

Kutatások a kvantumkémia negyedik korszakában*

CSÁSZÁR Attila Géza^{a,b,**}

^aELTE Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

^bMTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport, 1518 Budapest, Pf. 32

1. Előszó

A fizika esetében már hosszabb ideje elfogadott, hogy a kutatások mintegy fele kísérleti, míg a másik fele elméleti irányultságú. Ugyanakkor a kémia – a centrális természettudomány – még a XXI. században is megmaradt alapvetően kísérletinek, így ebben a tekintetben is eltér a fizikától. Mindazonáltal a XX. század második felétől kezdődően mindinkább elmondható, hogy az elméleti kémikusok egyre hasznosabb kutatási eszközöket szolgáltatnak a kísérleti szakemberek számára is és így az elméleti kémia legjobb és legegyszerűbb technikáinak alkalmazása kezd elterjedni. Különösen igaz ez a bevezető szintű elektronszerkezet-számításokra. Ide sorolandók például a sűrűségfunkcionál-elmélet (DFT, *density functional theory*)¹ rendelkezésre álló módszerei. Manapság már kiterjedten alkalmaznak elméleti kémiai – akár kvantumkémiai – módszereket az anyagtudományban, a kémiai szintézisek tervezésében, a gyógyszerhatóanyagok és az új katalizátorok kialakításában és fejlesztésében, hogy csak néhány példát említsünk.

Természetesen nem csak a fizika, de a kémia elmélete is hosszú múltra tekinthet vissza. Az alkímia korszakát talán ki is lehetne hagyni a múltba történő visszatekintéskor, ugyanakkor az is igaz, hogy érdemes visszamenni akár a görögökig az anyag fogalmának fejlődése és az anyag szerkezetének geometriai elmélete vonatkozásában). A kémia középkorában az alkímia szilárdnak vélt elméleti alapvetésekre támaszkodott és alkímista volt Isaac Newton is (viszont az emberiség nem alkímista kutatásaiért lehet rá méltán büszke). De itt érdemes megemlíteni a kémia első konzisztensnek tekinthető elméletét, a flogiszton elméletet is, mint egy olyan teóriát, mely megfelelő keretet biztosított a korabeli kémia fejlődéséhez, ugyanakkor alapjában hamis. A XIX. században a kémia is óriási fejlődésen ment keresztül, majd a XX. századtól kezdődően a kémia fejlődését alapvetően a kvantummechanika felfedezése biztosította paradigmaváltás határozta meg és az alapokban nem látszik változás a XXI. században sem. A saját elméleti kémiai kutatásaim döntő része is a kvantummechanikán, illetve annak kémiai alkalmazásán, a kvantumkémian alapul.

A kémikusok – és ezen belül az elméleti kémiával foglalkozó kutatók döntő része – kvantumkémia alatt az elektronszerkezet-számító módszereket értik. Ki kell nyitni egy kvantumkémiaiáról szóló tankönyvet és jól látható, hogy szinte az összes fejezet megmarad az elektronok mozgásának tanulmányozásánál. Talán mert én magam a magok mozgásával kezdtem el már pályám legelején foglalkozni, ezt a szűkített értelmezést szerettem volna kiterjeszteni a magmozgásokra is. Számomra a kvantumkémia a kvantummechanika jól meghatározott közelítések mentén történő alkalmazása kémiai rendszerekre. A kémikust érdeklő anyagi rendszerek pedig mind magokat, mind elektronokat tartalmaznak. Bár a Born–Oppenheimer közelítés² keretén belül a magok és elektronok mozgását szét tudjuk választani, azért a magok mozgásának „kvantumozás” kezelése is része kell legyen a kvantumkémianak. Egész munkásságom során törekedtem a magmozgások pontos, kvantumkémiai alapon történő számítására. Talán itt érdemes megemlíteni, hogy egy általam vezetett COST (*Cooperation in Science and Technology*) projekt neve MOLIM – Molecules in Motion (ld. <http://www.cost-molim.eu/>) volt és ez a 2015 és 2019 közötti együttműködés nagyszámú EU-s kutatócsoport munkáját hangolta össze a magmozgások vizsgálata területén.

Az utóbbi közel 100 év során az elméleti kémia elképesztő mértékű fejlődésen ment keresztül. Különösen igaz ez a kvantumkémia korszakairól, lásd Richards és Schaefer nagy hatású előadásait és közleményeit.³⁻⁵ Ők három korszakra osztották a számítógépes kvantumkémia fejlődését. A rendkívül fontos kvalitatív eredményeket hozó első korszakot követően az elektronmozgásra vonatkozó, időtől független Schrödinger-egyenlet megoldására egyre újabb és egyre pontosabb módszereket sikerült kidolgozni. Ezt a nagyon intenzív metodológiai fejlődést hozó korszakot nevezik a kvantumkémia második korszakának. Ahogy az elektronmozgás Schrödinger-egyenletének megoldását lehetővé tevő numerikus módszerek javultak, úgy az elektronszerkezet-számítások már legalább félkvantitatív eredményeket szolgáltatottak egyre több, kísérletileg is meghatározható mennyiségre. Tulajdonképpen már az 1970-es években³ – ezt követően pedig egyre inkább^{4,5} – a kvantumkémiai (pontosabban az elektronszerkezet) számítások eredmé-

* A közlemény Császár Attila Géza, az MTA levelező tagja által tartott akadémiai székfoglaló előadás szerkesztett változata.

** Tel.: +36 1 372 2929, e-mail: attila.csaszar@ttk.elte.hu

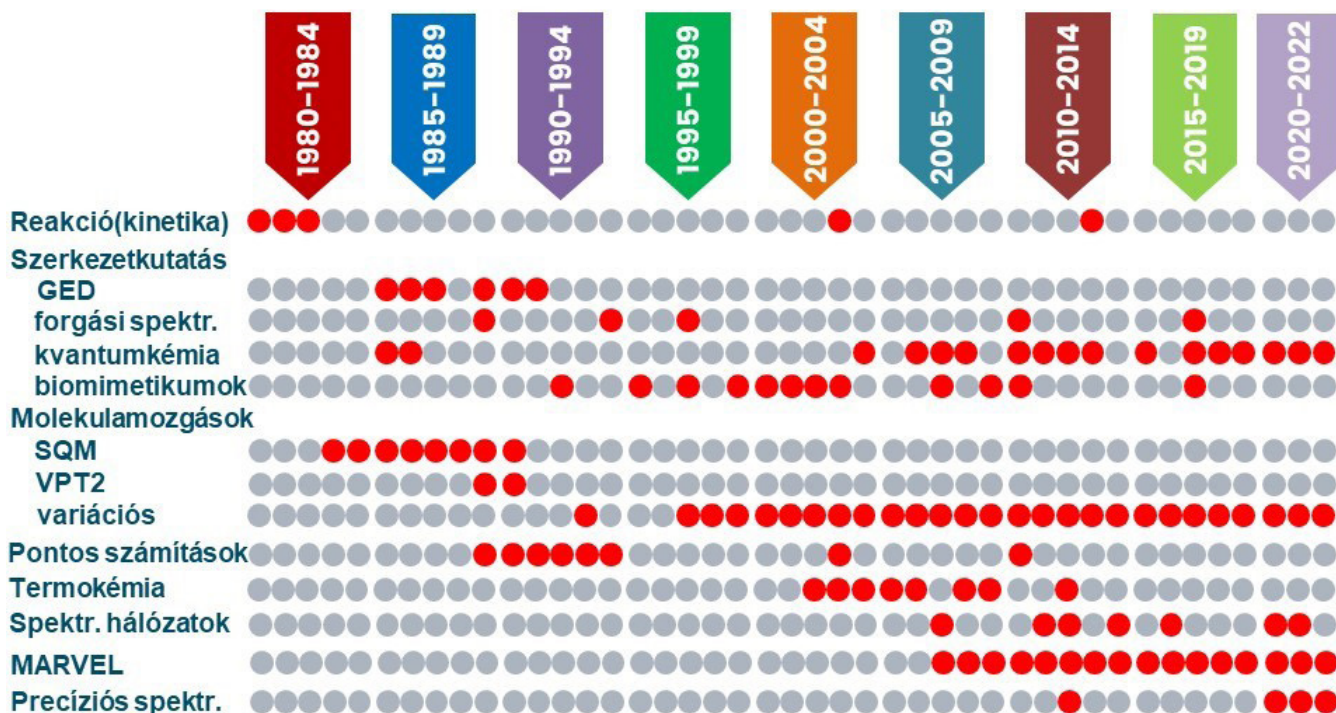
nyeinek pontossága már sok elektront és magot tartalmazó molekuláris rendszerek esetén is kezdte megengedni, hogy azokat érdemi módon összevessék nagy pontosságú (pl. spektroszkópiái) kísérleti eredményekkel. Ekkortól számíthatjuk a kvantumkémia harmadik korszakát. A kvantumkémia harmadik korszakában a legkifinomultabb hullámfüggvény alapú elektronszerkezet-számító módszerek numerikus eredményeinek pontossága lehetővé tette egyes kísérleti eredmények megkérdőjelezését, illetve új kísérletek tervezését, valamint azok végrehajtásának koordinálását.

A kvantumkémia negyedik korszakának – a fogalmat 2012-ben vezettem be⁶ – kiindulási évét éppen olyan nehéz definiálni, mint a harmadik korszakét. A kvantumkémia negyedik korszaka az eredeti elgondolás szerint ahhoz köthető, hogy már nem csak az azonos részecskékre vonatkozó elektronszerkezet-számítások váltak rendkívül pontosná, hanem a különböző részecskék kölcsönhatásán alapuló magmozgás számítások is. Természetesen a magmozgás számítások esetében is beszélhetünk egy kvalitatív és egy félkvantitatív korszakról. A kezdeti, „kvalitatív korszakban” a harmonikus oszcillátor (HO)⁷ közelítés vonatkozott az atommagok kollektív rezgéseire, míg a merev rotátor (RR, *rigid rotor*)⁸ közelítés az egész molekula forgására. A félkvantitatív korszak során az RRHO közelítés javí-

tása történt meg a perturbáció számítás (PT, *perturbation theory*) segítségével.⁹ A nagy pontosságú magmozgás számítások a kiválasztott rezgési-forgási Hamilton-operátor variációs alapú, numerikusan egzakt megoldásán alapulnak. A kvantumkémia negyedik korszakában tehát mind az elektron-, mind a magmozgásokra vonatkozó Schrödinger-egyenletek megoldása olyan pontosságot biztosít, hogy a számított eredmények kvantitatíve összevethetők a kísérleti megfelelőjükkel. Amennyiben pedig a kísérleti és a számított eredmények egymással nem egyeznek meg, úgy a kvantumkémia harmadik és negyedik korszakában már legitim módon vethető fel, hogy a probléma gyökere a kísérleti oldalon lehet. Napjainkra megvalósult, hogy a korrek eredményt a helyes okból számíthatjuk ki.

2. Kutatási idővonal

A tudományos munkásságra visszatekintő, vegyész kollégák által tartott előadások meghallgatásakor tűnt fel, hogy rengetegen már „gyermekkorukban” a kísérleti kémia bűvkörében éltek. Szintetizáltak, analizáltak, néha még robbantottak is, ki-ki vérmérséklete szerint. Meg kell vallanom, hogy esetemben ez nem igaz. A matematika – a természettudomány feltűnően effektív nyelve¹⁰ – már az általános iskolában is lenyűgözött és művelését – a „focin” kívül – a lehető legérdekesebb emberi tevékenységnek tartottam.



1. ábra. Az utóbbi négy évtized általam végzett kutatásainak idővonalai hozzávetőleges tématerületenkénti felosztásban.

A piros szín azokat az éveket jelzi, amikor az adott tématerületen aktívan publikáltam.

GED = gázfázisú elektrondiffrakció, SQM = skálázott kvantummechanikai erőter módszer, VPT2 = másodrendű rezgési perturbáció számítás, MARVEL = *measured active rotational-vibrational energy levels* eljárás.

A kémia ellenben nem igazán tudott magával ragadni. Tanulmányi versenyeken is matematikából indultam. Aztán az általános iskola nyolcadik osztályában matematika tanárom, Vajda József ösztönzésére elindultam egy kémia versenyen is, sikerrel. Ekkor – és a későbbiekben is – a kémia elmélete és a kémiai számítások – majd számítások – sokkal jobban érdekelték, mint a kémia gyakorlata (bár ebben is volt részem). Azt hiszem, hogy már a legelején eldől, hogy én „kísérleti kémiával” nem szeretnék tartósan foglalkozni, számomra marad a matematikai alapokon nyugvó elméleti kémia (amiről persze eleinte nem igazán tudtam, hogy mi is az, de aztán számos ágát gyakorolhattam, mint az az 1. ábrán látható). A középiskolában is a legnagyobb hatással rám a matematika (és fizika) tanárom, Szabó Anna volt. Arra is emlékszem, hogy kémia tagozatosként a negyedik osztályban milyen lelkesedéssel olvastam és tanultam a kémia kvantummechanikai alapjairól. Ekkor dőlt el végleg, hogy egyetemre az ELTE vegyész szakára jelentkezem.

Szerencsés vagyok és privilégiumnak tekintem, hogy jelen közleményben már több mint négy évtizedes kutatási tevékenységet tudok áttekinteni és bemutatni. Az áttekintéshez az idővonalak kialakításának lehetőségét hívom segítségül. Ennek megfelelően a különböző kutatási területeken végzett tevékenységem időbeli megoszlását az 1. ábra mutatja be. Az ábrán jól látható, hogy a következő területeken végeztem – hosszabb-rövidebb ideig – kutatási tevékenységet: (formális) reakciókinetika, szerkezetkutatás gáz elektrodiffrakció (GED), forgási spektroszkópiák, valamint kvantumkémiai módszerekkel, akár biomimetikus molekulákra, elektronszerkezet számítás, molekulamozgások kvantumkémiai vizsgálata különböző közelítések mentén, anharmonikus erőterek és más potenciális energia felület (PEF) reprezentációk, pontos kvantumkémiai számítások, termokémia, nagyfelbontású és precíziós molekulaszpektroszkópia, valamint spektroszkópiák hálózatok.

Első, 1981-ben megjelent tudományos közleményem¹¹ tématerülete a formális reakciókinetika volt, a cikk a két hallgatótársammal és barátommal, Turányi Tamással és Jicsinszky Lászlóval közösen elért eredményeket foglalja össze. A TDK keretében végzett kutatási tevékenységünk témavezetői Tóth János matematikus és Érdi Péter vegyész voltak, ők egy következő, 1983-ban megjelent közleményen¹² szerepelnek társszerzőként. A Fogarasi Géza által oktatott „Elméleti kémia” kurzus elvégzése után döntöttem úgy, hogy reakciókinetika helyett elméleti kémiával szeretnék foglalkozni. Ezt a döntést azóta sem bántam meg, bár már évek óta szeretném megvalósítani elemi kémiai reakciók kinetikájának és dinamikájának pontos kvantumkémiai számítását. Egy-egy apró lépés volt ebben az irányban egyes gázfázisú bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós (S_N2) reakciók kvantumkémiai vizsgálata 2003-ban¹³ és 2013-ban.¹⁴

Az 1983-ban megvédett diplomamunkát megalapozó kutatásokat az ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén Török Ferenc vezetésével megalakult elméleti kémiai

csoporthoz kezdtem meg, a későbbi laboratórium- és tanszékvezető, Fogarasi Géza irányításával. Ugyanakkor ő ezidőtájt távozott egy tanulmányútra az USA-ba, így tevékenységemet Császár Pál irányította. Az elméleti kémiával való kapcsolatom valójában ekkor kezdett kiteljesedni.

Egyetemi doktori dolgozatomat is az elméleti kémia területén írtam és védtem meg 1985-ben. A magyar elméleti kémiai iskola egyik világviszonylatban is jelentős eredménye volt a skálázott kvantummechanikai erőter (SQM, *scaled quantum mechanical force field*) módszer kidolgozása, mely a hazai kollégák közül meghatározóan Pulay Péter, Fogarasi Géza és Pongor Gábor nevéhez kapcsolódik.^{15,16} Egyetemi doktori dolgozatomban alapvetően az SQM módszerhez és rezgési színeképek harmonikus közelítésben történő számításához kapcsolódó kutatási eredményeimet összegeztem. A vizsgálatok többségében egy félempirikus kvantumkémiai módszert alkalmaztam. A számításokat lehetővé tevő programrendszer – a GEOMO¹⁷ – a hazai kvantumkémia egyik legnagyobb szaktekintélye, Mayer István korrekciói¹⁸ által vált a számításokra alkalmassá.

A sors – és Hargittai István szíves segítsége – úgy hozta, hogy 1985-ben első posztdoktori tanulmányutamat az Oregoni Állami Egyetemen (OSU) működő gázfázisú elektron-diffrakció (GED) kutatócsoportba vezetett, ahol Ken Hedberg és felesége, Lise Hedberg irányításával kezdtem el ismerkedésemet a kísérleti szerkezetkutatással. Itt összesen két évet töltöttem el (1985–1987, 1989). Alapvetően elméleti munkával segítettem a szerkezetmeghatározásokat, bár valamennyire a kísérleti munkából is ki tudtam venni a részemet. A következő posztdoktori tanulmányút 1989. szeptemberében a Stanford Egyetemre, Wesley D. Allen elméleti kémiai kutatócsoportjába vezetett. 1992 legvégén tértem haza Kaliforniából és folytattam az oktató és kutatómunkát az ELTE-n. Az 1994-ben megvédett kandidátusi értekezésem címe „Szabad molekulák diffrakció, spektroszkópiák és kvantumkémiai szerkezetvizsgálata”, míg az 1998-ban megvédett nagydoktori (MTA doktora) dolgozatom címe „Rezgési színeképek elméleti számítása” volt. Az 1990-es évek második felében gyakran jártam ki a Georgiai Állami Egyetemre (UGA), számos kutatást végeztem Wesley D. Allen és Henry (Fritz) Schaefer, valamint doktoranduszai közreműködésével, de voltam néhány hónapos tanulmányúton az angliai Cambridge-ben, Nicholas (Nick) Handy vendégeként, illetve Reading-ben, ahol Ian Mills-szel dolgoztam együtt.

Az 1990-es évek vége felé alakult ki az eddigi talán legfontosabb külföldi munkakapcsolatom, a University College London (UCL) Fizikai és Asztronómiai Tanszékén dolgozó Jonathan Tennyson-nal és Oleg L. Polyansky-val. Ugyanakkor kapcsolódtam be a hazai, az ELTE doktori iskolájában folyó képzésbe (a doktori iskola vezetésének átvételekor sikerült annak nevét megváltoztatni – a Hevesy család beleegyezésével – ELTE Hevesy György Kémia Doktori Iskolára). A doktori.hu tanúsága szerint eddig 14 magyar hallgató témavezetésében vettem részt.

1. táblázat. Top 5 társszerző (2022. decemberi adat: az összes tudományos közlemény száma 284, a társszerzőké 459)

Sorszám	Társszerző neve	Közös közlemények száma
1	Furtenbacher Tibor (MTA-ELTE, HU)	56
2	Jonathan Tennyson (UCL, UK)	50
3	Szidarovszky Tamás (ELTE, HU)	35
4	Oleg L. Polyansky (UCL, UK)	33
5	Wesley D. Allen (UGA, USA)	30

Az ő neveik sűrűn felbukkannak a tudományos közleményeimen, mindenképpen köszönet jár és hála illeti őket odaadásukért, a rengeteg elvégzett munkáért és a tartalmas közös gondolkozásért. Az 1. táblázatban, mely a legtöbb közös közleményt jegyző öt társszerzőt sorolja fel, az első és a harmadik helyen is korábbi doktoranduszom szerepel: Furtenbacher Tibor és Szidarovszky Tamás.

A 2022. decemberi Web of Science adatok tanúsága szerint eddig 284 tudományos közleményem jelent meg 77 különböző folyóiratban. Szerencsésnek mondhatom magam, hogy a bel- és különösen a külföldi társszerzők száma ennyire nagy (ők több mint 450-en közel 30 országot képviselnek), nagyon sokuktól nagyon sokat tanultam. Az 1. táblázatban feltüntetett külföldi társszerzők közül az elektronszerkezet-számítások területén Wesley D. Allen, míg a magmózgás-számítások területén Jonathan Tennyson az, akivel a legtöbb sikeres kutatást végeztem.

A 2. táblázat az öt legtöbb publikációm közlő folyóiratot és az egyes folyóiratokban megjelent cikkek számát mutatja. Legtöbb közleményem jól láthatóan a fizikai kémia, a molekulafizika, illetve a nagyfelbontású spektroszkópia vezető folyóirataiban került közlésre, de jelentek meg fontos közleményeim a *Science*, a *Nature*, a *Journal of the American Chemical Society*, valamint a *Physical Review Letters* folyóiratokban is.

2. táblázat. Top 5 tudományos folyóirat a közlések szempontjából (2022. decemberi adat: az összes tudományos közlemény száma 284)

Sorszám	Folyóirat neve	Közleményszám
1	<i>Journal of Chemical Physics</i> (American Institute of Physics)	51
2	<i>Journal of Physical Chemistry</i> (American Chemical Society)	42
3	<i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> (Royal Society)	21
4	<i>Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer</i> (Elsevier)	19
5	<i>Molecular Physics</i> (Taylor & Francis)	15

3. Kutatói álmok és a valóság

Sok vegyész véli úgy, hogy az elméleti kémia túl sok matematikát igényel. Sajnos nehéz ezt cáfolni, minthogy az egyik alap, a kvantummechanika erősen épít a matematikai analízisre. A természettudományok „közös nyelve” a matematika,¹⁰ ez ellen nem küzdeni kell, hanem adaptálódni hozzá. Természetesen a feladat nem könnyű. Különösen azért nem, mert a folytonos, a diszkrét és a numerikus matematikából is sok mindent el kell sajátítani a sikeres elméleti kémiai kutatáshoz. De megéri a befektetés, mert lehetővé teszi például a kémia alapvető modelljeinek, közelítéseinek és algoritmusainak részletekbe menő vizsgálatát és akár „új kémia” keresését is.

Mindig céloznak tekintetem olyan algoritmusok fejlesztését, melyek numerikusan pontos kémiai számítások elvégzését teszik lehetővé. Fontos azonban azt is hangsúlyozni, hogy a nagyszámú numerikus eredmény előállításával nem ér véget az elméleti kémikus szerepe. Ha szerencsés (vagy külön odafigyel erre), akkor olyan modelleket is tud alkotni az elméleti kémikus (és ez talán az egyik legszebb része a munkánknak), melyek rávilágítanak a számítási eredmények lényegére, segítik a kvantumkémia negyedik korszakában előállítható kvantitatív eredmények kvalitatív értelmezését. Ilyen értelemben emelném ki az utóbbi évekből a kváziszerkezetű molekulákkal kapcsolatos kutatásainkat,¹⁹ a kvantumgráfok spektroszkópiái alkalmazását,²⁰ valamint a rezgési-forgási Aharonov–Bohm effektus felismerését.²¹ A felsorolt eredmények elérésében Fábri Csaba szerzett elvülhetetlen érdemeket.

Kutatói álmaim közé tartozott az is, hogy egyre többet értek meg a kémia (a molekuláris rendszerek) „működéséből” és a kémia eszköztárát fejlesszem olyan új modellekkel és algoritmusokkal, melyek az anyagi világ mind teljesebb megértését szolgálják. A legjobb elméleti kémiai módszerek kifejlesztése, a megfelelő számítási algoritmusok kidolgozása, továbbá a hatékony számítógépes programok előállítása teszi lehetővé, hogy ma már a sok elemi részecskét tartalmazó rendszerekre is elvégezhető kvantumkémiai számítások pontossága közelítse, vagy egyes esetekben akár meg is haladja a kísérleti eredményekét. Minthogy már korán az elméleti kémia és a molekuláris spektroszkópia bűvkörébe kerültem, így mindig is szerettem volna pontos (kvantumkémiai) számításokat végezni (erre eleinte nem nyílt lehetőségem, hiszen a félempirikus elektronszerkezet-számító módszereknek nem ez az erőssége) és a számítások hibáját megbecsülni. Nehéz megkérdőjelezni, hogy a spektroszkópia az a tudományág, mely a talán legnagyobb relatív pontosságú mérési eredményeket szolgáltatja (bizonyos eredmények ma már metrológiai szempontból is rendkívül fontosak). A spektroszkópiái mérések számítási eredményekkel történő megtámogatásának igénye vezetett el a 90-es évek legelején a fókuszpont-analízis (FPA, *focal-point analysis*) technika^{22,23} kidolgozásához, mely a spektroszkópia számára fontos molekulaparaméterek esetén tette lehetővé pontos, megfelelő bizonytalanságot is eredményező kvantumkémiai számítások elvégzését.

3. táblázat. Top 5 kutatási eredmény, hozzávetőleges időrendi sorrendben

Sorszám	Eredmény	Elsődleges közlés helye és ideje	Hivatkozás
1	Anharmonikus erők általános transzformációja (<i>brace not-ation</i>) akár a potenciális energia felület nemstacionárius pontjaiban	<i>J. Chem. Phys.</i> 1993 , <i>Mol. Phys.</i> 1996	33, 34
2	Fókuszpont analízis (FPA, <i>focal-point analysis</i>) technika	<i>J. Chem. Phys.</i> 1998	23
3	Kinetikus energia operátorok belső koordinátákban	<i>J. Chem. Phys.</i> 1995	112
4	Nagyfelbontású színeképek variációs alapú számítása nagyon pontos potenciális energia felület alapján	<i>Science</i> 2003	28
5	Spektroszkópiai hálózatok és a MARVEL eljárás	<i>Annu. Rep. Comput. Chem.</i> 2007 , <i>J. Mol. Spectrosc.</i> 2011	29, 30

Az FPA módszerből fejlődtek ki a többnyire inkább a termokémia kapcsán alkalmazott ún. kompozit módszerek. Ezekből sajnos pont az FPA eljárás legfontosabb része, a számítási eredmény pontosságát meghatározó egyedi bizonytalanság számolása marad ki. Mindemellett a kompozit technikák jelentősen segítettek az elmélet térnyerését a kémia több területén is.

Ahogy szisztematikusan bővítettük a fizikai effektusok figyelembe vételét (ideértve a törzs és vegyérték elektronok korrelációját,²⁴ a relativisztikus²⁵ és a kvantumelektrodinamikai²⁶ hatásokat, valamint a diagonális Born–Oppenheimer korrekciót²⁷) és így egyre növeltük spektroszkópiai számítási eredményeink pontosságát, azt reméltem, hogy idővel el fogjuk tudni érni a nagyfelbontású molekulaspektroszkópia által megkövetelt pontosságot.²⁸ Amikor szembesültem azzal, hogy ez a cél egyelőre elérhetetlen, akkor a „folytonos matematika” (pl. az analízis) helyett a diszkrét matematika eszköztárához folyamodtam és kidolgoztuk a spektroszkópiai hálózatok elméletét²⁹ és egy ezen alapuló eljárást a spektroszkópiai úton mért átmenetekből az empirikus energiaszintek meghatározására (ez az ún. MARVEL eljárás,³⁰⁻³² amiről a későbbiekben még lesz szó). A spektroszkópiai hálózatok esetén már csak annyit tartunk meg a kvantummechanikai képből, hogy a mérhető átmenetek diszkrét energiájú kvantumállapotok között valósulnak meg.

4. táblázat. Top 10 hivatkozott közlemény (2022. decemberi adatok, a Web of Science alapján)

Sorszám	Közlés helye és ideje	Hivatkozás, hivatkozottság
1	<i>J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.</i> 2017 , <i>203</i> , 3-69	Ref. 35 1893
2	<i>J. Chem. Phys.</i> 2004 , <i>121</i> , 11599-11613	Ref. 36 617
3	<i>J. Chem. Phys.</i> 1998 , <i>108</i> , 9751-9764	Ref. 23 599
4	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 1992 , <i>114</i> , 9568-9575	Ref. 37 343
5	<i>J. Chem. Phys.</i> 2006 , <i>125</i> , 064108	Ref. 38 295
6	<i>J. Phys. Chem. Ref. Data</i> 2005 , <i>34</i> , 573-656	Ref. 39 276
7	<i>Science</i> 2003 , <i>299</i> , 539-542	Ref. 28 272
8	<i>Chem. Phys.</i> 1990 , <i>145</i> , 427-466	Ref. 40 264
9	<i>Nature</i> 2008 , <i>453</i> , 906-909	Ref. 41 212
10	<i>Pure Appl. Chem.</i> 2014 , <i>86</i> , 1931-1943	Ref. 42 200

Ezek az empirikus rovibronikus energiaszintek hasonlíthatók össze direkt módon a kvantumkémiai számítási eredményekkel, nem egy esetben hozzájárulva azok pontosságának javításához is.

Hogy magam mit érzek a legfontosabb tudományos eredményeimnek,^{23,28-34} azt a 3. táblázat mutatja. A 4. táblázat sorolja fel a 10 legtöbbet hivatkozott közleményemet.^{23,28,35-42} Mindkét táblázatban két közlemény szerepel, az FPA módszert ismertető második cikkünk²³ és a *Science* magazinban megjelent közleményünk.²⁸

4. Szerkezetkutatás

A két évente rendezett *Austin Symposium on Molecular Structure* konferencia sorozatot haláláig Jim Boggs, az austin-i Texasi Állami Egyetemen (UT) mikrohullámú kísérleti spektroszkópiával, majd számítógépes kvantumkémiaiával foglalkozó professzora szervezte. Én először 1986-ban vettem részt ezen a konferencián, manapság pedig a szervezőbizottság tagja vagyok (a konferencia modern neve ASMD@D, *Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics in Dallas*). A gázfázisú szerkezetkutatóknak ez volt és maradt az egyik legfontosabb konferenciája. A konferenciasorozat résztvevői között az 1980-as évekre világhosszúvá vált, hogy a (mikro- és milliméterhullámú) spektroszkópia, valamint az (elektron) diffrakciós technikák mellett a harmadik legfontosabb lehetőséget molekulaszervezetek meghatározására és megértésére a megfelelő minőségű kvantumkémiai számítások szolgáltatják.

A különböző fázisokat jellemző molekulaszervezeteknek központi szerepe van a tudományos megismerésben. Nem csupán a szűk értelemben vett szerkezeti kémiában tekintik alapvető fontosságúnak a szerkezeti ismeretek megszerzését célzó kutatásokat és a szerkezeti különbségek megértését, hanem annál lényegesen szélesebb körben. Mind a kémia, mind a fizika, mind a biokémia és a (molekuláris) biológia területein igyekeznek ki- és felhasználni az egyedi molekulák és molekula agglomerátumok szerkezetének ismeretében rejlő információkat; csak egy, de jellemző példa a sokat emlegetett biológiai szerkezet-hatás összefüggés. Gázfázisú, szabad molekulák szerkezetének kutatására alapvetően két kísérleti módszer alkalmas és használatos: a gázfázisú elektrondiffrakció és a forgási [mikrohullámú

(MW, *microwave*), milliméterhullámú (MMW, *millimeter-wave*) és rezgési [infravörös (IR) és Raman] spektroszkópia (a modern lézerspektroszkópiai módszerek által az optikai tartományban szolgáltatott nagy tömegű szerkezeti információról itt nem ejtek szót, minthogy ezen rendkívül fontos metodikák elvi alapjai többnyire beilleszthetők a fenti módszerek kereteibe). Bár mindezen kísérleti eljárások elvileg alkalmasak kis és közepes méretű szabad molekulák szerkezetének pontos felderítésére, bonyolultabb szerkezetek vizsgálata esetén gyakran ütköznek a kutatók az adott kísérleti módszer gyakorlati korlátaiba. Ezen korlátok leküzdése céljából is nagy szükség van további független, szerkezeti adatokat szolgáltató módszerekre, hiszen gyakran a különböző kísérleti eljárások információtartalmának intelligens kombinálása sem bizonyul elegendőnek az adott molekula teljes szerkezetének felderítésére. Itt jön az elmélet a képbe.

Szerkezeti adatokat természetesen különböző elméleti módszerek is szolgáltathatnak. Szűkítve a lehetséges elméletek körét, engem a kvantummechanika formalizmusával meghatározható szerkezeti adatok érdekeltek, hiszen az elektron-, illetve a magmozgásokra vonatkozó Schrödinger-egyenletek megoldása a valóság számos fizikai és kémiai folyamatának teljes leírását ígéri. A kvantumkémiai alapon nyugvó módszerek iránti praktikus kíváncsi a szerkezetkutatók részéről az, hogy (a) megfelelően pontosak legyenek az eredmények ahhoz, hogy a mind bonyolultabb rendszerek kísérleti szerkezetvizsgálatát egyértelműen el lehessen végezni; és (b) a kísérletileg nem, vagy csak nehezen hozzáférhető kémiai rendszerekre nagy pontosságú szerkezeti adatokat szolgáltatassanak. Meggyőződésem – amit remélhetően sokan osztanak –, hogy a kvantumkémiai és a csatoló elméleti kémiai módszerek, az utóbbi évtizedek intenzív metodológiai fejlesztései, valamint a számítógépes kapacitás exponenciális ütemű fejlődése következtében napjainkra a szerkezeti információk alapvető forrásává váltak, melyek egyaránt alkalmazhatók kis és nagy molekulákra.

4.1. Félmerek molekulák szerkezete

Az 1986–1991 közötti (ld. 1. ábra), GED technikát alkalmazó szerkezetvizsgálataim^{43–46} a félmereknek tekinthető molekulák területére estek. Itt most egyetlen molekula, a hexafluorciklobutén (HFCB, C_4F_6) szerkezetanalízisé⁴⁵ emelem ki, mert az furcsa, megnyugtatóan azóta sem tisztázott eredményt szolgáltatott. A HFCB gázfázisú molekulászerkezetének GED meghatározását akkor még újdonságnak számító módon Hartree–Fock (HF/6-31G* és HF/4-21G) elektronszerkezet-számítási szinten meghatározott másodrendű, SQM erőteréből számított rezgési korrekciókkal segítettem. A molekula térszerkezete – az előzetes várakozásnak megfelelően – C_{2v} pontcsoport szimmetriájának, míg a legérdekesebb szerkezeti paraméter, az F_2C-CF_2 kötés szokatlanul hosszúnak, 1.581(11) Å-nek adódott a GED analízis során. Az erőteljesen megnyúlt C–C kötés, mely akkor az egyik leghosszabb kísérletileg észlelt CC egyes kötés volt, megmagyarázhatónak tűnt rehibridizációs, elektronegati-

vitási és Coulomb taszítási különbségeket felhasználó megfontolásokkal. Fontos kiemelni, hogy sem az általam számított HF/4-21G és HF/6-31G* szintű elméleti egyensúlyi szerkezetek, sem az utóbb, hasonló molekulákra végzett MW szerkezetmeghatározások⁴⁷ nem adnak patológiusan hosszú C–C kötést. Az észlelt kísérleti és elméleti eltérések pontos értelmezése azóta sem történt meg.⁴⁸ Értelmezésem szerint itt az elméleti és a spektroszkópiai eredmény a helyes, nem a GED segítségével származtatott.

Egy lille-i kísérleti spektroszkópiai (MW és MMW) csoporttal történő együttműködés keretében részt vettem forgási spektroszkópiai adatokon alapuló molekulászerkezet kutatásokban is.^{49–52} Ezen a területen kiemelendők a Jean Demaison-nal történt együttműködések, ezek keretében részletesen vizsgáltuk molekulák forgási szinképét és térszerkezetét. A Demaison-nal és Boggs-szal közös szerkezetkutatások egyik eredménye, hogy egy tankönyvet szerkesztettünk és írtunk az egyensúlyi (és az effektív) molekulászerkezetekről.⁵³

A Demaison-nal közös szerkezetkutatások során legtöbbször félkísérleti (*semiexperimental*, r_e^{SE}) egyensúlyi szerkezeti paramétereket határoztunk meg. Ez a hosszabb múltra visszatekintő⁵⁴ számítási módszer úgy foglalható össze, hogy az adott molekula minél több izotopológiára mért forgási állandókat korrigáljuk számított rezgési-forgási állandókkal, így előállítva az adott izotopológra vonatkozó egyensúlyi forgási állandókat, majd a pontos kvantumkémiai egyensúlyi szerkezet számítások eredményeire alapozva végzünk teljes vagy részleges legkisebb négyzetes finomítást, míg a szerkezet a lehető legjobban közelíti az félkísérleti egyensúlyi forgási állandókat. A kapott r_e^{SE} szerkezetek pontosabbak, mint a kvantumkémiai módszerekkel számítható egyensúlyi szerkezetek (r_e), ugyanakkor azokkal szinte mindig kiváló egyezést mutatnak.

Röviden megemlítem azt a fontos kérdést, hogy miképpen lehet az elméleti szerkezeti paramétereket megfeleltetni a kísérletileg mérhető értékeknek.⁵⁵ Ezt a megfeleltetést a víz és izotopológiái egyensúlyi és hőmérsékletfüggő effektív szerkezetei példáján tettük meg,⁵⁶ megmutatva, hogy a hibahatáron belül tökéletes az egyezés a GED, a MW és a kvantumkémiai szerkezeti paraméterek között. Hasonló egyezést kaptunk a szintén magas szimmetriát mutató amónia molekula hőmérsékletfüggő térszerkezetére.⁵⁷

4.2. Aminosavak és peptidok konformerei

A számítógépes kapacitás gyors ütemű bővülése hozta magával azt a felismerést, hogy komolyan el lehet gondolkozni a biokémiai szempontból meghatározó, valamint a biomimetikus molekulákra végzendő *ab initio* elektronszerkezet-számításokról. Így 1992-től kezdődően számos aminosav (a glicin,^{37,58,59} az α -alanin,^{60,61} a prolin,^{62,63} a treonin⁶⁴ és a cisztein⁶⁵) térszerkezetét – és spektroszkópiáját – vizsgáltam magas szintű kvantumkémiai számítások segítségével. A félkísérleti szerkezetmeghatározás módsze-

rét sikerrel alkalmaztuk a glicin,⁵⁹ az α -alanin,⁶¹ valamint a prolin⁶³ legalacsonyabb energiájú konformerei egyensúlyi térszerkezetének pontos megállapítására.

Az aminosavak mellett egyszerű peptidok szerkezetvizsgálatában is közreműködtem ezekben az években, ez Perczel Andrással és csoportjával történő együttműködésben valósult meg.⁶⁶ Fontos kiemelni, hogy az aminosavak és a peptidok, mint a fehérjék építőköveinek szerkezetvizsgálatával kapcsolatos talán legelső összefoglaló közlemény,⁶⁷ mely jelentős számú értékes *ab initio* számítási eredményt tartalmaz, Perczel Andrással közös munkánk.

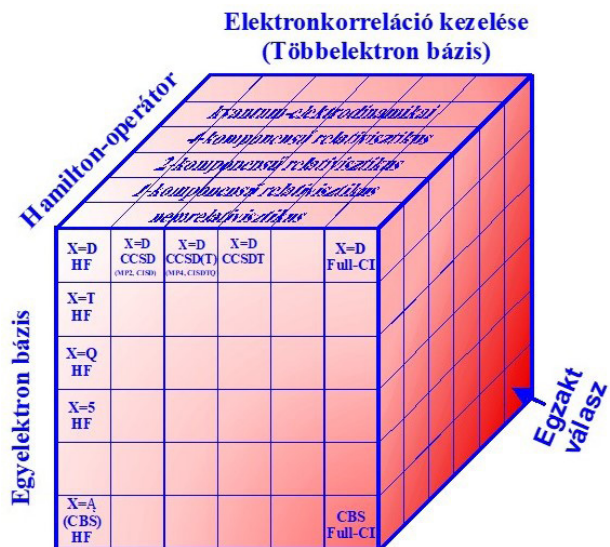
4.3. Peptidek NMR szerkezetvizsgálata

A Perczel Andrással közös kutatómunka elvezetett azon javaslat kidolgozásához, hogy a peptidok (és elvben a fehérjék) másodlagos szerkezete (konformációs viszonyai) meghatározható a többdimenziós NMR mérések által szolgáltatott izotróp kémiai eltolódások segítségével.⁶⁸⁻⁷⁰ Ígéretesnek tűntek azok a számítási eredmények is, melyek a teljes árnyékolási tenzor alkalmazását javasolták ugyanezen célra.⁷¹ Utóbbi munka az NMR árnyékolási tenzor anizotrópiájának egy új definícióját is eredményezte,⁷¹ sajnos ennek az elegáns és hasznos definíciónak a használata nem terjedt el.

4.4. Kváziszerkezetű molekulák

Az utóbbi években visszatértem a szerkezetkutatáshoz, de már nem a félmerev molekulák egyensúlyi és effektív szerkezetének⁵³ tanulmányozási igényével. A molekulaszerkezet definíciójának határait feszegető kváziszerkezetű molekulák¹⁹ alakjának tanulmányozásáról a közelmúltban jelent meg egy didaktikusan megfogalmazott magyar nyelvű közleményünk.⁷² A kváziszerkezetű molekulák iránt érdeklődőket ezen publikáció elolvasására buzdítanám.

Jelen közleményben csak annyit jegyeznek meg, hogy a félmerev molekulákkal ellentétben a kváziszerkezetű molekulák esetében (1) a klasszikus mechanikai háttérrel tükröző egyensúlyi szerkezet fogalma elveszíti valódi jelentését, ez az egyszerű konstrukció már nem elegendő sem a molekula dinamikai viselkedésének, sem nagyfelbontású szinképeinek értelmezésére; (2) a belső mozgások (rezgések és forgások) szerepe döntővé válik, a ténylegesen megvalósuló, a rezgési-forgási mozgásnak megfelelő átlagolt térszerkezet már a rezgési alapállapotban is jelentősen (kvalitatíve is) eltér az egyensúlyi szerkezettől; (3) a rezgési és a forgási szabadsági fokok nem válnak szét, a forgási és a rezgési idő- és energiaskálák nagyjából azonosak; (4) a rezgési-forgási szinképek jellemzése megköveteli a molekula szimmetria csoport (MS)⁷³ használatát, nem elegendő az egyensúlyi szerkezet pontcsoport szimmetriájának figyelembe vétele; és (5) nem konvencionális (akár „negatív”) forgási energia hozzájárulásokat is találunk az asszignált rezgési-forgási állapotok esetében. A kváziszerkezetű molekulák családjának talán legismertebb tagja a protonált metán, a CH_5^+ .⁷⁴



2. ábra. Az elektronszerkezet-számítás ún. Rubik kockája, mely a fókuszpont-analízis (FPA) módszer alapját képezi. A három tengely az elektronszerkezet-számítás három legfontosabb közelítésének felel meg: a választott Hamilton-operátor alakja, a figyelembe vett elektronkorreláció, valamint az időtől független Schrödinger-egyenlet variációs alapú megoldásakor alkalmazott bázis mérete.

5. Pontos kvantumkémiai számítások

Részben a kísérleti diffrakciós és molekulaszpektroszkópiás szerkezetvizsgálataim^{43-46,49-52} kiegészítéseként végzett számításos kémiai eredmények kiértékelése során fogalmazódott meg bennem az az igény, hogy bizonytalanságot próbáljak megadni a kvantumkémiai elektronszerkezet-számítások eredményei kapcsán. A kísérleti szakemberek számára magától értetődő, hogy minden mérési eredményhez bizonytalanságot kell megadni, hiszen egyetlen kísérleti értéknek sincs értelme enélkül. Ez a gyakorlat az 1980-as években még nem létezett az elméleti kémiában. Ennek oka részben az volt, hogy egyetlen szinten végzett elméleti kémiai számítás esetében a kapott érték „hibája” valóban numerikus értelemben nulla közelivé csökkenthető megfelelő algoritmusok alkalmazásával, azaz az precízen számítható. De ez természetesen nem jelenti azt, hogy a precízen számolt érték ne térhetne el akár jelentős mértékben is a megfelelő kísérleti eredménytől.

Az ötlet az volt, hogy nem egy értéket kell számítani egyetlen módszerrel, hanem ugyanazt az értéket több elméleti szinten is ki kell számítani, hiszen egy szisztematikus számítássorozat végén lehetőség nyílik az eredmények konvergenciájának megállapítására és így valódi bizonytalanság becslésre. Az eljárásnak a fókuszpont analízis nevet adtuk.^{22,23} A 2. ábra segít elképzelni, hogyan működik az FPA módszer, mely három fő közelítést vesz egyszerre figyelembe a korrekt számítási eredmény és a hiba becslésekor: a Hamilton-operátor alakját, az elektronkorreláció kezelését és az alkalmazott egyelektron bázis méretét.

Az FPA módszert két fő területen alkalmaztuk: a spektroszkópiában és a termokémiában. Erről a következő alfejezetekben lesz szó. Előtte azonban röviden áttekinthetjük az FPA módszer alkalmazását az atom- és a molekulafizika szempontjából.

5.1. Mikor nevezhető pontosnak egy számítás?

Mind a fizikában, mind a kémiában az elmélet előretörésével egyre több közlemény jelenik meg a szerzők által pontos, „benchmark” minősítésűnek nevezett számítási eredményekkel. Ugyanakkor nagyon gyakori, hogy a számított eredményekhez egyáltalán nincs megadva a numerikus érték bizonytalanságára vonatkozó becslés. Ezért merült fel több kutatóban a gondolat,⁷⁵ hogy célszerű egy olyan ajánlás megfogalmazása a tudományos közlemények szerzői és a tudományos folyóiratok számára, mely segíthet megváltoztatni ezt az áldatlan állapotot. Hosszas előkészítés után a vonatkozó közleményünk 2016-ban jelent meg.⁷⁵

Ebben az elsősorban az atom- és a molekulafizika közöségét megcélzó, de szélesebb kutatói kört is érintő közleményben⁷⁵ az FPA alkalmazását javasolta a szerzői gárda például az elektronszerkezet-számítások területén. Egy további fontos ajánlás, hogy a megbízható bizonytalansággal rendelkező bemenő mennyiségeket felhasználó szimulációkban szükséges a bizonytalanságok propagálása és a végső számított mennyiségek esetében azok bizonytalanság analízise és a számított hibahatárok egyértelmű közlése ahhoz, hogy egy számítást pontosnak nevezhessünk.

5.2. Nagyfelbontású molekulaszpektroszkópia

Molekulák nagyfelbontású színképének számítása során – a kvantumkémia negyedik korszakában – a legnagyobb hibaforrás a variációs számítás során alkalmazott potenciális energia felület (PEF) minősége. Az FPA módszer alkalmas a lehető legjobb relatív energiák becslésére, de a módszer alkalmazása, minthogy akár több tíz- vagy száz-ezer pontban kell az energiát kiszámítani, nem olcsó globálisnak nevezhető PEF számítása esetén. Mindazonáltal történtek próbálkozások teljes bázist (*complete basis set*, CBS) felhasználó teljes konfigurációs kölcsönhatás (*full configuration interaction*, FCI) figyelembe vevő, az CBS FCI minőségű (ld. 2. ábra) PEF-ek előállítására.⁷⁶

Fontos megjegyezni, hogy úgy tűnik, a nagyfelbontású spektroszkópia szempontjából fontos energiaszintek variációs alapú, egzakt kinetikus energiát és rendkívül pontos PEF-et alkalmazó számításakor a maradványhiba döntő részét a Born–Oppenheimer közelítés használatából következő hiba teszi ki.⁷⁷ Így a jövőben egyre fontosabbá válhatnak az adiabatikus közelítés hibáját sokrészecske rendszerekre csökkenteni képes eljárások.

5.3. Termokémia

Mint oly sok más tudományterületen, a modern termokémiában is különös jelentőségre tett szert a számtalan lehetséges szimuláció által megkövetelt pontos adatok meglete.^{39,78} Két dolgot érdemes ezzel kapcsolatban kiemelni.

Egyrészt erre a területre kifejezetten igaz, hogy rengeteg olyan termokémiai adatra van szükség, melyek kísérleti meghatározásának pontossága megközelíthető, vagy akár meg is haladható magas szintű kvantumkémiai számítások segítségével, mint amelyet az FPA módszer (ld. például a 79-es hivatkozást) és egyszerűsített variánsai biztosítanak. Az FPA módszer alkalmazása segítette például a reakciórendszerek kinetikája szempontjából fontos gyökök (ezek nehezen vizsgálható rendszerek a termokémiai kísérletek szempontjából) termokémiai adatainak kísérleti és elméleti közös vizsgálatát.³⁹ Az FPA módszer egy sikeres gyakorlati megvalósítása a termokémiában a népszerű (ld. 4. táblázat) HEAT³⁶ protokoll, mely azonban direkt hibaanalízist nem biztosít.

Másrészt a mérési eredmények egyedi feldolgozása helyett a termokémiában kialakult a kísérleti eredmények termokémiai hálózatba rendezése. Ezt a kezelésmódot valósítja meg az ATcT (*Active Thermochemical Tables*) megközelítés.⁷⁸ A Branko Ruscic-csal végzett közös munka,³⁹ valamint az ATcT megközelítés sikere inspirálta a spektroszkópiai hálózatok bevezetését és ennek alapján a MARVEL algoritmus kialakítását (ld. lentebb).

6. Rezgési színképek közelítő számítása

6.1. Az SQM módszer

Molekulák kis felbontás mellett felvett IR és Raman rezgési színképei a kvantummechanika kiválasztási (szimmetria) szabályaiból adódó nagyfokú korlátozások következtében meglehetősen egyszerűek. Ez az egyszerűség szolgáltat alapot a színképek szerkezetkutatásban történő alkalmazására. Az egyszerűség alatt azt kell érteni, hogy nem sokkal több viszonylag nagy intenzitású sávot tartalmaz az alacsony felbontás mellett felvett rezgési-forgási színkép egy széles (400–4000 cm⁻¹) tartományban, mint az *N*-atomos nemlineáris molekula normálrezgéseinek száma (3*N* – 6). Ennek ellenére sem volt egyszerű a kísérleti spektroszkópusok számára egy molekula összes (3*N* – 6) alaprezgésének azonosítása, mely fontos feladat a szerkezetmeghatározás szempontjából. Ezen kihívás megoldását segítette a már korábban is említett SQM módszer.¹⁶ Fogarasi Gézával közösen számos közleményem jelent meg az SQM módszer alkalmazása területén,^{80–83} míg Wesley D. Allen-nel az SQM skálafaktorok optimalizálásával kapcsolatban dolgoztunk ki egy gyors, másodrendű algoritmust.⁸⁴ A következő bekezdésben egyetlen molekulacsalád, a szubsztituált benzolok szerkezete és rezgési színképe kapcsán következik néhány gondolat.

Egy a benzolra és monoszubsztituált származékaira végzett szisztematikus számítássorozat részeként végeztük el a fenilacetilén (C_6H_5CCH) térszerkezetének, kvadratikusan erőterének, valamint rezgési és forgási színeképének *ab initio* számítását, eredetileg⁸² a HF/4-21G szinten. Rámutattunk arra, hogy bár a C_6H_5CCH -ban a CCH szubsztituens által megváltoztatott *ipso* kötőszög mikrohullámú spektroszkópiával meghatározott, szokatlanul tünő értékét számításaink alapján nem lehet megkérdőjelezni, a CC kötőhosszak kísérleti relatív értékeit igen, a MW szerkezetanalízis ebben a vonatkozásban biztosan nem eredményezett pontos értékeket. Megjegyzendő, hogy a molekula Hargittai István és munkatársai által elvégzett GED szerkezetvizsgálata⁸⁵ is rámutatott a MW szerkezetanalízis hibáira és az általunk számított értékekkel teljes összhangban lévő gyűrűtorzulási paramétereket szolgálta. A számítások alapján végelegesnek tekinthető javaslatokat lehetett tenni a C_6H_5CCH és deuterált származékai rezgési színeképeinek asszignációjára. Később további szubsztituált benzol származékok egyensúlyi térszerkezetét és kvadratikusan erőterét is vizsgáltam, jóval pontosabb eredményeket adó elektronszerkezet-számító módszerek segítségével.^{86,87}

6.2. Perturbációs technikák

A magmozgások megértését segítő perturbációs technikák esetében, csakúgy, mint sok más esetben, az első- és a másodrend alkalmazása tűnik egyszerre kivitelezhetőnek és célravezetőnek. Az ilyen másodrendű rezgési perturbáció számítás (*VPT2, vibrational perturbation theory carried to second order*) esetén a potenciális energia felületet annak Taylor-sorával szokás közelíteni, a negyedrend után az összes tagot elhagyva. Több évig foglalkoztam anharmonikus erőterek számításával,^{40,88-90} illetve azok alkalmazásával a VPT2 eljárás keretében.

Egy nagy lélegzetű, 1989-ben megkezdett vizsgálat⁴⁰ keretében végeztük el – az irodalomban először – a szisztematikus, *ab initio* (HF és CISD szintű) meghatározását modellértékű lineáris molekulák (HCN, DCN, CO_2 , N_2O , OCS, C_2H_2 és C_2D_2) teljes negyedrendű erőterének. A számított negyedrendű erőterek segítségével nagyszámú molekuláris állandó meghatározására nyílt lehetőség a VPT2 formalizmus felhasználásával: rezgési-forgási kölcsönhatási állandók, rezgési anharmonikus állandók, fundamentális rezgési frekvenciák, rezgési korrekciókat tartalmazó forgási állandók, negyed- és hatodrendű centrifugális torzulási állandók, *l*-típusú dublett felhasadási állandók. A vizsgált félmerev alpmolekulákra a kvantumkémiai számítások pontossága minden kétséget kizáróan bebizonyosodott. Igazoltuk továbbá, hogy a cikkben felvázolt számítási és számítógépes algoritmus – megfelelő körülményekkel alkalmazva – alkalmas nagy pontosságú eredmények meghatározására kísérletileg nem vizsgált vagy nem vizsgálható molekulákra. Egyben megmutattuk, hogy a legtöbb magasabb rendű erőállandó HF szinten a bázis növelése esetén nem változik je-

lentősen, különösen pontos értékeket lehet számítani az elektronkorrelációt is figyelembe vevő *ab initio* módszerek alkalmazásával.

A CO_2 , az N_2O és a H_2O molekulák példáján^{91,92} megmutattam, hogyan lehet pontos hatodrendű erőtereket számítani és milyen hibákat tartalmaznak a magasabb rendű erőállandók a csupán kísérleti adatokat felhasználó meghatározásukkor. A CO_2 molekula anharmonikus erőterének számítása kapcsán⁹¹ egy nemlineáris molekulákra kifejlesztett csoportelméleti módszert kiterjesztve algoritmust adtam meg lineáris molekulák független erőállandói számának tetszőleges rendben történő meghatározására. Az új algoritmus, az újonnan meghatározott véges differencia, valamint transzformációs formulák felhasználásával elsőként határoztam meg nagy pontossággal egy több mint kétatomos molekula teljes hatodrendű erőterét kvantumkémiai módszerrel.

Szintén az anharmonikus erőterek számításának témaköréhez tartozik az erőterek különböző egyenes- és görbevonalú koordinátarendszerek közötti transzformációjának vizsgálata. Sikertült egy általános formalizmust, az ún. *brace notation*-t kidolgozni erre a feladatra.³³ Az így előálló komplex egyenletek kerültek alkalmazásra az INTDER számítógépes programban.³⁴

7. Variációs alapú magmozgás számító módszerek

Molekularezgések számítására számos lehetőség áll rendelkezésre, ezekről jó áttekintést nyújt Szalay Viktor barátommal írt magyar nyelvű monográfiánk.⁹³ Szalay Viktorral, aki a diszkrét változójú reprezentáció (DVR)^{94,95} nemzetközi hírű szakértőjének számított,⁹⁶ részletesen tanulmányoztuk a DVR effektív alkalmazását^{90,97-101} magmozgások részletes számítására. Ezek az erőfeszítések több számítógépes programrendszer kifejlesztéséhez vezettek el.

7.1. A DOPI programrendszer

A DOPI⁹⁰ (*discrete variable representation – Hamiltonian in orthogonal internal coordinates – direct product basis – iterative diagonalization*) és a D²FOPI¹⁰² programrendszerek fejlesztésében Czákó Gábor, Furtenbacher Tibor és Szidarovszky Tamás vett részt. Ezek a kvantumkémiai programok rendkívül hatékonyan alkalmazhatók molekulák rezgési-forgási állapotainak vizsgálatára. Ugyanakkor a választott megközelítés és a számítógépes programok csak három-atomos molekulákra használhatók. Minthogy tetszőleges molekulára alkalmazható algoritmusok és számítógépes programok kialakítását tűztem ki célként, ezeket a speciális programokat már kevesebbet használjuk, de rengeteget tanultunk a variációs alapú magmozgás számításokról a D²FOPI fejlesztése kapcsán.

7.2. A GENIUSH programrendszer

A kvantumkémia negyedik korszakát⁶ reprezentáló egyik legváltozatosabban alkalmazható kvantumkémiai programcsomag a csoportunkban – és Mátyus Edit csoportjában – állandó fejlesztés alatt álló GENIUSH kód.^{74,103,104}

A GENIUSH szó maga egy rövidítés, jelentése *general rovibrational code with numerical, internal-coordinate, user-specified Hamiltonians*. A GENIUSH programcsomag az időtől független, a magmozgásra vonatkozó Schrödinger-egyenletet oldja meg. A program kvázivariációs alapon működik és a DVR,^{94,95} valamint a Lanczos iteratív diagonalizáció¹⁰⁵ használatán alapul. A GENIUSH algoritmus és a kapcsolódó programcsomag kifejlesztését megelőzte, hogy Mátyus Edit megírta a DEWE (*discrete variable representation of the Eckart–Watson Hamiltonian with exact inclusion of an arbitrary potential energy function*)¹⁰⁶ programcsomagot, részben a kutatócsoportunkat fél évre meglátogató Brian Sutcliffe professzor útmutatásainak segítségével. A DEWE számítógépes program az egzakt Eckart–Watson Hamilton-operátor használatán alapul. Bár a kód tetszőleges molekulára alkalmazható lenne, korán eldöntöttük, hogy nem a szokásos, félmerev molekulák alacsony energiájú rezgéseinek vizsgálata az igazán érdekes kutatási feladat, hanem a nem-merev molekulák nagy energiájú mozgásainak vizsgálata, eljutva egészen az első disszociációs határig, vagy azon is túl. Ehhez volt igazán szükséges a GENIUSH algoritmus és kód kifejlesztése.

A GENIUSH programcsomag első, még csak a rezgések kezelésére alkalmas változatának¹⁰³ kifejlesztése után, mely Mátyus Edit érdeme, Fábri Csaba dolgozott a program kiterjesztésén, például a forgások¹⁰⁴ és a szimmetria⁷⁴ kezelésén. PhD kutatásai során Sarka János,^{107,108} Papp Dóra^{109,110} és legújabbán Simkó Irén¹¹¹ is jelentős mértékben hozzájárultak a programcsomag egyes elemeinek fejlődéséhez.

A GENIUSH algoritmus egyedi tulajdonságai közé tartozik, hogy lehetőséget biztosít az N -atomos molekula tetszőleges belső koordinátákban felírt kinetikus energia operátora általános és egzakt alakjának alkalmazására annak numerikusan reprezentációján keresztül. Azaz nincs szükség a kinetikus energia operátor alakjának ismeretére, amit az adott molekula, a választott belső koordináták, valamint a forgási tengelyek molekulához rögzítése határoz meg (bár a kinetikus energia operátor belső koordinátákban felírt alakjának fejlesztésével magam is foglalkoztam,^{112,113} a kapott bonyolult analitikus eredmények alkalmazása elkerülhetővé vált). Ez az egyik olyan tulajdonsága a GENIUSH algoritmusnak, mely a sokdimenziós bázis pontszerű reprezentációjával együtt nagyfokú flexibilitást biztosít mind a belső koordináták, mind a forgástengelyek molekulához rögzítése¹¹⁴ szempontjából. Nagyon fontos azt is kiemelni, hogy a választott algoritmus lehetővé teszi mind teljes ($D = 3N - 3$), mind redukált dimenziós ($D < 3N - 3$) molekulamodellek

egyszerű kidolgozását és a rájuk vonatkozó rezgési-forgási Schrödinger-egyenlet megoldását.

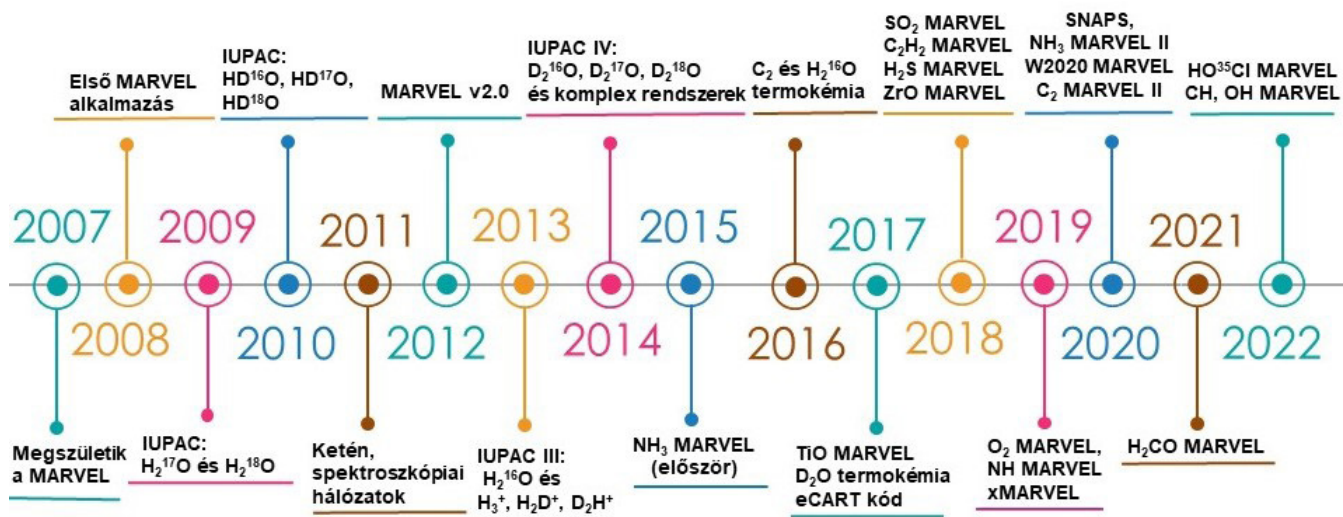
A GENIUSH algoritmus megközelíti azt az ideált (ami az elektronszerkezet-számító módszerek esetében lényegében megvalósult), hogy feketedoboz-szerűen lehessen alkalmazni. A GENIUSH kód effektíven működik attól függetlenül, hogy a molekulának hány egyensúlyi szerkezete van, vagy milyen egyszerű vagy bonyolult a potenciális energia felület szerkezete, hány lényegi stacionárius ponttal rendelkezik a vizsgált molekula. A GENIUSH algoritmus megengedi, hogy a felhasználó a koordináta-tengelyek Eckart-féle¹¹⁵ rögzítését alkalmazza,¹¹⁴ továbbá lehetőség van mind fix, mind flexibilis referencia geometriák használatára. Csak a GENIUSH program engedi meg a szimmetria használatát DVR alapú reprezentáció esetében.⁷⁴

A GENIUSH kód számos alkalmazást tett lehetővé komplex magmozgást végző rendszerekre, beleértve a kváziszerkezetű¹⁹ molekulákat, mint amilyen a H_5^+ és deuterált származékai,^{107,108,116} a CH_5^+ molekulaion⁷⁴ (a CH_5^+ PEF-én 120 degenerált minimum található, bár helyesebb ezeket verzióknak^{73,117} nevezni), valamint a metán-víz dimer.¹¹⁸ Egyetlen esetben sem lett volna lehetséges a komplex nagyfelbontású színeképek értelmezése variációs alapú magmozgás számítások nélkül.

7.3. Rezgési-forgási rezonancia állapotok

A rezonancia (kvázikötött) állapotok olyan kvantumállapotok,^{119,120} melyek energiája meghaladja az adott molekuláris rendszer első disszociációs energiáját. Bár első olvasásra úgy tűnhet, hogy a rezonancia állapotok nem fontosak a kémia szempontjából, ez egyáltalán nem igaz. Egyrészt a gázfázisú kémiai reakciók többségénél meghatározó fontosságú lehet ezeknek az állapotoknak a megléte, másrészt gyakran igaz, hogy molekulakomplexek rezgési-forgási állapotainak vizsgálatakor a kísérletileg észlelt átmenetek felső kvantumállapotai hosszú élettartamú rezonanciák.

Nem könnyű feladat a rezgési-forgási rezonancia állapotok kvantumkémiai számítása. Ennek egyik oka, hogy a hagyományos önadjungált Hamilton-operátorra építő formalizmus helyett nem-önadjungált kvantummechanikai formalizmust¹¹⁹ szükséges alkalmazni, másrészt a rezonancia állapotok pontos számításához szükséges PEF-ek kevés esetben állnak rendelkezésre. Amint azt 2020-ban összefoglaltuk,¹²⁰ több módszert is sikerült kidolgoznunk erre a feladatra, itt Szidarovszky Tamás munkásságát kell mindenképpen kiemelni.^{109-111,121} Nagyon valószínű, hogy a jövőben a rezgési-forgási rezonancia állapotok számítása egyre nagyobb jelentőségre fog szert tenni.



3. ábra. A MARVEL eljárás fejlesztésének és alkalmazásának idővonala 2007 és 2022 között.

8. Spektroszkópiai hálózatok

Abból a felismerésből kiindulva, hogy még a lehető legpontosabb kvantumkémiai számítások sem képesek – még a kvantumkémia negyedik korszakában sem – a nagyfelbontású mérések pontosságát megközelíteni (ez a számítási kémiai eredményeink bizonytalanságának elemzése alapján vált világossá, miután egyre pontosabb PEF-eket kezdtünk alkalmazni,²⁸ már figyelembe véve nem csak a relativisztikus,^{25,122,123} hanem a kvantumelektrodinamikai (QED, *quantum electrodynamics*) hatásokat²⁶ is), új módszert kerestem a nagyfelbontású spektroszkópiával foglalkozó kutatók által szolgáltatott nagyszámú mérési eredmény kiértékelésére. Meglátásunk szerint a lehető legjobb módja a feladat megoldásának egy új (diszkrét) matematikai eszköz, a gráf (vagy hálózat) elmélet¹²⁴ behozatala a spektroszkópiába. A spektroszkópiai hálózatokban (SN, *spectroscopic network*) a csúcsok az egyes kvantumállapotok, míg az élek az őket összekötő átmenetek. Természetesen súlyozott hálózatokat is lehet definiálni, de ez a jelen tárgyalás szempontjából kevésbé fontos lehetőség.

Az összes mérési eredményt magukban foglaló kísérleti SN-eket az jellemzi, hogy nagyszámú párhuzamos élt tartalmaznak (ez ugyanazon átmenet többszöri mérésének felel meg). Ezzel szemben a kvantumkémiai számítások nagy, de a matematikusok által egyszerűnek nevezett (többszörös élt nem tartalmazó) hálózatot adnak. Természetesen a különböző kiválasztási szabályoknak megfelelő mérési technikák akár drasztikusan eltérő topológiájú spektroszkópiai hálózatot is eredményezhetnek. Érdemes felhívni arra is a figyelmet, hogy az interdiszciplináris tudományos, szociális és kommunikációs hálózatok¹²⁴ vizsgálata kapcsán gyakran hallható fogalmak, mint például a skálafüggetlenség, a „kisvilág” tulajdonság, a csomópontok, a hálózati dinamika, az önfejlődés, a robusztusság, a támadás/hiba

tolerancia, mind-mind jellemzik a spektroszkópiai hálózatokat is, amint azt kimutattuk.¹²⁵⁻¹²⁷

A nagyfelbontású molekulárispektroszkópia hálózatelméleti szemlélete számos értelemben jelent előnyt a mért szinképek analízisekor és a spektroszkópiai adatok adatbázisba rendezésekor. Például az SN-ek (közelítő) skálafüggetlensége a kvantumállapotok között a nagyszámú éllel rendelkező csomópontok, az ún. *hub*-ok fellépését jelenti. Ez elvezet olyan új kísérletek tervezéséhez, melyek különösen hasznosak a mért SN-ek javításához és pontosításához. Továbbá, a mért és a számított SN-ek és az adatbázisok részletes összehasonlítása segít a „leggyengébb láncszemek” azonosításában, mely szintén fontos lehet az új spektroszkópiai mérések tervezésekor. A pontos spektroszkópiai adatok iránti igény a tudományos és mérnöki alkalmazások kapcsán¹²⁸ azt eredményezte, hogy a hálózati szemléletmód terjedőben van. Ezekről a lehetőségekről és az elért eredményekről is szól a következő három fejezet.

9. MARVEL

Az utóbbi 15 évben (ld. 3. ábra) Furtenbacher Tibor és Tóbiás Roland vegyészek, valamint Árendás Péter matematikus segítségével folyamatosan fejlesztett MARVEL algoritmus³⁰⁻³² alapvetően egy Flaud és munkatársai¹²⁹ által is javasolt természetes utat követ a kísérletileg mért átmeneteknek empirikus rezgési-forgási energiaszintekké történő konverziójához. A MARVEL rövidítés jelentése: *measured active rotational–vibrational energy levels*. A spektroszkópiai hálózatok elvén²⁹ alapuló MARVEL eljárást egy, a legfontosabb üvegház hatású gáz, a víz spektroszkópiájának tanulmányozására létrehozott IUPAC munkacsoport¹³⁰ igényeinek megfelelően kezdtük el fejleszteni 2007-ben.³⁰

A MARVEL eljárás nélkülözhetetlen nagy mennyiségű (akár több száz) irodalmi forrás – többnyire a mikrohullámtól

a látható tartományig terjedő – spektroszkópiai adatainak együttes feldolgozása során. Külön kihívást jelent, hogy a kísérleti bizonytalanságok sok nagyságrendnyi eltérést mutatnak, hiszen a színekpek gyakran nagyon különböző feltételek mellett kerülnek felvételre. A HITRAN2020¹²⁸ közlemény 1. ábrája támasztja alá talán legvilágosabban, hogy mennyire fontossá vált a MARVEL a spektroszkópiai adatbázisok kezelése kapcsán. A MARVEL eljárást nagyszámú két- (pl. $^{16}\text{O}_2$),¹³¹ három- (pl. a víz izotopológjai),^{130,132-135} négy- (pl. $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$)¹³⁶ és ötatomos (ketén)¹³⁷ molekula spektroszkópiai analizésére alkalmaztuk már eddig is, mint az a 3. ábrán jól látható. Más kutatócsoportok is felhasználták a MARVEL számítógépes program szabadon elérhető, online változatát spektroszkópiai adatok elemzésére.

A MARVEL eljárás a mért spektroszkópiai adatok (asszignált átmenetek) összegyűjtésével, kritikai elemzésével, szelektálásával és adatbázisba rendezésével indul. A következő lépés a spektroszkópiai hálózat felépítése, mely akár nagy számú komponens is tartalmazhat. Ha sikerül a nagy mértékben hibás átmeneteket megtalálni (a hiba oka különböző lehet, elképzelhető mérési hiba, de az adatok hibás közlése, vagy hibás bevitele az adatbázisba), úgy a kísérletileg megadott átmenetek bizonytalanságának finomítása következik, míg az adatbázis önkonzisztenssé nem válik. Az eljárás végén a MARVEL algoritmus megalapozott becslést ad az átmenetek inverziója eredményeként előálló empirikus energiaszintek bizonytalanságára.

A legnagyobb vizsgált SN a földi üvegházhatásban döntő jelentőséggel bíró H_2^{16}O molekuláé.¹³⁸ Erre a molekulára több mint 300 000 átmenetet (a spektroszkópiai hálózat és a MARVEL analízis szempontjából élt) találtunk az irodalomban, melyek nagyjából 20 000 empirikus rezgési-forgási energiaszintet (hálózatelméleti szempontból csúcst) definiálnak. A kidolgozott numerikus eljárások egy ritka $300\,000 \times 300\,000$ -es mátrix inverzióját pillanatok alatt teszi lehetővé még személyi számítógépen is.³²

A MARVEL eljárás kiváló lehetőséget biztosít középiskolások bevonására a kutatómunkába. Ez Magyarországon az O_2 ¹³¹ és a $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ ¹³⁹ molekulákra, míg Nagy-Britanniában számos molekula esetében történt meg.¹⁴⁰

10. Kémiai adatbázisok

Természetes környezetünk minél pontosabb megértése alapvető fontosságú az emberiség előtt álló kihívásokra adható megoldási javaslatok kidolgozása szempontjából. Kevés olyan kísérleti technika van, mely hasonló mennyiségű és minőségű információval segítette ezt a megértést, mint az atom- és legfőképpen a molekulaspektroszkópia. A spektroszkópiai adatok rendkívül fontosak egy sor alap és alkalmazott kutatási, valamint mérnöki szakterületen. Ilyen a bolygók és exobolygók légkörének tanulmányozása, az égési folyamatok nyomon követése, a földi üvegházhatás megértése, de a világegyetem és az élet kialakulásával kap-

csolatos számos kérdés megválaszolása is nagyfelbontású spektroszkópiai adatokon alapul.

A tudományos és mérnöki igények kielégítésére számos spektroszkópiai adatbázist fejlesztettek ki, többnyire nemzetközi együttműködésben. Az adatbázisok és a kapcsolódó információs rendszerek közül minden kétséget kizáróan kiemelkedik a HITRAN (*high resolution transmission molecular absorption database*),¹²⁸ melynek fejlesztéséhez az utóbbi 10 évben csoportunk is aktívan hozzájárult, legfőképpen a nagyfelbontású kísérleti spektroszkópiai adatoknak a MARVEL algoritmus segítségével történő validálásával és az eredmények közzétételével.

Természetesen jelentős számban létezik nem spektroszkópiai adatokat tartalmazó adatbázis (pl. kinetikai és termokémiai) is, ezekre hely hiányában nem térek ki. Ugyanakkor szeretném megemlíteni a Turányi Tamással közösen gondozott ReSpecTh adatbázist (<http://www.respecth.hu>), mely jelentős mennyiségű, megfelelő bizonytalansággal ellátott, validált kinetikai, termokémiai és spektroszkópiai adatot tartalmaz.

11. Precíziós molekulaspektroszkópia

A 2020-as évek során kutatásaink egyik fontos fejleménye a precíziós spektroszkópia előtérbe kerülése. A kifelbontású színekpekben az egyes sávok pozícióinak pontossága nemigen haladja meg a 10^{-1} cm^{-1} -t. A jóval pontosabb nagyfelbontású spektroszkópia¹⁴¹ esetében a Doppler-kiszéledés miatt a mért vonalak pozíciójának meghatározása az infravörös tartományban nehezen lehet pontosabb, mint $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Ugyanakkor a precíziós spektroszkópiai mérések pontossága gyakran megközelíti a $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ -t (ez felel meg 1 kHz-nek). A sávközép ilyen pontosságú meghatározása optikai spektroszkópiai technikák segítségével új megközelítést igényel: lineáris helyett nemlineáris spektroszkópiát.¹⁴¹

A precíziós spektroszkópiai mérések időigénye meglehetősen nagy, ez minden egyes átmenetre akár több órát is kitehet, főleg, ha a mérési körülményeknek (pl. a nyomás) az átmenetek helyére gyakorolt hatását is ki akarjuk küszöbölni. Így nagyon fontos, hogy a lehető legkisebb számban kelljen elvégezni a méréseket, és egyben ezek a lehető legfontosabb információt hordozzák, például az adott molekula spektroszkópiai adatbázisának fejlesztését szem előtt tartva. A precíziós spektroszkópia számára dolgoztuk ki az ún. SNAPS (*spectroscopic network assisted precision spectroscopy*) eljárást,¹⁴² mely a kísérlettervezésben, a mérendő vonalak kiválasztásában és validálásában is meghatározó szerephez juttatja a spektroszkópiai hálózatos megközelítést. A SNAPS eljárás lényege a következőképpen foglalható össze. A SNAPS eljárás (a) a leginkább hasznos és a mérési körülmények által megengedett „cél” átmenetek kiválasztásával és adatbázisba rendezésével kezdődik, (b) a cél átmenetek mérésével, validálásával, majd pontosságuk meghatározásával folytatódik, utóbbi kettő esetben a

spektroszkópiai hálózatok elmélete egyes elemei jelentenek segítséget, és (c) végezetül sor kerül a rendkívüli mérési pontosságnak a származtatott (empirikus) energiaszintekre – és így a segítségükkel jósolható empirikus átmenetekre – történő átvitelére.

A SNAPS eljárás segítségével több száz átmenetet sikerült megmérni kHz pontossággal a víz egyes izotopológjaira (H_2^{16}O ,^{142,143} H_2^{18}O ¹⁴⁴ és HD^{16}O ¹⁴⁵). A nemlineáris spektroszkópiai mérések egyik különlegessége, hogy az optikai tartományban (jellemzően 7000 cm^{-1} környékén) végzett mérések (és a SNAPS algoritmus) segítségével tisztán forgási energiákat lehet rendkívül pontosan meghatározni. Fontos eredményünk, hogy az elmélet és a kísérlet kombinálásával az *orto*- H_2^{16}O és *ortho*- H_2^{18}O spektroszkópiai hálózat komponensek legalacsonyabb energiájú állapotának abszolút energiáját sikerült minden eddiginél pontosabban meghatározni. Kevés kétségem van afelől, hogy a precíziós spektroszkópia már a közeljövőben jelentős szerephez fog jutni a spektroszkópiai adatbázisok javítása kapcsán és nemsokára sokkal gyorsabb mérési lehetőségeket fognak kidolgozni a kísérleti szakemberek.

12. Összefoglalás és következtetések

Lehetetlen vállalkozás röviden összefoglalni több mint 40 év és közel 300 tudományos közlemény legfontosabb kutatási eredményeit, történjen ez a kvantumkémia első, második, harmadik vagy negyedik korszakában. Ezért a kvantumkémia negyedik korszakában elért eredményeim összefoglalására nem is teszek kísérletet. Jelen közlemény fejezeteinek címei, valamint az 1. ábra azt mindenestre jól mutatják, hogy a kémia mely területein tevékenykedtem aktívan, míg a 3. és 4. táblázatok a legfontosabb kutatási eredményeket tartalmazzák. Az elért eredmények összegzése helyett álljon itt egy olyan lista, amely azt tekinti át, hogy milyen megnevezésekkel és rövidítésekkel sikerült gazdagítani a kémiai szakirodalmat (ABC sorrendben, egyes esetekben a rövidítések feloldásával): zárójel jelölés technika (*brace notation*),³³ fókuszpont analízis (FPA, *focal-point analysis*),²² dominó alagúthatás,¹⁴⁶ DEWE,¹⁰⁶ DOPI,⁹⁰ D²FOPI,¹⁰² ECART (*energy conservation analysis of rovibronic transitions*),¹⁴⁷ GENIUSH,¹⁰³ HEAT (*high accuracy extrapolated ab initio thermochemistry*),³⁶ HTP⁴² (*Hartmann–Tran profile*) sávalak, kvázisztrukturalitás,¹⁹ MARVEL,³¹ MOLIM (<http://www.cost-molim.eu/>), NMD (*normal-mode decomposition*),¹⁴⁸ RAB (*rovibrational Aharonov–Bohm*) effektus,²¹ ReSpecTh (<https://respecth.elte.hu/>), RRD (*rigid-rotor decomposition*),¹⁴⁸ SHOC (*scaled higher-order correlation*) energiák,¹⁴⁹ SN²⁹ és SNAPS.¹⁴²

Fontosnak érzem azt is rögzíteni, hogy miért igazán szép az elméleti kémia, miért különösen érdekes és érdemes ezzel a tudományterülettel foglalkozni. A magam számára megfogalmazott öt legfontosabb okot sorolom fel a következőkben, rövid magyarázatot is fűzve a leírtakhoz. (1) Mert segít valóban alapvető tudományos kérdések megválaszolásában, ideális esetben a kísérleti kémiával történő

egyenrangú együttműködés keretében. Ilyen alapvető kérdés például (a) a világegyetem kialakulása és fejlődése, (b) az élet eredete, és (c) egyedül vagyunk-e az ismert univerzumban. A felvetett kérdésekhez kapcsolódó tudományos vizsgálatok egyik fontos kísérleti eszköze az ún. asztrospektroszkópia, melyre különösen igaz, hogy a kísérleti eredmények kiértékelése számítások nélkül – az extrém körülmények és környezeti hatások miatt – szinte elképzelhetetlen. (2) Mert eszköztára, mely a folytonos, a diszkrét és a numerikus matematikán alapul, felettébb változatos területeken alkalmazható. A folytonos matematikán az analízist és a kalkuluszt kell érteni, ezek az eszközök különösen nélkülözhetetlenek, hiszen a kvantummechanika alapegyenletei differenciálegyenletek. A diszkrét matematika alapvetően a gráf és a hálózatelméletet jelenti. A hálózatelmélet sok nem természettudományos területen vált fontossá az utóbbi időkben (pl. szociológia), de a természettudományokban – beleértve a kémiát – is egyre nélkülözhetetlenebbé kezd válni. A numerikus matematika eszköztára a (szuper) számítógépek használatához szükséges, s nélkülözhetetlen például az elméleti kémia különböző modelljeihez kapcsolódó differenciálegyenletek hatékony megoldásakor. (3) Mert az elméleti kémiában a hangsúly a módszerfejlesztésen, a közelítések, algoritmusok és programok fejlesztésén van és csak másodsorban az alkalmazásokon. A módszerfejlesztéshez alapvetően szükséges az addig elért eredmények megértése, hiszen enélkül felfedező kutatást nem lehet folytatni. Kiemelt a fejlesztés szerepe is, hiszen a kutatás lényegi eleme az újdonság keresése. Ugyanakkor nem kizárt az alkalmazás, például adatok generálása sem. Amennyiben a számolt adatok kapcsán kiderül egy nem várt érdekesség, úgy ez akár új elmélet, vagy új módszerek kifejlesztéséhez is vezethet. (4) Mert a kvantitatív eredmények számítása mellett lehetőség van új modellekkel az adatok értelmezését segíteni. Az adatok gyűjtésével kapcsolatban érdemes emlékezni arra, hogy mit is mondott Henri Poincaré a tényekről és a tudományról: „A tudományt tényekből, míg a házat téglákból építjük fel; mindazonáltal a tények gyűjteménye önmagában még nem tudomány, mint ahogy egy rakás téglá sem ház még.” (5) Mert az elméleti kémia számos elméletet tartalmaz és csupán egy – bár meghatározó – része a kvantumkémia. Ezzel az állítással kapcsolatban is érdemes elgondolkozni azon, hogy mi a kvantumkémia. Ahogy az az Előszóban már említésre került, érdekes módon nincs ebben széleskörű konszenzus még a tudományterület művelői körében sem. Az én válaszom az, hogy a kvantumkémia a kvantummechanika alkalmazása kémiai rendszerekre, mondjuk molekulákra, melyek különböző atommagokból és elektronokból épülnek fel. Ezen elemi részecskék mozgását a kvantummechanika egyenletei határozzák meg. A praktikus számításokhoz több közelítéssel is kell élnünk, a közelítések által meghatározott korlátok megismerése pedig érdekes kihívás. Meghatározó fontosságú annak elfogadása és megértése, hogy az adott kísérlet és a kísérleti pontosság határozza meg, hogy milyen közelítések alkalmazása megengedhető. Kémiai szempontból többnyire megengedett a magok és elektronok mozgásának szétválasztása (az ún. Born–Oppenheimer közelítés), valamint a részecskék kö-

zött csupán az elektromágneses kölcsönhatás figyelembe vétele. Világos módon az elméleti kémia egyik fő feladata kémiai modellek felállítása és egyben a meglévő és az új modellek határainak megértése és folyamatos feszegetése.

Meggyőződésem, hogy rendkívül jelentős lehetőségek állnak az elméleti kémia és az elméleti kémikusok előtt. Még az is könnyen elképzelhető, hogy olyan tények látnak napvilágot, melyek alapvetően fogják megkérdőjelezni a jelenlegi relativisztikus kvantummechanikai alapokat (az elmélet megkérdőjelezhetetlen sikere az eddigi mérési eredmények értelmezésében nem jelenti azt, hogy az minden értelemben korrekt is). De még ha ez nem is fog rövid távon bekövetkezni, akkor is óriási lehetőségek vannak az elméleti kémia eszköztárának további fejlesztésében, valamint ezek alkalmazásában a centrális természettudomány, a kémia számos meghatározó területén.

Köszönetnyilvánítás

A szerző hálás az összes, az itt megemlített és az itt meg nem említett közös publikáció hazai és külföldi társszerzőjének. Külön szeretné kiemelni a magyar doktoranduszokat, akiknek áldozatos, hatékony és elkötelezett tevékenysége nélkül nem valósulhattak volna meg a kutatások és nem születtek volna meg az elért eredmények. A hazai és a nemzetközi kutatásokat nagy számú szervezet támogatta. Az utóbbi évtized hazai kutatásainak pénzügyi támogatásáért köszönet illeti az MTA-t, valamint a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalt (legújabbban a K138233 sz. projekt keretében).

Hivatkozások

- Parr, R. G.; Weitao, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications: Oxford, **1994**. ISBN 0-19-509276-7
- Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys. (Berlin)* **1927**, *84*, 457-484.
<https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- Richards, G. *Nature* **1979**, *278*, 507.
<https://doi.org/10.1038/278507a0>
- Schaefer III, H. F. *Science* **1986**, *231*, 1100-1107.
<https://doi.org/10.1126/science.231.4742.1100>
- Schaefer III, H. F. *Chimia* **1989**, *43*, 1-3.
- Császár, A. G.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Mátyus, E.; Furtenbacher, T.; Czakó, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1085-1106.
<https://doi.org/10.1039/C1CP21830A>
- Wilson Jr., E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw Hill: New York, **1955**. ISBN 978-0486639413
- Kroto, H. W. *Molecular Rotation Spectra*, Dover: New York, **1992**. ISBN 978-0486672595
- Nielsen, H. H. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 90-136.
<https://doi.org/10.1103/revmodphys.23.90>
- Wigner, E. P. *Comm. Pure Appl. Math.* **1960**, *13*, 1.
- Császár, A.; Jicsinszky, L.; Turányi, T. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1981**, *18*, 65-71.
<https://doi.org/10.1007/bf02065139>
- Császár, A.; Érdi, P.; Jicsinszky, L.; Tóth, J.; Turányi, T. Z. *Phys. Chem.* **1983**, *264*, 449-463.
<https://doi.org/10.1515/zpch-1983-26456>
- Gonzales, J. M.; Pak, C.; Cox, R. S.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F.; Császár, A. G.; Tarczay, G. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2173-2192.
<https://doi.org/10.1002/chem.200204408>
- Szabó, I.; Császár, A. G.; Czakó, G. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4362.
<https://doi.org/10.1039/c3sc52157e>
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Boggs, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2550-2560.
<https://doi.org/10.1021/ja00504a009>
- Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pongor, G.; Boggs, J. E.; Vargha, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7037-7047.
<https://doi.org/10.1021/ja00362a005>
- Rinaldi, D. *Comput. Chem.* **1976**, *1*, 109.
- Mayer, I.; Révész, M. *Comput. Chem.* **1982**, *6*, 153.
- Császár, A. G.; Fábri, C.; Sarka, J. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2020**, *10*, e1432.
<https://doi.org/10.1002/wcms.1432>
- Fábri, C.; Császár, A. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 16913-16917.
<https://doi.org/10.1039/C8CP03019G>
- Rawlinson, J. I.; Fábri, C.; Császár, A. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 24154-24164.
<https://doi.org/10.1039/d1cp03358a>
- Allen, W. D.; East, A. L. L.; Császár, A. G. in *Structures and Conformations of Nonrigid Molecules*, ed. Laane, J.; Dakkouri, M.; van der Veken, B.; Oberhammer, H., Kluwer: Dordrecht, **1993**, pp. 343-373.
- Császár, A. G.; Allen, W. D.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9751-9764.
<https://doi.org/10.1063/1.476449>
- Császár, A. G.; Allen, W. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2746-2748.
<https://doi.org/10.1063/1.471008>
- Tarczay, G.; Császár, A. G.; Klopffer, W.; Quiney, H. M. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1769-1794.
<https://doi.org/10.1080/00268970110073907>
- Pyykkö, P.; Dylla, K. G.; Császár, A. G.; Tarczay, G.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J. *Phys. Rev. A* **2001**, *63*, 024502.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.63.024502>
- Hobson, S. L.; Valeev, E. F.; Császár, A. G.; Stanton, J. F. *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 1153-1159.
<https://doi.org/10.1080/00268970902780262>
- 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.
<https://doi.org/10.1126/science.1079558>
- Császár, A. G.; Furtenbacher, T. *J. Mol. Spectrosc.* **2011**, *266*, 99-103.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.03.031>
- Császár, A. G.; Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Mátyus, E. *Annu. Rep. Comput. Chem.* **2007**, *3*, 155-176.
[https://doi.org/10.1016/S1574-1400\(07\)03009-5](https://doi.org/10.1016/S1574-1400(07)03009-5)
- Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Tennyson, J. *J. Mol. Spectrosc.* **2007**, *245*, 115-125.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.07.005>
- Furtenbacher, T.; Császár, A. G. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2012**, *113*, 929-935.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.01.005>
- Allen, W. D.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2983-3015.
<https://doi.org/10.1063/1.464127>

34. Allen, W. D.; Császár, A. G.; Szalay, V.; Mills, I. M. *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 1213-1221.
<https://doi.org/10.1080/002689796173138>
35. Gordon, I. E.; Rothman, L. S.; Hill, C.; Kochanov, R. V.; Tan, Y.; Bernath, P. F.; Birk, M.; Boudon, V.; Campargue, A.; Chance, K. V.; Drouin, B. J.; Flaud, J.-M.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Jacquemart, D.; Perevalov, V. I.; Perrin, A.; Shine, K. P.; Smith, M.-A. H.; Tennyson, J.; Toon, G. C.; Tran, H.; Tyuterev, V. G.; Barbe, A.; Császár, A. G.; Devi, V. M.; Furtenbacher, T.; Harrison, J. J.; Hartmann, J.-M.; Jolly, A.; Johnson, T. J.; Karman, T.; Kleiner, I.; Kyuberis, A. A.; Loos, J.; Lyulin, O. M.; Massie, S. T.; Mikhailenko, S. N.; Moazzen-Ahmadi, N.; Müller, H. S. P.; Naumenko, O. V.; Nikitin, A. V.; Polyansky, O. L.; Rey, M.; Rotger, M.; Sharpe, S. W.; Sung, K.; Starikova, E.; Tashkun, S. A.; vander Auwera, J.; Wagner, G.; Wilzewski, J.; Wcislo, P.; Yu, S.; J. Zak, E. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2017**, *203*, 3-69.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.06.038>
36. Tajti, A.; Szalay, P. G.; Császár, A. G.; Kállay, M.; Gauss, J.; Valeev, E. F.; Flowers, B. A.; Vázquez, J.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11599-11613.
<https://doi.org/10.1063/1.1811608>
37. Császár, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9568-9575.
<https://doi.org/10.1021/ja00050a041>
38. Bomble, Y. J.; J. Vázquez, J.; Kállay, M.; Michauk, C.; Szalay, P. G.; Császár, A. G.; Gauss, J.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 064108.
<https://doi.org/10.1063/1.2206789>
39. Ruscic, B.; Boggs, J. E.; Burcat, A.; Császár, A. G.; Demaison, J.; Janoschek, R.; Martin, J. M. L.; Morton, M. L.; Rossi, M. J.; Stanton, J. F.; Szalay, P. G.; Westmoreland, P. R.; Zabel, F.; Bérces, T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, *34*, 573-656.
<https://doi.org/10.1063/1.1724828>
40. Allen, W. D.; Yamaguchi, Y.; Császár, A. G.; Clabo Jr., D. A.; Remington, R. B.; Schaefer III, H. F. *Chem. Phys.* **1990**, *145*, 427-466.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(90\)87051-C](https://doi.org/10.1016/0301-0104(90)87051-C)
41. Schreiner, P. R.; Reisenauer, H. P.; Pickard, F. C.; Simmonett, A. C.; Allen, W. D.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *Nature* **2008**, *453*, 906-909.
<https://doi.org/10.1038/nature07010>
42. Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Campargue, A.; Császár, A. G.; Daumont, L.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Lisak, D.; Naumenko, O. V.; Rothman, L. S.; Tran, H.; Zobov, N. F.; Buldyreva, J.; Boone, C. D.; Vizia, M. D. D.; Gianfrani, L.; Hartmann, J.-M.; McPheat, R.; Weidmann, D.; Murray, J.; Ngo, N. H.; Polyansky, O. L. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 71-83.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-5012>
43. Császár, A.; Hedberg, L.; Hedberg, K.; Ludwig, E. G.; Ashe, A. *J. Organomet.* **1986**, *5*, 2257-2259.
<https://doi.org/10.1021/om00142a014>
44. Császár, A. G.; Hedberg, K.; Terjeson, R. J.; Gard, G. L. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 955-958.
<https://doi.org/10.1021/ic00253a037>
45. Császár, A. G.; Hedberg, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3525-3531.
<https://doi.org/10.1021/j100372a031>
46. Császár, A. G.; Hedberg, L.; Hedberg, K.; Burns, R. C.; Wen, A. T.; McGlinchey, M. *J. Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1371-1376.
<https://doi.org/10.1021/ic00006a038>
47. Xu, L. W.; Klausner, M. E.; Andrews, A. M.; Kuczkowski, R. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10346-10348.
<https://doi.org/10.1021/j100142a013>
48. Császár, A. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2002-2007.
<https://doi.org/10.1021/jp036124q>
49. Wlodarczak, G.; Burie, J.; Demaison, J.; Vormann, K.; Császár, A. G. *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, *134*, 297-304.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(89\)90316-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(89)90316-0)
50. Wlodarczak, G.; Demaison, J.; Heineking, N.; Császár, A. G. *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, *167*, 239-247.
<https://doi.org/10.1006/jmsp.1994.1231>
51. Bogey, M.; Bolvin, H.; Cordonnier, M.; Demuyneck, C.; Destombes, J. L.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8614-8624.
<https://doi.org/10.1063/1.466715>
52. Bailleux, S.; Bogey, M.; Demuyneck, C.; Destombes, J.-L.; Liu, Y.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8317-8326.
<https://doi.org/10.1063/1.475033>
53. Demaison, J.; Boggs, J. E.; Császár, A. G. (Eds.), *Equilibrium Molecular Structures*, CRC Press: Boca Raton, 2011.
<https://doi.org/10.1201/b10374>
54. Pulay, P.; Meyer, W.; Boggs, J. E. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 5077-5085.
<https://doi.org/10.1063/1.435626>
55. Császár, A. G. in *Equilibrium Molecular Structures*, eds. Demaison, J.; Boggs, J. E.; Császár, A. G., CRC Press: Boca Raton, **2011**, pp. 233-262.
<https://doi.org/10.1201/b10374>
56. Czakó, G.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 11665-11678.
<https://doi.org/10.1021/jp902690k>
57. Szabó, I.; Fábri, C.; Czakó, G.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4356-4362.
<https://doi.org/10.1021/jp211802y>
58. Császár, A. G. *J. Mol. Struct.* **1995**, *346*, 141-152.
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(94\)09017-J](https://doi.org/10.1016/0022-2860(94)09017-J)
59. Kasalová, V.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F.; Czinki, E.; Császár, A. G. *J. Comp. Chem.* **2007**, *28*, 1373-1383.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20680>
60. Császár, A. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3541-3551.
<https://doi.org/10.1021/jp9533640>
61. Jaeger, H. M.; Schaefer, H. F.; Demaison, J.; Császár, A. G.; Allen, W. D. *J. Chem. Theor. Comput.* **2010**, *6*, 3066-3078.
<https://doi.org/10.1021/ct1000236>
62. Czinki, E.; Császár, A. G. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1008-1019.
<https://doi.org/10.1002/chem.200390103>
63. Allen, W. D.; Czinki, E.; Császár, A. G. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4512-4517.
<https://doi.org/10.1002/chem.200400112>
64. Szidarovszky, T.; Czakó, G.; Császár, A. G. *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 761-775.
<https://doi.org/10.1080/00268970802616350>
65. Wilke, J. J.; Lind, M. C.; Schaefer, H. F.; Császár, A. G.; Allen, W. D. *J. Chem. Theor. Comput.* **2009**, *5*, 1511-1523.
<https://doi.org/10.1021/ct900005c>
66. (a) Perczel, A.; Farkas, Ö.; Csizmadia, I. G.; Császár, A. G. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1120-1130.
<https://doi.org/10.1139/v97-134>
(b) Jákl, I.; Perczel, A.; Farkas, Ö.; Császár, A. G.; Sosa, C.; Csizmadia, I. G. *J. Comp. Chem.* **2000**, *21*, 626-655.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(200006\)21:8%3C626::AID-JCC4%3E3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(200006)21:8%3C626::AID-JCC4%3E3.0.CO;2-P)
(c) Hudáky, P.; Jákl, I.; Császár, A. G.; Perczel, A. *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 732-751.
<https://doi.org/10.1002/jcc.1040>
67. Császár, A. G.; Perczel, A. *Progr. Biophys. Mol. Bio.* **1999**, *71*, 243-309.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6107\(98\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6107(98)00031-5)

68. (a) Perczel, A.; Császár, A. G. *J. Comp. Chem.* **2000**, *21*, 882-900.
[https://doi.org/10.1002/1096-987x\(20000730\)21:10<882::aid-jcc6>3.0.co;2-a](https://doi.org/10.1002/1096-987x(20000730)21:10<882::aid-jcc6>3.0.co;2-a)
 (b) Perczel, A.; Császár, A. G. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1069-1083.
[https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20010302\)7:5%3C1069::AID-CHEM1069%3E3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010302)7:5%3C1069::AID-CHEM1069%3E3.0.CO;2-U)
 (c) Perczel, A.; Császár, A. G. *Eur. Phys. J. D* **2002**, *20*, 513-530.
<https://doi.org/10.1140/epjd/e2002-00157-4>
69. Czinki, E.; Császár, A. G.; Perczel, A. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1182-1191.
<https://doi.org/10.1002/chem.200390135>
70. Császár, A. G.; Császár, A. G. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, *675*, 107-116.
<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2003.12.034>
71. Czinki, E.; Császár, A. G.; Magyarfalvi, G.; Schreiner, P. R.; Allen, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1568-1577.
<https://doi.org/10.1021/ja065461k>
72. Császár, A. G.; Fábri, C.; Rawlinson, J. I. *Magy. Kém. Foly.* **2022**, *128*, 123-129.
<https://doi.org/10.24100/MKF.2022.03-4.123>
73. Bunker, P. R.; Jensen, P. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press: Ottawa, **2006**. ISBN ISBN 0-660-19628-X
74. Fábri, C.; Quack, M.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 134101.
<https://doi.org/10.1063/1.4990297>
75. Chung, H.-K.; Braams, B. J.; Bartschat, K.; Császár, A. G.; Drake, G. W. F.; Kirchner, T.; Kokoouline, V.; Tennyson, J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2016**, *49*, 363002.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/36/363002>
76. Császár, A. G.; Tarczay, G.; Leininger, M. L.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J.; Allen, W. D. in *Spectroscopy from Space*, eds. Demaison, J.; Sarka, K.; Cohen, E. A., Kluwer: Dordrecht, **2001**, pp. 317-339.
77. Furtenbacher, T.; Szidarovszky, T.; Mátyus, E.; Fábri, C.; Császár, A. G. *J. Chem. Theor. Comput.* **2013**, *9*, 5471-5478.
<https://doi.org/10.1021/ct4004355>
78. Ruscic, B.; Pinzon, R. E.; Morton, M. L.; Laszewski, G. V.; Bittner, S. J.; Nijssure, S. G.; Amin, K. A.; Minkoff, M.; Wagner, A. F. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9979-9997.
<https://doi.org/10.1021/jp047912y>
79. Császár, A. G.; Leininger, M.; Szalay, V. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 10631-10642.
<https://doi.org/10.1063/1.1573180>
80. Fogarasi, G.; Császár, A. G. *Spectrochim. Acta A* **1988**, *44*, 1067-1077.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(88\)80074-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(88)80074-6)
81. Császár, A. G. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 361-368.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87059-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87059-9)
82. Császár, A. G.; Fogarasi, G.; Boggs, J. E. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7644-7651.
<https://doi.org/10.1021/j100359a023>
83. Császár, A. G.; Fogarasi, G. *Spectrochim. Acta A* **1989**, *45*, 845-854.
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(89\)80222-3](https://doi.org/10.1016/0584-8539(89)80222-3)
84. Allen, W. D.; Császár, A. G.; Horner, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6834-6849.
<https://doi.org/10.1021/ja00043a032>
85. Schultz, G.; Nagy, T.; Portalone, G.; Ramondo, F.; Hargittai, I.; Domenicano, A. *Struct. Chem.* **1993**, *4*, 183-190.
<https://doi.org/10.1007/bf00679344>
86. Demaison, J.; Rudolph, H. D.; Császár, A. G. *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 1539-1562.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2013.793843>
87. Rudolph, H. D.; Demaison, J.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12969-12982.
<https://doi.org/10.1021/jp408208s>
88. Császár, A. G. in *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, eds. Schleyer, P. v. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer III, H. F.; Schreiner, P. R., Wiley: Chichester, **1998**, pp. 13-30.
89. Császár, A. G. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 273-289.
<https://doi.org/10.1002/wcms.75>
90. Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Szalay, V. *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 2411-2423.
<https://doi.org/10.1080/0026897042000274991>
91. Császár, A. G. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7898-7904.
<https://doi.org/10.1021/j100199a015>
92. (a) Császár, A. G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8823-8826.
<https://doi.org/10.1021/j100087a001>
 (b) Császár, A. G.; Mills, I. M. *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53A*, 1101-1122.
[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(97)00020-6)
93. Császár, A. G.; Szalay, V. *Molekularenergéek elméleti vizsgálata*, Akadémiai Kiadó: Budapest, **1998**.
94. Harris, D. O.; Engerholm, G. G.; Gwinn, W. D. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1515-1517.
<https://doi.org/10.1063/1.1696963>
95. Light, J. C.; Carrington, T. *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *114*, 263-310.
<https://doi.org/10.1002/9780470141731.ch4>
96. Szalay, V. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 154115.
<https://doi.org/10.1063/1.2358979>
97. Szalay, V.; Czakó, G.; Nagy, Á.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10512-10518.
<https://doi.org/10.1063/1.1621619>
98. Czakó, G.; Szalay, V.; Császár, A. G.; Furtenbacher, T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 024101.
<https://doi.org/10.1063/1.1827594>
99. Czakó, G.; Szalay, V.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 014110.
<https://doi.org/10.1063/1.2141947>
100. Czakó, G.; Furtenbacher, T.; Barletta, P.; Császár, A. G.; Szalay, V.; Sutcliffe, B. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3407-3415.
<https://doi.org/10.1039/b701911d>
101. Szalay, V.; Szidarovszky, T.; Czakó, G.; Császár, A. G. *J. Math. Chem.* **2012**, *50*, 636-651.
<https://doi.org/10.1007/s10910-011-9843-2>
102. Szidarovszky, T.; Császár, A. G.; Czakó, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 8373-8386.
<https://doi.org/10.1039/c001124j>
103. Mátyus, E.; Czakó, G.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 134112.
<https://doi.org/10.1063/1.3076742>
104. Fábri, C.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 074105.
<https://doi.org/10.1063/1.3533950>
105. Lanczos, C. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1950**, *45*, 255-282.
<https://doi.org/10.6028/jres.045.026>
106. Mátyus, E.; Czakó, G.; Sutcliffe, B. T.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 084102.
<https://doi.org/10.1063/1.2756518>
107. Fábri, C.; Sarka, J.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 051101.
<https://doi.org/10.1063/1.4864360>
108. Sarka, J.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Császár, A. G.; Lin, Z.; McCoy, A. B. *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 1873-1883.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1020074>
109. Papp, D.; Sarka, J.; Szidarovszky, T.; Császár, A. G.; Mátyus, E.; Hochlaf, M.; Stoecklin, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 8152-8160.
<https://doi.org/10.1039/C6CP07731E>

110. Papp, D.; Szidarovszky, T.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 094106.
<https://doi.org/10.1063/1.5000680>
111. Simkó, I.; Szidarovszky, T.; Császár, A. G. *J. Chem. Theor. Comput.* **2019**, *15*, 4156-4169.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00314>
112. Császár, A. G.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3962-3967.
<https://doi.org/10.1063/1.468524>
113. Császár, A. G.; Handy, N. C. *Mol. Phys.* **1995**, *86*, 959-979.
<https://doi.org/10.1080/00268979500102521>
114. Fábri, C.; Mátyus, E.; Császár, A. G. *Spectrochim. Acta A* **2014**, *119*, 84-89.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.03.090>
115. Louck, J. D.; Galbraith, H. W. *Rev. Mod. Phys.* **1976**, *48*, 69-106.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.48.69>
116. Sarka, J.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 154309.
<https://doi.org/10.1063/1.4946808>
117. Longuet-Higgins, H. C. *Mol. Phys.* **1963**, *6*, 445-460.
<https://doi.org/10.1080/00268976300100501>
118. Sarka, J.; Császár, A. G.; Althorpe, S. C.; Wales, D. J.; Mátyus, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 22816-22826.
<https://doi.org/10.1039/C6CP03062A>
119. Moiseyev, N. *Non-Hermitian Quantum Mechanics*, Cambridge University Press: Cambridge, **2011**.
120. Császár, A. G.; Simkó, I.; Szidarovszky, T.; Groenenboom, G. C.; Karman, T.; van der Avoird, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 15081-15104.
<https://doi.org/10.1039/D0CP00960A>
121. Papp, D.; Császár, A. G.; Yamanouchi, K.; Szidarovszky, T. *J. Chem. Theor. Comput.* **2018**, *14*, 1523-1533.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b01136>
122. Császár, A. G.; Kain, J. S.; Polyansky, O. L.; Zobov, N. F.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 317-323.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00697-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00697-6)
123. Quiney, H. M.; Barletta, P.; Tarczay, G.; Császár, A. G.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 413-420.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00784-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00784-9)
124. Newman, M. E. J. *Networks*, Oxford University Press: Oxford, **2010**.
125. Furtenbacher, T.; Árendás, P.; Mellau, G.; Császár, A. G. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4654.
<https://doi.org/10.1038/srep04654>
126. Árendás, P.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G. *J. Math. Chem.* **2016**, *54*, 806-822.
<https://doi.org/10.1007/s10910-016-0591-1>
127. Császár, A. G.; Furtenbacher, T.; Árendás, P. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 8949-8969.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02293>
128. Gordon, I. E.; Rothman, L. S.; Hargreaves, R. J.; Hashemi, R.; Karlovets, E. V.; Skinner, F. M.; Conway, E. K.; Hill, C.; Kochanov, R. V.; Tan, Y.; Weislo, P.; Finenko, A. A.; Nelson, K.; Bernath, P. F.; Birk, M.; Boudon, V.; Campargue, A.; Chance, K. V.; Coustenis, A.; Drouin, B. J.; Flaud, J.-M.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Jacquemart, D.; Mlawer, E. J.; Nikitin, A. V.; Perevalov, V. I.; Rotger, M.; Tennyson, J.; Toon, G. C.; Tran, H.; Tyuterev, V. G.; Adkins, E. M.; Baker, A.; Barbe, A.; Cane, E.; Császár, A. G.; Dudaryonok, A.; Egorov, O.; Fleisher, A. J.; Fleurbaey, H.; Foltynowicz, A.; Furtenbacher, T.; Harrison, J. J.; Hartmann, J.; Horneman, V.; Huang, X.; Karman, T.; Karns, J.; Kassi, S.; Kleiner, I.; Kofman, V.; Kwabia-Tchana, F.; Lavrentieva, N. N.; Lee, T. J.; Long, D. A.; Lukashchanskaya, A. A.; Lyulin, O. M.; Makhnev, V. Y.; Matt, W.; Massie, S. T.; Melosso, M.; Mikhailenko, S. N.; Mondelain, D.; Müller, H. S. P.; Naumenko, O. V.; Perrin, A.; Polyansky, O. L.; Raddaoui, E.; Raston, P. L.; Reed, Z. D.; Rey, M.; Richard, C.; Tóbiás, R.; Sadiek, I.; Schwenke, D. W.; Starikova, E.; Sung, K.; Tamassia, F.; Tashkun, S. A.; Vander Auwera, J.; Vasilenko, I. A.; Vigan, A. A.; Villanueva, G. L.; Vispoel, B.; Wagner, G.; Yachmenev, A.; Yurchenko, S. N. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2022**, *277*, 107949.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>
129. Flaud, J.-M.; Camy-Peyret, C.; Maillard, J. P. *Mol. Phys.* **1976**, *32*, 499-521.
<https://doi.org/10.1080/00268977600103251>
130. 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. E.; Mikhailenko, S. N.; Shirin, S. V. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2009**, *110*, 573-596.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.014>
131. Furtenbacher, T.; Horváth, M.; Koller, D.; Sólyom, P.; Balogh, A.; Balogh, I.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2019**, *48*, 023101.
<https://doi.org/10.1063/1.5083135>
132. 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. E.; Hu, S.-M.; Mikhailenko, S. N.; Voronin, B. A. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2010**, *110*, 2160-2184.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.06.012>
133. 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.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F.; Al-Derzi, A. R.; Fábri, C.; Fazliev, A. Z.; Furtenbacher, T.; Gordon, I. E.; Lodi, L.; Mizus, I. I. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2013**, *117*, 29-80.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2012.10.002>
134. 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.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F.; Dénes, N.; Fazliev, A. Z.; Furtenbacher, T.; Gordon, I. E.; Hu, S.-M.; Szidarovszky, T.; Vasilenko, I. A. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2014**, *117*, 93-108.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.03.019>
135. 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.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F. *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 71-83.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-5012>
136. Chubb, K. L.; Joseph, M.; Franklin, J.; Choudhury, N.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G.; Gaspard, G.; Oguoko, P.; Kelly, A.; Yurchenko, S. N.; Tennyson, J.; Sousa-Silva, C. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2018**, *204*, 42-55.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.08.018>
137. Fábri, C.; Mátyus, E.; Furtenbacher, T.; Nemes, L.; Mihály, B.; Zoltáni, T.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 094307.
<https://doi.org/10.1063/1.3625404>
138. Furtenbacher, T.; Tóbiás, R.; Tennyson, J.; Polyansky, O. L.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2020**, *49*, 033101.
<https://doi.org/10.1063/5.0008253>
139. Rácsai, B.; Furtenbacher, T.; Fusina, L.; Di Lonardo, G.; Császár, A. G. *J. Mol. Spectrosc.* **2022**, *384*, 111561.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111561>

140. Sousa-Silva, C.; McKemmish, L. K.; Chubb, K. L.; Gorman, M. N.; Baker, J. S.; Barton, E. J.; Rivlin, T.; Tennyson, J. *Phys. Educ.* **2017**, *53*, 015020.
<https://doi.org/10.1088/1361-6552/aa8f2a>
141. Merkt, F.; Quack, M. in *Handbook of High-Resolution Spectroscopy*, eds. Quack, M.; Merkt, F., Wiley: Chichester, **2011**, pp. 1–55.
142. Tóbiás, R.; Furtenbacher, T.; Simkó, I.; Császár, A. G.; Diouf, M. L.; Cozijn, F. M. J.; Staa, J. M. A.; Salumbides, E. J.; Ubachs, W. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1708.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-15430-6>
143. Diouf, M. L.; Tóbiás, R.; van der Schaaf, T. S.; Cozijn, F. M. J.; Salumbides, E. J.; Császár, A. G.; Ubachs, W. *Mol. Phys.* **2022**, *120*, e2050430.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2050430>
144. Diouf, M. L.; Tóbiás, R.; Simkó, I.; Cozijn, F. M. J.; Salumbides, E. J.; Ubachs, W.; Császár, A. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2021**, *50*, 023106.
<https://doi.org/10.1063/5.0052744>
145. Diouf, M. L.; Tóbiás, R.; Cozijn, F. M. J.; Salumbides, E. J.; Fábri, C.; Puzzarini, C.; Császár, A. G.; Ubachs, W. *Opt. Expr.* **2022**, *30*, 46040–46059.
<https://doi.org/10.1364/OE.474525>
146. Schreiner, P. R.; Wagner, J. P.; Reisenauer, H. P.; Gerbig, D.; Ley, D.; Sarka, J.; Császár, A. G.; Vaughn, A.; Allen, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7828–7834.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b03322>
147. Tóbiás, R.; Furtenbacher, T.; Császár, A. G. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.* **2017**, *203*, 557–564.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.03.031>
148. Mátyus, E.; Fábri, C.; Szidarovszky, T.; Czako, G.; Allen, W. D.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034113.
<https://doi.org/10.1063/1.3451075>
149. Császár, A. G.; Leininger, M. L. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5491–5496.
<https://doi.org/10.1063/1.1351882>

Research in the fourth age of quantum chemistry

While it has remained a mostly experimental field of science, chemistry, the central science, and theoretical chemistry, the principal subject of this paper, experienced truly amazing developments during the last 100 years. The achievements are principally due to the paradigm shift offered by the discovery of quantum mechanics. Thus, quantum chemistry became the perhaps most important field of theoretical chemistry. Quantum chemistry is the application of quantum mechanics to chemical systems, and it is built upon several well-defined approximations. The most famous and the most basic one is the Born–Oppenheimer approximation, that is the adiabatic separation of the motions of the nuclei and the electrons.

It is fair to divide the development of computational quantum chemistry into ages (eras), as proposed by Richards and Schaefer. In the first age, simple, mostly qualitative quantum chemical models were developed to study the material world and the environment around us. During the second age of quantum chemistry, the mostly qualitative models were replaced by more sophisticated ones which were able to produce semiquantitative agreement with measurement results. Rapid development of ever more sophisticated numerical algorithms and computer codes during this era made feasible, in the third age of numerical quantum chemistry, which may have started around 1970, electronic-structure computations whose results were able to challenge or even overrule experimental findings. Then in the fourth age of quantum chemistry variational solution of the nuclear Schrödinger equation advanced to the level that not only the motion of the electrons but also that of the nuclei can be understood and predicted based on first-principles computations.

Spectroscopy is arguably the branch of science yielding the most accurate measurement results, with a relative precision of 10^{12} in the case of precision spectroscopy (these results are often utilized in metrology). Then, it is of importance to note that quantum-chemical computations can now explain results of high-resolution and even precision spectroscopy measurements, up to the dissociation limit and beyond.

This paper summarizes the author’s contributions to the field of theoretical chemistry, with an emphasis on first-principles quantum chemistry. The timeline of the author’s research, shown in

Fig. 1, provides a nice overview how the author’s interest changed over the years. It all started around 1980, with research in (formal) reaction kinetics, and the timeline ends in the 2020s, with interest in precision spectroscopy. The research dreams of the author and the ensuing reality are discussed in Section 3. In fact, Tables 2, 3, and 4 list the top 5 journals where the author’s research results have been published, the top 5 research results according to the author, and the top 10 of his most cited articles, respectively.

During the last four decades, the author has been involved in structural studies, including both experimental methods (gas electron diffraction (GED) and microwave (MW) and millimeterwave spectroscopy) and computational techniques. The case of the semirigid hexafluorocyclobutene (C_4F_6) is discussed in Section 4.1, for which the GED, MW, and quantum-chemical results slightly contradict each other. Another research area concerned the joint utilization of experimental and theoretical information, resulting in so-called semiexperimental equilibrium structures, r_e^{SE} . This technique has been used by the author and his co-workers for several molecular systems, including organic molecules and biomimetics. The r_e^{SE} structural studies involved investigations of several amino acids. Secondary structures of peptides were also considered, here the utilization of information from multidimensional NMR studies was investigated. During the last few years, the investigation of quasistructural molecules, like CH_5^+ , has been in the focus of the author’s structural studies.

Section 5 summarizes the development and the characteristics of the focal-point analysis (FPA) approach. The author’s studies utilizing experimental diffraction and spectroscopic techniques convinced him that well-defined uncertainties must complement computed data obtained at high levels of electronic-structure theory. Then came the proposal of the technique of FPA, which, through a set of well-defined computations, allows the estimation of extrapolated energies at the complete basis set, full configuration interaction limit, preferentially supplemented by so-called small corrections, like those resulting from relativistic and diagonal Born–Oppenheimer effects. The so-called “composite approaches” of electronic-structure theory grew out of the FPA approach after defining a limited set of computations. The different composite approaches have found considerable popularity, though they are unable to provide direct uncertainty information, which

is a significant drawback of them. The FPA technique was proposed to be used for atomic and molecular physics applications. As argued, a computational result can only be called of benchmark quality if an uncertainty is attached to it. Attaching uncertainties to computed quantities has been practiced by the author in the fields of high-resolution spectroscopy and thermochemistry.

Over his research career, the author studied nuclear (rotational-vibrational) motions and rovibronic spectra at all three possible levels of sophistication. First, he utilized and contributed to the development of the scaled quantum mechanical (SQM) force field approach, which is based on the harmonic-oscillator approximation and describes quite successfully low-resolution vibrational spectra of molecules. Vibrational perturbation theory carried to second order (VPT2) is the next level of sophistication. VPT2 computations provide at least semiquantitative agreement for rovibrational spectra of semirigid molecules. Third, the author has been involved in the development of sophisticated techniques for the variational solution of the nuclear Schrödinger equation. These achievements contributed to the development of the fourth age of quantum chemistry. The SQM and VPT2 results are summarized in Section 6, while Section 7 details the variational techniques developed, like DOPI, D²FOPI and GENIUSH.

Section 8 is devoted to the discussion of the spectroscopic network (SN) approach to high-resolution molecular spectroscopy. The vertices and edges of the SN are the rovibronic quantum states and the transitions among them, respectively. The widely employed MARVEL technique, discussed in Section 9, is built upon the SN approach and it allows the determination of empirical rovibronic energies with well-defined uncertainties, all based on experimental information of assigned transitions. Figure 3 provides the timeline of the development and the application of the MARVEL approach by the author and his closest collaborators. Section 10 discusses chemical databases and mentions the

in-house ReSpecTh information system, developed in collaboration with Tamás Turányi, which contains many reaction kinetics, spectroscopic, and thermochemical data, all with properly defined uncertainties.

Section 11 discusses briefly the authors's contributions to precision spectroscopy. In particular, characteristics of the SNAPS approach is described, which yielded transition data with a few kHz (10^{-7} to 10^{-8} cm⁻¹) accuracy for several water isotopologues (H₂¹⁶O, H₂¹⁸O, and HD¹⁶O).

The paper ends with a Summary and Conclusions section, which lists scientific terms and abbreviations introduced by the author. In alphabetical order, they are as follows: brace notation (a succinct formulation of the complex anharmonic-force-field transformation equations), FPA (focal-point analysis), domino tunneling, DEWE (discrete variable representation of the Eckart–Watson Hamiltonian with exact inclusion of an arbitrary potential energy function), DOPI (discrete variable representation – Hamiltonian in orthogonal coordinates – direct product basis – iterative diagonalization), D²FOPI (like DOPI but with finite-basis representation of the bending degree of freedom), ECART (energy conservation analysis of rovibronic transitions), GENIUSH (general rovibrational code with numerical, internal-coordinate, user-specified Hamiltonians), HEAT (high accuracy extrapolated ab initio thermochemistry), HTP (Hartmann–Tran profile), quasistructurality, MARVEL (measured active rotational-vibrational energy levels), MOLIM (Molecules in Motion), NMD (normal-mode decomposition), RAB (rovibrational Aharonov–Bohm effect), ReSpecTh (information system containing reaction kinetics, spectroscopic, and thermochemical data), RRD (rigid-rotor decomposition), SHOC (scaled higher-order correlation) energies, SN (spectroscopic network), and SNAPS (spectroscopic network assisted precision spectroscopy).