

Doktori értekezés tézisei

FURTENBACHER TIBOR

Adatbázis alapú molekulaszpektroszkópia

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

Budapest, 2008

I. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

Még háromatomos molekulákra is igaz, hogy az *összes* rezgési-forgási átmenet kísérleti észlelése és asszignálása lehetetlen az átmenetek nagy – milliárdos nagyságrendbe eső – száma miatt. Ráadásul számos tudományos és mérnöki alkalmazás szempontjából nem a kísérletileg mérhető átmenetek, hanem az ezekből származtatható rezgési-forgási energiaszintek ismerete a fontos. Ezért is vált szükségessé olyan, tisztán a kvantumkémia elméletén alapuló, ún. *ab initio* eljárások kifejlesztése, melyek segítségével az összes energiaszint illetve átmenet meghatározható.

Míg a kezdetekben az *ab initio* számítások célja csupán a már ismert átmenetek reprodukálása volt, ma már az *ab initio* számítások alkalmasak a még meg nem mért átmenetek jóslására is. Nyilvánvaló sikerei ellenére az *ab initio* számítások hátránya, hogy eredményeik pontossága messze elmaradhat a spektroszkópiai mérések segítségével elérhető pontosságtól. Ráadásul a teljes színekép előállítása rendkívül nagy számításigényű feladat, az összes szükséges teendő elvégzése akár évekig is eltarthat. Ennek a hatalmas munkának egyes részeit olyan kivételes fontosságú molekulára, mint a víz és izotopológjai, már nagyjából elvégezték. Ugyanakkor nem várható el, hogy minden egyes háromatomos molekulára ezt a hosszadalmas munkát elvégezzék, nem is beszélve a négyatomos vagy még nagyobb molekulákról. Mindazonáltal a kis molekulák teljes színeképének hatékony meghatározására irányuló törekvések jelentősége a modern kvantumkémiaiában megmaradt.

Egy olyan nem kvantumkémiai eljárás kifejlesztése, mely spektroszkópiai pontosságú energiaszinteket és átmeneteket szolgáltat, és melynek alkalmazása kevésbé időigényes, mint az *ab initio* számításoké, új irányt adhat molekulák teljes színeképének meghatározására. Ilyen számítások elvégzésére szolgáltatott korai lehetőséget az a Flaud és munkatársai által 1976-ban javasolt eljárás, mellyel a kísérletileg mért átmenetek invertálásával ún. kísérleti energiaszinteket nyerhetünk. Az utóbbi 30 év kutatásai ellenére számos technikai jellegű probléma akadályozta ezen inverziós eljárás elterjedését.

Doktori kutatómunkámnak két fő célja volt:

1. Egy olyan hatékony, variációs alapú kvantumkémiai algoritmus illetve programrendszer kifejlesztése, amely lehetővé teszi a háromatomos molekulák teljes rezgési-forgási színeképének meghatározását.
2. Egy olyan molekula- és Hamilton-operátor-független programrendszer kifejlesztése, mely alkalmas a kísérletileg mért átmenetek adatbázisának felhasználásával

kísérleti pontosságú energiaszintek illetve a hozzájuk tartozó bizonytalanságok meghatározására.

Az *ab initio* és az inverziós módszer felhasználásával két, eltérő típusú adatbázis építhető fel. Az *ab initio* adatbázis teljes lehet az energiaszinteket, illetve a belőlük meghatározható átmeneteket tekintve, de ezen mennyiségek pontossága elmarad a spektroszkópai pontosságtól. A második adatbázis, mely a kísérleti energiaszinteket illetve az ezek segítségével meghatározható átmeneteket tartalmazza, messze nem teljes, de a benne elhelyezett mennyiségek kísérleti pontosságúak. E két adatbázis felhasználásával egy olyan adattárház építhető fel, mely alkalmas (a) a megmért átmenetek ellenőrzésére; (b) még meg nem mért átmenetek hullámszámának jóslására; valamint (c) a már megmért, de még nem asszignált átmenetek címkézésére.

II. A KIFEJLESZTETT MÓDSZEREK ÉS PROGRAMOK

Kutatásom fő célja olyan új algoritmusok kifejlesztése volt, melyek hatékonyan használhatóak a számítógépes molekulaszpektroszkópia területén. A kifejlesztett algoritmusok implementálására a FORTRAN90, a C++, valamint a JAVA nyelveket alkalmaztam. Kutatómunkám alapvető eredménye négy új programrendszer kifejlesztése: DOPI3R, ISVLM, MARVEL és MARVEL_Test.

A FORTRAN90 nyelven írt DOPI3R program alkalmas háromatomos molekulák összes rezgési-forgási energiaszintjének meghatározására. 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) Lánczos algoritmus segítségével határozza meg. Az így kapott sajátértékek megfelelnek az adott háromatomos molekula – előre definiált forgási kvantumszámához tartozó – forgási-rezgési energiaszintjeinek (R, rotational).

A szintén FORTRAN90 nyelven implementált ISVLM program alkalmas extrém nagy méretű, ritka mátrixok számos – akár több ezer – sajátértékének és sajátvektorának hatékony meghatározására. Az ISVLM az Inverse Single-Vector Lanczos Method elnevezés rövidítése.

A C++ nyelven írt MARVEL programrendszer használható fel a kísérleti energiaszintek és a hozzájuk tartozó bizonytalanságok meghatározására a kísérletileg mért átmenetek

adatbázisának felhasználásával. A MARVEL betűszó a 'Measured Active Rotational–Vibrational Energy Levels' angol elnevezés rövidítése. Azért nevezzük aktívnak a meghatározott energiaszinteket, mert ezek értéke a megmért átmenetek adatbázisának méretétől, összetételétől függ. Amennyiben újabb átmenetek kerülnek az adatbázisba, akkor a MARVEL eljárást újra végre kell hajtani. Minél több átmenet kerül az adatbázisba, annál több és annál megbízhatóbb energiaszintet és bizonytalanságot vagyunk képesek meghatározni.

A MARVEL program elsődleges inputja a mért átmeneteket tartalmazó adatbázis. Minden, az adatbázisban szereplő átmenetnek rendelkeznie kell hullámszámmal, bizonytalansággal és az adott átmenethez tartozó felső és alsó energiaszintek címkéivel. Legtöbb esetben a megalkotott adatbázis –melynek mérete többnyire a tízezres nagyságrendbe esik– számos eltérő típusú hibát tartalmaz. A JAVA nyelven írt MARVEL_Test program segítségével ellenőrizhetjük az összeállított adatbázisunkat sorról sorra, valamint segítségével deríthetjük fel és javíthatjuk a legáltalánosabban előforduló hibákat.

III. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

Háromatomos molekulák rezgési-forgási energiáinak variációs számítása a DOPI3R és az ISVLM programok segítségével

1. A DOPI3R program segítségével minden eddiginél pontosabb spektroszkópai adatokat adtunk meg a CH₂ gyök \tilde{X}^3B_1 , illetve \tilde{a}^1A_1 elektronállapotaira. A CH₂ gyök \tilde{X}^3B_1 elektronállapotához tartozó nyújtási frekvenciái, melyeket kísérletileg nem mértek meg: 3035 ± 7 (a_1) és 3249 ± 7 (b_2) cm⁻¹. Az \tilde{X}^3B_1 elektronállapot zéruspointi energiája 3733 ± 10 cm⁻¹, míg a \tilde{a}^1A_1 elektronállapot zéruspointi energiája: 3605 ± 15 cm⁻¹. E két új érték felhasználásával egy új, megbízható, például termokémiai alkalmazásokban fontos zéruspointi energia különbséget is meg tudtam adni: 128 ± 18 cm⁻¹. A meghatározott értékek jelentősen eltérnek az irodalomban található legjobb empirikus becslésektől ($^3ZPE = 3689$ cm⁻¹, $^1ZPE = 3621$ cm⁻¹ és $\Delta ZPE = -68$ cm⁻¹) [D1].
2. Munkatársaim – főképpen Dr. Czakó Gábor – segítségével a DOPI3R és az ISVLM programokat sikeresen alkalmaztuk a következő feladatokra: (a) a víz egyensúlyi [O4] és rezgésileg átlagolt [O8] szerkezetének meghatározása; (b) az X₃ típusú molekulák (például H₃⁺ molekula ion) esetén a kinetikus energia operátorban fellépő szingularitások kezelésére, és így lehetőség adódott a rezgési-forgási energiaszintek meghatározására a

linearitási gát felett [O3, O7]; és (c) a víz fontosabb izotopológjainak számos, nagy pontosságú forgási energiaszintjének meghatározása [O4, O5].

A víz teljes spektroszkópiája a MARVEL és a MARVEL_Test programok segítségével

3. A MARVEL eljárás felhasználásával ellenőriztük Matsushima és munkatársai által a H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O és a D_2^{16}O víz izotopológokra mért, kalibrációs sztenderdek szánt átmenetek önkonzisztenciáját és megadtuk azokat az átmeneteket, melyek véleményünk szerint kalibrációs sztenderdként használhatók fel [D3]. A munka során rendkívül pontos energiaszinteket határoztunk meg a $17 - 150 \text{ cm}^{-1}$ tartományban, amelyek ugyancsak referenciaként használhatók fel. Az eljárás során a kísérletileg mért átmeneteket átlagosan 40 kHz pontossággal tudtuk 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.
4. Munkám során megalkottam a H_2^{17}O víz izotopológ összes (8 449) mért átmenetéből álló adatbázist. Felhasználva az így kapott adatbázist és a MARVEL programrendszert, 2 715 megbízható, spektroszkópiai pontosságú rezgési-forgási energiaszintet határoztam meg. Felhasználva ezen kísérleti energiaszinteket, validáltam az irodalomban található H_2^{17}O izotopológokra vonatkozó kísérletileg mért átmeneteket [D2].
5. Az IUPAC egyik spektroszkópiai munkacsoportja célul tűzte ki egy új, minden eddiginél megbízhatóbb alapokon nyugvó, validált, sztenderd adattárház létrehozását a víz H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O és H_2^{16}O izotopológjaira. Az adattárház magában foglalja a kísérletileg mért és az általunk validált átmeneteket, valamint a MARVEL program által meghatározott energiaszinteket [D4]. Feladatom a munkacsoportban a H_2^{17}O izotopológ adatainak menedzselése, illetve a többi – párhuzamosan készülő – izotopológ adatbázisának tesztelése és részbeni validálása volt. A dolgozat leadásakor a szinte már véglegesnek tekinthető H_2^{17}O adatbázis 8 449 átmenetet tartalmaz, míg a véglegesnek még nem tekinthető H_2^{18}O és HD^{16}O 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. Az

általam kifejlesztett MARVEL eljárásnak, illetve a nemzetközi együttműködésnek köszönhetően jó úton haladunk afelé, hogy az IUPAC spektroszkópai munkacsoportja létrehozasson egy minden eddiginél jobb és megbízhatóbb spektroszkópai adattárházat a víz izotopológjaira.

IV. PUBLIKÁCIÓK

A doktori értekezés témáját alkotó közlemények

- [D1] **T. Furtenbacher**, G. Czakó, B. T. Sutcliffe, A. G. Császár, V. Szalay
The methylene saga continues: stretching fundamentals and zero-point energy of X^3B_1 CH₂, *J. Mol. Struct.* **780-781**, 283 (2006)
- [D2] **T. Furtenbacher**, A. G. Császár, J. Tennyson
MARVEL: Measured active rotational-vibrational energy levels, *J. Mol. Spectrosc.* **245**, 115 (2007)
- [D3] **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)
- [D4] 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 (2008)

Egyéb közlemények

- [O1] 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)
- [O2] G. Czakó, **T. Furtenbacher**, A. G. Császár, V. Szalay
Variational vibrational calculations using high-order anharmonic force fields, *Mol. Phys.* **102**, 2411 (2004)
- [O3] 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)
- [O4] A. G. Császár, G. Czakó, **T. Furtenbacher**, J. Tennyson, V. Szalay, S. V. Shirin, N. F. Zobov, O. L. Polyansky
On equilibrium structures of the water molecule, *J. Chem. Phys.* **122**, 214305 (2005)

- [O5] A. G. Császár, **T. Furtenbacher**, G. Czakó
The greenhouse effect on Earth and the complete spectroscopy of water, *Magy. Kém. Foly.* **112**, 123 (2006)
- [O6] 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)
- [O7] 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)
- [O8] G. Czakó, **T. Furtenbacher**, A. G. Császár
Temperature-dependent effective structures of the water molecule, előkészületben (2008)

Konferencia anyagok

- [1] 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. Vaele, 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 H₂(17)O, H₂(18)O, and HD(16)O, *22nd Austin Symposium on Molecular Structure*, Austin, Texas, U.S.A., 2008. március
- [2] **T. Furtenbacher**, A. G. Császár
MARVELlous water, *Molecular Informatics and Bioinformatics International Symposium*, Budapest, Magyarország, 2008. április
- [3] E. Mátyus, G. Czakó, **T. Furtenbacher**, J. Simunek, A. G. Császár
High-accuracy high-resolution variationally computed molecular spectra, *22nd Austin Symposium on Molecular Structure*, Austin, Texas, U.S.A., 2008. március
- [4] **T. Furtenbacher**, G. Czakó, A. G. Császár, V. Szalay
Kis molekulák teljes spektroszkópiája, *XI. Anyagszerkezet-kutatási Konferencia*, Mátrafüred, Magyarország, 2006. május
- [5] **T. Furtenbacher**, A. G. Császár
MARVELlous water, *MATH/CHEM/COMP 2007 Conference*, Dubrovnik, Horvátország, 2007. június

- [6] G. Czako, **T. Furtenbacher**, A. G. Császár, V. Szalay
Toward first-principles complete spectroscopy of small molecules, *Molecular Quantum Mechanics: Analytic Gradients and Beyond, An International Conference in Honor of Professor Péter Pulay*, Budapest, Magyarország, 2007. május
- [7] **T. Furtenbacher**, A. G. Császár, J. Tennyson
MARVEL: Measured Active Rotational Vibrational Energy Levels, *Molecular Quantum Mechanics: Analytic Gradients and Beyond, An International Conference in Honor of Professor Péter Pulay*, Budapest, Magyarország, 2007. május
- [8] A. G. Császár, **T. Furtenbacher**, A. Z. Fazliev, J. Tennyson
ASpecT: Active Spectroscopic Tables, *The 9th HITRAN Database Conference p. 60; Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics*, Cambridge MA, U.S.A., 2006. július