

——Tudományos Diákköri Dolgozat——

Dénes Nóra

**Rezgési-forgási energiaszintek a $D_2^{16}O$, a $D_2^{17}O$ és a $D_2^{18}O$
molekulákra**

Témavezetők:

Prof. Dr. Császár Attila

Dr. Furtenbacher Tibor

Molekulaszerkezet és Dinamika Laboratórium



——Eötvös Loránd Tudományegyetem——

——Természettudományi Kar——

——Budapest, 2013——

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Előzmények	5
2.1. A vízmolekula spektroszkópai jellemzése	5
2.2. A kétszeresen deuterált víz izotopológok jelentősége	6
2.3. Spektroszkópai adatbázisok	8
2.4. Spektroszkópai hálózatok	9
2.4.1. Gráfelméleti alapfogalmak	10
2.4.2. A nagyfelbontású molekulaszíneképek gráfrepresentációja	10
2.4.3. A spektroszkópai hálózatok fokszámeloszlása	12
3. Kísérleti adatok feldolgozása a MARVEL eljárással	13
3.1. A pre-MARVEL eljárás	14
3.1.1. Az input fájl felépítése	14
3.1.2. A pre-MARVEL eljárás, az adatbázis ellenőrzése	15
3.2. A MARVEL inverzió	16
3.3. A MARVEL output	16
4. A D²FOPI program	17
4.1. Bevezetés	17
4.2. A CVRQD <i>ab initio</i> PES	19
4.3. A rezgési koordinátarendszer megválasztása	20
4.4. A Hamilton-operátor	21
4.5. A bázisfüggvény-készlet	22
5. Az RRD (Rigid Rotor Decomposition, merev rotátor szétoztás) módszer	23
5.1. Rezgési-forgási állapotok címkézése	23
5.2. Az RRD menete	24
5.3. Az RRD szerepe a MARVEL eljárásban	25
6. Az elvégzett kvantumkémiai számítások egyedi jellemzői	25
7. A duplán deuterált víz izotopológok elemzése	27
7.1. Általános ismertető	27
7.2. D ₂ ¹⁶ O	29

7.2.1.	Források	29
7.2.2.	Eredmények	30
7.2.3.	A fokszámeloszlás vizsgálata	33
7.3.	D ₂ ¹⁷ O	36
7.3.1.	Források	36
7.3.2.	Eredmények	37
7.4.	D ₂ ¹⁸ O	38
7.4.1.	Források	38
7.4.2.	Eredmények	38
7.4.3.	A fokszámeloszlás vizsgálata	40
8.	RRD analízis	42
9.	Összefoglalás	44
10.	Köszönetnyilvánítás	46
A.	Függelék	55
A.1.	A D ₂ ¹⁶ O források jellemzése	55
A.2.	A D ₂ ¹⁷ O források jellemzése	60
A.3.	A D ₂ ¹⁸ O források jellemzése	61

1. Bevezetés

Molekulák rezgési-forgási színekének pontos ismerete számos kémiai, fizikai és mérnöki probléma megoldásához nélkülözhetetlen. Az egyik ilyen alkalmazás a légkörmodellezés. A légkörben a be- és kimenő sugárzásokra egyaránt vonatkozó abszorpció döntő részéért a vízmolekula felelős. Az asztrofizikában is fontos a hőmérsékletfüggő színek ismerete. A barna törpe csillagokra és a hideg csillagokra is jellemző, hogy a légkör fő komponense a forró víz. A légkör vagy az űr spektroszkópiai vizsgálatokért is kiemelkedő jelentőségű a víz színekvonalainak ismerete, mert a kis előfordulási gyakoriságú molekulák észlelését nehezíti, hogy a víz vonalai szinte minden hullámszámtartományban előfordulnak a mérhető spektrumban. A lehetséges átmenetek száma már egy olyan kis molekula esetén is, mint a víz, milliós nagyságrendű. A kémia területén a nagyfelbontású molekulaszpektroszkópiai adatbázisok kezelésére témavezetőim honosították meg a gráfelméleti (hálózati alapú) szemléletmódot [1]. Kidolgozták a kísérleti átmenetekből rezgési-forgási energiaszinteket meghatározó MARVEL eljárást, mely a spektroszkópiai hálózatok (SN, *spectroscopic networks*) [2] fogalmán alapul.

A matematikai problémák gráfelméleti megközelítése a 18. század óta ismert [3]. Az ezredforduló környékén jelent meg az igény arra, hogy nagyobb, akár több százezer vagy milliós elemszámú rendszereket is gráfelméleti módszerekkel jellemezzenek a kutatók. Ekkor született meg a gráfelméleti alapokon nyugvó, multi- és interdiszciplináris jellegű új irányvonal, a hálózatkutatás [4]. Manapság a hálózatkutatás módszereivel már igen változatos jelenségeket lehet vizsgálni, ilyen az ökológiai rendszerek viselkedése, az idegrendszer, a világháló, vagy a szociális kapcsolatok rendszere, illetve kis molekulák nagyfelbontású színekei.

Még a legkisebb többatomos molekulák rezgési-forgási spektruma kapcsán is hangsúlyozandó, hogy bár elméleti (kvantumkémiai) számításokkal a teljes spektrum meghatározható, az eredmények pontossága nem közelíti meg a mérésekét. Ugyanakkor kísérleti úton csak a lehetséges átmenetek töredéke határozható meg, technikai okokból csak bizonyos intenzitás érték (kb. 10^{-30} cm / molekula) felett mérhetőek meg az átmenetek abszorpcióban. Jelenleg a spektroszkópiai adatbázisok építésére, bővítésére a legoptimálisabb módszernek a kísérleti adatokból és az elméleti számításokból származó információk együttes és egymást kiegészítő felhasználása tűnik.

A nagyfelbontású spektroszkópiai mérések elsődleges eredményei a sávok centrumának hullámszáma, az intenzitásadatok, valamint a sávakat leíró paraméterek. A mért átmeneteket célszerű energiaszintekké konvertálni. Ennek talán legfőbb oka, hogy így jelentős adatredukció érhető el, vagyis számottevően kevesebb energiaszint elegendő az eredeti nagyszámú

átmenet reprodukálásához, míg a kettő információtartalma nagyjából azonos. Az átváltás oda-vissza is működik, az energiaszintek különbségeként visszakaphatjuk a mért átmeneteket. Csoportunk a Furtenbacher Tibor által C++ nyelven írt MARVEL (*Measured Active Rotational-Vibrational Energy Levels*) [5, 6, 7, 8] algoritmust és programot használja a mért átmenetek kísérleti rezgési-forgási energiaszintekké történő invertálásához. A kapott adatbázis aktív, hiszen a MARVEL eljárásba bármikor beépíthetők az újonnan megmért átmenetek. Ilyenkor új energiaszintek jelenhetnek meg, vagy a régi energiaszintekhez kapcsolódik több új átmenet, így azok jobban meghatározottá, pontosabbá válnak. Ez különösen igaz, amennyiben az új átmenetek új köröket eredményeznek a molekula spektroszkópai hálózatában [2]. Hangsúlyozandó, hogy a mért adatokból nyert MARVEL energiaszintek kísérleti pontosságúak. Segítségükkel és a kvantummechanikai kiválasztási szabályokat figyelembe véve még meg nem mért átmenetek hullámszáma becsülhető kísérleti pontossággal. Az adatok segíthetnek újonnan mért átmenetek asszignálásában is. A MARVEL módszer az energiaszinteket bizonytalansággal látja el, lehetőséget nyújtva az adatbázis önkonzisztenciájának vizsgálatára, valamint a mérések kalibrációjának ellenőrzésére.

Feladatom a $D_2^{16}O$, a $D_2^{17}O$ és a $D_2^{18}O$ molekulák összes mért rezgési-forgási átmenetének spektroszkópai hálózatba rendezése és elemzése volt. A kísérleti adatok, illetve a MARVEL energiaszintek validálásához nélkülözhetetlen kvantumkémiai számításokat a D^2FOPI elnevezésű programmal végeztem [9], amely a molekulák rezgő-forgó mozgását leíró időfüggetlen Schrödinger-egyenletet numerikusan, a variációs elv alapján oldja meg: a PES (*Potential Energy Surface*) és a magtömegek ismeretében számolja a rezgési-forgási energiaszinteket. A számításokhoz a CVRQD *ab initio* adiabatikus PES-t [10, 11] alkalmaztam.

2. Előzmények

2.1. A vízmolekula spektroszkópai jellemzése

A víz mind a földi élettérben, mind a csillágászatban kiemelt szerepet tölt be. A víz az univerzumban előforduló harmadik leggyakoribb molekula a H_2 és a CO után.

A vízmolekula elektronszerkezetére jellemző, hogy az alapállapot jól elkülönül a gerjesztett állapotoktól: az első elektrongerjesztett állapot eléréséhez több mint 50000 cm^{-1} energia szükséges. A nagyfelbontású molekulaszpektroszkópia a víz elektron-alapállapotához tartozó rezgési-forgási átmeneteinek megismerésére koncentrál [12, 13]. A mikrohullámú tartományban mérhetőek a tiszta forgási, az infravörös és a látható tartományban a rezgési-forgási átmenetek. A $H_2^{16}O$ molekula disszociációs energiája $41145.94 \pm 0.15\text{ cm}^{-1}$ [14,

15], a vízmolekula ezen izotopológiájára már történtek kísérleti mérések és kvantumkémiai számítások a rezgési-forgási állapotok meghatározására a disszociációs határig [16, 17].

A víz, mint nemlineáris háromatomos ($N = 3$) molekula $3N - 6$, azaz három rezgési szabadsági fokkal jellemezhető. Az általam vizsgált szimmetrikusan szubsztituált izotopológok rezgő mozgásai az alábbi módon jellemezhetőek: szimmetrikus (ν_1) és antiszimmetrikus nyújtás (ν_3), valamint a hajlítás (ν_2), melynek energiája körülbelül fele a nyújtásokénak.

A forgási spektroszkópia szempontjából a víz izotopológjai kis tehetetlenségi nyomatékkal rendelkező, aszimmetrikus pörgettyű típusba sorolható molekulák. A rezgések nagy amplitúdójúak a két könnyű hidrogén (vagy deutérium) atom miatt, a forgások esetén pedig nagy a centrifugális torzulás.

A vízre jellemző a rezgési és a forgási szabadsági fokok nagyfokú keveredése, ami rendkívül összetett és irreguláris spektrumot eredményez, a spektroszkópusok nem kis bosszúságára (és az elméleti szakemberek örömére). Ezzel magyarázható, hogy perturbációs nem, csak variációs módszerekkel reprodukálható megfelelő pontossággal a víz mérhető spektruma.

2.2. A kétszeresen deuterált víz izotopológok jelentősége

A $D_2^{16}O$ -nak a $H_2^{16}O$ -hoz viszonyított relatív gyakorisága 20 ppb a Föld légkörében. Annak ellenére, hogy a $D_2^{16}O$ csak nyomkomponensként fordul elő, fontos a légköri abszorpciója. Ennek egyik oka, hogy a $D_2^{16}O$ abszorpciós spektruma az izotópeltolódás miatt nagymértékben elkülönül mind a $H_2^{16}O$, mind a $HD^{16}O$ spektrumától. A $D_2^{16}O$ lehetővé teszi az atomerőművek, valamint a nukleáris fűtőanyagot előállító és dúsító üzemek környezetében az emisszó nyomonkövetését spektroszkópiai módszerekkel, különös hangsúllyal a valós idejű detektálásra és a ppb alatti kimutatási határra [18]. A légkörben megjelenő szupernehéz víz (T_2O) plutónium termelésre utal, így a szupernehézházvíz légköri detektálása nemcsak a környezetszennyezés, hanem az illegális nukleáris fegyvergyártás indikátora is. A $D_2^{16}O$ jelenleg nem szerepel a fő spektroszkópiai adatbázisokban (HITRAN, GEISA [19, 20]). Ez azért érdekes, mert annak ellenére, hogy a $H_2^{16}O$ -hoz képest milyen kis koncentrációban fordul elő a légkörben, az abszorpciós jellemzői így is a HITRAN adatbázis vízvonalakra megfogalmazott vágási paramétere felett vannak [19].

Mind a mérnöki, mind a tudományos társadalom érdeklődési körébe esik a folyékony és a gőz állapotú víz (beleértve a deuterált komponenseket) állapotegyenleteinek a meghatározása a hárszmasponttól egészen 800 K-ig és 100 MPa nyomásig. A nehézvíz egyike azon komponenseknek, amelyeket az IAPWS (*International Association for the Properties of Water and Steam* [21]) 1995-ben megfogalmazottak szerint figyelembe vesz a víz termodi-

namikai tulajdonságainak meghatározásához mind általános, mind tudományos felhasználás esetén. Az IAPWS vízgőz táblázatait széles körben használják, ugyanakkor ezekben a $D_2^{16}O$ magas hőmérsékletű partíciós függvényei sokkal kevésbé kutatottak, így jóval nagyobb bizonytalansággal meghatározottak, mint az IAPWS adatbázis egyéb paraméterei.

A $D_2^{16}O$ asztrofizikai kutatása több szempontból is érdekes lehet a tudomány számára. A Vénuszon a $(D/H)_{H_2O}$ arány kifejezetten magas, a földi 100-szorosa, ami arra utal, hogy a fiatal Vénusz bolygó a vizes közeg volt a jellemző [22, 23].

A D_2O fontos a naprendszer evolúciós modelljeinek a teszteléséhez. A primordiális nukleoszintézis ma elfogadott elmélete szerint a deutérium az Ősrobbanás utáni első néhány percben keletkezett. Mivel a deutérium a csillagok belsejében zajló magreakciók során folyamatosan fogy, ezért a gyakorisága azóta is csökken. Alacsony hőmérsékleten, 20 K alatt a H_2O , HDO és a D_2O kötési energiái közötti különbség hatása megnő, ami a deuterált molekulák jóval nagyobb gyakoriságához vezet [24]. A csillagközi térben gázfázisban az alacsony hőmérséklet miatt az ion-molekula reakciók jellemzők, mivel ezen reakcióknak nincs gátja. A rendelkezésre álló deutérium meghatározásához a deuterált molekulák gyakoriságának ismerete szükséges. A duplán [25] és triplán [26, 27] deuterált ammónia molekulákat is megfigyelték már a hideg sötét felhőkben, ugyanúgy mint a duplán deuterált formaldehidet [28], a D_2H^+ -t [29], a D_2CS -t [30], a $c-C_3D_2$ -t [31] és a D_2S -t is [32]. Idén a D_2O -t is megfigyelték már [33].

A D_2O izotopológok spektrumának részletes megismerése önmagában fontos feladat, de elősegítheti a HDO izotopológok spektroszkópiáját is [34]. Ennek egyik oka, hogy a HDO vonalai egyes helyeken átfednek a H_2O és a D_2O vonalaival. A tiszta HDO spektrum felvételére amúgy nincs is lehetőség, hiszen részlegesen D_2O -ra és H_2O -ra diszproporcionálódik. 50% a legjobb HDO arány, ami elérhető. Mivel minden HDO mintában jelentős mennyiségű H_2O és D_2O van, ezért a HDO spektroszkópai tanulmányozásához szükséges a D_2O és a H_2O izotopológok spektrumainak részletes ismerete.

A globális klímaváltozás megértéséhez szükséges a Föld komplex légkörének és az ott lejátszódó folyamatoknak a pontos ismerete. Ebben kiemelt szerep jut a földi vízkörzésnek. Érdekes a légkörben a víz izotopológok aránya ($HD^{16}O / H_2^{16}O$) [35, 36]. Ezt az arányt többféle folyamat is befolyásolja: a hideg vagy meleg óceánok vizének párolgása, az eső, a növények, a Föld felszíne. Az izotopológok arányának megváltozására jó példa az újrakondenzáció: amikor a párás meleg levegő az atmoszféra hidegebb részeibe jut, akkor a nehezebb izotopológoknak (pl. $HD^{16}O$) csökken az aránya, általánosságban annál jobban, minél hidegebb a levegő. A légköri víz izotopológok aránya a légköri páratartalom történetéről hordoz

információt és fontos segítséget nyújthat a vízciklus jobb megértésében. Például a HD^{18}O -t már mind a Föld légkörében, mind a csillagközi térben megfigyelték. A felsőbb légkörben a HD^{18}O mennyiségét az Odin műhold mérte [37].

A D_2O -t gyakran használják a laboratóriumi kísérletekben a H_2O helyettesítésére, mivel a D nagyobb tömege elősegíti a megkülönböztetést. Jó példa erre a D_2O dimer [38] tanulmányozása.

2.3. Spektroszkópiai adatbázisok

A spektroszkópiai adatbázisok létjogosultsága annak köszönhető, hogy már kis molekulák esetén is milliárdos nagyságrendű a lehetséges átmenetek száma, és a ténylegesen megmért átmenetek száma is eléri a több százazres nagyságrendet [39, 40, 41]. Ahhoz, hogy ez az információmennyiség gyakorlati szempontból is alkalmazható, megbízható és áttekinthető legyen, a rendelkezésre álló adatok rendszerezése és validálása szükséges. A cél egy önkonzisztens adatbázis létrehozása, vagyis a hibás (rosszul megmért, vagy félreasszignált) átmenetek kiszűrése, s végeredményben az adatbázisban csak egymással összhangban lévő adatok maradhatnak. Az adatbázisban tárolt információnak teljesnek és egységes formátumúnak kell lennie, megkönnyítve ezzel a kívánt paraméterekkel rendelkező adatok megtalálását és felhasználását.

A korábbiakban a spektroszkópiai adatok tárolására már számos adatbázist hoztak létre, melyek alapvetően kísérleti adatokat tartalmaznak, ugyanakkor helyenként keverték az elméletet a kísérlettel. Az adatokat nem látták el címkékkel, ezért nem követhető nyomon a változásuk. A következőkben röviden a korábbi spektroszkópiai adatbázisokat tekintem át.

A NIST (*National Institute of Standards and Technology*) által menedzselt *Quantitative Infrared Database* [42] illékony szerves vegyületek abszorpciós spektrumainak adatait tartalmazza. A spektrumok a NIST-ben készített és ellenőrzött elsődleges gáz sztenderdekkel végzett mérések alapján készültek. Az abszorpciós koeficiensek feltételezett bizonytalanságát is tartalmazza az adatbázis.

A Föld és más bolygók atmoszférájában zajló sugárzási folyamatok pontos modellezéséhez nélkülözhetetlen bizonyos spektroszkópiai paraméterek összegyűjtése. Ezt tűzte ki célul a GEISA (*Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques*) [20, 43] adatbázis. A modellezés pontossága nagy mértékben függ attól, hogy az optikailag aktív légköri gázok spektroszkópiai paraméterei milyen pontosan ismertek. Az adatbázis átmeneteket, illetve infravörös, látható és UV abszorpciós keresztmetszeteket, valamint a légköri aeroszolok mikrofizikai és optikai adatait tartalmazza.

A HITRAN (*High-Resolution Transmission Molecular Absorption Database*) adatbázis [44, 45, 46, 19] azokat a spektroszkópiai paramétereket gyűjti, amelyek a légköri abszorpciók vagy emissziós spektrumok modellezésében segíthetnek. Vegyesen tartalmaz mért és számított átmeneteket. A légkörmodellezés kanonikus adatbázisa, ennek megfelelően az egyes sorszámú molekula benne a víz. Az adatbázis két adott energiaszint közötti átmenetre mindig csak egy adatot tartalmaz, a HITRAN szerkesztői választják ki a legjobbnak vélt adatot.

A CDMS (*Cologne Database for Molecular Spectroscopy*) [47] adatbázis elsősorban a csillagászati megfigyelések megkönnyítését szolgálja. Ha egy részecske egy átmenetét méri a csillagközi térben, vagy valamely bolygó légkörében, akkor az asszignációhoz pontos laboratóriumi mérések szükségesek. Olyan molekuláknak a rádióhullámtól a távoli infravörös sugárzásig terjedő spektrumának paramétereit tartalmazza a CDMS adatbázis, amelyek előfordulnak a csillagközi térben vagy a bolygók légkörében.

Az IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) spektroszkópiai munkacsoportja, melynek egyik témavezetője, Dr. Császár Attila is tagja, egy új, a víz izotopológok adatait tartalmazó adatbázis létrehozását tűzte ki célul 2004-ben. A kész adatbázissal szemben számos követelményt állított fel a munkacsoport [39]:

- tartalmazza mind a kísérleti, mind az *ab initio* számítások során nyert átmeneteket, és a belőlük származtatott energiaszinteket a bizonytalanságukkal együtt;
- a mért átmenetek validálása, mind kísérleti úton, mind elméleti, többnyire kvantumkémiaili számításokkal;
- az átmenetek legyenek egyedileg azonosíthatóak a forrásuk szerint;
- az adatbázis legyen önkonzisztens;
- csak referált forrásban publikált kísérleti átmenetek szerepelhetnek az adatbázisban, ugyanakkor minden addig már publikált és asszignált átmenetet tartalmaznia kell;
- az átmenetek bizonytalansága vagy a cikkben közölt bizonytalanság, vagy egy becsült kezdeti bizonytalanság;
- ha egy átmenet törlésre kerül, dokumentálni kell annak okát;
- egyedi, lehetőség szerint fizikailag is értelmezhető címkékkel kell ellátni az átmeneteket.

2.4. Spektroszkópiai hálózatok

A nagyfelbontású molekulaszínképek mélyebb megértéséhez hasznos a spektroszkópiai hálózatok ismerete. A hálózatok tulajdonságainak vizsgálatához nélkülözhetetlen néhány gráfelméleti alapfogalom megismerése.

2.4.1. Gráfelméleti alapfogalmak

Egy gráf csúcsokból és a közöttük futó élekből áll. Matematikailag a gráf a $G = (V, E)$ pár, ahol V a csúcsok, E pedig az élek halmaza. Az él két csúcs között fut, igaz rá, hogy $e = (u, v) \in E$, ahol $u, v \in V$. A csúcsok száma $|V|$, míg az élek száma $|E|$.

Írányítatlan gráfokra teljesül, hogy $G = (v, e)$, amelyre ha $(u, v) \in E$, akkor $(v, u) \in E$ is teljesül. Más szóval az irányított gráfoknál E elemei rendezett párok, míg az irányítatlan gráf rendezetlen párokat tartalmaz. Az irányítás nélküli gráf csúcsainak fokszáma alatt a csúcshoz kapcsolódó élek számát értjük, míg irányított gráf esetén beszélhetünk a bemenő és a kimenő élek számáról.

A gráf két csúcspontja akkor szomszédos, ha éllel vannak összekötve. A séta élek olyan sorozata, amelyben bármely él végpontja az őt követő él kezdőpontjához illeszkedik. A $\langle v_0, v_1, \dots, v_n \rangle$ sorozat n hosszúságú út, ha $\forall i \in [1..k] : (v_{i-1}, v_i) \in E$, a sétához képest azzal a megszorítással élek, hogy minden él csak egyszer szerepelhet. Kör az olyan út a gráfban, amelynek ugyanaz a kezdeti és a végpontja, $v_0 = v_n$.

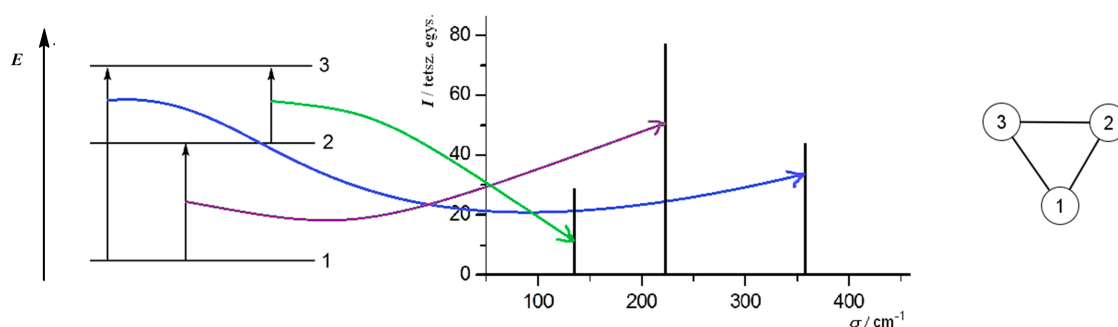
Ha egy gráfban bármely két csúcs között van út, akkor a gráf összefüggő. A R gráf egy G gráfnak részgráfja, ha megkapható G -ből csúcsok és élek törlésével. Egy gráf komponenseinek a maximális méretű összefüggő részgráfjait nevezzük.

Az egyszerű, irányítatlan gráfok élsűrűsége $D = 2|E|/|V|(|V| - 1)$, amelyben $|V|$ a csúcsok száma, $|E|$ az élek száma, és $|V|(|V| - 1)/2$ az élek maximális száma.

2.4.2. A nagyfelbontású molekulaszínképek gráfrepresentációja

Az egyes molekulák energiaszintjei között a kvantummechanikai kiválasztási szabályoknak megfelelően csak bizonyos átmenetek engedélyezettek. A spektroszkópiai hálózatok véges, súlyozott gráfok, ahol a csúcsok az energiaszintek, az élek az átmenetek, míg a súlyok az adott mérési technikához kapcsolódó intenzitások. Az 1. ábra szemlélteti a mért spektrum, az energiaszintek és a gráfrepresentáció kapcsolatát.

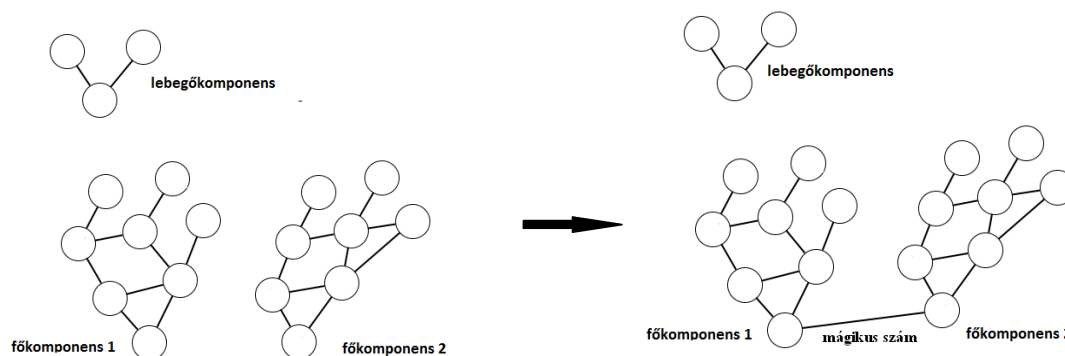
A teljes, minden lehetséges átmenetet tartalmazó számított átmenetek hálózata determinisztikus. Maga a mért spektrum sztochasztikusnak tekinthető, a lehetséges átmenetek töredékét tartalmazza. Az elméleti spektrum egy, az intenzitásokra vonatkozó vágási paraméter bevezetésével tehető sztochasztikussá. A vágási paraméter az az intenzitás érték, aminél kisebb intenzitású számított átmeneteket már nem veszünk be a gráfba.



1. ábra. A mért spektrum megfeleltetése energiaszintek különbségeként és az átmenetek gráfrepresentációja

A spektroszkópai hálózat [1, 2, 7] az adott molekulára jellemző, az átmeneteken keresztül egymással összekapcsolódó rezgési-forgási energiaszinteket tartalmazza, amelyek forrása a mért vagy számított átmenetek halmaza. A jelen dolgozatban vizsgált $D_2^{16}O$, $D_2^{17}O$ és $D_2^{18}O$ molekulák spektroszkópai hálózata egyaránt orto és para komponensre (fő komponensek, PC) tagolódik. Orto és para energiaszintek közötti átmenetet még sohasem sikerült megmérni [48]. Para hálózat esetén $\nu_3 + K_a + K_c$ értéke páros, míg orto hálózat esetén $\nu_3 + K_a + K_c$ értéke páratlan. A J forgási kvantumszám értéke egzakt, míg K_a és K_c a forgási impulzusmomentumhoz kapcsolódik a test-centrált z -tengely esetén a nyújtott és a lapított szimmetrikus pörgettyű határesetére.

A spektroszkópai hálózatok minden egyes komponense esetén a legalacsonyabb energiájú állapot (a gyökér) energiája és bizonytalansága definíció szerint nulla. Vagyis a MARVEL eljárás segítségével nyert hálózatok energiaszintjei az egymáshoz viszonyított relatív helyzetüket tekintve mindig korrekt értéket adnak. Ugyanakkor ahhoz, hogy az energiaszintek konkrét (abszolút) értékei is helyesek legyenek, egy ún. mágikus számot kell definiálni, melynek értéke megadja, hogy a rezgési-forgási hálózat nem legalacsonyabb energiaszintű gyökerét tartalmazó komponens gyökerének mekkora a relatív energiája. Ezt a problémát szemlélteti a 2. ábra. A mágikus szám meghatározása empirikus vagy elméleti alapokon történhet.



2. ábra. A főkomponensek relatív helyzetének rögzítése

Az adatbázisban sokszor fordulnak elő olyan mért átmenetek, amelyek nem csatlakoznak a hálózat egyik főkomponenséhez sem. Az ilyen, ún. lebegő komponensek (FC, *floating component*) energiaszintjeinek csak a lebegő komponensen belül elfoglalt relatív helyzete határozható meg, az abszolút értékük nem.

2.4.3. A spektroszkópiai hálózatok fokszámeloszlása

A nagy hálózatokat eleinte véletlen gráfnak tekintették és az Erdős-Rényi modell szerint vizsgálták [49]. A Erdős-Rényi modell két, a véletlen gráfok előállítására szolgáló, egymáshoz hasonló módszer neve. Az egyik esetben a vizsgált véletlen gráfot egyenlő valószínűséggel választjuk ki az összes adott élszámú gráf közül. A másik esetben a vizsgált n csúcsú véletlen gráf minden éle egymástól függetlenül egy adott valószínűséggel van ábrázolva. Legyen $P(k)$ annak a valószínűsége, hogy egy csúcsnak k fokszáma van. A véletlen hálózatokra egy jól definiált várható érték jellemző. A legtöbb csúcsnak átlagos számú kapcsolata van, míg egyre kevesebbnek és kevesebbnek van ennél több/kevesebb kapcsolata.

Később felismerték, hogy a legtöbb gyakorlati szempontból fontos hálózat nem írható le véletlen gráfként [4, 50], hanem ún. skálafüggetlen $P(k)$ eloszlással jellemezhetőek. A skálafüggetlen hálózatok hatványfüggvény eloszlást mutatnak, vagyis annak a valószínűsége, hogy egy véletlenszerűen kiválasztott csúcs k kapcsolattal rendelkezik, $P(k) \propto k^{-\gamma}$, ahol γ a skálázási faktor. A skálafüggetlen hálózatok növekedésére a preferenciális kapcsolódás jellemző. Vagyis annak a valószínűsége, hogy egy új csúcs a vizsgált ponthoz kapcsolódik, arányos a csúcs aktuális éleinek a számával. A skálafüggetlen hálózatokra jellemző az ún. kisvilág tulajdonság is, vagyis rövid az átlagos úthossz, mely két tetszőlegesen kiválasztott csúcsot összeköt, kicsi a hálózat átmérője. Az ilyen rendszerek kevés nagyszámú kapcsolattal rendelkező csúccsal, ún. csomóponttal (*hub*) rendelkeznek. A szerkezetük robusztus,

a csúcsok véletlenszerű eltávolításával csak a csúcsok 70-90%-nak elvétele után esnek szét alhálózatokra (komponensekre).

A különböző gráf bejárési algoritmusok segítségével feltérképezhető a gráf struktúrája, a csúcsok foksámeloszlása. A spektroszkópiai hálózatok gráfelméleti vizsgálata azt mutatta, hogy a mért és a számított átmenetek hálózata egyaránt hatványfüggvény viselkedést mutat [2, 51].

A spektroszkópiai hálózatoknál a csúcsok és az élek száma nagyban függ attól, hogy az egyfoton abszorpciós vagy emissziós intenzitásra milyen vágási paramétert alkalmaznak. A vizsgálatok azt mutatták [7], hogy ha csökkentjük az intenzitáshatárt, ami felett bevesszük a csúcsokat a hálózatba, akkor az élek száma drasztikusan nő, míg a csúcsok száma csak kis mértékben változik. Azaz a legtöbb csúcshoz csatlakozik néhány intenzív átmenet, ugyanakkor természetesen az átmenetek döntő része kis intenzitással jellemezhető. Ez a tapasztalat azt sugallja, hogy standard mérésekkel majdnem az összes energiaszint azonosítható.

A skálafüggetlen jellegű viselkedés következménye, hogy a spektroszkópiai hálózatoknak kevés, nagy foksámú csúcsa, hubja van. A spektroszkópiai adatbázisok megbízhatóságának, információtartalmának hatékony növelése céljából logikus követelmény, hogy minél több csomópontot minél precízebben meghatározva ismerjünk. Erre egy perspektivikus lehetőség, ha az *ab initio* hálózaton belül gráfelméleti módszerekkel meghatározzuk a csomópontokat, majd a spektroszkópusoknak ezen átmenetek meghatározására teszünk mérési javaslatokat.

3. Kísérleti adatok feldolgozása a MARVEL eljárással

A rendelkezésre álló nagy mennyiségű kísérleti adat validálásához, rendszerezéséhez és összehasonlításához a kémia több területén is szükségessé vált a mért és számított paraméterek adatbázisokba rendezése. A nagyfelbontású molekulaszpektroszkópia esetén erre a legjobb lehetőséget a MARVEL eljárás [5, 6, 7, 8] biztosítja.

A MARVEL eljárás három részre osztható: 1) az ún. pre-MARVEL eljárás, ez az adatok gyűjtését, szűrését, rendszerezését jelenti, 2) maga a MARVEL eljárás, 3) a post-MARVEL eljárás, ami az eredmények hitelesítését segíti.

3.1. A pre-MARVEL eljárás

3.1.1. Az input fájl felépítése

A $D_2^{16}O$, $D_2^{17}O$ és $D_2^{18}O$ molekulákra vonatkozó adatbázis felépítéséhez felhasználtam minden olyan publikált forrást, amely a kiválasztott víz izotopológáról kísérletileg mért átmeneteket tartalmaz. A kortárs publikációkat az esetek többségében függelékekkel együtt közlik, melyek az interneten általában .txt formátumban megtalálhatóak. A korábbi publikációk esetén jó esetben karakterfelismerő programokkal tehető olvashatóvá az átmenetek listája. Ugyanakkor ebben az esetben is fellépnek adatkezelési hibák. Gyakori jelenség, hogy a karakterfelismerő szofver az 5-öt S-nek, a 6-ot 8-nak, a 8-at 6-osnak, vagy a 0-t O-nak azonosítja, ezek a hibák kiszűrendők és javítandók. Végző lehetőség az adatok kézi begépelése, amely szintén az elírás lehetőségét hordozza magában.

Az eredeti forrásokban az átmenetek (σ_i) cm^{-1} vagy MHz egységben vannak megadva. A MARVEL eljárás során a MHz-ben megadott adatokat $1/29975.2458$ faktorral számítottam át cm^{-1} mértékegységre.

Az adatbázisban rögzített átmenetekre vonatkozó bizonytalanság vagy a spektroszkópusok által meghatározott kísérleti bizonytalanság, δ_i vagy a spektroszkópiai mérés egy általunk becsült, kezdeti bizonytalansága. A tisztán forgási átmenetek általában sokkal kisebb relatív és abszolút bizonytalansággal mérhetők meg, így a tisztán forgási átmeneteknek kiemelkedő szerepe van a megbízható energiaszint lista létrehozásában.

Az adatbázis kezelése során felmerült, hogy az egyes átmenetek „sorsa” nyomon követhető legyen. Erre a legegyszerűbb megoldást egy olyan input formátum definiálása jelenti, amely egyedi címkével, azonosítóval lát el minden átmenetet. A címke utal az átmenet forrására (kiadás éve és szerzők azonosítója), valamint az átmenetnek az eredeti forrásban elfoglalt sorszáma. Az általam alkalmazott címke felépítése: a cikk megjelenési évének utolsó két karaktere, valamint egy szerző esetén, ha 8 karakternél rövidebb a neve, akkor a teljes neve, ha hosszabb, akkor az első nyolc karaktere, míg több szerző esetén a szerzők nevének első két karaktere, de legfeljebb 4 név.

Fontos, hogy az adatbázisban egy adott átmenetben részt vevő alsó és felső energiaszint egyaránt egyedi címkét kapjon. Az energiaszintek címkézésére egy kézenfekvő lehetőség a rezgési-forgási spektroszkópiában alkalmazott egzakt és közelítő kvantumszámok használata. A rezgési állapotok esetén a standard normál koordináták használata tűnik előnyösnek, ahol a $D_2^{16}O$ a $D_2^{17}O$ és a $D_2^{18}O$ esetén v_1 a szimmetrikus nyújtáshoz tartozó rezgési kvantumszám, v_2 a hajlításhoz, míg v_3 az antiszimmetrikus nyújtáshoz tartozó kvantumszám. A forgási állapotok jellemzésére az aszimmetrikus pörgettyűnek megfelelő kvantumszámok adnak le-

hetőséget (J , K_a és K_c). A vízmolekula esetén egy rezgési-forgási energiaszintet ez a hat címke egyértelműen jellemez az elektron alapállapot esetén.

Összefoglalva elmondható, hogy a MARVEL eljárás során egy átmenetet 15 jellemző azonosít, mint azt az 1. táblázat adatai mutatják.

1. táblázat: A MARVEL input szerkezete ^a

$\sigma_i / \text{cm}^{-1}$	$\delta_i / \text{cm}^{-1}$	v'_1	v'_2	v'_3	J'	K'_a	K'_c	v''_1	v''_2	v''_3	J''	K''_a	K''_c	Referencia
0.29682	5000	0	0	0	5	3	3	0	0	0	4	4	0	85Johns.01
0.87667	5000	0	0	0	10	7	4	0	0	0	9	8	1	85Johns.02
0.88017	5000	0	0	0	10	7	3	0	0	0	9	8	2	85Johns.03

^a σ_i : az átmenet energiája cm^{-1} egységben; δ_i : az átmenet bizonytalansága 10^{-6} cm^{-1} egységben; v_1, v_2, v_3 : a három rezgési kvantumszám; Referencia: az adott átmenet egyedi azonosítója.

3.1.2. A pre-MARVEL eljárás, az adatbázis ellenőrzése

A MARVEL eljárás végrehajtása előtt el kell végezni a hibás átmenetek kiszűrését. Az átmenetek forrásaként szolgáló cikkek is tartalmazhatnak rosszul mért vagy rosszul asszignált átmeneteket. A legvalószínűbb azonban, hogy az adatkezelés során felmerült pontatlanságok vezettek hibás adatokhoz, melyeket ellenőrizni, s ha lehet, javítani szükséges.

Az input fájl ellenőrzése az alábbi kritériumok alapján történt munkám során:

- minden átmenetnek rendelkeznie kell egy kezdeti, nem nulla bizonytalansággal;
- az energiaszintek asszignációjának ellenőrzése, az alábbi egyenlőségnek kell teljesülnie:
 $K_a + K_c = J$ vagy $J + 1$;
- az olyan átmenetek kiszűrése, melyek minden jellemzője azonos: azonos hullámszám, asszignáció és bizonytalanság. Ha azonos forrásból származnak, akkor egyértelmű duplikációk, ezeket törölni kell. Egy más probléma, ha olyan átmenet szerepel az adatbázisban kétszer, amelynek eltérő a referenciája. Ennek többféle oka lehet, a szerző saját korábbi cikkében közölt átmenetet mérte és/vagy közölte újra, vagy hivatkozik más által korábban megmért átmenetekre. Duplikáció esetén csak a korábban közölt cikk esetén vettem figyelembe az átmenetet a MARVEL eljárás során;
- ha két átmenetnek ugyanaz az asszignációja, akkor ellenőriztem, hogy egy adott vágási paraméternél jobban eltérnek-e egymástól a hullámszámok. Két átmenetet akkor tekintettem eltérőnek, ha a két átmenet frekvenciájának nagyobb a különbsége, mint 0.04 cm^{-1} ;
- nem szerepelhet a kvantummechanikai kiválasztási szabályok szerint tiltott átmenet, például amelyik az orto és a para ág között vált.

Ha az adatbázis mindegyik említett szűrőn átmegy, akkor tekinthető az input fájl alkalmasnak a MARVEL-lel történő inverzió megkezdésére.

3.2. A MARVEL inverzió

A MARVEL analízis következő lépéseként ellenőriztem, hogy a vizsgált cikk adatai önkonzisztensek-e. Ehhez lefuttattam a MARVEL eljárást, majd szükség esetén kivágtam a hibás átmeneteket, vagy megnőveltem a kísérleti átmenetekhez az inputban megadott bizonytalanságokat.

A kísérletileg mért átmenetek és az energiaszintek között az alábbi egyértelmű összefüggés áll fenn:

$$\sigma_i = E_{\text{felső},i} - E_{\text{alsó},i} \quad (1)$$

ahol $i = 1, \dots, N_t$ és N_t a mért átmenetek száma és $E_i = 1, \dots, N_t - 1$ jelöli a MARVEL energiaszinteket. A mért átmenetek és a kísérleti energiaszintek közötti kapcsolatot egy túlhatározott lineáris egyenletrendszer teremti meg:

$$\mathbf{aX} = \mathbf{Y}, \quad (2)$$

ahol a_{ij} : -1 , ha az i -edik átmenethez tartozó alsó energiaszint E_j ; 0 , ha az E_j energiaszint nem vesz részt az átmenetben; illetve $+1$, ha az i -edik átmenethez tartozó felső energiaszint E_j . $\mathbf{X}$ tartalmazza a keresendő energiaszinteket, $\mathbf{Y}$ a mért frekvenciákat.

Ha bevezetjük $w_{ij} = \delta_{ij}^{-2}$ súlyozást, ahol δ_{ij} az i -edik átmenet bizonytalansága, akkor az alábbi egyszerű lineáris egyenletrendszerhez vezet az inverziós probléma:

$$\begin{aligned} \mathbf{aX} &= \mathbf{Y} \\ \mathbf{a}^T \mathbf{w} \mathbf{aX} &= \mathbf{a}^T \mathbf{w} \mathbf{Y} \\ \mathbf{AX} &= \mathbf{B} \end{aligned} \quad (3)$$

és fennáll, hogy az $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{N_{t-1} \times N_{t-1}}$.

3.3. A MARVEL output

A MARVEL program futtatása után két output fájlban kapom meg az eredményeket. Az Energies.txt fájl tartalmazza az energiaszintek listáját, míg a Report.txt fájl tartalmazza energiaszintenként az adott energiaszintre érkező, vagy onnan kiinduló átmenetek listáját. A Report.txt fájl ad lehetőséget az átmenetek minősítésére, hisz ez tartalmazza a Δ_i értékeket,

a MARVEL energiaszintek alapján generált és a mért átmenetek különbségeit. Ha a mért átmenet kísérleti bizonytalansága és Δ_i értéke egymással összemérhető, akkor az eljárás adott fázisában az átmenetet helyesnek fogadjuk el. Ha a δ_i bizonytalanság kisebb, mint a Δ_i értéke, akkor a kísérleti bizonytalanságot növelni kell, illetve nagy eltérés esetén asszignációs hiba feltételezhető, ezért az átmenetet törölni kell az adatbázisból. A mérésekre jellemző, hogy kis átmeneti frekvenciáknál pontosabban, kisebb kísérleti bizonytalansággal mérhetőek meg az átmenetek. A kísérleti bizonytalanságok növelésénél az alábbi elvek szerint jártam el:

- ha $\sigma_i < 500 \text{ cm}^{-1}$, akkor maximálisan $\delta_i = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ -ig növeltem az átmenet bizonytalanságát, ha így sem volt megfelelőnek tekinthető, akkor töröltem az átmenetet;
- ha $\sigma_i > 500 \text{ cm}^{-1}$, akkor maximálisan $\delta_i = 4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ -ig növeltem az átmenet bizonytalanságát, ha így sem volt megfelelőnek tekinthető, akkor töröltem az átmenetet.

A MARVEL eljárás segítségével önkonzisztens adatbázis hozható létre, melyben az egyedi címkék segítségével az átmenetek sorsa egyenként nyomonkövethető.

4. A D²FOPI program

4.1. Bevezetés

A MARVEL eljárás akkor a legmegbízhatóbb, amikor a vizsgált energiaszint egy alhálózat középpontjában helyezkedik el és több kör felépítésében is részt vesz. Ugyanakkor mindig vannak ún. ágak, olyan energiaszintek, amelyek csupán egyetlen átmeneten keresztül kötődnek a hálózathoz. A spektroszkópai hálózat felépítésében elképzelhető ilyen ágak egymáshoz kapcsolódó sorozata is. Az ilyen energiaszintek bizonytalanságát a MARVEL eljárás nem tudja megbízhatóan megadni. Ekkor kapnak fontos szerepet az *ab initio* számítások, hiszen a MARVEL és az *ab initio* energiaszintek összehasonlításával kiszűrhetők a hibás átmenetek.

A molekulák mozgásának a nagyfelbontású színeképek értelmezéséhez szükséges pontos leírása csak magas szintű elektronszerkezet-számítások, és az erre épülő precíz magmozgás-számítások segítségével lehetséges. A kvantumkémiai számítások döntő többsége a Born–Oppenheimer [52] közelítés keretein belül történik, melynek lényege az elektronok és a magok mozgásának szétválasztása. A potenciális energiafelület (PES) a Born–Oppenheimer közelítés keretein belül kerül definiálásra. A magmozgás számítás csak azután végezhető el, miután az elektronok mozgására vonatkozó Schrödinger-egyenlet megoldása már ismert, és

rendelkezésre áll a nagyszámú elektronszerkezet számítással meghatározott, többnyire illesztett PES.

A megoldandó időfüggetlen Schrödinger-egyenlet

$$\hat{H}_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{tot}}\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (4)$$

ahol $\mathbf{r}$ az elektronok koordinátáit, míg $\mathbf{R}$ a magok koordinátáit jelöli.

A spektroszkópiai célú kvantumkémiai számítások első feladata az elektronokra vonatkozó Schrödinger-egyenlet megoldása, a PES (E_e) meghatározása:

$$(\hat{T}_e + V)\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (5)$$

A második lépés a magok mozgására vonatkozó

$$[\hat{T}_n + E_e(\mathbf{R})]\Psi_n(\mathbf{R}) = E_{\text{tot}}\Psi_n(\mathbf{R}) \quad (6)$$

Schrödinger-egyenlet megoldása.

Az adiabatikus közelítés a Born–Oppenheimer közelítés diagonális korrekcióit jelenti, amely megőrzi a PES használatának lehetőségét. Ugyanakkor míg a BO PES független a magok tömegétől, addig az adiabatikus korrekció (DBOC) tömegfüggő potenciális energiafelülethez vezet:

$$\hat{V}_{\text{ad}}(\mathbf{R}) = V(\mathbf{R}) + E_{\text{DBOC}}(\mathbf{R}) \quad (7)$$

$$E_{\text{DBOC}}(\mathbf{R}) = -\langle \Psi_e | \hat{T}_n | \Psi_e \rangle = -\langle \Psi_e | \sum_j \frac{\nabla_j^2}{2M_j} | \Psi_e \rangle, \quad (8)$$

ahol M_j a j -edik atommag tömege, és Ψ_e egy adott magkonfigurációhoz tartozó elektronikus hullámfüggvény.

A magmozgásra vonatkozó Hamilton-operátor

$$\hat{H} = \hat{K}_{\text{vib}} + \hat{K}_{\text{vibrot}} + \hat{V}_{\text{ad}} \quad (9)$$

alakú, ahol K_{vib} a kinetikus energia operátor rezgési tagja, K_{vibrot} a kinetikus energia operátor rezgési-forgási és forgási tagja, míg $\hat{V}_{\text{ad}}$ az adiabatikus potenciális energiafelület. A PES ismerete esetén a variációs probléma megoldásához optimálisan kell megválasztani a következőket:

- a koordinátarendszert, mely meghatározza $\hat{T}_n$ alakját;
- a bázisfüggvény készletet, melynek segítségével a Hamilton-mátrix felírható;
- a magtömegeket, a nemadiabatikus hatások figyelembe vételét segítő.

Csoportunkban a rezgési-forgási színek számítására három eltérő módszer, három eltérő program áll rendelkezésre.

Az egyik lehetőség a DEWE [53, 54, 55] program használata, mely az Eckart–Watson Hamilton-operátor diszkrét változójú reprezentációját (DVR) használja és alkalmas tetszőleges PES egzakt kezelésére. Előnye, hogy normálkoordinátákban a kinetikus energia operátora minden (nemlineáris) rendszerre azonos alakú, így a módszer alkalmazásához nem kell új programot írni különböző konstitúciójú vagy méretű rendszerekre. A program csak félmerev molekulák kezelésére alkalmas.

Egy másik lehetőség a GENIUSH [56, 57] programcsomag használata, mely általánosan használható bármely félmerev, flexibilis, vagy szerkezet nélküli molekulára, görbevonalú, szabadon megválasztható belső koordinátákat használ, kiválasztható a koordinátarendszer legmegfelelőbb beágyazása és lehetőséget ad redukált dimenziójú számításokra. A módszer rendkívüli előnyeit az általam végzett háromatomos rendszerekre vonatkozó variációs számítások esetén nem lehet kellően kihasználni.

A rezgési-forgási energiaszintek számítását a harmadik algoritmus és kód, a D²FOPi [58, 59, 60] segítségével végeztem. A D²FOPi egy mozaikszó, mely arra utal, hogy a Hamilton-operátor ortogonális koordinátarendszerben (O) került felírásra, a mátrixreprezentáció a két nyújtási koordináta szerint diszkrét változójú reprezentáció (D²) [61, 62, 63, 64], míg a hajlítási koordináta szerint véges bázis reprezentáció (F) [65], a használt rezgési-forgási bázis direkt-szorzat bázis (P), míg a kapott ritka Hamilton-mátrix különleges struktúrájú, ezért a vizsgált sajátértékei hatékonyan meghatározhatóak iteratív diagonalizáló (I) [66] eljárással.

4.2. A CVRQD *ab initio* PES

A magmozgás számítások során alkalmazott potenciális energiafelületeket alapvetően két módszerrel lehet előállítani. A *ab initio* potenciális energiafelületet elektronszerkezet számítással, majd egy megfelelően kiválasztott függvény illesztésével lehet meghatározni. A spektroszkópiailag meghatározott PES-ek esetén az eredeti (vagy egy kiegészített) PES paramétereit úgy illesztik, hogy a PES minél jobban leírja a mérési eredményeket (a rezgési-forgási átmeneteket).

A CVRQD potenciál egy nagy pontosságú *ab initio* potenciális energiafelület a víz elektron alapállapotára, amelyet Császár és munkatársai [67] határoztak meg. A CVRQD potenciális energiafelületet úgy határozták meg, hogy elektronszerkezet számításokat végeztek a CBS FCI (teljes bázisú (*complete basis set*) teljes konfigurációs kölcsönhatás (*full configuration interaction*)) határ közelében, majd figyelembe vettek számos egyéb effektust: a törzselektronok hatását, a relativisztikus és a kvantum elektrodinamikai energia korrekciókat,

valamint az adiabatikus Born–Oppenheimer korrekciót (DBOC).

4.3. A rezgési koordinátarendszer megválasztása

A kinetikus energia operátor Descartes-koordinátarendszerbeli alakja

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right). \quad (10)$$

Ha molekulánkat egy tércentrált Descartes-koordinátarendszerben írjuk le, akkor $3N$ változó jellemez N magot. A variációs magmozgásszámításokhoz ez nem megfelelő koordinátarendszer választás, hiszen a haladó mozgás folytonossá tenné a kapott spektrumot.

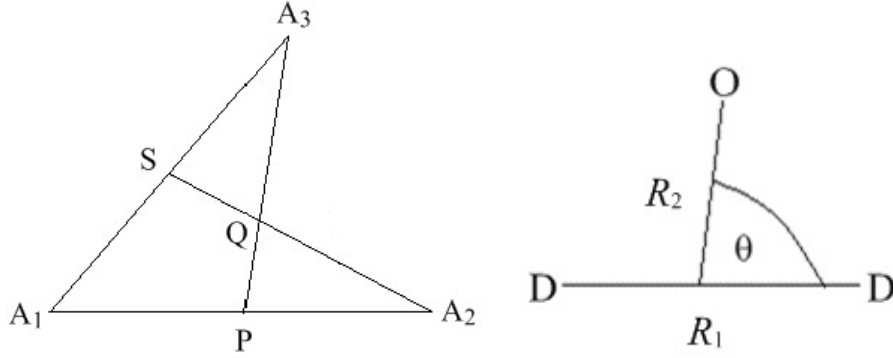
A haladó mozgás leválasztását koordinátarendszer transzformációval oldjuk meg, a molekulacentrált koordinátarendszer már $3N - 3$ változóval, belső koordinátával jellemezhető.

A molekulák forgó mozgásának leírásához a molekulához rögzített koordinátarendszerre van szükség. Erre egyik lehetőség, hogy a koordinátarendszer egyik tengelyét a molekula egy szimmetriatengelyére vagy egy kötésére helyezzük. Egy további, általánosan előnyös lehetőséget Eckart vizsgált meg részletesen [68], ezért Eckart–beágyazásnak (*Eckart embedding*) nevezzük. Amennyiben megvalósítottuk a különböző molekuláris mozgások maximális mértékű szétválasztását, úgy lineáris molekulák esetén $3N - 5$, míg egyéb esetben $3N - 6$ koordinátával jellemezhetőek a molekulák rezgései.

A háromatomos molekulákra Sutcliffe és Tennyson [69] definiált egy általánosított belső koordinátarendszert. Jelölje A_1 , A_2 és A_3 az egyes atomokat. A koordináták egy lehetséges definíciója az 3. ábra segítségével:

$$\begin{aligned} R_1 &= A_2 - S \\ R_2 &= A_3 - P \\ \Theta &= A_2 Q A_3 \end{aligned} \quad (11)$$

A molekula mozgását leíró belső koordinátarendszert célszerű ortogonálisnak választani, ugyanis ilyenkor a kinetikus energiát leíró operátor ortogonális lesz. Egy alkalmas koordinátarendszer a 3. ábrán a D_2O molekula esetén megadott ortogonális Jacobi-féle koordinátarendszer [70]. Magmozgásszámításaim során ezt a koordinátarendszert alkalmaztam.



3. ábra. Általánosított belső koordináta-rendszer háromatomos molekulákra és a D_2O molekula Jacobi-koordinátái

4.4. A Hamilton-operátor

Általánosan két lehetőség nyílik a Descartes-koordinátákban felírt klasszikus mechanikai kinetikus energia függvény belső koordinátákban felírt kinetikus energia operátorra történő alakítására:

1. A Descartes-koordinátákban felírt klasszikus mechanikai Hamilton-függvényt a posztulátumok segítségével Hamilton-operátorra alakítjuk, majd a láncszabály segítségével az operátort a választott koordináta-rendszerbe transzformáljuk.
2. A Descartes-koordinátákban felírt klasszikus mechanikai Hamilton-függvény koordinátáit a láncszabály segítségével a választott koordináta-rendszerbe transzformáljuk, majd a posztulátumok és az ún. Podolsky-trükk [71] segítségével alakítjuk kvantummechanikai operátorra.

Ortogonalis koordináta-rendszert azért célszerű választani $\hat{T}_n$ felírására, mert ebben az esetben a kinetikus energia operátora nem tartalmaz vegyes derivált tagokat. A rezgési-forgási Hamilton-operátor Jacobi-koordinátákban R_1 beágyazás esetén a következő alakú:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{1}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} - \left(\frac{1}{2\mu_1 R_1^2} \frac{1}{2\mu_2 R_2^2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + \cot(\Theta) \frac{\partial}{\partial \Theta} - \frac{\hat{j}_z^2}{\sin^2 \Theta} \right) + \\ & + \frac{1}{2\mu_1 R_1^2} \times \left(\hat{j}^2 - \hat{j}_z \hat{j}_z - \hat{j}_+ \hat{j}_- - \hat{j}_- \hat{j}_+ \right) + \hat{V}(R_1, R_2, \Theta) \end{aligned} \quad (12)$$

ahol R_1, R_2, Θ a három Jacobi-koordináta, $\hat{J}$ a teljes impulzusmomentum operátora, $\hat{j}_\pm, \hat{j}_\pm$ léptető operátorok, $\hat{V}$ a potenciális energia operátora, míg μ_1 és μ_2 megfelelő redukált tömegek. Az integrálási térfogatelem $\sin \Theta dR_1 dR_2 d\Theta$.

4.5. A bázisfüggvény-készlet

A variációs probléma megoldásához ki kell választanunk az alkalmazott bázisfüggvény készletet, $\{\Phi\}_{i=1}^N$. A keresett Ψ hullámfüggvényt a bázisfüggvények lineáris kombinációjaként állítjuk elő:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \Phi_i. \quad (13)$$

A D_2O rezgési-forgási Hamilton-operátora hat változótól függ, a három rezgési koordinátától (R_1, R_2, Θ) és a három forgási koordinátától (Φ, θ, χ) , az utóbbiak az ún. Euler-szögek:

$$\hat{H} = \hat{H}(R_1, R_2, \Theta, \Phi, \theta, \chi). \quad (14)$$

A rezgési bázisfüggvények definiálására számos lehetőség kínálkozik. A bázist felépíthetjük több egy-dimenziós (1D) primitív, vagy potenciál optimált (PO) bázisfüggvény direktszorzataként, ekkor az ún. direktszorzat bázist kapjuk:

$$\Psi(R_1, R_2, \Theta) = \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} \sum_{l=1}^L c_{n_1 n_2 l} f_{n_1}(R_1) f_{n_2}(R_2) F_l(\Theta) \quad (15)$$

Talán ez a legelterjedtebb bázis választás, mert a számítások során egyszerű ezzel a képlettel dolgozni.

A nem direktszorzat bázisok definiálására egy lehetőség a direktszorzat bázis csonkolása, amikor azokat a bázisfüggvényeket hagyjuk el, melyeknek feltételezhetően a legkisebb a hozzájárulásuk a hullámfüggvényhez. Ehhez egy adott gridpontban definiálunk egy energia szerinti vágási paramétert úgy, hogy megnézzük az adott pontban a potenciális energiafüggvény értékét számításaim során én ezt a lehetőséget alkalmaztam. Egy másik módszer a szorzatfüggvények közötti csatolások definiálása. A harmadik lehetőség, hogy olyan bázisfüggvényt (is) definiálunk, amely több változótól függ.

Fontos szempont a bázis választásánál a Hamilton-operátorban szükségszerűen fellépő szingularitások kezelése. Az egyik szingularitás a radiális koordináták 0 értékénél lép fel. Ha az R_2 radiális koordináta nulla, a szög is definiálatlanná válik, vagyis a radiális és a szögfüggő szingularitás egyszerre lép fel.

A használt forgási bázis $(2J + 1)$ függvényből álló teljes bázis. A forgási koordinátákhoz Wang-féle szimmetrikus pörgettyű sajátfüggvényeket [72] kapcsolunk.

A D^2FOPI programmal végzett kvantumkémiai magmозgás számolások során a radiális koordinátákat gömbi oszcillátor függvényekként definiáltam. A gömbi oszcillátor függvények

esetén transzformációs módszerrel állítjuk elő a megfelelő DVR reprezentációt:

$$\chi_{n_1}(R_1) = N_{n_1,1/2} 2^{1/2} K_1^{1/4} (K_1 R_1^2)^{1/2} e^{-K_1 R_1^2/2} L_{n_1}^{1/2}(K_1, R_1^2) \quad (16)$$

$$\chi_{n_2}(R_2) = N_{n_2,1/2} 2^{1/2} K_2^{1/4} (K_2 R_2^2)^{1/2} e^{-K_2 R_2^2/2} L_{n_2}^{1/2}(K_2, R_2^2) \quad (17)$$

$L_{n_1}^{1/2}$ egy asszociált Laguerre-polinom, a normája $N_{n_1,1/2}$.

Hajlítási bázisfüggvényekként normált asszociált Legendre-polinomokat használtam. Ebben az esetben 0 lesz minden olyan mátrixelem, amelyben páros és páratlan Legendre-polinokok egyaránt szerepelnek.

A potenciál-optimalt (PO) DVR [73, 74] reprezentáció előállításához definiálunk egy 1D modell problémát, amelynek a sajátfüggvényei lesznek az 1D-s bázisfüggvények, melyeket a kiindulási, ún. primitív bázison fejtünk sorba.

A használt 1D Hamilton-operátor alakja:

$$\hat{H}_i^{1D} = -\frac{1}{2\mu_i} \frac{d^2}{dR_i^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu_i R_i^2} + \hat{V}(R_i, R_{i'}, \Theta) \quad i, i' = 1, 2 \text{ vagy } 2, 1 \quad (18)$$

ahol $l = 0$, ha a paritás páros és $l = 1$, ha a paritás páratlan.

A megoldandó sajátfüggvényegyenlet:

$$\hat{H}_j^{1D} \chi_{nj}(R_j) = E_m \chi_{nj}(R_j). \quad (19)$$

5. Az RRD (Rigid Rotor Decomposition, merev rotátor szétosztás) módszer

5.1. Rezgési-forgási állapotok címkézése

A variációs módszerekkel számított hullámfüggvények közelítő kvantumszámokkal való címkézésének egy lehetősége, ha egy adott modellre nézve egzakt közelítő modell hullámfüggvényekkel vett átfedését nézzük, ahol a modell hullámfüggvényeit definiáló kvantumszámok ismertek. A molekulák rezgésének és forgásának szemléltetésére alkalmazott hagyományos modell a kvantummechanikai harmonikus oszcillátor (HO, *harmonic oscillator*) és merev rotátor (RR, *rigid rotor*) közelítés.

A rezgési-forgási állapotok forgási címkéi meghatározásának egyik lehetősége az RRD (*rigid rotor decomposition, merev-rotátor szétosztás*) [75, 76, 77] táblázatok alkalmazása. A rezgési címkéket kiegészítő forgási címkéket, $J_{K_a K_c}$, megkapjuk, ha a $J \neq 0$ rezgési-forgási hullámfüggvényeknek és a szimmetrizált merev-rotátor bázisfüggvényeknek a számított $J = 0$

rezgési sajátállapotok szorzatával kapott átfedéseit meghatározzuk. Ez az RRD módszer lényege.

5.2. Az RRD menete

1. Minden rezgési-forgási állapotra legyen ismert adott J érték esetén a rezgési-forgási időfüggetlen Schrödinger-egyenlet,

$$\hat{H}^{\text{rv}}\Psi_n^{\text{rv}} = E_n^{\text{rv}}\Psi_n^{\text{rv}} \quad (20)$$

megoldása, ahol $n \in \{1, 2, \dots, n_{\text{rv}}\}$. Legyenek ismertek az E_n^{rv} energiaszintek és a Ψ_n^{rv} hullámfüggvények, melyek a rezgési belső koordinátáktól és a forgási koordinátáktól függenek.

2. Adott J érték esetén legyen ismert a merev-rotátor Schrödinger-egyenlet,

$$\hat{H}^{\text{RR}}\Phi_n^{\text{RR}} = E_n^{\text{RR}}\Phi_n^{\text{RR}} \quad (21)$$

megoldása, ahol $n \in \{1, 2, \dots, 2J + 1\}$.

Azaz minden egyes rezgési állapothoz $2J + 1$ forgási hullámfüggvényt kell kiszámítani. Az így kapott hullámfüggvény a forgási koordinátáktól függ és mindegyik egyedi kvantumszámokkal jellemezhető.

3. Legyen ismert minden rezgési állapotra ($J = 0$) a rezgési Schrödinger-egyenlet megoldása

$$\hat{H}^{\text{v}}\Psi_n^{\text{v}} = E_n^{\text{v}}\Psi_n^{\text{v}}. \quad (22)$$

Az RRD módszer egy $(2J + 1) \cdot n_v$ dimenziós, ortonormált, direktszorzat bázison alapul:

$$|\Psi_i^{\text{v}}\Phi_j^{\text{RR}}\rangle = |\Psi_i^{\text{v}}\rangle \otimes |\Phi_j^{\text{RR}}\rangle, \quad (23)$$

ahol $i \in \{1, 2, \dots, n_v\}, j \in \{1, 2, \dots, 2J + 1\}$. Az elmondottak alapján a direktszorzat bázis minden tagja egyedi címkével rendelkezik.

Most már következhet az átfedések számítása:

$$S_{n,k,l} = \langle \Psi_n^{\text{rv}} | \Psi_i^{\text{v}} \Phi_j^{\text{RR}} \rangle \quad (24)$$

$$n \in \{1, 2, \dots, n_{\text{rv}}\}, \quad i \in \{1, 2, \dots, n_v\}, \quad j \in \{1, 2, \dots, 2J + 1\}$$

Minden egyes Ψ_n^{rv} esetén a $P_{n,i}$ elemeket táblázatba kell gyűjteni, ez lesz a címkézés alapját képező RRD táblázat. Az i -edik rezgési állapot átfedése az n -edik rezgési-forgási állapottal

$$P_{n,i} = \sum_{j=1}^{2J+1} S_{n,i,j}^2. \quad (25)$$

Minden rezgési-forgási állapotra meghatározzuk, melyik rezgési állapottal a legnagyobb az átfedése, vagyis megkeressük a legnagyobb $P_{n,i}$ értéket. Majd Ψ_n^{rv} címkézése következik, annak a rezgési-forgási direktszorzat bázisfüggvénynek a címkéjével, amellyel az $S_{n,i_n^{max},j}$ a legnagyobb. Az egyedi címkézéshez teljesülnie kell a következő összefüggésnek:

$$(2J + 1) \cdot n_v \geq n_{rv} \quad (26)$$

Az RRD átfedések, $S_{n,i_n^{max},j}$, függenek a molekulacentrált koordinátarendszer rögzítésétől. Az általam a számításoknál alkalmazott R_1 embedding esetén a molekula az x,z síkban helyezkedik el, a testcentrált rendszer z -tengelye párhuzamos, a két deutérium atomot összekötő vektorként definiált R_1 koordinátával, az y tengely iránya pedig úgy került meghatározásra, hogy jobbsodrású koordinátarendszert kapjunk.

5.3. Az RRD szerepe a MARVEL eljárásban

Amennyiben a variációs módszerekkel számított rezgési-forgási átmeneteket spektroszkópiai adatbázisokban szeretnénk tárolni, akkor az átmenetek egyértelmű címkézése fontos követelmény. Ugyanakkor a kutatócsoportok eltérő módszerekkel asszignálják az általuk mért átmeneteket. Az alkalmazott címkék közös hátránya, hogy magasabb energiáknál az energiaszintek keveredése miatt a címkézés már nem egyértelmű. Ha az adatbázisban előfordul, hogy azonos kvantumállapothoz eltérő címkék tartoznak, akkor ez az adatbázis önkonzisztenciáját elrontja, és összezavarja az adatbázis bővítését. A MARVEL eljárás során az ilyen átmenetek kiszűrésre kerülnek. Ugyanakkor hangsúlyozandó, hogy ettől ezek még lehetnek helyes mérési eredmények, ennek megállapítása további vizsgálatokat igényel. Az RRD módszer lehetőséget ad arra, hogy az ilyen energiaszintekhez tartozó átmenetek egységesített jelöléssel visszakerüljenek az adatbázisba.

6. Az elvégzett kvantumkémiai számítások egyedi jellemzői

A D²FOPI program segítségével rezgési-forgási energiaszinteket határoztam meg, a D₂¹⁶O esetén $J = 30$ -ig, a D₂¹⁷O esetén $J = 13$ -ig, míg a D₂¹⁸O esetén $J = 23$ -ig. A számítások

során az adiabatikus CVRQD potenciális energiafelületet használtam, és 2. táblázatban feltüntetett magtömegeket vettem figyelembe.

2. táblázat: A D^2FOPI számolások során használt magtömegek

atom	m/u
D	2.013553214
^{16}O	15.9905260
^{17}O	16.9947425
^{18}O	17.9947714

A forgási bázisfüggvények teljes bázist alkotnak. A rezgési-forgási sajátértékek és hullámfüggvények meghatározásához futtatott számítások paramétereit a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: Az D^2FOPI számolások paramétereit

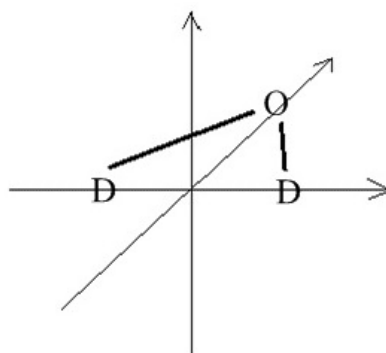
Tulajdonság	Jellemző
Koordinátarendszer	Jacobi
Radiális bázis	gömbi DVR
Primitív gömbi bázisfüggvények száma	200
Legendre-bázisfüggvények száma	$n_L = 40$
PO optimált radiális bázisfüggvények száma R_1 koord.	$n_1 = 20$
PO optimált radiális bázisfüggvények száma R_2 koord.	$n_2 = 20$
$R_1^{\max}$	5.0 bohr
$R_2^{\max}$	5.0 bohr

A 4. táblázatban feltüntetett forgási állandókat vettem figyelembe a merev rotátor sajátfüggvények és sajátértékek meghatározásához.

4. táblázat: A merev rotátor számolásoknál használt forgási állandók

molekula	A	B	C
$D_2^{16}O$	15.4199636	7.27296304	4.84529616
$D_2^{17}O$	15.23623	7.27308	4.82676
$D_2^{18}O$	15.0734887	7.27315829	4.81010431

A D^2FOPI számításoknál a belső koordinátarendszer beágyazását a 4. ábra mutatja [78].



4. ábra. A D_2O molekula elhelyezkedése a molekulacentrált koordinátarendszerben

7. A duplán deuterált víz izotopológok elemzése

7.1. Általános ismertető

A $D_2^{16}O$ molekula esetén számos kísérleti forrás áll rendelkezésre [79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151], amelyek közül egyesek [138, 139, 140, 141, 143] forró vízgőz spektrumát tartalmazzák. A forró spektrumokra jellemző, hogy több átmenetet tartalmaznak, ugyanakkor nagyobb az átmenetek bizonytalansága, és nagyobb a félrecímkézések esélye, mint a szobahőmérsékleten felvett spektrumok esetén. A másik két izotopológ esetén jóval kevesebb mérési eredményt tartalmazó forrás volt elérhető, a $D_2^{17}O$ esetén csak néhány [128, 151, 152, 153], míg a $D_2^{18}O$ esetén valamivel több [108, 115, 123, 151, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161].

Az alkalmazott MARVEL konvenció szerint a rezgési-forgási alapállapot, $(000)0_{00}$ energiája mindig zérus, és a bizonytalansága is zérus. A spektroszkópiai hálózat orto- és parakomponense közötti kapcsolatot megteremtő mágikus számot a $(000)0_{00}$ állapot, és a parakomponens legalacsonyabb energiájú állapota, $(000)1_{01}$ között definiáltam. Mivel egy tiltott átmenetről van szó, ezért közvetlen nem mérhető meg, kísérleti vonallisták alapján lett a mágikus szám meghatározva (lásd 5. táblázat).

5. táblázat. A D₂O izotopológok esetén használt mágikus számok

Molekula	mágikus szám (cm ⁻¹)	Forrás
D ₂ ¹⁶ O	12.117020	[123, 128]
D ₂ ¹⁸ O	12.082026	[123]
D ₂ ¹⁷ O	12.098600	[128]

A MARVEL eljárás során összegyűjtött átmenetek közül a hibásak négy esetben kerültek törlésre: (1) ha az átmenet címkézése nem felelt meg a MARVEL eljárás során használt konvencióknak; (2) ha az adott átmenetet a MARVEL eljárás során csak túl nagy hibával lehetett beépíteni az adatbázisba, azaz elrontotta az önkonzisztenciát; (3) ha az átmenet meghatározásában nem vesz részt olyan energiaszint, amely része valamelyik fő spektroszkópai hálózatnak; és (4) ha az átmenet által meghatározott valamely energiaszintnek nincs kvantumkémiai módszerekkel számított megfelelője.

A D₂¹⁶O, D₂¹⁷O és D₂¹⁸O adatbázis elkészülte után a három deuterált víz izotopológ energiaszintjei egymással is összehasonlításra kerültek, hogy meggyőződjhessünk arról, hogy a címkék és az energiszintek belső konzisztenciát mutatnak. Ekkor néhány átcímkézés vált szükségessé, ezek után nem maradt "kiugró" energiaszint az adatbázisokban.

Az elemzett spektrumok többségét Fourier-transzformációs spektrométerrel (FTS) vették fel, ami a mikrohullámú régiótól az ultraibolya tartományig terjedő méréseket tesz lehetővé. A üregrezonátoros lecsengési spektroszkópia (CRDS, *cavity ringdown spectroscopy*) és a üregrezonátorbeli lézerabszorpciós spektroszkópia (ICLAS, *intracavity laser absorption spectroscopy*) alkalmazhatósága bizonyos spektrális régiókra korlátozódik, attól függően, hogy milyen hangolható lézerforrás áll rendelkezésre. Ezeknek a módszereknek az előnye a nagy érzékenyséjük és felbontásuk, ami alkalmassá teszi őket gyenge abszorpciós tulajdonságokkal rendelkező régiók jellemzésére. További előnyük, hogy kis mennyiségű gáz alkalmazását igénylik.

A MARVEL eljárás lehetőséget biztosít a Fourier-transzformációs spektroszkópai (FTS) technikával mért adatsorok kalibrációjának ellenőrzésére, amennyiben elég nagy önkonzisztens adatbázissal rendelkezünk. Ehhez az eredeti adatsorban az egyik forrás hullámszámait egy 1-től alig eltérő kalibrációs faktorról megszorozzuk, lefuttatjuk a MARVEL eljárást, és így új MARVEL energiaszint listát kapunk. Majd képezzük az új MARVEL energiaszintek és azon energiaszintek különbségét, amelyek benne voltak az előző önkonzisztens adatbázisban. Ha ez az eltérés szisztematikus, akkor szükséges az adatsor rekálibrációja. Egy legkisebb négyzetes illesztés segítségével határozható meg az a szorzófaktor, amellyel az adott forrás

adatsorait megszorozva pontosabb illeszkedést kapunk, növekszik az adatsorok önkonzisztenciája. A $D_2^{16}O$ esetén a 85CaFlMaGu [114], a 89OhSA [118], a 93OrRaWiWi [122] és 94ByNaSiWi [124] források esetén volt szükség recalibrációra. A 85CaFlMaGu [114] forrás átmeneteinek szisztematikus hibáját Toth is megemlíti egyik cikkében [162].

7.2. $D_2^{16}O$

A $D_2^{16}O$ molekula esetén a 48 forrás (ld. 6. táblázat) összesen 57133 átmenetéből 56396-ot sikerült validálni a MARVEL adatbázis létrehozása során. A validált átmenetek összesen 12002 energiaszintet definiálnak.

7.2.1. Források

6. táblázat: A $D_2^{16}O$ átmenetek forrásainak jellemezése ^a

Címke	Tartomány (cm^{-1})	Átmentek száma A / V	Mérés körülményei				
			$T(K)$	$p(hPa)$	Gyakoriság	Módszer	$L(m)$
53Crawford [93]	0.296	1 / 1	RT			SMM	
54PoSt [95]	0.364–0.365	2 / 2				MW	
70BeClFrSu [101]	0.364–20.26	28 / 28	RT				
84MeLuHe [113]	0.364–35.53	88 / 88					
07BrMuEnLe [144]	0.364–91.10	161 / 161					
85Johns [115]	0.364–220.1	265 / 265	RT	< 1.33		FTS	2.46
68VeBI Dy [100]	0.365	1 / 1					
70StBe [103]	0.991–20.26	28 / 28	RT			MW	
53JeBiMa [94]	1.007–1.027	2 / 2					
56ErCo [98]	1.448–3.114	3 / 3	RT			MW	
70BeSt [102]	4.841–7.196	4 / 4	RT			MW	
87BaAlAlPo [117]	10.08–15.94	14 / 14					
76FIGi [108]	10.57–39.86	36 / 33	RT	13.3–18.7		FS	0.2
70StSt [104]	18.52–20.26	2 / 2		0.027		BWO	0.15
01MaMaQiOh [133]	18.52–171.6	157 / 157		< 0.0013	99.75	MW	1.5
01MiKeAnSa [134]	48.73–74.11	117 / 114					
95PaHo [125]	110.6–413.8	215 / 214	RT	0.5	50	FTS	3.2
04MeMiStTa [138]	322.0–1658	1153 / 1152	1520–1950	1.0–16.0			
05MiMeStTa [140]	322.2–3398	3539 / 3513	1940	10.6			
06ZoOvShPo [143]	380.1–4315	25311 / 24860	1500	26.66		FTS	
04ShZoPoTe [139]	381.0–1724	6400 / 6293	1500	3.33			
99Totha [127]	864.2–1731	784 / 784	296			FTS	≤ 433
93Tothc [123]	913.5–1572	940 / 940	297	0.77–21.2	18.1–89.7	FTS	0.25–2.39
91RiSmMaBe [119]	1017–1428	135 / 134	294–297	≥ 1.3		FTS	1.21
85CaFlMaGu [114]	1039–1585	838 / 838		0.20–2.17		FTS	40.2
86ThRiSmBe [116]	1073–1272	17 / 16	RT	0.07–2.0	tiszta	L	0.5
81PaFlCaGu [110]	2172–3089	1648 / 1648	296	0.33–1.35		FTS	20–60
92RiSmDeBe [121]	2657–2725	8 / 8	295–297	≥ 1.3		FTS	1.21
00ByNaSiVo [129]	3286–3641	347 / 345	300	0.1–12	50	FTS	240
00HeUlOnBe [130]	3322–4161	1082 / 1082	RT	0.33–16.5	25–98	FTS	15–105

00WaUlOnBe [132]	4779–5719	1762 / 1760	RT	2.53–15.4	25–98	FTS	15–105
93OrRaWiWi [122]	6030–6881	1656 / 1634	RT	0.21–21.2		FTS	240
12MiNaNiVa [151]	6056–9122	1438 / 1438	RT	19.35		FTS	105
94ByNaSiWi [124]	6373–6611	98 / 95		5.8		FTS	240
89OhSa [118]	6384–6601	330 / 323	RT	10.67	tiszta	L	
91SaTaIrNa [120]	6564–6564	1 / 1	RT	12.67	tiszta	L	1.0
10ByNaPoHu [150]	7366–8434	2772 / 2765	RT	20.5	99.8	FTS	15–87
00UlHeOnBe [131]	7629–8048	6 / 4	RT	10.9–15	25–75	FTS	15–69
96CoBaRo [126]	7779–7989	94 / 81	RT	26.66	tiszta	L	
06NaLeShJe [141]	8800–9538	1410 / 1408	RT	2.6–18.2	99.9	FTS	600
01ZhUlOnBe [136]	8835–9166	277 / 277	RT	16.0	99.8	FTS	105
82ByLoMaSi [111]	9163–9539	65 / 0	RT	16.0	99.8	FTS	105
01UlHuBeOnb [135]	10189–10440	216 / 216	RT	23.5/10.7	99.8	FTS	105/15
07NaMaLeTe [146]	11402–11908	956 / 956	RT	20	99.96	ICLAS	14400
07CaMaBePo [145]	12485–12853	1261 / 1254	RT	20	99.96	ICLAS	14400
02HuUlBeOn [137]	12552–12811	187 / 177	RT	12	99.8	FTS	19000
08NaLeBeCa [147]	12849–13375	996 / 995	RT	18.4	99.96	ICLAS	24000
09CaLeNa [148]	13604–14016	282 / 282	RT	18.4	99.96	ICLAS	24000

^a Átmenetek: A = az asszignált átmenetek száma az eredeti cikkben, V = ebben a munkában validált átmenetek száma. T = hőmérséklet (K) pontos értéke, ha a forrás tartalmazza, RT = szobahőmérséklet, p = nyomás (hPa). gyakoriság = gyakoriság (%) az adott izotopológria nézve a gázkeverékben, D=dúsított és Nat = természetes gyakoriság. módszer = kísérleti technika, amit spektrum felvételekor alkalmaztak, SMM = Stark-modulált mikrohullámú spektrométer, BWO = backward wave oscillator, FTS = Fourier transzformációs spektroszkópia, L = különböző lézerek és MW = mikrohullámú spektrométer.

7.2.2. Eredmények

A validált *para*- és *orto*- $D_2^{16}O$ energiaszintek száma 6988, illetve 5014. Megjegyzendő, hogy 111 átmenet lebegő komponensek (FC) felépítésében vesz részt. Ezeket a jelen eljárás keretei között nem tudjuk validálni.

A $D_2^{16}O$ molekula esetén forró spektrumok is rendelkezésre állnak a (0 0 0), (0 1 0), (0 2 0), (0 0 1), (0 3 0) és (1 0 0) rezgési állapotokra és $J_{\max} = 30$ mellett. A rendelkezésre álló nagyszámú mért rezgési-forgási átmenet miatt az ismert VBO-k listája $P = 6$ -ig teljes, egyedül a (0 6 0) állapot értéke meghatározatlan. Ugyanakkor $P = 6$ felett csak igen kevés VBO-ról van kísérleti eredmény. A legnagyobb energiájú állapot, amihez tartozó VBO-t és rezgési-forgási energiaszinteket meghatároztak, $P = 11$. A $D_2^{16}O$ rezgési term értékeit (VBO, *Vibrational Band Origin*) a 7. táblázat foglalja össze.

7. táblázat: A $D_2^{16}O$ rezgési term értékei ^a normálmódus jelölésben

P	$v_1 v_2 v_3$	VBO/cm ⁻¹	Unc.	RL	P	$v_1 v_2 v_3$	VBO/cm ⁻¹	Unc.	RL
0	0 0 0	0.000000 ^b	0	849	8	2 2 1	[10180.11]		8
1	0 1 0	1178.379731	102	814		4 0 0	[10341.02]		6
2	0 2 0	2336.839666	286	702		3 0 1	10358.563020	2000	90

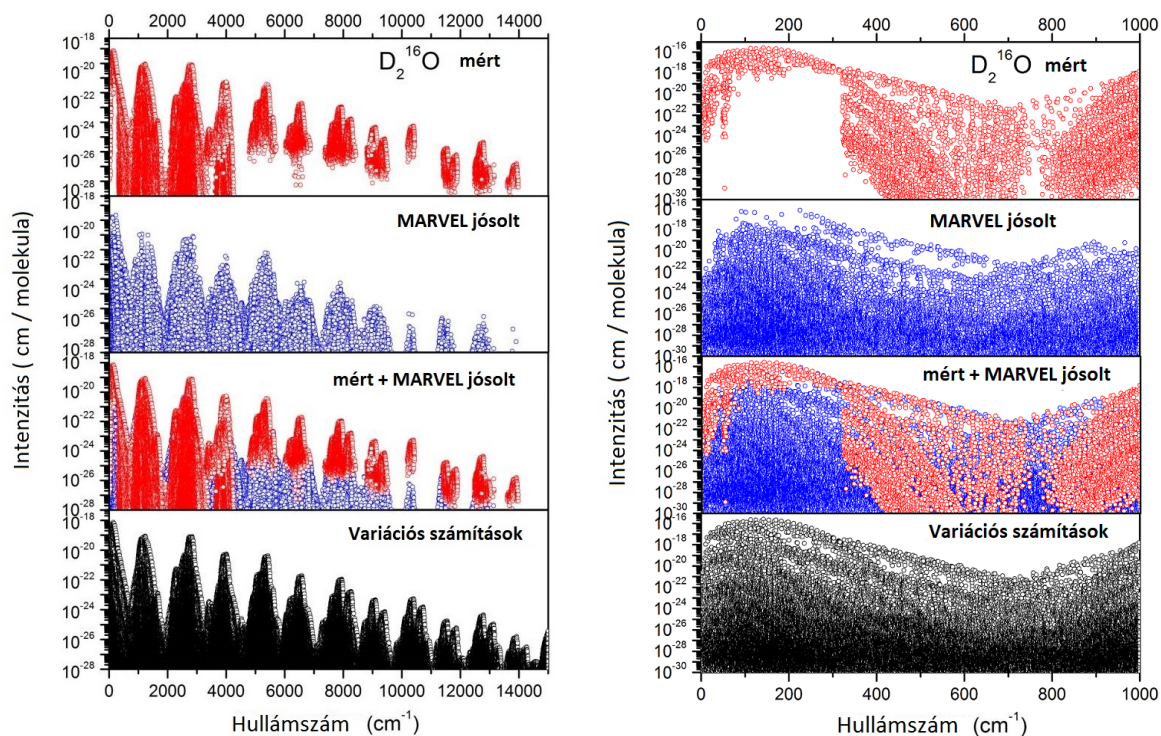
	1 0 0	2671.646620	347	684	9	3 3 0	[11245.68]	5
	0 0 1	2787.717940	286	757		2 3 1	[11289.72]	9
3	0 3 0	3474.320110	2000	566		1 3 2	[11441.21]	18
	1 1 0	[3841.42]	0	440		0 3 3	[11605.76]	45
	0 1 1	3956.011662	40000	605		4 1 0	11483.640010	10000 85
4	0 4 0	[4589.33]	0	269		3 1 1	11500.247520	10000 160
	1 2 0	4990.827910	2000	198		2 1 2	11679.390110	10000 94
	0 2 1	5105.384947	1818	397		1 1 3	11816.636620	10000 114
	2 0 0	5291.722510	2000	196	10	2 4 1	[12378.45]	9
	1 0 1	5373.902127	1905	296		1 4 2	[12530.77]	29
	0 0 2	5529.438245	40000	335		0 4 3	[12698.52]	24
5	0 5 0	[5679.58]		45		4 2 0	[12603.55]	34
	1 3 0	[6119.02]		103		3 2 1	12618.912020	14000 164
	0 3 1	6235.081320	1333	268		2 2 2	[12799.14]	45
	2 1 0	6452.981110	2000	138		1 2 3	[12934.10]	96
	1 1 1	6533.236961	1176	232		0 2 4	[13112.05]	1
	0 1 2	6687.003265	1905	229		5 0 0	12737.397810	14000 115
6	0 6 0	[6742.11]		0		4 0 1	12743.021020	14000 161
	1 4 0	[7224.68]		1		3 0 2	12988.433610	2000 112
	0 4 1	[7343.93]		185		2 0 3	13088.307420	2000 146
	2 2 0	7593.267910	2000	103		1 0 4	13263.903410	2000 61
	1 2 1	7672.923420	2000	183	11	0 9 1	–	1
	0 2 2	[7826.28]		130		4 3 0	[13702.64]	2
	3 0 0	7852.930077	1333	174		3 3 1	13717.264520	2000 44
	2 0 1	7899.824743	1277	217		2 3 2	[13900.32]	1
	1 0 2	8054.074910	2000	152		1 3 3	[14033.36]	4
	0 0 3	8220.178220	1333	203		4 1 1	13876.020820	2000 90
7	2 3 0	[8712.06]		11		3 1 2	[14121.74]	36
	1 3 1	[8792.66]		82				
	0 3 2	[8947.01]		14				
	3 1 0	[9005.50]		102				
	2 1 1	9050.349120	10000	176				
	1 1 2	9202.716810	10000	139				
	0 1 3	9366.313120	10000	157				

^a A rezgési term érték a Vibrational Band Origin-nek, a VBO-nak felel meg. A VBO-k a poliad számnak, P megfelelően növekvő sorrendbe vannak feltüntetve, ahol $P = 2v_1 + v_2 + 2v_3$. A teljesség érdekében azok a VBO-k is fel vannak tüntetve (dőlt betűkkel szedve) $P = 6$ -ig, amelyekhez az adatbázisban nem tartozik rezgési-forgási átmenet. A szögletes zárójelben feltüntetett term értékek a Ref. [163] cikkből származnak, a pontosságuk feltételezhetően jobb 0.1 cm^{-1} -nél. A rezgési-forgási alapállapot energiáját zérusnak rögzítettük zérus bizonytalansággal. ^b A bizonytalanságok 10^{-6} cm^{-1} egységben lettek megadva. ^c A rezgési alapállapot értéke nulla bizonytalansággal lett rögzítve. ^d Az RL érték az adott rezgési szinthez tartozó forgási szintek számát mutatja.

A MARVEL energiaszintek alapján nagyszámú, kísérleti pontosságú rezgési-forgási energiaszint jósolható. Az így nyert ún. jósolt energiaszintekhez variációs számításokkal meghatározott $T = 296$ K hőmérsékletnek megfelelő egyfotonos abszorpciók intenzitásai lettek párosítva.

A 5. ábra a $D_2^{16}O$ molekula különböző spektrumait ábrázolja: a mért (legfelső ábra), a MARVEL jósolt (második ábra, amelyen nem szerepel egy mért átmenet sem), az összegük (harmadik ábra) és a teljes variációs vonallista, ami $D_2^{16}O$ egyfotonos abszorpciók spektrumán alapul. Az intenzitások minden esetben 296 K-en számított egyfotonos abszorpciók intenzitásainak alapulnak. A nagyszámú alacsony intenzitású mért átmenet az emissziós mérések miatt látható az ábrán. Az ábrán a $4000\text{--}7500\text{ cm}^{-1}$ spektrumtartományban nagyszámú olyan jósolt, relatíve nagy intenzitású átmenet található, amely kísérletileg megmérhető, és akár a MARVEL energiaszintek alapján is asszignálható.

Az 5. ábra alacsony hullámszámú tartományára szeretném külön felhívni a figyelmet. Ez a spektrumtartomány különösen érdekes lehet a $D_2^{16}O$ -ra végzendő nagyfelbontású kísérleti mérések szempontjából, hiszen a mért spektrumban 320 cm^{-1} hullámszám alatt sok az olyan meg nem mért átmenet, amelynek az intenzitásai a mérhető tartományba esnek.



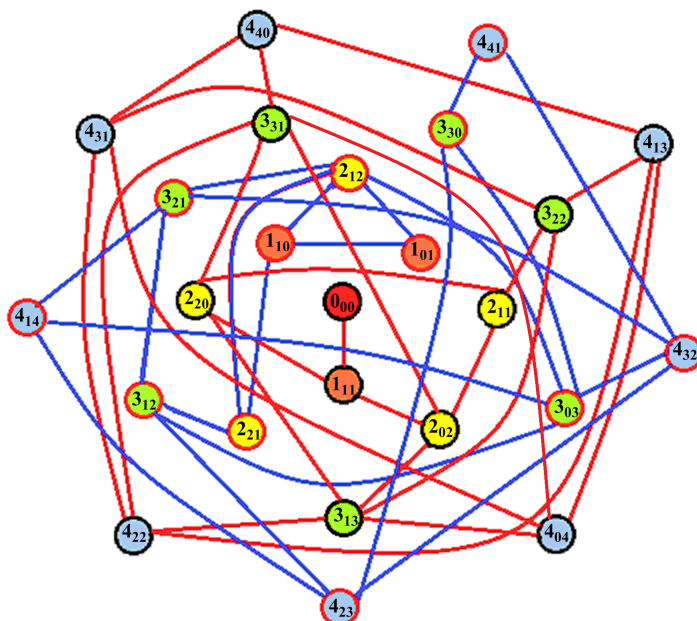
5. ábra. A $D_2^{16}O$ összefoglaló ábrája. A legfelső ábra a mért, a második ábra a MARVEL jóslat, a harmadik ábra a mért és MARVEL jóslat, míg a negyedik ábra az *ab initio* átmeneteket ábrázolja

7.2.3. A fokszámeloszlás vizsgálata

A fokszámeloszlás vizsgálatához felhasznált *ab initio* hálózat 218351 átmenetet tartalmaz, amelyek 23835 energiaszintet határoznak meg. Az intenzitásra használt vágási paraméter 10^{-28} cm / molekula.

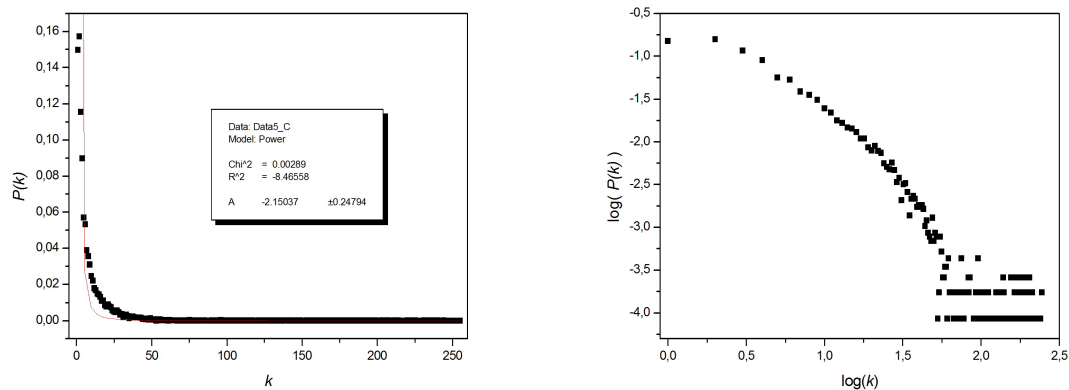
A 6. ábrán látható a $D_2^{16}O$ rezgési alapállapotának MARVEL spektroszkópiai hálózata $J = 4$ -ig. Az ábrán feltűnő, hogy a gráf egy ilyen kis részletében is hány kör található. A körök magas számával indokolható a hálózat robusztussága és hibatoleranciája.

A *ab initio* spektroszkópiai hálózat egy-foton abszorpciós átmeneteken alapul. Ezt azért fontos említeni, mert a kvantummechanikai kiválasztási szabályok, amelyek meghatározzák a spektroszkópiai hálózat szerkezetét, függenek az alkalmazott kísérleti technikától.



6. ábra. A $D_2^{16}O$ kísérleti spektroszkópai hálózata a rezgési alapállapot esetén $J_{MAX} = 4$ forgási állapotig. A $D_2^{16}O$ spektroszkópai hálózatának két gyökere van: para-komponens: $J_{KaKc} = 0_{00}$ orto-komponens: $J_{KaKc} = 1_{01}$. A para-komponens átmeneteit pirossal, míg az orto komponensét kékkel jelöltem.

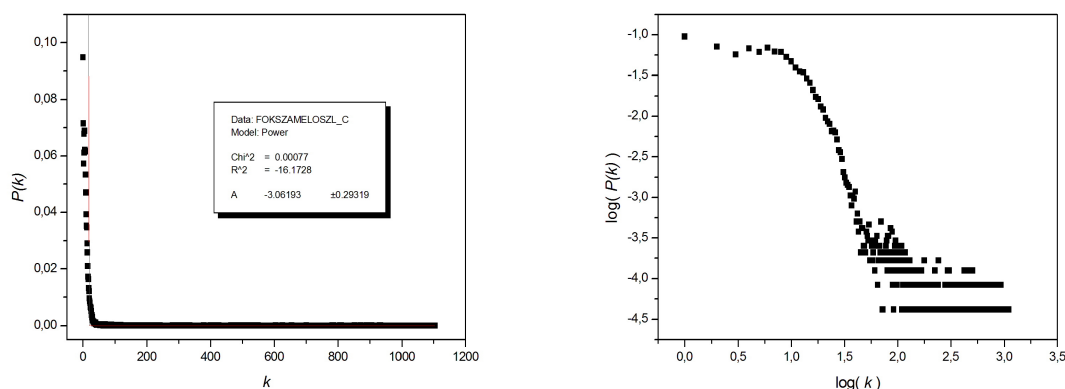
A 7. ábra a mért, míg a 8. ábra az *ab initio* hálózat fokszámoszlását ábrázolja. A $P(k) - k$ ábrára illesztett hatványfüggvény mindkét esetben jó illeszkedést mutat, míg a log-log ábrázoláson látható, hogy a nagyon magas és nagyon alacsony k értékeket kivéve lineáris a kapcsolat.



7. ábra. A $D_2^{16}O$ MARVEL hálózatának fokszámoszlása sima, illetve log-log ábrázolásban

8. táblázat. A $D_2^{16}O$ legnagyobb foks számú csomópontjai a MARVEL hálózaton

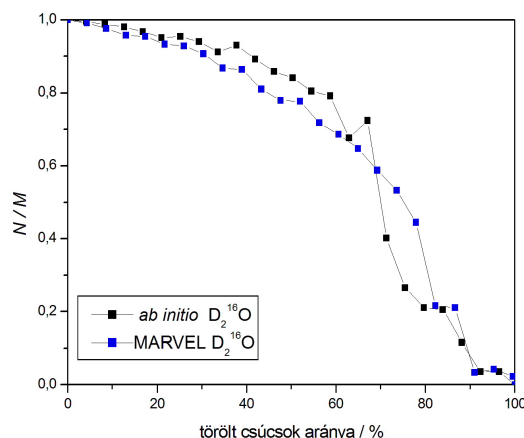
<i>ab initio</i>		MARVEL		<i>ab initio</i>
$J_{K_a K_c}$	fokszám	$J_{K_a K_c}$	fokszám	fokszám
8 ₃₆	1104	6 ₃₃	256	942
8 ₄₅	1090	5 ₂₄	244	865
7 ₄₃	1087	7 ₂₆	244	961
9 ₂₇	1071	5 ₃₃	240	936
7 ₂₅	1066	7 ₃₅	236	1034
8 ₅₄	1060	4 ₂₂	233	797
6 ₃₄	1053	6 ₂₄	231	974
9 ₄₅	1048	3 ₂₂	225	605
7 ₃₅	1034	6 ₄₂	222	964
7 ₃₄	1033	6 ₁₅	220	891



8. ábra. A $D_2^{16}O$ *ab initio* hálózatának foks számeloszlása sima, illetve log-log ábrázolásban

A skálafüggetlen hálózatokra jellemző a csomópontok jelenléte. Az tapasztalható, hogy mind a MARVEL, mind az *ab initio* hálózat esetén a rezgési alapállapotra épülő forgási állapotokhoz tartoznak a legnagyobb foks számú csomópontok. A spektroszkópiai hálózatokra jellemző, hogy a kvantummechanikai kiválasztási szabályok miatt meghatározott, maximálisan hány él futhat egy adott spektroszkópiai hálózat csúcsai között. Ha a spektroszkópusok új átmeneteket mérnek meg, vagy ha a számított hálózat esetén alacsonyabb vágási paramétert alkalmazunk az intenzitásokra, akkor egy idő után már csak a hálózat éleinek a száma fog növekedni, és nem a csúcsoké. Ezzel párhuzamosan növekszik a hálózatban található körök száma, ami a hálózat robusztusságát növeli.

A MARVEL és az *ab initio* hálózat robusztusságának vizsgálata során mindig egyre növekvő számú csúcsot töröltem véletlenszerűen a hálózathoz. Majd megnéztem, hogy hogyan változik a legnagyobb egybefüggő komponens csúcsai számának a megmaradt csúcsok számával képzett hányadosa. Azt tapasztaltam, hogy mind a MARVEL, mind az *ab initio* hálózat a csúcsok 80% -nak eltávolítása hatására omlik csupán össze, mint az jól látható a 9. ábrán.



9. ábra. A $D_2^{16}O$ MARVEL hálózatának és *ab initio* hálózatának robusztusságának összehasonlítása

7.3. $D_2^{17}O$

7.3.1. Források

A $D_2^{17}O$ molekula esetén a 4 forrásból összesen 566 átmenetet használtam fel a munkám során, melyből 550-et sikerült validálni. A validált átmenetek összesen 338 energiaszintet definiálnak, amelyek közül 149 az orto és 189 a para spektroszkópiai hálózathoz kapcsolódik. A felhasznált források egyedi jellemzőit a 9. táblázat foglalja össze.

9. táblázat: A $D_2^{17}O$ átmenetek forrásainak jellemzése ^a

Címke	Tartomány (cm^{-1})	Átmenetek A / V	Mérési körülmények			
			$T(\text{K})$	$p(\text{hPa})$	Módszer	$L(\text{m})$
73BeLaSt [153]	0.71–13.33	19/16		0.03–0.4	MW	
12PuCaGa [152]	7.89–53.35	49/47	RT		FMSS	
99Tothb [128]	996.0–1389.4	221/213	RT		FTS	<433
12MiNaNiVa [151]	6166.4–7968.6	277/273	RT	19.35	FTS	105

^a Lásd az 6. táblázat lábjegyzete

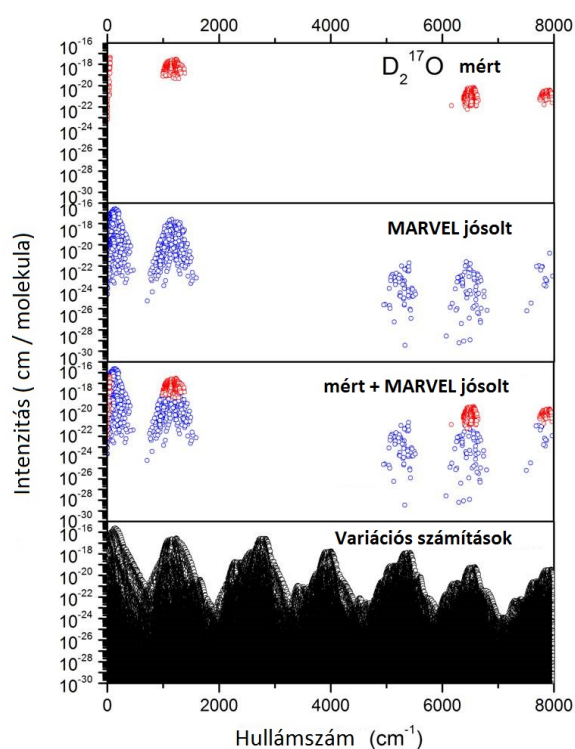
7.3.2. Eredmények

A MARVEL adatbázisban megtalálható VBO-kat a 10. táblázat foglalja össze, míg az eredményeket a 10. ábra mutatja be.

10. táblázat: A $D_2^{17}O$ rezgési term értékei ^a normál módus jelölésben

$v_1v_2v_3$	VBO/cm ⁻¹	Unc.	RL
0 0 0	0.000000 ^b	0	192
0 1 0	1174.046580	1000	196
1 1 1	6512.858900	1000	177

^a Lásd az 7. táblázat lábjegyzete. ^b Lásd az 7. táblázat lábjegyzete.



10. ábra. A $D_2^{17}O$ összefoglaló ábrája. A legfelső ábra a mért, a második ábra a MARVEL jóslott, a harmadik ábra a mért és MARVEL jóslott, míg a negyedik ábra az *ab initio* átmeneteket ábrázolja

7.4. D₂¹⁸O

7.4.1. Források

A D₂¹⁸O kísérletileg mért eredményeit 12 közlemény szolgáltatja, melyek összesen 11660 átmenetet tartalmaznak. A közlemények segítségével a MARVEL eljárás során 3354 energiaszintet sikerült definiálni, melyek közül 1594 az orto és 1760 a para spektroszkópiai hálózathoz tartozik. A kísérleti közlemények főbb jellemzőit a 11. táblázatban foglalom össze.

11. táblázat: A D₂¹⁸O átmenetek forrásainak jellemezése ^a

Címke	Tartomány (cm ⁻¹)	Átmenetek A / V	Mérési körülmények				
			<i>T</i> (K)	<i>p</i> (hPa)	Gyakoriság	Módszer	<i>L</i> (m)
85Johns [115]	0.30–216.37	144/144	RT			FTS	2.46
73BeLaSt [153]	0.30–12.56	21/21		0.03–0.4		MW	
76FIGi [108]	19.88–38.15	11/2	RT				
96WaTaTaOn [156]	921.3–1713.7	63/34	296	0.4–0.7	98% ¹⁸ O		
93Tothc [123]	953.3–1301.4	437/437	297	0.8–21.2		FTS	
89LoFu [155]	964.9–1443.5	614/611	274–279				
11LiSoNiHu [157]	969.1–1605.5	1155/1152	RT	0.38–15.2	98% ¹⁸ O	FTS	15
08NiLiSoHu [158]	2088.5–3217.7	3879/3831	296–298	0.6–19.4	98% ¹⁸ O	FTS	
05Toth [159]	2594.5–2917.3	298/286	296				
12MiNaNiVa [151]	6002.6–9108.4	4537/4508	297	19.35	73.7	FTS	105
10MiTaDaJe [160]	6127.3–8245.6	286/286	290–293				
12DoTeOrCh [161]	6328.0–6637.6	195/158	296				

^a Lásd a 6. táblázat lábjegyzete

7.4.2. Eredmények

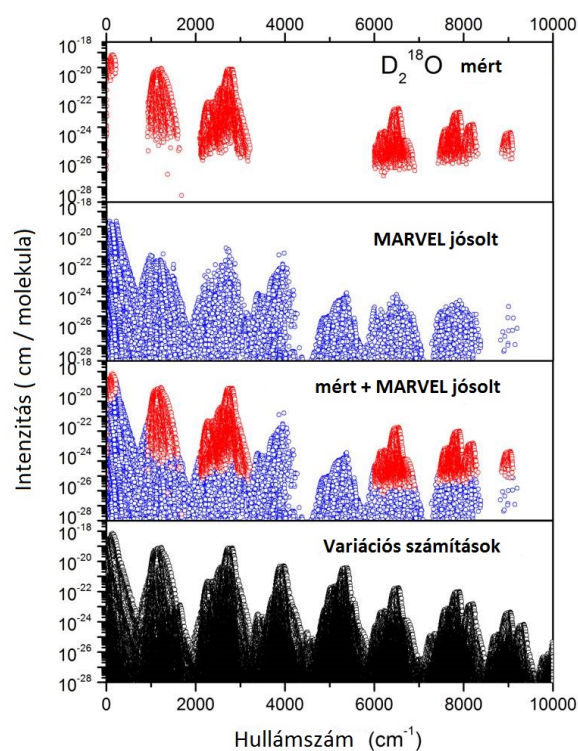
A MARVEL adatbázisban megtalálható VBO-kat a 12. táblázat foglalja össze, míg az eredményeket a 11. ábra mutatja be.

12. táblázat: A D₂¹⁸O rezgési term értékei ^a normál módus jelölésben.

<i>P</i>	<i>v</i> ₁ <i>v</i> ₂ <i>v</i> ₃	VBO/cm ⁻¹	Unc.	RL	<i>P</i>	<i>v</i> ₁ <i>v</i> ₂ <i>v</i> ₃	VBO/cm ⁻¹	Unc.	RL
0	0 0 0	0.000000 ^b	0	309		0 1 2	6640.261432	1000	152
1	0 1 0	1170.159026	500	293	6	0 4 1	–		6
2	0 2 0	2320.723632	5000	211		2 2 0	–		46

	1 0 0	2660.795139	5000	273		1 2 1	7626.785183	500	148
	0 0 1	2767.499377	98	312		3 0 0	–		133
3	0 3 0	–		98		2 0 1	7859.101918	750	200
	1 1 0	–		70		0 2 2	–		13
	0 1 1	3927.658166	5000	127		1 0 2	–		78
5	1 3 0	6084.923732	1000	105		0 0 3	8163.805400	1000	144
	0 3 1	6191.353000	1000	168	7	2 1 1	9001.4538	1000	84
	2 1 0	6423.020632	1000	159		3 1 0	–		2
	1 1 1	6494.740626	909	234		1 1 2	–		1

^a Lásd az 7. táblázat lábjegyzete. ^b Lásd az 7. táblázat lábjegyzete.

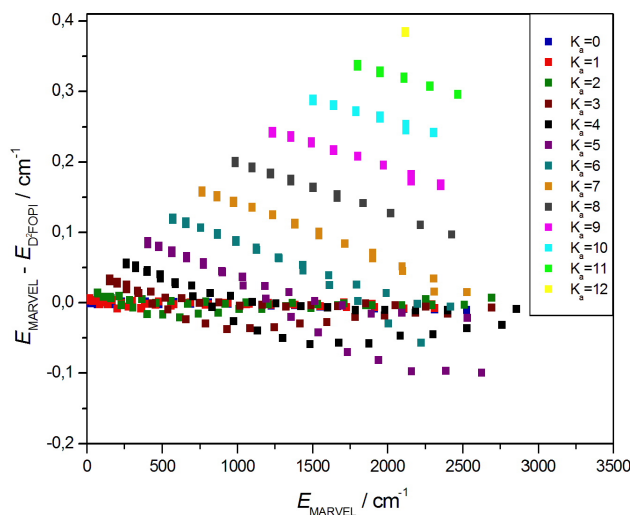


11. ábra. A $D_2^{18}O$ összefoglaló ábrája. A legfelső ábra a mért, a második ábra a MARVEL jóslat, a harmadik ábra a mért és MARVEL jóslat, míg a negyedik ábra az *ab initio* átmeneteket ábrázolja

Az 11. ábra a $D_2^{18}O$ (számított) és a MARVEL (kísérleti) energiaszintek eltérését szemlélteti a $D_2^{18}O$ molekula esetén.

A D^2FOPI számítások során használt kinetikus energia operátor egzakt, a számítás hibáját a PES bizonytalansága okozza. A PES-re jellemző, hogy kis energiatartományon belül alig változik, így a hibája is alig változik, valamint helyes egyensúlyi szerkezet esetén a forgások jellemzésére pontos eredményeket ad a számítás. A rezgési-forgási spektrumra jellemző, hogy a rezgési állapotok egymástól távol, míg a különböző forgási állapotok adott rezgésen belül egymáshoz közel helyezkednek el. Ezek alapján a D^2FOPI rezgési-forgási energiaszintek értékét korrigáltam az adott rezgési állapothoz tartozó VBO és a MARVEL energiaszint különbségével. Általános tendenciaként igaz, hogy ha nő J értéke, nagyobb a rezgési-forgási állapotok hibája, hiszen egyre inkább nő a PES „relatív” hibája.

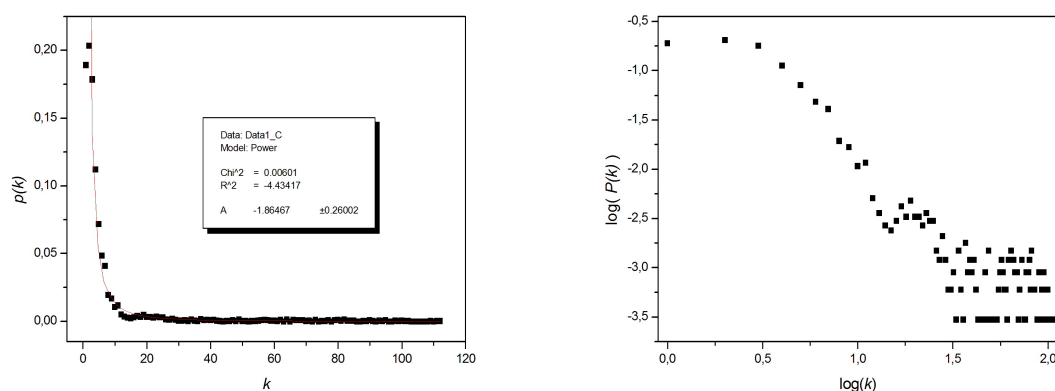
A 12. ábra mutatja be, hogy növekvő energia esetén hogyan változik a MARVEL és az *ab initio* energiaszintek egymáshoz viszonyított eltérése.



12. ábra. A MARVEL és a D^2FOPI energiaszintek összehasonlítása

7.4.3. A fokszámeloszlás vizsgálata

A $D_2^{18}O$ spektroszkópiai adatbázisa feltételezhetően skálafüggetlen eloszlású, ennek igazolására a hálózat fokszámeloszlását és robusztusságát vizsgáltam, valamint megnéztem rendelkezik-e különösen magas fokszerű csúcsokkal, ún. csomópontokkal. A 12. ábra a $D_2^{18}O$ mért hálózatának fokszámeloszlását ábrázolja. A $P(k)-k$ ábrára illesztett hatványfüggvény mindkét esetben jó illeszkedést mutat, míg a log-log ábrázoláson látható, hogy a nagyon magas és nagyon alacsony k értékeket kivéve lineáris a kapcsolat. Mindez skálafüggetlen viselkedésre utal.



13. ábra. A $D_2^{18}O$ hálózatának fokszámeloszlása sima, illetve log-log ábrázolásban

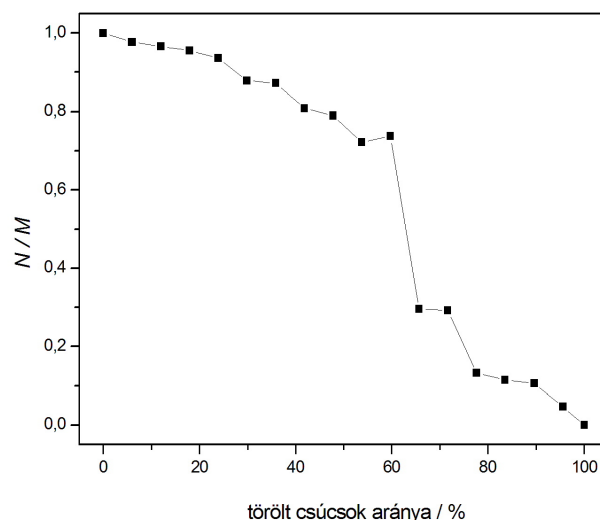
A 13. táblázat a $D_2^{18}O$ spektroszkópiai hálózatának legmagasabb fokszámú csomópontjait mutatja be.

13. táblázat. A $D_2^{18}O$ legnagyobb fokszámú csomópontjai a MARVEL hálózatban

$J_{K_a K_c}$	fokszám	$J_{K_a K_c}$	fokszám
7_{35}	112	4_{22}	100
5_{33}	111	7_{44}	100
6_{33}	109	5_{32}	99
6_{24}	102	7_{26}	98
5_{24}	101	8_{35}	98

A MARVEL spektroszkópiai hálózat legnagyobb fokszámú csúcsait, valamint a legnagyobb fokszámú MARVEL energiaszintek *ab initio* fokszámaikat összefoglaló táblázat

A robosztusság vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy a spektroszkópiai hálózat a csúcsok 60%-nak eltávolításakor omlik össze, mint az a 14. ábrán látható. Ez az érték kisebb, mint ami a $D_2^{16}O$ MARVEL hálózata esetén adódott. Ugyanakkor ez az eredmény várható volt, hiszen a $D_2^{18}O$ molekula esetén jóval kevesebb mért átmenet ismert.

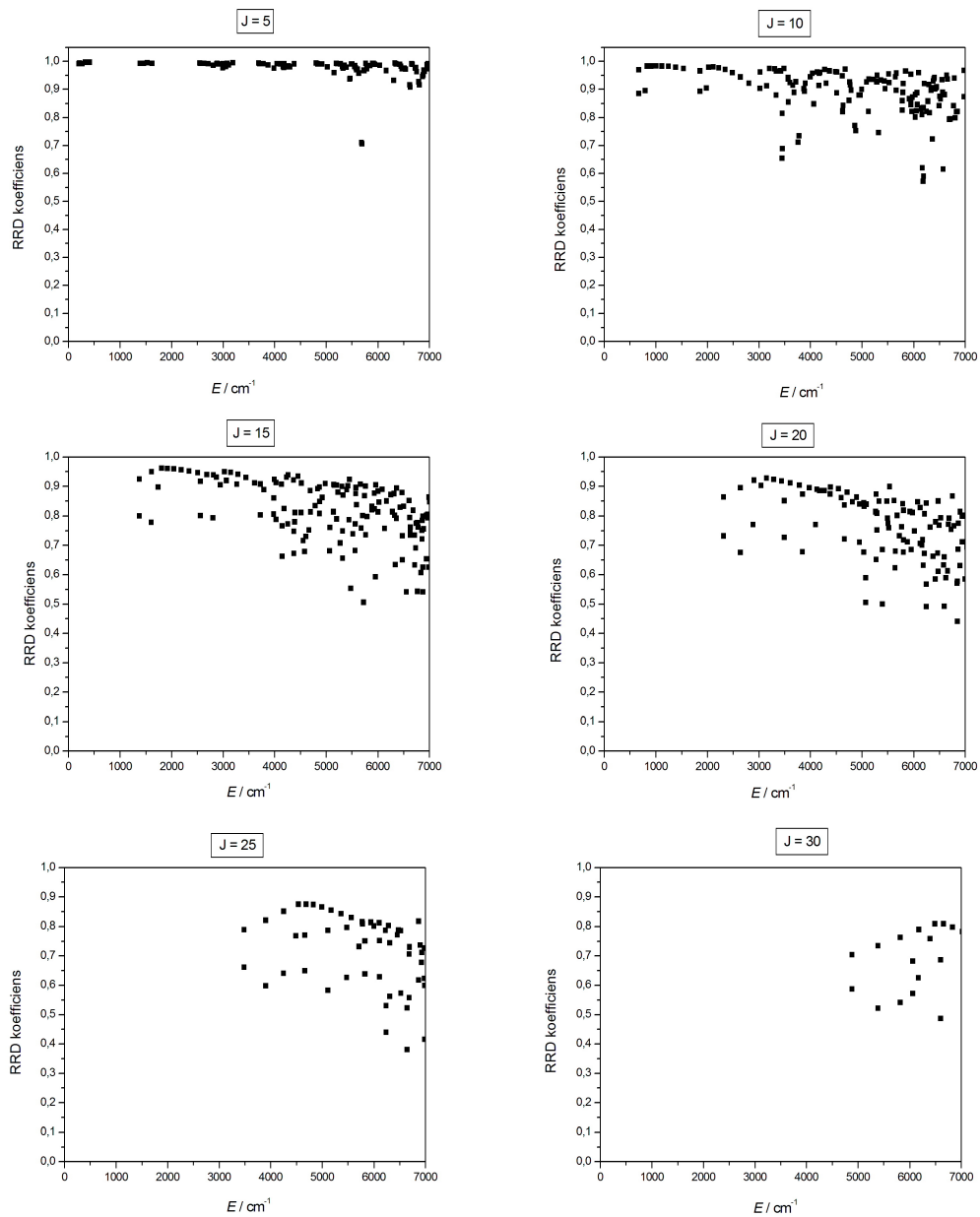


14. ábra. A $D_2^{18}O$ MARVEL hálózatának robosztussága

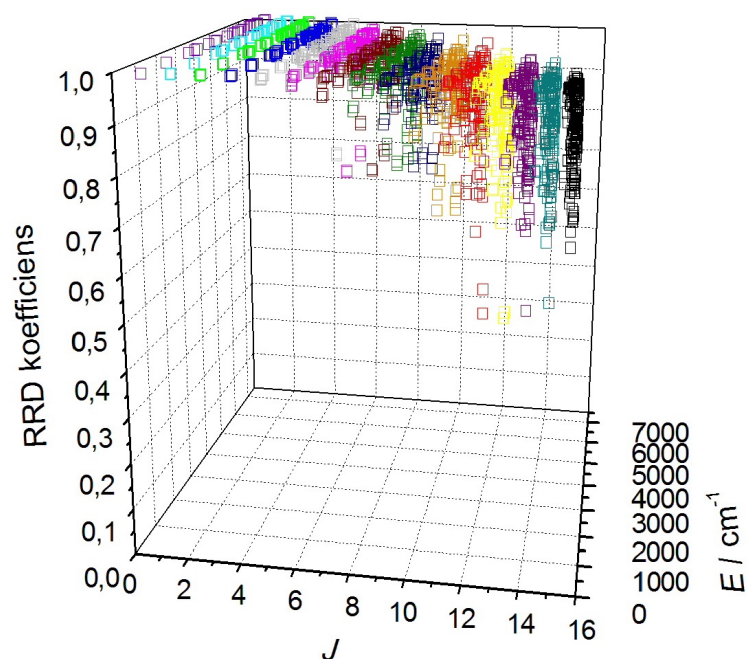
8. RRD analízis

A MARVEL és a variációsan számított energiaszintek egyaránt rendelkezésre állnak a D_2O izotopológok esetén. Ez lehetőséget ad az energiaszintek címkéinek az összehasonlítására. Számolni kell azzal a lehetőséggel is, hogy akik a kísérleti spektrumot értékelték ki, helytelen címkével látták el az energiaszintet. Az adatbázis megbízhatóságának és önkonzisztenciájának megőrzése érdekében ezek az átmenetek törlésre kerülnek. Ugyanakkor sikeres újracímkézés után visszakerülhetnek az adatbázisba, a MARVEL analízis újra lefuttatható.

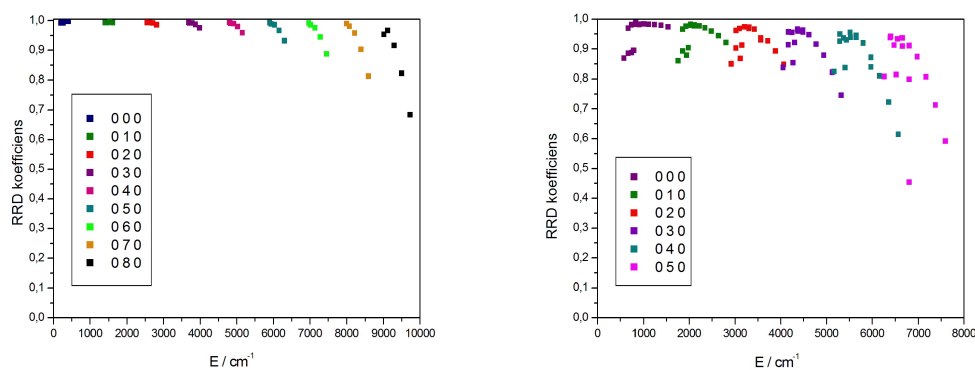
A $D_2^{17}O$ és a $D_2^{18}O$ esetén csak igen kevés VBO és alacsony J kvantumszámú állapotok szerepelnek a mért átmenetek között. A vizsgált energiaszintek jóval a víz linearitási határa [164] alatt helyezkednek el, ebben az esetben a számolt rezgési-forgási hullámfüggvények RRD analízise a rezgési-forgási címkéket teljesen igazolja. A $D_2^{16}O$ esetén is igaz, hogy a molekula linearitási határa alatt elhelyezkedő energiaszintek címkézésének helyességét az esetek döntő többségében igazolta az RRD módszer. Azonban a molekula linearitási határa feletti, magasabb J állapotoknak nemcsak a fizikai jelentése kezd elveszni (kis RRD koef-ficiensek), de olyan nagy lesz a keveredés, hogy nem lehet egy RRD címkét kiválasztani. A 15. ábra állandó J -k esetén $J = 30$ -ig mutatja be az RRD koef-ficiensek változását. A 16. ábra szemlélteti az RRD koef-ficiensek változását növekvő energia esetén a J kvantumszám függvényében $J = 10$ -ig. A 17. ábrán az RRD koef-ficiensek rezgési energiaszintenkénti változását szemlélteti.



15. ábra. A D_2^{16}O RRD koeficienseinek a változása az energia függvényében



16. ábra. A $D_2^{16}O$ molekula esetén az RRD koeficiensek változása $J = 10$ -ig



17. ábra. A $D_2^{16}O$ RRD koeficienseinek változása a $(0\ n\ 0)$ energiaszinteken $J = 5$ és $J = 10$ esetben

9. Összefoglalás

A TDK munkám során három D_2O izotopológ kísérleti és számított rezgési-forgási energiaszintjeit határoztam meg, illetve vizsgáltam. Eredményeim megerősítik, hogy nagyfelbontású

kísérleti spektroszkópiai adatok elemzésére a spektroszkópiai hálózatok, illetve az ezen alapuló MARVEL [5, 6, 7, 8] eljárás kiválóan alkalmazható. Ez különösen akkor igaz, amennyiben variációs alapú kvantumkémiai számítások eredményei (energiák, hullámfüggvények, közelítő és egzakt kvantumszámok) is rendelkezésünkre állnak. Vizsgálataim lehetővé tették, hogy kiszűrjem azokat az átmeneteket, amelyek az adatbázis önkonzisztenciáját elrontják, nincsenek összhangban a többi mért átmenettel. A 14. táblázat foglalja össze a $D_2^{16}O$, a $D_2^{17}O$ és a $D_2^{18}O$ molekula esetén a munkám során meghatározott átmenetek és energiaszintek jellemzőit.

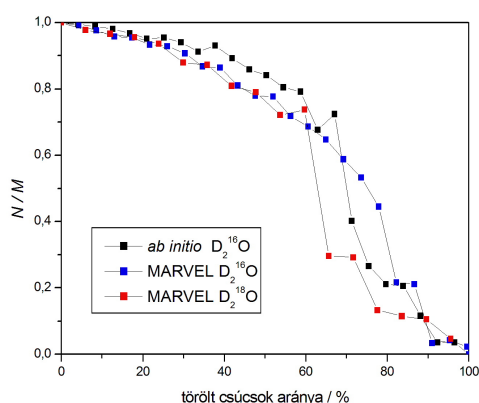
A kapott MARVEL energiaszintek segítségével a kvantumkémiai kiválasztási szabályokat figyelembe véve számos új, meg nem mért átmenet hullámszáma jósolható meg kísérleti pontossággal. Ha egyfoton abszorpciós, $T = 296$ K-nek megfelelő intenzitásokkal párosítom az átmeneteket, akkor ábrázolhatom is ezt az adathalmazt. A $D_2^{16}O$ esetén a 5. ábra, a $D_2^{17}O$ esetén a 10. ábra, míg a $D_2^{18}O$ esetén a 11. ábra szemlélteti a mért, a MARVEL jósolt és a variációsan számolt átmeneteket. Az ilyen ábrák nagy segítséget nyújthatnak kísérleti spektroszkópusoknak új mérések megtervezésében, hiszen megmutatják, melyik spektrumtartományban találhatók mérhető intenzitású, de kísérletileg még meg nem mért átmenetek.

Eredményeim alapján a $D_2^{16}O$ és a $D_2^{18}O$ spektroszkópiai hálózata egyaránt skálafüggetlen jellegű viselkedést mutat. Jellemző rájuk a polinomiális fokszámeloszlás, a csomópontok jelenléte, és a nagy hibatolerancia (ezt szemlélteti a 18. ábra).

14. táblázat: A MARVEL adatbázisok összefoglaló jellemzése

Molekula	Átmenetek		Energiaszintek		
	Asszignált	Validált ^a	Összes	orto	para
$D_2^{16}O$	57 133	56 396	12 002	5014	6988
$D_2^{17}O$	566	550	338	149	189
$D_2^{18}O$	11 660	11 490	3 365	1594	1760

^a Megjegyzés: a MARVEL jelenlegi verziója nem alkalmas a lebegő komponensek validálására [2, 7]



18. ábra. A $D_2^{16}O$ MARVEL és *ab initio* és a $D_2^{18}O$ MARVEL hálózatának robusztussága

10. Köszönetnyilvánítás

Jelen helyen is szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítettek a TDK dolgozat megszületésében.

Köszönetet szeretnék mondani témavezetőimnek, Prof. Dr. Császár Attilának és Dr. Furtenbacher Tibornak a téma javaslatáért, türelmükért és a rengeteg szakmai segítségért. Külön köszönet illeti Dr. Szidarovszky Tamást, aki a variációs alapú magmozgás-számítások és a D^2FOPI kód rejtelseibe vezetett be.

Szeretnék köszönetet mondani családomnak, különösen testvéreimnek, Lillának, Andrisnak és Bálintnak a lelkesítő támogatásukért.

Hivatkozások

- [1] Császár, A. G., Czakó, G., Furtenbacher, T., and Mátyus, E. *Ann. Rep. Comp. Chem.* **3**, 155–176 (2007).
- [2] Császár, A. G. and Furtenbacher, T. *J. Mol. Spectrosc.* **266**, 99–103 (2011).
- [3] Euler, L. *Comment. Acad. Scient. Petropol.* **8**, 128–140 (1741).
- [4] Barabási, A.-L. *Behálózva*. Perseus, (2002).
- [5] Császár, A. G., Furtenbacher, T., and Czakó, G. *Magy. Kém. Foly.* **112**, 123–128 (2006).
- [6] Furtenbacher, T. and Császár, A. G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109**, 1234–1251 (2008).
- [7] Furtenbacher, T. and Császár, A. G. *J. Mol. Struct.* **1009**, 123–129 (2012).

- [8] Furtenbacher, T. and Császár, A. G. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **113**, 929–935 (2012).
- [9] Császár, A. G., Fábri, C., Szidarovszky, T., Mátyus, E., Furtenbacher, T., and Czakó, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 1085–1106 (2012).
- [10] Polyansky, O. L., Császár, A. G., Shirin, S. V., Zobov, N. F., Barletta, P., Tennyson, J., Schwenke, D. W., and Knowles, P. J. *Science* **299**, 539–542 (2003).
- [11] Barletta, P., Shirin, S. V., Zobov, N. F., Polyansky, O. L., Tennyson, J., Valeev, E. F., and Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **125**, 204307 (2006).
- [12] Polyansky, O. L., Zobov, N. F., Mizus, I. I., Lodi, L., Yurchenko, S. N., Tennyson, J., Csaszar, A. G., and Boyarkin, O. V. *Phil. Trans. Royal Soc. London A* **370**, 2728–2748 (2012).
- [13] Bernath, P. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1501–1509 (2002).
- [14] Maksyutenko, P., Rizzo, T. R., and Boyarkin, O. V. *J. Chem. Phys.* **125**, 181101 (2006).
- [15] Boyarkin, O. V., Koshelev, M. A., Aseev, O., Maksyutenko, P., Rizzo, T. R., Zobov, N. F., Lodi, L., Tennyson, J., and Polyansky, O. L. *Chem. Phys. Lett.* **568-569**(0), 14 – 20 (2013).
- [16] Grechko, M., Boyarkin, O. V., Rizzo, T. R., Maksyutenko, P., and *et al.* , N. F. Z. *J. Chem. Phys.* **131**, 221105 (2009).
- [17] Császár, A. G., Mátyus, E., Szidarovszky, T., Lodi, L., Zobov, N. F., Shirin, S. V., Polyansky, O. L., and Tennyson, J. *JQSRT* **111**(9), 1043 – 1064 (2010).
- [18] Nabiev, S., Vaks, V., Domracheva, E., Palkina, L., Pripolzin, S., Sobakinskaya, E., and Chernyaeva, M. *Atmospheric and Oceanic Optics* **24**(4), 402–410 (2011).
- [19] Rothman, L. S., Gordon, I. E., Babikov, Y., Barbe, A., Benner, D. C., Bernath, P. F., and *et al.* *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130**, 4–50 (2013).
- [20] Jacquinet-Husson, N., Crepeau, L., Armante, R., Boutammine, C., Chédin, A., Scott, N. A., Crevoisier, C., Capelle, V., Boone, C., Poulet-Crovisier, N., Barbe, A., Campargue, A., Benner, D. C., Benilan, Y., Bézard, B., Boudon, V., Brown, L. R., Coudert, L. H., Coustenis, A., Dana, V., Devi, V. M., Fally, S., Fayt, A., Flaud, J.-M., Goldman, A., Herman, M., Harris, G. J., Jacquemart, D., Jolly, A., Kleiner, I., Kleinböhl, A., Kwabia-Tchana, F., Lavrentieva, N., Lacome, N., Xu, L.-H., Lyulin, O. M., Mandin, J.-Y., Maki, A., Mikhailenko, S., Miller, C. E., Mishina, T., Moazzen-Ahmadi, N., Müller, H. S. P., Nikitin, A., Orphal, J., Perevalov, V., Perrin, A., Petkie, D. T., Predoi-Cross, A., Rinsland, C. P., Remedios, J. J., Rotger, M., Smith, M. A. H., Sung, K., Tashkun, S., Tennyson, J., Toth, R. A., Vandaele, A.-C., and Vander Auwera, J. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112**, 2395–2445 (2011).

- [21] Wagner, W. and Pruss, A. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 387–535 (2002).
- [22] DeBerg, C., Bézard, B., Owen, T., Crisp, D., Maillard, J.-P., and Lutz, B. L. *Science* **251**, 547–549 (1991).
- [23] Krasnopolsky, V. A., Belyaev, D. A., Gordon, I. E., Li, G., and Rothman, L. S. *Icarus* **224** (2013).
- [24] Herbst, E. *Space Sci. Rev.* **106**, 293–304 (2003).
- [25] Roueff, E., Tiné, S., Coudert, L. H., Pineau des Forets, G., Falgarone, E., and Gerin, M. *Astron. Astrophys.* **354**, L63–L66 (2000).
- [26] Lis, D., Roueff, E., Gerin, M., Phillips, T. G., Coudert, van der Tak, F. F. S., and Schilke, P. *Astrophys. J.* **571**, L55–L58 (2002).
- [27] van der Tak, F. F. S., Schilke, P., Müller, H. S. P., Lis, D. C., and Phillips, T. G. *Astron. Astrophys.* **388**, L53–L56 (2002).
- [28] Turner, B. E. *Astrophys. J. Lett.* **347**, L29–L33 (1990).
- [29] Vastel, C., Phillips, T. G., and Yoshida, H. *Astrophys. J. Lett.* **606**, L127 (2004).
- [30] Marcelino, N., Cernicharo, J., Roueff, E., Gerin, M., and Mauersberger, R. *Astrophys. J. Lett.* **620**, L308 (2005).
- [31] Spezzano, S., Brunken, S., Schilke, P., Caselli, P., Menten, K. M., and McCarthy, M. C. *Astrophys. J. Lett.* **769**, L19 (2013).
- [32] Vastel, C., Phillips, T. G., Ceccarelli, C., and Pearson, J. *Astrophys. J.* **593**, L97–L100 (2003).
- [33] Neill, J. L., Wang, S., Bergin, E. A., Crockett, N. R., Favre, C., Plume, R., and Melnick, G. J. **770**, 142 (2013).
- [34] Montmessin, F., Fouchet, T., and Forget, F. *J. Geophys. Res.* **110**, E03006 (2005).
- [35] Schneifer, M., Yoshimura, K., Hase, F., and Blumenstock, T. *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 3427–3442 (2010).
- [36] Steinwagner, J., Fueglistaler, S., Stiller, G., von Clarmann, T., Kiefer, M., Borsboom, P.-P., van Delden, A., and Röckmann, T. *Nature Geoscience* **3**, 262–266 (2010).
- [37] Zelinger, Z., Barret, B., Kubát, P., Ricaud, P., Attie, J.-L., Flochmoën, E. L., and et al., J. U. *Mol. Phys.* **104**, 2815–2820 (2006).
- [38] Braly, L. B., Cruzan, J. D., Liu, K., Fellers, R. S., and Saykally, R. J. *J. Chem. Phys.* **112**, 10293–10313 (2000).
- [39] Tennyson, J., Bernath, P. F., Brown, L. R., Campargue, A., Carleer, M. R., Császár, A. G., Gamache, R. R., Hodges, J. T., Jenouvrier, A., Naumenko, O. V., Polyansky, O. L., Rothman, L. S., Toth, R. A., Vandaele, A. C., Zobov, N. F., Daumont, L., Fazliev, A. Z., Furtenbacher, T., Gordon, I. F., Mikhailenko, S. N., and Shirin, S. V. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **110**, 573–596 (2009).

- [40] 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., Fazliev, A. Z., Furtenbacher, T., Gordon, I. F., Hu, S.-M., Mikhailenko, S. N., and Voronin, B. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **110**, 2160–2184 (2010).
- [41] 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., Derzi, A. R. A., Fábri, C., Fazliev, A. Z., Furtenbacher, T., Gordon, I. F., Lodi, L., and Mizus, I. I. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **117**, 29–58 (2013).
- [42] Chu, P. M., Guenther, F. R., Rhoderick, G. C., and Lafferty, W. J. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **104**, 59–81 (1999).
- [43] Jacquinet-Hussona, N., Ariéb, E., Ballardc, J., and *et al.* , A. B. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **62**, 205 (1999).
- [44] McClatchey, R. A., Benedict, W. S., Clough, S. A., Burch, D. E., Calfee, R. F., Fox, K., Rothman, L. S., and Garing, J. S. Technical report, AFCRL-TR-73-0096, Air Force Cambridge Research Laboratories, (1973).
- [45] Rothman, L. S., Gordon, I. E., Barbe, A., Benner, D. C., Bernath, P. F., Birk, M., Boudon, V., and *et al.* *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **110**, 533–572 (2009).
- [46] Rothman, L. S., Jacquemart, D., Barbe, A., Benner, D. C., Birk, M., Brown, L. R., Carleer, M., and *et al.* *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **96**, 139–204 (2005).
- [47] Müller, H. S. P., Thorwirth, S., Roth, D. A., and Winnewisser, G. *Astron. Astrophys.* **370**, 49 (2001).
- [48] Miani, A. and Tennyson, J. *J. Chem. Phys.* **120**, 2732–2739 (2004).
- [49] Erdos, P. and Rényi, A. *Publ. Math.* **6**, 1959 (290-297).
- [50] Barabási, A.-L. and Albert, R. *Science* **286**, 1988 (509-512).
- [51] Furtenbacher, T., A’rendás, P., Mellau, G., and Császár, A. G. *Sci. Rep.* **4**, 4654 (2014).
- [52] Born, M. and Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [53] Mátyus, E., Czakó, G., Sutcliffe, B. T., and Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **127**, 084102 (2007).
- [54] Mátyus, E., Šimuněk, J., and Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **131**, 74106 (2009).
- [55] Fábri, C., Mátyus, E., Furtenbacher, T., Mihály, B., Zoltáni, T., Nemes, L., and Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **135**, 094307 (2011).
- [56] Mátyus, E., Czakó, G., and Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **130**, 134112 (2009).
- [57] Fábri, C., Mátyus, E., and Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **134**, 074105 (2011).

- [58] Czako, G., Furtenbacher, T., Császár, A. G., and Szalay, V. *J. Chem. Phys.* **102**, 2411–2423 (2004).
- [59] Furtenbacher, T., Czako, G., Sutcliffe, B. T., Császár, A. G., and Szalay, V. *J. Mol. Struct.* **780-781**, 283–294 (2006).
- [60] Szidarovszky, T., Császár, A. G., and Czako, G. *J. Chem. Phys.* **12**, 8373–8386 (2010).
- [61] Harris, D. O., Engerholm, G. G., and Gwinn, W. D. *J. Chem. Phys.* **43**(5), 1515–1517 (1965).
- [62] Dickinson, A. S. and Certain, P. R. *J. Chem. Phys.* **49**(9), 4209–4211 (1968).
- [63] Szalay, V. *J. Chem. Phys.* **99**(3), 1978–1984 (1993).
- [64] Szalay, V. *J. Chem. Phys.* **105**(16), 6940–6956 (1996).
- [65] Czako, G., Szalay, V., and Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **124**(1), – (2006).
- [66] Lanczos, C. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45**, 255 (1950).
- [67] Polyansky, O. L., Császár, A. G., Shirin, S. V., Zobov, N. F., Barletta, P., Tennyson, J., Schwenke, D. W., and Knowles, P. J. *Science* **299**, 539–542 (2003).
- [68] Eckart, C. *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935).
- [69] Sutcliffe, B. T. and Tennyson, J. *Int. J. Quant. Chem.* **39**, 183–196 (1991).
- [70] Jacobi, C. G. *Cr. Hebd. Acad. Sci.* **15**, 236 (1842).
- [71] Podolsky and Boris. *Phys. Rev.* **32**, 812–816 Nov (1928).
- [72] Zare, R. N. *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. Wiley, (1988).
- [73] Echave, J. and Clary, D. C. *Chem. Phys. Lett.* **190**(3-4), 225–230 (1992).
- [74] Szalay, V., Czako, G., Nagy, A., Furtenbacher, T., and Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **119**, 10512 (2003).
- [75] Zobov, N. F., Ovsyannikov, R. I., Shirin, S. V., and Polyansky, O. L. *Optics Spectrosc.* **103**, 348–353 (2007).
- [76] Mátyus, E., Fábri, C., Szidarovszky, T., Czako, G., Allen, W., and Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **133**, 034113 (2010).
- [77] Szidarovszky, T., Fábri, C., and Császár, A. G. *J. Chem. Phys.* **136**, 174112 (2012).
- [78] Kostin, M. A., Polyansky, O. L., and Tennyson, J. *J. Chem. Phys.* **116**, 7564 (2002).
- [79] Ellis, J. W. and Sorge, B. W. *J. Chem. Phys.* **2**, 559–564 (1934).
- [80] Rank, D. H., Larsen, K. D., and Bordner, E. R. *The Journal of Chemical Physics* **2**(8), 464–467 (1934).
- [81] Wood, R. W. *Phys. Rev.* **45**, 732–733 (1934).
- [82] Barker, E. F. and Sleator, W. W. *J. Chem. Phys.* **3**, 660–663 (1935).
- [83] Norris, W. V., Unger, H. J., and Holmquist, R. E. *Phys. Rev.* **49**, 272–272 (1936).
- [84] Fuson, N., Randall, H. M., and Dennison, D. M. *Phys. Rev.* **56**, 982–1000 (1939).

- [85] King, G. W. *J. Chem. Phys.* **15**, 85–88 (1947).
- [86] Dickey, F. P. and Nielsen, H. H. *Phys. Rev.* **73**, 1164–1173 (1948).
- [87] Ginsburg, N. *Phys. Rev.* **74**, 1052–1057 (1948).
- [88] Strandberg, M. W. P. *Phys. Rev.* **74**, 1245 (1948).
- [89] Innes, K. K., Cross, P. C., and Giguère, P. A. *J. Chem. Phys.* **19**, 1086–1088 (1951).
- [90] Beard, C. I. and Bianco, D. R. *J. Chem. Phys.* **20**, 1488–1489 (1952).
- [91] Dickey, F. P., Guderjahn, C. A., and Palik, E. D. *J. Chem. Phys.* **20**, 375–377 (1952).
- [92] Benedict, W. S., Gailar, N., and Plyler, E. K. *J. Chem. Phys.* **21**, 1301–1302 (1953).
- [93] Crawford, H. D. *J. Chem. Phys.* **21**, 2099–2099 (1953).
- [94] Jen, C. K., Bianco, D. R., and Massey, J. T. *J. Chem. Phys.* **21**, 520–525 (1953).
- [95] Posener, D. W. and Strandberg, M. W. P. *Phys. Rev.* **95**, 374–384 (1954).
- [96] Dickey, F. P. and Hoffman, J. M. *The Journal of Chemical Physics* **23**, 1718–1720 (1955).
- [97] Benedict, W. S., Gailar, N., and Plyler, E. K. *J. Chem. Phys.* **24**, 1139–1165 (1956).
- [98] Erlandsson, G. and Cox, J. *J. Chem. Phys.* **25**, 778–779 (1956).
- [99] Harvey, K. B. and Shurvell, H. F. *J. Mol. Spectrosc.* **25**, 120–122 (1968).
- [100] Verhoeven, J., Bluysen, H., and Dymanus, A. *Phys. Lett.* **A26**, 424–425 (1968).
- [101] Benedict, W. S., Clough, S. A., Frenkel, L., and Sullivan, T. E. *J. Chem. Phys.* **53**, 2565–2570 (1970).
- [102] Bellet, J. and Steenbeckeliers, G. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L'Academie des Sciences Serie B* **271**, 1208–1211 (1970).
- [103] Steenbeckeliers, G. and Bellet, J. *Comp. Rend. Acad. Sci.* **B270**, 1039–1041 (1970).
- [104] Stephenson, D. A. and Strauch, R. G. *J. Mol. Spectrosc.* **35**, 494–495 (1970).
- [105] Verhoeven, J. and Dymanus, A. *J. Chem. Phys.* **52**, 3222–3233 (1970).
- [106] Lin, C. L. and Shaw, J. H. *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 441–447 (1977).
- [107] Steenbeckeliers, G. and Bellet, J. *J. Mol. Spectrosc.* **45**, 10–34 (1973).
- [108] Fleming, J. W. and Gibson, M. J. *J. Mol. Spectrosc.* **62**, 326–337 (1976).
- [109] Lovas, F. J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **7**, 1445–1750 (1978).
- [110] Papineau, N., Flaud, J.-M., Camy-Peyret, C., and Guelachvili, G. *J. Mol. Spectrosc.* **87**, 219–232 (1981).
- [111] Bykov, A. D., Lopasov, V. P., Makushkin, Y. S., Sinitsa, L. N., Ulenikov, O. N., and Zuev, V. E. *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 1–27 (1982).
- [112] DeTemple, T. A. *Rev. Inf. Millim. Waves* **2**, 337 (1984).
- [113] Messer, J. K., DeLucia, F. C., and Helminger, P. *J. Mol. Spectrosc.* **105**, 139–155 (1984).

- [114] Camy-Peyret, C., Flaud, J., Mahmoudi, A., Guelachvili, G., and Johns, J. *Int. J. IR Millimeter Waves* **6**, 199–233 (1985).
- [115] Johns, J. W. C. *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 1340–1354 (1985).
- [116] Thakur, K. B., Rinsland, C. P., Smith, M. A. H., Benner, D. C., and Devi, V. M. *J. Mol. Spectrosc.* **120**, 239 – 245 (1986).
- [117] Baskakov, O. I., Alekseev, V. A., Alekseev, E. A., and Polevoi, B. I. *Opt. i Spektrosk.* **63**, 1016–1018 (1987).
- [118] Ohshima, T. and Sasada, H. *J. Mol. Spectrosc.* **136**, 250–263 (1989).
- [119] Rinsland, C. P., Smith, M. A. H., Devi, V. M., and Benner, D. C. *J. Mol. Spectrosc.* **150**, 640–646 (1991).
- [120] Sasada, H., Takeuchi, S., Iritani, M., and Nakatani, K. *J. Opt. Soc. Am. B* **8**, 713–718 (1991).
- [121] Rinsland, C. P., Smith, M. A. H., Devi, V. M., and Benner, D. C. *J. Mol. Spectrosc.* **156**, 507 – 511 (1992).
- [122] Ormsby, P. S., Rao, K. N., Winnewisser, M., Winnewisser, B. P., Naumenko, O. V., Bykov, A. D., and Sinitsa, L. N. *J. Mol. Spectrosc.* **158**, 109–130 (1993).
- [123] Toth, R. A. *J. Mol. Spectrosc.* **162**(1), 41–54 (1993).
- [124] Bykov, A. D., Naumenko, O. V., Sinitsa, L. N., Winnewisser, B. P., Winnewisser, M., Ormsby, P. S., and Rao, K. N. *J. Mol. Spectrosc.* **166**, 169–175 (1994).
- [125] Paso, R. and Horneman, V.-M. *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 1813–1838 (1995).
- [126] Cohen, Y., Bar, I., and Rosenwaks, S. *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 298–304 (1996).
- [127] Toth, R. A. *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 73–97 (1999).
- [128] Toth, R. A. *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 98–122 (1999).
- [129] Bykov, A., Naumenko, O., Sinitsa, L., Voronin, B., and Winnewisser, B. P. *J. Mol. Spectrosc.* **199**, 158–165 (2000).
- [130] He, S.-G., Ulenikov, O. N., Onopenko, G. A., Bekhtereva, E. S., Wang, X.-H., Hu, S.-M., Lin, H., and Zhu, Q.-S. *J. Mol. Spectrosc.* **200**, 34 – 39 (2000).
- [131] Ulenikov, O. N., He, S.-G., Onopenko, G. A., Bekhtereva, E. S., Wang, X.-H., Hu, S.-M., Lin, H., and Zhu, Q.-S. *J. Mol. Spectrosc.* **204**, 216–225 (2000).
- [132] huai Wang, X., Ulenikov, O., Onopenko, G., Bekhtereva, E., gui He, S., ming Hu, S., Lin, H., and shi Zhu, Q. *J. Mol. Spectrosc.* **200**, 25–33 (2000).
- [133] Matsushima, F., Matsunaga, M., Qian, G.-Y., Ohtaki, Y., Wang, R.-L., and Takagi, K. *J. Mol. Spectrosc.* **206**, 41–46 (2001).
- [134] Michael, E. A., Keoshian, C. J., Anderson, S. K., and Saykally, R. J. *J. Mol. Spectrosc.* **208**, 219–223 (2001).

- [135] Ulenikov, O. N., Hu, S.-M., Bekhtereva, E. S., Onopenko, G. A., He, S.-G., Wang, X.-H., Zheng, J.-J., and Zhu, Q.-S. *J. Mol. Spectrosc.* **210**, 18–27 (2001).
- [136] Zheng, J. J., Ulenikov, O., Onopenko, G., Bekhtereva, E., He, S., Wang, X., Hu, S., Lin, H., and Zhu, Q. *Mol. Phys.* **99**, 931–937 (2001).
- [137] Hu, S.-M., Ulenikov, O. N., Bekhtereva, E. S., Onopenko, G. A., He, S.-G., Lin, H., Cheng, J.-X., and Zhu, Q.-S. *J. Mol. Spectrosc.* **212**, 89–95 (2002).
- [138] Mellau, G., Mikhailenko, S., Starikova, E., Tashkun, S., Over, H., and Tyuterev, V. *J. Mol. Spectrosc.* **224**, 32–60 (2004).
- [139] Shirin, S. V., Zobov, N. F., Polyansky, O. L., Tennyson, J., Parekunnel, T., and Bernath, P. F. *J. Chem. Phys.* **120**, 206–210 (2004).
- [140] Mikhailenko, S. N., Mellau, G. C., Starikova, E. N., Tashkun, S. A., and Tyuterev, V. G. *J. Mol. Spectrosc.* **233**, 32–59 (2005).
- [141] Naumenko, O. V., Leshchishina, O., Shirin, S., Jenouvrier, A., Fally, S., Vandaele, A. C., Bertseva, E., and Campargue, A. *J. Mol. Spectrosc.* **238**, 79–90 (2006).
- [142] Yu, B. L., Yang, Y., Zeng, F., and Alfano, R. R. *Opt. Commun.* **258**, 256–263 (2006).
- [143] Zobov, N. F., Ovsannikov, R. I., Shirin, S. V., Polyansky, O. L., Tennyson, J., Janka, A., and Bernath, P. F. *J. Mol. Spectrosc.* **240**, 112–119 (2006).
- [144] Brunken, S., Muller, H. S. P., Endres, C., Lewen, F., Giesen, T., Drouin, B., Pearson, J. C., and Mader, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2103–2112 (2007).
- [145] Campargue, A., Mazzotti, F., Baguier, S., Polyansky, O. L., Vasilenko, I. A., and Naumenko, O. V. *J. Mol. Spectrosc.* **245**, 89–99 (2007).
- [146] Naumenko, O. V., Mazzotti, F., Leshchishina, O. M., Tennyson, J., and Campargue, A. *J. Mol. Spectrosc.* **242**, 1–9 (2007).
- [147] Naumenko, O. V., Leshchishina, O. M., Baguier, S., and Campargue, A. *J. Mol. Spectrosc.* **252**, 52–59 (2008).
- [148] Campargue, A., Leshchishina, O. M., and Naumenko, O. V. *J. Mol. Spectrosc.* **254**, 1–9 (2009).
- [149] Tashkun, S. A. and Putilova, T. A. *Opt. Spectr.* **107**, 686–695 (2009).
- [150] Bykov, A., Naumenko, O., Polovtseva, E., Hu, S.-M., and Liu, A.-W. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **111**(15), 2197–2210 (2010).
- [151] Mikhailenko, S. N., Naumenko, O. V., Nikitin, A. V., Vasilenko, I. A., Liu, A.-W., Song, K.-F., Ni, H.-Y., and Hu, S.-M. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **113**, 653–669 (2012).
- [152] Puzzarini, C., Cazzoli, G., and Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **137**, 154311 (2012).
- [153] Bellet, J., Lafferty, W. J., and Steenbeckeliers, G. *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 388–402 (1973).

- [154] Toth, R. A. *J. Mol. Spectrosc.* **162**, 20–40 (1993).
- [155] Di Lonardo, G. and Fusina, L. *J. Mol. Spectrosc.* **135**, 250–258 (1989).
- [156] Wang, W. F., Tan, T. L., Tan, B. L., and Ong, P. P. *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 226–228 (1996).
- [157] Liu, A.-W., Song, K.-F., Ni, H.-Y., Hu, S.-M., Naumenko, O. V., Vasilenko, I. A., and Mikhailenko, S. N. *J. Mol. Spectrosc.* **265**, 26–38 (2011).
- [158] Ni, H.-Y., Liu, A.-W., Song, K.-F., Hu, S.-M., Naumenko, O., Kruglova, T., and Tashkun, S. *Molecular Physics* **106**, 1793 (2008).
- [159] Toth, R. A. *J. Mol. Spectrosc.* **742**, 49–68 (2005).
- [160] Mikhailenko, S. N., Tashkun, S. A., Daumont, L., Jenouvrier, A., Carleer, M., Fally, S., and Vandaele, A. C. *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **111**, 2185–2196 (2010).
- [161] Down, M. J., Tennyson, J., Orphal, J., Chelin, P., and Ruth, A. A. *J. Mol. Spectrosc.* **282**, 1–8 (2012).
- [162] Toth, R. A. *J. Mol. Spectrosc.* **162**, 20–40 (1993).
- [163] Shirin, S. V., Zobov, N. F., and Polyansky, O. L. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer* **109**, 549–558 (2008).
- [164] Zobov, N. F., Shirin, S. V., Polyansky, O. L., Tennyson, J., Coheur, P.-F., Bernath, P. F., Carleer, M., and Colin, R. *Chem. Phys. Lett.* **414**, 193–197 (2005).
- [165] Helminger, P., Messer, J. K., and De Lucia, F. C. *Appl. Phys. Lett.* **42**, 309–10 (1983).
- [166] De Lucia, F. C., Helminger, P., and Gordy, W. *Phys. Rev. A* **3**, 1849–1857 (1971).
- [167] Puzzarini, C., Cazzoli, G., Harding, M. E., Vázquez, J., and Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **131**, 234304 (2009).

A. Függelék

A.1. A $D_2^{16}O$ források jellemzése

1. 53Crawford [93]

Két új átmenet szerepel a cikkben egy D_2O és egy HDO molekulára. A kísérleteket Stark modulált spektrométerrel végezték el.

2. 54PoSt [95]

A kutatás fókusza a HDO molekula átmeneteinek a megismerése volt, csak két $D_2^{16}O$ átmenetet figyeltek meg.

3. 70BeClFrSu [101]

29 mikrohullámú átmenetet közöl le, de egy közülük a 70BeSt [102] cikkből lett átvéve.

4. 84MeLuHe [113]

Milliméter és szubmilliméter mérések H_2O , HDO és D_2O molekulákra a 300–1100 GHz régióban. A spektrumokat nagyfelbontású mikrohullámú spektrométerrel vették fel, 1.5 K InSb detektort használtak.

5. 85Johns [115]

Hat víz izotopológ 20–350 cm^{-1} között mért abszorpciós spektruma, amelyet Bomem DA 3.002 Fourier transzformációs spektrométerrel vettek fel, 246 cm maximális optikai úthosszkülönbséggel (MOPD, *maximum optical path difference*). A kísérlet feltételezett bizonytalansága 0.0002 cm^{-1} . Egy 15 cm hosszú rozsdamentes acél cellát alkalmaztak nagysűrűségű polietilén ablakkal. A minta nyomása végig kisebb volt, mint 1 torr, hogy minimalizálják a nyomáseltolódást és a nyomáskiszéledést. Egyedül 30 cm^{-1} alatti hullámszámoknál alkalmaztak 2 torr nyomást. A kalibrációhoz HF és HCl vonalakat használtak, eseteket Jennings *et al.* (D. A. Jennings, K. M. Evenson, G. Di Lonardo, A. Hinz, I. Nolt, and L. Zink, National Bureau of Standards, Boulder, Colorado) mérte meg. A kalibrációhoz felhasználtak még néhány H_2O vonalat 33 cm^{-1} alatt, amelyet Helminger *et al.* [165] mért meg, és egy HCl vonalat, melyet De Lucia *et al.* [166] mért meg mikrohullámú technikával.

6. 68VeBlDy [100]

A hiperfinom szerkezeti adatokat mézer spektroszkópiával mérték meg.

7. 76FIGi [108]

Hat víz izotopológ távoli infravörös abszorpciós mérési eredményei, amelyet $10\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ között mértek meg, 0.07 cm^{-1} felbontással. A spektrumot folyékony He hűtésű Rollin-típusú InSb detektorral felszerelt NPL-Grubb Parsons Cube interferométerrel vettek fel.

8. 70StSt [104]

Két abszorpciós vonal 600 GHz körüli frekvenciánál.

9. 95PaHo [125]

H₂O, HDO és D₂O tisztán forgási spektruma, amit jobb kalibrációs vonalak meghatározása céljából vettek fel. A spektrumot Bruker IFS 120 HR Fourier-transzformációs spektrométerrel mérték meg. Egy 3.2 m abszorpciós úthosszú White-tapusú cellát alkalmaztak, amelyet H₂¹⁶O, HD¹⁶O és D₂¹⁶O keverékével töltötték fel szobahőmérsékleten 0.5 hPa össznyomásra, majd 0.5 hPa OCS-t adtak hozzá a kalibráció érdekében. A méréshez bolométer detektort használtak, a spektrum felbontása 0.0025 cm^{-1} volt.

10. 05MiMeStTa [140]

Az alábbi címkecsereket kellett végrehajtani, hogy az energiaszintek a többi MARVEL címkével és a variációs számításokkal összhangban legyenek. $(1\ 0\ 0)11_{74}$ és $(1\ 0\ 0)11_{75}$ lett kicserélve $(0\ 0\ 1)11_{66}$ -vel $(0\ 0\ 1)11_{65}$ -vel, $(0\ 0\ 1)18_{6,13}$ lett lecserélve $(1\ 0\ 0)18_{7,11}$ -re, $(1\ 0\ 0)16_{13,3}$ $(0\ 2\ 0)16_{13,3}$ -re, és $(0\ 2\ 0)16_{13,3}$ $(1\ 2\ 0)16_{13,3}$ -re lett módosítva.

11. 06ZoOvShPo [143]

35 újracímkeztést kellett elvégezni, hogy az átmenetek összhangban legyenek a többi MARVEL átmenettel és a variációs számítások eredményeivel.

12. 04ShZoPoTe [139]

13 újracímkeztést kellett elvégezni, hogy az átmenetek összhangban legyenek a többi MARVEL átmenettel és a variációs számítások eredményeivel.

13. 99Totha [127]

A szerző egy korábbi munkájának a folytatása [162], a D₂¹⁶O és a D₂¹⁸O molekula ν_2 átmeneteit vizsgálja. Nagyfelbontású Fourier-transzformációs spektrum a $700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ tartományban 433 m maximális abszorpciós úthosszal. A D₂¹⁶O egyes forró sávjainak, $(020)\text{--}(010)$, $(100)\text{--}(010)$, és $(001)\text{--}(010)$, vonalerősségeit teljes perturbációs vizsgálatnak vetették alá.

14. 93Tohc [123]

$D_2^{16}O$ és $D_2^{18}O$ molekulák ν_2 átmenetei $5 \cdot 10^{-3}$ felbontással a $913\text{--}1573\text{ cm}^{-1}$ spektrumtartományban.

A cikk szerint a 85CaFlMaGu [114] cikkben közölt átmenetek 0.0002 cm^{-1} -el feljebb vannak csúsztva.

15. 91RiSmMaBe [119]

Szobahőmérsékletű Lorentz-kiszélesedési és nyomás által indukált vonal eltolódási koefficiensek meghatározása levegőben, nitrogénben és oxigénben. 12 spektrum a D_2O ν_2 átmeneteivel.

A méréseket Fourier-transzformációs spektrométerrel vették fel 0.0053 cm^{-1} -es felbontással. 1.21 m-es abszorpciós cellát használtak a mérésekhez. A gázmintákat desztillált H_2O és 99.96 atom%-os D_2O keverékéből állították elő. A zero-nyomású vonal centrum pozíciók pontos méréséhez, ami a nyomáseltolódási koefficiensek meghatározásához kell, minden keverékből egy alacsony nyomású, ≤ 1.0 Torr spektrumot is felvettek. A Lorentz-kiszélesedési és nyomás indukált vonaleltolódási koefficiensek meghatározásához a mintákat nagy tisztaságú nitrogénnek, oxigénnek és ultra-zero levegővel hígították 200, 300 és 400 Torr összmintanyomásra.

16. 85CaFlMaGu [114]

Négy Fourier-transzformációs spektrum a $1040\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ tartományban. Az átmenetek becsült pontossága $4 \times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$.

17. 86ThRiSmBe [116]

Hangolható dióda lézer spektrométerrel a HDO és D_2O ν_2 sávját mérték. Az 50 cm-es abszorpciós úthosszú teflon csapos Pyrex cellát KCl ablakokkal használtak. A D_2O mérésekhez tiszta, 99.5 mol%-os D_2O -t használtak. A mintanyomás 0.05 - 1.5 torr között változott.

18. 81PaFlCaGu [110]

A (000), (020), (100) és a (001) rezgési-forgási állapotokat ismertet $J = 19$ -ig és $K_a = 10$ -ig.

A spektrumokat Fourier-transzformációs spektrométerrel vették fel $2170\text{--}3090\text{ cm}^{-1}$ között $5 \times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ felbontással. A cikkben a $D_2^{16}O$ $2\nu_2$, ν_1 , és ν_3 sávjait vizsgálták. A $D_2^{16}O$ $2\nu_2$ sávjának első elemzése ez a cikk.

19. ⁹²RiSmDeBe [121]

Lorentz-kiszéledési és nyomás által indukált vonaleltolódási koefficiensek meghatározása Fourier-transzformációs spektrométerrel, 0.0053 cm^{-1} felbontás mellett. Egy 1.21 m hosszú mintacellát és KCl ablakokat használtak a mérésekhez. A detektáláshoz két folyékony-He hűtésű As-dópolt Si fotokonduktort használtak. A jel-zaj arány 200 volt 2600 cm^{-1} -nél, amely 100 -ra csökkent 2725 cm^{-1} -nél. A minta nyomása $21.6 - 24.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ között változott. A gázmintákat desztillált H_2O és $99.96\text{ atom\%-os D}_2\text{O}$ keverékéből állították elő. Az alacsony nyomású mintákat nagy tisztaságú ($\leq 1.0\text{ Torr}$) összekeverték nitrogénnel, oxigénnel vagy ultra-zéró levegővel hígított mintákkal 200 , 300 és 400 torr összmintanyomás mellett.

20. ⁹³OrRaWiWi [122]

Nagyfelbontású Fourier-transzformációs spektrum $6000\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$ között. A méréseket szobahőmérsékleten, 0.21 mbar , valamint 5.8 mbar nyomáson végezték, 240 m-es abszorpciós úthossz mellett. Az azonosított vonalak a $3\nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$, $\nu_1 + 3\nu_2$, $2\nu_1 + \nu_2$, és $\nu_2 + \nu_3$ átmenetekhez tartoznak.

21. ⁹⁴ByNaSiWi [124]

A $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3 - \nu_2$ az első forró sáv, amelyet a D_2O infravörös spektrumában megfigyeltek. A $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ a $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ erős sávhoz tartozó forró sáv. A cikk asszignálja a ⁹³OrRaWiWi [122] cikkben azonosítatlanul maradt gyenge sávot. A mérésekhez Bruker IFS 120 HR interferometert használtak, valamint White-típusú cellát alkalmaztak 240 m teljes úthosszra állítva. Egy újracímkezést kellett elvégezni: $(1\ 2\ 1)5_{42}$ -t $(1\ 2\ 1)5_{32}$ -re kellett cserélni, hogy az átmenetek összhangban legyenek a többi MARVEL átmenettel és a variációs számítások eredményeivel.

22. ⁸⁹OhSa [118]

HDO és D_2O abszorpciós spektruma, amelyet DFB (*single-mode distributed feedback*) félvezető lézerekkel vettek fel. A HDO $\nu_1 + \nu_3$ és a D_2O $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ és $2\nu_1 + \nu_2$ átmeneteit tartalmazza. Hét InGaAsP DFB lézert használtak fel, hogy lefedjék a $6380\text{--}6600\text{ cm}^{-1}$ tartományt. A transzmittált fényt germánium fotódiodával detektálták. A D_2O mérésekhez az abszorpciós cellát H_2O és D_2O $1:1$ arányú keverékével töltötték fel 8 Torr össznyomás mellett. Két újracímkezést kellett elvégezni: $(2\ 1\ 0)8_{17}$ -t $(0\ 1\ 2)8_{17}$ -re és $(2\ 1\ 0)8_{53}$ -t $(0\ 1\ 2)8_{17}$ -re kellett cserélni, hogy az átmenetek összhangban legyenek a többi MARVEL átmenettel és a variációs számítások eredményeivel.

23. 91SaTaIrNa [120]

Egy D_2O átmenetet közöl, amelyet közeli infravörös félvezető lézer spektrométerrel mértek meg. 1 m hosszú abszorpciós cellát és H_2O és D_2O 1:1 arányú keverékét alkalmazták, a D_2O nyomása 9.5 Torr volt.

24. 00UIHeOnBe [131]

Egy újracímkezést kellett elvégezni: $(0\ 2\ 2)_{8_{45}}$ -t $(3\ 0\ 0)_{8_{45}}$ -re kellett cserélni, hogy az átmenetek összhangban legyenek a többi MARVEL átmenettel és a variációs számítások eredményeivel.

25. 96CoBaRo [126]

Fotoakusztikus lézer abszorpciós spektroszkópiával mérték meg a D_2O $(2\ 0\ 1) \leftarrow (0\ 0\ 0)$ rezgési-forgási átmeneteit 0.07 cm^{-1} felbontás mellett. A D_2O molekula gerjesztését IR sugárral végezték, amit egy Nd:YAG festéklézer Raman eltoló lézerfényeként állítottak elő.

26. 01ZhUIOnBe [136]

Két újracímkezést kellett elvégezni: $(2\ 1\ 1)_{4_{22}}$ -t $(3\ 1\ 0)_{4_{32}}$ -re, míg $(2\ 1\ 1)_{10_{47}}$ -t $(1\ 1\ 2)_{10_{19}}$ -re kellett cserélni, hogy az átmenetek összhangban legyenek a többi MARVEL átmenettel és a variációs számítások eredményeivel.

27. 82ByLoMaSi [111]

Nd lézer spektrométerrel vették fel a H_2 , HDO, és D_2O spektrumát $9161.5 - 9392.5\text{ cm}^{-1}$ -ig. A $D_2^{16}O$ $\nu_2 + \nu_1$ és $\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$ átmeneteit vizsgálták. A mérés érzékenysége 10^{-7} cm^{-1} , a vonalcentrumok meghatározásának pontossága 0.08 cm^{-1} volt.

28. 07CaMaBePo [145]

Egy újracímkezést kellett elvégezni: $(2\ 2\ 2)_{7_{25}}$ -t $(5\ 0\ 0)_{7_{43}}$ -re kellett cserélni, hogy az átmenetek összhangban legyenek a többi MARVEL átmenettel és a variációs számítások eredményeivel.

29. 02HuUIBeOn [137]

Két újracímkezést kellett elvégezni: $(4\ 0\ 1)_{2_{02}}$ -t $(5\ 0\ 0)_{2_{12}}$ -re és $(4\ 0\ 1)_{9_{09}}$ -t $(1\ 4\ 2)_{9_{37}}$ -re kellett cserélni, hogy az átmenetek összhangban legyenek a többi MARVEL átmenettel és a variációs számítások eredményeivel.

A.2. A $D_2^{17}O$ források jellemzése

1. $^{73}BeLaSt$ [153]

A cikk 19 tisztán forgási átmenet tartalmaz $J = 1$ és $J = 9$ között, melyből 16-ot sikerült validálni. A cikk átmenetei $0.71094\text{--}13.33094\text{ cm}^{-1}$ közé esnek. A cikk az adatokat MHz egységben adta meg, a MARVEL számítások során ezeket $1/29979.2458$ szorzófaktorral konvertáltam át cm^{-1} egységbe.

A $D_2^{17}O$ és $D_2^{18}O$ mikrohullámú spektrumának legelső mérése 8-400 GHz tartományban. A vizsgált gázelegyet ^{17}O - és ^{18}O - dúsított oxigénből állították elő. Az egyik mintát 92.71 % ^{18}O és 0.64% ^{17}O , míg a másikat 14.2% ^{18}O és 60.3% ^{17}O 99.7%-os deutériumban égetésével állították elő. Néhány kis intenzitású $D_2^{17}O$ vonalat Hewlett-Packard spektrométerrel vettek fel, a kisebb frekvenciáknál hagyományos Stark spektrométert használtak. 55 GHz felett klasszikus video spektrométert alkalmaztak a mérésekhez.

A ^{17}O atommag 5/2-es spinű, ezért a mért vonalakat hiperfinom struktúra jellemzi. A megfigyelt komponensek száma függ a kísérleti körülményektől, amelyek a minta minőségéhez igazítandóak. A felbontást magasabb frekvenciáknál a vonalak Doppler-kiszélesedése hátráltatja. A MARVEL eljárás során a vonalak hiperfinom felhasadását nem vettem figyelembe, hanem az átlagukkal számoltam. A cikk maga is tartalmazza a felhasadt vonalak átlagát, vagyis hivatkozik az átmenetekre a hipotetikus vonalcentrumok révén.

2. $^{12}PuCaGa$ [152]

A cikk $HD^{17}O$ mérési eredményeket, valamint a THz régióig kiterjesztett $D_2^{17}O$ méréseket tartalmaz. A cikk szerzőinek a célja a $HD^{17}O$ és a $D_2^{17}O$ hiperfinom struktúrájának a vizsgálata volt. A MARVEL program a számolások során nem tudja figyelembe venni a hiperfinom felhasadásokat, ezért az átlagukkal számoltam. A cikk 49 tisztán forgási átmenetet tartalmaz, amelyek közül 47-et sikerült validálni. Az átmenetek MHz egységben kerültek publikálásra, ezeket az $1/29979.2458$ szorzófaktorral konvertáltam át cm^{-1} egységbe. Az átmenetek 7.88961 cm^{-1} -től 53.35041 cm^{-1} -ig terjednek.

A méréseket egy frekvencia–modulált számítógép által vezérelt spektrométerrel végezték, 65 GHz–1.6 THz tartományban. A $HD^{17}O$ és $D_2^{17}O$ hiperfinom paramétereinek ismerete azért érdekes a tudomány számára, mert a hiperfinom és az NMR paraméterek kapcsolatban állnak egymással [167]. Egy adott atommag NMR árnyékolási paramétere

meghatározható kísérletileg meghatározott spin-rotációs konstansokból. A H_2^{17}O esetén Puzzarini és munkatársai [152] a molekula forgási spektruma alapján határoztak meg új NMR árnyékolási paramétereket.

3. 99Toth [128]

A cikk egy korábban publikált kutatás [162] folytatása, a közlemény D_2^{16}O és D_2^{17}O átmeneteket tartalmaz, köztük a (010)-(000) D_2^{17}O átmenet első asszignációját. A cikkben közölt 221 átmenetből 213-at sikerült validálni. Az átmenetek a 995.9971 cm^{-1} -től 1389.394 cm^{-1} -ig terjedő tartományban vannak.

A cikkben közölt forgási állandókat használtam fel a D^2FOPI programmal végzett számításaim RRD címkézése során.

4. 12MinaNiVa [151]

A cikkben közölt 277 átmenetből 273-at sikerült validálni. Az átmenetek $6166.391 - 7968.559\text{ cm}^{-1}$ -ig terjednek. A D_2^{17}O mérések THz tartományra való kiterjesztése a közlemény egyik fő erénye. A rezgési alapállapotra pontos forgási és centrifugális torzulási állandókat határoztak meg. A vízgőz abszorpciós spektruma deutérium és ^{18}O dúsított minta esetén került felvételre szobahőmérsékleten, Bruker JFS 120 h Fourier transzformációs spektrométerrel.

A.3. A D_2^{18}O források jellemzése

1. 85Johns [115]

A cikk a távoli infravörös tartományban 165 tisztán forgási átmenetet közöl, amelyből 21-et a [153] eredményeiből vett át, ezeket az átmeneteket beépítettem a MARVEL adatbázisba, de nem használtam fel az energiaszintek meghatározásánál. A cikkben közölt mind a 144 új átmenetét sikerült validálni. A spektrumot Bomem DA 3.002 Fourier transzformációs spektrométerrel vették fel, 246 cm maximális optikai úthossz különbséggel. A minta nyomása kevesebb mint 1 torr volt, illetve 30 cm^{-1} alatt max. 2 torr volt. A spektrum felvételéhez 15 cm hosszú rozsdamentes acél mintatartót használtak nagy sűrűségű polietilén ablakokkal.

2. 73BeLaSt [153]

A cikk 21 tisztán forgási átmenetet tartalmaz $0.296 - 12.56\text{ cm}^{-1}$ között, mindet sikerült validálni. A cikk az adatokat MHz egységben adta meg, a MARVEL számításokhoz

ezeket 1/29979.2458 szorzófaktorral konvertáltam át cm^{-1} egységbe. A mérés körülményeit a D_2^{17}O források jellemzésénél írtam le.

3. 76FIGi [108]

A mért átmenetek a távoli infravörös tartományban, $10\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ között vannak a víz hat izotóphelyettesített származékára (H_2^{16}O , HD^{16}O , D_2^{16}O , D_2^{18}O , H_2^{18}O és HD^{18}O). A spektrumokat NPL-Grubb Parsons Cube interferométerrel, folyékony He hűtés Rollin-típusú InSb detektorral vették fel, 0.07 cm^{-1} felbontással. Az optikai úthossz 203 mm volt. Miután a transzmissziós spektrumot felvették, a háttér alapján elkülönítették a különböző molekulák spektrumát, majd az interferogramokat Fourier-transzformálták.

4. 96WaTaTaOn [156]

A cikk 63 átmenet közül a $921.3\text{--}1713.7\text{ cm}^{-1}$ tartományban, amelyből 34-et sikerült validálni. A validálatlan átmenetekből 15 átmenet a MARVEL eljárás során került törlésre, 2-nél az átmenet segítségével meghatározott MARVEL energiaszintnek nem volt variációs párja, ezért került törlésre, míg 12 azért került törlésre, mert a fő spektroszkópiai hálózatokhoz nem kapcsolódó, ún. lebegő komponensek meghatározásában vesznek részt.

A mérések során Fourier-transzformációs abszorpciós spektrumot vettek fel Bomem DA3.002 spektrométerrel. 20 cm hosszú abszorpciós gáz cellát használtak BaF_2 ablakkal. A méréseket 296 K -en végezték tiszta D_2^{18}O mintával (^{18}O gyakoriság 98%). A mérések során a nyomás $0.4\text{--}0.7\text{ mbar}$ között volt.

5. 93Toth [162]

A cikk 437 átmenetet tartalmaz $953.31\text{--}1301.44\text{ cm}^{-1}$ között, amelyből mindet sikerült validálni. A méréseket Fourier-transzformációs spektrométerrel 297 K -en végezték, $1.16\text{--}15.9\text{ torr}$ nyomás között, a D_2^{18}O gyakorisága $0.03\text{--}10.3\%$ között változott.

6. 89LoFu [155]

A cikk 614 átmenetet tartalmaz, amelyből 611-et sikerült validálni. A 3 törölt átmenet a MARVEL eljárás követelményeinek nem felelt meg. A méréseket Bomem DA 3.002 Fourier-transzformációs spektrométerrel végezték. A használt D_2^{18}O minta 99% -os tisztaságú volt. A nyomás $65\text{--}500\text{ Pa}$ között volt a 0.18 m hosszú KBr ablakos üveg cellában. A használt maximális optikai úthossz különbség 1.24 m volt, ami 0.0008 cm^{-1} felbontást tett lehetővé.

7. 11LiSoNiHu [157]

A cikkben 1155 átmenetet publikáltak, amelyből 1152 került validálásra. Az átmeneteket $969.13-1605.47\text{ cm}^{-1}$ tartományban mérték meg. Három átmenetet azért kellett törölni, mert nem kapcsolódnak a fő spektroszkópiai hálózatokhoz, ún. lebegő komponensek meghatározásában vesznek részt.

A spektrumokat Bruker IFS 120 HR Fourier-transzformációs spektrométerrel vették fel. A felhasznált D_2^{18}O dúsított minta ^{18}O izotóp koncentrációja 98 %-os volt. A minta nyomása 38 - 1520 Pa között változott.

8. 08NiLiSoHu [158]

A cikk 3879 átmenetet közöl a D_2^{18}O molekula (001), (100) és (020) rezgési szintjei kapcsán, ezek közül 3831-et sikerült validálni. Két átmenetet a MARVEL eljárás során töröltem. 20 átmenet azért töröltem, mert nem kapcsolódnak egyik fő spektroszkópiai hálózathoz sem. 26 átmenet azért került törlésre, mert olyan energiaszint meghatározásában vesz részt, amelynek nincs variációs párja. A spektrumokat Bruker IFS 120 HR Fourier-transzformációs spektrométerrel vették fel. A felhasznált D_2^{18}O dúsított minta ^{18}O izotóp koncentrációja 98%-os volt.

9. 05Toth [159]

A cikk 298 átmenetet tartalmaz, amelyből 286 lett validálva. A MARVEL eljárás feltételeinek nem felelt meg a 12 törölt átmenet.

A $2500-4280\text{ cm}^{-1}$ régióban HD^{18}O és D_2^{18}O átmeneteket mértek. A méréshez ^{18}O -val dúsított deuterált vízmintát használtak, ami H_2^{18}O és D_2^{16}O keverékét jelentette. A HD^{18}O -nak (100), (020) és (001) rezgési szintjeit, míg a D_2^{18}O -nak a (001) és a (011) rezgési állapotait mérték meg. A kísérleteket Fourier transzformációs spektrométerrel és szobahőmérsékletű mintákkal végezték. Az abszorpciós cella optikai úthossza 2.39 m volt.

10. 12MiNaNiVa [151]

A közlemény 4537 átmenetet tartalmaz, amelyből 4508 került validálásra. Az adatbázisból egy átmenetet azért töröltem, mert lebegő komponens, illetve 28-at azért, mert nincs variációs kvantumkémiai módszerekkel számított megfelelője. A spektrumokat Bruker IFS 120 HR Fourier-transzformációs spektrométerrel vették fel. A mérésekhez D és ^{18}O dúsított mintát használtak. A méréseket 297 K-en, 1935 Pa nyomáson, 105 m-es úthossz mellett végezték.

11. 10MiTaDaJe [160]

A cikk 286 átmenetet tartalmaz, amelyből mindet sikerült validálni. Ez az első cikk, amely 3200 cm^{-1} felett közöl D_2^{18}O adatokat. Korábban azonosított rezgési szintek: (000), (010), (020), (100), (001), (030), (110) és (011). A cikk mérési eredményei alapján azonosított új energiaszintek: (031) (111), (210), (121), (300), (201) és (003). A HD^{16}O , a D_2^{16}O , a HD^{18}O és a D_2^{18}O izotopológok eredményeinél még 2500 azonosítatlan mért átmenet maradt, melyek intenzitása $5 \cdot 10^{-25}\text{ cm}^{-1}$ alatt van. Deutériumban dúsított mintát használtak a HD^{18}O és a D_2^{18}O spektrumának felvételéhez. Bruker IFS 120M nagyfelbontású Fourier spektrométert használtak. A HDO és D_2O gázelegy spektrumát $5600\text{--}8800\text{ cm}^{-1}$ tartományban vették fel szobahőmérsékleten. Az alkalmazott maximális nyomás 13 hPa, a maximális optikai úthossz különbség 60 cm, a teljes úthossz 600 m volt.

12. 12DoTeOrCh [161]

A cikk 195 átmenetet tartalmaz, amelyből 158-at sikerült validálni. 3 átmenetet a MARVEL eljárás során töröltem. A cikk tartalmazott 33 részlegesen asszignált, ún. BT2 jelölésű (csak az "egzakt" címkéket tartalmazza, ezek J kvantumszám és a paritás), jelen módszerekkel ezek nem kerültek feldolgozásra. Egy átmenet azért került ki az adatbázisból, mert nincs kvantumkémiai módszerrel számított párja.

Orphal és Ruth vette fel a spektrumot a $6000\text{--}7000\text{ cm}^{-1}$ régióban 0.02 cm^{-1} spektrum felbontással Fourier-transzformációs spektrométerrel. A kísérleti színeképet 296 K-en vették fel, 8.0 mbar D_2^{16}O és 12.4 mbar H_2^{18}O keveréke. Jól elkülönülő vonalaknál, ahol jó a jel-zaj arány, ott $0.002\text{--}0.004\text{ cm}^{-1}$ pontosságot tudtak a mérések során elérni.