

Adatbázis alapú molekulaszpektroszkópia

Doktori Értekezés

Furtenbacher Tibor

Témavezető:

Prof. Dr. Császár Attila

Molekulaszpektroszkópai Laboratórium, Kémiai Intézet,
Eötvös Loránd Tudományegyetem

Kémiai Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: Prof. Dr. Inzelt György

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás doktori program

Doktori program vezetője: Prof. Dr. Surján Péter

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet

Budapest, 2008

TARTALOMJEGYZÉK

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	4
ÁBRAJEGYZÉK	5
TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE	6
I. BEVEZETÉS	7
II. REZGÉSI- FORGÁSI ENERGIASZINTEK VARIÁCIÓS ALAPÚ MEGHATÁROZÁSA	11
II.1 Koordináta-rendszerek.....	11
II.2 A Hamilton-operátor	16
II.3 Bázisfüggvények.....	19
II.4 A Hamilton-operátor mátrixrepresentációja	22
II.4.1 A Hamilton-mátrix elemeinek meghatározása FBR-ben	22
II.4.2 A Hamilton-mátrix elemeinek meghatározása DVR-ben	25
II.4.3 A rezgési-forgási Hamilton-mátrix	26
II.5 A potenciális energia operátor	28
II.6 A Hamilton-mátrix sajátértékeinek meghatározása	28
II.7 A DOPI3R program felépítése	29
III. MARVEL: AKTÍV KÍSÉRLETI REZGÉSI – FORGÁSI ENERGIASZINTEK	32
III.1 Motiváció.....	32
III.2 Spektroszkópiai adattárházak.....	34
III.3 A MARVEL eljárás.....	36
III.3.1 A MARVEL inverzió	39
III.3.2 A kísérleti bizonytalanságok javítása	41
III.3.3 Érzékenység analízis	42
III.3.4 A kísérleti átmenetek adatbázisa	43
III.3.5 Spektroszkópiai hálózatok.....	45
III.3.6 A MARVEL-test program.....	47
III.3.7 Kalibrációs faktorok meghatározása	50
IV. EREDMÉNYEK.....	53
IV.1 A CH ₂ gyök zérus ponti energiájáról és nyújtási alaprezgéseiről.....	53
IV.2 A CH ₂ gyök forgási-rezgési átmenetei.....	55
IV.3 A CH ₂ gyök eredményeihez kapcsolódó diszkussziók	56

IV.4 A MARVEL és a frekvencia sztenderdek.....	60
IV.5 IUPAC rezgési-forgási adatok a H ₂ ¹⁷ O izotopológgra	71
V. ÖSSZEFOGLALÁS	80
VI. PUBLIKÁCIÓK	84
VII. IRODALOMJEGYZÉK.....	86

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenekelőtt szeretném megköszönni a téma ötletét, a tárgyalt módszerekkel való részletes megismertetést és a rengeteg szakértő segítséget témavezetőmnek, Prof. Dr. Császár Attilának.

Külön köszönet illeti dr. Czakó Gábort a közös munka során nyújtott segítségével.

Továbbá köszönöm Prof. Dr. Jonathan Tennysonnak a szakértő segítséget.

Végül szeretném megköszönni a Kémiai Intézet minden alkalmazottjának, hogy munkámat lehetővé tették.

ÁBRAJEGYZÉK

1. ábra A kötéskoordináta-rendszer.....	13
2. ábra A szórási és Jacobi-féle koordináta-rendszer	14
3. ábra A testcentráltr rögzítési módszerek	16
4. ábra Tér- és testcentráltr koordináta-rendszer	18
5. ábra A teljes forgási-rezgési Hamilton-mátrix, H^{DVR} felépítése	27
6. ábra A DOPI3R.inp fájl felépítése	31
7. ábra A MARVEL eljárás.....	38
8. ábra A MARVEL eljárás képszerű megjelenítése.....	40
9. ábra A MARVEL input fájl szerkezete	44
10. ábra Példa az SN1 és SN2 ágra valamint egy lebegő hálózatra és egy árvára.....	47
11. ábra A MARVEL_Test program kezelő felülete	50
12. ábra. A $H_2^{16}O$ izotopológ tiszta forgási átmenetének reprodukciója	62
13. ábra MARVEL és HITRAN adatbázis képszerű összevetése a $H_2^{17}O$ -ra.....	74

TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE

1. táblázat. A $^{12}\text{CH}_2$ eltérő szinten számolt zérusponthoz viszonyított rezgési energiái cm^{-1} -ben.	54
2. táblázat. A CH_2 \tilde{X}^3B_1 és a \tilde{a}^1A_1 elektronállapotainak alaprezgései	55
3. táblázat. A \tilde{X}^3B_1 $^{12}\text{CH}_2$ (000) rezgési állapot forgási szintjei	57
4. Táblázat. A \tilde{X}^3B_1 $^{12}\text{CH}_2$ (010) rezgési állapot forgási szintjei.....	58
5. Táblázat. A \tilde{a}^1A_1 $^{12}\text{CH}_2$ (010) rezgési állapot forgási szintjei	59
6. táblázat. A négy víz izotopológ SN1 (para) ágának tiszta forgási energiaszintjei.....	63
7. táblázat. A négy víz izotopológ SN2 (orto) ágának tiszta forgási energiaszintjei	64
8. táblázat. Mért és számított H_2^{16}O átmenetek.	65
9. táblázat. Mért és a számított H_2^{17}O átmenetek.....	66
10. táblázat. Mért és számított H_2^{18}O átmenetek ^a	67
11. táblázat. Mért és számított D_2^{16}O átmenetek ^a	68
12. táblázat. Mért és számított H_2^{16}O $v_2 = 1$ átmenetek ^a	69
13. táblázat. A $0\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ tartományban a H_2^{17}O izotopológ átmeneteinek reprodukciója	70
14. Táblázat. A H_2^{17}O adatbázisban található átmenetek.....	75
15. Táblázat A H_2^{17}O izotopológ rezgési termértékei.....	76
16. táblázat. A H_2^{17}O kvázi-degenerált energiaszintjei.....	78
17. táblázat. A MARVEL és a HITRAN adatbázisok számszerű összevetése.	79

I. Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben bekövetkezett robbanásszerű számítástechnikai fejlődés, valamint az ezzel párhuzamosan zajló elméleti újítások új irányok kijelölését tették lehetővé a kvantumkémiaiában. A korábbi elvekkel részben ellentétesen – amikor is a cél inkább az volt, hogy több-kevesebb elhanyagolással élve, félkvantitatív módon adjunk elméleti közelítést az adott kémiai problémára – új célt tűzhettek ki maguknak a kvantumkémia művelői: a kísérleti technikákkal összemérhető pontosságú számítások elvégzésének lehetőségének megteremtése, illetve ilyen számítások elvégzése. A kvantumkémia és a kísérleti technikák egymást talán a leglátványosabban a többatomos molekulák teljes rezgési-forgási spektrumának meghatározásában egészítik ki. Míg a spektroszkópiai kísérletek a lehetséges rezgési-forgási átmenetekből – melyek száma még egy háromatomos molekula esetén is több milliárd – csak keveset tudnak megadni – bár azokat nagyon pontosan –, addig a kvantumkémiai számítások lehetővé teszik az összes átmenet számítását, ha pontosságuk – egyenlőre – még némi kívánnivalót is hagy maga után. A teljes spektrum ismerete rendkívül sok alkalmazási területen fontos, beleértve például a csillagok képződését vagy a földi üvegház hatás a megértését.

Az elmélet és a kísérlet (spektroszkópia) versengése már a kvantummechanika születését követően kialakult. Bár kezdetben a különböző spektroszkópiai technikák gyors fejlődésének köszönhetően – a kétatomos molekulák spektroszkópiáját leszámítva – a kísérleti eredmények szinte egyeduralkodók voltak, ám a nagyteljesítményű digitális számítógépek megjelenését követően egyre-másra jelentek meg a többatomos molekulák rezgési-forgási spektrumának egyre pontosabb meghatározására szolgáló elméletek.

A többatomos molekulák forgó-rezgő mozgását leíró időtől független Schrödinger-egyenlet analitikus megoldására nincs lehetőség. A rezgési-forgási Schrödinger-egyenlet közelítő, numerikus megoldására két alapvető módszer kínálkozik: a variáció- illetve a perturbációs számítás. A molekulamozgások elméleti vizsgálata során hagyományosan a (másodrendű) perturbációs számítást alkalmazták a kutatók. Ugyanakkor a molekulaszpektroszkópia tudományterületének fejlődése – alapvetően a mind pontosabb és egyre több adatot szolgáltató kísérleti módszerek értelmezési igénye – megkövetelte a nagy pontosságú (numerikus értelemben egzakt megoldást szolgáltató), hatékony, variációs alapú módszerek kifejlesztését. A variációs probléma összetett jellegéből adódóan továbbra is nagy számban maradt nyitott kérdés az alkalmazható numerikus módszereket illetően, beleértve az optimális megoldási módszer részleteit is.

A kvantumkémia elméleten alapuló – ún. *ab initio* – módszerek mellett megjelent egy alternatív módszer kifejlesztésének igénye, amely alkalmas kísérleti pontosságú eredmények meghatározására. Az eljárás alapja az, hogy a kísérletileg mért és asszignált átmenetekből az ún. kísérleti rezgési-forgási energiaszinteket egyszerű „inverzióval” határozzuk meg. Az általunk kifejlesztett inverziós eljárás neve MARVEL, amely a Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels szavakból áll össze. Aktívnek azért nevezzük az inverzióval kapott energiaszinteket, mert amint újabb kísérleti adatok állnak rendelkezésre, az inverziót újra el kell végezni, s ezáltal új és pontosabb energiaszintek nyerhetők. Az így kapott igen pontos energiaszinteket, illetve a kvantummechanikából ismert kiválasztási szabályokat felhasználva alkalmunk nyílik egy új, teljesebb mesterséges spektrum előállítására. Az így kapott mesterséges színek felhasználható a még meg nem mért átmenetek hullámszámának becslésére, illetve a már megmért, de még nem asszignált átmenetek címkézésére.

Az általunk kifejlesztett MARVEL eljárás azonban nem csak az energiaszintek meghatározására alkalmas, hanem segítségével képesek vagyunk az energiaszinteket bizonytalansággal ellátni, valamint az energiaszintek értékét oly módon befolyásolni, hogy a lehető legtökéletesebben tudjuk reprodukálni a mért átmeneteket. A módszer alkalmas továbbá az adatbázis önkonzisztenciájának vizsgálatára, valamint az egyes mérések kalibrációjának ellenőrzésére is. Azaz a MARVEL nem csak egy egyszerű eljárás, amely energiaszinteket képes meghatározni a kísérletileg mért spektrumból, a MARVEL egy olyan összetett módszer, amely a kísérletileg mért és asszignált átmenetek összegyűjtésére, tesztelésére, validálására, és egy új mesterséges spektrum létrehozására alkalmas.

Schaefer [1] a következő csoportosítást állította fel a kísérleti technikák, illetve az elmélet szolgáltatott eredmények összevetésére: (i) az elmélet túlmutat a kísérleti technikák által szolgáltatott információt; (ii) az elmélet megdönti a rendelkezésre álló kísérleti eredményeket (amit persze később, jobb esetben igazolnak a kísérletek) és végül (iii) az elmélet és a kísérlet együtt, szimbiózisban működik. Az (iii) esetre ragyogó példát jelent a kvantumkémia és a spektroszkópia együttműködése. Annak ellenére, hogy a spektroszkópia eredményeinek pontossága ma még meghaladja az *ab initio* eredmények pontosságát, mégis számos korláttal rendelkezik: (1) Amíg a kísérleti sávok helyzetét rendkívül pontosan lehet meghatározni, addig a vonalak intenzitását és a vonalalakot csak jóval pontatlanabban lehet megadni, ráadásul ezen mennyiségek értéke nagyban függ a kísérleti körülményektől is. (2) Sok mérnöki és tudományos számításhoz nem elegendő a kísérleti módszerek által szolgáltatott mért átmenetek értéke, hanem a rezgési-forgási energiaszintek részletes ismeretére is szükség van (pl. a hőmérséklet-függő partíciós függvény meghatározásához).

Ilyen jellegű számításokhoz pedig nem is az energiaszintek pontossága a legfontosabb, hanem az elnyelési skála teljessége, azaz hogy az adott molekula összes – vagy közel összes – energiaszintjét és így a megfelelő átmeneteket ismerjük. Ezt a hatalmas mennyiségű információt a kísérleti technikák csak a legritkább esetben képesek szolgáltatni. Ilyen esetekben csak az *ab initio* számítások jelenthetnek megoldást. (3) Még kis molekulák esetén is az elképzelhető átmenetek száma több milliárd lehet. Ezek egyenkénti észlelése és asszignálása (azaz az energiaszintek címkével való ellátása) egyszerűen lehetetlen *ab initio* számítások nélkül.

A fent említett hiányosságok teszik szükségessé olyan adatbázisok létrehozását, amelyek egyrészt tartalmazzák a számított energiaszinteket, illetve másrészt magukban foglalják a számított energiaszintek segítségével validált átmeneteket. Ezek az információk kiemelkedő fontosságú szerepet játszanak például a mért színképek asszignálásában.

Doktori munkám célkitűzései a következők voltak:

1. Egy hatékony, tisztán kvantumkémia elméletén alapuló *ab initio* program kifejlesztése, melynek segítségével könnyedén és gyorsan lehet háromatomos molekulák rezgési-forgási energiaszintjeit meghatározni, és ezek segítségével a molekula teljes színképét kiszámítani. A módszer hátránya, hogy nem éri el a kísérleti pontosságot, előnye, hogy teljes színképet tudunk segítségével meghatározni. A kifejlesztett programrendszer a DOPI3R nevet kapta [99, 2, 3].
2. Egy olyan program kifejlesztése, mely a kísérletileg mért átmeneteken alapszik és segítségével igen pontos energiaszintek határozhatóak meg. A módszer hátránya, hogy a nyerhető energiaszintek számát nagyban befolyásolja a mért átmenetek száma, így az eljárás segítségével komplett színképet gyakorlatilag soha nem nyerhetünk, nagy előnye viszont, hogy ezzel a módszerrel rendkívüli pontosságú eredmények nyerhetők. Az általunk kifejlesztett eljárás a MARVEL nevet kapta [73, 113].
3. Az előbbi két módszer – DOPI3R és MARVEL – segítségével két különböző tulajdonsággal rendelkező energiaszint és átmenet adatbázis nyerhető. Egy „*ab initio* adatbázis”, mely komplett, de (a spektroszkópiai eredményekhez képest) nem elég pontos és egy „kísérleti adatbázis”, mely kísérleti pontossággal rendelkezik, de messze nem teljes. E kétfajta adatbázis kombinálásával egy megbízható, széles körben használható adattárház alkotható. A DOPI3R, illetve a MARVEL programok felhasználásával a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) spektroszkópiai tanácsával együttműködve sztenderd adattárházak (energiaszintek, átmenetek) létrehozása a víz izotopológjaira (például $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$, $H_2^{18}O$) [4].

Jelen dolgozat felépítése a következő. Először a variációs elven alapuló DOPI3R program megírásához szükséges elméleti háttérrel mutatom be, illetve a fejlesztés során felmerülő választási lehetőségek közül azokat, melyeket a legoptimálisabbnak találtam (II. fejezet). Ezután a MARVEL programrendszer alapjait, illetve a IUPAC sztenderdek létrehozásához szükséges egyezményes megállapodásokat ismertetem (III. fejezet). A IV. fejezetben két konkrét spektroszkópai probléma kapcsán – melyek a H₂O és a CH₂ molekulák rezgési-forgási energiaszintjeinek, illetve átmeneteinek számításán alapulnak – diszkutálom az új programrendszerekkel számítható eredményeket. A dolgozatot az eredményeim összefoglalásával fejezem be.

II. Rezgési- Forgási energiaszintek variációs alapú meghatározása

Többatomos molekulák rezgési-forgási energiaszintjeinek variációs alapú numerikus módszer segítségével történő meghatározásakor hozzávetőlegesen öt lépésen kell végighaladnunk és minden egyes választásnál optimális döntést kell hoznunk [5]. (1) Ki kell választanunk azt a megfelelő koordináta-rendszert, melyben az adott molekula vizsgálni kívánt mozgása(i) hatékonyan írható le. (2) A választott koordináta-rendszerben fel kell tudnunk írni a kvantummechanikai Hamilton-operátort vagy legalábbis ismernünk kell az operátor hatását a választott bázisfüggvényekre. (3) A bázisfüggvény-készlet kiválasztása, melyet részben a vizsgálni kívánt molekulamozgások, részben a Hamilton-operátor alakja határoz meg. (4) Elő kell állítani az adott bázison a Hamilton-operátor mátrixreprezentációját. (5) Végezetül az így nyert Hamilton-mátrix felhasználásával ki kell számítanunk a molekula bennünket érdeklő, többnyire nagy számú rezgési-forgási energiaszintjét egy megfelelően optimalizált sajátérték kereső algoritmussal.

Munkám során igyekeztem megalkotni azt a lehető legegyszerűbb variációs alapú algoritmust, melynek felhasználásával a lehető leghatékonyabban lehet meghatározni háromatomos molekulák teljes rezgési-forgási színeképét. A következő alfejezetekben ezt az algoritmust [6] és az egyes lépésekben a választások alapjául szolgáló elméleti hátteret mutatom be.

II.1 Koordináta-rendszerek

A belső mozgások leírásának első feladata egy megfelelő koordináta-rendszer kiválasztása, amely nemcsak a Hamilton-operátor alakját, hanem gyakran a Hamilton-mátrix felépítéséhez legmegfelelőbb bázisfüggvények választását is meghatározza. Fontos aspektusa a választásnak, hogy a különböző belső koordináta-rendszer választások eltérő szingularitások fellépéséhez vezetnek. Célszerű továbbá olyan koordináta-rendszert választani, amelyben az egyes mozgásformák szétcsatolhatók.

Molekulamozgások tanulmányozása során három mozgásfajtát különböztetünk meg: haladó, rezgő és forgó mozgást. A Descartes koordináta-rendszerben felírt kinetikus energia operátor,

$$\hat{K} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (1)$$

mindhárom mozgásfajta magába foglalja, ahol $\{x_i, y_i, z_i\}$ az i -edik részecske Descartes-koordinátáit jelöli. Ez N darab részecske esetén $3N$ változót jelent. Az első lépésben a haladó mozgást szeparáljuk a tömegközéppont koordinátájának leválasztásával. Ez tulajdonképpen egy koordináta-rendszer transzformációt jelent: a tércentrált koordináta-rendszer origóját elcsúsztatjuk a molekula tömegközéppontjába. Így nyerjük az ún. molekulacentrált koordináta-rendszert. Ebben a koordináta-rendszerben alkalmunk van a haladó mozgás egzakt leválasztására és új koordináták bevezetésére, amelyek a forgó és rezgő mozgást együttesen írják le. Az így nyert $3N-3$ koordinátát nevezzük belső koordinátának.

A következő lépés a rezgés, illetve a forgás maximális mértékű szétválasztása, amelyet három (lineáris molekulák esetén kettő) forgási koordináta bevezetésével tehetünk meg. Így kapjuk meg azt a $3N-6$ (illetve $3N-5$) koordinátát, amelyeket a molekularezgések leírására választunk. Ez a koordináta-rendszer szempontjából nem jelent mást, minthogy valamilyen módon rögzítjük a koordináta-rendszert a molekulához, ezzel meghatározván az ún. testcentrált koordináta-rendszert. A testcentrált koordináta-rendszerben a kinetikus energia operátor három tag összegeként írható fel:

$$\hat{T} = \hat{T}_{\text{Rez}} + \hat{T}_{\text{Co}} + \hat{T}_{\text{Ce}} \quad (2)$$

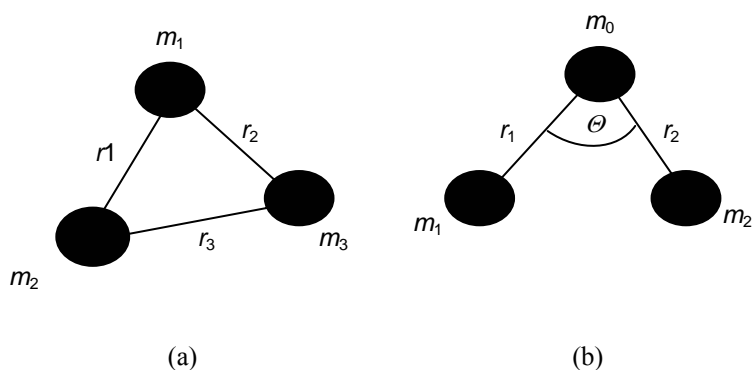
ahol \hat{T}_{Rez} a molekulák rezgését leíró operátor, a \hat{T}_{Co} , illetve a \hat{T}_{Ce} a Coriolis-tag, illetve a centrifugális kinetikus energia operátor. Nincs egyértelmű útmutatás arra, hogy egy adott speciesz szinképének számításánál melyik belsőkoordináta-rendszert használjuk, csupán irányelvek adhatók meg, melyek segítenek az ideális koordináta-rendszer megválasztásában:

1. Legyen megfelelő a vizsgálandó mozgásforma leírására. Attól függően, hogy a molekula kis amplitúdójú rezgését, illetve forgását, esetleg egyéb belső mozgását szeretnénk vizsgálni, más és más koordináta-rendszerben célszerű felírunk a Hamilton-operátort.
2. A kiválasztott koordináta-rendszer lehetőleg ortogonális koordinátákat tartalmazzon, ugyanis ez esetben a Hamilton-operátor kinetikus energia része a lehető legegyszerűbb alakú lesz, ugyanis a vegyes deriváltakat tartalmazó tagok eltűnnek.
3. Célszerű figyelembe venni a molekula szimmetriáját és az esetlegesen felmerülő szingularitásokat. A legtöbb belső koordinátákban felírt Hamilton-operátor tartalmaz például $\frac{1}{r}$, illetve $\frac{1}{\sin\theta}$ tagokat (ahol r illetve θ a molekula nyújtási illetve hajlítási mozgását leíró koordináták) amelyek $r = 0$, illetve $\theta = 0$ vagy π esetén szingularitást okoznak.

A következőkben bemutatok néhány példát azon koordináta-rendszerekre, amelyek alkalmazása célszerű a háromatomos molekulák rezgési-forgási problémájának megoldására.

Az egyik legegyszerűbb és a kémiai szemléletmódhoz is közel eső koordináta-rendszer a kötéskoordináta-rendszer [5], amely a három kötéstávolságot $\{r_1, r_2, r_3\}$ alkalmazza változóként (lásd 1.(a) ábra).

Számos háromatomos molekula (például a H_2O , H_2S és CCl_2) tartalmaz egy „központi” atomot, illetve két másik atomot, amelyek tömege jóval kisebb vagy akár jóval nagyobb a „központi” atom tömegénél. Ilyen molekulák spektroszkópiájának leírására alkalmas a kémikusi szemléletmódhoz szintén közel álló egyszerű vegyérték koordináta-rendszer [5], mely két kötéstávolságot definiál (r_1, r_2), amelyek a „központi” atomból indulnak ki és a két kötés közti szög (θ) írja le a hajlítási mozgást (lásd 1.(b) ábra). Az $\{r_1, r_2, \theta\}$ belső koordináta-rendszer, hasonlóan a kötéskoordináta-rendszerhez, nem ortogonális koordináta-rendszer, így az ezen koordináták segítségével felírt kinetikus energia operátor jóval bonyolultabb alakú lesz, mint egy ortogonális koordináta-rendszerben.



(a) és az egyszerű vegyérték koordináták
(b)háromatomos molekulák esetén

1. ábra A kötéskoordináta-rendszer

A rezgési-forgási problémák leírása esetén gyakran alkalmazzák az ún. szórasi (pl. Jacobi-féle [7]) koordináta-rendszert, amely az atom-diatom modellen alapul (lásd 2. ábra). Ennek lényege, hogy két atomot (B és C) összetartozó diatomként kezelünk, míg a harmadik (A) atomot önálló életet élő testnek tekintjük. Innen ered a szórasi koordináta elnevezés, ugyanis az A atomot úgy tekintjük, mint ami ütközési kísérletben különálló atomként közeledik a BC diatomhoz. Ha x_i az i -edik részecske koordinátája, akkor két távolság definiálható:

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_1 &= a_1(x_1 - x_3) + b_1(x_2 - x_1) + c_1(x_3 - x_2), \\ \mathbf{t}_2 &= a_2(x_1 - x_3) + b_2(x_2 - x_1) + c_2(x_3 - x_2), \end{aligned} \quad (3)$$

ahol az a_1, a_2, b_1, b_2, c_1 és c_2 paraméterek szabadon választhatóak, figyelembe véve, hogy \mathbf{t}_1 -nek és \mathbf{t}_2 -nek lineárisan függetlennek kell lennie. Az így kapott két vektorral definiálhatjuk az új belső koordinátáinkat (lásd 2. ábra):

$$R_1 = |\mathbf{t}_1|, R_2 = |\mathbf{t}_2| \text{ és } \theta = \cos^{-1} \left(\frac{\mathbf{t}_1 \cdot \mathbf{t}_2}{R_1 R_2} \right). \quad (4)$$

Célszerű bevezetni a tömegfüggő g_1 és g_2 paramétereket, ekkor a (3) egyenlet paraméterei a következőképpen definiálhatók:

$$a_1 = -g_2, b_1 = 0, c_1 = -1; 0 \leq g_2 \leq 1 \quad (5a)$$

és

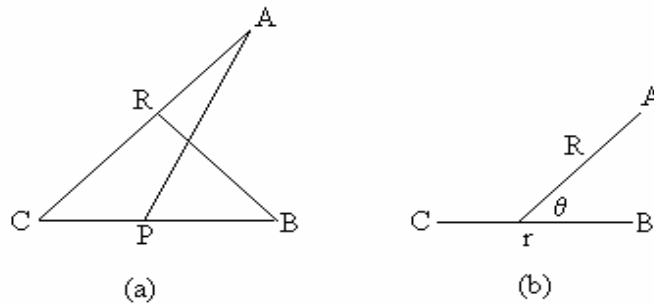
$$a_2 = 1, b_2 = 0, c_2 = g_1; 0 \leq g_1 \leq 1, \quad (5b)$$

ahol Jacobi-rendszer esetén $g_1 = m_2 / (m_2 + m_3)$ és $g_2 = 0$.

Az egyszerű belsőkoordináta-rendszer továbbfejlesztett változatának tekinthetők az ún. Radau koordináták [8, 9], ahol szintén megjelenik a két „kötési távolság” (R_1, R_2) és a hajlítási koordináta (θ). Ám a Radau koordináta-rendszerben R_1 és R_2 nem a „központi” atomból indulnak ki, hanem egy a „központi” atomhoz közel eső kanonikus pontból. A Radau koordináta-rendszer nagy előnye az egyszerű belsőkoordináta-rendszerhez képest, hogy az ortogonális. Radau koordináták alkalmazásakor a g_1 és g_2 paraméter a következőképp definiálhatók [lásd (5a-b) egyenlet]:

$$g_1 = 1 - a / (a + b - ab) \text{ és } g_2 = 1 - a / (1 - b + ab),$$

ahol $a = \sqrt{m_3 / (m_1 + m_2 + m_3)}$ és $b = m_1 / (m_1 + m_2)$.



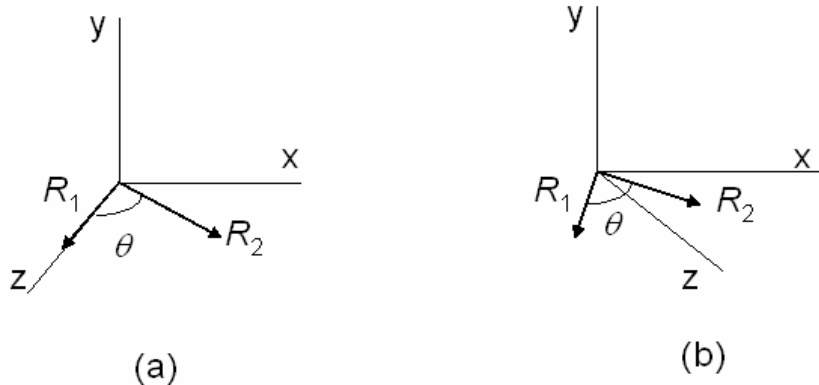
2. ábra A szórási és Jacobi-féle koordináta-rendszer

(a) Az általános szórási koordináták.

(b) A Jacobi-féle koordináta-rendszer: R az A távolsága a BC fragmens (az ún. diatom) középpontjától.

A Jacobi koordináták alkalmazása kevésbé optimális lehet magas szimmetriájú molekulákra (pl. H_3^+) végzendő számítások esetén. Az A_3 molekulák leírására alkalmasabbak az ún. hiperszférikus [10, 11, 12] koordináták, amelyek kifejlesztésében jelentős eredményt ért el Pack és Parker [13]. A választás lényege, hogy definiálnak egy ρ ún. hiper-rádiust és két hiper-szöget (θ, χ).

Mindegyik felsorolt koordináta-rendszer alkalmas a molekulák rezgő mozgásának leírására, ugyanis az alkalmazott koordináták csak az atomok egymáshoz képesti relatív helyzetét írják le. A molekula forgó mozgásának leírásához a koordináta-rendszert rögzíteni kell a molekulához. A koordináta-rendszer rögzítésére két lehetőséget is megvizsgáltak az 1960-as évek elején, amelyek közül azonban csak az egyik terjedt el. Arthurs és Dalgarno [14] vizsgálta az ún. tércentrált (space-fixed, SF) leírást, míg Curtiss [15, 16] és munkatársai az ún. testcentrált rögzítést (body-fixed, BF) alkalmazták a háromatomos molekulák mozgásának leírására. A két módszer lényegileg ekvivalens, csupán a forgó mozgás leírásához felhasznált formalizmusban térnek el. Közös vonásuk, hogy mindkét eljárás első lépése, hogy a koordináta-rendszert a molekula tömegközéppontjába tolja, ám míg az SF reprezentációban a koordináta-transzformáció itt megáll, addig a BF rögzítésnél a koordináta-rendszer egyik tengelyét (rendszerint a z -tengelyt) az egyik kötésre (vagy ahhoz hasonló szimmetria tengelyre) forgatjuk (lásd 4. ábra). Széleskörű használatra ez utóbbi terjedt el. Többféle változata is kialakult az idők folyamán, amelyek abban különböznek egymástól, hogy a kitüntetett z -tengely milyen irányba mutat. A rögzítésre négy választás terjedt el, az r_1 - , illetve az r_2 -rögzítés [17, 18], a szögfelező rögzítés [19], és a z -merőleges rögzítés [20, 21]. Az r_1 - , illetve r_2 -rögzítéskor a forgási koordináta-rendszer egyik tengelye (legtöbbször a z -tengely) az egyik kötés mentén fekszik. Aszerint, hogy a z -tengely az r_1 kötés mentén fekszik nevezzük a rögzítést r_1 -rögzítésnek, míg ha a z -tengely az r_2 kötésen fekszik, az r_2 -rögzítés elnevezést használjuk [lásd 3.(a) ábra]. A szögfelező rögzítéskor az egyik tengely (legtöbbször az z -tengely) a két kötés közti szög felezőjén fekszik, míg az x -tengely a molekula síkjában fekszik [lásd 3.(b) ábra]. A z -merőleges rögzítés esetén az x -tengely a szögfelező és a z -tengely merőleges a molekula síkjára.



3. ábra A testcentrálrt rögzítési módszerek

(a) Az r1-rögzítésű rendszer

(b) A szögfelező rögzítésű rendszer

II.2 A Hamilton-operátor

A következő feladat a Hamilton-operátor kinetikus energia részének felírása a kiválasztott koordináta-rendszerben. A Hamilton-operátor kinetikus energia részének explicit ismerete nélkül is ki lehet dolgozni algoritmusokat [22], de ezzel a lehetőséggel itt nem kívánunk foglalkozni.

A kinetikus energia operátor felírása koordináta transzformációt jelent, az (1) egyenlet által definiált, Descartes koordinátákban felírt kinetikus energia operátor transzformációját. Ezt a transzformációt kétféleképpen is végre lehet hajtani [5]. Egyrészt használhatjuk a Podolsky transzformációt [23], illetve ennek egy újszerű alternatíváját, amelyet Sutcliffe fejlesztett ki [24]. Bármelyik koordináta-rendszert, illetve bármelyik módszert is választjuk, a teljes rezgési-forgási Hamilton-operátor három tag összegeként írható fel:

$$\hat{H} = \hat{K}_V + \hat{K}_{VR} + \hat{V}, \quad (6)$$

ahol \hat{K}_V a tiszta rezgési tag, \hat{K}_{VR} a forgás és a rezgés csatolódását leíró tag, míg \hat{V} a potenciális energia tag. $J = 0$ esetén, ahol J a forgási kvantumszám, azaz tiszta rezgés esetén a \hat{K}_{VR} tag eltűnik. Az 1980-as évek eleje és közepe igen termékenynek bizonyult a különböző koordináta-rendszerben felírt Hamilton-operátorok megadásában. 1986-ban írta fel Carter és Handy [25, 26] a háromatomos forgási-rezgési Hamilton-operátort belső vegyérték koordinátákban, majd ezt követette Sutcliffe és Tennyson [27] Hamilton-operátora Jacobi koordinátákban. Az első Radau koordinátákban felírt Hamilton-operátor Johnson és Reinhardt [9] nevéhez fűződik (igaz, hogy ők csak a $J = 0$ rezgési Hamilton-operátort írták fel), míg az

első hiperszférikus koordinátákban megalkotott Hamilton-operátort Pack és Parker [13], illetve Johnson [30-32] írta fel 1987-ben. Nagyobb, többatomos rendszerekre is rendszeressé vált a rezgési-forgási kinetikus energia operátor felírása belső koordinátákban [28, 29, 30].

Az előző fejezetben bemutatott koordináta-rendszerek közül vizsgálataimban a Jacobi- illetve a Radau-féle koordináta-rendszert alkalmaztam, mert egyrészt ezek igen alkalmasak a háromatomos molekulák forgási-rezgési problémájának leírására, másrészt ortogonális koordináta-rendszerek lévén a segítségükkel felírt Hamilton-operátor alakja rendkívül egyszerű és így az könnyen kezelhető. A molekulacentrált koordináta-rendszert az r_1 -, illetve r_2 -rögzítés mellett használtam, ugyanis ebben az esetben a lehető legegyszerűbb a Coriolis, illetve a centrifugális tag alakja.

A teljes háromatomos rezgési-forgási Hamilton-operátor molekulacentrált (Jacobi-féle) koordináta-rendszerben a következő alakban írható fel [31]:

$$\hat{H}_{\text{VR}} = -\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} \frac{\partial}{\partial R_1} \left(R_1^2 \frac{\partial}{\partial R_1} \right) - \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \frac{\partial}{\partial R_2} \left(R_2^2 \frac{\partial}{\partial R_2} \right) + \frac{\hat{\ell}^2}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_2 R_2^2} + V(R_1, R_2, \theta), \quad (7)$$

ahol $\hat{\ell}$ a BC diatom impulzusmomentum operátora (lásd 4. ábra), míg \hat{j} az A atom impulzusmomentum operátora a BC diatomhoz viszonyítva. Felhasználva [32], hogy

$$\hat{\ell}^2 = \hat{J}^2 + \hat{j}^2 - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+ - 2\hat{J}_z \hat{j}_z, \quad (8)$$

ahol \hat{J} jelöli a teljes impulzusmomentum operátort, a háromatomos forgási-rezgési Hamilton-operátor a következőképpen módosul [32, 33]

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{VR}} &= -\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} \frac{\partial}{\partial R_1} \left(R_1^2 \frac{\partial}{\partial R_1} \right) - \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \frac{\partial}{\partial R_2} \left(R_2^2 \frac{\partial}{\partial R_2} \right) + \\ &+ \frac{\hat{J}^2 + \hat{j}^2 - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+ - 2\hat{J}_z \hat{j}_z}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_2 R_2^2} + V(R_1, R_2, \theta) = \\ &= -\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} \frac{\partial}{\partial R_1} \left(R_1^2 \frac{\partial}{\partial R_1} \right) - \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \frac{\partial}{\partial R_2} \left(R_2^2 \frac{\partial}{\partial R_2} \right) + \left(\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \right) \hat{j}^2 \\ &+ \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} (\hat{J}^2 - 2\hat{J}_z \hat{j}_z) - \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} (\hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+) + V(R_1, R_2, \theta), \end{aligned} \quad (9)$$

ahol \hat{J} jelöli a teljes impulzusmomentum operátort, J_{\pm} és j_{\pm} a jól ismert léptető operátorok, valamint

$$\mu_1 = (g_2^2 / m_1 + 1 / m_2 + (1 - g_2) / m_3)^{-1}$$

és

$$\mu_2 = (1/m_1 + g_1^2/m_2 + (1-g_1)^2/m_3)^{-1}.$$

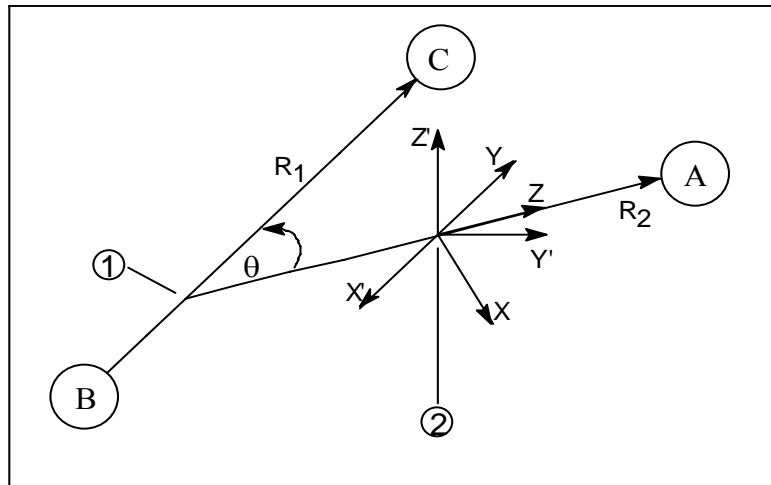
Megemlítendő, hogy Sutcliffe és Tennyson [17] vezette le általános belső koordinátákat alkalmazva a háromatomos forgási-rezgési Hamilton-operátor fenti alakját. A (6) egyenlet első két tagja a következő formában írható fel Jacobi- (illetve a vele szoros rokonságot mutató Radau-) koordinátákban [17]

$$\hat{K}_V = -\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} \frac{\partial}{\partial R_1} \left(R_1^2 \frac{\partial}{\partial R_1} \right) - \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \frac{\partial}{\partial R_2} \left(R_2^2 \frac{\partial}{\partial R_2} \right) - \left(\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right),$$

valamint

$$\hat{K}_{\text{VR}} = \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} (\hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2) + \left(\frac{\cot^2 \theta}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{\sin^{-2} \theta}{2\mu_2 R_2^2} \right) \hat{j}_z^2 + \frac{\cot \theta}{2\mu_1 R_1^2} (\hat{j}_x \hat{j}_z + \hat{j}_z \hat{j}_x) + \frac{1}{\mu_1 R_1^2} i \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cot \theta}{2} \right) \hat{j}_y,$$

A (9) egyenlet r_1 -rögzítésű koordináta-rendszerben került felírása. Az r_2 -rögzítésű alak az $R_1 \rightarrow R_2$, illetve $\mu_1 \rightarrow \mu_2$ értelemszerű cseréjével kapható meg. Mint az a (9) egyenletből is látható, a Jacobi (Radau) – r_1 -, illetve r_2 -rögzítés Hamilton-operátora rendkívül egyszerű alakú, ami fontos a Hamilton-operátor mátrixreprezentációjának előállításakor.



4. ábra Tér- és testcentrál koordináta-rendszer

$(X'Y'Z')$ a tércentrál koordináta-rendszer

(XYZ) a testcentrál koordináta-rendszer

1: a BC diatom tömegközéppontja

2: a molekula tömegközéppontja

II.3 Bázisfüggvények

A variációs elven alapuló módszerek gyakorlati alkalmazásához definiálni kell egy $\{\Phi\}_{m=1}^M$ bázisfüggvény-készletet. A Ψ hullámfüggvényt ezen bázisfüggvények lineáris kombinációjával közelítjük:

$$\Psi \cong \sum_{m=1}^M c_m \Phi_m . \quad (10)$$

Az általunk definiált $\{\Phi\}_{m=1}^M$ bázisfüggvény-készlet segítségével állítható elő a \hat{H} Hamilton-operátor mátrixrepresentációja, azaz

$$H_{mn} = \langle \Phi_m | \hat{K} | \Phi_n \rangle + \langle \Phi_m | \hat{V} | \Phi_n \rangle = K_{mn} + V_{mn} , \quad (11)$$

ahol \hat{K} a kinetikus energia operátora (\mathbf{K} annak mátrixrepresentációja), míg \hat{V} a potenciális energia operátora (\mathbf{V} annak mátrixrepresentációja).

Figyelembe véve, hogy a rezgési-forgási háromtest-probléma esetén a \hat{H} Hamilton-operátor többváltozós, a $\{\Phi\}_{m=1}^M$ bázisfüggvényeknek is többváltozósoknak kell lenniük, illetve esetleg több $\{\Phi_\alpha\}_{m=1}^M$ ($\alpha = 1, 2, \dots$) egyváltozós bázisfüggvény-készletet kell alkalmaznunk. A többváltozós hullámfüggvények sorba fejtéséhez használhatunk direkt-szorzat [34] (ekkor több, egymástól független bázisfüggvényt alkalmazunk) vagy nemdirekt-szorzat [35] bázisokat (ekkor az alkalmazott bázisaink közül egy vagy több bázis többváltozós vagy legalábbis a bázisfüggvények csatolódnak egymással). Háromatomos molekulák esetén a rezgési-forgási Hamilton-operátor hat változós:

$$\hat{H} = \hat{H}(R_1, R_2, \theta, \varphi, \chi, \psi), \quad (12)$$

ahol (φ, χ, ψ) a forgási koordináták, az ún. Euler szögek. Ennek megfelelően a hullámfüggvénynek is hatváltozósnak kell lennie.

Először foglalkozunk a rezgő mozgás leírására használandó bázisfüggvényekkel. A rezgési probléma három változója legyen $\{R_1, R_2, \theta\}$, ahol R_1 és R_2 a nyújtási koordináták, θ pedig a hajlítási koordináta. A rezgési hullámfüggvényt kétféleképpen közelíthetjük: direkt-szorzat, illetve nemdirekt-szorzat bázissal.

Direkt-szorzat bázis esetén az egyes koordinátákra más és más egy-dimenziós bázisfüggvényt alkalmazunk, így a hullámfüggvény a következő alakban írható fel:

$$\Psi(R_1, R_2, \theta) = \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \sum_{\ell=1}^L c_{n_1 n_2 \ell} \mathbf{F}_{n_1}^1(R_1) \mathbf{F}_{n_2}^2(R_2) \mathbf{F}_\ell^3(\theta) , \quad (13)$$

ahol a nyújtási koordinátákat leíró bázisfüggvény-készletek gyakran azonos alakúak.

A radiális bázisfüggvényeket két nagy csoportra oszthatjuk fel [5]. Lehetnek egyrészt tisztán numerikus függvények. Ezek olyan mesterségesen megalkotott függvények (pl. Sinc bázis [36] vagy Fourier bázis [37, 38]), amelyek bizonyos esetekben igen jó leírást adnak, alkalmazásukkal gyors konvergencia érhető el a variációs feladat megoldása során. Másrészt lehetnek ortogonális (pl. Hermite [39] vagy Laguerre [40, 41, 18]) polinomok. Ez utóbbiak nagy előnye, s ez széleskörű elterjedtségük egyik oka, hogy segítségével az egyes egydimenziós reprezentációk (pl. a deriváló operátorok reprezentációja) analitikusan is előállítható, míg numerikus függvények alkalmazása esetén legtöbbször valamilyen numerikus közelítéshez (pl. numerikus integrálás) kell folyamodnunk.

Nemdirekt-szorzat bázis esetén olyan bázisfüggvényt konstruálunk, amely több változótól függ. Általános alkalmazott eljárás, hogy a két nyújtási koordinátát egyetlen, kétdimenziós bázisfüggvény-készlet segítségével írjuk le. Ekkor a hullámfüggvény felírható, mint

$$\Psi(R_1, R_2, \theta) = \sum_{n=1}^N \sum_{\ell=0}^L c_{n\ell} F_n^1(R_1, R_2) F_\ell^3(\theta).$$

Az $\{F_n^1(R_1, R_2)\}_{n=1}^N$ típusú bázisfüggvényre jó példa a $G_n(R_1, R_2)$ ún. kétdimenziós „kiosztott” Gauss bázis [42] (distributed Gaussian basis, DGB). Ez a függvény képes mindkét nyújtási koordinátát egyszerre kezelni. A DGB bázis pontos alakja:

$$G_n(R_1, R_2) = (2A_n / \pi)^{1/4} (2B_n / \pi)^{1/4} \exp[-A_n(R_1 - R_n)^2 - B_n(R_2 - R_n)^2],$$

ahol A_n és B_n optimalizálandó (variációs) paraméterek. A DGB bázis elterjedésének egyik oka, hogy igen flexibilis bázisfüggvény lévén előnyösen alkalmazható több minimummal rendelkező potenciálok esetén.

A hajlítási rész leírásához alkalmazhatjuk a normalizált asszociált Legendre polinom bázist [43],

$$P_\ell^K(\theta) = \left(\frac{2\ell+1}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{(\ell-K)!}{(\ell+K)!}\right)^{1/2} \bar{P}_\ell^K(\theta), \quad K \in [-\ell, \ell]$$

vagy a $P_\ell^{\alpha,\beta}(z)$, ($z = \cos\theta$) Jacobi polinom segítségével képzett $Q_\ell^{\alpha,\beta}(z)$ módosított Jacobi polinomot [43]

$$Q_\ell^{\alpha,\beta}(z) = \left[\frac{n!(2n+\alpha+\beta+1)\Gamma(n+\alpha+\beta+1)}{2^{\alpha+\beta+1}\Gamma(\alpha+\beta+1)} \right]^{1/2} (1-z)^{\alpha/2} (1+z)^{\beta/2} P_\ell^{\alpha,\beta}(z).$$

A rezgő mozgás leírásához a $H_{n_1}(R_1)$ és $H_{n_2}(R_2)$ n_1 -ed, illetve n_2 -ed fokú Hermite polinomokon alapuló $\chi_{n_1}(R_1)$ és $\chi_{n_2}(R_2)$ Hermite-DVR-bázist és a $P_\ell^K(\theta)$ asszociált Legendre

polinom felhasználásával nyerhető $\Phi_\ell^K(\theta)$ Legendre-DVR-bázist alkalmaztam. Így az általam használt közelítő rezgési hullámfüggvény felírható, mint

$$\Psi(R_1, R_2, \theta) \approx \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \sum_{\ell=1}^L c_{n_1 n_2 \ell} \chi_{n_1}(R_1) \chi_{n_2}(R_2) \Phi_\ell^K(\theta). \quad (14)$$

A tiszta rezgési probléma kezeléséhez ugyan elegendő lenne a nulladfokú Legendre polinomot alkalmazni, de mivel a (8) egyenlet által definiált forgási kinetikus energia operátor is tartalmaz θ -függő tagot, ezért a (7) és (8) egyenlet „ θ -ban csatolódik”, ezért szükséges az asszociált Legendre polinomok alkalmazása.

A forgás leírásához használhatjuk a $D_{MK}^J(\varphi, \chi, \psi)$ Wigner-féle forgási mátrixokat [44] vagy az ezekből képzett $C_{MK}^{Jp}(\varphi, \chi, \psi)$ forgási függvényeket [45]:

$$C_{MK}^{Jp}(\varphi, \chi, \psi) = N_K (D_{MK}^J + (-1)^{J+K+p} D_{M-K}^J), \quad (15)$$

ahol p a paritási operátor sajátértéke, mely csak a $\{0, 1\}$ értéket veheti fel, M az impulzuszmomentum vetülete a tércentrált koordináta-rendszer z -tengelyére, míg K az impulzuszmomentum vetülete a molekulacentrált koordináta-rendszer z -tengelyére. A normálási faktor $N_K = [2(1 + \delta_{0K})]^{-1/2}$. Mind D_{MK}^J , mind a $C_{MK}^{Jp}(\varphi, \chi, \psi)$ rendelkezik az ortonormalitás feltételével, ugyanis

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} C_{M'K'}^{J'p'} * C_{MK}^{Jp} d\tau = \delta_{JJ'} \delta_{pp'} \delta_{MM'} \delta_{KK'}, \quad (16a)$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} D_{M'K'}^{J'} * D_{MK}^J d\tau = \delta_{K'K}, \quad (16b)$$

ahol $d\tau$ az Euler szögek szerinti integrálási térfogatelem.

Az elmondottaknak megfelelően az alkalmazott hat-változós direkt-szorzat bázisunk felírható három egydimenziós és egy háromváltozós bázisfüggvény segítségével:

$$\Psi(R_1, R_2, \theta, \varphi, \chi, \psi) = \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \sum_{K=0}^J \sum_{\ell=K}^{L+K} c_{n_1 n_2 \ell K} \chi_{n_1}(R_1) \chi_{n_2}(R_2) \Phi_\ell^K(\theta) C_{MK}^{Jp}(\varphi, \chi, \psi). \quad (17)$$

A (17) báziskészlet alkalmazásával kell előállítanunk a (9) rezgési-forgási Hamilton-operátor mátrixreprezentációját. De mint azt már megszokhattuk, itt is több választási lehetőségünk van.

II.4 A Hamilton-operátor mátrixrepresentációja

A következő feladat a (11) integrálok kiszámítása az alkalmazandó (17) bázisfüggvényekkel. A mátrixrepresentáció előállításához többféle módszer is alkalmazható, melyek az integrálok kiszámításában, illetve közelítésében térnek el. Sok esetben a kiválasztott bázisfüggvények behatárolják az alkalmazható módszerek tárházát, ugyanis a kiszámítandó integrálok valódi értékét – kevés kivételtől eltekintve – numerikusan közelítjük, és a felhasznált függvényekhez legjobban illő numerikus integrálást alkalmazzuk. Például ha ortogonális polinomokból áll a bázis, akkor numerikus integrálásként a Gauss-féle kvadratura közelítést célszerű alkalmazni. A legtöbb numerikus függvénynél is az ún. grid-módszerek valamelyikét célszerű használni. A grid-módszerek lényege, hogy a hullámfüggvényt a megfelelő pontokban felvett értékével közelítjük és ezen az ún. grid pontokban számítjuk ki a megfelelő integrálokat.

Amennyiben az egyes integrálokat egzaktul számítjuk ki, úgy a variációs bázis reprezentációhoz (variational basis representation, VBR) jutunk:

$$\left(\mathbf{H}^{\text{VBR}}\right)_{ij} = \int dx \Phi_i^* H \Phi_j. \quad (18)$$

A variációs elnevezés arra utal, hogy \mathbf{H}^{VBR} sajátértékeire fennáll, hogy $\varepsilon_i^N \geq \varepsilon_i$, ahol ε_i \mathbf{H} valódi sajátértéke. Természetesen csak ritkán lehetséges és még ritkábban célszerű a \mathbf{H} mátrix elemeit egzaktul kiszámolni. A véges bázisú reprezentáció (finite basis representation, FBR) abban különbözik a VBR reprezentációtól, hogy míg VBR-ben minden mátrixelemet egzaktul, vagy legalábbis az elérhető legmagasabb numerikus pontossággal számítjuk ki, addig az FBR-ben bizonyos mátrixelemeket ennél pontatlanabban adunk meg.

II.4.1 A Hamilton-mátrix elemeinek meghatározása FBR-ben

Az egyszerűség kedvéért vezessük be következő jelöléseket: $H_{n_1}(R_1) = |n_1\rangle$, $H_{n_2}(R_2) = |n_2\rangle$, $P_\ell^K(\theta) = |\ell, K\rangle$ és $C_{MK}^{Jp} = |J, K, p\rangle^*$. Felhasználva a most bevezetett jelöléseket, a következő integrált kell kiszámítanunk:

$$\langle n'_1, n'_2, \ell', J', K', p' | \hat{H} | n_1, n_2, \ell, J, K, p \rangle. \quad (19)$$

* Mágneses tér hiányában az energia független az M kvantumszámtól, így a későbbiekben használatát mellőzzük.

A felhasznált bázisfüggvények ortonormáltak, azaz $\langle n'_j | n_j \rangle = \delta_{n'_j n_j}$ ($j=1,2$), $\langle \ell', K | \ell, K \rangle = \delta_{\ell' \ell}$ és $\langle J', K', p' | J, K, p \rangle = \delta_{J' J} \delta_{K' K} \delta_{p' p}$. A (19) integrál meghatározásához bontuk fel a (9) Hamilton-operátor kinetikus energia részét négy tagra [46]:

$$\hat{T}_{\text{rad}} = -\frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2}, \quad (20a)$$

$$\hat{T}_{\text{hajl}} = -\left(\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \right) \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{j_z^2}{\sin^2 \theta} \right), \quad (20b)$$

$$\hat{T}_{\text{szim}} = \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} (J^2 - 2J_z j_z), \quad (20c)$$

$$\hat{T}_{\text{aszim}} = -\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} (J_+ j_- + J_- j_+). \quad (20d)$$

A radiális operátor, \hat{T}_{rad} mátrixelemeinek alakja függ attól, hogy milyen $|n_1\rangle$, illetve $|n_2\rangle$ nyújtási bázist alkalmazunk. A hajlítási rész (20b) egyenletéből látszik, hogy szingularitás lép fel az $1/\sin^2 \theta$ tag miatt $\theta = 0$ vagy π esetén. Ez a szingularitás egyszerűen kezelhető az asszociált Legendre polinomok alkalmazásával. Ekkor ugyanis kihasználhatjuk, hogy az asszociált Legendre polinomok analitikus megoldását nyújtják a (20b) egyenletnek:

$$\left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{j_z^2}{\sin^2 \theta} \right) |\ell, K\rangle = \ell(\ell+1) |\ell, K\rangle \quad (21)$$

A (21) egyenletet felhasználva a (20b) operátor mátrixalakja:

$$\mathbf{T}_{\text{hajl}} = \langle n'_1 | \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} | n_1 \rangle \delta_{n'_2 n_2} \delta_{\ell' \ell} \ell(\ell+1) \delta_{K' K} + \langle n'_2 | \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} | n_2 \rangle \delta_{n'_1 n_1} \delta_{\ell' \ell} \ell(\ell+1) \delta_{K' K}. \quad (22)$$

A \hat{T}_{szim} operátor mátrixának meghatározásához az alábbi két összefüggést kell felhasználni:

$$\hat{J}_z^2 C_{MK}^{Jp} = K^2 C_{MK}^{Jp}, \quad (23a)$$

és

$$\hat{J}^2 C_{MK}^{Jp} = J(J+1) C_{MK}^{Jp}. \quad (23b)$$

Ekkor

$$\mathbf{T}_{\text{szim}} = \langle n'_1 | \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} | n_1 \rangle \delta_{n'_2 n_2} \delta_{\ell' \ell} (J(J+1) - 2K^2) \delta_{K' K}. \quad (24)$$

A \hat{T}_{aszim} operátor mátrixelemeinek számításához az alábbi három összefüggést kell alkalmaznunk:

$$\hat{J}_z C_{MK}^{Jp} = KN_K \left[\mathbf{D}_{MK}^J + (-1)^{J+K+p+1} \mathbf{D}_{M-K}^J \right], \quad (25a)$$

$$\hat{J}_+ C_{MK}^{Jp} = N_K \left[A_{JK}^+ D_{MK+1}^J + (-1)^{J+K+p} A_{JK}^- D_{M-K+1}^J \right], \quad (25b)$$

$$\hat{J}_- C_{MK}^{Jp} = N_K \left[A_{JK}^- D_{MK-1}^J + (-1)^{J+K+p} A_{JK}^+ D_{M-K-1}^J \right], \quad (25c)$$

ahol $A_{JK}^\pm = \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}$. A (25) egyenleteket felhasználva azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{\text{szim}} &= -\langle n'_1 | \frac{1}{2\mu_1 R^2} | n_1 \rangle \delta_{n'_2 n_2} \delta_{\ell' \ell} \delta_{k' k+1} (1 + \delta_{K0})^{1/2} A_{JK}^+ A_{\ell K}^+ \\ &\quad - \langle n'_1 | \frac{1}{2\mu_1 R^2} | n_1 \rangle \delta_{n'_2 n_2} \delta_{\ell' \ell} \delta_{K' K-1} (1 + \delta_{K'0})^{1/2} A_{JK}^- A_{\ell K}^-. \end{aligned} \quad (26)$$

Tehát előállt a (9) Hamilton-operátor FBR alakja:

$$\begin{aligned} \langle n', m', l', J', k', p' | \hat{H} | n, m, l, J, k, p \rangle &= -\langle n'_1 | \frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} | n_1 \rangle \delta_{n'_2 n_2} \delta_{\ell' \ell} \delta_{K' K} - \langle n'_2 | \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} | n_2 \rangle \delta_{n'_1 n_1} \delta_{\ell' \ell} \delta_{K' K} + \\ &\quad \langle n'_1 | \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} | n_1 \rangle \delta_{n'_2 n_2} \delta_{\ell' \ell} \ell(\ell+1) \delta_{K' K} + \langle n'_2 | \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} | n_2 \rangle \delta_{n'_1 n_1} \delta_{\ell' \ell} \ell(\ell+1) \delta_{K' K} + \\ &\quad + \langle n'_1 | \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} | n_1 \rangle \delta_{n'_2 n_2} \delta_{\ell' \ell} (J(J+1) - 2K^2) \delta_{K' K} - \langle n'_1 | \frac{1}{2\mu_1 R^2} | n_1 \rangle \delta_{n'_2 n_2} \delta_{\ell' \ell} \delta_{k' k+1} (1 + \delta_{K0})^{1/2} A_{JK}^+ A_{\ell K}^+ \\ &\quad - \langle n'_1 | \frac{1}{2\mu_1 R^2} | n_1 \rangle \delta_{n'_2 n_2} \delta_{\ell' \ell} \delta_{K' K-1} (1 + \delta_{K'0})^{1/2} A_{JK}^- A_{\ell K}^-. \end{aligned} \quad (27)$$

Számos molekula rezgési-forgási színeképeinek számítására alkalmazták már sikerrel a (27) kifejezést. Legelőször Tennyson, Sutcliffe és munkatársaik használták a H_3^+ és izotopológjaik magas forgási kvantumszámhoz ($J = 11, 15$ [47], 30 [48], valamint 46 és 54 [49]) tartozó energiaszintjeinek kiszámítására. A későbbiekben Lee és Secrest alkalmazták a He_2H^+ [50], valamint a CH_2^+ [51] rezgési-forgási energiaszintjeinek meghatározására. Reid, Janda és Halberstadt [52] számos van der Waals komplex [X-Cl_2 ($\text{X} = \text{He, Ne, Ar}$, befagyasztott Cl_2 esetén)] forgási szintjét határozták meg modell potenciált alkalmazva. Az FBR módszer alkalmazásának, a széles körű felhasználástól függetlenül van egy komoly korlátja: a potenciális energia operátor FBR mátrixának felírása. Ekkor ugyanis a következő kifejtést kell alkalmazni a felhasznált $P_i(\theta)$ Legendre polinom segítségével [18]:

$$V(R, r, \theta) = \sum_i V_i(R, r) P_i(\theta). \quad (28)$$

Ennek a problémának Johnson és Reinhardt [9] adta egy alternatív megoldását, amikor is a $P_i(\theta)$ Legendre polinom helyett a $J_j^{a,b}$ Jacobi polinomot alkalmazták.

II.4.2 A Hamilton-mátrix elemeinek meghatározása DVR-ben

A potenciális energia mátrix számításának problémájára jelent kiváló megoldást a klasszikus DVR bevezetése. Az FBR-ből a DVR-be egy unitér transzformációval juthatunk el, minek következtében a \mathbf{H}^{DVR} és a \mathbf{H}^{FBR} mátrixreprezentációk sajátértékei azonosak. Más szóval a DVR bázisfüggvények lineáris kombinációi az FBR bázisfüggvényeknek. Egy másik fontos tulajdonsága a DVR reprezentációnak, hogy a koordináta függvény (így beleértve a potenciális energiát is) diagonális. Más szóval a DVR egy olyan reprezentációként is felfogható, melyben a koordináta (potenciális energia) operátor diagonális.

A következőkben célunk a Hamilton-operátor (27) FBR alakjának áttranszformálása DVR-be. Először a \hat{T}_{rad} operátor DVR alakját írjuk fel. Ennek alakja más és más attól függően, hogy milyen bázist alkalmazunk a radiális rész leírására. Ortogonális polinomok alkalmazása esetén a második derivált operátor reprezentációja analitikusan is előállítható [39]. A hajlítási rész (22) mátrixreprezentációja FBR, ezért ezt át kell transzformálnunk DVR-be. Az ehhez szükséges \mathbf{T}_k^θ transzformáló mátrixot a \mathbf{Q}_k^θ koordináta mátrix diagonalizálásával kapjuk, ahol \mathbf{Q}_k^θ definíciója [53]

$$\left(\mathbf{Q}_k^\theta\right)_{\ell\ell'} = -\sqrt{\frac{(\ell+K)(\ell-K)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}}\delta_{\ell'\ell+1} - \sqrt{\frac{(\ell+K+1)(\ell-K+1)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}}\delta_{\ell'\ell-1}, \quad (31)$$

melynek sajátvektorait a \mathbf{T}_K^θ ($K=0/1, \dots, J$; $\ell = K, K+1, \dots, L+K-1$) mátrix tartalmazza oszlopvektorként. Ekkor a hajlítási rész DVR mátrixa

$$\mathbf{L}_K^{L \times L} = \left(\mathbf{T}_K^\theta\right)^T \tilde{\mathbf{L}} \mathbf{T}_K^\theta, \quad (32)$$

ahol $\left(\tilde{\mathbf{L}}\right)_{\ell\ell'} = \ell(\ell+1)\delta_{\ell\ell'}$ ($\ell = K, K+1, \dots, L+K-1$). A $\langle n'_1 | \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} | n_1 \rangle$ és $\langle n'_2 | \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} | n_2 \rangle$ FBR mátrixok reprezentációja DVR-ben diagonális:

$$\left(\mathbf{R}_j\right)_{n_j, n'_j} = \frac{1}{2\mu_j r_{n_j}^2} \delta_{n_j, n'_j}, \quad (33)$$

ahol az r_{n_j} definíciója Hermite-DVR-bázis alkalmazása esetén

$$r_{n_j} = \frac{q_{n_j}}{q_{N_j}} \frac{R_j^{\max} - R_j^{\min}}{2} + \frac{R_j^{\max} + R_j^{\min}}{2},$$

ahol q_{n_j} -k az alkalmazott kvadratúra pontok.

A \hat{T}_{szim} operátor mátrixának DVR alakját megkapjuk, ha a $\langle n_1 | \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} | n_1 \rangle$ integrál DVR alakját beszorozzuk $[J(J+1)-2K^2]$ -tel. A \hat{T}_{aszim} operátor DVR reprezentációjának levezetése hasonlít a (32) egyenlet levezetéséhez. Először felépítjük a \hat{T}_{aszim} FBR mátrixát [54]

$$\left(\mathbf{B}_K^{\pm \text{FBR}}\right)_{\ell\ell\mp 1} = -(1 + \delta_{K0} + \delta_{K'0})^{1/2} \Lambda_{JK}^{\pm} \Lambda_{\ell K}^{\pm}, \quad (34)$$

ahol $\Lambda_{\alpha K}^{\pm} = \sqrt{\alpha(\alpha+1) - K(K\pm 1)}$, ($\ell = K, K+1, \dots, L+K-1$ és $\alpha = \ell$ vagy J), majd az így kapott mátrixot transzformáljuk át DVR-be,

$$\mathbf{B}_K^{\pm} = \left(\mathbf{T}_{K\pm 1}^{\theta}\right)^T \mathbf{B}_K^{\pm \text{FBR}} \mathbf{T}_K^{\theta}, \quad (35)$$

ahol $\mathbf{T}_{K\pm 1}^{\theta}$ az adott K érték előtti, illetve utáni K értékhez tartozó transzformáló mátrix. A $\langle n_1 | \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} | n_1 \rangle$ tag DVR alakját a (33) kifejezés mutatja, míg a Λ_{JK}^{\pm} egyszerű szorzófaktor.

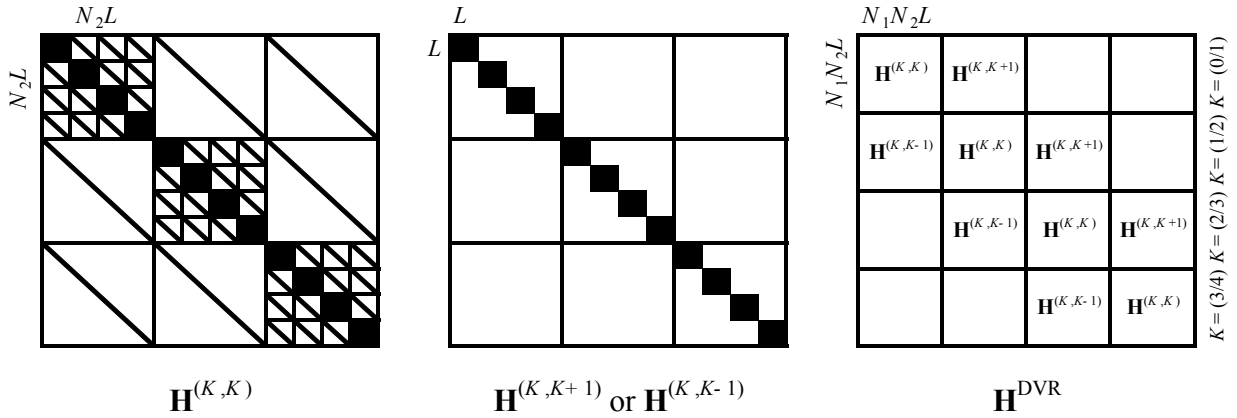
II.4.3 A rezgési-forgási Hamilton-mátrix

Mint azt az aszimmetrikus pörgettyű leírásából ismerjük [44], a forgási energiaszintek a $(2J+1)\times(2J+1)$ -szeres forgási Hamilton-mátrix diagonalizálásával nyerhetőek. A (15) egyenlettel definiált forgási függvény nagy előnye, hogy kihasználható a forgó mozgás szimmetriája, pontosabban paritása. A forgó mozgás felosztható páros és páratlan paritású részre. Annak függvényében, hogy melyik szimmetriájú forgást szeretnénk leírni, a K más értékeken fut végig. A páros paritású energiaszintek meghatározásánál K egytől fut J -ig, míg páratlan paritás esetén nullától J -ig. Ennek megfelelően adott J forgási kvantumszámhoz tartozó Hamilton-mátrix vagy $(J+1)\cdot N_1\cdot N_2\cdot L$ dimenziójú [ahol N_1 és N_2 a nyújtási mozgást leíró bázisok (pl. Hermite-DVR-bázis) száma és L a hajlító mozgást leíró bázisfüggvények (asszociált Legendre-DVR-bázis) száma] vagy $J\cdot N_1\cdot N_2\cdot L$ dimenziójú.

Miután direkt-szorzat bázist alkalmaztunk, a teljes forgási-rezgési Hamilton-mátrixot direktszorzatokkal állíthatjuk elő. Továbbá, minthogy négy bázisfüggvényt alkalmazunk [lásd. (17) egyenlet], így négy mátrix direkt szorzatából, illetve a diagonális potenciális mátrixból áll össze a teljes Hamilton-mátrix, melynek alakja:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}^{\text{DVR}} &= \mathbf{I}^{K_{\max} \times K_{\max}} \otimes \mathbf{K}^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{I}^{L \times L} + \mathbf{I}^{K_{\max} \times K_{\max}} \otimes \mathbf{I}^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{K}^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{I}^{L \times L} + \\
&+ \sum_{K=0,1}^J \left[\mathbf{E}_{K,K}^{K_{\max} \times K_{\max}} \otimes \tilde{\mathbf{R}}_1 \otimes \mathbf{I}^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{I}^{L \times L} + \mathbf{E}_{K,K}^{K_{\max} \times K_{\max}} \otimes \mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{L}_K^{L \times L} + \right. \\
&+ \mathbf{E}_{K,K}^{K_{\max} \times K_{\max}} \otimes \mathbf{I}^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{R}_2^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{L}_K^{L \times L} + \mathbf{E}_{K,K+1}^{K_{\max} \times K_{\max}} \otimes \mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{B}_K^+ + \\
&\left. + \mathbf{E}_{K,K-1}^{K_{\max} \times K_{\max}} \otimes \mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{B}_K^- \right] + \mathbf{V}, \quad (36)
\end{aligned}$$

ahol \mathbf{I} a megfelelő dimenziójú egységmátrixokat jelöli, az $\mathbf{E}_{K,K}^{K_{\max} \times K_{\max}}$, $\mathbf{E}_{K,K-1}^{K_{\max} \times K_{\max}}$ és $\mathbf{E}_{K,K+1}^{K_{\max} \times K_{\max}}$ olyan mátrixok, amelyeknek csak a (K,K) , $(K,K-1)$, $(K,K+1)$ eleme egyenlő eggyel és a többi nulla, $\tilde{\mathbf{R}}_1 = \mathbf{R}_1 \cdot (J(J+1-2K^2))$ és $K_{\max} = J$ páros esetben és $K_{\max} = J+1$ páratlan esetben. A Hamilton-mátrix felépítését az 5. ábra szemlélteti.



5. ábra A teljes forgási-rezgési Hamilton-mátrix, \mathbf{H}^{DVR} felépítése

$J = (3/4)$ (páratlan/páros paritás esetén) és $N_1 = 3$ valamint $N_2 = 4$ választás esetén

A 5. ábrán a $\mathbf{H}^{(K,K)}$ és $\mathbf{H}^{(K,K\pm 1)}$ blokkok a következőképpen definiálhatók:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}^{(K,K)} &= \mathbf{K}^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{I}^{L \times L} + \mathbf{I}^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{K}^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{I}^{L \times L} + \\
&+ \tilde{\mathbf{R}}_1 \otimes \mathbf{I}^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{I}^{L \times L} + \mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{L}_K^{L \times L} + \\
&+ \mathbf{I}^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{R}_2^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{L}_K^{L \times L} + \mathbf{V} \quad (37)
\end{aligned}$$

és

$$\mathbf{H}^{(K,K+1)} = \mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{B}_K^+, \quad (38)$$

$$\mathbf{H}^{(K,K-1)} = \mathbf{R}_1^{N_1 \times N_1} \otimes \mathbf{I}^{N_2 \times N_2} \otimes \mathbf{B}_K^-. \quad (39)$$

II.5 A potenciális energia operátor

A \hat{V} potenciális energia operátor alakjának meghatározása a pontos rezgési-forgási szinképek meghatározásával foglalkozó tudományterület egyik kényes és sokat tanulmányozott [55] része, ugyanis a kinetikus energia operátorával ellentétben a potenciális energia felület (*potential energy (hyper)surface*, PES) egzaktul nem adható meg. A pontos PES ismerete nélkül – minden egyéb erőfeszítés ellenére – nem kaphatunk (közel) egzakt energiaszinteket. Ugyanakkor amennyiben az adott anyagi rendszerre rendelkezésre álló PES egzakt (vagy legalábbis ahhoz igen közel áll), akkor az *ab initio* variációs magmozgás számítással nyert energia értékek is egzaktak (vagy legalábbis ahhoz közel állnak).

Kutatómunkám során a \hat{V} potenciális energia operátor alakjának meghatározásával nem foglalkoztam.

II.6 A Hamilton-mátrix sajátértékeinek meghatározása

Számos tudományos illetve műszaki terület létezik, beleértve a kvantumkémiaát is, ahol az elmélet egyik sarkalatos pontja nagyméretű, szimmetrikus mátrixok diagonalizálása, azaz sajátértékeinek, illetve sajátvektorainak meghatározása.

A háromatomos molekulák forgási-rezgési problémájának variációs alapú megoldásakor a Hamilton-mátrix mérete jelentősen megnőhet az egyre növekvő méretű bázisok használatakor (pl. egy általánosan használt bázis – $N_1 = N_2 = 15$, $L = 25$ és $J = 8$ – esetén a Hamilton-mátrix dimenziója 50625×50625 páratlan paritás esetén).

Ezért vált szükségessé egy olyan diagonalizáló algoritmus alkalmazása, amely (1) iteratív, azaz megfelelő közelítéssel élve konvergáltatjuk a közelítő sajátértékeket az eredeti sajátértékekhez, (2) megfelelően gyors, (3) minimalizálja a diagonalizálás memória igényét. Ezt a három feltételt kielégíti a Lánczos Kornél által 1950-ben bevezetett [56], és róla elnevezett Lánczos-algoritmus, amely az alábbi három-tagú rekurziós formula segítségével foglalható össze:

$$\beta_{i+1} \mathbf{v}_{i+1} = \mathbf{A} \mathbf{v}_i - \alpha_i \mathbf{v}_i - \beta_i \mathbf{v}_{i-1}, \quad (40)$$

ahol

$$\alpha_i = \mathbf{v}_i \mathbf{A} \mathbf{v}_i \text{ és } \beta_{i+1} = \mathbf{v}_{i+1} \mathbf{A} \mathbf{v}_i.$$

A Lánczos-algoritmus eredményeként egy tridiagonális mátrixot kapunk, α_i diagonális és β_i diagonális melletti elemekkel. Ezen tridiagonális mátrix sajátértékeivel közelítjük az eredeti \mathbf{A} mátrix sajátértékeit. Az eljárás nagy előnye, hogy akkor is kielégítően tudjuk közelíteni az

eredeti sajátértékeket, amennyiben a tridiagonális mátrix mérete eltörpül az eredeti mátrix méretéhez képest.

Fontos megjegyezni, hogy a forgási-rezgési Hamilton-mátrix – megfelelő bázison és reprezentációban – rendkívül ritka mátrixszá tehető. Az általunk alkalmazott algoritmus esetén a nem-nulla elemek száma a felhasznált bázisfüggvények számának ismeretében egyszerűen adható meg: $(2L + N_1 + N_2 - 2)NT$, ahol $NT = L \cdot N_1 \cdot N_2 \cdot (J + 1)$ páratlan paritás esetén és $NT = L \cdot N_1 \cdot N_2 \cdot J$ páros paritás mellett. Ezért célszerű megfelelő nem nulla elem tárolási technikát alkalmazni, illetve ritka mátrix-vektor szorzó algoritmust alkalmazni. Ezáltal mind a memória igény, mind a számításhoz szükséges gépidő jelentősen lecsökken, praktikussá téve amúgy elvégezhetetlenül nagy számításokat is.

II.7 A DOPI3R program felépítése

A DOPI3R programrendszer FORTRAN77 nyelven íródott, moduláris szerkezetű, és így könnyen bővíthető program, amely kiválóan alkalmas háromatomos molekulák teljes forgási-rezgési energiaszintjeinek meghatározására még kis számítási kapacitás esetén is. A program megírásához szükséges elméletet a III. fejezet részletezi.

A program futtatásához szükséges egy DOPI3R.inp nevű input fájl létrehozása, mely a program lefutásához szükséges paramétereket tartalmazza. Az input fájl felépítését a 6. ábra szemlélteti.

Az L , $N1$, $N2$ számok (azaz az alkalmazott bázisfüggvények számának) növelésével növelhetjük a \mathbf{H}_v Hamilton-mátrix méretét és ezáltal konvergáltathatjuk az NEIG számú forgási-rezgési energiaszintet.

A program első lépésként felépíti a kinetikus energia operátorok $\left\langle n'_j \left| \frac{1}{2\mu_j} \frac{\partial^2}{\partial R_j^2} \right| n_j \right\rangle$,

illetve a $\left\langle n'_j \left| \frac{1}{2\mu_j R_j^2} \right| n_j \right\rangle$ operátorok mátrixreprezentációját DVR-ben az NBASIS által megszabott bázison (például 1 = Hermite-DVR, 2 = Laguerre-DVR, és 3= Sinc-bázis). Ezután kezdődik a K kvantumszámot megtestesítő k és kv indexek futása $jmin$ -től $jmax$ -ig, ahol $jmax = J$, míg $jmin$ értéke függ a J , illetve $NPAR$ értékétől. A program a k és kv indexek segítségével dönti el, hogy a $\mathbf{H}^{(k,k)}$ ($k=kv$) vagy a $\mathbf{H}^{(k,k\pm 1)}$ ($k = kv \pm 1$) blokkot építi-e fel. A $J=0$ esetben $jmin=0$, azaz a program csak a $\mathbf{H}^{(0,0)}$ rezgési Hamilton-mátrixot építi fel és

diagonalizálja, megkapva ezzel a tisztán rezgési energiaszinteket. $J = 1$ esetben nincs alkalmunk szétválasztani a páros, illetve páratlan paritási energiaszinteket (gondoljuk meg, páratlan paritás esetében, amikor k felveheti a 0 és 1 értéket, nincs probléma, de páros paritás mellett k csak 1 értékű lehet és ezáltal nem értelmezhető a forgást leíró diagonálison kívüli blokkok). Ezért $J = 1$ esetben, a páros és páratlan paritású mozgások szétválasztása nélkül, k a $-1, 0, 1$ értékeket veszi fel és egyszerre kapjuk meg a teljes forgási-rezgési energiaszint készletet. Megjegyzendő, hogy természetesen ez az eljárás, miszerint $k = -J, \dots, J$, tetszőleges J értékre is kiterjeszhető, de a memória igény minimalizálás céljából célszerű a páros és páratlan paritású mozgásokat szétválasztani. $J > 1$ esetben a j_{min} értéke 0 vagy 1 NPAR értékének megfelelően.

$J > 0$ esetben a program felépíti a forgás leírásához szükséges $\tilde{\mathbf{R}}_j$, \mathbf{L}_K és \mathbf{B}_K^\pm mátrixokat az NROG paraméternek megfelelően r_1 -, vagy r_2 -rögzítésben.

Az előbb \mathbf{H} Hamilton-mátrixot említettem, ez nem teljesen helytálló, ugyanis a program, felhasználva a direkt szorzás szabályait, illetve a tömörített sor tárolási technikát, három vektort épít fel (egy nagy méretű mátrix helyett), amelyből az első vektor a nem nulla elemeket tartalmazza, míg a második és harmadik vektor a nem nulla elemek sor, illetve oszlop indexeit tartalmazza megfelelő formában.

A felépített három vektort felhasználva, az NEIG, MAXITER és HIBA (ahol HIBA a konvergencia pontosságát megszabó tényező) paraméterekkel egyetemben, a Lánczos-algoritmus meghatározza az adott J -hez tartozó forgási-rezgési energiaszinteket.

Eredményként az általunk meghatározott nevű output fájlt kapjuk, amely tartalmazza a NEIG számú, optimális bázisméret választása esetén konvergens forgási-rezgési energiaszinteket cm^{-1} egységben.

Legendre-DVR bázisok száma:
L=16
Az 1. radiális bázisfüggvények száma:
N1=11
A 2. radiális bázisfüggvények száma:
N2=11
Az alkalmazandó radiális bázisfüggvény:
NBAZIS=1
Az output fájl neve:
DOPI3R_H2O.out
A keresendő sajátértékek száma:
NEIG=5
A maximális Lánczos-iteráció száma:
MAXITER=50
Szükséges-e sajátvektor? (0=nem, 1=igen)
NSV=0
A forgási kvantumszám értéke:
J=3
A paritás értéke:
NPAR=0
Az alkalmazandó rögzítés: (1=r1, 2=r2)
NROG=1

6. ábra A DOPI3R.inp fájl felépítése

III. MARVEL: aktív kísérleti rezgési – forgási energiaszintek

III.1 Motiváció

A II. fejezetben leírt, valamint a hasonló elven alapuló, kvantumkémiai módszerek alkalmasak a molekulák rezgési-forgási energiaszintjeinek meghatározására egészen a disszociációs határig. Ugyanakkor a teljes színek előállítására rendkívül nagy számításigényű feladat. A legfontosabb feladat az a priori nem ismert potenciális energia felület előállítása. Ha a PES nem pontos, úgy eredményeink – mint arra a II.5 fejezetben utaltam – messze elmaradnak a spektroszkópiai alkalmazás által megkívánt pontosságtól. Többatomos és többelektronos molekulák esetén a nagy pontosságú PES előállításához a közelítő elektronszerkezet-számítási algoritmusok teljes tárházát kell alkalmaznunk: az elektronkorrelációt magas szinten figyelembe vevő módszereket (CCSD(T) [57, 58], CCSDTQ [59], illetve ICMRCI [60]) és nagy Gauss-típusú bázist (a Dunning-féle korreláció-konzisztens bázisok különösen alkalmasak erre a célra [61]), valamint számos „korrekciót” (például kvantumelektrodinamikai korrekció (QED) [62], ún. Davidson korrekció [63]) kell figyelembe vennünk akár több ezer pontban történő számításokkor [64]. Az így nyert pontokra függvényt kell illeszteni – pontosabban a felvett pontok között interpoláló függvényt kell találni –, ami szintén időigényes és összetett feladat. A közelítő függvénynek számos feltételnek kell eleget tennie: (1) az egyensúlyi geometria közelében az anharmonikus erőállandókat legalább közelítően vissza kell adnia; (2) tükröznie kell a molekula szimmetriáját; (3) megfelelően kell belesimulnia a disszociációs határokba; és (4) a több minimummal rendelkező PES esetén a megfelelő helyeken nyeregpontra kell adnia. Csak a megfelelő PES előállítása után jöhet a rezgési - forgási energiaszintek variációs alapú számítása.

Ennek a hatalmas munkának egyes részeit olyan kivételes fontosságú molekulára, mint a víz és izotopológjai, már elvégezték [64]. Ugyanakkor az energia felület javítása még napjainkban is tart, hiszen egyre nagyobb pontosságú PES segítségével lehetséges a különleges technikával az első disszociációs határ közelében mért színek értelmezése [65]. Úgy gondolom, hogy nem várható el, hogy minden egyes kis molekulára ezt a hosszadalmas – akár több évig is eltartó – munkát elvégezzék. Továbbá azt is el kell ismerni, hogy a kísérleti pontossággal vetekedő pontosságú *ab initio* számításokat még manapság sem lehet elvégezni, ami a színek asszignációja esetén problémát jelenthet.

Ezért is merült fel az igény egy olyan eljárás kifejlesztésére, amely ezt a hosszadalmas munkát kihagyva, „kísérleti” pontosságú energiaszinteket képes szolgáltatni. Az alapötlet, miszerint a kísérletileg mért mennyiségekből inverzió útján hasznos, alapvetően elméleti érdekességű értékeket lehet kinyerni, először a spektroszkópia területén jelent meg Flaud és munkatársainak köszönhetően [66], akik egy – egy mérés során meghatározott átmenetekből származtattak energiaszinteket. A termokémiában Ruscic és munkatársai [67, 68] dolgoztak ki egy hasonló eljárást a képződési entalpiák (és a hozzájuk tartozó bizonytalanságok) meghatározására. Mind a spektroszkópiában, mind a termokémiában a kísérleti és elméleti eredmények között lineáris kapcsolat van, így az inverzió egy viszonylag egyszerű algoritmus segítségével elvégezhető. A reakciókinetika területén – ahol a modell paraméterei és a modell eredményei között nem-lineáris a kapcsolat – Frenklach és munkatársai [69, 70] tettek javaslatot egy hasonló elven működő paraméter optimalizációs eljárásra, de ennek elterjedésére eddig nem került sor.

A spektroszkópiai inverzió alapját – az ún. X-mátrix módszert – tehát már 1976-ban leírták [66], ám akkor a számítástechnika még nem állt készen nagyszámú átmenetet tartalmazó adatbázisok kezelésére. Az azóta eltelt időben történt próbálkozás [71] az X-mátrix módszer implementálására, de ez a módszer sem terjedt el. Ennek egyik oka az X-mátrix módszer természetéből adódik, ugyanis minél nagyobb a feldolgozandó adatbázis, annál speciálisabb numerikus algoritmusra van szükség. Azaz ezen a területen is érvényesül a kvantumkémia több területén is fennálló állítás, miszerint az, hogy egy algoritmus jó kis rendszerekre, még nem feltétlenül jelenti azt, hogy ez az algoritmus alkalmazható nagy(obb) rendszerekre. Márpedig a valódi cél olyan nagyméretű adatbázisok feldolgozása, melyek tartalmazzák például a H_2^{16}O összes kísérletileg mért átmenetét (ennek száma megközelítőleg 250.000). A kihívás nagyságát hűen tükrözi a következő 2001-ből származó idézet Tennysontól [72]:

„The most rigorous method of obtaining experimental energy levels from transition data is to use the method of overdetermined linear equations as described by Flaud et al (1976). This method may well not be practicable for the large dataset considered here; however since the method requires all the transition data, plus errors, as input, and since much of the transition data recorded in earlier studies was not available to us, an alternative approach was in any case necessary.”

Azaz még néhány éve is úgy tűnt, hogy az X-mátrix módszer nem alkalmazható olyan nagy adatbázisra, mint amilyen például a H_2^{16}O adatbázisa és alternatív utat kell keresni a kísérleti energiaszintek meghatározására. A doktori munkám keretében kifejlesztett MARVEL algoritmus [73] segítségével a H_2^{16}O adatbázisának feldolgozása többé nem jelent problémát.

A következő fejezetben a MARVEL algoritmust szeretném bemutatni, mely lehetővé teszi több tíz-, illetve százezres átmenetet tartalmazó adatbázisok egyszerű feldolgozását. De mindezek előtt a spektroszkópiai adatbázisok, adattárházak létének fontosságára szeretnék rámutatni.

III.2 Spektroszkópiai adattárházak

Minden olyan tudományterületen, ahol nagy tömegű információ gyűlik fel az idők során, felmerül az igény, hogy ezeket az információkat csoportokba, ún. adatbázisokba, adattárházakba rendezzük. Az adattárház nem más, mint egy egységesített, megtisztított és a felhasználási szempontok alapján rendezett adatbázisrendszer. A spektroszkópia területén az adattárházaknak meghatározó jelentőségük van. Egyrészt egységes formátumban tárolják a kísérletileg megmért átmeneteket. Ez a fajta egységesítés és összerendezés nagyban megkönnyíti a keresés és a felhasználás folyamatát. Azaz ha valaki kíváncsi egy adott molekula adott frekvenciatartományban mért átmeneteire (például a földi üvegházhatás tudományos igényű megértése kapcsán), akkor a spektroszkópiai adattárházból előveszi az adott molekula adatait, rákeres a frekvenciatartományra és már meg is találta a szükséges átmeneteket. Másrészt az adatbázisok összeállításánál validálást is kell(ene) végezni. Azaz az adatbázisba csak olyan információ kerülhet be, ami összhangban van a már bent lévő, eltárolt adatokkal. Ez az a folyamat, amit a legtöbb adatbázis összeállításánál nem, vagy csak nem megfelelően végeznek el. Ez súlyos hiányosság, mert így a felhasználó, megbízván az adatbázisban, nem megfelelő információhoz jut illetve alkalmaz. Összefoglalva, egy adattárház létrehozásához (1) sztenderdizálni kell a benne lévő adatok formátumát, beleértve olyan eszköz biztosítását, hogy az adattárház a legfontosabb, a felhasználók számára szükséges adatok kiválogatását is lehetővé tegye; (2) egy olyan validálásra szolgáló eszközt kell biztosítani, aminek segítségével az adatbázis önkonzisztenciája ellenőrizhető.

A spektroszkópia területén számos példát találunk az adattárházakra (például HITRAN [74], GEISA [75], GPL [76]), melyek közül a legelterjedtebben használt a HITRAN [74]. A

HITRAN adattárház tartalmazza a legelterjedtebben használt víz adatbázisokat. Elterjedtsége ellenére sajnos ez az adattárház sem problémamentes:

1. A HITRAN egyik fő felhasználási területe a földi légkör modellezése, így az adattárház nem tartalmazza az alacsony hőmérsékleten kis intenzitással rendelkező átmeneteket. Ez természetesen jelentős adatvesztést jelent magasabb hőmérsékletű alkalmazási igény esetén.
2. Az adattárházban összekeveredtek a tisztán kísérletileg mért, illetve az elméletből származó átmenetek. Ennek hátránya, hogy az elméleti alapokon nyugvó átmenetek pontossága – főleg a nagyobb energiájú régiókban – elmarad a kísérleti eredményektől, így az adatbázis nem önkonzisztens.
3. A HITRAN adatbázis elveti a duplikációkat, azaz ha ugyanarra az átmenetre több mérés is született, akkor ezeket egyedileg nem tüntetik fel az adatbázisban, hanem csak ezen átmenetek súlyozott átlaga szerepel.
4. A HITRAN adatbázis tartalmaz ún. személyes közlés útján szerzett, így mások által hozzáférhetetlen adatokat, melyek nem mentek át a tudományos szakirodalom szokásos szűrőjén, így ezek pontossága, illetve felhasználhatósága megkérdőjelezhető.
5. Az egyes átmenetek megfeleltetése az egyes referenciákhoz gyakran nem egyértelmű.
6. A HITRAN adattárház talán legnagyobb hiányossága, hogy az adatbázisba bekerülő adatokat a valódi értelemben nem validálják. Az adattárház gondozói általános elvként azt követik, hogy ha bizonyos tartományokra új adatokat mérnek, akkor a régiókat az újakkal helyesítik. Ez persze számos probléma forrásául szolgál a fejlesztés és a felhasználás során.

Részben ezen hiányosságok pótlása miatt a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) spektroszkópiai munkacsoportja (TG, Task Group), melynek témavezetőm is tagja, 2005. márciusában azt a célt tűzte ki maga elé, hogy egy komplett, minden eddigénél teljesebb és jobb kísérleti és *ab initio* alapokon nyugvó adattárházat hoz létre a víz molekula összes izotopológjára [4]. Ezen feladat végrehajtására ideális a MARVEL program. Az adatbázis létrehozásának feladatát három részre osztotta fel a IUPAC TG: (1) első körben a víz egyszeresen szubsztituált izotopológjainak (H_2^{17}O , H_2^{18}O és HD^{16}O) mért átmeneteinek validálása és a kísérleti átmenetekből nyerhető energiaszintjeinek meghatározása; (2) második lépésként – külön témakörként – a H_2^{16}O izotopológ mérési

eredményeinek feldolgozása; és végül (3) utoljára maradnak a többszörösen szubsztituált izotopológok ($D_2^{16}O$, $D_2^{17}O$, $D_2^{18}O$, $HD^{17}O$, és $HD^{18}O$) átmeneteinek és energiaszintjeinek validálása és adatbázisba rendezése.

Mindezek elvégzéséhez szükség van egy olyan programrendszerre, mely elősegíti a adattárházban foglalt átmenetek formai ellenőrzését, és megbízható validálást biztosít. Ezt testesíti meg a MARVEL eljárás.

III.3 A MARVEL eljárás

A MARVEL eljárás, ahogy az a 7. ábrán látható, három fő részre osztható fel: (1) az adatok menedzselése; (2) a MARVEL eljárás; és végül (3) az eredmények feldolgozása.

Első lépésként a MARVEL inputjaként szolgáló adatbázist kell előállítanunk. Ehhez össze kell gyűjteni az összes, az irodalomban szereplő, kísérletileg megmért átmenetet és egy előre meghatározott, ún. MARVEL formátumra kell hozni őket (III.3.4 fejezet). Minden esetben törekednünk kell arra, hogy lehetőleg már digitalizált adatokkal dolgozzunk, mert a kézzel történő adatbevitel jelentős hibaforrás. Ám még a gondosan elkészített adatbázis is tartalmazhat hibákat, elírásokat, melyeket ellenőrizni, és javítani kell, mielőtt a MARVEL számítást végrehajtjuk. A teszthez felhasználható az általam írt ún. MARVEL_Test program (III.3.6 fejezet), amelynek segítségével számos hibaforrást tudunk ellenőrizni. A tesztelést és az adatbázis építését célszerű ciklikusan végezni, mert így elkerülhető a nagy mennyiségű hibás adathalmaz emberpróbáló javítása. Amennyiben a véglegesnek szánt adatbázis hibátlan, akkor ez lesz a MARVEL eljárás inputja.

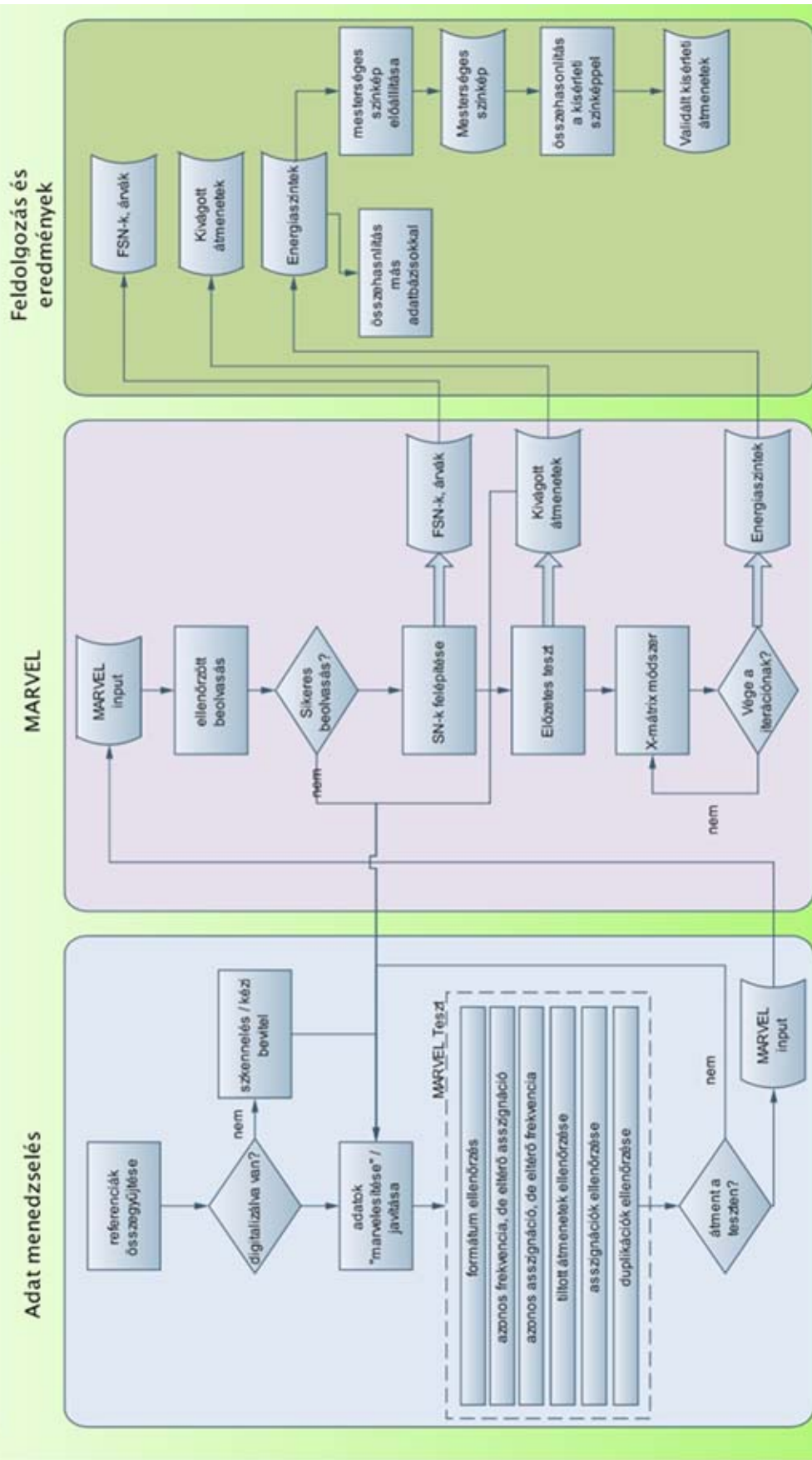
A MARVEL eljárás tulajdonképpen egy olyan összetett algoritmus számítógépes realizációja (III.3.1 és III.3.2 fejezetek), melynek segítségével képesek vagyunk az adatbázisban összegyűjtött kísérleti átmenetektől ún. aktív, kísérleti energiaszinteket meghatározni. Aktívnek hívjuk a meghatározást, mert az energiaszintek száma, illetve értéke az adatbázisban lévő átmenetektől függ, és amennyiben újabb és újabb átmenetek kerülnek az adatbázisba, akkor újabb és újabb, egyre megbízhatóbb energiaszinteket tudunk meghatározni. Kísérletinek nevezzük a számított energiaszinteket, mert azok a kísérletileg mért átmenetektől származnak és így az energiaszintek pontossága megőröklí – legkisebb négyzetes értelemben – a kísérleti átmenetek frekvenciájának pontosságát.

Az eljárás elején ellenőrizzük az input fájl formátumát sorról sorra. Amennyiben hibás formátumú sor került az adatbázisba, hibaüzenettel áll le az algoritmus. Sikeres beolvasás

után az ún. spektroszkópai fákat építjük fel (III.3.5 fejezet). A faépítő algoritmus eredménye egyrészt az ún. fő spektroszkópai hálózatok, másrészt az ún. lebegő spektroszkópai hálózatok és az árvák meghatározása. A fő spektroszkópai hálózatokat felhasználva először egy ún. előzetes tesztet hajtunk végre. Ez azt jelenti, hogy meghatározzunk az energiaszinteket, majd megpróbáljuk reprodukálni az adatbázisban lévő átmeneteket. Amennyiben ez a reprodukció nem sikerül egy előre meghatározott bizonytalanságon belül, úgy az adott átmenetet kihagyjuk a későbbi számításokból. Az így kivágott átmeneteket egy erre a célra létrehozott adatbázisban tároljuk el. A megmaradt átmeneteket használjuk fel arra, hogy egy iteratív algoritmus segítségével előállítsuk azokat az energiaszinteket, amelyekkel a lehető legjobban tudjuk reprodukálni a kísérletileg mért színeképet.

Az utolsó lépésben az adatbázisok kiértékelése történik. Egyrészt meg kell vizsgálni a kivágott átmeneteket, hogy azok miért vágódtak ki. Ha szükséges, akkor korrigálnunk kell azokat és az egész eljárást előlről kell kezdenünk. Másrészt az energiaszinteket, illetve a kvantummechanika kiválasztási szabályait felhasználva előállítunk egy mesterséges színeképet, melynek segítségével validálhatjuk az adatbázisunkban tárolt átmeneteket, illetve jóslásokat tehetünk a még meg nem mért átmenetek frekvenciáira, vagy a már megmért, de még nem asszignált átmenetek címkéire.

A MARVEL ELJÁRÁS



7. ábra A MARVEL eljárás

III.3.1 A MARVEL inverzió

A MARVEL eljárás bemenő adatait a kísérletileg megmért N_t számú átmenet, azok bizonytalansága, valamint asszignációja alkotja. Mindegyik sornak (átmenetnek) rendelkeznie kell legalább az alábbi paraméterekkel:

- 1) a mért frekvencia, σ_i , ($i = 1, \dots, N_t$) (cm^{-1} vagy MHz egységben);
- 2) a mért frekvenciához tartozó bizonytalanság, δ_i , ($i = 1, \dots, N_t$) (explicit vagy implicit alakban);
- 3) az adott átmenethez tartozó alsó és felső energiaszint asszignációja;

A MARVEL eljárás alapjául a kísérletileg mért átmenet és az energiaszintek között felírható egyszerű, lineáris viszony szolgál:

$$\sigma_i = E_{\text{felső}(i)} - E_{\text{alsó}(i)}. \quad (41)$$

Ezt az egyenletet felhasználva a következő túlhatározott, lineáris egyenletrendszer írható fel:

$$\mathbf{aX} = \mathbf{Y}, \quad (42)$$

ahol az N_t méretű \mathbf{Y} vektor tartalmazza az N_t számú mért frekvenciát, míg az $N_\ell - 1$ dimenziójú \mathbf{X} vektor tartalmazza majd eredményként az E_j energiaszinteket. Az $N_t \times (N_\ell - 1)$ méretű \mathbf{a} mátrix elemeit az alábbi összefüggés segítségével írhatjuk fel:

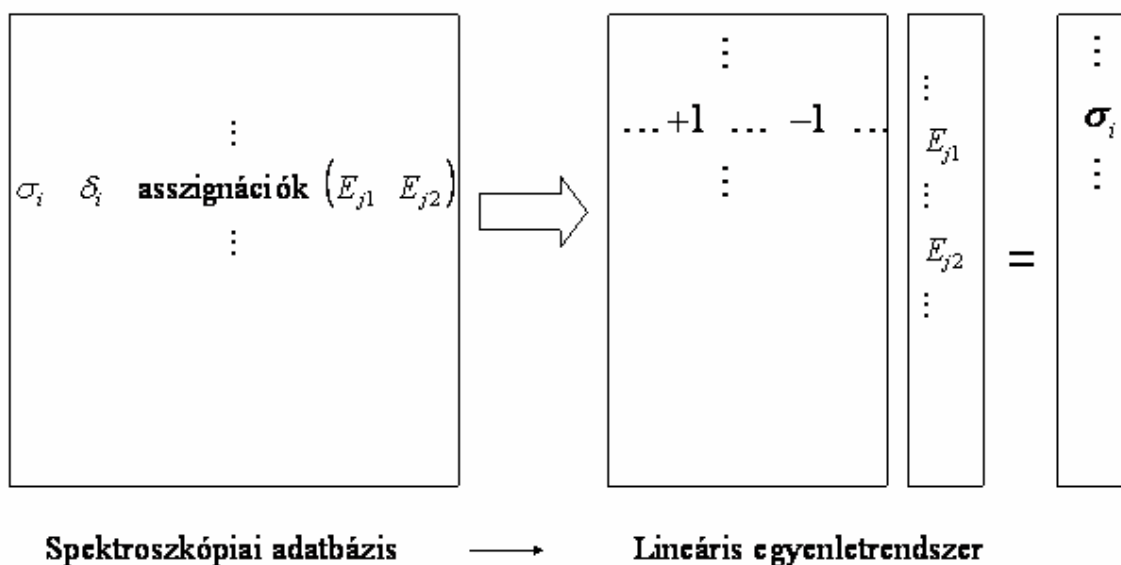
$$a_{ij} = \begin{cases} -1, & \text{ha } E_j \text{ az alsó energiaszintje az } i \text{- edik átmenetnek} \\ +1, & \text{ha } E_j \text{ a felső energiaszintje az } i \text{- edik átmenetnek} \\ 0, & \text{egyébként} \end{cases} \quad (43)$$

A (42) egyenlet súlyozott legkisebb négyzetes megoldásához jutunk, ha megoldjuk az alábbi, már nem túlhatározott egyenletrendszert,

$$\mathbf{AX} = \mathbf{B}, \quad (44)$$

ahol $\mathbf{A} = \mathbf{a}^T \mathbf{g} \mathbf{a}$, $\mathbf{B} = \mathbf{a}^T \mathbf{g} \mathbf{Y}$, és $g_i = 1/\delta_i^2$.

A (42) egyenletet a 8. ábra szemlélteti:



**8. ábra A MARVEL eljárás képszerű megjelenítése
a kísérleti bizonytalanságok elhanyagolása mellett**

Az eredményként kapott energiaszinteket felhasználva kiszámítható a mért és a számított átmenetek különbsége, Δ_i ,

$$\Delta_i = \sigma_i - (E_{j_1(i)} - E_{j_2(i)}). \quad (45)$$

Ezt a mennyiséget használhatjuk fel arra, hogy az egyes átmeneteket ellenőrizzük. Amennyiben Δ_i értéke sokkal nagyobb, mint az i -edik átmenet δ_i bizonytalansága, ez arra enged következtetni, hogy probléma van az adott átmenettel: vagy félreasszignálták, vagy rosszul adták meg a vonal helyzetét, vagy csak túl optimistán adták meg a kísérleti bizonytalanságot. A MARVEL módszer nemcsak az energiaszintek értékeinek, hanem azok bizonytalanságának kiszámítására is alkalmas. Az energiaszintek bizonytalanságát a **A** mátrix inverzének segítségével számolhatjuk ki [67]:

$$\varepsilon_j = t \sqrt{A_{jj}^{-1}}. \quad (46)$$

A $t = 2$ választása esetén kapjuk a 95 %-os konfidencia intervallumhoz tartozó bizonytalanságot.

A (44) egyenlet megoldása, illetve a (46) egyenletben szereplő inverz mátrix kiszámolása nagy kihívást jelent, hiszen az **A** mátrix dimenziója többnyire a $10^4 - 10^5$ nagyságrendbe esik. Ráadásul – a később tárgyaltak szerint – a (44) egyenletet egy iteratív eljárás keretében egymásután sokszor meg kell oldanunk. Ehhez egy olyan hatékony

algoritmust kellett találnunk, amely egyrészt megfelelően gyors, másrészt pedig kis memóriaigénnyel dolgozik. Számos próbálkozás után a Cholesky felbontás [77], illetve annak specializált változata tűnt a legalkalmasabb választásnak. A Cholesky felbontás nagy előnye, hogy elég csak a felső (vagy az alsó) háromszög mátrixot eltárolnunk illetve a visszahelyettesítési módszerrel az inverz mátrix egzaktul kiszámítható. További memória csökkenést és sebesség növekedést tudunk elérni azzal, hogy az \mathbf{A} mátrixnak csupán a nem-nulla elemeit tároljuk el és használjuk fel a (44) egyenlet megoldásához és az inverz mátrix meghatározásához.

A most tárgyalt módszer kitűnően alkalmas a kísérleti rezgési – forgási energiaszintek meghatározására, ám a MARVEL ennél többre is képes. Képes a kísérleti átmenetek bizonytalanságának megváltoztatásával javítani és validálni az energiaszinteket, illetve a mért átmenetek értékét.

III.3.2 A kísérleti bizonytalanságok javítása

A kísérletileg mért átmenetek validálását a következőképpen végezzük: (1) a MARVEL módszer segítségével meghatározzuk az energiaszinteket, majd (2) ezen energiaszintek felhasználásával újra kiszámoljuk a adott átmenetek „elméleti” értékét, és végül (3) megvizsgáljuk, hogy a kísérleti és az „elméleti” érték összhangban van-e. Akkor fogadjuk el az átmenet kísérleti értékét, ha a mért és az „elméleti” átmenet különbsége nem haladja meg a kísérleti bizonytalanságot. Figyelembe kell tudnunk venni azt a gyakori esetet, amikor is a kísérleti bizonytalanság túlzottan optimista, azaz a spektroszkópikusok jóval kisebb bizonytalanságot adtak meg, mint ami a mérés valódi bizonytalansága. Ezért egy olyan módszert kell alkalmaznunk a bizonytalanságok javítására, mely egyrészt figyelembe veszi a kezdeti bizonytalanság értékét (hiszen más nagyságrendbe esnek a mikrohullámú technikával mért átmenetek és más tartományba a Fourier transzformációs módszerek segítségével mért átmenetek bizonytalanságai), másrészt pedig elvárható a módszertől, hogy a bizonytalanság növelése tükrözze a kísérleti átmenet reprodukálásának mértékét. Azaz, ha majdnem tökéletesen tudjuk reprodukálni a kísérleti értéket, akkor csak kis mértékben növekedjen a bizonytalanság, míg abban az esetben, ha jelentős eltérés van a kísérleti és a MARVEL érték között, akkor nagymértékben emelkedjen az átmenet bizonytalansága.

A MARVEL eljárás fejlesztése során számos próbálkozást tettünk a kísérleti bizonytalanságok javítására, míg végül az ún. robusztus újrasúlyozási (robust reweighting) technikát [78, 79] találtuk a legalkalmasabbnak. A technika alapja, hogy figyelembe veszi,

mennyire tudjuk reprodukálni a kísérletileg mért frekvenciát. Minél nagyobb az eltérés a kísérleti és az „elméleti” érték között, annál jobban növeljük az átmenet bizonytalanságát. A következő egyszerű javítási formulát,

$$\tilde{g}_i = \frac{1}{\delta_i^2 + \alpha \Delta_i^2}, \quad (47)$$

alkalmazva, a MARVEL eljárás során a kísérleti bizonytalanságokat mindaddig növeljük, amíg a

$$\sum_i \frac{\tilde{g}_i \Delta_i^2}{N_t - N_\ell} \quad (48)$$

mennyiség fel nem vesz egy 1.0-hoz tetszőlegesen közeli értéket. A (47) egyenletben $\alpha \leq 1/3$ [79]. Az α értékét változtatva (pl. $\alpha = 0.1$) a javítás finomsága (és így az iteratív lépések száma) szabályozható. A robosztus újrasúlyozási módszer hátránya, hogy a kísérleti bizonytalanságok csökkentésére nincs mód. Erre akkor van szükség, ha az átmenet megadott bizonytalansága túlságosan pesszimista, azaz amikor a valóságos bizonytalanságnál nagyobb értéket adnak meg. Ezért általános szabályként megfogalmazható, hogy a nem jól ismert vagy hiányzó átmeneti bizonytalanságot inkább kisebbnek válasszuk, ugyanis ha túl kicsi, a MARVEL eljárás azt majd hatásosan megnöveli.

III.3.3 Érzékenység analízis

Néha hasznos lehet az az információ, hogy egy adott energiaszintet, illetve annak bizonytalanságát, mely átmenetek határozzák meg. Ezt az információt az ún. érzékenységi mátrixból nyerhetjük ki, melynek definíciója [67]:

$$S_{ji} = \frac{\partial E_j}{\partial T_i} = \sum_k^{N_i-1} \frac{A_{jk}^{-1} a_{ik}}{\delta_i^2}. \quad (49)$$

Az \mathbf{S} mátrix elemeinek abszolút értéke 0 és 1 között változhat. Minél nagyobb S_{ij} elem abszolút értéke, annál nagyobb hatása van a i -edik átmenetnek a j -edik energiaszint értékének meghatározásában.

Tapasztalatunk szerint a spektroszkópia területén az érzékenységi analízis alkalmazása nem szolgáltat túl hasznos információt, mert azon túl, hogy hatalmas mennyiségű adatot kell feldolgoznunk – egy energiaszint értékét akár több száz átmenet is befolyásolhatja –, visszkapjuk azt a trivialitást, miszerint egy energiaszintet azok az átmenetek határozzák meg a legjobban, amelyekben az részt vesz. Ezután jönnek a szomszédos átmenetek (azok,

amelyek a szomszédos energiaszintből indulnak ki), majd a harmadlagos szomszédok és így tovább.

III.3.4 A kísérleti átmenetek adatbázisa

A MARVEL eljárás első lépéseként egy olyan adatbázist kell összeállítanunk, amely tartalmazza a vizsgált molekula adott izotopológiájának összes (vagy csak a vizsgálni kívánt számú) átmenetét. Ez sokszor igen nagy munkát jelent. Bár manapság a cikkekhez csatolt függelékek (Supplementary Materials) nagy segítséget jelentenek, a régi cikkekben szereplő átmeneteket sajnos vagy kézzel kell bevinni az adatbázisba, vagy szkener és karakterfelismerő szoftver segítségével. Az így elkészített adatbázisnak a következő információt kell tartalmaznia az egyes átmenetekről a megadott sorrendben:

σ_i	δ_i	RC _{felső}	FC _{felső}	RC _{alsó}	FC _{alsó}	Referencia index	emlékeztető
------------	------------	---------------------	---------------------	--------------------	--------------------	------------------	-------------

Az első érték a mért átmenet frekvenciája cm^{-1} vagy MHz egységben. A δ_i érték az átmenet bizonytalansága, amelyet megadhatunk explicit módon (pl. 0,00001 cm^{-1}) vagy implicit módon, amikor is a bizonytalanságot 10^{-6} cm^{-1} egységben adjuk meg (pl. 10 ugyanúgy 0,00001 cm^{-1} -t jelent). Ezt követi a felső energiaszint címkéinek megadása. Először a rezgési címkét kell felírunk, majd ezután a forgási címkéket. Ugyanílyen módon felírjuk az alsó energiaszint asszignációját is. A MARVEL programban nincs kikötés a címkék formátumára, azaz bármilyen jelölésrendszert alkalmazhatunk (számok, betűk), de fontos, hogy az energiaszintek egyedi jelöléssel legyenek ellátva. Természetesen ajánlatos a kvantummechanikából (vagy az *ab initio* számításokból) ismert asszignációk használata, mert így a MARVEL energiaszintek felhasználása, illetve az elméleti eredményekkel való összehasonlítása jóval egyszerűbbé válik. Célszerű például az általunk részletesen vizsgált víz molekula rezgési energiaszintjeinek jelölésére a normál koordinátákat (azaz az $n_1 n_2 n_3$ számokat, ahol n_1 , n_2 és n_3 rendre a szimmetrikus nyújtási, hajlítási és antiszimmetrikus nyújtási kvantumszámokat jelöli) használni, a forgási energiaszinteket pedig az aszimmetrikus pörgettyű elméletéből ismert $J K_a K_c$ számokkal jelölni. Így egy háromatomos molekula adott elektronállapota esetén minden egyes energiaszintet hat szám azonosít. Hangsúlyozni kell, hogy a MARVEL program molekula független, azaz nincsen megszabva, hogy csak 6 számmal lehet azonosítani az egyes energiaszinteket. Nemlineáris négy-, illetve ötatomos molekulák esetén természetesen 6, illetve 9 rezgési címkét kell alkalmaznunk. Lehetőségünk

van továbbá a különböző elektronállapothoz tartozó rezgési-forgási energiaszintek meghatározására a MARVEL segítségével, ekkor egy újabb paraméter (címke) bevezetése szükséges a különböző elektronállapotok megkülönböztetésére.

Az asszignációk után következik annak a referenciának a megadása, amelyből az átmenetet vettük. Saját jelölés-rendszert dolgoztunk ki a referenciák követésére, ez a referencia index. A referencia index első két karaktere a cikk megjelenési évszámának utolsó két karaktere. Ha a cikknek csak egyetlen szerzője van és neve kevesebb, mint 8 karakterből áll, akkor az egész nevet kiírjuk, amennyiben hosszabb, akkor csak a név első 8 karakterét írjuk az évszám után. Ha a cikknek több szerzője van, akkor az egyes szerzők vezetéknevének első két karakterét írjuk fel egymás után „Camel”-stílusban („Camel”-stílus: programozásban használatos a változók jelölésére, lényege, hogy minden új szót nagybetűvel kezdünk, pl. KockaTérfogata). Ha a cikknek több mint 4 szerzője van, akkor csak az első 4 szerző kezdőbetűit tüntetjük fel. Ha ez a referencia index még nem lenne egyértelmű (például mert a szerző(k)nek egy évben több cikke is megjelent), akkor a referencia index végére 'a' illetve 'b', stb. betűt írunk az egyértelmű megkülönböztethetőség érdekében. Ezután a rövidítés után ponttal elválasztva megadjuk az adott átmenet sorszámát. A referencia index rendkívül hatékony eszköznek bizonyult az átmenetek keresésére. Használatára akkor van szükség, ha kiderül, hogy bizonyos átmenetekkel probléma van, így azokat módosítani kell az adatbázisban. Egy adott sort megkeresni egy több tízezer sort tartalmazó fájlban igen nehézkes lenne a referencia index használata nélkül. A referencia index után kommentárokat is írhatunk, ami a legtöbb esetben valami emlékeztetőt tartalmaz. Az input fájl szerkezetére a 9. ábra mutat be egy példát a H₂¹⁷O adatbázisból.

1338.3060	5000	0 1 0	7	3	4	0 0 0	8	4	5	71WiRaJo.1
1352.6590	5000	0 1 0	6	3	3	0 0 0	7	4	4	71WiRaJo.2
3942.4070	5000	0 0 1	9	2	7	0 0 0	8	2	6	69FrNaJo.1
3940.1690	5000	0 0 1	10	1	9	0 0 0	9	1	8	69FrNaJo.2
3939.5000	5000	0 0 1	11	1	11	0 0 0	10	1	10	69FrNaJo.3
100.3560	1000	0 0 0	5	0	5	0 0 0	4	1	4	78KaKaKy.1
132.2080	1000	0 0 0	3	2	1	0 0 0	2	1	2	78KaKaKy.2
138.6980	1000	0 0 0	7	0	7	0 0 0	6	1	6	78KaKaKy.3

9. ábra A MARVEL input fájl szerkezete

III.3.5 Spektroszkópiai hálózatok

A kvantummechanikából ismert kiválasztási szabályoknak megfelelően csak bizonyos energiaszintek közötti átmenetek mérhetőek meg. Például a víz molekula szimmetrikusan szubsztituált izotopológjainak színeképe két fő ún. spektroszkópiai hálózatra (SN, spectroscopic network) bontható fel [80]: ún. orto ágra illetve para ágra. E két ágat összekötő átmenetet vagy átmeneteket eddig még nem sikerült megmérni [80]. Azok az energiaszintek, amelyre a $(K_a + K_c + n_3)$ szám páros, a para (vagy az általunk használt rövidítéssel élve az SN1) ághoz tartoznak, míg ha ez a szám páratlan, akkor az energiaszint az orto (vagy SN2) ágba sorolódik.

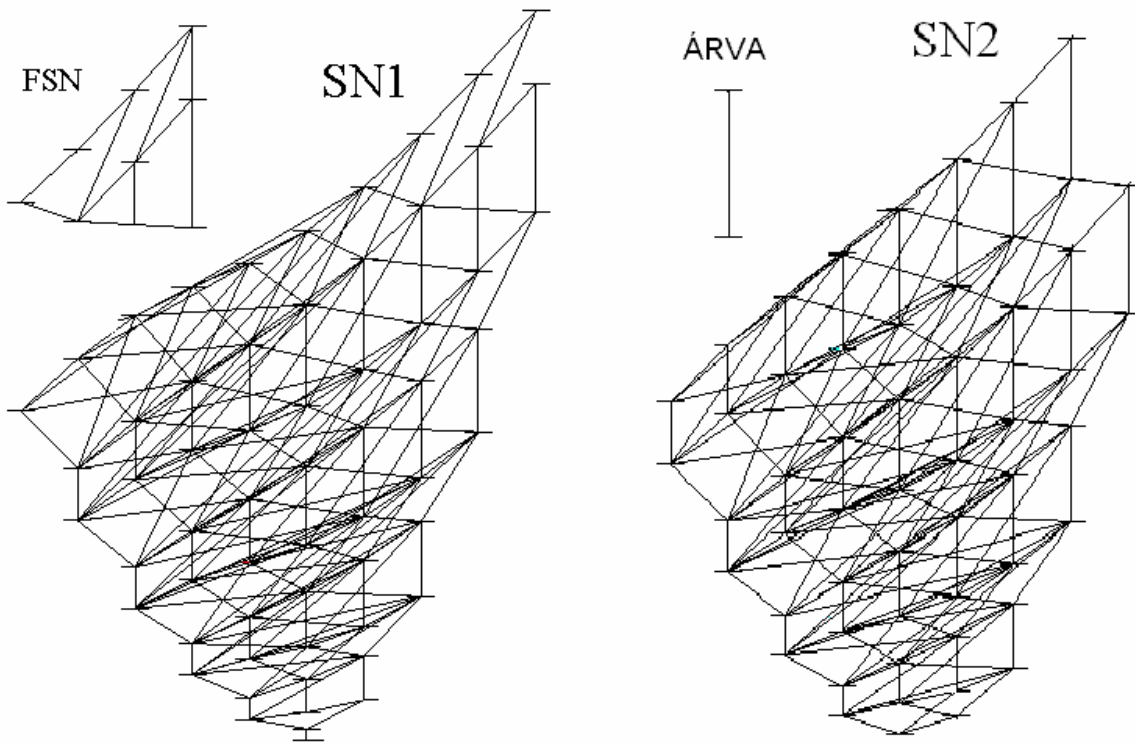
A MARVEL eljárás második lépéseként az input adatbázisban található átmeneteket (illetve a hozzájuk tartozó energiaszinteket) be kell sorolnunk a megfelelő spektroszkópiai hálózatba. Egyszerű esetben – ami a legritkább esetben valósul meg – elég lenne csak a $(K_a + K_c + n_3)$ számokat ellenőrizni és máris el tudjuk dönteni, hogy az adott átmenet SN1-hez vagy SN2-höz tartozik. Sajnos a legtöbb adatbázis tartalmaz még ún. lebegő spektroszkópiai hálózatokat (floating spectroscopic network, FSN), illetve ún. árvákat is. Árváknak nevezzük az olyan átmeneteket, melyek energiaszintjei pontosan egy átmenetben vesznek részt, azaz az átmenet energiaszintjei nem vesznek részt más átmenetben. Lebegő hálózatnak nevezzük az olyan átmenetek csoportját, amelyeket nem lehet összekötni egyik fő spektroszkópiai hálózattal sem. Azért van nagy jelentősége az energiaszintek besorolásának, mert a MARVEL segítségével csak úgy tudjuk meghatározni az energiaszintek valóságos értékét, ha ismerjük az adott hálózat legalsó energiaszintjének az értékét. Definíciószerűen az SN1 hálózat legalsó energiaszintjének értéke $0,000000 \text{ cm}^{-1}$ és bizonytalanságát is nullának vesszük. A problémát az SN2 hálózat alsó energiaszintjének meghatározása okozza, ugyanis az SN1-ből értelemszerűen nem vezet átmenet az SN2-be, így az SN1 hálózat energiaszintjeinek ismeretéből semmiféle következtetést nem vonhatunk le az SN2 energiaszintekre. Ezért az SN2 hálózat legalsó energiaszintjének értékét csakis elméleti és/vagy empirikus megfontolások felhasználásával határozhatjuk meg. Ezt a számot mágikus számnak nevezzük. Konkrét példát mutatva, a H_2^{17}O molekula SN1 hálózatának legalsó energiaszintjét – $(n_1 n_2 n_3 J K_a K_c)$ jelölésben) a $0 0 0 0 0 0$ értékét – $0,000000 \text{ cm}^{-1}$ vesszük, míg az SN2 ág legalsó $0 0 0 1 0 1$ energiaszintjét $23,773510 \text{ cm}^{-1}$ -nek választottuk [81]. Az előbb elmondottakból következik, hogy a lebegő hálózatok és az árvák energiaszintjeinek értékét nem tudjuk

meghatározni a MARVEL eljárás segítségével, ugyanis ezen csoportok legalsó energiaszintjeinek értékét a kívánatos pontossággal nem ismerjük.

Tehát második lépésként az adatbázisban megtalálható energiaszinteketsoroljuk be a megfelelő spektroszkópai hálózatba. Ehhez először is meg kell határoznunk, hogy pontosan hány különböző energiaszint van az adatbázisban. Ezeket az energiaszinteket egy vektorban tároljuk el. Ezután következik a spektroszkópai hálózat felépítése. Ezt egy ún. faépítő algoritmus segítségével valósítjuk meg. Megadjuk mind az SN1 mind az SN2 hálózat legalsó energiaszintjének asszignációját, majd az algoritmus végighalad az energiaszinteken és eldönti, hogy van-e kapcsolata az adott energiaszintnek az SN1 vagy az SN2 hálózattal, s ha van, akkor besorolja valamelyikbe. Ha nincs, akkor ezeket az energiaszinteket átmenetileg eltávolítjuk és miután minden energiaszintet megvizsgáltunk, az algoritmus előveszi ezeket az energiaszinteket és megvizsgálja, hogy árva-e vagy valamilyen FSN tagja-e. Először az árvákat válogatjuk ki – megnézzvén, hogy az adott energiaszint hány átmenetben vesz részt –, majd ezután egy rekurzív algoritmus segítségével felépítjük a lebegő hálózatokat. Annak ellenére, hogy az árvák és az FSN energiaszintek értékeit nem tudjuk megadni, ismeretük hasznos lehet, mivel hajtóerőt ad(hat), hogy a megfelelő átmeneteket megmérve az FSN-k és az árvák beépülhessenek valamelyik fő spektroszkópai hálózatba. A MARVEL képes segíteni az FSN energiaszintek meghatározását abban az esetben, amennyiben az FSN energiaszintekhez közeli szinteket megtaláljuk valamelyik fő ágban, mert ilyenkor elég jó becslést lehet adni az FSN szintjeire.

A MARVEL eljárás fejlesztése során a spektroszkópai hálózat felépítése bizonyult a legkritikusabb lépésnek. Ellentétben sok más területen használt „legrövidebb út” keresővel, a MARVEL esetén nem engedhető meg az, hogy bizonyos távolság után – ha nem találja meg a keresendő célt – az algoritmus negatív válasszal térjen vissza. Hiszen például a HD¹⁶O esetén, ahol az adatbázis már több, mint 8 500 energiaszintet tartalmaz, a faépítő algoritmusnak mondjuk a 8 000. energiaszintet is teljes bizonyossággal be kell sorolnia pl. az SN1-be, ami nem jelent mást, mint hogy végig kell vizsgálni 8 000 átmenetet. Számos intuitív alapon működő faépítő algoritmust kipróbáltunk, de sajnos egyik sem bizonyult alkalmasnak a feladatra. Ekkor fordultunk a gráfelmélethez. Két „legrövidebb út” kereső algoritmust próbáltunk ki, az ún. Floyd–Warshall [82, 83] és az ún. Dijkstra algoritmust [84]. Ez utóbbi bizonyult gyorsabbnak, ezért a MARVEL mai változatának faépítése a Dijkstra algoritmuson alapszik.

A 8. ábra mutatja be szemléletesen az SN1, az SN2, egy FSN és egy árva hálózat felépítését.



10. ábra Példa az SN1 és SN2 ágra valamint egy lebegő hálózatra és egy árvára

III.3.6 A MARVEL-test program

Ahogy korábban már említettem, a MARVEL inputját a mért átmenetek olykor igen tekintélyes méretű adatbázisa alkotja. Általános megállapításként elmondható, hogy minél nagyobb az adatbázis, azaz minél több átmenetet tartalmaz, annál nagyobb a benne előforduló hibák száma. Számos hibaforrást kell megvizsgálnunk annak érdekében, hogy adatbázisunk végleges változata már hibamentes legyen. Ebben a fejezetben ezeket a hibaforrásokat mutatom be, illetve azokat az eszközöket, melyekkel kivédhetjük a hibák hatását.

Először is számolnunk kell a ténnyel, hogy magában a felhasznált cikkben is lehet hiba. Ez a legtöbb esetben csupán elírást jelent, például valamelyik asszignációban. Fontos megjegyeznünk, hogy amennyiben nem tudjuk felvenni a kapcsolatot a cikk szerzőjével, hogy a korrekciót megtegyük (ez a gyakoribb eset), nincs a priori jogunk kijavítani az észlelt hibát. Amit tehetünk, az az, hogy kihagyjuk az adott átmenetet az adatbázisból és egy másik, külön erre a célra létrehozott adatbázisban helyezzük el további felhasználásra.

Másodsorban, és messze ez a leggyakoribb eset, hibaforrást jelent az átmenetek átvitele a cikkből az adatbázisba. Ez különösen akkor igaz, ha ez kézzel való adatbevitelt jelent. Ilyenkor az elírások száma jelentős. Nagy mennyiségű átmenet esetén – több száz vagy ezer – nem célszerű kézzel nekilátni az átmenetek beírásának, mert a modern számítástechnikai eszközök használata nagyban megkönnyíti a munkánkat. Legnagyobb haszna a szkennerek és a karakterfelismerő szoftvereknek van. Ezek használatával az átmeneteket tartalmazó táblázat beszkennelese után egy digitalizáló algoritmus segítségével egy már szabadon formázható fájlt készítünk. Sajnos a karakterfelismerő algoritmusok nem dolgoznak 100%-os pontossággal, gyakran tévesztik össze az 5-t a 6-tal vagy a 3-t a 8-cal. Ezért az ily módon készített fájlt is alaposan ellenőrizni kell.

Mivel az ilyesfajta ellenőrzést gyakran kell elvégezni az adatbázis építése során, sor került egy ezt segítő teszt program megírására. Azért, hogy a tesztelő program az operációs rendszertől független legyen, a program JAVA nyelven íródott. A következő igény már komolyabb kihívást jelentett. Mivel a teszt programot főleg olyanok használnák, akiknek nincs programozási gyakorlatuk és jobbra idegenkednek a számítógépek használatától, ezért a teszt programot egy kezelő felülettel (Graphical User Interface, GUI) láttam el. A MARVEL_Test-nek keresztelt program kezelőfelületét a 11. ábra mutatja be.

A MARVEL_Test program az alábbi hibákat ismeri fel a felhasználó által kiválasztott adatbázisban:

1. Hibaként írja ki mindazon átmeneteket, melyek nulla bizonytalansággal kerültek bevitelre. Erre azért van szükség, mert az inverziós eljárás során az átmenetek bizonytalansága osztóként szerepel.
2. A program megvizsgálja azokat az átmeneteket, melyeknek az asszignációja azonos, de a hozzájuk tartozó frekvencia értékek eltérőek. Természetesen ebben az esetben definiálnunk kell azt, hogy mikor nem tekintünk két frekvenciát azonosnak. Egy konkrét szám nem jöhet szóba, hiszen más nagyságrendbe esik a különböző mérésekből származó mikrohullámú adatok különbsége, és más eltérés engedhető meg a magasabb hullámszám tartományban – több ezer cm^{-1} -nél – mért átmenetek esetén. Ezért az átmenetek megengedhető eltérését az adott két átmenet bizonytalanságának felhasználásával és egy input paraméterként megadható σ szám segítségével definiáltuk. Amennyiben a két átmenet frekvenciájának különbsége nagyobb, mint a két bizonytalanság összegének σ -szorososa, akkor a két átmenetet eltérőnek veszi a program. Ezt a fajta tesztet célszerű nagy szigma

értékkel kezdeni (pl. 1000). Ekkor azokat az átmenetek kapjuk meg, amelyek közül az egyikkel biztos, hogy komoly gond van. Vagy rossz az asszignáció, vagy a frekvencia értékben történt elírás. Ilyenkor meg kell nézni azt a két referenciát, amelyből az átmenetek származnak és ha szükséges, akkor az egyiket korigálani kell. A továbbiakban egyre kisebb szigma értéket választva tetszőleges mértékben finomíthatjuk a tesztelést.

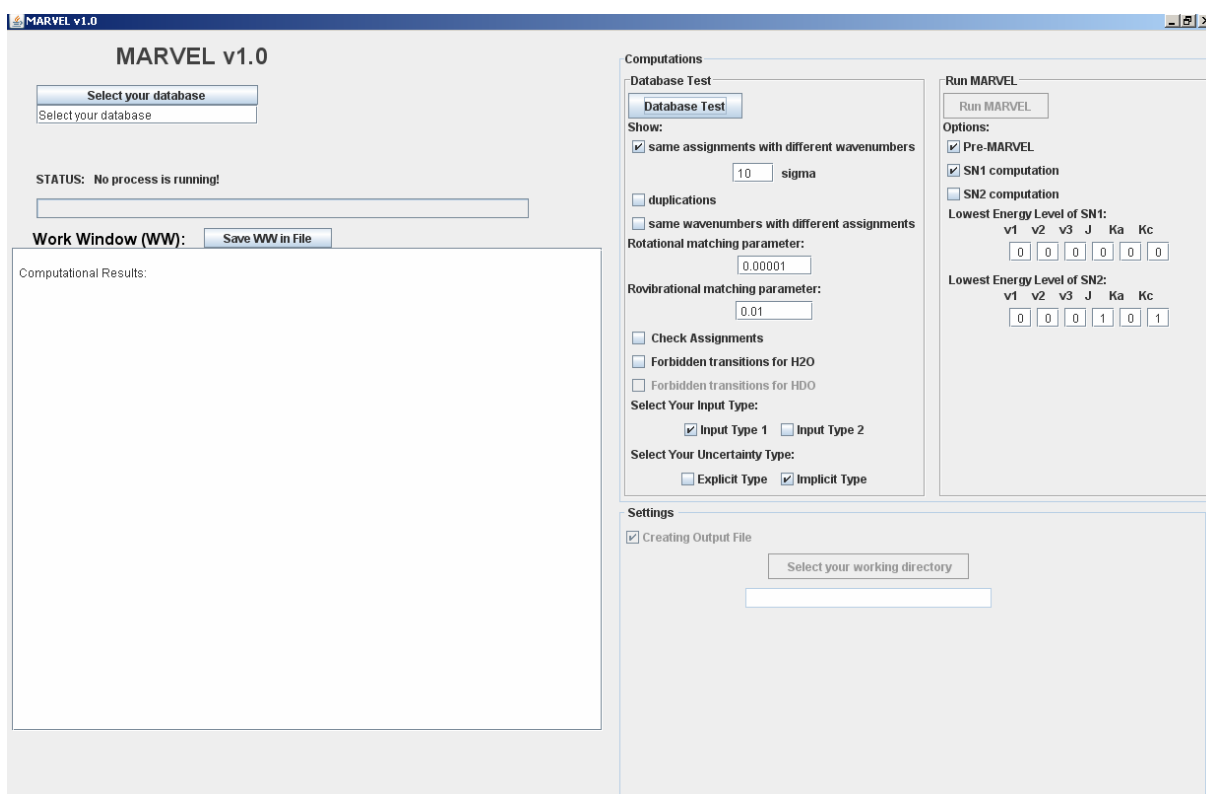
3. A teszt program segítségével kiírathatjuk a „duplikációkat” is. Ekkor azok az átmenetek jelennek meg a képernyőn (illetve a megadott fájlban), amelyek tökéletesen megegyeznek, kivéve a referencia indexet. Erre azért van szükség, mert sok esetben a cikkekben található átmenetlisták tartalmazzak már korábban megmért átmeneteket, amelyekre csak visszahivatkoznak. Az ilyesfajta kettőződés nem okoz problémát az inverziós eljárás során, de értelemszerűen az input adatbázisban az egyes referencia indexekhez csak olyan átmenetek tartozhatnak, amelyeket valóban az adott cikk szerzői mértek meg.
4. Tesztelhetjük a 2. pont ellentettjét is, azaz amikor két átmenet frekvenciája ugyanaz, de az asszignációk eltérőek. Itt a frekvencia azonosságát két input paraméterrel lehet megadni. Az egyik paraméter a tiszta forgási átmenet azonosságának, míg a másik a rezgési-forgási átmenetek egyenlőségének vizsgálatához szükséges.
5. Továbbá ellenőrizhetjük az energiaszintek asszignációjának helyességét is. Általában az asszignációs hiba fordul elő a leggyakrabban az adatbázisokban. Minden energiaszintre ellenőrizzük, fennáll-e a következő egyenlőség:

$$K_a + K_c = J \text{ vagy } J + 1.$$

Ha a fenti összefüggés nem áll fenn, akkor az energiaszint asszignációja hibás.

6. Végül ellenőrizhetjük, hogy nem sérül-e a kvantummechanika kiválasztási szabálya, miszerint nem lehet átmenetet mérni az orto és a para ág között a víz molekula esetén. Ezért ellenőrizzük, hogy az $(n_3 + K_a + K_c)$ szám, mind a felső mind az alsó energiaszintre vagy páros – páros vagy páratlan – páratlan legyen. Bármely más esetben tiltott átmenetről van szó, így a teszt program hibaként jeleníti meg ezeket az átmeneteket.

A MARVEL_Test program segítségével az adatbázisok hibamentesítése gördülékenyen és hatékonyan valósítható meg.



11. ábra A MARVEL_Test program kezelő felülete

III.3.7 Kalibrációs faktorok meghatározása

A Fourier transzformációs (FT) spektrométerek megjelenésének köszönhetően nagy fejlődés mutatkozott a sáv alakok és a sáv pozíciók meghatározásában. Az FT módszerek alkalmazásához kalibráció szükséges. A kalibrációs eljárásnak (és az eltérő frekvencia sztenderdek alkalmazásának) köszönhető, hogy az eltérő referenciák más és más hullámszámokat ad(hat)nak meg ugyanazon izotopológ ugyanazon átmenetére. Ezek az átmenetek egy szorzó faktorban, a kalibrációs faktorban térnek el. A kalibrációs faktorok meghatározására és azok sztenderdizálásával már számos tanulmány foglalkozott [85, 86, 87]. A MARVEL programrendszer minden eddig alkalmazott lehetőségénél alkalmasabb a már megadott kalibrációs faktorok helyességének ellenőrzésére, illetve új kalibrációs faktorok meghatározására.

A mások által javasolt kalibrációs faktorok helyességének ellenőrzése rutin munkának tekinthető a MARVEL eljárás felhasználásával. A javasolt faktorról beszorozzuk a kérdéses referenciához tartozó frekvenciákat, majd végrehajtjuk a MARVEL eljárást. Kiszámoltatjuk az adott referenciához tartozó eltérések (a mért és a MARVEL által számított átmenetek különbségének) súlyozott négyzetes középértékét (weighted root mean square, wRMS).

Ezután jelentős számú, a javasolt kalibrációs faktorhoz közel eső faktorok segítségével végrehajtjuk az előbbi eljárást. Az így kapott wRMS adatokat ábrázolva az optimális kalibrációs faktornál – vagy legalábbis egy ahhoz közel eső helyen – minimumot kell kapnunk.

Új kalibrációs faktorok meghatározása ez előbbi eljárásnál összetettebb és bonyolultabb algoritmust igényel. Az eljárás alapja, hogy minden egyes FT méréshez (referenciánként) egy f faktort rendelünk és egy iteratív ciklus segítségével az $\{f_i\}$ értékeket addig változtatjuk, míg a kérdéses referenciákhoz rendelhető wRMS érték minimális nem lesz. Az iteratív ciklus végrehajtása a következőképpen zajlik. Legyen n számú FT mérésre vonatkozó referenciánk. Beállítjuk a minimális és a maximális kalibrációs faktorok értékét (például 0.999 – 1.001) és a lépésközt (mondjuk 0.000001). Első lépésben az összes faktor felveszi a minimális értéket (azaz a 0.999-t) és végrehajtjuk a MARVEL eljárást. Az eljárás végén kiszámítjuk a wRMS értékét. A következő lépésben az f_1 értékét – ami az első FT referenciához tartozik – megnöveljük a lépésközzel és újra végrehajtjuk az előző eljárást. Így egy újabb wRMS értéket kapunk. Ezután egy számítási sorozatot hajtunk végre, melyben a f_1 érték felvesz minden lehetséges értéket egészen a maximális kalibrációs faktorig. Ezután az f_1 érték visszaáll a minimum értékre és az f_2 értéket növeljük meg a lépésközzel. Ezután újra végrehajtunk egy olyan számolási sorozatot, amelyben az f_1 érték felvesz minden lehetséges értéket. Ezután az f_2 -t ismét megnöveljük és újra számoljuk a wRMS értékét a lehetséges f_1 értékkel. Ezt folyamatot kell végrehajtanunk az összes $\{f_1, f_2, \dots, f_n\}$ faktorra. Természetesen az előbbi iteratív ciklus teljesen automatizált, csupán a minimális és a maximális kalibrációs faktorokat és a lépésközt kell beállítanunk.

Az előbb vázolt módszer eredményeit csak hosszas mérlegelés után szabad elfogadni. Egyrészt jelentős számítási igénye miatt felmerülhet a kérdés, hogy megéri-e azt végrehajtani. Gondoljunk bele, ha 3 FT mérési referenciánk van és csupán 10 kalibrációs pontunk, akkor közel 1 000-szer kell végrehajtanunk a MARVEL eljárást. Másrészt előfordulhat az az eset is, hogy a meghatározott kalibrációs faktor oly minimális mértékben tér el egytől, hogy azt nincs értelme figyelembe venni. Ez történik például olyan esetben, amikor a frekvencia csak ezred cm^{-1} pontosságra van megadva, és a kalibrációs faktor hatása csak a negyedik vagy az ötödik tizedes jegyben érzékelhető. Ilyen esetekben a kalibrációs faktor értékét egynek kell vennünk, hiszen nincs jogunk a referenciákban található frekvenciák értékes jegyeinek növelésére. Harmadrészt – és az a legsúlyosabb probléma –, a MARVEL eljárás filozófiájának köszönhetően nem minden esetben kaphatunk elfogadható – helyes – kalibrációs faktort. Ez történhet például a következő esetben. Legyen három FT mérésünk (A , B és C), melyek

ugyanazt a tartományt és ugyanazokat az átmeneteket foglalják magukban. Tegyük fel, hogy a B és a C mérés kalibrációja hibás volt, ezért a „valós” frekvenciáknál – mondjuk – magasabb értékeket adnak meg – azaz ezekre a mérésekre egy egynél kisebb kalibrációs faktort kellene alkalmaznunk – és tegyük fel, hogy az A mérés a helyes eredményeket tükrözi. Ebben az esetben, mivel a B és C mérések eredményei kétszeres súllyal esnek latba a MARVEL eljárás során, így előfordulhat, hogy az A mérés kalibrációs faktorára egy egynél nagyobb értéket kapunk, holott tudjuk, hogy az A mérés jól volt kalibrálva, azaz a kalibrációs faktorát egynek vehetjük. Így ezen módszer használatakor különös gondossággal kell eljárunk.

IV. Eredmények

IV.1 A CH₂ gyök zérusponti energiájáról és nyújtási alaprezgéseiről

Az elmélet és a kísérlet együttműködésére ragyogó példát jelent az idők során mind kísérletileg, mind elméletileg sokat vizsgált molekula, a CH₂ gyök spektroszkópiája. Császár és munkatársai [88] 2003-ban határozták meg a CH₂ gyök alap, illetve első elektrongerjesztett állapotára vonatkozó képződési entalpiát 0, illetve 298,15 K hőmérsékleten. Ezen vizsgálatok során derült fény a CH₂ legelső \tilde{X}^3B_1 és \tilde{a}^1A_1 elektronállapotaihoz tartozó zérusponti energiák (zero-point energy, ZPE) körüli bizonytalanságra. Az átláthatóság kedvéért vezessük be a ³ZPE, ¹ZPE, valamint a ΔZPE jelöléseket, melyek rendre az \tilde{X}^3B_1 , illetve \tilde{a}^1A_1 elektronállapotaihoz tartozó zérusponti energiát, valamint e két érték közti különbséget (ΔZPE = ¹ZPE – ³ZPE) jelölik.

A legelső, még igen durva empirikus közelítést ΔZPE értékére McKellar és munkatársai [89] adták meg 1983-ban (ΔZPE = –171 cm⁻¹). Két évvel később Leopold és munkatársai [90] a ³ZPE = 3430 ± 140 cm⁻¹ és ¹ZPE = 3530 cm⁻¹ értékeket adták meg, az ezen értékekhez tartozó különbség +100 ± 140 cm⁻¹. A következő, a CH₂ zérusponti energiáira vonatkozó publikáció 1987-ben látott napvilágot, melyben McLean és munkatársai [91] a következő értékeket adták meg a ³ZPE, ¹ZPE, valamint a ΔZPE értékeire: 3710 ± 20 cm⁻¹, 3620 ± 20 cm⁻¹, valamint –90 cm⁻¹. Comeau és munkatársai [92] 1989-ben a ΔZPE értékét –125 cm⁻¹-nek adták meg, míg a ³ZPE és ¹ZPE értékekre a 3586 and 3711 cm⁻¹-t találták megfelelőeknek. Később Jensen és Bunker [93] a MORBID közelítés [94, 95] alkalmazásával a következő értékeket adták meg: ³ZPE = 3689 cm⁻¹, ¹ZPE = 3613 cm⁻¹ és ΔZPE = –76 cm⁻¹. Hosszú ideig ezek az adatok jelentették a legjobb becslését a CH₂ legelső elektronállapotaira vonatkozó zérusponti energiákra. A közelmúltban Gu és munkatársai [96], figyelembe véve a Renner–Teller kölcsönhatást az \tilde{a}^1A_1 és \tilde{b}^1B_1 állapotok között, a ¹ZPE értékére 3621 cm⁻¹-t javasoltak, így a hozzá tartozó ΔZPE érték –68 cm⁻¹. Az eddigiekben a kísérleti alapokon nyugvó, de természetesen empirikusnak tekinthető zéruspont energia értékeket adtam meg. A ³ZPE meghatározásának kísérleti nehézségét növeli, hogy a nyújtási alaprezgéseket mindmáig nem sikerült észlelni, azokra csak közvetve, egyes forgási-rezgési átmenetek észleléséből lehetett következtetni.

Sherrill és munkatársai [97] 1998-ban, harmonikus közelítést alkalmazva, valamint az elektronszerkezet számítási szintet FCI-ig növelve a ³ZPE = 3817 cm⁻¹, ¹ZPE = 3642 cm⁻¹ és ΔZPE = –175 cm⁻¹ értékeket határozták meg. Így felmerül a kérdés, hogy a kísérleti

alapon nyugvó empirikus vagy a tisztán kvantumkémiai számítások szolgáltatják a pontosabb információt. Ezen kérdés eldöntésének érdekében a DOPI3R programrendszer alkalmazásával számításokat végeztem, melyek eredményeit a 1– 5. táblázatok tartalmazzák.

1. táblázat. A $^{12}\text{CH}_2$ eltérő szinten számolt zérusponthoz tartozó rezgési energiái cm^{-1} -ben.^a

Módszer	^3ZPE	^1ZPE	ΔZPE	Referenciák és megjegyzések
Harmonikus	3822	3678	-144	all-electron cc-pVQZ UCCSD(T), Ref. [98]
Harmonikus	3817	3642	-175	TZ2P CCSD(T), one frozen core and one frozen virtual, Ref. 97
Harmonikus	3810	3637	-173	TZ2P FCI, one frozen core és one frozen virtual, Ref. [97]
VPT2	3768	3625	-143	all-electron cc-pVQZ UCCSD(T), Ref. [98]
NRLH	3736	3612	-124	Ref. [88]
VAR	3734,66	3609,96	-124,7	DOPI3R+ aug-cc-pCVQZ ROCCSD(T) [99]

^a $^3\text{ZPE} = \text{CH}_2 \tilde{X}^3B_1$ elektronállapotára vonatkozó zérusponthoz tartozó energia. $^1\text{ZPE} = \text{CH}_2 \tilde{a}^1A_1$ elektronállapotára vonatkozó zérusponthoz tartozó energia. $\Delta\text{ZPE} = ^1\text{ZPE} - ^3\text{ZPE}$.

Mint az a 2. táblázatból látható, az \tilde{a}^1A_1 állapotra minden alaprezgést kísérletileg észleltek, ugyanakkor az \tilde{X}^3B_1 állapotra csak a hajlítási alaprezgést. A $v_1(a_1)$, illetve $v_3(b_2)$ nyújtási alaprezgések meghatározására irányuló elgondolásunk a következő volt. Határozzuk meg – azonos elméleti szinten – az \tilde{a}^1A_1 és \tilde{X}^3B_1 állapotokhoz tartozó rezgési frekvenciákat, majd ezek felhasználásával becsüljük meg, hogy mekkora hibát vétünk az \tilde{X}^3B_1 állapotra számított alaprezgéseknél. Továbbá a hibabecslés pontosításához végezzük el azonos PES-ek segítségével a forgási és rezgési-forgási szintek számítását, hiszen ezekre rendelkezésre állnak kísérleti eredmények, és így megbecsülhető a két PES esetlegesen eltérő hibája.

2. táblázat. A CH_2 \tilde{X}^3B_1 és a \tilde{a}^1A_1 elektronállapotára vonatkozó eltérő szinten számított harmonikus és anharmonikus alaprezgései cm^{-1} -ben.

\tilde{X}^3B_1 CH_2				Referenciák és megjegyzések
Harmonikus	$\omega_1(a_1)$	$\omega_2(a_1)$	$\omega_3(b_2)$	
TZ2P CCSD(T)	3140	1131	3362	Ref. [97]
TZ2P FCI	3134	1127	3358	Ref. [97]
cc-pVTZ CCSD(T)	3167	1085	3369	Ref. [100]
cc-pVQZ UCCSD(T)	3159	1099	3385	Ref. [98]
aug-cc-pCVQZ ROCCSD(T)	3148	1091	3377	Ref. [88]
Anharmonikus	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(b_2)$	
Kísérleti adat		963,1		Ref. [101]
Illesztett potenciál	2994,2	973,4	3212,0	Ref. [102], PES A
Illesztett potenciál	3013,2	969,6	3236,9	Ref. [103], PES C
Jensen and Bunker	2992,0	963,1	3213,5	Ref. [93]
cc-pVQZ UCCSD(T)+VPT2	3045	1019	3260	Ref. [98]
aug-cc-pCVQZ ROCCSD(T)+VPT2	3032	1011	3247	Ref. [88]
aug-cc-pCVQZ ROCCSD(T)+NRLH	3036	965	3249	Ref. [88]
aug-cc-pCVQZ ROCCSD(T)+VAR	3036	967	3252	Ref. [99]
\tilde{a}^1A_1 CH_2				
Harmonikus	$\omega_1(a_1)$	$\omega_2(a_1)$	$\omega_3(b_2)$	
TZ2P CCSD(T)	2899	1414	2971	Ref. [97]
TZ2P FCI	2899	1404	2971	Ref. [97]
cc-pVQZ UCCSD(T)	2938	1407	3012	Ref. [98]
Anharmonikus	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(b_2)$	
Kísérleti adatok	2806	1353	2865	Ref. [103] és [104]
Illesztett potenciál	2809	1353	2865	Ref. [93]
cc-pVQZ UCCSD(T)+VPT2	2819	1367	2871	Ref. [98]
aug-cc-pCVQZ ROCCSD(T)+VPT2	2806	1362	2860	Ref. [88]
aug-cc-pCVQZ ROCCSD(T)+NRLH	2805	1358	2860	Ref. [88]
aug-cc-pCVQZ ROCCSD(T)+VAR	2809	1361	2863	Ref. [99]

IV.2 A CH_2 gyök forgási-rezgési átmenetei

A 1. illetve 2. táblázatban közölt, általunk számított adatok helyességének igazolásához összehasonlítottuk a DOPI3R által számolt eredményekből nyerhető forgási-rezgési átmenetek értékeit a kísérleti adatokkal. A számításokhoz potenciálként össz-elektron aug-cc-pCVQZ [105, 106] CCSD(T) [107] szinten számolt Simons-Parr-Finlan (SPF) [108] reprezentációba transzformált negyedrendű erőteret alkalmaztunk. Természetesen ilyen szintű potenciál alkalmazása esetén nem várható el, hogy tökéletesen reprodukáljuk a kísérleti adatokat, de néhány cm^{-1} -en belül megbízható eredményeket várunk mind a rezgési, mind a forgási energiaszintekre és ennek megfelelően az átmenetekre is. A CH_2 \tilde{X}^3B_1 , illetve \tilde{a}^1A_1

állapotokhoz tartozó rezgési-forgási átmenetek értékeit, illetve a kísérleti adatoktól való eltérést az 3–5. táblázatok szemléltetik.

Ugyanezek a táblázatok tartalmazzák a MARVEL segítségével meghatározott rezgési-forgási átmenetek értékeit, illetve a kísérleti adatoktól való eltérést. A CH₂ gyök átmeneteinek reprodukciója is jól szemlélteti a MARVEL kiváló alkalmazhatóságát. Már százas nagyságrendű kísérleti átmenetet tartalmazó adatbázis segítségével is – melynek összeállítása mindössze pár órát igényelt – pontos energiaszinteket és átmeneteket tudunk meghatározni a MARVEL felhasználásával. A \tilde{X}^3B_1 elektronállapotra vonatkozó adatbázis mindösszesen 162 átmenetet tartalmaz [93], míg a \tilde{a}^1A_1 elektronállapot adatbázisa csupán 151 átmenetet [104]. A MARVEL hiányossága – ahogy korábban hangsúlyoztam –, hogy csak abban az esetben tudjuk meghatározni az energiaszintek értékeit, illetve a belőlük meghatározható MARVEL átmeneteket, ha az energiaszint valamelyik fő spektroszkópiai ághoz tartozik. Így lehetséges az, hogy néhány átmenetet nem tudunk reprodukálni a MARVEL segítségével. Ugyancsak ez az oka annak, hogy a MARVEL segítségével nem tudunk becslést adni a ³CH₂ gyök nyújtási frekvenciáira, ugyanis még nem sikerült a megfelelő rezgési-forgási átmeneteket megmérni, amelyek segítségével a MARVEL képes lenne becslést adni a nyújtási alaprezgésekre.

IV.3 A CH₂ gyök eredményeihez kapcsolódó diszkussziók

A CH₂ gyök \tilde{X}^3B_1 , illetve \tilde{a}^1A_1 elektronállapotaihoz tartozó zérusponti rezgési energiákat az 1. táblázat adatainak felhasználásával kaphatjuk meg. Látható, hogy az egydimenziós NRLH [88] és a DOPI3R által szolgáltatott variációs eredmények közel esnek egymáshoz. Ez további bizonyíték arra, hogy az általunk adott becslések – az adott elméleti szint keretein belül – pontosak. Ugyanerre a következtésekre juthatunk, ha megvizsgáljuk a VPT2 módszer alkalmazásával kapott eredményeket. Bár ez utóbbi adatok már elég távol vannak az NRLH és a DOPI3R eredményeitől, főleg a hajlítási alaprezgésre, de még így is az elméleti módszerekkel számolt ZPE-k jelentősen eltérnek a kísérleti adatokra támaszkodó ZPE becslésektől.

Az általunk javasolt végső ZPE adatok a következők: ³ZPE = 3733 ± 10 cm⁻¹, ¹ZPE = 3605 ± 15 cm⁻¹ és ΔZPE = 128 ± 18 cm⁻¹. Összehasonlításképpen a kísérleti adatokra támaszkodó eddigi legjobb becslések: ³ZPE = 3689 cm⁻¹, ¹ZPE = 3621 cm⁻¹ és ΔZPE = –68 cm⁻¹ [99].

A CH₂ gyök \tilde{X}^3B_1 , illetve \tilde{a}^1A_1 elektronállapotaihoz tartozó rezgési frekvenciákat a 2. táblázat mutatja be. Az 1. táblázat tanulsága szerint az NRLH [88] és a DOPI3R által szolgáltatott eredmények ismét közel esnek egymáshoz. A VPT2 módszer alkalmazásával kapott eredmények – a hajlítási frekvencia kivételével – is csupán néhány cm⁻¹-ben térnek el az NRLH és a DOPI3R eredményeitől. Megvizsgálva egyes elméleti számítások eredményeinek eltérését az \tilde{a}^1A_1 elektronállapot kísérletileg mérhető nyújtási frekvenciáitól, azt tapasztaljuk, hogy a legnagyobb eltérés is csupán 5 cm⁻¹. Erre alapozva nincs okunk feltételezni, hogy – az ugyanolyan elméleti szinten számolt – \tilde{X}^3B_1 elektronállapotához tartozó nyújtási frekvenciákban ennél (5 cm⁻¹) drasztikusan nagyobb hibát vétenénk. Az 2. táblázat felhasználásával az általunk javasolt tripllett CH₂ gyök nyújtási frekvenciái: 3035 ± 7 (*a*₁) és 3249 ± 7 (*b*₂) cm⁻¹ [99].

3. táblázat. A ¹²CH₂ \tilde{X}^3B_1 elektronállapotára vonatkozó (000) rezgési állapotra számított forgási átmenetek és eltérése a kísérleti adatoktól (cm⁻¹-ben).^a

Átmenet <i>J'K'_a'K'_c' ← J''K''_a''K''_c''</i>	¹² CH ₂		Mért – DOPI3R	Mért – MARVEL
	DOPI3R	MARVEL		
4 0 4 ← 3 1 3	2,876	2,3118	-0,5659	-0,0014
2 1 2 ← 3 0 3	14,229	14,7061	0,5582	0,0812
5 0 5 ← 4 1 4	20,354	19,7797	-0,5737	0,0011
1 1 1 ← 2 0 2	30,893	31,4476	0,5532	-0,0009
1 1 0 ← 1 0 1	63,334	63,8721	0,5490	0,0105
2 1 1 ← 2 0 2	64,620	65,1652	0,5445	-0,0003
3 1 2 ← 3 0 3	66,577	67,1149	0,5382	0,0000
4 1 3 ← 4 0 4	69,234	69,7646	0,5297	-0,0014
6 1 5 ← 6 0 6	76,810	–	0,5009	–
1 1 1 ← 0 0 0	77,768	78,3210	0,5534	0,0001
2 1 2 ← 1 0 1	92,267	92,7931	0,5587	0,0323
4 2 2 ← 5 1 5	96,568	97,5429	0,9749	0,0001
3 2 2 ← 4 1 3	96,697	97,7410	1,0375	-0,0068
5 0 5 ← 3 0 3	138,723	139,9492	1,1964	-0,0298
5 2 3 ← 5 1 4	157,534	–	1,0452	–
2 2 1 ← 3 0 3	181,035	182,7704	1,7371	0,0021
3 2 1 ← 3 0 3	228,292	229,8608	1,6570	0,0885
5 2 3 ← 5 0 5	230,164	231,7725	1,6091	0,0001
2 2 1 ← 1 0 1	259,073	260,7667	1,6928	-0,0008

^aAz átmenetek jelölésére a megszokott *J K_a K_c* jelölést alkalmaztam.

A táblázatban feltüntetett eltérés: kísérleti – számított. A kísérleti adatokat lásd Ref. [93].

4. Táblázat. A $^{12}\text{CH}_2 \tilde{X}^3B_1$ elektronállapotára vonatkozó (010) rezgési állapotra számított forgási átmenetek és azok eltérése a kísérleti adatoktól (cm^{-1} -ben).^a

Átmenet $J'K'_aK'_c \leftarrow J''K''_aK''_c$	$^{12}\text{CH}_2$		Mért – DOPI3R ^b	Mért – MARVEL
	DOPI3R	MARVEL		
4 1 4 ← 5 2 3	804,563	801,2191	0,4468	0,0447
4 1 3 ← 5 2 4	817,242	814,4573	0,9613	0,0000
5 0 5 ← 6 1 6	817,654	815,3273	1,4072	-0,0117
5 2 4 ← 6 3 3	817,654	815,3273	-1,5722	0,1530
3 1 3 ← 4 2 2	823,569	820,2664	-0,4469	0,0041
3 1 2 ← 4 2 3	831,445	828,1104	-0,4111	0,0001
4 0 4 ← 5 1 5	832,807	828,4198	0,6419	0,0000
4 2 2 ← 5 3 3	833,868	-	-1,5792	-
4 2 3 ← 5 3 2	833,843	831,6802	-1,5831	0,0003
3 0 3 ← 4 1 4	846,261	841,9174	0,5991	-0,0011
1 1 1 ← 2 2 0	859,029	855,7288	-0,4491	0,0032
1 1 1 ← 2 2 1	859,045	857,0167	-1,7171	0,0000
1 1 0 ← 2 1 2	874,416	870,1056	0,5747	-0,0104
5 1 5 ← 5 2 4	882,106	876,5200	1,8408	0,0000
4 1 4 ← 4 2 3	883,612	880,3171	-0,4645	0,0139
6 0 6 ← 6 1 5	887,984	882,7806	1,4574	-0,0001
3 1 2 ← 3 2 1	894,205	890,8734	-0,4143	0,0001
2 0 2 ← 2 1 1	901,702	897,4083	0,5479	-0,0003
3 1 3 ← 2 2 0	933,820	930,5267	-0,4508	-0,0017
2 0 2 ← 1 1 1	935,429	931,1259	0,5569	0,0001
3 0 3 ← 2 1 2	951,616	947,2899	0,5789	0,0011
4 1 4 ← 5 0 5	1034,726	1032,9917	-2,0123	0,0011
1 1 1 ← 2 0 2	1086,878	1085,1466	-2,0147	0,0004
2 1 1 ← 2 0 2	1120,619	1118,8758	-1,9961	-0,0062
3 1 2 ← 3 0 3	1122,497	1120,7342	-1,9800	-0,0027
1 1 1 ← 0 0 0	1133,752	1132,0201	-2,0135	-0,0001
3 1 3 ← 2 0 2	1161,669	1159,9445	-2,0170	-0,0039

^a Lásd 5. táblázat lábjegyzetét

^b A Mért – DOPI3R értékek korrigálva vannak a (010) rezgési szint hibájával: $3,7456 \text{ cm}^{-1}$

5. Táblázat. A $^{12}\text{CH}_2 \tilde{a}^1A_1$ elektronállapotára vonatkozó (010) rezgési állapotra számított forgási átmenetek és eltérése a kísérleti adatoktól (cm^{-1} -ben).^a

Átmenet $J'K'_aK'_c \leftarrow J''K''_aK''_c$	$^{12}\text{CH}_2$		Mért – DOPI3R	Mért – MARVEL
	DOPI3R	MARVEL		
2 2 1 ← 3 0 3	2,134	0,8657	-1,269	-0,0007
4 0 4 ← 3 2 2	7,630	8,8640	1,210	-0,0240
5 0 5 ← 4 2 3	13,467	14,8178	1,350	-0,0003
4 4 1 ← 5 2 3	38,023	34,8894	-3,123	0,0106
2 2 0 ← 2 0 2	54,091	52,7069	-1,395	-0,0117
3 2 2 ← 2 2 0	53,852	53,6960	-0,156	-0,0002
3 2 1 ← 2 2 1	60,088	59,9180	-0,171	-0,0005
5 2 3 ← 5 0 5	101,653	99,8408	-1,808	0,0042
3 2 2 ← 2 0 2	107,943	106,4030	-1,540	-0,0005
6 4 3 ← 5 4 1	113,004	112,4634	-0,544	-0,0034
4 2 3 ← 3 0 3	129,397	127,7712	-1,623	0,0028
5 4 1 ← 5 2 3	132,396	129,0155	-3,381	-0,0005
5 0 5 ← 3 0 3	142,865	142,5889	-0,275	0,0011
3 2 1 ← 1 0 1	148,574	146,9088	-1,669	-0,0038
5 2 4 ← 4 0 4	153,562	151,8890	-1,725	-0,0515
6 2 5 ← 5 0 5	180,109	178,2224	-1,887	0,0001
4 2 2 ← 2 0 2	193,666	191,8354	-1,816	0,0146
6 2 5 ← 4 2 3	193,576	193,0402	-0,526	0,0098
6 4 3 ← 4 4 1	207,377	206,5895	-0,797	-0,0095
4 4 1 ← 3 2 1	220,319	216,5354	-3,799	-0,0154
4 4 0 ← 3 2 2	225,470	221,6833	-3,786	0,0000
6 2 4 ← 4 2 2	223,095	222,2332	-0,840	0,0218
5 4 2 ← 4 2 2	233,880	230,0800	-3,800	0,0000
6 4 3 ← 5 2 3	245,400	241,4789	-3,920	0,0011
5 4 1 ← 4 2 3	247,516	243,6741	-3,861	-0,0191
6 4 2 ← 5 2 4	272,629	268,6198	-4,009	0,0002
4 4 0 ← 2 2 0	279,322	275,3793	-3,987	-0,0443
4 4 1 ← 2 2 1	280,407	276,4534	-3,952	0,0016
6 2 4 ← 4 0 4	301,187	298,8018	-2,407	-0,0218
5 4 1 ← 3 2 1	314,692	310,6615	-4,072	-0,0415
5 4 2 ← 3 2 2	319,603	315,5125	-4,083	0,0075
6 4 2 ← 4 2 2	348,098	343,9402	-4,158	-0,0002
6 4 3 ← 4 2 3	360,520	356,1374	-4,380	0,0026

^a Lásd 5. táblázat lábjegyzetét és a kísérleti adatokat Ref. [104].

IV.4 A MARVEL és a frekvencia sztenderdek

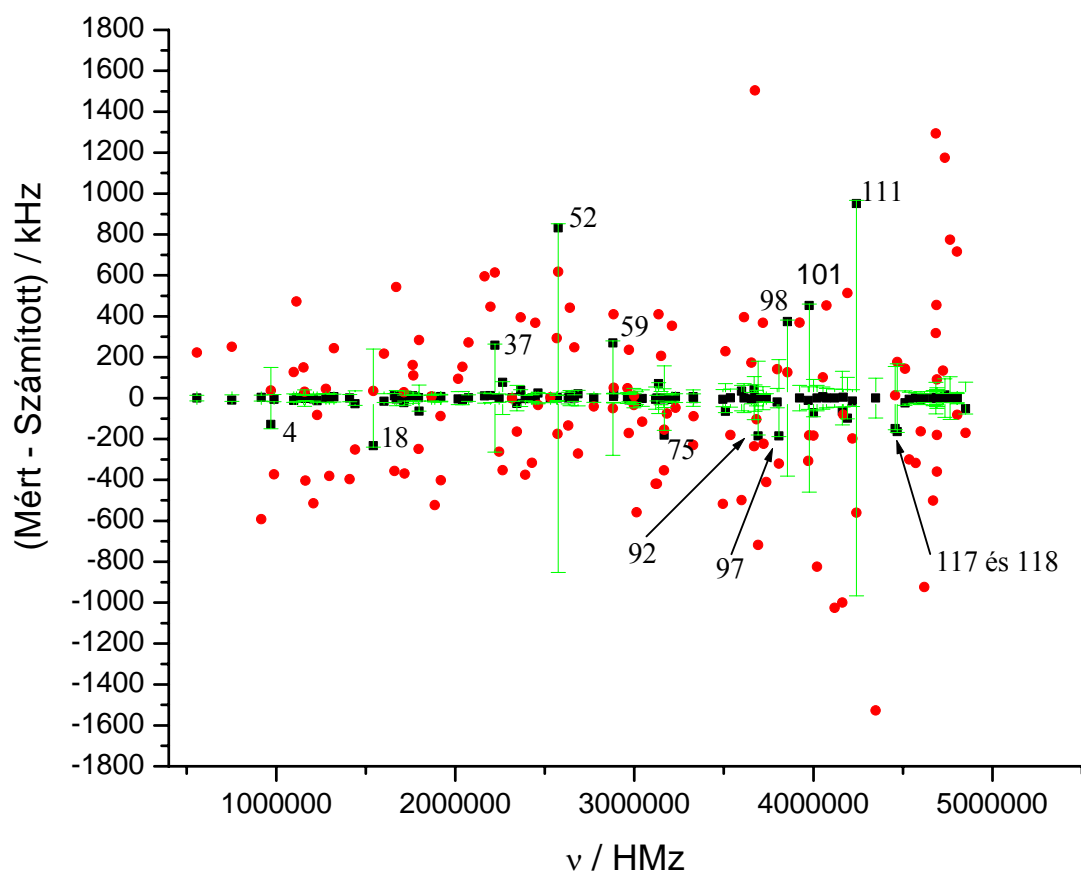
A MARVEL lehetőséget ad számunkra, hogy tesztelhessük a spektroszkópai adatbázisok önkonzisztenciáját. Ez azt jelenti, hogy módunk van az egyes referenciákban megadott átmenetek frekvenciájának, bizonytalanságának és asszignációjának ellenőrzésére. Ez nem jelent mást, mint hogy lefuttatjuk a MARVEL-t az adott adatbázisra és amennyiben egy átmenet (a) kivágódik az előzetes teszt során vagy (b) bizonytalansága nagymértékben megnő, ez jelzi, hogy az adott átmenettel valamilyen további vizsgálatot igénylő probléma van.

Ezt a lehetőséget használtuk fel, hogy teszteljük Matsushima és munkatársai [109-112] által különleges pontossággal megmért, H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O és D_2^{16}O izotopológkra vonatkozó átmeneteket, melyeket a $15 - 170 \text{ cm}^{-1}$ -es tartományban frekvencia sztenderdeknek szántak [113]. A MARVEL segítségével megvizsgáltuk [113], hogy a Matsushima és munkatársai által megadott frekvenciák mennyire önkonzisztensek, illetve, hogy mennyire illeszkednek más pontos mérési eredményekhez, azaz mennyire fogadhatóak el frekvencia sztenderdként. Első lépésként a MARVEL energiaszinteket határoztuk meg. Ezeket az energiaszinteket, illetve a hozzájuk tartozó bizonytalanságokat tartalmazzák a 6. és 7. táblázatok. A legtöbb esetben a bizonytalanságok az $1-2 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ nagyságrendbe esnek, ami összhangban van a néhány 10 kHz mérési pontossággal. Négy izotopológgra, kivéve a H_2^{16}O -t, ahol az 5 5 1 és 5 5 0 forgási szintek hiányoznak, teljes tiszta forgási energiaszint sorozatot tudunk adni a $J = 1, 2, 3, 4, 5,$ és 6 forgási kvantumszámokra. Sőt, többé-kevésbé minden forgási energiaszintet meg tudtunk határozni $J = 11$ -ig. Ezeket az energiaszinteket használtuk fel arra, hogy megpróbáljuk reprodukálni a kísérleti átmeneteket. A kísérletileg mért frekvenciákat és a hozzájuk tartozó kísérleti bizonytalanságokat mutatják be a 8 – 12. táblázatok. Továbbá ezek a táblázatok világossá teszik, hogy Matsushima és munkatársai által alkalmazott ún. A -redukált Watson (A -reduced Watsonian) effektív Hamiltoni mennyivel kevésbé tudja reprodukálni az egyes átmeneteket, mint a Hamilton-operátor-mentes MARVEL eljárás. A MARVEL értékek melletti, zárójelben lévő számok a MARVEL segítségével számolt átmenetek bizonytalanságai, melyeket a két energiaszint bizonytalanságának és a Gauss-féle hibaterjedés segítségével határoztunk meg. Az egyes táblázatok illetve a 12. ábra jól mutatják, hogy a MARVEL eljárás segítségével sokkal pontosabban tudtuk reprodukálni a kísérletileg mért átmeneteket. A víz magasan fekvő forgási energiaszintjeinek reprodukálása az A -redukált Watson Hamiltoni segítségével, köszönhetően a nagy centrifugális torzulásnak, csak igen nagy hibával lehetséges [114]. Ám az is kiderült

például a H_2^{16}O esetén, hogy még egy 32 paraméterrel rendelkező A -redukált Watson Hamiltoni alkalmazásával is az alacsonyan fekvő átmenetek reprodukciója csak átlagosan 256 kHz pontossággal lehetséges, ellentétben a MARVEL teljesítőképességével, amely átlagosan 40 kHz pontossággal tudta visszaadni a kísérletileg mért átmeneteket.

A 8–12. táblázatokban vastagon szedtük azokat az átmeneteket, amelyeket frekvencia sztenderdként ajánlunk. Ezek az átmenetek kielégítik a következő feltételeket: (1) a mért és a MARVEL eljárás által számított átmenet eltérése kisebb, mint 33 kHz ($1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$); (2) az átmenetben résztvevő energiaszintek részt vesznek legalább még két további átmenetben (biztosítva az energiaszintek helyének helyes beállítását); (3) az átmenet az SN1 (para) ághoz tartozik. A (3) megkötés az SN2 (orto) ágban résztvevő átmenetek felhasadása miatt szükséges. Ezen felhasadások nagysága 20–30 kHz közé esik, amely megegyezik a MARVEL hibájával. Ennek megfelelően ezeket a felhasadásokat figyelembe kellene vennünk a számítások során, de erre nem került sor. Az ^{17}O kvadrupólus momentumának köszönhető hiperfinom felhasadások miatt nem adtunk meg frekvencia sztenderdeket a H_2^{17}O izotopológ esetében.

A MARVEL által meghatározott energiaszinteket, melyeket a $17 - 150 \text{ cm}^{-1}$ tartományban mért frekvenciákból nyertünk, felhasználhatjuk, hogy összehasonlítsuk a $0 - 15 \text{ cm}^{-1}$ tartományban mért frekvenciákkal és megállapíthassuk, hogy mennyire elfogadhatók a mért átmenetek frekvencia sztenderdként. Az összehasonlítás eredményét mutatja be a 13. táblázat. A táblázatból kitűnik, hogy néhány esettől eltekintve (5 3 3 – 4 4 0 átmenet a H_2^{16}O , és a 6 4 2 – 5 5 1 és 7 5 3 – 6 6 0 átmenetek a D_2^{16}O esetén) összhangban vannak a MARVEL által jósolt átmenetek és az igen nagy kísérleti pontossággal meghatározott tiszta forgási frekvenciák.



12. ábra. A H_2^{16}O izotopológ tiszta forgási átmenetének reprodukciója

az A -redukált Watson (●) és a MARVEL (■) eljárás segítségével. A megadott bizonytalanságok (zöld vonalak) a MARVEL eljárással kapott bizonytalanságot mutatják ($\alpha = 0,01$ paraméter alkalmazásával). Az ábrán látható számok azon átmenetek sorszámát mutatják (lásd 8. táblázat), ahol a MARVEL jelentősen megnövelte a kísérlet bizonytalanságát.

6. táblázat. A négy víz izotopológ SN1 (para) ágának tiszta forgási energiaszintjei és a hozzájuk tartozó bizonytalanságok cm^{-1} egységben

$J K_a K_c$	H_2^{16}O	H_2^{17}O	H_2^{18}O	D_2^{16}O	$\text{H}_2^{16}\text{O } v_2 = 1$
0 0 0	0,0000000(0)	0,0000000(0)	0,0000000(0)	0,0000000(0)	0,0000000(0)
1 1 1	37,1371186(3)	36,9311103(7)	36,7486524(7)	20,2589938(7)	40,2207806(47)
2 0 2	70,0908033(4)	70,0046402(10)	69,9274140(9)	35,8780167(8)	70,2182653(50)
2 1 1	95,1759243(4)	94,9705340(11)	94,7886146(10)	49,3393906(10)	98,9036200(55)
2 2 0	136,1639004(4)	135,4311641(10)	134,7830792(9)	74,1419968(9)	148,7400141(48)
3 1 3	142,2784654(5)	141,9023831(10)	141,5680226(9)	74,5062294(9)	144,7373819(50)
3 2 2	206,3013987(5)	205,4817665(11)	204,7558212(10)	110,0340344(10)	219,0412591(50)
3 3 1	285,2193043(6)	283,5615484(13)	282,0944411(11)	156,6054302(10)	312,7050656(63)
4 0 4	222,0527303(5)	221,6207967(12)	221,2339604(11)	114,9865133(10)	222,7048511(50)
4 1 3	275,4970025(5)	275,1304942(12)	274,8031328(11)	141,0869296(10)	280,7233683(52)
4 2 2	315,7794885(6)	315,0784540(13)	314,4593818(11)	164,1776878(10)	328,1547630(54)
4 3 1	383,8424592(7)	382,1758553(13)	380,7023655(12)	206,2764876(11)	411,1706728(61)
4 4 0	488,1340965(7)	485,2367021(15)	482,6724636(13)	269,3811286(11)	534,8722713(61)
5 1 5	326,6254226(8)	325,8801340(13)	325,2156602(11)	170,2429871(11)	328,0827139(54)
5 2 4	416,2086827(8)	415,1279766(13)	414,1680632(12)	217,5854800(11)	429,4062857(55)
5 3 3	503,9680336(9)	502,1795367(15)	500,5961121(13)	267,5304344(11)	531,6613436(58)
5 4 2	610,1143465(9)	607,1591234(16)	604,5440280(14)	331,0717861(11)	656,9489150(68)
5 5 1		737,6202539(19)	733,6791419(15)	411,5414997(12)	811,3944913(75)
6 0 6	446,6965278(9)	445,7191443(14)	444,8461063(13)	232,5217378(12)	447,0341622(66)
6 1 5	542,9057035(9)	541,9966777(15)	541,1800298(14)	279,5646683(12)	551,5173486(65)
6 2 4	602,7734104(9)	601,9607090(16)	601,2376831(13)	309,2650843(12)	616,4442454(63)
6 3 3	661,5488229(10)	659,9865764(16)	658,6099323(14)	345,4467028(12)	687,8432099(65)
6 4 2	757,7800839(10)	754,8115271(17)	752,1872691(15)	405,5316362(12)	804,4190543(72)
6 5 1	888,6325281(15)	884,1134644(19)	880,1143493(18)	485,5997608(12)	958,1333224(73)
6 6 0	1045,0581962(18)	1038,7649924(45)	1033,1942719(25)	582,4084659(14)	1139,2165132(74)
7 1 7	586,4791021(17)	585,1617759(16)	583,9863518(14)	305,7668077(13)	586,3434889(75)
7 2 6	709,6081163(11)	708,0161834(16)	706,5976563(14)	369,2660877(12)	723,7935130(67)
7 3 5	816,6941242(11)	814,6104662(17)	812,7615090(15)	427,1986319(12)	845,2080688(69)
7 4 4	927,7437746(13)	924,6412288(18)	921,8955915(16)	492,0215172(12)	974,7615729(70)
7 5 3		1055,0537449(23)	1050,9899877(18)	572,1302364(13)	1129,2950140(72)
7 6 2		1209,8129473(27)	1204,1690833(116)	668,8513582(14)	
7 7 1				781,1716825(15)	
8 0 8	744,0635572(18)	742,3984393(42)	740,9121484(15)	388,0186591(13)	742,7168773(85)
8 1 7	882,8902059(20)	881,0987827(17)	879,4946350(16)	457,8229448(13)	895,6076917(75)
8 2 6	982,9115782(20)	981,4957012(18)	980,2221060(17)	505,0487239(13)	1001,0664998(71)
8 3 5	1050,1575177(20)	1048,6567220(21)	1047,3283935(18)	540,8815062(13)	1076,0432382(71)
8 4 4	1131,7754116(20)	1128,9378205(22)		593,5866529(13)	1176,9436788(72)
8 5 3	1255,9113655(20)	1251,2907036(24)		671,3354662(14)	
8 6 2	1411,6416887(21)	1405,1805102(127)		767,7206578(16)	
8 7 1		1582,1966060(128)		880,0545391(19)	
9 1 9	920,2098637(23)	918,1402799(43)			
9 2 8	1080,3852849(22)	1078,0201095(45)			1095,8472192(73)
9 3 7	1216,2310871(21)	1213,5619690(46)			1246,6843444(76)
9 4 6	1340,8846902(21)				1388,5766050(76)
9 5 5	1474,9805778(24)				1544,7293216(83)
9 6 4	1631,2452561(28)			879,0278790(20)	

7. táblázat. A négy víz izotopológ SN2 (orto) ágának tiszta forgási energiaszintjei és a hozzájuk tartozó bizonytalanságok cm^{-1} egységben.

$J K_a K_c$	H_2^{16}O	H_2^{17}O	H_2^{18}O	D_2^{16}O	$\text{H}_2^{16}\text{O } \nu_2 = 1$
1 0 1 ^a	23,7943500(0)	23,7735100(0)	23,7549020(0)	12,1170200(0)	23,8108600(0)
1 1 0	42,3717266(2)	42,1869508(10)	42,0234183(5)	22,6843232(5)	45,7595813(32)
2 1 2	79,4963699(4)	79,2273357(9)	78,9886385(6)	42,0693065(6)	82,3151878(32)
2 2 1	134,9016127(4)	134,1452588(10)	133,4757478(6)	73,6763837(6)	147,5593795(32)
3 0 3	136,7616330(4)	136,5375976(11)	136,3366288(7)	70,4475232(7)	137,1504251(33)
3 1 2	173,3657775(4)	173,1100665(11)	172,8828709(8)	88,9713436(7)	177,6671846(32)
3 2 1	212,1563272(5)	211,4357406(12)	210,7991960(8)	112,2515376(7)	224,5888315(32)
3 3 0	285,4185251(5)	283,7676998(11)	282,3069621(8)	156,6628384(8)	312,8694656(33)
4 1 4	224,8383471(6)	224,3041956(13)	223,8284663(8)	117,3120508(8)	226,8505272(33)
4 2 3	300,3622366(9)	299,4388679(13)	298,6200542(8)	158,1109916(8)	313,2700373(33)
4 3 2	382,5168272(9)	380,8057991(14)	379,2914865(9)	205,8862444(8)	410,0693753(38)
4 4 1	488,1076186(12)	485,2088769(16)	482,6433840(11)	269,3752266(9)	534,8528739(39)
5 0 5	325,3478526(9)	324,6609104(14)	324,0466780(9)	169,0385174(9)	326,0202422(37)
5 1 4	399,4574526(9)	398,8792651(14)	398,3604229(10)	204,9375649(8)	406,1167193(38)
5 2 3	446,5106001(9)	445,7933459(14)	445,1584854(10)	229,9919157(8)	459,2223782(39)
5 3 2	508,8119783(9)	507,1742205(16)	505,7286636(10)	269,0100700(9)	535,7479688(39)
5 4 1	610,3410739(10)	607,3972277(18)	604,7927223(12)	331,1235058(9)	657,1161683(42)
5 5 0		737,6237454(34)	733,6828390(13)	411,5420532(10)	811,3967129(42)
6 1 6	447,2522793(9)	446,2448418(14)	445,3461208(10)	233,1057424(9)	448,0070234(40)
6 2 5	552,9113070(9)	551,6092663(15)	550,4507152(11)	288,0937633(9)	566,5397064(40)
6 3 4	648,9785894(11)	647,0719651(16)	645,3824490(11)	341,3887117(9)	676,9658893(41)
6 4 3	756,7246641(11)	753,7048267(18)	751,0327517(13)	405,2832856(9)	803,6351183(53)
6 5 2	888,5986065(12)	884,0773210(20)	880,0760476(14)	485,5938327(9)	958,1108756(53)
6 6 1	1045,0577882(14)	1038,7645882(23)	1033,1938022(125)	582,4084148(11)	1139,2163198(58)
7 0 7	586,2434539(10)	584,9407731(17)	583,7777180(12)	305,4949584(10)	585,8965797(41)
7 1 6	704,2139436(10)	702,8857127(17)	701,6941171(12)	364,0467459(9)	714,9838566(40)
7 2 5	782,4097075(11)	781,3772010(17)	780,4526724(13)	401,2622982(10)	797,8462001(41)
7 3 4	842,3564637(11)	840,8646109(18)	839,5492863(13)	436,0601238(10)	868,1289189(49)
7 4 3	931,2369629(12)	928,2956564(19)	925,6995494(14)	492,8802891(10)	977,3927940(50)
7 5 2	1059,8352841(14)		1051,2028959(18)	572,1644121(11)	1129,4207298(55)
7 6 1	1216,1943172(15)		1204,1745837(28)	668,8519915(12)	1310,6871108(55)
7 7 0			1378,9859931(30)	781,1716945(14)	
8 1 8	744,1625535(13)	742,4905545(19)	740,9984846(20)	388,1421303(10)	742,9204315(43)
8 2 7	885,6000749(12)	883,6517644(19)	881,9139186(14)	460,7655054(10)	900,4194901(51)
8 3 6	1006,1157850(12)	1003,7809800(20)	1001,7055500(18)	524,6087049(11)	1035,4462187(51)
8 4 5	1122,7083654(14)	1119,4877425(21)	1116,6359170(19)	591,2182598(11)	1169,9510473(51)
8 5 4	1255,1665628(15)		1246,3682683(20)	671,1949666(12)	1324,8865718(52)
8 6 3	1411,6112298(17)		1399,4276547(34)	767,7164756(14)	
8 7 2				880,0544813(16)	
9 0 9	920,1682076(25)	918,1018078(21)	916,2575168(48)		
9 1 8	1079,0794168(16)	1076,8006697(22)	1074,7627850(33)		1093,3335254(59)
9 2 7	1201,9213193(15)	1199,9627384(25)	1198,1993660(28)		1223,6516792(58)
9 3 6	1282,9189163(15)	1281,2681408(22)	1279,7973447(27)		1309,9240240(55)
9 4 5	1360,2351320(15)	1357,5553891(24)			1404,0199219(53)
9 5 4	1477,2971429(21)	1472,6844192(82)			1546,2995762(56)
9 6 3	1631,3827657(22)	1624,8417027(82)		879,0477020(16)	
9 7 2		1801,9895949(87)			
10 2 9	1293,6338237(23)				
10 3 8	1446,1279993(23)				
10 4 7	1581,3357201(22)				
10 5 6	1718,7185333(24)				
10 6 5	1874,9726793(24)				
11 2 9	1690,6641043(30)				
11 3 8	1813,2231075(28)				
11 4 7	1899,0078629(28)				
11 5 6	1998,9949927(26)				
11 6 5	2144,0459250(32)				

^a A 1 0 1 szintek megfelelnek a "mágikus számoknak" [81]

8. táblázat. Mért és számított H₂¹⁶O átmenetek^a.

No.	Frekvencia / MHz	Mért – Számított / kHz		No.	Frekvencia / MHz	Mért – Számított / kHz	
		Watson	MARVEL			Watson	MARVEL
1	556935,819(13)	222	1(1)	71	3126585,070(13)	-419	0(3)
2	752033,104(13)	251	-11(2)	72	3135010,951(16)	410	68(3)
3	916171,405(13)	-592	3(2)	73	3149876,898(33)	206	-4(6)
4	970314,968(18)	37	-141(3)	74	3165532,734(46)	-353	0(5)
5	987926,743(16)	-373	-7(1)	75	3167578,237(23)	-155	-169(4)
6	1097364,791(13)	127	-7(2)	76	3182186,848(13)	-76	-2(4)
7	1113342,964(16)	472	0(1)	77	3210358,196(13)	353	-6(4)
8	1153126,822(13)	150	10(2)	78	3230146,525(20)	-47	15(5)
9	1158323,743(25)	31	8(4)	79	3245323,573(40)	809	FSN1
10	1162911,593(13)	-404	5(2)	80	3307402,532(84)	-531	FSN2
11	1207638,714(13)	-514	-4(2)	81	3329185,239(40)	-229	5(12)
12	1228788,772(13)	-83	-11(2)	82	3331458,376(18)	-89	-4(2)
13	1278265,946(20)	45	0(5)	83	3495358,110(36)	-517	-6(6)
14	1296411,033(13)	-381	1(5)	84	3509431,278(37)	228	-13(8)
15	1322064,803(13)	244	3(4)	85	3536666,807(23)	-180	3(4)
16	1410618,074(13)	-396	0(4)	86	3599641,708(44)	-499	28(4)
17	1440781,544(27)	-252	-28(4)	87	3612970,623(71)	395	23(5)
18	1541966,785(23)	35	-242(4)	88	3654603,282(18)	173	-1(4)
19	1602219,182(16)	217	-15(2)	89	3669872,251(100)	-236	44(7)
20	1661007,637(22)	-357	12(2)	90	3674226,995(65)	1504	0(12)
21	1669904,775(37)	543	-5(1)	91	3682708,105(38)	-103	0(7)
22	1713882,973(13)	29	-8(4)	92	3691315,309(91)	-718	-189(6)
23	1716769,633(13)	-369	-5(2)	93	3718095,940(56)	368	0(11)
24	1762042,791(13)	162	6(4)	94	3721502,796(18)	-223	0(9)
25	1766198,748(13)	111	7(4)	95	3737021,532(22)	-411	0(9)
26	1794788,953(13)	-249	2(4)	96	3798281,638(44)	141	-21(4)
27	1797158,762(16)	284	-28(5)	97	3807258,412(22)	-321	-186(3)
28	1867748,594(13)	8	4(4)	98	3855281,595(89)	126	372(6)
29	1884887,822(18)	-523	1(6)	99	3922858,136(62)	369	0(6)
30	1918485,324(16)	-88	6(4)	100	3970997,405(54)	-307	-11(6)
31	1919359,531(13)	-402	8(2)	101	3977046,481(84)	-182	456(2)
32	2015982,828(32)	94	-4(8)	102	4000164,750(71)	-183	-97(5)
33	2040476,810(20)	153	-2(3)	103	4020094,138(62)	-825	-0(10)
34	2074432,305(16)	271	0(2)	104	4053426,066(25)	101	2(10)
35	2164131,980(18)	595	9(2)	105	4072555,267(47)	453	0(9)
36	2196345,756(16)	447	11(2)	106	4118633,703(44)	-1026	0(10)
37	2221750,500(18)	614	275(4)	107	4161918,741(120)	-1000	-68(8)
38	2244810,924(20)	-262	-4(5)	108	4166851,176(28)	-81	6(4)
39	2264149,650(13)	-352	85(3)	109	4190576,643(62)	513	-100(6)
40	2317882,160(16)	-1	1(6)	110	4218430,618(40)	-198	-21(3)
41	2344250,335(18)	-164	-20(4)	111	4240191,823(37)	-560	932(5)
42	2347482,172(32)	-871	FSN1	112	4279695,925(65)	-139	FSN1
43	2365899,659(20)	394	37(2)	113	4345505,100(50)	-371	FSN1
44	2391572,628(13)	-375	-3(2)	114	4348518,162(91)	-1527	0(12)
45	2428247,209(16)	-317	0(6)	115	4366791,768(84)	-1198	ORP2
46	2446843,245(20)	368	0(8)	116	4435759,411(36)	1178	FSN1
47	2462933,032(13)	-34	23(4)	117	4456621,984(44)	13	-147(2)
48	2477452,945(69)	10	FSN2	118	4468569,050(23)	176	-169(2)
49	2531917,811(23)	3	0(9)	119	4512384,121(30)	143	-24(2)
50	2567177,132(13)	293	5(5)	120	4519563,921(25)	25	FSN1
51	2571762,630(13)	-175	0(12)	121	4535939,553(20)	-300	-15(4)
52	2575004,634(44)	618	893(8)	122	4571661,011(25)	-318	0(10)
53	2630959,520(27)	-134	0(4)	123	4600431,452(25)	-163	-13(4)
54	2640473,836(16)	442	4(2)	124	4619371,406(22)	-924	0(9)
55	2664570,704(16)	248	-1(5)	125	4668678,294(37)	-501	0(9)
56	2685638,969(18)	-271	17(3)	126	4684382,106(34)	1294	0(10)
57	2773976,588(20)	-41	1(1)	127	4684697,855(77)	318	0(11)
58	2848996,260(100)	123	ORP1	128	4687526,543(30)	455	0(6)
59	2880025,369(30)	-50	293(4)	129	4689524,212(50)	-360	0(7)
60	2884278,940(18)	410	8(4)	130	4690093,784(42)	91	0(7)
61	2884941,052(18)	50	19(4)	131	4690528,924(40)	-180	0(6)
62	2962111,094(16)	48	3(4)	132	4693044,499(56)	923	ORP3
63	2968748,654(16)	-171	7(1)	133	4724263,773(23)	134	-2(7)
64	2970800,244(16)	236	-9(4)	134	4734296,171(25)	1175	3(5)
65	2997539,160(47)	-34	-0(12)	135	4764038,870(104)	774	0(9)
66	2998565,722(22)	11	-2(9)	136	4801938,995(28)	716	0(10)
67	3003347,566(41)	280	-18(4)	137	4802992,161(23)	-82	2(6)
68	3013199,566(23)	-558	-27(3)	138	4850334,680(37)	-170	-47(3)
69	3043766,149(25)	-116	8(4)	139	4869963,371(59)	-688	FSN2
70	3118998,512(25)	-419	-2(9)				

^a FSN = lebegő spektroszkópiai hálózat, ORP = árva. A vastagon szedett átmeneteket ajánljuk frekvencia sztenderdként.

9. táblázat. Mért és a számított H₂¹⁷O átmenetek^a.

No.	Frekvencia / MHz	Mért – Számolt / kHz		No.	Frekvencia / MHz	Mért – Számolt / kHz	
		Watson	MARVEL			Watson	MARVEL
1	13535,510(10)	51	-1(6)	66	3158746,404(36)	-53	-17(6)
2	194002,290(10)	50	-2(4)	67	3195616,643(38)	116	-11(7)
3	469809,339(351)	-589	-525(5)	68	3196773,182(36)	-67	-34(7)
4	552021,075(38)	10	-70(3)	69	3298639,736(56)	44	-4(7)
5	658504,180(149)	-360	-348(7)	70	3313043,876(46)	-178	7(5)
6	748458,779(42)	162	10(4)	71	3451481,974(428)	55	-0(26)
7	944853,071(42)	-20	-120(5)	72	3468801,961(38)	1915	0(9)
8	987879,876(39)	-151	-5(6)	73	3535900,842(39)	427	13(7)
9	991519,683(36)	4	59(4)	74	3592683,645(39)	-269	-6(6)
10	1096415,186(36)	110	-5(5)	75	3601383,801(51)	-45	14(8)
11	1107166,987(36)	91	0(2)	76	3644995,072(39)	63	-4(6)
12	1148974,962(36)	23	-2(5)	77	3668047,672(60)	137	0(10)
13	1168135,700(36)	9	-12(4)	78	3683082,986(39)	46	-10(7)
14	1189418,871(38)	44	0(7)	79	3787242,695(44)	-154	-22(5)
15	1197609,827(36)	123	-47(5)	80	3803428,532(77)	-74	23(6)
16	1212979,348(36)	-86	3(4)	81	3876375,114(85)	75	9(8)
17	1214991,983(51)	218	3(8)	82	3904093,332(156)	22	0(1)
18	1282726,792(42)	16	21(8)	83	3908469,423(53)	-52	-178(8)
19	1325632,503(38)	-61	-28(8)	84	3909669,422(80)	-509	0(9)
20	1332129,386(38)	117	39(7)	85	3911126,846(60)	199	0(7)
21	1406448,955(38)	147	0(6)	86	4026370,245(48)	50	1(7)
22	1439891,568(149)	32	-26(7)	87	4036624,943(46)	333	FSN3
23	1583727,403(38)	-112	-17(7)	88	4063443,292(56)	-115	0(19)
24	1604180,557(38)	-33	-40(5)	89	4082007,509(64)	-155	FSN3
25	1646398,143(39)	14	-2(4)	90	4158000,015(77)	-173	18(7)
26	1662464,158(36)	64	53(3)	91	4180385,495(48)	-147	-16(6)
27	1718118,736(38)	-7	70(4)	92	4197019,729(42)	180	205(5)
28	1739572,000(36)	52	15(7)	93	4231907,193(39)	-77	-7(8)
29	1783388,025(36)	-52	92(7)	94	4351161,455(48)	-358	ORP
30	1840152,668(36)	21	83(6)	95	4413848,064(42)	66	20(5)
31	1906062,231(36)	-149	-1(5)	96	4440837,832(80)	30	6(5)
32	1948277,941(36)	145	28(6)	97	4485568,539(44)	-73	-26(5)
33	2011529,712(36)	-106	-57(5)	98	4535154,497(56)	352	92(7)
34	2013437,033(51)	-484	0(8)	99	4561561,243(53)	473	0(3)
35	2088016,649(36)	80	31(5)	100	4564109,765(39)	156	FSN3
36	2155440,437(36)	146	31(4)	101	4613500,984(680)	-1626	0(3)
37	2168457,888(38)	-94	-1(5)	102	4630833,514(816)	2090	ORP
38	2225010,637(39)	-105	27(6)	103	4578730,854(60)	130	-33(6)
39	2252481,128(36)	-199	3(5)	104	4633687,667(123)	993	FSN1
40	2262993,376(46)	-230	-11(8)	105	4636270,403(71)	-1265	FSN2
41	2287034,489(51)	153	0(1)	106	4636336,821(224)	-554	0(1)
42	2340773,242(38)	60	-60(5)	107	4637408,255(53)	-411	0(9)
43	2353116,027(38)	-74	76(7)	108	4639564,820(71)	1211	0(1)
44	2389898,207(38)	-152	-46(5)	109	4713837,243(214)	194	0(4)
45	2406767,120(38)	177	0(9)	110	4723224,243(85)	144	-41(8)
46	2437474,985(59)	201	0(1)	111	4757672,856(46)	-110	0(9)
47	2439319,592(38)	-15	20(6)	112	4793077,382(64)	-178	0(1)
48	2609740,484(36)	-30	0(6)	113	4813320,420(69)	308	179(5)
49	2612984,953(51)	-70	-8(8)	114	4850055,006(44)	338	0(9)
50	2621117,184(39)	169	12(8)	115	4972521,517(99)	138	ORP
51	2631176,821(46)	223	38(5)	116	4977140,283(53)	-81	19(7)
52	2675583,371(39)	-155	-14(6)	117	5003094,161(59)	33	-21(7)
53	2756841,024(39)	-133	-82(4)	118	5077587,318(90)	-199	-7(5)
54	2842780,905(42)	-190	2(7)	119	5188886,526(39)	36	9(7)
55	2861900,086(36)	34	-27(7)	120	5191688,836(44)	183	111(5)
56	2886328,247(36)	29	4(6)	121	5264693,665(42)	-417	0(8)
57	2952957,663(38)	-67	-75(4)	122	5268608,573(48)	113	0(8)
58	2981148,445(36)	-150	-84(6)	123	5294347,567(42)	39	FSN1
59	2991364,726(36)	-102	15(6)	124	5297156,277(56)	186	15(5)
60	3008619,064(39)	-116	20(6)	125	5306809,792(90)	-394	0(4)
61	3009824,350(71)	185	31(8)	126	5307776,850(51)	-11	FSN2
62	3089686,890(38)	76	0(6)	127	5310760,945(156)	627	0(6)
63	3125616,717(36)	105	-20(5)				
64	3129925,963(42)	60	-7(6)				
65	3147209,261(36)	-144	-15(6)				

^a FSN = lebegő spektroszkópiai hálózat, ORP = árva. A vastagon szedett átmeneteket ajánljuk frekvencia sztenderdként.

10. táblázat. Mért és számított H₂¹⁸O átmenetek^a.

No.	Frekvencia / MHz	Mért - Számolt / kHz		No.	Frekvencia / MHz	Mért - Számolt / kHz	
		Watson	MARVEL			Watsonian	MARVEL
1	5625,147(30)	9	-23(4)	65	3017158,833(36)	-71	17(6)
2	203407,502(30)	253	-12(4)	66	3019734,029(38)	-240	-6(7)
3	322465,170(30)	24	11(5)	67	3056987,150(42)	363	86(5)
4	390607,760(30)	8	8(4)	68	3098412,349(38)	79	-24(4)
5	489054,260(30)	59	-6(3)	69	3116280,544(38)	-340	-13(6)
6	517181,960(30)	49	-13(6)	70	3117293,330(38)	201	-42(5)
7	520137,320(30)	372	-49(5)	71	3150956,912(38)	69	1(4)
8	537337,570(30)	-84	31(6)	72	3167316,921(46)	-211	85(5)
9	547676,440(30)	-108	23(2)	73	3182712,688(36)	225	7(6)
10	554859,748(60)	101	-23(6)	74	3271757,942(38)	111	0(7)
11	692079,347(36)	-541	-22(4)	75	3296734,387(39)	-34	8(4)
12	745320,142(36)	128	-6(4)	76	3400030,853(39)	10	FSN1
13	970276,659(36)	-130	11(5)	77	3445526,204(36)	820	-0(8)
14	994674,431(36)	170	41(3)	78	3535045,216(38)	-42	11(5)
15	1095628,955(36)	308	28(3)	79	3586431,043(44)	-355	-8(5)
16	1101697,036(36)	-158	0(2)	80	3591263,266(56)	76	-0(7)
17	1136703,041(36)	-18	51(3)	81	3620500,441(42)	-295	FSN2
18	1181396,004(36)	329	10(3)	82	3636466,380(44)	294	57(4)
19	1188864,647(36)	99	44(5)	83	3675795,023(39)	-164	72(6)
20	1199004,040(36)	-291	-12(4)	84	3696249,232(38)	334	FSN3
21	1216849,584(36)	471	21(5)	85	3700536,122(93)	-500	-0(13)
22	1252570,303(39)	-232	-0(7)	86	3760381,332(39)	-124	0(7)
23	1270059,914(36)	-645	10(6)	87	3762496,201(64)	1039	0(7)
24	1340733,590(36)	417	23(4)	88	3769506,447(46)	28	-7(3)
25	1367758,352(36)	-334	-16(6)	89	3807723,582(277)	-414	83(6)
26	1402970,791(36)	103	-25(4)	90	3864028,946(36)	-351	-85(5)
27	1438635,938(38)	68	-36(6)	91	3868621,212(38)	497	-18(6)
28	1605963,652(36)	217	41(5)	92	3870153,180(39)	346	0(7)
29	1620855,257(42)	-170	-5(6)	93	3871373,851(46)	-455	-13(6)
30	1633482,650(36)	-180	-22(3)	94	3889278,593(38)	-941	0(8)
31	1655865,959(36)	-170	-35(2)	95	4022058,648(277)	-1130	FSN4
32	1656197,895(42)	297	-30(4)	96	4049304,037(103)	-12	40(5)
33	1719249,729(36)	-130	-10(3)	97	4055475,586(39)	-859	FSN3
34	1719976,985(36)	-421	-18(6)	98	4150075,460(46)	-0.134	0(5)
35	1771672,189(36)	-117	28(5)	99	4154598,933(77)	93	-76(7)
36	1800483,386(36)	115	-16(6)	100	4171320,223(64)	100	18(6)
37	1815848,526(36)	-283	12(4)	101	4178056,034(51)	175	-57(5)
38	1815970,280(36)	1	-2(6)	102	4224538,935(103)	-977	-90(7)
39	1894322,824(36)	474	11(4)	103	4376081,039(46)	175	-76(3)
40	1974643,232(36)	-117	4(4)	104	4416284,094(44)	278	-54(4)
41	1985915,025(35)	-208	55(5)	105	4461848,181(51)	288	-1(3)
42	2099965,844(36)	-123	-22(4)	106	4510186,958(64)	139	FSN1
43	2143749,226(36)	68	28(3)	107	4534163,808(75)	-201	54(5)
44	2147731,770(36)	159	56(4)	108	4557466,890(51)	491	FSN4
45	2227870,337(36)	77	0(4)	109	4559552,927(65)	257	30(4)
46	2242195,713(39)	105	0(4)	110	4564558,314(99)	-292	FSN2
47	2318553,879(36)	153	58(4)	111	4590355,444(680)	603	0(3)
48	2361122,444(36)	212	22(5)	112	4585976,470(114)	-1692	0(10)
49	2388325,067(36)	-288	-1(4)	113	4588605,610(149)	1264	0(11)
50	2418469,036(36)	-213	1(4)	114	4589221,268(99)	0.962	0(9)
51	2446246,202(38)	-110	0(12)	115	4592194,400(625)	-588	0(3)
52	2582720,292(36)	114	16(6)	116	4704517,673(39)	71	0(34)
53	2591048,043(36)	-319	-41(5)	117	4713360,504(133)	60	-16(6)
54	2622939,667(42)	209	-2(3)	118	4751869,061(194)	1538	-164(7)
55	2653659,320(44)	96	-1(5)	119	4780743,158(107)	-57	0(7)
56	2666726,307(59)	142	-23(5)	120	4785166,445(44)	23	FSN3
57	2741672,285(36)	-126	35(2)	121	4891457,231(107)	276	0(10)
58	2805378,378(36)	-148	6(6)	122	4959096,406(80)	-140	28(6)
59	2845982,199(36)	7	20(5)	123	5020343,166(123)	104	63(7)
60	2888018,719(77)	-44	-58(6)	124	5051272,514(80)	-95	14(4)
61	2938998,549(36)	-56	-41(3)	125	5183153,399(110)	61	117(4)
62	2969866,143(38)	-109	-40(5)	126	5183321,763(48)	508	14(6)
63	2990141,426(44)	-484	-21(4)	127	5240714,945(62)	-19	0(2)
64	3004466,833(36)	-426	10(4)				

^a FSN = lebegő spektroszkópiai hálózat, ORP = árva. A vastagon szedett átmeneteket ajánljuk frekvencia sztenderdként.

11. táblázat. Mért és számított D₂¹⁶O átmenetek^a.

No.	Frekvencia / MHz	Mért - Számolt / kHz		No.	Frekvencia / MHz	Mért - Számolt / kHz	
		Watson	MARVEL			Watson	MARVEL
1	10919,41	-27	-9(4)	96	1858089,610(41)	-6	28(5)
2	10947,18	99	60(3)	97	1862114,253(45)	4	34(4)
3	30182,49	-139	0(6)	98	1867070,394(171)	186	157(5)
4	30778,5	-116	0(8)	99	1891829,820(36)	30	12(5)
5	43414,56	32	12(3)	100	1903352,073(36)	38	3(4)
6	55482,32	-88	-103(5)	101	1903660,786(59)	-1	-3(5)
7	70240,63	-67	-7(5)	102	1904922,080(37)	-12	13(5)
8	74471,69	-42	-5(6)	103	1913971,246(55)	18	7(4)
9	93350,06	-117	-127(4)	104	1915511,368(88)	-58	-36(4)
10	104875,71	20	2(5)	105	1920687,354(39)	-4	0(4)
11	151710,4	-11	11(3)	106	1931792,769(54)	59	0(4)
12	180171,22	71	20(5)	107	1943341,484(37)	-24	2(5)
13	181833,02	-166	-104(5)	108	1996904,485(36)	25	-11(4)
14	187633,1	-155	-58(4)	109	2011053,447(44)	-12	13(5)
15	192519,44	-78	0(5)	110	2072754,810(39)	-21	18(3)
16	218442,5	29	2(4)	111	2092680,133(41)	25	1(5)
17	227010,5	-136	-102(4)	112	2104010,651(42)	67	-1(3)
18	307107,53	-12	15(5)	113	2170174,279(41)	-146	-125(4)
19	307743,14	3	-36(4)	114	2177194,243(41)	-66	-77(4)
20	308133,65	227	37(6)	115	2277013,478(38)	33	26(4)
21	316799,81	-21	-15(2)	116	2293369,151(44)	-34	-16(5)
22	339035,26	163	149(5)	117	2330851,127(38)	18	16(6)
23	393332,82	79	26(4)	118	2333887,400(36)	16	31(5)
24	403251,62	-24	-14(7)	119	2376878,544(40)	-33	-2(4)
25	403377,36	12	-14(6)	120	2397641,676(41)	-47	-12(5)
26	403561,82	-145	-72(4)	121	2400382,322(40)	13	-2(5)
27	430949,26	-1	37(5)	122	2401599,350(38)	15	29(5)
28	458531,45	106	24(3)	123	2407649,965(37)	40	-4(4)
29	468246,57	58	-24(3)	124	2410887,788(38)	-30	51(4)
30	469619,170	-10	ORP1	125	2412421,601(51)	5	-61(5)
31	469633,530	8	ORP2	126	2465848,800(120)	-16	-16(5)
32	555330,278(37)	33	34(3)	127	2472191,939(39)	68	54(4)
33	571220,050(40)	14	-11(4)	128	2477700,224(36)	1	-4(4)
34	572114,814(36)	10	0(4)	129	2487871,584(58)	-63	-86(3)
35	607349,439(36)	36	-0(2)	130	2492960,465(37)	32	2(4)
36	643247,288(37)	5	14(5)	131	2528196,099(44)	-72	-57(4)
37	649560,254(41)	-65	-28(5)	132	2584670,452(36)	-96	-36(3)
38	692243,579(36)	32	-32(4)	133	2654868,110(67)	-26	-49(5)
39	697922,831(36)	62	75(3)	134	2688283,075(71)	5	7(4)
40	714087,313(36)	32	21(5)	135	2689181,271(37)	-30	-4(5)
41	722669,979(36)	26	30(3)	136	2736804,981(38)	-3	18(4)
42	740648,830(54)	-45	17(4)	137	2807098,229(92)	-65	-54(3)
43	743563,526(36)	38	-8(4)	138	2885276,612(180)	-7	47(4)
44	751110,615(36)	-13	-33(4)	139	2889555,699(56)	-45	-56(6)
45	782470,894(36)	-3	-13(4)	140	2893642,415(45)	-10	-33(5)
46	850757,646(36)	77	-6(3)	141	2898621,125(42)	62	13(5)
47	890396,169(36)	-35	-25(5)	142	2899555,915(37)	31	43(4)
48	897947,107(36)	-17	22(2)	143	2899626,742(73)	81	52(6)
49	922666,552(54)	106	26(4)	144	2902252,230(49)	-46	-143(6)
50	930942,494(36)	-38	-16(4)	145	2902428,470(65)	-120	-89(4)
51	947556,517(42)	47	47(3)	146	2997072,252(44)	70	84(4)
52	951194,083(38)	-70	-28(4)	147	3098437,767(37)	-91	-63(5)
53	1025247,592(75)	-4	40(5)	148	3324671,327(71)	141	131(3)
54	1043212,727(36)	35	15(4)	149	3339592,524(36)	136	129(4)
55	1049534,487(40)	23	18(5)	150	3367260,520(59)	50	62(5)
56	1065096,951(36)	25	3(4)	151	3367279,110(40)	-10	26(6)
57	1074239,946(36)	-23	7(5)	152	3367685,512(59)	33	-0(7)
58	1076067,817(36)	32	12(4)	153	3367809,159(40)	0	0(6)
59	1076226,486(36)	-67	-33(4)	154	3378057,828(38)	-7	-15(3)
60	1084697,772(36)	-45	-17(5)	155	3379032,803(38)	8	-61(3)
61	1104667,270(39)	42	52(4)	156	3380930,919(49)	17	64(4)
62	1115694,317(36)	0	-29(4)	157	3385405,730(59)	-87	-29(5)
63	1158044,885(36)	-5	40(4)	158	3535559,341(120)	20	32(5)
64	1169734,995(36)	-6	-6(4)	159	3619317,293(47)	-31	-18(4)
65	1174586,218(36)	23	17(5)	160	3697832,834(97)	39	69(4)
66	1213568,563(36)	2	12(4)	161	3741269,401(38)	-72	-51(5)
67	1223121,625(36)	-26	-23(3)	162	3754519,171(37)	-32	2(4)
68	1236240,541(40)	-22	8(4)	163	3776395,270(38)	64	49(5)
69	1247703,885(37)	13	-30(4)	164	3782959,825(64)	-53	-43(4)
70	1251173,516(54)	-20	15(5)	165	3833183,610(50)	-27	46(5)
71	1262090,454(36)	-22	9(4)	166	3846163,892(59)	15	28(5)
72	1331417,531(36)	-3	43(3)	167	3862332,991(36)	32	-9(4)

73	1396175,485(38)	-22	-33(4)	168	3914245,631(61)	-26	-104(4)
74	1403825,537(36)	-20	-10(3)	169	4060351,346(109)	38	63(3)
75	1404963,376(41)	-49	-13(3)	170	4070094,342(88)	128	195(6)
76	1410311,882(225)	86	105(5)	171	4085368,747(52)	-65	-51(4)
77	1415793,386(36)	-85	-53(5)	172	4137172,519(62)	-19	-10(5)
78	1419292,416(40)	28	-16(5)	173	4261861,286(52)	7	-20(5)
79	1432266,246(36)	14	0(3)	174	4262055,007(90)	21	171(4)
80	1464785,824(36)	-21	-2(5)	175	4394203,184(120)	171	181(5)
81	1497312,256(37)	-28	-19(5)	176	4435920,495(95)	41	-15(4)
82	1528703,708(36)	-55	-22(2)	177	4582713,451(58)	-97	-59(5)
83	1544144,781(40)	22	21(5)	178	4630904,565(36)	77	16(4)
84	1550720,750(37)	95	75(3)	179	4632632,725(45)	-31	-61(5)
85	1580060,751(38)	-23	-18(5)	180	4651524,577(56)	14	28(4)
86	1597742,538(38)	-44	-43(4)	181	4821526,699(106)	-65	-75(5)
87	1615372,081(43)	116	61(3)	182	4985151,759(48)	-93	-60(6)
88	1648499,608(43)	-20	-20(4)	183	4988188,093(171)	-34	16(5)
89	1656547,715(40)	-21	73(5)	184	4994501,210(49)	48	125(5)
90	1703425,922(37)	-28	-20(4)	185	5002971,123(63)	150	110(4)
91	1736774,264(36)	40	36(5)	186	5122445,287(450)	26	-84(5)
92	1755338,658(36)	10	-18(4)	187	5122463,195(189)	-241	-303(5)
93	1794965,199(42)	20	-18(4)	188	5144901,449(225)	-128	-88(5)
94	1801301,264(86)	78	25(5)				
95	1819579,805(36)	-47	-96(4)				

^a FSN = lebegő spektroszkópiai hálózat, ORP = árva. A vastagon szedett átmeneteket ajánljuk frekvencia sztenderdként.

12. táblázat. Mért és számított H₂¹⁶O $v_2 = 1$ átmenetek^a.

No.	Frekvencia / MHz	Mért - Számolt / kHz		No.	Frekvencia / MHz	Mért - Számolt / kHz	
		Watson	MARVEL			Watson	MARVEL
1	2159,980(30)	-1265	1(23)	66	2586380,192(101)	374	0(3)
2	12008,800(30)	-394	-38(14)	67	2590792,169(48)	-62	72(14)
3	26834,270(30)	207	-4(17)	68	2646587,259(345)	920	57(14)
4	67803,960(40)	658	17(14)	69	2689142,154(141)	1533	366(14)
5	96261,160(100)	-946	-45(25)	70	2742473,460(147)	853	FSN2
6	119995,940(100)	120	28(21)	71	2783474,132(196)	708	239(15)
7	209118,370(100)	-273	-0(31)	72	2807970,677(212)	970	5(24)
8	232686,700(998)	-174	-83(20)	73	2820924,448(66)	-113	0(3)
9	262897,748(100)	94	ORP1	74	2842959,455(130)	-654	FSN2
10	263451,357(100)	-94	ORP2	75	2901971,494(130)	139	-62(15)
11	293664,442(100)	-72	-0(24)	76	2973033,665(132)	-611	-10(15)
12	297439,107(100)	12	-0(31)	77	3024919,504(50)	-137	-29(30)
13	323554,019(100)	1	ORP3	78	3036348,362(63)	230	-7(30)
14	336227,620(200)	-1644	-306(17)	79	3037604,656(93)	-709	-37(23)
15	425689,190(100)	-101	0(23)	80	3051881,612(41)	-45	11(14)
16	438724,178(100)	867	ORP4	81	3065529,852(85)	144	-97(24)
17	440736,910(100)	482	ORP5	82	3113657,661(133)	964	FSN1
18	441238,866(100)	-930	ORP6	83	3132327,598(73)	880	32(28)
19	463170,460(1000)	-1034	120(25)	84	3159149,351(139)	1910	58(22)
20	498502,590(100)	-474	112(30)	85	3161575,971(129)	213	0(3)
21	546690,600(1000)	635	603(24)	86	3253325,223(58)	-421	-9(20)
22	548474,403(100)	4	ORP7	87	3275649,015(59)	458	-12(21)
23	578057,486(100)	-58	36(22)	88	3310494,131(64)	451	-14(17)
24	593708,497(100)	-206	-0(30)	89	3472884,552(36)	35	ORP8
25	595079,800(1000)	1051	50(18)	90	3494856,711(196)	550	328(29)
26	658006,500(100)	947	298(9)	91	3553520,949(41)	-663	12(17)
27	859965,415(337)	831	-5(22)	92	3566075,653(142)	-854	423(25)
28	899302,169(158)	-948	75(20)	93	3623901,000(127)	-664	-57(18)
29	902609,434(36)	240	17(14)	94	3638527,595(81)	-111	1(17)
30	923113,205(90)	430	5(17)	95	3639917,297(83)	856	-24(29)
31	926187,475(253)	-408	-316(28)	96	3660797,831(269)	-29	-251(25)
32	968047,110(98)	-63	1(21)	97	3708481,609(187)	-170	447(26)
33	1077763,094(90)	45	-29(28)	98	3718431,227(72)	-474	FSN2
34	1205788,836(257)	-35	0(14)	99	3740915,533(166)	-801	-167(17)
35	1214662,173(57)	1316	109(14)	100	3756027,296(192)	-747	-129(27)
36	1215068,547(256)	14	25(22)	101	3782897,903(36)	-33	FSN2
37	1222823,933(185)	604	-127(30)	102	3869939,727(75)	64	-19(17)
38	1406675,828(44)	-633	47(14)	103	3883916,886(101)	-428	-2(2)
39	1421957,809(188)	-605	170(22)	104	3906840,512(65)	-813	0(4)
40	1428471,583(72)	674	348(30)	105	4007106,580(177)	1289	FSN1
41	1473570,178(91)	-645	16(16)	106	4032353,881(44)	-318	-1(2)
42	1494057,717(170)	-226	-1(22)	107	4048000,053(63)	304	1(2)
43	1592067,968(110)	-787	142(16)	108	4065271,976(90)	-18	156(14)
44	1643919,389(42)	-689	104(14)	109	4120648,634(181)	-1111	0(3)

45	1739351,616(162)	1343	-17(21)	110	4133825,463(74)	-853	-18(17)
46	1740398,130(91)	-236	-4(21)	111	4196284,856(340)	130	-5(22)
47	1753915,504(102)	37	-366(10)	112	4253823,554(47)	-313	0(2)
48	1849183,362(72)	574	-11(21)	113	4265257,100(65)	-297	-25(14)
49	1933475,376(245)	-340	-395(21)	114	4265437,327(95)	1154	0(3)
50	1946459,921(199)	-416	250(27)	115	4450244,299(36)	-68	8(17)
51	1955971,792(36)	50	-140(14)	116	4457402,217(111)	-316	-136(22)
52	2090772,849(134)	-1077	0(3)	117	4551455,354(103)	975	ORP8
53	2107023,195(146)	-210	-2(19)	118	4557683,503(151)	-529	9(22)
54	2140487,424(81)	-13	17(27)	119	4583551,948(228)	944	0(4)
55	2227574,508(36)	-7	-2(21)	120	4608238,672(114)	1094	200(31)
56	2234027,230(36)	523	3(21)	121	4625215,016(36)	41	0(8)
57	2247746,378(36)	-253	-8(30)	122	4631067,359(57)	630	11(22)
58	2294179,819(40)	246	8(17)	123	4632796,724(59)	-140	59(30)
59	2337406,253(37)	-777	3(21)	124	4644850,822(57)	-109	0(22)
60	2372358,488(61)	133	0(22)	125	4654349,333(159)	848	FSN1
61	2401232,308(48)	930	-3(16)	126	4672518,687(103)	-127	-181(29)
62	2484150,917(45)	-60	6(17)	127	4681341,330(184)	352	0(4)
63	2488754,824(127)	670	109(24)	128	4707457,308(67)	118	0(8)
64	2519730,252(525)	943	276(16)	129	4809360,758(117)	-345	-77(17)
65	2541727,798(180)	-691	-11(26)	130	4955872,295(36)	301	-103(14)

^a FSN = lebegő spektroszkópiai hálózat, ORP = árva. A vastagon szedett átmeneteket ajánljuk frekvencia sztenderdként.

13. táblázat. A 0 – 15 cm⁻¹ tartományban a H₂¹⁷O izotopológgra mért átmenetek reprodukciója a MARVEL által számolt energiaszintek segítségével.

Izotológ	$J'K'_aK'_c \leftarrow J''K''_aK''_c$	Mért frekvencia (MHz)	MARVEL (MHz)	Eltérés (kHz)
H ₂ ¹⁶ O	3 1 3 – 2 2 0	183310,0906(15) [115]	183310,0728	18
		183310,117(2) [116]		44
		183310,075(5) [117]		2
	5 1 5 – 4 2 2	325152,919(150) [116]	325152,9699	-51
	5 3 3 – 4 4 0	474689,127(150) [116]	474689,5588	-432
7 1 7 – 6 2 4	488491,133(150) [116]	488491,1421	-9	
H ₂ ¹⁷ O	3 1 3 – 2 2 0	194002,322(3) [118]	194002,2920	30
		194002,322(2) [113]		30
	5 1 5 – 4 2 2	323826,534(5) [118] 323826,325(3) [113]	323826,2650	269 60
H ₂ ¹⁸ O	3 1 3 – 2 2 0	203407,52(2) [119]	203407,5144	6
	5 1 5 – 4 2 2	322465,17(5) [119]	322465,1592	11
D ₂ ¹⁶ O	3 1 3 – 2 2 0	10919,39(33) [120]	10919,4202	-30
	9 6 4 – 8 7 1	30778,62(190) [120]	30778,4998	120
	5 3 3 – 4 4 0	55482,32(43) [120]	55482,4241	-104
	8 5 3 – 7 6 2	74471,71(92) [120]	74471,6948	15
	7 1 7 – 6 2 4	104875,80(67) [120]	104875,7088	91
	6 4 2 – 5 5 1	180170,11(67) [120]	180171,2003	-1090
	5 1 5 – 4 2 2	181832,90(41) [120]	181833,1240	-224
	7 4 4 – 6 5 1	192519,52(50) [120]	192519,4406	79
	4 2 2 – 3 3 1	227010,52(52) [120]	227010,6037	-84
7 5 3 – 6 6 0	308133,18(89) [120]	308133,6117	-432	

IV.5 IUPAC rezgési-forgási adatok a H₂¹⁷O izotopológgra

Ahogy korábban már említettem, a IUPAC egyik munkacsoportja 2005. márciusában azt a célt tűzte ki maga elé, hogy egy komplett, minden eddiginél teljesebb és megbízhatóbb, kísérleti és *ab initio* alapokon nyugvó spektroszkópai adattárházhoz hozzon létre a víz molekula összes izotopológjára. 2007 elején kezdődött el nemzetközi együttműködésben a H₂¹⁷O, H₂¹⁸O és a HD¹⁶O izotopológok összes, az irodalomban fellelhető, mért átmeneteinek összeválogatása és adatbázisba foglalása. Hozzá kell tenni, hogy a H₂¹⁶O adatbázisának létrehozása, és fejlesztés közbeni validálása párhuzamosan zajlik az egyszeres szubsztituált izotopológok adatbázisának fejlesztésével. Feladatom a munkacsoportban a H₂¹⁷O izotopológ adatainak menedzselése, illetve a többi – párhuzamosan készülő – izotopológ adatbázisának tesztelése és részbeni validálása volt. Mivel a többi adatbázis készítése direktben nem az én munkám, ezért jelen dolgozat keretén belül csak a H₂¹⁷O izotopológgra vonatkozó eredményeket mutatom be, a többi eredményre csak utalásokat teszek.

Ahogy már korábban hangsúlyoztam, a MARVEL eljárás első lépése egy megbízható adatbázis létrehozása. Ez nem más, mint az irodalmi adatok feldolgozása a következő szempontok alapján:

- a) Az adatbázisba csak referált közleményben publikált átmenetek kerülhetnek, személyes közlésen alapuló információk nem. Azaz, csak olyan mért eredmények kerülhetnek feldolgozásra, amelyekhez bárki a szakirodalom tanulmányozásával hozzáférhet.
- b) Az adatbázisnak teljesnek kell lennie, azaz nem maradhat ki – a belső információktól eltekintve – semmilyen olyan átmenet, amit az adatbázis végleges lezártáig* már publikáltak.
- c) Az adatbázis csak kísérletileg mért átmeneteket, illetve kísérletileg becsült bizonytalanságokat tartalmazhat. Amennyiben utóbbi nem egyértelmű a cikkben, akkor a cikk szerzőjével kell kapcsolatba lépni. Ha nem állnak rendelkezésre a megfelelő bizonytalanságok, akkor például a frekvenciában megadott értékes jegyek alapján generálunk egy mesterséges bizonytalanságot. Ez esetben az az általános elv, hogy a mesterséges bizonytalanság inkább kisebb legyen a valós bizonytalanságnál, hiszen a MARVEL, ha szükséges, majd megnöveli azt.

* A végleges lezárás időpontja jelen pillanatban a IUPAC első közleményének beküldése. Természetesen az ez után mért átmenetek bekerülnek a MARVEL adatbázisba, az adatbázis aktív jellegének megfelelően.

- d) Az átmenetek címkézésére be kell tartani a III.2.4 fejezetben leírt megállapodásokat. Ennek megfelelően az egyes referenciáknál el kell végezni az asszignált átmenet címkéinek javítását az egységes kezelés érdekében.
- e) A végső adatbázisnak hiba nélkül kell kielégítenie a MARVEL_Test program kritériumait.
- f) Bármely manuális törlés az adatbázisból dokumentálandó és indokolandó.

A 14. táblázat mutatja be a H_2^{17}O izotopológ referenciáit, a frekvencia tartományt, az egyes referenciákban található asszignált átmenetek számát, illetve azon átmenetek számát, melyeket a MARVEL segítségével validáltunk. A véglegesnek tekinthető H_2^{17}O adatbázis a dolgozat leadásakor 8 449 átmenetet tartalmaz a $0,45 - 17124,81 \text{ cm}^{-1}$ tartományban, amelyből 2 715 energiaszintet határoztunk meg. A maximális forgási kvantumszám értéke 17. Az SN1 (para) ág 1 172, míg az SN2 (ortho) ág 1 543 energiaszintet tartalmaz. A H_2^{17}O esetén az SN2 ág legalsó forgási energiaszintje a 1 0 1, aminek energiáját $23,773510 \text{ cm}^{-1}$ -nek vettük [81]. Mivel az összes átmenet, illetve energiaszint mindegyikének közlése messze meghaladná jelen dolgozat terjedelmi korlátait, ezért csak a MARVEL által meghatározott rezgési term értékeket, illetve az egyes rezgési szinthez tartozó forgási energiaszintek számát mutatom be a 15. táblázatban.

A dolgozat leadásakor – a véglegesnek még nem tekinthető – H_2^{18}O adatbázis 28 875 átmenetet tartalmaz a $0,18 - 17108,88 \text{ cm}^{-1}$ tartományban, amiből 4 967 energiaszintet határoztunk meg (2 246 darab energiaszint az SN1 ágban és 2 721 energiaszint az SN2 ágban). A maximális forgási kvantumszám értéke 20.

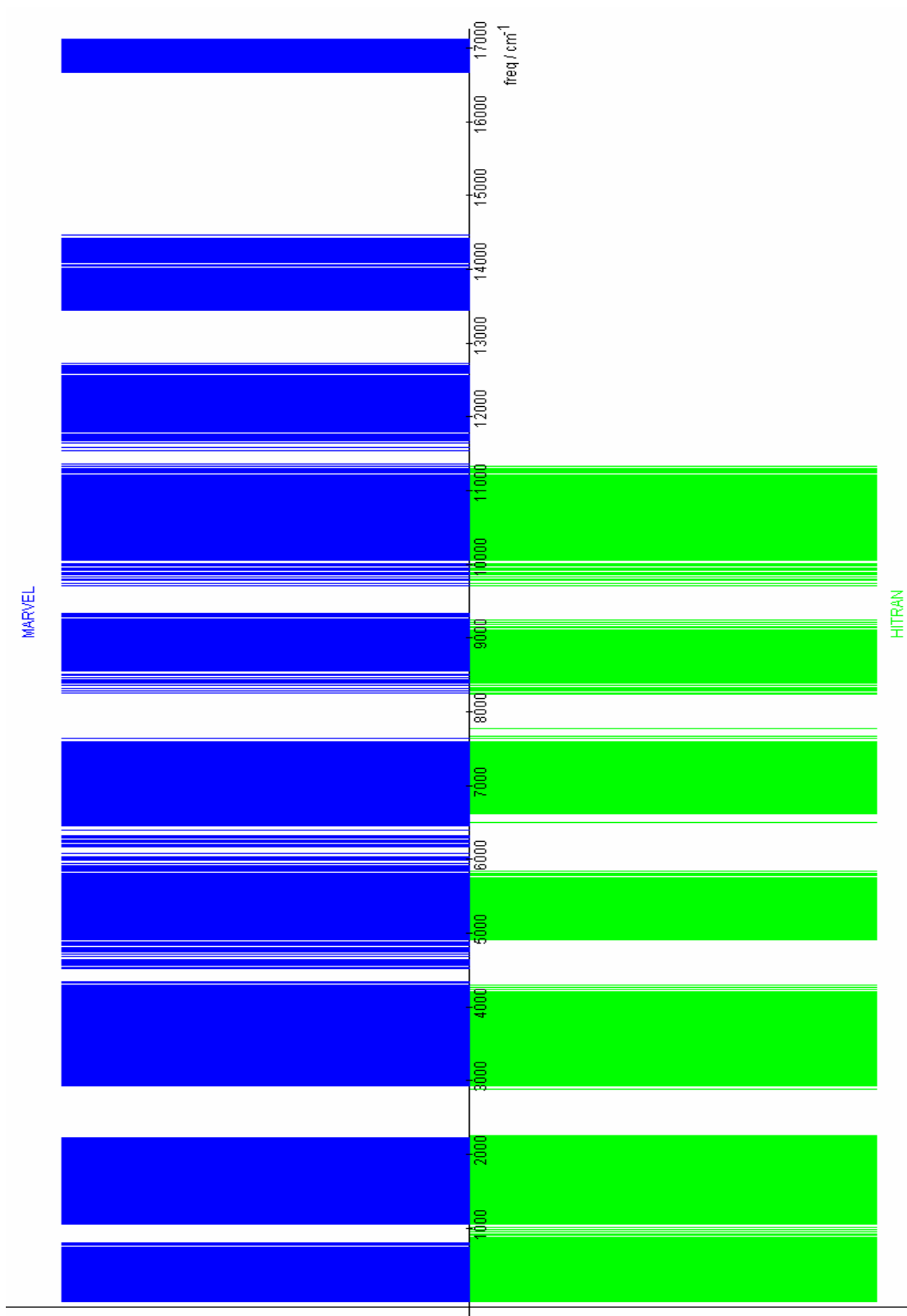
A HD^{16}O adatbázis 46 142 átmenetből áll a $0,02 - 22707,84 \text{ cm}^{-1}$ tartományban, amelyből 8 335 energiaszint határozható meg. A maximális forgási kvantumszám értéke 30.

Az utóbbi két adatbázis véglegesítéséhez még számos problémát kell leküzdenünk, melyek közül a legnehezebb feladat a rosszul asszignált átmenetek újraasszignálása. Hasonló a helyzet a H_2^{16}O adatbázissal fejlesztésénél. A H_2^{16}O – melyet még szintén nem tekinthetünk véglegesnek – adatbázis már közel 250. 000 átmenetet tartalmaz a $0,07 - 25224,90 \text{ cm}^{-1}$ tartományban. Ezen adatbázis esetén a maximális forgási kvantumszám értéke 28.

A MARVEL által szolgáltatott energiaszinteket – a teljes bizonyosság kedvéért – összehasonlítottuk az *ab initio* – részben a DOPI3R program segítségével meghatározott – energiaszintekkel, melyeket az ún. CVRQD PES [64] felhasználásával számítottunk. Az *ab initio* számítások kivétel nélkül megerősítetik a MARVEL energiaszintek helyességét a H_2^{17}O

izotopológgra. További megbízható teszt lehetőséget kínál a kvantumkémiai számításokból jövő azon megfigyelés, miszerint a szimmetrikusan szubsztituált víz származékok orto és para szintjei – nagy forgási kvantumszám ($J > 8$), valamint $\{\Delta K_a, \Delta K_c\} = \pm 1$ esetén – (kvázi)degenerációt mutatnak, azaz a két energiaszint különbsége közelít a nullához. A 16. táblázatban foglaltam össze néhány degenerált energiaszintet, azok MARVEL és *ab initio* értékeit, illetve az egyes energiaszintek különbségét. A táblázat adataiból jól látható a MARVEL és az *ab initio* számítások jó egyezése, illetve az, hogy a MARVEL energiaszintek visszaadják a degenerációt.

A III.2 fejezetben részletesen tárgyaltam a legelterjedtebben használt HITRAN adattárház bizonyos hiányosságait. Természetesen szükségszerű a MARVEL adatbázisokat minden esetben össze hasonlítani a már meglévő HITRAN adatbázissal, nehogy előforduljon az az eset, hogy a HITRAN tartalmaz olyan referenciát, amit a MARVEL adatbázis nem. Ez alól kivételt jelentenek a személyes közlés útján szerzett információk, valamint a HITRAN adattárházban megjelenő számítási eredmények. A 13. ábra szemlélteti a MARVEL illetve a HITRAN adatbázis átmeneteit a H_2^{17}O esetén (az átmenetek intenzitása nem valós). Az ábra jól tükrözi, hogy egyrészt a MARVEL tartalmazza a HITRAN adatbázis átmeneteit, valamint hogy számos olyan tartományt is magában foglal, amely teljes mértékben hiányzik a HITRAN adatbázisból. Az ábrán az is jól látható – főleg a magasabb energia tartományokban –, hogy melyek az egyes referenciákból vett tartományok, illetve hogy hol vannak az „üres” tartományok, azaz ahol hiányoznak a kísérletileg mért átmenetek. A 17. táblázat mutatja be számszerűen a MARVEL és a HITRAN adatbázisok összevetését a H_2^{17}O , H_2^{18}O és a HD^{16}O esetén. A H_2^{18}O és a HD^{16}O izotopológok esetén a MARVEL adatbázisra vonatkozó adatok még nem tekinthetők véglegesnek.



13. ábra MARVEL és HITRAN adatbázis képszerű összevetése a H_2^{17}O -ra

14. Táblázat. A H₂¹⁷O adatbázisban található átmenetek^a.

Referencia Index	Tartomány (cm ⁻¹)	Átmenetek száma		Mérési körülmények				
		Assz.	Val.	T (K)	p (hPa)	dúsítás.(%)	Tech.	L (m)
81Kyro [121]	0 - 5	7	7			24	FTS	0,7
71StBe [122]	0 - 6	2	2				MW	
74DeHeKi [123]	0 - 6	2	2				MW	
75DeHe [124]	0 - 18	7	7			30	MW	1
99MaNaNaOd [125]	16 - 173	127	127		1,3 - 21,3	10		0,5
81Partridg [126]	16 - 47	17	17			10		0,8 - 13
78KaKaKy [127]	30 - 720	20	20		0,4 - 4	T	FTS	1
80KaKy [128]	54 - 728	373	373			24	FTS	0,7
77Winther [129]	61 - 392	48	48	RT	0,5 - 17,8		FTS	
98Toth [130]	599 - 797	31	31	RT	≤37,9	T	FTS	0,25 - 433
92Toth [131]	1012 - 2224	654	654	297	0,25 - 5,21	≤59,9	FTS	2,39
93Toth [132]	1314 - 3945	333	333	296	0,4 - 18,4	≤59,9	FTS	2,39 - 433
83Guelachv [133]	1316 - 1986	197	197	RT	0 - 0,89	T	FTS	16 - 44,17
71WiNaJo [134]	1338 - 1913	133	133				LS	
78JoMc [135]	1613 - 1644	2	2	RT		11		
80CaFlPa [136]	1837 - 1840	11	11	RT		T	FTS	
94Totha [137]	3163 - 4298	812	812	296	0,4 - 18,4	≤57,7	FTS	2,39 - 433
69FrNaJo [138]	3445 - 3942	102	102	RT			GS	1
73CaFlGuAm [139]	3582 - 3909	58	58	RT	1,3	T	FTS	8
83PiCoCaFl [140]	3648 - 3830	2	2					
07JeDaReTy [141]	4206 - 6600	557	557	RT	1,4-22,7	T	FTS	
05Tothb [142]	5018 - 5685	312	302	296	≤19,9	≤60	FTS	1,5 - 433
77ToFlCaa [143]	5174 - 5525	84	81					
05Totha [144]	5215 - 5482	2	2					
07MiLeKaCa [145]	5988 - 7016	235	232	RT		T	CW-CRDS	NR
04MaRoMiNa [146]	6171 - 6747	183	183		1,5 - 20	T	CW-CRDS	NR
94Tothb [147]	6617 - 7639	857	847	RT	1,4 - 19,2	≤59,5	FTS	2,39-433
77ToFlCab [148]	7094 - 7333	20	20					
05ToTe [149]	7424 - 9052	183	182	294,4	20,08	T	FTS	480,8
06LiHuCaMa [150]	8564 - 9332	429	429	RT	2,1 - 13,1	5	FTS	15 - 105
99CaFlMaBy [151]	9711 - 10883	1063	1063	RT		D	FTS	
05TaNaBrTe [152]	11365 - 14472	772	769	RT		D	FTS	434
07MaToCa [153]	11547 - 12729	309	307	RT		K	ICLAS	
06NaSnTaSh [154]	16666 - 17125	512	512	294	25 mbar	80±5	CRD	NR

^a Referencia Index: az egyes referenciák IUPAC rövidítése; Tartomány: az egyes cikkekben található H₂¹⁷O izotopológra vonatkozó hullámszám tartomány; Assz. = az egyes referenciákban található asszignált átmenetek száma; Val. = a egyes cikkekhez tartozó, MARVEL által validált átmenetek száma. A mérési körülményeknél csak ott tüntettem fel értékeket, ahol azok hozzáférhetőek voltak; T = hőmérséklet (K); RT = szobahőmérséklet (room temperature); p = nyomás (hPa); dúsítás: a H₂¹⁷O izotopológ %-os aránya a vizsgált mintában; D = dúsított; T = természetes arány; K = kis mennyiségben; Tech. = a mérési technika rövidítése; MW = mikrohullámú (microwave) spektroszkópia; FTS = Fourier transzformációs spektroszkópia; LS = Littrow-típusú spektrográf; GS = diffrakciós spektrográf (grating spectrograph); CRD = üreg rezonátoros lecsengetési (cavity ringdown) spektroszkópia; CW-CRDS = folytonos hullámú üreg rezonátoros lecsengetési (cintinue wave cavity ringdown) spektroszkópia; ICLAS = 'intracavity laser absorption spectroscopy'; L = úthossz (m); NR = nem-releváns;

15. Táblázat A H₂¹⁷O rezgési termértékei (vibrational bond origin, VBO) normál (v1v2v3) és lokális ((mn)± v2) módus jelölésben. A MARVEL bizonytalanságok (Biz.) 10⁻⁶ cm⁻¹ egységben kerültek megadásra. Az RL szám mutatja az egyes rezgési szinthez tartozó forgási szintek számát. A szögletes zárójelben lévő VBO értékek pontos variációs számítások eredményei.

v1v2v3	(mn)± v2	VBO/cm ⁻¹	Biz.	RL
0 0 0	(00)+0	0.000000	0	194
0 1 0	(00)+1	1591,325708	48	153
0 2 0	(00)+2	3144,980414	31	63
1 0 0	(10)+0	3653,142263	21	106
0 0 1	(10)- 0	3748,318070	11	143
0 3 0	(00)+3	[4657,12]		22
1 1 0	(10)+1	5227,705603	46	68
0 1 1	(10)- 1	5320,260507	3	148
0 4 0	(00)+4	[6121,55]		21
1 2 0	(10)+2	6764,725603	547	63
0 2 1	(10)- 2	6857,272605	11	93
2 0 0	(20)+0	7193,246403	21	82
1 0 1	(20)- 0	7238,723507	5	111
0 0 2	(11)+0	7431,076103	83	29
0 5 0	(00)+5	[7527,49]		1
1 3 0	(10)+3	[8260,79]		3
0 3 1	(10)- 3	[8356,53]		20
2 1 0	(20)+1	[8749,85]		34
1 1 1	(20)- 1	8792,544007	399	108
0 6 0	(00)+6	[8853,49]		1
0 1 2	(11)+1	8982,869203	547	55
1 4 0	(10)+4	[9708,58]		
0 4 1	(10)- 4	[9813,34]		13
2 2 0	(20)+2	[10269,62]		12
1 2 1	(20)- 2	10311,202507	547	75
0 2 2	(11)+2	[10501,35]		1
3 0 0	(30)+0	[10586,06]		65
2 0 1	(30)- 0	10598,475607	547	102
1 0 2	(21)+0	10853,505303	547	70
0 0 3	(21)- 0	11011,882907	2735	83
1 5 0	(10)+5	[11080,53]		
2 3 0	(20)+3	[11749,99]		3
1 3 1	(20)- 3	11792,822198	543	42
3 1 0	(30)+1	[12122,16]		35
2 1 1	(30)- 1	12132,992607	547	94
1 4 1	(20)- 4	[13233,17]		1
1 1 2	(21)+1	[12389,06]		28
0 1 3	(21)- 1	12541,227057	561	51
3 2 0	(30)+2	[13620,56]		3
2 2 1	(30)- 2	13631,499807	602	53
4 0 0	(40)+0	[13808,24]		29
0 7 1	(10)- 7	13808,273307	547	2
3 0 1	(40)- 0	13812,158107	547	71

2 0 2	(31)+0	[14203,54]		14
1 0 3	(31)- 0	14296,279507	219	37
4 2 0	(40)+2	[16797,16]		63
3 2 1	(31)- 2	16797,167507	547	71
4 0 1	(50)- 0	16875,620507	547	60
5 0 0	(50)+0			47
1 4 2	(21)+4			15
0 4 3	(21)+4			5
2 4 1	(30)- 4			9
3 0 2	(41)+0			2
3 4 0	(30)+4			14
2 6 0	(20)+6			2
2 2 2	(31)+2			1
0 4 2	(11)+4			1
1 2 3	(31)- 2			2
1 6 1	(20)- 6			1
0 8 1	(10)- 8			1

16. táblázat. A H_2^{17}O kvázi-degenerált energiaszintjei (cm^{-1}) (részlet).

$\nu_1\nu_2\nu_3$	$J K_a K_c$	1. Energiaszint		$J K_a K_c$	2. Energiaszint		MARVEL $E_1 - E_2$	VAR $E_1 - E_2$
		E_1^{MARVEL}	E_1^{VAR}		E_2^{MARVEL}	E_2^{VAR}		
0 1 1	8 8 0	7162,989334	7163,048466	8 8 1	7162,984307	7163,048459	0,005027	0,000006
0 0 0	9 7 2	1801,989830	1802,043156	9 7 3	1801,984799	1802,038046	0,005031	0,005110
0 0 1	9 7 2	5492,078243	5492,069785	9 7 3	5492,070255	5492,061600	0,007988	0,008184
0 1 0	9 7 2	3513,802723	3513,829160	9 7 3	3513,799797	3513,826324	0,002926	0,002836
0 1 1	9 7 2	7173,864997	7173,886180	9 7 3	7173,863115	7173,881444	0,001882	0,004735
1 0 0	9 7 2	5417,372876	5417,453100	9 7 3	5417,369698	5417,449614	0,003178	0,003486
0 0 0	9 8 1	1998,956183	1999,025951	9 8 2	1998,955996	1999,025854	0,000187	0,000097
0 1 0	9 8 1	3737,253484	3737,282664	9 8 2	3737,253499	3737,282613	-0,000015	0,000051
0 1 1	9 8 1	7382,395687	7382,402105	9 8 2	7382,395391	7382,402012	0,000296	0,000093
0 0 0	9 9 0	2212,175480	2212,261644	9 9 1	2212,177879	2212,261643	-0,002399	0,000001
0 1 0	9 9 0	3976,586191	3976,617452	9 9 1	3976,586197	3976,617452	-0,000006	0,000000
0 0 1	10 0 10	4842,726172	4842,691931	10 1 10	4842,732109	4842,697657	-0,005937	-0,005726
0 0 0	10 10 0	2685,844778	2685,936702	10 10 1	2685,842381	2685,936702	0,002397	0,000000
0 0 0	10 8 2	2243,314379	2243,378433	10 8 3	2243,313422	2243,377660	0,000957	0,000773
0 1 0	10 8 2	3982,193639	3982,221985	10 8 3	3982,193631	3982,221585	0,000008	0,000401
0 1 1	10 8 2	7625,145183	7625,167058	10 8 3	7625,144996	7625,166333	0,000187	0,000726
0 0 0	10 9 1	2457,835911	2457,916279	10 9 2	2457,835897	2457,916266	0,000014	0,000014
0 0 0	11 0 11	1324,121531	1324,100216	11 1 11	1324,128030	1324,107154	-0,006499	-0,006937
0 0 1	11 0 11	5051,525366	5051,490838	11 1 11	5051,527813	5051,493489	-0,002447	-0,002651
0 1 1	11 0 11	6617,359626	6617,339776	11 1 11	6617,359557	6617,342400	0,000069	-0,002624
0 2 1	11 0 11	8150,738623	8150,737588	11 1 11	8150,738571	8150,728218	0,000052	0,009370
2 0 1	11 0 11	11852,375146	11852,391798	11 1 11	11852,378242	11852,391654	-0,003096	0,000144
2 1 1	11 0 11	13380,819426	13380,808567	11 1 11	13380,835289	13380,813920	-0,015863	-0,005353
3 0 0	11 0 11	11838,412207	11838,441552	11 1 11	11838,402486	11838,440807	0,009721	0,000745
0 0 0	11 10 1	2956,641097	2956,732153	11 10 2	2956,641112	2956,732151	-0,000015	0,000002
0 0 0	11 11 0	3197,183481	3197,315991	11 11 1	3197,185878	3197,315991	-0,002397	0,000000
0 0 0	11 8 3	2511,166068	2511,224850	11 8 4	2511,161853	2511,220582	0,004215	0,004268
0 0 0	11 9 2	2726,865254	2726,938237	11 9 3	2726,866279	2726,938120	-0,001025	0,000116
0 0 0	12 0 12	1554,334446	1554,308709	12 1 12	1554,337542	1554,311730	-0,003096	-0,003021
0 0 1	12 0 12	5278,164740	5278,131198	12 1 12	5278,165569	5278,131808	-0,000829	-0,000610
0 1 0	12 0 12	3137,700219	3137,672166	12 1 12	3137,709331	3137,680908	-0,009112	-0,008741
0 1 1	12 0 12	6841,980040	6841,965265	12 1 12	6841,973329	6841,959811	0,006711	0,005454
2 0 1	12 0 12	12070,431351	12070,448044	12 1 12	12070,435163	12070,447399	-0,003812	0,000645
0 0 0	12 10 2	3250,429879	3250,509694	12 10 3	3250,428854	3250,509676	0,001025	0,000018
0 0 0	12 9 3	3018,979153	3019,052660	12 9 4	3018,983368	3019,051966	-0,004215	0,000693
0 0 0	13 0 13	1802,598671	1802,567953	13 1 13	1802,599796	1802,569296	-0,001125	-0,001343
0 0 1	13 0 13	5522,583812	5522,550913	13 1 13	5522,584201	5522,549826	-0,000389	0,001086
0 1 0	13 0 13	3383,709443	3383,675084	13 1 13	3383,712846	3383,679321	-0,003403	-0,004236
0 1 1	13 1 12	7340,010514	7340,017444	13 2 12	7340,015344	7340,013516	-0,004830	0,003928
0 0 0	14 0 14	2068,843011	2068,806188	14 1 14	2068,843607	2068,806799	-0,000596	-0,000611
0 1 0	14 0 14	3647,480474	3647,438501	14 1 14	3647,480612	3647,440602	-0,000138	-0,002101
2 0 1	14 0 14	12557,686271	12557,753959	14 1 14	12557,687396	12557,753967	-0,001125	-0,000008
0 0 0	15 0 15	2352,988269	2352,945821	15 1 15	2352,988481	2352,946106	-0,000212	-0,000285
0 0 1	15 0 15	6064,385311	6064,352915	15 1 15	6064,385360	6064,351381	-0,000049	0,001534
0 1 0	15 0 15	3928,943757	3928,894920	15 1 15	3928,943811	3928,895987	-0,000054	-0,001067

17. táblázat. A MARVEL és a HITRAN adatbázisok számszerű összevetése.

	H ₂ ¹⁷ O	H ₂ ¹⁸ O	HD ¹⁶ O
A jelenlegi adatbázisban található átmenetek száma	8 449	28 875 ^b	46 142
Az egyedi átmenetek száma a jelenlegi adatbázisban ^a	6 775	17 270	33 187
SN1 átmenetek száma	3 383	12 292	45 989 ^c
SN2 átmenetek száma	5 066	16 579	– ^d
A validált átmenetek száma	8 420	28 839	44 736
A validált SN1 átmenetek száma	3 371	12 277	44 736
A validált SN2 átmenetek száma	5 049	16 562	–
A HITRAN adatbázisban található egyedi átmenetek száma	6 120	9 524	9 627
A megegyező átmenetek száma	4 867	8 508	7 489
Átmenetek száma, melyek eltérése > 0,001 cm ⁻¹	817	2 227	1 275
Átmenetek száma, melyek eltérése > 0,1 cm ⁻¹	279	744	37
A hiányzó átmenetek száma a jelenlegi adatbázisban	1 253	1 016	2 138
A hiányzó átmenetek száma a HITRAN adatbázisban	1 908	8 762	25 698

^a Az egyedi átmenetek száma nem tartalmazza az egy átmenet meghatározására történt többszöri méréseket.

^b A H₂18O adatbázis 4 darab árvát tartalmaz.

^c Az SN1 átmenetek száma az összes átmenetnek az FSN-ek és árvák számával csökkentett értéke.

^d A HD¹⁶O izotopológ csak egy fő spektroszkópiai hálózatot tartalmaz.

V. Összefoglalás

Doktori munkám megkezdésekor a célkitűzés olyan elméleti algoritmusok és programrendszerek kifejlesztése volt, melyeknek felhasználásával a spektroszkópia (és számos más tudományterület) számára nagy jelentőséggel bíró háromatomos molekulák összes rezgési-forgási energiaszintjét (és így a teljes színeképet) hatékonyan lehet meghatározni.

Elsőként a DOPI3R nevű, variációs elven működő algoritmus és az ennek megfelelő FORTRAN nyelvű program került kifejlesztésre. A DOPI3R algoritmus az ortogonális koordináta rendszerben (O) felírt Hamilton-operátor mátrixrepresentációját a diszkrét változójú reprezentáció (D) elméletének felhasználásával állítja elő direkt szorzat bázisok (P, product basis) alkalmazásával, majd az így felépített nagyméretű mátrix sajátértékeit egy iteratív (I), ún. Lánczos algoritmus segítségével határozza meg. Az így kapott sajátértékek megfelelnek az adott háromatomos molekula – előre definiált forgási kvantumszámához tartozó – forgási energiaszintjeinek (R, rotational).

A dolgozatban a korábban leírtakat a jelen helyen kiegészítem a további információkkal arra vonatkozóan, hogy a DOPI3R algoritmust a Molekulaspektroszkópai Laboratóriumban eddig milyen tudományos eredmények meghatározására használtuk fel:

1. Minden eddigiéknél pontosabb és megbízhatóbb paramétereket határoztunk meg a víz molekula egyensúlyi geometriájára [2].
2. A DOPI3R program segítségével minden eddiginél pontosabb adatokat adtunk meg a CH₂ gyök \tilde{X}^3B_1 , illetve \tilde{a}^1A_1 elektronállapotaihoz tartozó zérusponthoz tartozó rezgési energiákra és az alapállapotú CH₂ gyök nyújtási frekvenciáira [99].
3. A DOPI3R program hatékony eszközként bizonyult az X₃ típusú molekulák – például a H₃⁺ – esetén a kinetikus energia operátorban fellépő szingularitás kezelésére és így alkalmunk volt a H₃⁺ molekula rezgési-forgási energiaszintjeinek meghatározására a linearitási gát felett [155].

Természetesen nem a DOPI3R az egyetlen lehetőség a háromatomos molekulák rezgési-forgási energiaszintjeinek kvantumkémiai úton történő meghatározására, magam is részt vettem más eljárások kifejlesztésében és alkalmazásában [156, 157, 158, 159].

A DOPI3R hatékony eszköz háromatomos molekulák teljes színeképeinek előállítására, de ugyanakkor a meghatározott energiaszintek pontossága – még egy nagy jó minőségű *ab initio* potenciális energia felület alkalmazása esetén is, mint amilyen a CVRQD PES [64] a víz molekulára – messze elmarad a spektroszkópai pontosságtól. Ezért is merült fel az igény egy

olyan algoritmus és programrendszer kifejlesztésére, amely a kísérletileg mért átmenetek felhasználásával határozza meg a rezgési-forgási energiaszinteket úgy, hogy az így nyert energiaszintek öröklik a mért átmenetek pontosságát, illetve azok pontosságát – legkisebb négyzetes értelemben – esetlegesen meg is haladják. A módszer előnye, hogy segítségével nagy pontosságú energiaszinteket nyerhetünk viszonylag gyorsan, hátránya, hogy a meghatározható energiaszintek számát behatárolja a mért átmenetek száma és minősége. A kifejlesztett algoritmus és programrendszer a MARVEL nevet kapta [73], ami a 'Measured Active Rotational – Vibrational Energy Levels' angol elnevezés rövidítése. Azért nevezzük aktívnak a meghatározott energiaszinteket, mert ezek értéke a mért átmenetek adatbázisának méretétől, összetételétől függ. Ha újabb átmenetek kerülnek az adatbázisba, akkor a MARVEL eljárást újra végre lehet és végre kell hajtani. Minél több átmenet kerül az adatbázisba, annál több és annál megbízhatóbb energiaszinteket vagyunk képesek meghatározni. A MARVEL algoritmust és programot nem csak rezgési-forgási energiaszintek értékeinek meghatározására lehet felhasználni, hanem a következő feladatok is elvégezhetők a segítségével:

1. Megvizsgálhatjuk az egyes adatbázisok önkonzisztenciáját, azaz megnézhetjük, hogy tartalmaz-e az adatbázisunk olyan átmenetet, amely valamilyen oknál fogva nincs összhangban a többi mért átmenettel.
2. A kísérletileg mért átmenetek bizonytalanságának változtatásával javíthatjuk az energiaszintek értékét, hogy a lehető legjobb mértékben tudjuk reprodukálni az egyes átmeneteket. Ennek végrehajtására a robosztus újrasúlyozási módszert (robust reweighting) találtuk a legalkalmasabbnak.
3. Meghatározhatjuk egyes Fourier transzformációs mérések kalibrációs faktorát.
4. A meghatározott energiaszinteket és a kvantummechanika kiválasztási szabályait felhasználva egy mesterséges színeképet állíthatunk elő, amelyet egyrészt felhasználhatunk a már az adatbázisban lévő átmenetek validálására, másrészt még meg nem mért átmenetek hullámszámának becslésére, illetve leghasznosabban a már megmért, de még nem asszignált átmenetek címkéinek meghatározására.
5. Frekvencia sztenderek meghatározására, illetve validálására.

A MARVEL algoritmust és programrendszert sikeresen alkalmaztuk már a következő esetekben:

1. A CH₂ gyök \tilde{X}^3B_1 , illetve \tilde{a}^1A_1 elektronállapotainak számos rezgési-forgási energiaszintjének meghatározására. Ezek az eredmények is megerősítették, hogy a

DOPI3R program által számolt eredmények megbízhatóak, így az általunk megadott zéruspontri rezgési energiák és az alapállapotú CH₂ gyök nyújtási frekvenciái úgyszintén megbízhatóak.

2. A MARVEL eljárás felhasználásával ellenőriztük Matsushima és munkatársai [109-112] által a H₂¹⁶O, H₂¹⁷O, H₂¹⁸O és a D₂¹⁶O víz izotopológokra mért, kalibrációs sztenderdek szánt átmenetek önkonzisztenciáját és megadtuk azokat az átmeneteket, amelyeket véleményünk szerint sztenderdként használhatók fel [113]. A munka során rendkívül pontos energiaszinteket határoztunk meg a 17 – 150 cm⁻¹ tartományban, amelyek ugyancsak referenciaként használhatók fel. Az eljárás során a kísérletileg mért átmeneteket átlagosan 40 kHz pontossággal voltunk képesek reprodukálni, amely messze meghaladja a Matsushima és munkatársai által alkalmazott 32 paraméterű *A*-redukált Watson-féle Hamilton-operátor teljesítőképességét, melynek alkalmazásával csak átlagosan 256 kHz pontossággal lehetett reprodukálni a kísérleti frekvenciákat. A tapasztalatok alapján kimondható, hogy a MARVEL eljárás hatékony eszköznek bizonyult frekvencia sztenderdek előállítására, illetve egyes korábban javasolt sztenderdek ellenőrzésére.
3. A ma legelterjedtebben használt adatbázis a víz spektroszkópiája kapcsán a HITRAN adatbázis [74]. A HITRAN adatok széleskörű alkalmazásuk ellenére számos hibával terheltek, beleértve a hiányos validálást és az adatbázisban felhalmozott kísérleti és elméleti információk összekeveredését. Részben ez szolgáltatott okot a IUPAC egyik spektroszkópiai munkacsoportjának, hogy célul tűzze ki, egy új, minden eddiginél megbízhatóbb alapokon nyugvó, validált, sztenderd adattárház létrehozását a víz összes izotopológjára. Az adattárház magában foglalja a kísérletileg mért és az általunk validált átmeneteket, illetve a MARVEL által meghatározott energiaszinteket [4]. Az adattárház létrehozását három lépésre bontottuk fel, melynek első fejezetében az egyszerűen szubsztituált származékok (H₂¹⁷O, H₂¹⁸O és HD¹⁶O) adatbázisának létrehozása a cél. A MARVEL eljárás kifejlesztőjeként és a MARVEL_Test program megalkotójaként meghatározó feladatomban volt ezen sztenderd adatbázisok létrehozásában. Feladatomban volt a H₂¹⁷O izotopológ adatbázisának létrehozása, valamint a párhuzamosan fejlesztett adatbázisok (H₂¹⁸O, HD¹⁶O és H₂¹⁶O) tesztelése és validálása. A dolgozat leadásakor a szinte már véglegesnek tekinthető H₂¹⁷O adatbázis 8 449 átmenetet tartalmaz, míg a véglegesnek még nem tekinthető H₂¹⁸O és HD¹⁶O adatbázisok 28 875, illetve 46 142 kísérletileg mért átmenetet tartalmaznak. Ezen adatbázisok felhasználásával 2 715, 4 967 és 8 335 energiaszintet lehetett

meghatározni a H_2^{17}O , H_2^{18}O és HD^{16}O izotopológokra. A H_2^{16}O adatbázis létrehozása és validálása, amely a második lépés az IUPAC munkacsoport munkájában, már most több, mint 200 000 átmenetet tartalmaz. Az általam kifejlesztett MARVEL eljárásnak, illetve a nemzetközi együttműködésnek köszönhetően jó úton haladunk afelé, hogy a IUPAC spektroszkópai munkacsoportja létrehozasson egy minden eddiginél jobb és megbízhatóbb spektroszkópai adattárházat a víz izotopológjaira.

További célomként a következők említhetők meg:

1. A MARVEL programrendszer párhuzamosítása, preferáltan OpenMP környezetben. A több magos számítógépek terjedése teszi ésszerű vállalkozássá a MARVEL program parallelizálását, mellyel jelentős sebesség növekedés érhető el a MARVEL alkalmazásakor.
2. A MARVEL_Test program kiterjesztése a MARVEL eljárással. Az operációs rendszertől független, kezelő felülettel ellátott JAVA nyelven írt MARVEL_Test program kiterjesztése a MARVEL eljárással rendkívül hasznos eszköznek bizonyulhat a kisméretű adatbázisok feldolgozásában. A kiterjesztés egy része már megvalósult, de a végleges JAVA nyelvű változat elkészítése még várat magára.
3. Egy automatikus színek asszignáló programrendszer kifejlesztése. A MARVEL program felhasználásával lehetőség adódik egy olyan program megalkotására, melynek segítségével, valamint a MARVEL adatbázisok felhasználásával még asszignálatlan színek egyes átmeneteinek címkézését végezhetjük el automatizált formában. A fejlesztés még szervezési szinten áll, ugyanakkor az előzetes megfontolások ígéretes jövőt jósolnak az automatikus asszignáló programrendszer alkalmazhatósága kapcsán.

VI. PUBLIKÁCIÓK

A doktori értekezés témáját alkotó közlemények:

- [1] **T. Furtenbacher**, G. Czakó, B. T. Sutcliffe, A. G. Császár, V. Szalay, „The methylene saga continues: Stretching fundamentals and zero-point energy of \tilde{X}^3B_1 CH₂”, *J. Mol. Struct.* **780-781**, 283 (2006).
- [2] **T. Furtenbacher**, A. G. Császár, J. Tennyson, „MARVEL: measured active rotational–vibrational energy levels”, *J. Mol. Spectrosc.* **245**, 115 (2007).
- [3] **T. Furtenbacher**, A. G. Császár, „On employing H₂¹⁶O, H₂¹⁷O, H₂¹⁸O, and D₂¹⁶O lines as frequency standards in the 15–170 cm⁻¹ window”, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **109**, 1234 (2008).
- [4] J. Tennyson, P. F. Bernath, L. R. Brown, A. Campargue, M. R. Carleer, A. G. Császár, R. R. Gamache, J. T. Hodges, A. Jenouvrier, O. V. Naumenko, O. L. Polyansky, L. S. Rothman, R. A. Toth, A. C. Vandaele, N. Zobov, L. Daumont, A. Z. Fazliev, **T. Furtenbacher**, S. N. Mikhailenko, S.V. Shirin, B. A. Voronin, „IUPAC Critical Evaluation of the Rotational-Vibrational Spectra of Water Vapor. Part I. Energy Levels and Transition Wavenumbers for H₂¹⁷O, H₂¹⁸O, and HD¹⁶O”, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* (előkészületben).
- [5] A. G. Császár, **T. Furtenbacher**, G. Czakó, The greenhouse effect on Earth and the complete spectroscopy of water, *Magy. Kém. Foly.* **112**, 123 (2006).

Egyéb közlemények:

- [1] V. Szalay, G. Czakó, Á. Nagy, **T. Furtenbacher**, A. G. Császár, „On one- dimensional discrete variable representations with general basis functions”, *J. Chem. Phys.* **119**, 10512 (2003).
- [2] G. Czakó, **T. Furtenbacher**, A. G. Császár, V. Szalay, „Variational vibrational calculations using high-order anharmonic force fields”, *Mol. Phys.* **102**, 2411 (2004).
- [3] G. Czakó, V. Szalay, A. G. Császár, **T. Furtenbacher**, „Treating singularities present in the Sutcliffe–Tennyson vibrational Hamiltonian in orthogonal internal coordinates”, *J. Chem. Phys.* **122**, 024101 (2005).
- [4] A. G. Császár, G. Czakó, **T. Furtenbacher**, J. Tennyson, V. Szalay, S. V. Shirin, N. F. Zobov, and O. L. Polyansky, „On equilibrium structures of the water molecule”, *J. Chem. Phys.* **122**, 214305 (2005).

- [5] A. G. Császár, G. Czakó, **T. Furtenbacher**, E. Mátyus, „An active database approach to complete rotational-vibrational spectra of small molecules”, *Ann. Rep. Comp. Chem.* **3**, 155 (2007).
- [6] G. Czakó, **T. Furtenbacher**, P. Barletta, A. G. Császár, V. Szalay, B. T. Sutcliffe, „Use of a nondirect-product basis for treating singularities in triatomic rotational- vibrational calculations”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3407 (2007).

VII. Irodalomjegyzék

- [1] H. F. Schaefer III, *Science*, **231**, 1100 (1986).
- [2] A. G. Császár, G. Czakó, T. Furtenbacher, J. Tennyson, V. Szalay, S. V. Shirin, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, *J. Chem. Phys.* **122**, 214305 (2005).
- [3] A. G. Császár, T. Furtenbacher, G. Czakó, *Magy. Kém. Foly.* **112**, 123 (2006).
- [4] J. Tennyson, P. F. Bernath, L. R. Brown, A. Campargue, M. R. Carleer, A. G. Császár, R. R. Gamache, J. T. Hodges, A. Jenouvrier, O. V. Naumenko, O. L. Polyansky, L. S. Rothman, R. A. Toth, A. C. Vandaele, N. Zobov, L. Daumont, A. Z. Fazliev, T. Furtenbacher, S. N. Mikhailenko, S.V. Shirin, B. A. Voronin, *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* (előkészületben).
- [5] Z. Bačič, J. C. Light, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 469 (1989).
- [6] G. Czakó, T. Furtenbacher, A. G. Császár, V. Szalay, *Mol. Phys.* **102**, 2411 (2004).
- [7] S. E. Choi, J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **92**, 2129 (1990).
- [8] S. E. Choi, J. C. Light, *J. Chem. Phys.* **97**, 7031 (1992).
- [9] B. G. Johnson, W. P. Reinhart, *J. Chem. Phys.* **85**, 4538 (1986).
- [10] B. G. Johnson, *J. Chem. Phys.* **73**, 5051 (1980).
- [11] B. G. Johnson, *J. Chem. Phys.* **79**, 1906 (1983).
- [12] B. G. Johnson, *J. Chem. Phys.* **79**, 1916 (1983).
- [13] R. T. Pack, G. A. Parker, *J. Chem. Phys.* **87**, 3888 (1987).
- [14] A. M. Arthurs, A. Dalgarno, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **256**, 540 (1960).
- [15] C. F. Curtiss, F. T. Adler, *J. Chem. Phys.* **20**, 249 (1952).
- [16] C. F. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **21**, 2045 (1953).
- [17] J. Tennyson, B. T. Sutcliffe, *J. Chem. Phys.* **77**, 4061 (1982).
- [18] J. Tennyson, S. Miller, C. R. Le Sueur, *Comp. Phys. Comm.* **75**, 339 (1993).
- [19] J. Tennyson, B. T. Sutcliffe, *Int. J. Quant. Chem.* **42**, 941 (1992).
- [20] P. Sarkar, N. Poulin, T. Carrington, Jr., *J. Chem. Phys.* **110**, 10269 (1999).
- [21] M. A. Kostin, O. L. Polyansky, J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **116**, 7564 (2002).
- [22] D. Lauvergnat, A. Nauts, *J. Chem. Phys.* **116**, 8560 (2002).
- [23] B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32**, 812 (1928).
- [24] B. T. Sutcliffe, B. T., *Current Aspects of Quantum Chemistry*, (ed. R. Carbo) **21**, 99, Amsterdam, Elsevier: 1982.
- [25] S. Carter, N. C. Handy, B. T. Sutcliffe, *Mol. Phys.* **49**, 745 (1983).
- [26] S. Carter, N. C. Handy, *Mol. Phys.* **59**, 569 (1984).

-
- [27] J. Tennyson, *Comput. Phys. Rep.* **4**, 1 (1986).
- [28] H. Meyer, *Ann. Rep. Comp. Chem.* **53**, 141 (2002).
- [29] A. G. Császár, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **102**, 3962 (1995).
- [30] T. J. Lukka, *J. Chem. Phys.* **102**, 3945 (1995).
- [31] H. Zhang, S. C. Smith, *J. Chem. Phys.* **118**, 10042 (2003).
- [32] M. P. Jacobson, M. S. Child, *J. Chem. Phys.* **114**, 262 (2001).
- [33] C. Beck, R. Schinke, J. Koput, *J. Chem. Phys.* **112**, 8446 (2000).
- [34] V. Szalay, G. Czakó, Á. Nagy, T. Furtenbacher, A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **119**, 10512 (2003).
- [35] G. Czakó, T. Furtenbacher, P. Barletta, A. G. Császár, V. Szalay, B. T. Sutcliffe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3407 (2007).
- [36] V. Szalay, S. C. Smith, *J. Chem. Phys.* **110**, 72 (1999).
- [37] C. C. Marston, G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **91**, 3571 (1989).
- [38] G. G. Balint-Kurti, R. N. Dixon, C. C. Marston, *Int. Rev. Phys. Chem.* **11**, 317 (1992).
- [39] V. Szalay, *J. Chem. Phys.* **99**, 1978 (1993).
- [40] B. T. Sutcliffe, J. Tennyson, *Mol. Phys.* **58**, 1053 (1986).
- [41] J. Tennyson, B. T. Sutcliffe, *J. Chem. Phys.* **77**, 4061 (1982).
- [42] M. Mladenovic, Z. Bacic, *J. Chem. Phys.* **93**, 3039 (1990).
- [43] M. Abramowitz és I. A. Stegun (editors), *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, Inc.: New York (1972).
- [44] R. N. Zare, *Angular momentum*, Wiley-Interscience Publication, New York: 1988
- [45] D. Belmiloud, M. Jacon, *Int. J. Quant. Chem.* **76**, 535 (2000).
- [46] C. Leforestier, *J. Chem. Phys.* **92**, 2129 (1990).
- [47] J. Tennyson, S. Miller, B. T. Sutcliffe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84**, 1295 (1988).
- [48] B. T. Sutcliffe, S. Miller, J. Tennyson, *Comp. Phys. Comm.* **51**, 73 (1988).
- [49] S. Miller, J. Tennyson, *Chem. Phys. Lett.* **145**, 117 (1988).
- [50] J. S. Lee, D. Secrets, *J. Chem. Phys.* **85**, 6565 (1986).
- [51] J. S. Lee, D. Secrets, *J. Phys. Chem.* **92**, 1821 (1988).
- [52] B. P. Reid, K. C. Janda, N. Halberstadt, *J. Phys. Chem.* **92**, 587 (1988).
- [53] S. E. Choi, J. C. Light, *J. Phys. Chem.* **92**, 1821 (1988).
- [54] X. T. Wu, E. F. Hayes, *J. Chem. Phys.* **107**, 2705 (1997).
- [55] A. G. Császár, W. D. Allen, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, in *Computational Molecular Spectroscopy*, eds. P. Jensen and P. R. Bunker, Wiley, Chichester: 2001.

-
- [56] C. Lanczos, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 255 (1950).
- [57] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987).
- [58] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem.* **14**, 545 (1978).
- [59] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **108**, 9221 (1998).
- [60] H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**, 5803 (1988).
- [61] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [62] H. M. Quiney, H. Skaane, I. P. Grant, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 473 (1998).
- [63] S. R. Langhoff, E. R. Davidson, *Int. J. Quant. Chem.* **8**, 61 (1974).
- [64] O. L. Polyansky, A. G. Császár, S. V. Shirin, N. F. Zobov, P. Barletta, J. Tennyson, D. W. Schwenke, and P. J. Knowles, *Science* **299**, 539 (2003).
- [65] L. Lodi, R. N. Tolchenov, J. Tennyson, A. E. Lynas-Gray, S. V. Shirin, N. F. Zobov, O. L. Polyansky, A. G. Császár, J. N. P. van Stralen, L. Visscher, *J. Chem. Phys.* **128**, 044304 (2008)
- [66] J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, J. P. Maillard, *Mol. Phys.* **32**, 499 (1976).
- [67] B. Ruscic, R. E. Pinzon, M. L. Morton, G. Von Laszewski, S. J. Bittner, S. G. Nijsure, K. A. Amin, M. Minkoff, A. F. Wagner, *J. Phys. Chem. A* **108**, 9979 (2004).
- [68] B. Ruscic, J. E. Boggs, A. Burcat, A. G. Császár, J. Demaison, R. Janoschek, J. M. L. Martin, M. Morton, M. J. Rossi, J. F. Stanton, P. G. Szalay, P. R. Westmoreland, F. Zabel, T. Bérces, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 573 (2005).
- [69] R. Feeley, P. Seiler, A. Packard, M. Frenklach, *J. Phys. Chem. A* **108**, 9573 (2004).
- [70] M. Frenklach, A. Packard, P. Seiler, R. Feeley, *Int. J. Chem. Kinet.* **36**, 57 (2004).
- [71] S. A. Tashkun, V. I. Perevalov, J.-L. Teffo, A. D. Bykov, N.N. Lavrentieva, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **82**, 165 (2003).
- [72] J. Tennyson, N. F. Zobov, R. Williamson, O. L. Polyansky, P. F. Bernath, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **30**, 753 (2001).
- [73] T. Furtenbacher, A. G. Császár, J. Tennyson, *J. Mol. Spectrosc.* **245**, 115 (2007).
- [74] L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J. M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J. M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J. Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. V. Auwera, P. Varanasi, G. Wagner, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **96**, 139 (2005).

-
- [75] N. Jacquinet-Husson, E. Arié, J. Ballard, A. Barbe, L. R. Brown, B. Bonnet, C. Camy-Peyret, J. P. Champion, A. Chédin, A. A. Chursin, C. Clerbaux, G. Duxbury, J.-M. Flaud, N. Fourrié, A. A. Fayt, G. Graner, R. Gamache, A. Goldman, V. Golovko, G. Guelachvili, J.-M. Hartmann, J. C. Hilico, G. Lefèvre, O. V. Naumenko, V. Nemtchinov, D. A. Newham, A. Nikitin, J. Orphal, A. Perrin, D. C. Reuter, L. Rosenmann, L. S. Rothman, N. A. Scott, J. Selby, L. N. Sinitza, J. M. Sirota, A. M. Smith, K. M. Smith, V. G. Tyuterev, R. H. Tipping, S. Urban, P. Varanasi, M. Weber, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **62**, 205 (1999).
- [76] H. M. Pickett, R. L. Poynter, E. A. Cohen, M. L. Delitsky, J. C. Pearson, H. S. P. Muller, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60**, 883 (1998).
- [77] G. H. Golub, C. F. Van Loan, *Matrix computations (3rd ed.)*, **Section 4.2**, Johns Hopkins University Press.
- [78] K. F. Lin, W. E. Blass, N. M. Gailar, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 151 (1980).
- [79] J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **219**, 326 (2003).
- [80] A. Miani, J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **120**, 2732 (2004).
- [81] R. A. Toth, Linelists of water vapor parameters from 500 to 8000 cm^{-1}
(<http://mark4sun.jpl.nasa.gov/data/spec/H2O>), private communication, 2005.
- [82] R. W. Floyd, *J. Ass. Comp. Mach.* **14**, 636 (1967).
- [83] S. Warshall, *J. Ass. Comp. Mach.* **9**, 11 (1962).
- [84] E. W. Dijkstra, *Numerische Mathematik* **1**, 269 (1959).
- [85] V.-M. Horneman, *J. Mol. Spectrosc.* **241**, 45 (2007).
- [86] V.-M. Horneman, R. Anttila, S. Alanko, J. Pietilä, *J. Mol. Spectrosc.* **234**, 238 (2005).
- [87] G. Guelachvili, M. Birk, Ch. J. Bordé, J. W. Brault, L. R. Brown, B. Carli, A. R. H. Cole, K. M. Evenson, A. Fayt, D. Hausamann, J. W. C. Johns, J. Kauppinen, Q. Kou, A. G. Maki, K. Narahari Rao, R. A. Toth, W. Urban, A. Valentin, J. Verges, G. Wagner, M. H. Wappelhorst, J. S. Wells, B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **177**, 164 (1996).
- [88] A. G. Császár, M. L. Leininger, V. Szalay, *J. Chem. Phys.* **118**, 10631 (2003).
- [89] A. R. W. McKellar, P. R. Bunker, T. J. Sears, K. M. Evenson, R. J. Saykally, S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **79**, 5251 (1983).
- [90] D. G. Leopold, K. K. Murray, A. E. S. Miller, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **83**, 4849 (1985).
- [91] A. D. McLean, P. R. Bunker, R. M. Escribano, P. Jensen, *J. Chem. Phys.* **87**, 2166 (1987).

-
- [92] D. C. Comeau, I. Shavitt, P. Jensen, P. R. Bunker, *J. Chem. Phys.* **90**, 6491 (1989).
- [93] P. Jensen, P. R. Bunker, *J. Chem. Phys.* **89**, 1327 (1988).
- [94] P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **128**, 478 (1988).
- [95] P. Jensen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84**, 1315 (1988).
- [96] J. P. Gu, G. Hirsch, R. J. Buenker, M. Brumm, G. Osmann, P. R. Bunker, P. Jensen, *J. Mol. Struct.* **517-518**, 247 (2000).
- [97] C. D. Sherrill, M. L. Leininger, T. J. Van Huis, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **108**, 1040 (1998).
- [98] A. Tajti, P. G. Szalay, A. G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E. F. Valeev, B. A. Flowers, J. Vazquez, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **121**, 11599 (2004).
- [99] T. Furtenbacher, G. Czakó, B. T. Sutcliffe, A. G. Császár, V. Szalay, *J. Mol. Struct.* **780-781**, 283 (2006).
- [100] J.-S. K. Yu, S.-Y. Chen, C.-H. Yu, *J. Chem. Phys.* **118**, 582 (2003).
- [101] M. D. Marshall, A. R. W. McKellar, *J. Chem. Phys.* **85**, 3716 (1986).
- [102] V. J. Barclay, I. P. Hamilton, P. Jensen, *J. Chem. Phys.* **99**, 9709 (1993).
- [103] H. Petek, G. J. Nesbitt, P. R. Ogilby, C. B. Moore, *J. Phys. Chem.* **87**, 5367 (1983).
- [104] H. Petek, D. J. Nesbitt, C. B. Moore, F. W. Briss, D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.* **86**, 1189 (1987).
- [105] H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [106] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).
- [107] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [108] G. Simons, R. G. Parr, J. M. Finlan, *J. Chem. Phys.* **59**, 3229 (1973).
- [109] F. Matsushima, H. Nagase, T. Nakauchi, H. Odashima, K. Takagi, *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 217 (1999).
- [110] F. Matsushima, H. Odashima, T. Iwasaki, S. Tsunekawa, K. Takagi, *J. Mol. Struct.* **352-353**, 371 (1995).
- [111] F. Matsushima, M. Matsunaga, G. Y. Qian, Y. Ohtaki, R. L. Wang, K. Takagi, *J. Mol. Spectrosc.* **206**, 41 (2001).
- [112] F. Matsushima, N. Tomatsu, T. Nagai, Y. Moriwaki, K. Takagi, *J. Mol. Spectrosc.* **235**, 190 (2006).
- [113] T. Furtenbacher, A. G. Császár, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109**, 1234 (2008).
- [114] O. L. Polyansky. *J Mol Spectrosc.* **112**, 79 (1985).

-
- [115] C. Huiszoon, *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 477 (1971).
- [116] F. C. De Lucia, P. Helminger, R. L. Cook, W. Gordy, *Phys. Rev A*, **5**, 487 (1972).
- [117] G. Y. Golubiatnikov, *J. Mol. Spectrosc.* **230**, 196 (2005).
- [118] F. C. De Lucia, P. Helminger, *J. Mol. Spectrosc.* **56**, 138 (1975).
- [119] F. C. De Lucia, P. Helminger, R. L. Cook, W. Gordy, *Phys. Rev A* **6(4)**, 1324 (1972).
- [120] W. S. Benedict, S. A. Clough, L. Frenkel, T. E. Sullivan, *J. Chem. Phys.* **53**, 2565 (1970).
- [121] E. Kyro, *J. Mol. Spectrosc.* **88**, 167 ((1981)).
- [122] G. Steenbeckeliers, J. Bellet, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L'Academie des Sciences Serie B* **273**, 471 (1971).
- [123] F. C. DeLucia, P. Helminger, W. H. Kirchho, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **3**, 211 (1974).
- [124] F. C. DeLucia, P. Helminger, *J. Mol. Spectrosc.* **56**, 138 (1975).
- [125] F. Matsushima, H. Nagase, T. Nakauchi, H. Odashima, K. Takagi, *J. Mol. Spectrosc.* **193**, 217 (1999).
- [126] R. H. Partridge, *J. Mol. Spectrosc.* **87**, 429 (1981).
- [127] J. Kauppinen, T. Karkkainen, E. Kyro, *J. Mol. Spectrosc.* **71**, 15 (1978).
- [128] J. Kauppinen, E. Kyro, *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 405 (1980).
- [129] F. Winther, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 405 (1977).
- [130] R. A. Toth, *J. Mol. Spectrosc.* **190**, 379 (1998).
- [131] R. A. Toth, *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 462 (1992).
- [132] R. A. Toth, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 1526 (1993).
- [133] G. Guelachvili, *J. Opt. Soc. Am.* **73**, 137 (1983).
- [134] J. G. Williamson, K. N. Rao, L. H. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **40**, 372 (1971).
- [135] J. W. C. Johns, A. R. W. McKellar, *Can. J. Phys.* **56**, 737 (1978).
- [136] C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud, N. Papineau, *C. R. Acad. Sci. Paris B* **290**, 537 (1980).
- [137] R. A. Toth, *J. Mol. Spectrosc.* **166**, 184 (1994).
- [138] P. E. Fraley, K. N. Rao, L. H. Jones, *J. Mol. Spectrosc.* **29**, 312 (1969).
- [139] C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud, G. Guelachvili, C. Amiot, *Mol. Phys.* **26**, 825 (1973).
- [140] A. S. Pine, M. J. Coulombe, C. Camy-Peyret, J. M. Flaud, *J. Phys. Chem. Ref. Dat.* **12**, 413 (1983)
- [141] A. Jenouvrier, L. Daumont, L. Regalia-Jarlot, V. G. Tyuterev, M. Carleer, A. C. Vandaele, S. Mikhailenko, S. Fally, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **105**, 326 (2007).
- [142] R. A. Toth, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **94**, 51 (2005).

-
- [143] R. A. Toth, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 185 (1977).
- [144] R. A. Toth, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **94**, 1 (2005).
- [145] S. N. Mikhailenko, W. Le, S. Kassi, A. Campargue, *J. Mol. Spectrosc.* **244**, 170 (2007).
- [146] P. Macko, D. Romanini, S. N. Mikhailenko, O. V. Naumenko, S. Kassi, A. Jenouvrier, V. G. Tyuterev, A. Campargue, *J. Mol. Spectrosc.* **227**, 90 (2004).
- [147] R. A. Toth, *Appl. Opt.* **33**, 4868 (1994).
- [148] R. A. Toth, J.-M. Flaud, *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 206 (1977).
- [149] R. N. Tolchenov, J. Tennyson, *J. Mol. Spectrosc.* **231**, 23 (2005).
- [150] A.-W. Liu, S.-M. Hu, C. Camy-Peyret, J.-Y. Mandin, O. Naumenko, B. Voronin, *J. Mol. Spectrosc.* **237**, 53 (2006).
- [151] C. Camy-Peyret, J.-M. Flaud, J.-Y. Mandin, A. Bykov, O. Naumenko, L. Sinitsa, B. Voronin, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **61**, 795 (1999).
- [152] M. Tanaka, O. Naumenko, J. W. Brault, J. Tennyson, *J. Mol. Spectrosc.* **234**, 1 (2005).
- [153] F. Mazzotti, R. N. Tolchenov, A. Campargue, *J. Mol. Spectrosc.* **243**, 78 (2007).
- [154] O. Naumenko, M. Snee, M. Tanaka, S. Shirin, W. Ubachs, J. Tennyson, *J. Mol. Spectrosc.* **237**, 63 (2006).
- [155] G. Czakó, V. Szalay, A. G. Császár, T. Furtenbacher, *J. Chem. Phys.* **122**, 024101 (2005).
- [156] V. Szalay, G. Czakó, Á. Nagy, T. Furtenbacher, A. G. Császár, *J. Chem. Phys.* **119**, 10512 (2003).
- [157] G. Czakó, T. Furtenbacher, A. G. Császár, V. Szalay, *Mol. Phys.* **102**, 2411 (2004).
- [158] A. G. Császár, G. Czakó, T. Furtenbacher, E. Mátyus, *Ann. Rep. Comp. Chem.* **3**, 155 (2007).
- [159] G. Czakó, T. Furtenbacher, P. Barletta, A. G. Császár, V. Szalay, B. T. Sutcliffe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3407 (2007).