

Molekulaszerkezet és dinamika

CSÁSZÁR Attila,* CZAKÓ Gábor, FURTENBACHER Tibor, MÁTYUS Edit,
FÁBRI Csaba, SZIDAROVSKY Tamás, SZABÓ István és SARKA János

*Molekulaszerkezet és Dinamika Laboratórium, Kémiai Intézet,
Eötvös Loránd Tudományegyetem, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A*

1. Bevezetés

Bár a kémia megmaradt alapvetően kísérleti tudománynak a XXI. században is, fejlődésében egyre nagyobb szerephez jutnak az elméleti és az információtechnológiai kutatások és azok eredményei. A kémiának alapvető, önállóan tekinthető elmélete csak a kvantummechanikát megelőzően volt. Az utolsó igazán jelentős természettudományos paradigmaváltást a kvantummechanika megjelenése jelentette, a kémia alapvető elmélete már közel 90 éve a kvantumkémia.

A kvantumkémia a Born–Oppenheimer közelítés keretein belül definiálja azon fogalmakat, melyek a kémiai jelenségek megértését alapozzák meg: molekulaszerkezet, potenciális energia felület (PES), tulajdonság hiperfelületek, reakcióutak, átmeneti állapotok, molekularezgések és forgások, inter- és intramolekuláris energiaátadások. Ezek a fogalmak többnyire jól megfelelnek a hagyományos kémiai intuíciónak. Az elméleti alapok így adóttak, ugyanakkor a kémiai jelenségek elméleti vizsgálata szükségszerűen igényli a kvantumkémia eszköztárának fejlesztését.

Jelen közleményben a molekulaszerkezet és a dinamika területén az utóbbi néhány évben a Laboratóriumunk munkatársai által elért eredmények közül szemezgetünk.

2. A kvantumkémia négy korszaka

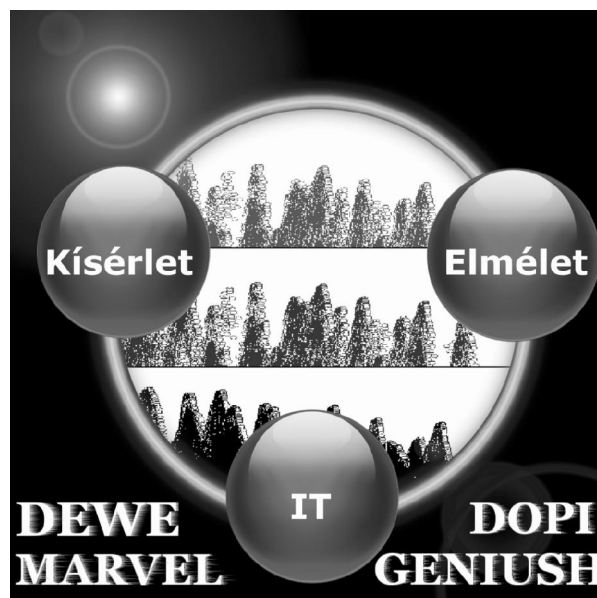
A kvantumkémia első három korszakát¹ alapvetően az elektronszerkezet-számítás fejlődése határozta meg. Az első korszakban, a digitális számítógépek megjelenése előtt, a kvantumkémia csupán a kémiai jelenségek kvalitatív értelmezésére szorítkozhatott. Ez a rendkívül fontos korszak a kémia robbanásszerű fejlődéséhez vezetett, de az elmélet nem volt abban a helyzetben, hogy a kísérleti eredményeket megkérdőjelezhesse volna.

A kvantumkémia második korszakában, a digitális számítógépek megjelenésével az elektronszerkezet számítás új korszakba lépett, kialakultak a modern, ma is használatos kvantumkémiai módszerek. A módszerfejlesztés ezen extenzív időszakában a számítógépek még nem tették lehetővé pontos számítások elvégzését, de az elmélet és a kísérlet között félkvantitatív egyezés kezdett kialakulni.

A harmadik korszak során gyorsuló ütemben vált lehetővé olyan számítások elvégzése, melyek pontossága (és nem csupán precizitása) vetekedett a kísérletekével. Egyre több klasszikus területen vált elfogadottá, hogy amennyiben az elmélet és a kísérlet ellentmond egymásnak, a kísérletet is új vizsgálat tárgyává kell tenni. Mindazonáltal a kvantumkémia, pontosabban az elektronszerkezet-számítások elsősorban

statikus, egyensúlyi képpel dolgoztak, míg a mérések során a molekulák dinamikája meghatározóvá válhat.

A kvantumkémia negyedik korszakában,² melyben ma is élünk, a variációs alapú magmozgás-számítások pontossága lehetővé teszi, hogy az elektron- és magmozgások egyidejű tárgyalása segítségével akár effektív, hőmérsékletfüggő, kísérletileg közvetlenül meghatározható mennyiségeket számítsunk a kvantumkémia segítségével. Ezek a mennyiségek segítik az elmélet alkalmazását a szerkezetkutatásban, a nagyfelbontású molekulaspektroszkópiában, a termokémiában, a kémiai kinetikában és a dinamikában, valamint sok egyéb területen, melyet a jelen összefoglaló nem érinthet. Ebben a korszakban a kísérleti módszerek, a kvantumkémiai számítások eredményei, valamint az információtechnológiai eszközök alkalmazása együttesen biztosítják a kémia fejlődéséhez szükséges hátteret (1. ábra).



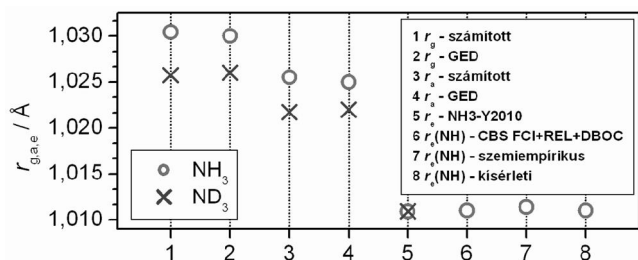
1. Ábra. A kvantumkémia negyedik korszakát a kísérlet (itt molekulaspektroszkópia), az elmélet (itt kvantumkémia) és az információtechnológia (IT, itt aktív adatbázisok) szimbiózisa jellemzi.

3. Egyensúlyi és effektív molekulaszerkezetek

Molekulák „egyensúlyi” szerkezetének – a PES lokális minimumhelyeinek – meghatározása még manapság is jelentős nehézségekbe ütközik.³ Konceptcionálisan az egyik nehézség, hogy a szerkezet fogalmának kialakítása tisztán kvantummechanikai kereteken belül nehézkes,⁴ egyszerű értelmet a Born–Oppenheimer közelítés keretein belül nyer ez a fogalom. Kísérletileg a nehézséget az jelenti, hogy molekulák egyensúlyi szerkezete közvetlenül nem mérhető.

* email: csaszar@chem.elte.hu

Kísérletileg csak effektív, többnyire hőmérsékletfüggő molekulaszervezetek határozhatók meg. Amint azt a 2. ábra mutatja az NH_3 és ND_3 molekulák esetében, az egyensúlyi (r_e) és effektív (pl. r_a és r_s) szerkezeti paraméterek között a különbség akár $0,02 \text{ \AA}$ (2%) is lehet.



2. Ábra. Az NH_3 és ND_3 molekulákra meghatározott elméleti (magas szintű kvantumkémiai) és kísérleti (GED = gáz-elektron diffrakciós) egyensúlyi és effektív kötőhosszak.

Rezgésileg-forgásilag átlagolt molekuláris szerkezeti paraméterek számítására két lehetőség kínálkozik: a perturbációs, illetve a variációs út.³ Flexibilis és/vagy nagy amplitúdójú mozgásokkal rendelkező molekulák szerkezetének pontos leírására kifinomult módszer biztosítanak a variációs alapú magmozgás számítások. Ezek költséges eljárások, de a magmozgás probléma megoldásával „egzakt” eredményeket szolgáltatnak, valamint biztosítják a rezgésileg-forgásilag átlagolt paraméterek számítását a rezgési és forgási szabadsági fokok szétválasztása nélkül. A magmozgás számító módszerek azt is lehetővé teszik, hogy olyan molekulákra végezzünk nagypontosságú számításokat, melyek leírásához a PES több minimumát is figyelembe kell venni, mint amilyen az NH_3 molekula. A variációs módszerek további előnye, hogy az átlagolt szerkezeti paramétereket várható értékek számításából kaphatjuk meg. A Laboratóriumunkban kifejlesztett magmozgás számító programok (ld. 4.1 fejezet) „egzakt” rezgési-forgási hullámfüggvények reprezentációját szolgáltatják. Amennyiben egy hőmérsékleti egyensúlyban lévő makroszkópikus molekuláris rendszert tekintünk, hőmérsékletfüggő átlagolt paramétereket a Boltzmann-eloszlás figyelembe vételével kaphatunk. Az egyes rezgési-forgási energiaszintekhez tartozó szerkezeti paraméterek Boltzmann-súlyozásánál a forgási állapotok degenerációját és a magspin-statisztikai súlyokat is figyelembe kell venni. Fontos megjegyezni, hogy a tisztán rezgési hullámfüggvényekkel végzett átlagolások nem eredményeznek pontos effektív szerkezeti paramétereket, ezért elengedhetetlenül fontos a forgási korrekciók figyelembe vétele. Amennyiben magasabb hőmérsékleten szeretnénk konvergensi szerkezeti paramétereket számítani, a forgási korrekcióra alkalmazhatjuk azt a közelítést, mely szerint a forgási hozzájárulás a szerkezeti paraméter értékéhez a hőmérséklet lineáris függvénye.

Elmondható, hogy kis molekulák esetében a magas szintű elméleti közelítések pontosabb (kisebb bizonytalansággal terhelt) szerkezeti paramétereket szolgáltatnak (ld. a H_2O ⁵ és NH_3 ⁶ molekulák esetét), mint a jelenlegi legjobb kísérleti eredményeken alapuló meghatározások.

Nagyobb molekulák esetében a szemiexperimentális egyensúlyi szerkezetek (r_e^{SE})³ adják a molekulák egyen-

súlyi szerkezetének legpontosabb reprezentációját. Az izotópszubsztituált származékok forgási állandóinak, a molekula harmadrendű (köbös) erőterének,⁷ valamint a finomítás során megkötött szerkezeti paraméterek pontos elektronszerkezet-számításokon alapuló becsülésének segítségével az utóbbi években sikerült meghatározni nagyszámú molekula egyensúlyi geometriáját, például a változatos térbeli alakokat felvevő glicin,⁸ alanin⁹ és prolin¹⁰ aminosavak legalacsonyabb energiájú konformereinek pontos szerkezetét.

4. Számítógépes molekulaszpektroszkópia

Molekulák nagyfelbontású színeképének a kísérleteket megközelítő pontosságú számítása olyan jelentős akadályokba ütközik, hogy ez mindmáig nem megvalósítható a legegyszerűbb kétatomos rendszerek kivételével. Ugyanakkor kísérleti, modellezési és műszaki oldalról nagy igény mutatkozik molekulák rezgéseit és forgásait, valamint a kapcsolódó spektroszkópiai technikákat jellemző adatok közelítően pontos számítása iránt.

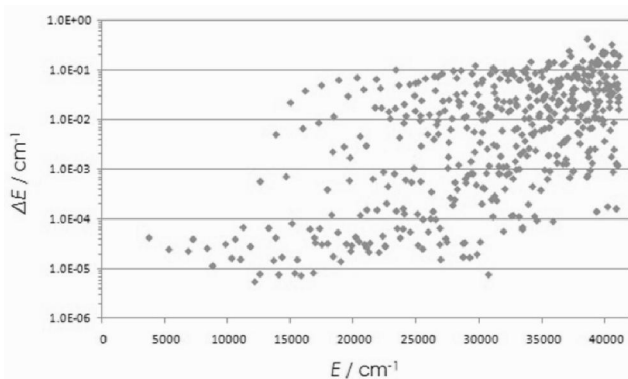
4.1. Rezgési-forgási energiaszintek kvantumkémiai számításokból

Bár a pontos kísérleti energiaszintek meghatározása jelentős lépés a molekulák teljes spektroszkópiájának megértése felé, nem várható el, hogy a háromatomos molekulákat jellemző akár több milliárd átmenetet valaha is meg lehessen mérni és asszignációval ellátni. A kísérletileg nem vagy csak nehezen, illetve költségesen mérhető átmenetek meghatározása így az elmélet feladata. Ehhez elengedhetetlenek az utóbbi két évtizedben kifejlesztett pontos elektronszerkezet és magmozgás számítását lehetővé tevő algoritmusok.²

A víz molekula spektroszkópiájára vonatkozó számításaink¹¹⁻¹⁶ az elsők a szakirodalomban, amelyek egy többelektronos és többatomos molekula esetén az összes izotopológia a mért rezgési-forgási szinteket ún. spektroszkópiai pontossággal reprodukálják, azaz átlagosan 1 cm^{-1} -nél pontosabban.¹¹ Az elektronszerkezet számítások a Császár és Allen nevéhez fűződő ún. fókuszpont analízis [*focal-point analysis* (FPA)] módszer¹⁷ alkalmazták és figyelembe vették a relatívvisztikus^{18,19} illetve kvantumelektrodinamikai (QED, *quantum electrodynamics*) hatásokat.²⁰ Legújabbán még ennél is pontosabb számításokat közöltünk a H_3^+ molekulaionra és deuterált származékaira,²¹ melyek újszerű kísérleti eredmények értelmezésében segítettek.

A rezgési-forgási állapotok számításához ki- illetve továbbfejlesztettünk több olyan eljárást, melyek alkalmasak kis és közepes méretű molekulák rezgési-forgási energiaszintjeinek és hullámfüggvényeinek a variációs elv alapján történő meghatározására a PES és a magtömegek ismeretében. Az algoritmusok és a nekik megfelelő programok rövidítései: DOPI,^{22,23} DEWE²⁴⁻²⁶ és GENIUSH.²⁷ A DOPI²² (*discrete variable representation of a Hamiltonian expressed in orthogonal coordinates using a product basis and an iterative diagonalizer*) és D²FOPI²³ eljárások tetszőleges háromatomos rendszerek esetében alkalmazhatók, tetszőleges belső koordinátákat használnak és lehetővé teszik teljes színeképek effektív számítását (ld. 3. ábra). A DEWE (*discrete variable representation of the Eckart-Watson Hamiltonian with exact inclusion of the*

PES) és GENIUSH (*general code with numerical, internal coordinate, user-specified Hamiltonians*) programrendszerek egyaránt alkalmasak N -atomos molekulák vizsgálatára. A DEWE algoritmus az Eckart–Watson Hamilton-operátort és egyenesvonalú rezgési koordinátákat alkalmaz, így használata félmerev molekulákra előnyös. A legnagyobb méretű Hamilton mátrix, melynek alsóbb sajátértékei meghatározásra kerültek, 500 millió \times 500 millió méretű volt. A GENIUSH algoritmus numerikusan állítja elő a Hamilton-operátort és lehetővé teszi, hogy tetszőlegesen definiáljuk a számításokhoz használt koordinátákat, válasszuk meg a molekulához rögzített koordinátarendszert, valamint használjunk redukált modelleket.

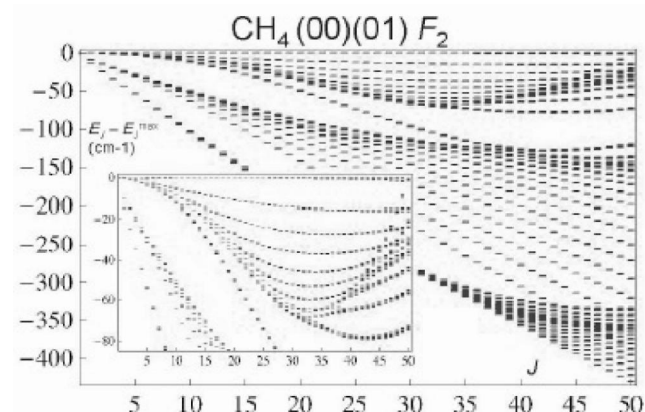


3. Ábra. Az energiaszintek becsült pontossága a H_2^{16}O molekula pártlan szimmetriájú, az első disszociációs határig meghatározott rezgési állapotaira az energia függvényében ábrázolva.

Magasan gerjesztett rezgési-forgási állapotok vizsgálatok a DEWE és GENIUSH eljárások számítási költsége igen gyorsan nőhet a J forgási kvantumszám növekedtével. Ez a jelenség a következő okokra vezethető vissza: (a) magasabb J értékek esetén egyre több sajátértéket kell kiszámítanunk egy adott spektrumtartomány vizsgálatakor, (b) magasabb J esetén megnő a rezgési-forgási bázis mérete, és (c) nő a közeli rezgési-forgási energiaszintek száma, ami lerontja a Hamilton-mátrix diagonalizálásához használt Lánczos-algoritmus konvergenciasebességét.

A fentebb ismertetett problémákat a rezgési altér (*vibrational subspace*, VS) eljárás bevezetésével oldottuk meg.²⁶ A VS eljárás során először megoldjuk variációsán a tiszta rezgési ($J=0$) problémát a DEWE, vagy a GENIUSH programokkal, majd pedig az így számított rezgési hullámfüggvényeket merev pörgettyű forgási hullámfüggvényekkel szorozzuk és az így kapott rezgési-forgási bázison fejtjük sorba a számítandó hullámfüggvényeket. A VS módszer a következő fontos előnyökkel bír: (a) a rezgési-forgási bázis igen kompakt, (b) a számított rezgési-forgási hullámfüggvényeket könnyű címkézni közelítő kvantumszámokkal (K_a és K_c forgási, illetve harmonikus oszcillátor rezgési kvantumszámok) az RRD (*rigid rotor decomposition*) és NMD (*normal mode decomposition*) eljárásaink²⁸ segítségével, (c) a bázisfüggvények tükrözik a vizsgált rendszer szimmetriáját, így a számított rezgési-forgási állapotok szimmetriáját egyszerűen meg lehet állapítani, (d) mivel a Hamilton-mátrix kicsi, a Lánczos-algoritmus helyett alkalmazhatunk olyan direkt diagonalizáló eljárásokat, melyek nem érzékenyek a Hamilton-mátrix spektrálsűrűségére.

A VS eljárást sikeresen alkalmaztuk az ötatomos, $T_d(M)$ szimmetriájú metán² (ld. 4. ábra) és a $C_{2v}(M)$ szimmetriájú ketén (CH_2CO)²⁶ molekulákra. Munkánk során egészen az extrém magas $J=50$ forgási kvantumszám értékig végeztünk variációs rezgési-forgási számításokat. Az így kapott energiaszintekhez és hullámfüggvényekhez hozzárendeltük a megfelelő rezgési és forgási közelítő kvantumszámokat. A számított eredményeket a MARVEL eljárás (ld. 5.1 fejezet) segítségével validáltuk. Eredményeink segítségével sikeresen asszignáltunk eddig ismeretlen vonalakat a ketén mért színképében.²⁶



4. Ábra. A DEWE-VS algoritmus segítségével a metán molekula (00)(01), F_2 szimmetriájú rezgési állapotára számított forgási klaszteresedési effektus a J forgási kvantumszám függvényében.

Összefoglalva, a spektroszkópiai méréseket megközelítő pontosságú kötött állapot számításokhoz ma már rendelkezésre állnak a megfelelő magmozgás algoritmusok és programok, míg a potenciális energia és tulajdonság felületek pontos számításához szinte minden fizikailag releváns hatást – beleértve a relativisztikus és kvantumelektrodinamikai effektusokat – figyelembe kell venni, valamint szükséges a nemadiabatikus hatások legalább közelítő kezelése is.

4.2. Intenzitások

A kvantumkémiai számítások lehetőséget biztosítanak a rezgési-forgási vonalak intenzitásának többnyire pontos számítására a PES és a dipólusnyomaték-felület (*dipole moment surface*, DMS) ismeretében.²⁹

A víz molekulára végzett intenzitászámítás során nem bizonyultak elhanyagolhatónak a relativisztikus hatások a DMS-ben sem. A számított intenzitások pontossága többnyire meghaladja a nagyfelbontású kísérleti spektroszkópiai módszerekkel meghatározható értékeket, míg a vonalak helyének pontossága lehetővé teszi a színképből az azonosításukat, és így a spektroszkópiai adatbázisok továbbbővítése során a kísérleti és elméleti információ optimális felhasználását. A rezgési intenzitások közelítő számítása hozzásegített bennünket ahhoz, hogy azonosítsuk az NCCO gyök több izotopológját a felvett színképekben és elvégezzük a normálrezgések besorolását.³⁰

4.3. Sávvalakok

A molekulák abszorpcióját és emisszióját jellemző átmeneti energia és intenzitás adatok mellett a sávvalak számítása is

rendkívüli jelentőségű a mérnöki modellezési feladatok és más alkalmazások számára.

A szokásos Voigt-féle sávalak nem adja vissza a nagyfelbontású, kiemelkedően jó jel/zaj arányú kísérletek során észlelhető sávalakat. A kísérleti sávalak és a nyomásfüggés megértéséhez figyelembe kell venni az ütközések indukálta sebességváltozásokat és az ütközési paraméterek sebességfüggését is.³¹ Ez a feladat még ma is jelentős kihívást jelent az elmélet számára, egy gyors és egyben pontos algoritmus kifejlesztése még várat magára.

4.4. Rezonancia állapotok

A rezonancia, más néven kvázistacionárius állapotok olyan instabil állapotai egy rendszernek, melyekben a rendszer elegendő energiával rendelkezik ahhoz, hogy részrendszereire essen, tipikusan exponenciális bomlást követve az időben. A rezonancia állapotok fontos szerepet játszanak atomfizikai és molekulafizikai folyamatokban, például unimolekuláris reakciókban, továbbá fotodisszociációs, fotoasszociációs és szórási folyamatokban.^{32,33} Bár a disszociációs energiához közeli energiájú rezgési-forgási rezonancia állapotok kísérletileg mérhetőek, alapos elméleti vizsgálatokra eddig kevés alkalommal került sor.^{34,35}

Legalább két jól meghatározott mechanizmus vezethet a rezonancia állapotok kialakulásához. A disszociációs energiánál alacsonyabb energiájú, tehát még kötött rezgési állapotokra rakódó forgási gerjesztések a rendszer energiáját a disszociációs energia fölé emelhetik, de ugyanakkor olyan, ún. centrifugális gátak kialakulásához is vezetnek, melyek a rendszer szétesését ideiglenesen megakadályozzák. Így jönnek létre az angol szakszóval *shape resonance*-nak (alakrezonancia) nevezett rezonancia állapotok, melyek élettartamát és így a színekben potenciálisan észlelhető vonalszélességüket a centrifugális gát magassága és alakja szabja meg. Az alakrezonancia állapotok energiája akár jelentősen meghaladhatja a disszociációs energiát, a színekben való megjelenésüket általában keskeny vonalak jellemzik. Az alakrezonanciák felelősek részben a híres Carrington–Kennedy sávokért, melyek a H_3^+ molekulaion disszociáció közeli színekében található, mai napig asszignálatlan vonalak.³⁴ Az olyan rezonancia állapotokat, melyek nem disszociatív szabadsági fokokba való rezgési gerjesztéssel jönnek létre, Feshbach vagy Feshbach–Fano rezonanciáknak szokás nevezni. Mindkét fajta rezonancia állapot jelenléte megfigyelhető a vízgőz színeképek disszociáció közeli tartományában.^{36,37} Természetesen a kétfajta mechanizmus kombinációja is megfigyelhető.³⁸

Bár a rezonanciaállapotok matematikailag precíz elmélete manapság rendelkezésre áll,^{39,40} ennek megértése a funkcionálanalízis olyan mélységű ismeretét kívánja meg, amivel az átlagos elméleti kémikus nem rendelkezik. Szerencsére számos gyakorlati alkalmazás szempontjából a rezonancia állapotok elméleti leírása lehetséges intuitív megközelítéssel kereszttől is. Felhasználva a Landau tankönyvében⁴¹ írottakat, illetve a szakirodalmat,⁴² a rezonancia állapotokat a Schrödinger-reprezentációban olyan stacionárius kimenő szórési hullámfüggvényekkel azonosítjuk, melyek a disszociációs koordináta mentén exponenciálisan divergálnak. Mivel aszimptotikus tulajdonságaik miatt ezen állapotok nem elemei a

Hilbert-térnek, rájuk nézve a Hamilton operátor már nem önadjungált, a hozzájuk tartozó energia sajátértékek komplex számok: a valós érték az állapothoz tartozó „pozíció”, avagy az az energiaérték, amelyhez tartozó átmenetek mérhetőek a színekben, míg a komplex rész az állapot „vonalszélessége”, mely az inverz élettartammal függ össze. A rezonanciaállapotok aszimptotikusan divergens tulajdonsága természetesen maga után vonja, hogy ezen hullámfüggvények nem négyzetesen integrálhatóak, így kívül esnek az elméleti kémia keretein belül négyzetesen integrálható hullámfüggvényekre kifejlesztett nagy hatékonyságú módszerek hatáskörén.

A számítási probléma áthidalásának céljából az utóbbi évtizedek során kidolgozásra került számos eljárás, amely lehetővé teszi rezonancia sajátállapotok számítását L^2 -módszerek keretein belül. Ezek általában nem önadjungált Hamilton-operátorok használatára építenek: a rezonancia energia sajátértékek a négyzetesen integrálható sajátfüggvényekhez tartozó sajátértékekkel azonosíthatóak vagy közelíthetőek. A két legnépszerűbb módszer a komplex koordináták használata,⁴³ illetve a komplex abszorpciós potenciál alkalmazása,⁴⁴⁻⁴⁶ az utóbbi az elterjedtebb.⁴⁷⁻⁴⁹ Csoportunkban mindkét módszer hatékony programozására és alkalmazására sor került.⁵⁰

A magmozgás számítási módszerek fejlődésével a rezonanciaállapotok számítása 3-5 atomos molekulákra is gyarapodni fog. Jelenleg csoportunk a H_2O és H_3^+ molekulák és izotopológiáik mérésekből rendelkezésre álló rezonancia állapotainak értelmezésével foglalkozik.

5. Aktív adatbázisok

A spektroszkópiában, a termokémiában és a kémiai kinetikában a nagyszámú rendelkezésre álló mérési (és számítási) adatot adatbázisokba szokás rendezni és így hozzáférhetővé tenni pl. a mérnöki alkalmazások számára. Az információtechnológia által szolgáltatott egyik legfontosabb eszköz az adatbázis kezeléshez az aktív adatbázis technológia.

5.1. Kísérleti rezgési-forgási energiaszintek

A számos tudományos és mérnöki alkalmazásban előforduló kis szabad molekulák (pl. H_2O , CO_2 , O_3 és CH_4) jelentős számú rezgési-forgási gerjesztését (például azok helyét és intenzitását) spektroszkópiai információs rendszerekben (pl. HITRAN,⁵¹ GEISA,⁵² GPL,⁵³ CDMS⁵⁴) rögzítették. Ezek közül jelenleg a legelfogadottabb a széleskörűen alkalmazott HITRAN adatbázis.⁵¹ Míg egy-egy molekulára az átmenetek száma milliárdos nagyságrendű, az azokat meghatározó energiaszintek száma csupán néhány százezer. Így már korábban is tettek erőfeszítéseket a molekuláris energiaszintek pontos meghatározására, pl. a $H_2^{16}O$ molekula esetében.⁵⁵

A spektroszkópiai hálózatok⁵⁶ elvén nyugvó eljárást fejlesztettünk ki a kísérletileg mért és asszignált átmenetekből az ún. kísérleti rezgési-forgási energiaszintek egyszerű „inverzióval” történő meghatározására. Az eljárás neve MARVEL, jelentése *Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels*.⁵⁷ Aktívnek azért nevezzük

az inverzióval kapott energiaszinteket, mert amint újabb kísérleti eredmények állnak rendelkezésre, az inverziót újra el lehet végezni, s az eredmények természetesen javulni, az energiaszintek bizonytalansága pedig csökkenni fog. A MARVEL eljárás lényege röviden: (1) Gondos validálást követően az összes releváns, asszignált²³ és megfelelő hibával ellátott rezgési-forgási átmenet összegyűjtése és elhelyezése egy adatbázisban. (2) Azon energiaszintek megkeresése az adott speciesz esetén, melyek a kvantummechanika szabályai szerint olyan átmenetekben vehetnek részt, melyek egymással összefüggenek, spektroszkópai hálózatot (SN, *spectroscopic network*) alkotnak. (A víz szimmetrikus izotóphelyettesített származékai esetén az SN-ek száma kettő, ún. orto illetve para, míg a HDO esetében egy SN lép fel). (3) A validált, adott SN-hez tartozó átmenetek összegyűjtése egy vektorba. Az átmenetek bizonytalanságától is függő inverziós („dizájn”) mátrix felépítése, mely az átmeneteket és az energiaszinteket köti össze. (4) Az inverzió végrehajtása (ez „mindössze” egy nagyméretű lineáris egyenletrendszer megoldását jelenti), a megfelelő rezgési-forgási energiaszintek (és bizonytalanságuk) meghatározása, esetlegesen a kísérleti adatok finomítása a kirívóan nagy kísérleti eltérések figyelembe vételével és korrekciójával.

Egy IUPAC Task Group keretében a MARVEL eljárás segítségével energiaszinteket határoztunk meg a H_2^{16}O , H_2^{17}O , H_2^{18}O , HD^{16}O , HD^{17}O , és HD^{18}O izotopológokra.^{14,15} A MARVEL eljárást alkalmaztuk az ötatomos ketén molekula rezgési-forgási energiaszintjeinek meghatározására is.²⁶ Legújabbban a H_3^+ , H_2D^+ , HD_2^+ és D_3^+ , valamint a $^{14}\text{NH}_3$ és $^{14}\text{ND}_3$ molekulák MARVEL vizsgálata folyik Laboratóriumunkban.

5.2. Számítógépes termokémia

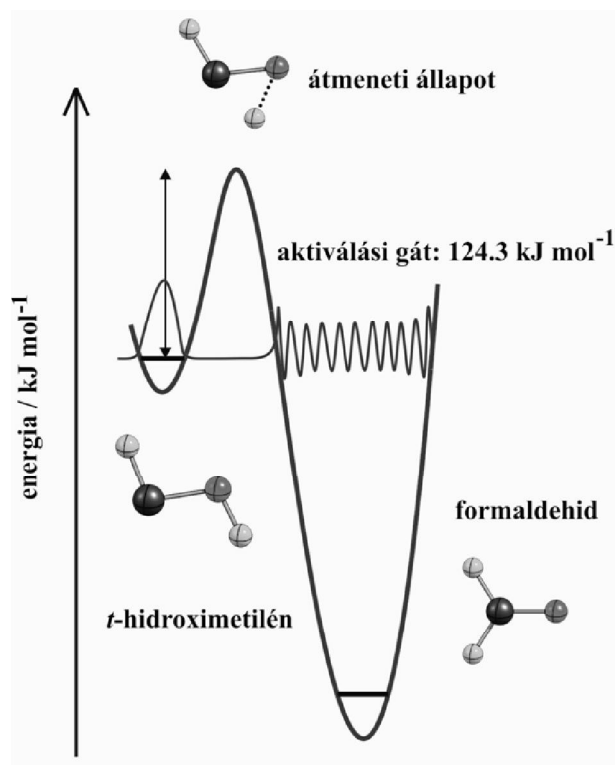
Az aktív adatbázis technológia kiválóan alkalmazható a termokémiában is képződéshők finomítására mért vagy számított reakcióenergiákra alapozva.⁵⁸ Ekkor ún. termokémiai hálózatot lehet felépíteni a reakciókban résztvevő partnerek számbavétele alapján, és ismételtelen a hálózatban fellépő körök biztosítják az adatok finomításának lehetőségét.

Az általunk kifejlesztett NEAT (*from a network of computed reaction enthalpies to atom-based thermochemistry*) eljárás^{58a} segítségével pontos képződési entalpia értékek határozhatók meg ab initio számított reakcióentalpiák alapján. Az eljárás jelentősen képes javítani a direkt számított energiaértékek bizonytalanságán. A NEAT képződési entalpiák kiváló egyezést mutatnak nem csak a pontos, FPA (*focal-point analysis*) technikával számított képződéshőkkel, hanem az *Active Thermochemical Tables* (ATCT)^{58b} technika szerint kísérleti eredmények feldolgozásával meghatározott, s az eddig legpontosabbnak tekintett képződési entalpiákkal is. A NEAT eljárás további érdekessége, hogy az elem alapú termokémia helyett az atom alapú termokémia alkalmazására tesz megfontolt javaslatot.

6. Alagúthatás a kémiában

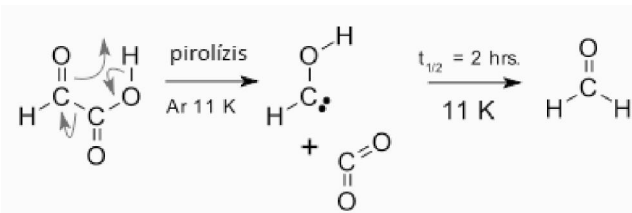
Az alagúthatás vagy alagúteffektus (angolul *tunneling*) klasszikus mechanikai analógia nélküli, tisztán kvantummechanikai jelenség. Az alagúteffektus során a

részecske „áthalad” egy olyan potenciálgáton, amit klasszikus értelemben nem tudna átlépni, mivel teljes (potenciális és kinetikus) energiája kisebb a potenciálgát csúcsa és az adott energiaszint közötti energiakülönbségnél (5. ábra). Az alagúthatás értelmezhető úgy, hogy a kvantummechanika törvényei szerint nem nulla (csak esetleg nagyon-nagyon kicsi) annak a valószínűsége, hogy az elemi részecskék a gát nem csak egyik, hanem másik oldalán is tartózkodhatnak, így nem nulla annak a valószínűsége sem, hogy a gát egyik oldaláról a másik oldalára átjussanak (ehhez hasonló „jelenség” a kvantummechanikai harmonikus oszcillátor tárgyalása során is fellép). Gyakorlati jelentősége miatt az alagúthatás sokat tanulmányozott jelenség a fizika (alfa-bomlás^{59a}), a biológia (enzimreakciók^{59b}), és a kémia egyes területein. Az alagúthatás jelenségét használják fel pásztázó-alagútmikroszkópnál is, valamint az ammónia kísérleti színképének „finomabb” részleteit is az alagúthatással lehet megmagyarázni.⁶⁰



5. Ábra. A $t\text{-HCOH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$ izomerizációs reakció 1,2-H-eltolódás mechanizmusú alagúthatással az átrendeződést leíró reakciókoordináta függvényében.

2008-ban, mintegy 80 évnyi sikertelen próbálkozás után sikerült előállítani a transz-hidroximetilént,⁶¹ mely a glioxálsavat pirolízisnek alávetve (6. ábra) CO_2 molekula távozása mellett keletkezik. A keletkező hidroxikarbént 11 K-en argon mátrixba fagyasztva sikerült izolálni. A transz-hidroximetilén a rendkívül alacsony hőmérséklet és az elmélet által előre jelzett óriási energiagátak ellenére nem bizonyult „stabilnak”, mintegy két órás felezési idővel – értelmezésünk szerint alagúteffektus révén – formaldehiddé alakul át. Ez azért különösen érdekes, mert ezt a rendszert jellemzi az eddig tapasztalt legmagasabb gát, amin atomi részecske – jelen esetben egy H-atom – alagúthatással áthaladt: a $\text{HCOH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}$ átrendeződés gátmagassága⁶¹ meghaladja a 120 kJ mol^{-1} -t (5. ábra).



6. Ábra. Transz-hidroximetilén előállítása nagy-vákumban gyors pirolízissel (HVFP, *high vacuum flash pyrolysis*).

A *t*-HCOH molekulát a szokásos tartományban felvett infravörös és UV spektruma alapján sikerült azonosítani, a kísérleti sávok asszignálását a kutatócsoportunk által elvégzett pontos kvantumkémiai számítások segítették. Ezeket a csoport tagjai által korábban kifejlesztett, a Schrödinger-egyenletet a magok mozgására megoldó DEWE program segítségével végeztük el. A mért adatok pontos egyezést mutatnak a számított eredményekkel.

A *t*-hidroximetilén molekula után tisztán elméleti módszerekkel vizsgáltuk annak az oxigént kén- illetve szelén-atommal helyettesített analógjait, hogy a kapott becslések alapján megjósolhassuk, érdemes-e ezen molekulák kísérleti előállításával próbálkozni az alagúthatás megfigyelése céljából. A merkaptó- és a szelenokarbén analógok átalakulását vizsgálva megállapítottuk,⁶² hogy nem várhatunk észlelhető alagúthatást a mátrixizolációs mérések alacsony (10 K körüli) hőmérsékletén.

Az alagúthatás jelenségének időskáláját két kvantumkémiai módszerrel tanulmányoztuk. Az egyszerű, egy-dimenziós Eckart-gát közelítés során a potenciális energiafelület stacionárius pontjaira egy előre megadott alakú pontenciált illesztünk, míg a sokkal kifinomultabb, de még mindig egydimenziós Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) közelítés során egy fél-klasszikus közelítést alkalmazunk, a potenciált egy speciális belső koordináta, az IRC (*intrinsic reaction coordinate*) mentén történő számítással határozzuk meg. Az illesztés így egy pontosan meghatározott egydimenziós pontsorozatra történik, ezáltal a reakciósebességi állandóra az Eckart-modellnél pontosabb eredményt kapunk. A pontsorozat felhasználása miatt a WKB-módszernek jelentősebb a számítási időigénye, mivel itt kb. 80-100 pont kiszámítása történik, szemben az Eckart-módszerrel, ahol mindössze három pontra illesztjük a közelítő potenciált.

Az utóbbi időben az α -ketokarbonsavak családját vizsgáljuk az alagúthatás szempontjából. Célunk, hogy megértsük, hogy az oxocsoport jelenléte mennyiben változtat a karbonsavaknál tapasztaltakon, s ezáltal közelebb kerülünk ahhoz, hogy ezt a jelenséget nagyobb rendszerek (pl. enzimreakciók) esetén kvantumkémiai úton tanulmányozhassuk.

7. Kváziklasszikus trajektória (QCT) számítások

Napjaink egyik központi problémája az energia hatékony felhasználásának kérdése. „Atom + diatom” típusú reakciók esetén már évtizedek óta ismert, hogy az ütközési energia aktiválja az ún. *early-barrier* reakciókat, míg a reaktáns molekula rezgési gerjesztése az ún. *late-barrier* reakciók sebességére van nagyobb hatással. Az elmúlt évek egyik érdekes tudományos kérdése, hogy az előbb említett

„szabályok” hogyan általánosíthatóak nagyobb (pl. 5-6 atomot tartalmazó) rendszerekre. Czako, Bowman és munkatársai⁶³⁻⁶⁹ ezt a kérdést vizsgálták korszerű elméleti módszerekkel. A dinamikai számítások két kulcsképe a globális potenciális energia felület meghatározása és a magok mozgásának leírása a PES-en. Az elmúlt 4 évben az F,⁶³ Cl^{67,68} és O⁶⁹ atomok metánnal végbemenő reakciójára fejlesztettünk ki nagy pontosságú *ab initio* PES-eket, amelyek minden eddiginél pontosabb dinamikai számításokat tettek lehetővé. A magok mozgását a kvázi-klasszikus trajektória (*quasiclassical trajectory*, QCT) módszerrel írtuk le. Eredményeink rámutattak, hogy a kémiában másodlagosnak tekintett van der Waals kölcsönhatások komoly hatással lehetnek a reakciók dinamikájára, különösen kis ütközési energiák esetén.^{64,65,67}

Az elméleti munka sikeréhez jelentősen hozzájárultak a módszerfejlesztés területén elért eredmények. 2009-ben Czako és Bowman⁶⁵ tett javaslatot az ún. *Gaussian binning* módszer általánosítására, ezáltal teremtve lehetőséget kvantummechanikai effektusok figyelembe vételére többatomos rendszerek kváziklasszikus vizsgálata esetén. A módszert az elmúlt 1-2 évben több kutatócsoport is alkalmazta az $X + CH_4 \rightarrow HX + CH_3$ ($X = F, Cl, O$), $(H_2O)_2 \rightarrow 2H_2O$, $H_2 + OH \rightarrow H + H_2O$ és $OH + CO \rightarrow H + CO_2$ reakciókra.⁶⁴⁻⁷⁰

A QCT módszer egyik jól ismert problémája az ún. *zero-point leak* (ZPL, zérusponti szivárgás), mely megnehezíti a módszer alkalmazását molekuláris klaszterek és folyadékok dinamikai vizsgálatára. A ZPL következtében a monomerek intramolekuláris energiája az intermolekuláris módusokba „folyik” át, ami a klaszterek monomerekre történő disszociációjához vezet. 2010-ben Czako és munkatársai⁷¹ bemutattak egy olyan módszert, mely konzerválja a monomerek zérusponti energiáját. Az új, megszorításos QCT módszert sikeresen alkalmaztuk a víz dimer⁷¹ és trimer⁷² dinamikájának vizsgálatára.

8. Összefoglalás

A kvantumkémia negyedik korszakát jellemző módszerfejlesztések eredményeként az elméleti kémikusoknak számos lehetősége van a kísérleti eredmények feldolgozásának segítésére, azok értelmezésére, sőt számos esetben azok számításokkal történő kiváltására. A Laboratóriumunkban kifejlesztett számos magmozgás számító eljárás és program (DOPI, DEWE és GENIUSH), valamint kiegészítő algoritmus (FPA, MARVEL, NEAT, NMD és RRD) hasznosnak bizonyult már eddig is kisebb molekulák és izotopológjaik (H_2O , H_3^+ , CH_2 , NH_3 , CH_4 , CH_2CO) nagyfelbontású kísérleti spektroszkópiái vizsgálatának támogatására, az adatok ismeretté történő konvertálásának elősegítésére. Az általunk is fejlesztett eljárások segítségével minden eddiginél több és alkalmasabb lehetőségünk van molekulák szerkezetének pontos, elméleti meghatározására, színképek asszignációjára, spektroszkópiái és termokémiai adatok validálására, reakciók dinamikájának részletekbe menő vizsgálatára. Meggyőződésünk, hogy az elmélet (kvantumkémia és információtechnológia) és a kísérlet együttes alkalmazása, szimbiózisa még az eddigieknél is hangsúlyosabb szerepet fog kapni a kémia XXI. századi fejlődésében és alkalmazásaiban.

Köszönetnyilvánítás

A leírt kutatási munkát az évek során alapvetően az OTKA, az IUPAC, valamint az Európai Unió (FP6, ERA-Chemistry, INTAS, TÁMOP) programjai támogatták.

Hivatkozások és megjegyzések

- (a) Richards, G. *Nature* **1979**, *278*, 507. (b) Schaefer III, H. F. *Science* **1986**, *231*, 1100. (b) Schaefer III, H. F. *Chimia* **1989**, *43*, 1.
- Császár, A. G.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Mátyus, E.; Furtenbacher, T.; Czakó, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1085–1106.
- Demaison, J.; Boggs, J. E.; Császár, A. G. (szerk.) *Equilibrium Molecular Structures*, CRC Press: Boca Raton, FL, 2011.
- (a) Sutcliffe, B. T.; Woolley, R. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3664–3676. (b) Mátyus, E.; Hutter, J.; Müller-Herold, U.; Reiher, M. *Phys. Rev. A* **2011**, *83*, 052512. (c) Mátyus, E.; Hutter, J.; Müller-Herold, U.; Reiher, M. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 204302.
- (a) Császár, A. G.; Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Tennyson, J.; Szalay, V.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 214305. (b) Czakó, G.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11665–11678.
- Szabó, I.; Fábri, C.; Czakó, G.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4356–4362.
- (a) Császár, A. G. in *Encycl. Comp. Chem.* (eds. P. v. R. Schleyer et al.) **1998**, *1*, 13–30. (b) Császár, A. G. *WIREs Comp. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 273–289.
- Kasalová, V.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F.; Czinki, E.; Császár, A. G. *J. Comp. Chem.* **2007**, *28*, 1373–1383.
- Jaeger, H. M.; Schaefer III, H. F.; Demaison, J.; Császár, A. G.; Allen, W. D. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3066–3078.
- Allen, W. D.; Czinki, E.; Császár, A. G. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4512–4517.
- Polyansky, O. L.; Császár, A. G.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Barletta, P.; Tennyson, J.; Schwenke, D. W.; Knowles, P. J. *Science* **2003**, *299*, 539–542.
- Barletta, P.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 204307.
- Császár, A. G.; Mátyus, E.; Szidarovszky, T.; Lodi, L.; Zobov, N. F.; Shirin, S. V.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **2010**, *111*, 1043–1064.
- Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Carleer, M. R.; Császár, A. G.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Jenouvrier, A.; Naumenko, O. V.; Polyansky, O. L.; Rothman, L. S.; Toth, R. A.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F.; Daumont, L.; Fazliev, A. Z.; Furtenbacher, T.; Gordon, I. F.; Mikhailenko, S. N.; Shirin, S. V. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **2009**, *110*, 573–596.
- Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Császár, A. G.; Daumont, L.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Naumenko, O. V.; Polyansky, O. L.; Rothman, L. S.; Toth, R. A.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F.; Fally, S.; Fazliev, A. Z.; Furtenbacher, T.; Gordon, I. F.; Hu, S.-M.; Mikhailenko, S. N.; Voronin, B. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **2010**, *111*, 2160–2184.
- Grechko, M.; Boyarkin, O. V.; Rizzo, T. R.; Maksyutenko, P.; Zobov, N. F.; Shirin, S. V.; Lodi, L.; Tennyson, J.; Császár, A. G.; Polyansky, O. L. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 221105.
- Császár, A. G.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9751–9764.
- Császár, A. G.; Kain, J. S.; Polyansky, O. L.; Zobov, N. F.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 317–323; *ibid.* **1999**, *312*, 613–616 (E).
- Tarczay, G.; Császár, A. G.; Klopper, W.; Quiney, H. M. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1769–1794.
- Pyykkö, P.; Dyal, K.; Császár, A. G.; Tarczay, G.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J. *Phys. Rev. A* **2001**, *63*, 4502–4505.
- Pavanello, M.; Adamowicz, L.; Alijah, A.; Zobov, N. F.; Mizus, I. I.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J.; Szidarovszky, T.; Császár, A. G.; Berg, M.; Petrignani, A.; Wolf, A. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 023002.
- (a) Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Szalay, V. *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 2411–2423. (b) Furtenbacher, T.; Czakó, G.; Sutcliffe, B. T.; Császár, A. G.; Szalay, V. *J. Mol. Struct.* **2006**, *780–781*, 283–294.
- Szidarovszky, T.; Császár, A. G.; Czakó, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8373–8386.
- Mátyus, E.; Czakó, G.; Sutcliffe, B. T.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 084102.
- Mátyus, E.; Šimunek, J.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 074106.
- Fábri, C.; Mátyus, E.; Furtenbacher, T.; Mihály, B.; Zoltáni, T.; Nemes, L.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 094307.
- (a) Mátyus, E.; Czakó, G.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 134314. (b) Fábri, C.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 074105.
- (a) Mátyus, E.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Czakó, G.; Allen, W. D.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034113. (b) Szidarovszky, T.; Fábri, C.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 174112.
- Lodi, L.; Tolchenov, R. N.; Tennyson, J.; Lynas-Gray, A. E.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Császár, A. G.; van Stralen, J. N. P.; Visscher, L. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044304.
- Schreiner, P. R.; Reisenauer, H. P.; Mátyus, E.; Császár, A. G.; Siddiqi, A.; Simmonett, A. C.; Allen, W. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 10385–10390.
- Ngo, N. H.; Tran, H.; Gamache, R. R. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154310.
- (a) Schinke, R. *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993. (b) Taylor, J. R. *Scattering Theory*, Wiley, New York, 1972. (c) Wyatt, R. E.; Zhang, J. Z. H. *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- Kukulín, V. I.; Kasnopolsky, V. M.; Horacek, J. *Theory of Resonances*, Kluwer, Dordrecht, 1988.
- Carrington, A.; McNab, I. R.; West, Y. D. *Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1073.
- Miyawaki, J.; Yamanouchi, K.; Tsuchiya, S. *Chem. Phys.* **1993**, *99*, 254.
- Grechko, M.; Maksyutenko, P.; Rizzo, T. R.; Boyarkin, O. V. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 081103.
- Zobov, N. F.; Shirin, S. V.; Lodi, L.; Silva, B. C.; Tennyson, J.; Császár, A. G.; Polyansky, O. L. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *507*, 48–51.
- Mussa, H. Y.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 449.
- Bohm, A.; Uncu, H.; Komy, S. *Rep. Math. Phys.* **2009**, *64*, 5.
- Bohm, A. *Rep. Math. Phys.* **2011**, *67*, 279.
- Landau, L. D.; Lifšic, E. M. *Elméleti Fizika III. Kvantummechanika*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1978.
- Moiseyev, N. *Phys. Rep.* **1998**, *302*, 211.
- Reinhardt, W. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1982**, *33*, 223.
- Jolicard, G.; Leforestier, C.; Austin, E. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1026.
- Riss, U. V.; Meyer, H.-D. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1993**, *26*, 4503.
- Muga, J. G.; Palao, J. P.; Navarro, B.; Egusquiza, I. L. *Phys. Rep.* **2004**, *395*, 357.
- Skokov, S.; Bowman, J. M.; Mandelsham, V. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1279–1282.
- (a) Poirier, B.; Carrington Jr., T. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1215–1227. (b) Tremblay, J. C.; Carrington Jr., T. *J. Chem.*

- Phys.* **2005**, *122*, 244107.
49. Silva, B. C.; Barletta, P.; Munro J. J.; Tennyson, J. J. *Chem. Phys.* **2008**, *128*, 244312.
 50. Szidarovszky, T. PhD dolgozat, ELTE Kémiai Intézet, Budapest, 2012.
 51. Rothman, L. S.; Jacquemart, D.; Barbe, A.; Benner, D. C.; Birk, M.; Brown, L. R.; Carleer, M. R.; Chackerian, C.; Chance, K.; Coudert, L. H.; Dana, V.; Devi, V. M.; Flaud, J.-M.; Gamache, R. R.; Goldman, A.; Hartmann, J. M.; Jucks, K. W.; Maki, A. G.; Mandin, J. Y.; Massie, S. T.; Orphal, J.; Perrin, A.; Rinsland, C. P.; Smith, M. A. H.; Tennyson, J.; Tolchenov, R. N.; Toth, R. A.; Vander Auwera, J.; Varanasi, P.; Wagner, G. J. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2005**, *96*, 139-204.
 52. Jacquinet-Husson, N.; Arie, E.; Ballard, J.; Barbe, A.; BJORAKER, G.; BONNET, B.; BROWN, L. R.; CAMY-PEYRET, C.; CHAMPION, J. P.; CHEDIN, A.; CHURSIN, A.; CLERBAUX, C.; DUXBURY, G.; FLAUD J.-M.; FOURRIE, N.; FAYT, A.; GRANER, G.; GAMACHE, R.; GOLDMAN, A.; GOLOVKO, V.; GUELACHVILI, G.; HARTMANN, J. M.; HILICO, J. C.; HILLMAN, J.; LEFEVRE, G.; LELLOUCH, E.; MIKHAILENKO, S. N.; NAUMENKO, O. V.; NEMTCHINOV, V.; NEWNHAM, D. A.; NIKITIN, A.; ORPHAL, J.; PERRIN, A.; REUTER, D. C.; RINSLAND, C. P.; ROSENMAN, L.; ROTHMAN, L. S.; SCOTT, N. A.; SELBY, J.; SINITS, L. N.; SIROTA, J. M.; SMITH, A. M.; SMITH, K. M.; TYUTEREV, V. G.; TIPPING, R. H.; URBAN, S.; VARANASI, P.; WEBER, M. J. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1999**, *62*, 205-254.
 53. Pickett, H. M.; Poynter, R. L.; Cohen, E. A.; Delitsky, M. L.; Pearson, J. C.; Müller, H. S. P. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1998**, *60*, 883-890.
 54. Rothman, L. S.; Jacquinet-Husson, N.; Boulet, C.; Perrin, A. M. *Compt. Rend. Phys.* **2005**, *6*, 897-907.
 55. Tennyson, J.; Zobov, N. F.; Williamson, R.; Polyansky, O. L.; Bernath, P. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2001**, *30*, 735-831.
 56. (a) Császár, A. G.; Furtenbacher, T. *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, *266*, 99-103. (b) Furtenbacher, T.; Császár, A. G. *J. Mol. Struct.* **2012**, *1009*, 123-129.
 57. (a) Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Tennyson, J. *J. Mol. Spectrosc.* **2007**, *245*, 115-125. (b) Furtenbacher, T.; Császár, A. G. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **2012**, *113*, 929-935.
 58. (a) Császár, A. G.; Furtenbacher, T. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4826-4835. (b) Ruscic, B.; Pinzon, R. E.; Morton, M. L.; Von Laszewski, G.; Bittner, S.; Nijssure, S. G.; Amin, K. A.; Minkoff, M.; Wagner, A. F. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9979.
 59. (a) Gamow, G. *Nature* **1929**, *123*, 606. (b) Liang, Z.-X.; Klinman, J. P. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2004**, *14*, 648.
 60. Bunker, P. R.; Jensen, P. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press, Ottawa, 1998.
 61. Schreiner, P. R.; Reisenauer, H. P.; Pickard, F. C.; Simmonett, A. C.; Allen, W. D.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *Nature* **2008**, *453*, 906-908.
 62. Sárka, J.; Császár, A. G.; Schreiner, P. R. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2011**, *76*, 645.
 63. Czakó, G.; G. Shepler, B. C.; Braams, B. J.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 084301.
 64. Czakó, G.; Bowman, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17534.
 65. Czakó, G.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244302.
 66. Czakó, G.; Shuai, Q.; Liu, K.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 131101.
 67. Czakó, G.; Bowman, J. M. *Science* **2011**, *334*, 343.
 68. Czakó, G.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 044307.
 69. Czakó, G.; Bowman, J. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 7997.
 70. Czakó, G.; Wang, Y.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 151102.
 71. Czakó, G.; Kaledin, A. L.; Bowman, J. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 164103.
 72. Czakó, G.; Kaledin, A. L.; Bowman, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *500*, 217.

Molecular structure and dynamics

Quantum chemistry is the only basic and comprehensive theory of chemistry. The first three ages of quantum chemistry have been defined by developments of electronic structure theory.¹ In the fourth age of quantum chemistry, which we are living in,² we are able to incorporate into our quantum chemical treatments not only the motion of the electrons but also the motion of the nuclei in a nearly exact fashion. As a result, we can go not only considerably beyond the computation of equilibrium molecular properties but we are also able to determine accurate, temperature-dependent, effective molecular properties. Thus, fourth-age quantum chemical computations narrow the distinction between the results of measurements and computations. Due partly to efforts from our Laboratory, there are a considerable number of tools developed which help to support, interpret and improve upon selected chemical experiments. Determination of equilibrium structures (r_e) of polyatomic molecules cannot be achieved experimentally. State-of-the-art electronic structure computations, however, do provide consistently accurate r_e structures. The best estimates of equilibrium structures come in form of the so-called semiexperimental equilibrium structures (r_e^{SE}) from a combined use of experimental and quantum chemical information.³ Accurate r_e^{SE} structures have been determined by us for not only small but also medium-sized molecules, e.g., for the lowest-energy conformers of the amino acids glycine,⁸ alanine,⁹ and proline.¹⁰ Another important area besides structural studies for the application of the best quantum chemical techniques is high-resolution molecular spectroscopy. While line positions still cannot be computed with the usual precision and accuracy of high-resolution measurements, the accuracy of one-photon absorption and emission intensities usually surpasses the accuracy of all but the best experiments available

today. Toward the goal of computing accurate molecular spectra, we developed several algorithms and codes, including DOPI,^{22,23} DEWE,²⁴⁻²⁶ and GENIUSH.²⁷ These techniques help to solve the time-independent nuclear-motion Schrödinger equation based on different complete kinetic energy operators and (approximate) potential energy surfaces (PES). Several algorithms have been developed to help determination and/or characterization of computed rovibrational eigenstates, including the VS (vibrational subspace),²⁶ NMD (normal-mode decomposition),²⁸ and RRD (rigid-rotor decomposition)²⁸ protocols. Rovibrational spectra of outstanding quality have been obtained, for example, for H₂O isotopologues,¹¹ H₃⁺ isotopologues,²¹ NH₃,²⁷ and ketene²⁶ from the use of the listed algorithms and codes. To determine the ultimate set of molecular energy levels leading to transitions of experimental accuracy, we developed the concept of spectroscopic networks⁵⁶ and a Hamiltonian-free inversion algorithm called MARVEL (measured active rotational-vibrational energy levels). MARVEL has been used successfully to determine accurate energy levels for water isotopologues^{14,15} and ketene.²⁶ An approach similar to the one employed in MARVEL for spectroscopy can be used in thermochemistry. There we introduced the algorithm NEAT^{57a} in order to improve upon the accuracy of enthalpies of formation determined from sophisticated *ab initio* computations, perhaps by the FPA (focal-point analysis) scheme.¹⁷ We also proposed to move away from element-based thermochemistry to atom-based thermochemistry. Resonance (quasi-bound) states, *i.e.*, states above the dissociation threshold, are still considered to be exotic in physical chemistry though their importance is recognized more and more widely. Based on the algorithms allowing determination of bound states of molecules, we developed two

codes to facilitate computation and characterization of Feshbach and shape resonances. The codes utilize the complex absorbing potential and the complex coordinate techniques. Accurate results have been obtained for selected H_3^+ and H_2O isotopologues for which experimental results are available. Another exotic and often neglected phenomenon in chemistry concerns atom tunneling. On the examples of hydroxycarbenes^{61,62} we demonstrated that tunneling can control reactions and can happen even when the transition-state barrier is as large as 100 kJ mol^{-1} . With further

method developments probably more and more cases will be found where tunneling becomes important for ordinary (organic) chemistry. Quasiclassical trajectory (QCT) simulations of reactions involving polyatomic molecules led to the discovery⁶⁷ that chemical interactions considered to be of secondary importance may have a substantial control over the fate of certain bimolecular reactions at low collision energies making necessary the reconsideration of “rules” established for reactions of systems having a smaller number of degrees of freedom.