

Magyar–német (TKA–DAAD) kutatócsere projekt

Záró beszámoló

A projekt adatai:

Nyilvántartási szám: 481983

Projektcím: Kvázistrukturális molekulák elméleti és kísérleti spektroszkópiája

Magyar projektvezető neve: Dr. Császár Attila Géza

Magyar intézmény neve: ELTE Eötvös Loránd Tudományegyetem

Német projektvezető neve: Dr. Stephan Schlemmer

Német intézmény neve: Universitat zu Köln

Támogatási időszak: 2020–2021

A. A projektidőszakban elvégzett munka összefoglalása (max. 2 oldal)

A projektidőszakban munka a kutatócsere támogatásával nem tudott megvalósulni. A közös munka eredményeit négy vezető tudományos folyóiratban közzétett tudományos közleményben foglaltuk össze. *A J. Phys. Chem. Lett.* folyóirat szerepel a kiemelt Nature Index listán.

B. A közös projekt eredményei (max. 2 oldal)

A C pontban részletezett cikkek Abstract-jának ide másolásával lehet az eredményeket a legegyszerűbben szemléltetni:

- (1) The structures and the vibrational dynamics of the complexes HHe_n^+ are investigated experimentally (via mass spectrometry (MS)) and at high levels of electronic-structure theory. The MS measurements reveal interesting trends about the stability of the starting members of the HHe_n^+ family. The computations establish that the basically linear, strongly bound, symmetric triatomic molecular ion $\text{He}(\text{H}^+)\text{He}$, with an equilibrium H-He distance of 0.925 Å and about 2/3 but at least 1/2 of the positive charge on H, is the molecular core of all of the $n \geq 3$ complexes. Definitive quantumchemical results are obtained for HHe^+ and HHe_2^+ , including the proton affinity of He (computed to be $14,876 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$ via the focal-point analysis (FPA) scheme), the FPA isomerisation energy between the two linear isomers of HHe_2^+ ($3826 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$), and the dissociation energy of the $\text{HHe}_2^+ \rightarrow \text{HHe}^+ + \text{He}$ reaction, with an FPA estimate of $3931 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. The structural isomers of the He-solvated complexes are discussed up to $n = 18$. A useful notation, $[k-l-m]\text{-HHe}_n^+$, is introduced to characterise qualitatively the three possible belts around the He-H⁺-He core in HHe_n^+ ($n \geq 3$), where l denotes the number of He atoms in the central belt and $k \geq m$ denote the number of He atoms in the top and bottom belts. Capping He atoms attached to the belts can be indicated by sub- and superscripts. Several possible indicators of

microscopic superfluidity are investigated: He evaporation energies, rotational constants, and vibrational fundamentals.

- (2) Combination of a cryogenic ion-trap machine, operated at 4.7 K, with the free-electron-laser FELIX allows the first experimental characterization of the unusually bright antisymmetric stretch (ν_3) and π -bending (ν_2) fundamentals of the He-X⁺-He (X = H, D) chromophore of the in situ prepared HHe_n⁺ and DHe_n⁺ ($n = 3-6$) complexes. The band origins obtained are fully supported by first-principles quantum-chemical computations, performed at the MP2, the CCSD(T), and occasionally the CCSDTQ levels employing extended basis sets. Both the experiments and the computations are consistent with structures for the species with $n = 3$ and 6 being of T-shaped C_{2v} and of D_{4h} symmetry, respectively, while the species with $n = 4$ are suggested to exhibit interesting dynamical phenomena related to large-amplitude motions.
- (3) Using two different action spectroscopic techniques, a high-resolution quantum cascade laser operating around 1300 cm⁻¹ and a cryogenic ion trap machine, the proton shuttle motion of the cations HHe₂⁺ and HHe₃⁺ has been probed at a nominal temperature of 4 K. For HHe₃⁺, the loosely bound character of this complex allowed predissociation spectroscopy to be used, and the observed broad features point to a lifetime of a few ps in the vibrationally excited state. For He-H⁺-He, a fundamental linear molecule consisting of only three nuclei and four electrons, the method of laser-induced inhibition of complex growth (LIICG) enabled the measurement of three accurate rovibrational transitions, pinning down its molecular parameters for the first time.
- (4) Vibrational modes of the relatively strongly bound H₂He⁺ molecular ion and its deuterated congener D₂He⁺ are investigated by low-resolution multi-photon photodissociation spectroscopy, using a combination of a 4 K cryogenic ion-trap machine and the free-electron-laser FELIX. The band origins obtained are fully explained by accurate variational calculations of the rovibrational states of H₂He⁺ and D₂He⁺ based on the three-dimensional potential energy surface of Koner et al. (2019). Results from second-order vibrational perturbation theory, based on a linear H-H-He equilibrium structure, agree well with those of the variational calculations for energies up to about 1300 cm⁻¹. This suggests that H₂He⁺ and D₂He⁺ may either be considered as linear triatomic molecules with a degenerate bending mode, or as Van der Waals complexes with a strongly hindered rotation of He around the H₂⁺ and D₂⁺ subunits. The variational calculations show that in states close to the dissociation limit, 1794 and 1852 cm⁻¹ for *para*- and *ortho*-H₂He⁺, respectively, the angular internal motion becomes delocalized. The low-resolution experiments corroborate the linear structure of the ions and identify the bright IR-active HH-stretch fundamental in H₂He⁺ at about 1840 cm⁻¹ and the DD-stretch fundamental in D₂He⁺ at about 1309 cm⁻¹, both with an uncertainty of 0.5%, in good agreement with the calculations. The experiments also confirm the H₂⁺-He bend and stretch fundamentals calculated at 632 and 732 cm⁻¹ and the D₂⁺-He bend and stretch fundamentals at 473 and 641 cm⁻¹, respectively.

Az elért eredmények már a közlésüktől eltelt rövid időszakban is jelentős nemzetközi visszhangot kaptak, amit az idézettségi adatok jól mutatnak.

C. Az együttműködés további szempontjai: (max. 3 oldal)

Az elért eredmények a két csoport –kísérleti fizikusok (német részről) és elméleti kémikusok (magyar részről)– együttműködésével megvalósuló munka sikerességét bizonyítják. A támogatásból semmi nem került felhasználásra, így a munka sikeréhez a támogatás –sajnos– nem járulhatott hozzá. A projekt második évében a 2019-ben sikeresen megkezdett együttműködés folytatódott.

Remélhetően a jövőben nem lesz veszély-, illetve vészhelyzet, de ha lesz, jó lenne, ha a támogatás a nem veszne el.

A két csoport az együttműködését a továbbiakban is folytatja. Az együttműködés alapját az alábbi közleményekben megjelenő közös eredményeinkre alapozzuk:

1. A. G. Császár, T. Szidarovszky, O. Asvany, and S. Schlemmer, Fingerprints of Microscopic Superfluidity in HHe_n^+ Clusters, *Mol. Phys. (Dieter Cremer Memorial Issue)* **2019**, *117*, 1559–1583. <https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1585984>
2. O. Asvany, S. Schlemmer, T. Szidarovszky, and A. G. Császár, Infrared Signatures of the HHe_n^+ and DHe_n^+ , $n = 3-6$, Complexes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 5325–5330. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01911>
3. M. Töpfer, A. Jensen, K. Nagamori, H. Kohguchi, T. Szidarovszky, A. G. Császár, S. Schlemmer, and O. Asvany, Spectroscopic Signatures of HHe_2^+ and HHe_3^+ , *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 22885–22888 <https://doi.org/10.1039/d0cp04649c>
4. O. Asvany, S. Schlemmer, A. van der Avoird, T. Szidarovszky, and A. G. Császár, Vibrational Spectroscopy of H_2He^+ and D_2He^+ , *J. Mol. Spectrosc. (Laboratory Spectroscopy for Astrophysics: Festschrift for Stephan Schlemmer)* **2021**, *377*, 111423. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111423>

Kelt: Budapest, 2021. december 3.



Aláírás