van: mindegyik rácspont egyszerre többféle betöltöttségű. A furcsa jelenség oka a rendszer mikroszkopikus méretében keresendő. Esetünk azt a sokszor hallható állítást példázza, hogy a mikroszkopikus méretű részecskék viselkedése egészen eltér a magunk makroszkopikus világában nyert tapasztalatoktól. Ezt a tényt a XX. század elején, a kvantummechanika születésekor, nem volt könnyű a fizikusoknak elfogadni.

Az $U/t \rightarrow \infty$ határeset, a Mott-szigetelő rendszer az egyetlen, amely a rácspontok betöltése szempontjából tiszta állapotban van. Itt az atomok tasztításának hatása dominál az alagúthatáshoz képest. A 9. Ábrán azt látjuk, hogy a rácspontok betöltése 1-hez tart, jól jellemzi a helyzetet egy 7b.-szerű rajz önmagában.



9. Ábra. Kétdimenziós, 3×3 -as optikai rács rácspontjain elhelyezkedő atomok számának várható értéke. A rácspan csapdázott atomok száma $N=9$.

Köszönetnyilvánítás

A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg (a támogatások száma TÁMOP 4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0003 és 4.2.2./B-10/1-2010-0030). A kutatásokat az OTKA K-81590, K-81590, K-68427 és K-72423 számú pályázatai is támogatják.

Hivatkozások

- Gáspár, R., *Acta Phys. Hung.* **1954**, 3, 263.
- a. Kapuy, E., *J. Chem. Phys.*, **1966**, 44, 956; b. Kapuy, E.; Csepes, Z.; Kozmutza, C., *Int. J. Quant. Chem.* **1983**, 23, 981-990.
- Kapuy, E.; Török, F., *Az Atomok és Molekulák Kvantumelmélete*, Akadémiai Kiadó, Budapest, **1975**.
- Pulay, P., *Mol. Phys.* **1969**, 17, 197.
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Boggs, J.E., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2550.
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pongor, G.; Boggs, J.E.; Vargha, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7037.
- Fogarasi, G., *Chem. Phys.*, 2008, 349, 204-209.
- Fogarasi, G.; Szalay, P.G. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 356, 383-390.
- Bourne, P.E., Weissig, H. (eds.): *Structural Bioinformatics*; Wiley-Liss, **2003**.
- Chu, S., *Nobel Lecture*, **1997**.

11. Cohen-Tannoudji, C., *Nobel Lecture*, **1997**.
12. Phillips, W. D., *Nobel Lecture*, **1997**.
13. Pethick, C. J. and Smith, H., *Bose-Einstein Condensation in Dilute Gases*, Cambridge University Press, Cambridge, **2002**.
14. Morsch, O. and Oberthaler, M. *Rev. Mod. Phys.*, **2006**, *78*, 179.
15. Surján, P.R.; Németh, K.; Bennati, M.; Grupp, A.; Mehring, M.; *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *251*, 115-118; Surján, P.R.; Lázár, A.; Szabados, Á., *Phys. Rev. A.*, **2003**, *68*, 062503.
16. Lanczos, C., *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **1950**, *45*, 255-282.
17. Davidson, E. R. *J. Comp. Phys.*, **1975**, *17*, 87.
18. Roos, B. and Siegbahn, P., in H.F. Schaefer, (ed.), *Modern Theoretical Chemistry*, **1977**, volume 3, chapter 7, Plenum New York.
19. *Algorithms and Libraries for Physics Simulations*, <http://alps.comp-phys.org>.
20. Jeszenszki, P., *Kvazi-bozonok kvantummechanikai leírása a Bose-Hubbard modellben*, MSc Szakdolgozat, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék Budapest, **2011**.
21. Szabados, Á., Jeszenszki, P., and Surján, P., *Chem. Phys.*, **2011**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.10.003>
22. Rolik, Z., Szabados, Á., and Surján, P. R., *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 144101.

Selections from recent results in the Laboratory of Theoretical Chemistry, Eötvös Loránd University

Traditionally Quantum Chemistry is a strongly represented scientific field in Hungary. The Laboratory of Theoretical Chemistry at the Eötvös Loránd University identifies itself as a descendant of the tradition born from the works of Péter Pulay, Ferenc Török, Ede Kapuy and Rezső Gáspár. Members of the Lab are active in both development of new, accurate methods as well as application to interesting chemical problems. This article reports on some representative research being performed now in the Laboratory.

The first part describes the preparation phase of our project aiming to describe the excited states of the building blocks of DNA and RNA. Structures have been obtained at the MP2 level using aug-cc-pVDZ basis set.

We report equilibrium structures for the hydrated cytosine molecule considering different number of explicit water molecules around it. It was found that there are essentially three positions around cytosine where water can bind, but two of these sites are much more efficient. Position termed A consists of N1-H donor and C2=O acceptor site, while the position termed B consists of N3 acceptor and NH2 donor site (see Figure 1). Complexes with several water molecules can also be classified according to these sites. Thus there are AA, AB and BB dihydrated complexes (Figure 2), AAA, AAB, ABB and BBB trihydrated ones (Figure 3). On the other hand, only one tetrahydrated structure (AABB) could be identified (Figure 4). It is the structure with five waters when finally also the third position is used (AABBC). The largest cluster we could identify was a complex with six waters (Figure 4) and we assume that further water molecules would belong to the second hydration shell. Analysis of the energetics showed (Table 1) that the binding energy is quite well scalable provided that the water-water interaction is also included in the calculation.

As a next step from bases to nucleotides, one may consider nucleosides which consist of the bases and a sugar molecule. Two known forms of cytidine, viz. the *syn* and *anti* conformers have been optimized and compared (Figure 5). The latter was found to be more stable by about 4.4 kcal/mol. This energy corresponds

approximately to a hydrogen bond which could be identified between the sugar and the nucleobase in case of the *anti* form.

The second part of the article reports on the exact (full configuration interaction, FCI) solution of the Bose-Hubbard model describing ultracold atomic gases trapped in an optical lattice. In spite of its simplicity, the Hubbard model can be used with success for qualitative prediction on the properties of molecular systems, like carbon nanoclusters. With appropriate parametrization even quantitative agreement can be achieved with experiment.

The case of ultracold atomic gases is another field where the Hubbard model is useful. The present study deals with atoms as elementary particles, their spin being integer (nuclear and electronic spin coupled). Such particles follow Bose statistics, hence the name Bose-Hubbard model. When the system of cooled and laser trapped atoms is known to reside either in the superfluid or the Mott-insulator phase (Figure 7), its properties can be predicted by an approximate solution of the model. Admissible simplifications are however different for the two phases, and may not be appropriate at all if wishing to describe the transition between the two phases. In such a situation exact solution of the model may be necessary.

The algorithm devised in the present work takes its inspiration from the direct iterative diagonalization techniques, developed by quantum chemists in the 1970's. We adopt this idea for the case of bosonic algebra, a situation which gives rise to configuration interaction space dimensions even larger than for fermions. As Figure 8 demonstrates, the implementation accomplished in our Laboratory provides the Bose-Hubbard energy levels and the density matrix of these systems consuming less computer memory and time than a code available as open source (Algorithms and Libraries for Physics Simulations, ALPS). Using this code the transition between superfluid and Mott-insulator phase of cooled and trapped atomic gases can be monitored in an efficient and reliable manner. Further development is open in the direction of exploiting sparsity in course of the direct iterative diagonalization. This subject was already explored in our Laboratory in studies on molecular electronic structure.